

(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2015-119059

(P2015-119059A)

(43) 公開日 平成27年6月25日 (2015. 6. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C063
C07D 405/14 (2006.01)	C07D 405/14	4C204
C07D 409/14 (2006.01)	C07D 409/14	
C07D 209/86 (2006.01)	C07D 209/86	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-261756 (P2013-261756)
(22) 出願日 平成25年12月18日 (2013. 12. 18)

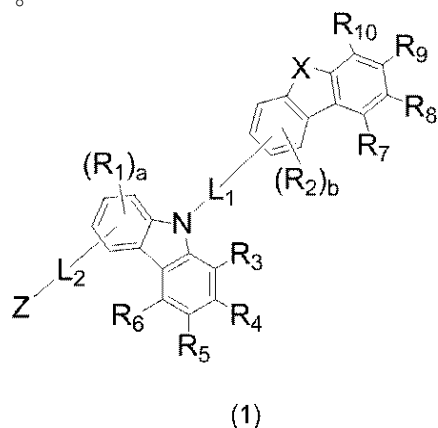
(71) 出願人 512187343
三星ディスプレイ株式会社
Samsung Display Co., Ltd.
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95
95, Samsung 2 Ro, Giheung-Gu, Yongin-City,
Gyeonggi-Do, Korea
(74) 代理人 110000408
特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(72) 発明者 糸井 裕亮
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
Fターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC12
CC21 DD59 DD71 DD78
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用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】 高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式 (1) で表される。



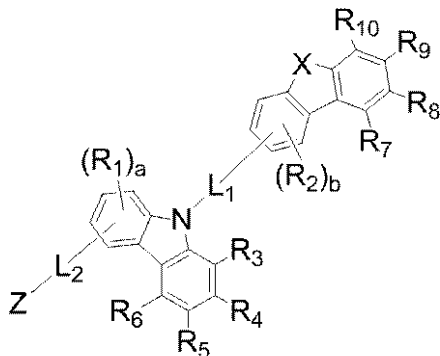
式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、L₁は2価の連結基又は単結合であり、L₂は2価の連結基であり、Zはアリール基、又はヘテロアリール基である。但し、L₁が単結合であるとき、R₇~R₁₀はヘテロアリール基ではない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 1】



(1)

10

〔式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、

$R_1 \sim R_{10}$ は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、且つ、a及びbは0以上3以下の整数であり、

20

L_1 は2価の連結基又は単結合であり、

L_2 は2価の連結基であり、

Zは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリール基である（但し、 L_1 が単結合であるとき、 $R_7 \sim R_{10}$ はヘテロアリール基ではない）。〕

【請求項 2】

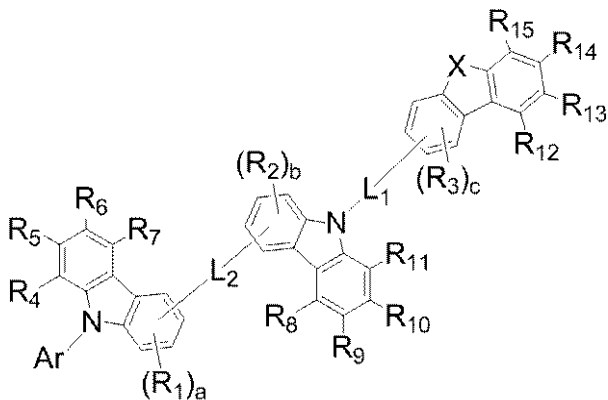
隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{10}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成する（ただし、 R_1 と R_3 及び R_6 と、 R_2 と R_7 及び R_{10} とが結合して芳香環を形成することはない。）ことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

30

【請求項 3】

下記一般式（２）で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 2】



(2)

40

〔式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、

50

Arは環形成炭素数6以上18以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、

R₁～R₁₅は環形成炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、且つ、a、b及びcは0以上3以下の整数であり、

L₁は2価の連結基または単結合であり、

L₂は2価の連結基である。]

【請求項4】

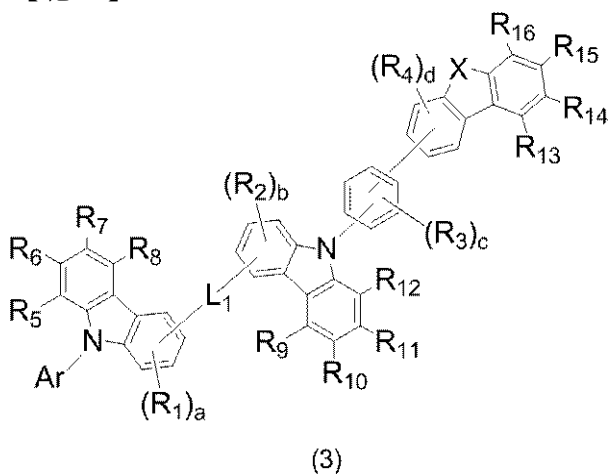
隣接した複数の前記R₁～R₁₅は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成する（ただし、R₁とR₄及びR₇と、R₂とR₈及びR₁₁と、R₃とR₁₂及びR₁₅とが結合して芳香環を形成することはない。）ことを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

【請求項5】

下記一般式（3）で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化3】



20

[式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、

30

Arは環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、

R₁～R₁₆は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、且つ、a、b、c及びdは0以上3以下の整数であり、

L₁は2価の連結基である。]

【請求項6】

前記Arは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

【請求項7】

隣接した複数の前記R₁～R₁₆は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成する（ただし、R₁とR₅及びR₈と、R₂とR₉及びR₁₂と、R₄とR₁₃及びR₁₆とが結合して芳香環を形成することはない）ことを特徴とする請求項5又は6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項8】

前記式中、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基は、2位、3位又は4位の位置で前記L₁又はアリーレン基と結合することを特徴とする請求項1乃至7の何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項9】

50

請求項 1 乃至 8 の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光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。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中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】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用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、青色発光領域において、高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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。

20

【0003】

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。

30

【0004】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化が求められている。特に、青色発光領域においては、赤色発光領域および緑色発光領域に比べて、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率と寿命は十分なものとは言い難い。有機エレクトロルミネッセンス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、安定化などが検討されている。正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、芳香族アミン系化合物が知られているが、そのキャリア耐性の低さから素子寿命に課題があった。有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化に有利な材料として、例えば、ジベンゾフランおよびジベンゾチオフェンが置換したカルバゾール誘導体が提案されている（特許文献 1、特許文献 2）。また、燐光材料として、ジベンゾフランが置換したカルバゾール誘導体が提案されている（特許文献 3、特許文献 4）。

40

【0005】

しかしながら、これらの材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子も十分な発光効率と発光寿命を有しているとは言い難く、現在では一層、発光効率が高く、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。特に、赤色発光領域および緑色発光領域に比べて、青色発光領域では、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が低いため、発光効率の向上が求められている。有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の更なる高効率化と長寿命化を実現するためには、新たな材料の開発が必要である。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2010/095621号

【特許文献2】米国特許出願公開第2012/0305900号明細書

【特許文献3】特開2013-110262号公報

【特許文献4】国際公開第2013-102992号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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

【0008】

特に、本発明は、青色発光領域において、発光層又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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。

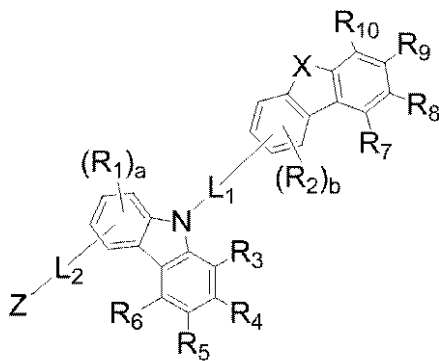
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施形態によると、下記一般式(1)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

20

【化1】



(1)

30

式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、 $R_1 \sim R_{10}$ は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、a及びbは0以上3以下の整数であり、 L_1 は2価の連結基又は単結合であり、 L_2 は2価の連結基であり、Zは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリール基である（但し、 L_1 が単結合であるとき、 $R_7 \sim R_{10}$ はヘテロアリール基ではない）。

40

【0010】

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用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送性と電子耐性を向上させ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0011】

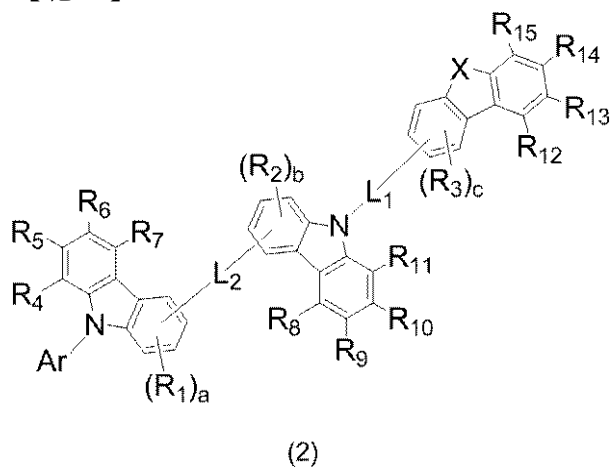
前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{10}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。ただし、 R_1 と R_3 及び R_6 と、 R_2 と R_7 及び R_{10} とが結合して芳香環を形成することはない。

50

【0012】

また、本発明の一実施形態によると、下記一般式（2）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化2】



10

式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、Arは環形成炭素数6以上18以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、且つ、a、b及びcは0以上3以下の整数であり、 L_1 は2価の連結基または単結合であり、 L_2 は2価の連結基である。

20

【0013】

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用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位を2つ有し、一方のカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送性と電子耐性を向上させ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

30

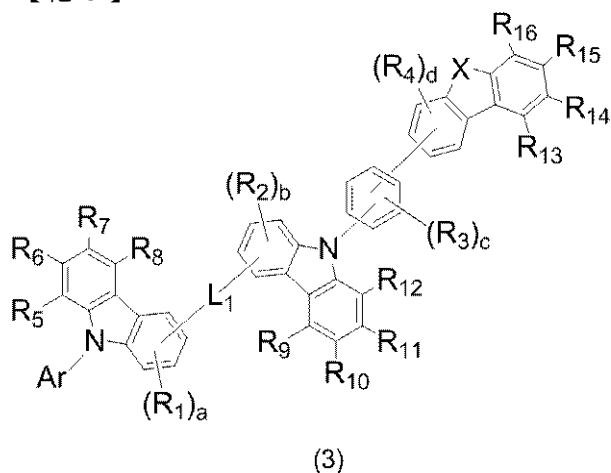
【0014】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{15}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。ただし、 R_1 と R_4 及び R_7 と、 R_2 と R_8 及び R_{11} と、 R_3 と R_{12} 及び R_{15} とが結合して芳香環を形成することはない。

【0015】

また、本発明の一実施形態によると、下記一般式（3）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化3】



40

50

式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、Arは環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、 $R_1 \sim R_{16}$ は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、且つ、a、b、c及びdは0以上3以下の整数であり、 L_1 は2価の連結基である。

【0016】

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用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位を2つ有し、一方のカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送性と電子耐性を向上させ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができる。また、カルバゾール部位の窒素原子と、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基とを、フェニレン基を介して結合することにより、ベンゼン環の共役により窒素原子と酸素原子又は硫黄原子とによるラジカル反応性を抑制して、長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0017】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記Arは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であってもよい。

【0018】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{16}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。 R_1 と R_5 及び R_8 と、 R_2 と R_9 及び R_{12} と、 R_4 と R_{13} 及び R_{16} とが結合して芳香環を形成することはない。

【0019】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記式中、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基は、2位、3位又は4位の位置で前記 L_1 又はアリーレン基と結合してもよい。

【0020】

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用材料は、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基の2位、3位又は4位の位置で、2価の連結基を介して、又は単結合によりカルバゾール部位に結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができる。

【0021】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光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が提供される。

【0022】

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、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて発光層を形成することで、正孔輸送性と電子耐性が向上し、長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0023】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0024】

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、正孔輸送性を示し、熱

10

20

30

40

50

に強いカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜を形成することで、正孔輸送性と電子耐性が向上し、長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によると、低電圧駆動が可能で、高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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。特に、本発明によると、青色発光領域において、発光層又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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。本発明は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入することで、正孔輸送性と電子耐性を向上させ、青色領域素子の長寿命・高効率化を達成することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【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。

20

【発明を実施するための形態】

【0027】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と、正孔輸送性及び電子耐性の向上が期待できることを見出した。さらに、2価の連結基を介してカルバゾール部位を2つ導入することにより、HOMO準位を低くすることが可能となり、発光層だけではなく、発光層と陽極との間に配置される積層膜の材料として用いることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができることを見出した。

30

【0028】

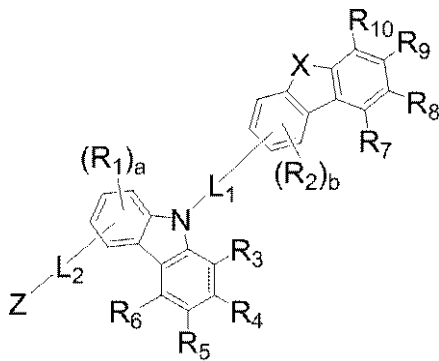
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0029】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(4)で示されるカルバゾール部位の窒素原子にジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入した化合物を含む。

40

【化 4】



(4)

10

【0030】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、Xは酸素原子又は硫黄原子である。また、Zは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリール基である。Zとして、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イル基、1,7-フェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基、1,7-フェナンスロリン-6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1,7-フェナンスロリン-9-イ

20

30

40

50

ル基、1，7-フェナンスロリン-10-イル基、1，8-フェナンスロリン-2-イル
 基、1，8-フェナンスロリン-3-イル基、1，8-フェナンスロリン-4-イル基、
 1，8-フェナンスロリン-5-イル基、1，8-フェナンスロリン-6-イル基、1，
 8-フェナンスロリン-7-イル基、1，8-フェナンスロリン-9-イル基、1，8-
 フェナンスロリン-10-イル基、1，9-フェナンスロリン-2-イル基、1，9-フ
 ェナンスロリン-3-イル基、1，9-フェナンスロリン-4-イル基、1，9-フェナ
 ンスロリン-5-イル基、1，9-フェナンスロリン-6-イル基、1，9-フェナンス
 ロリン-7-イル基、1，9-フェナンスロリン-8-イル基、1，9-フェナンスロリ
 ン-10-イル基、1，10-フェナンスロリン-2-イル基、1，10-フェナンスロ
 リン-3-イル基、1，10-フェナンスロリン-4-イル基、1，10-フェナンスロ
 リン-5-イル基、2，9-フェナンスロリン-1-イル基、2，9-フェナンスロリン
 -3-イル基、2，9-フェナンスロリン-4-イル基、2，9-フェナンスロリン-5
 -イル基、2，9-フェナンスロリン-6-イル基、2，9-フェナンスロリン-7-イル
 基、2，9-フェナンスロリン-8-イル基、2，9-フェナンスロリン-10-イル
 基、2，8-フェナンスロリン-1-イル基、2，8-フェナンスロリン-3-イル基、
 2，8-フェナンスロリン-4-イル基、2，8-フェナンスロリン-5-イル基、2，
 8-フェナンスロリン-6-イル基、2，8-フェナンスロリン-7-イル基、2，8-
 フェナンスロリン-9-イル基、2，8-フェナンスロリン-10-イル基、2，7-フ
 ェナンスロリン-1-イル基、2，7-フェナンスロリン-3-イル基、2，7-フェナ
 ンスロリン-4-イル基、2，7-フェナンスロリン-5-イル基、2，7-フェナンス
 ロリン-6-イル基、2，7-フェナンスロリン-8-イル基、2，7-フェナンスロリ
 ン-9-イル基、2，7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-
 フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジ
 ニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基
 、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-
 フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、
 2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基
 、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基
 、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロ
 ール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基
 、3-メチルピロール-5-イル基、2-ト-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-
 フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル
 -1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、
 2-ト-ブチル1-インドリル基、4-ト-ブチル1-インドリル基、2-ト-ブチル3
 -インドリル基、4-ト-ブチル3-インドリル基、メチル基、エチル基、プロピル基、
 イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、ト-ブチル基、n-ペン
 チル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-
 ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1，2-
 ジヒドロキシエチル基、1，3-ジヒドロキシイソプロピル基、2，3-ジヒドロキシ
 ト-ブチル基、1，2，3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエ
 チル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1，2-ジクロロエチル基、1
 ，3-ジクロロイソプロピル基、2，3-ジクロロト-ブチル基、1，2，3-トリク
 ロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロ
 モイソブチル基、1，2-ジプロモエチル基、1，3-ジプロモイソプロピル基、2，3
 -ジプロモト-ブチル基、1，2，3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-
 ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1，2-ジヨードエチ
 ル基、1，3-ジヨードイソプロピル基、2，3-ジヨードト-ブチル基、1，2，3
 -トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、
 2-アミノイソブチル基、1，2-ジアミノエチル基、1，3-ジアミノイソプロピル基
 、2，3-ジアミノト-ブチル基、1，2，3-トリアミノプロピル基、シアノメチル

10

20

30

40

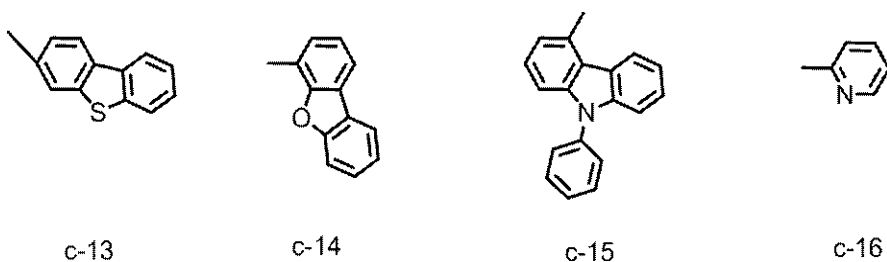
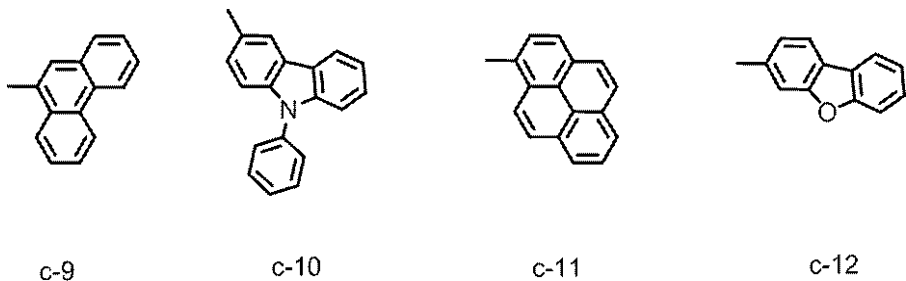
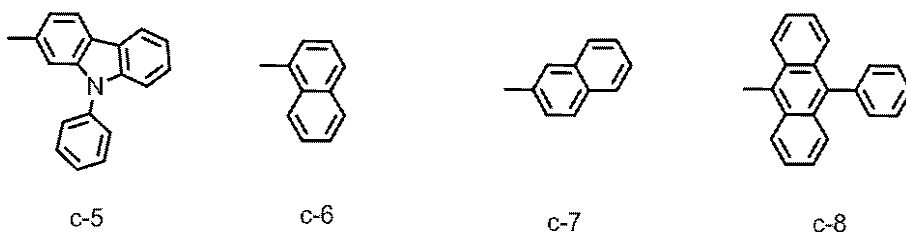
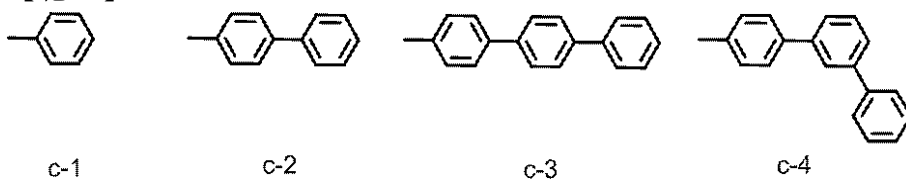
50

基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトロ-*tert*-ブチル基、1,2,3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基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。

【0031】

また、Z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。

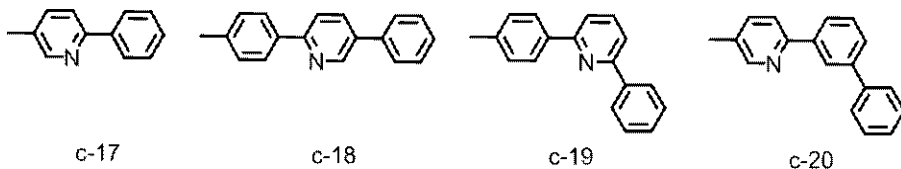
【化5】

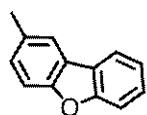


【0032】

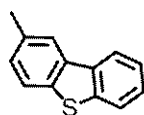
また、Zとしては、以下のようなものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【化6】

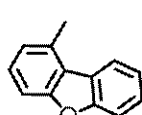




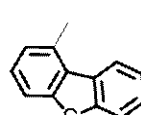
c-21



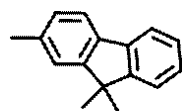
c-22



c-23



c-24



c-25

10

【0033】

$R_1 \sim R_{10}$ は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数1以上18以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子であり、a及びbは0以上3以下の整数である。

【0034】

$R_1 \sim R_{10}$ として用いるアリール基は、環形成炭素数6以上18以下のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4-
" -t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0035】

$R_1 \sim R_{10}$ として用いるヘテロアリール基は、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基が好ましく、例えば、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾ
フラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバ
ゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、

40

50

7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

10

20

30

【0036】

なお、 $R_1 \sim R_{10}$ として用いるアルキル基には、Zとして上述した炭素数1以上15以下のアルキル基を用いることができる。また、 $R_1 \sim R_{10}$ は互いに異なってもよく、また、2つ以上が同じ置換基であってもよい。

【0037】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の一実施形態において、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基の3位又は4位の位置を L_1 との連結部位とすることが好ましい。カルバゾール部位の窒素原子とジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基の酸素原子又は硫黄原子がパラの位置に配置すると、ラジカル反応性が高まるためである。特に、4位ではベンゼン環2つ分の共役の効果を得ることができ、化合物の安定性が高まり、更なる長寿命化を実現することができる。

40

【0038】

また、 L_1 は2価の連結基又は単結合であり、 L_2 は2価の連結基である。2価の連結基としては、フェニレン基、ナフタレニル基が好ましく、p-フェニレン基、1, 4-ナフタレニル基が好適である。化合物の分子量の観点から、p-フェニレン基が特に好ましい。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、蒸着又は塗布により有機エレクトロルミネッセンス素子の層を形成できるが、分子量の小さなp-フェニレン基を導入す

50

ることにより、蒸着法に好適である。

【0039】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、 L_1 が単結合であるとき、 $R_7 \sim R_{10}$ はヘテロアリール基ではない。有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率と、寿命の観点から、 L_1 が単結合であるとき、 $R_7 \sim R_{10}$ にヘテロアリール基を導入するのは好ましくない。

【0040】

一実施形態において、隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{10}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。ただし、 R_1 と R_3 及び R_6 と、 R_2 と R_7 及び R_{10} とが結合して芳香環を形成することはない。

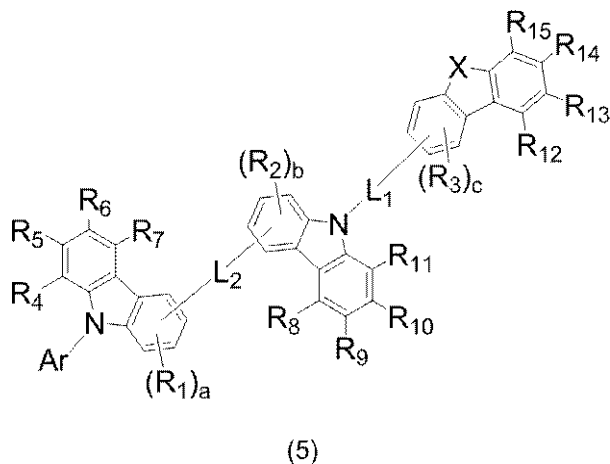
【0041】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性を向上させることができる。

【0042】

一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(5)で示されるカルバゾール部位の窒素原子にジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入した化合物を含む。

【化7】



【0043】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、 X は酸素原子又は硫黄原子である。また、 Ar は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基である。 Ar としては、上述した環形成炭素数6以上18以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基を用いることができる。

【0044】

$R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子である。 a 、 b 及び c は0以上3以下の整数である。

【0045】

$R_1 \sim R_{15}$ としては、上述した環形成炭素数6以上18以下のアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基を用いることができる。また、 $R_1 \sim R_{15}$ は互いに異なってもよく、また、2つ以上が同じ置換基であってもよい。

【0046】

上述したように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の一実施形態において、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基の3位又は4位の位置を L_1 との

連結部位とすることが好ましい。

【0047】

また、 L_1 は2価の連結基又は単結合であり、 L_2 は2価の連結基である。2価の連結基としては、フェニレン基、ナフタレニル基が好ましく、 p -フェニレン基、1,4-ナフタレニル基が好適である。化合物の分子量の観点から、 p -フェニレン基が特に好ましい。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、蒸着又は塗布により有機エレクトロルミネッセンス素子の層を形成できるが、分子量の小さな p -フェニレン基を導入することにより、蒸着法に好適である。

【0048】

一実施形態において、隣接した複数の $R_1 \sim R_{15}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。ただし、 R_1 と R_4 及び R_7 と、 R_2 と R_8 及び R_{11} と、 R_3 と R_{12} 及び R_{15} とが結合して芳香環を形成することはない。

10

【0049】

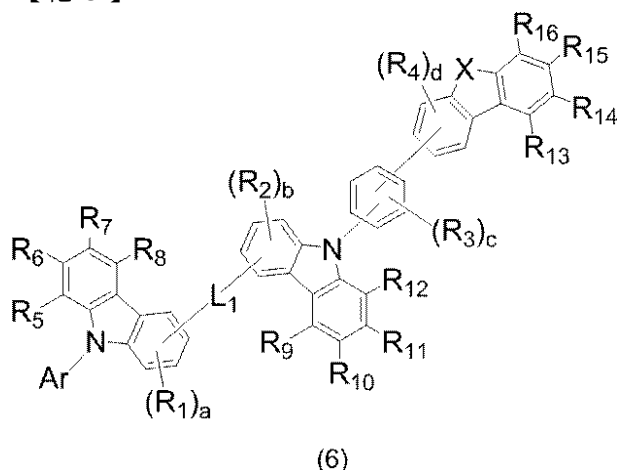
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、熱に強いカルバゾール部位を2つ有し、一方のカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性を向上させることができる。

【0050】

また、一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(6)で示されるカルバゾール部位の窒素原子にジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入した化合物を含む。

20

【化8】



30

【0051】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、 X は酸素原子又は硫黄原子である。また、 Ar は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基である。より好ましくは、 Ar は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基である。 Ar としては、上述した環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基を用いることができる。

40

【0052】

$R_1 \sim R_{16}$ は環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成炭素数5以上18以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子、又は重水素原子である。 a 、 b 、 c 及び d は0以上3以下の整数である。

【0053】

$R_1 \sim R_{19}$ として、 Z として上述した環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素

50

数 5 以上 30 以下のヘテロアリール基、炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基を用いることができる。また、 $R_1 \sim R_{19}$ は互いに異なってもよく、また、2 つ以上が同じ置換基であってもよい。

【0054】

上述したように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の一実施形態において、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基の 3 位又は 4 位の位置を L_1 との連結部位とすることが好ましい。

【0055】

また、 L_1 は 2 価の連結基である。2 価の連結基としては、フェニレン基、ナフタレニル基が好ましく、p-フェニレン基、1,4-ナフタレニル基が好適である。化合物の分子量の観点から、p-フェニレン基が特に好ましい。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、蒸着又は塗布により有機エレクトロルミネッセンス素子の層を形成できるが、分子量の小さな p-フェニレン基を導入することにより、蒸着法に好適である。

【0056】

一実施形態において、隣接した複数の $R_1 \sim R_{16}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。ただし、 R_1 と R_5 及び R_8 と、 R_2 と R_9 及び R_{12} と、 R_4 と R_{13} 及び R_{16} とが結合して芳香環を形成することはない。

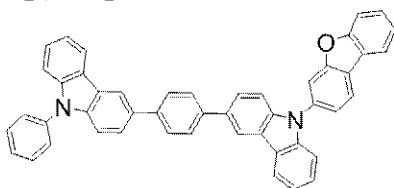
【0057】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位を 2 つ有し、一方のカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性を向上させることができる。また、カルバゾール部位の窒素原子と、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基とを、フェニレン基を介して結合することにより、ベンゼン環の共役により窒素原子と酸素原子又は硫黄原子とによるラジカル反応性を抑制して、長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

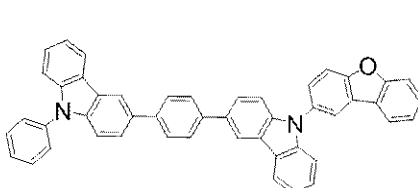
【0058】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

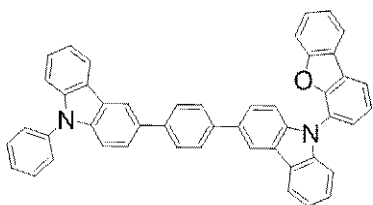
【化 9】



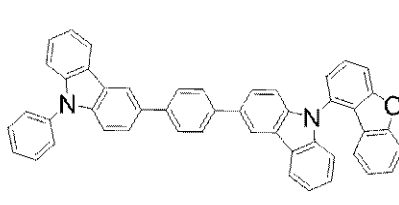
1



2



3



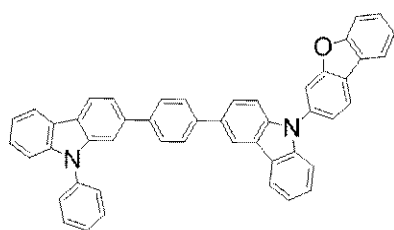
4

10

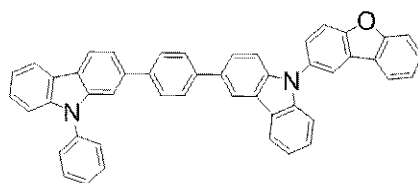
20

30

40



5



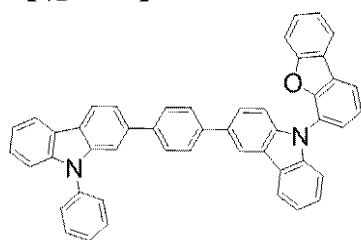
6

【0059】

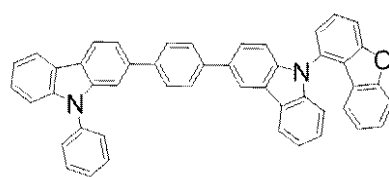
10

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化10】

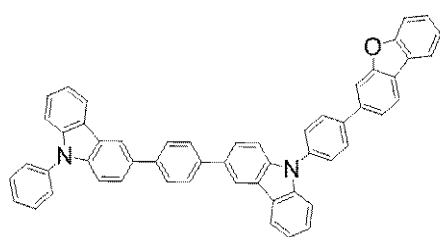


7

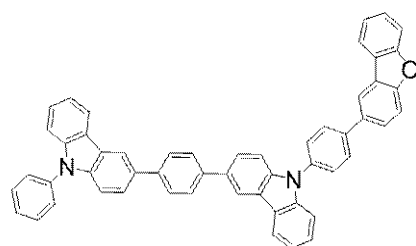


8

20

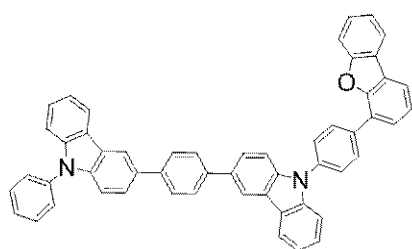


9

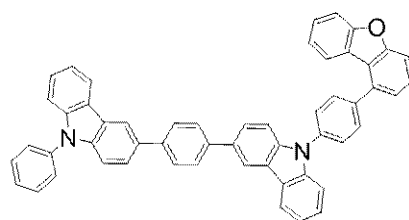


10

30



11



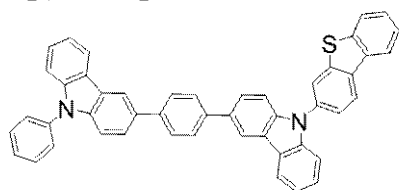
12

40

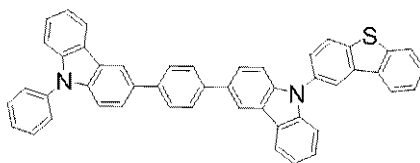
【0060】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、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】

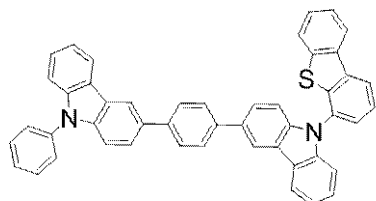


13

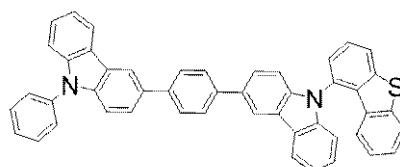


14

10

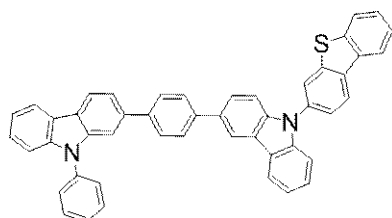


15

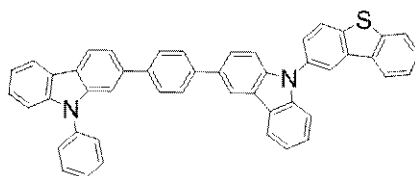


16

20



17



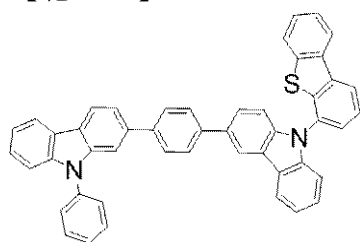
18

【0061】

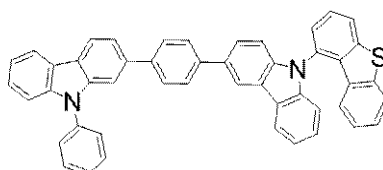
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

30

【化 1 2】

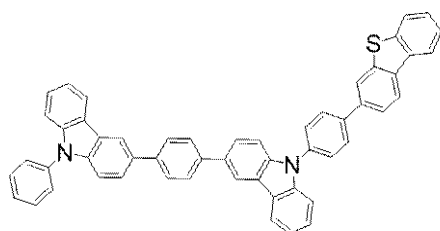


19

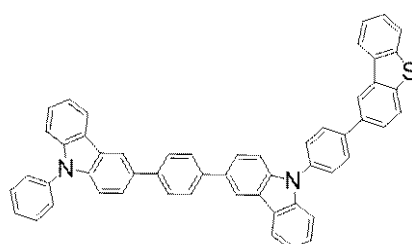


20

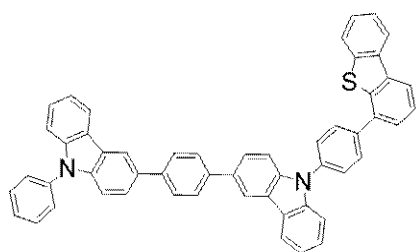
40



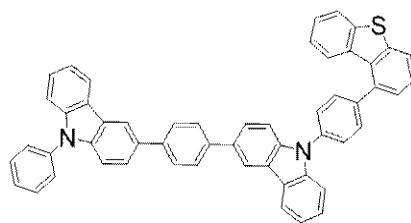
21



22



23



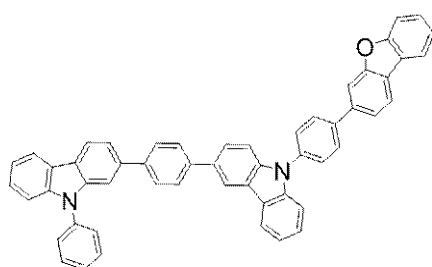
24

10

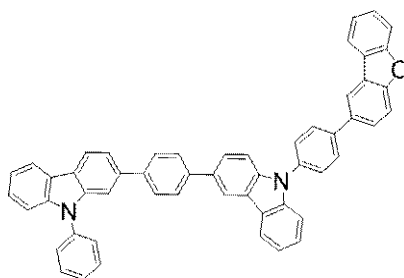
【0062】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化13】

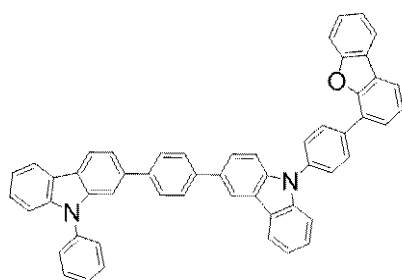


25

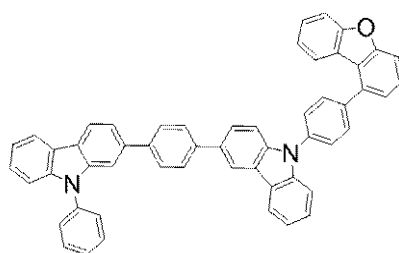


26

20

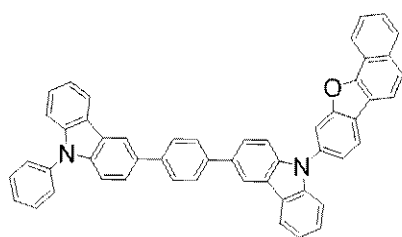


27

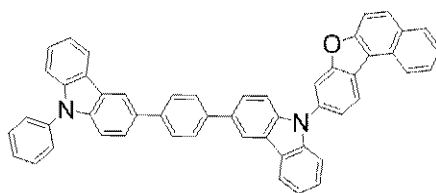


28

30



29



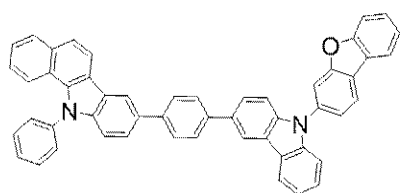
30

40

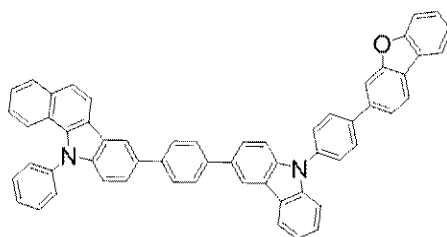
【0063】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、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 4】

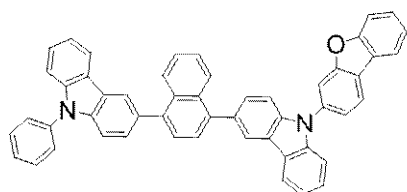


31

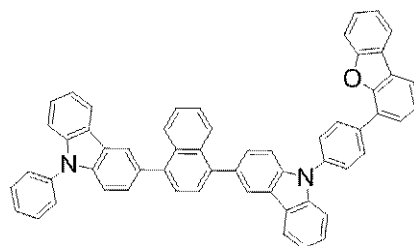


32

10

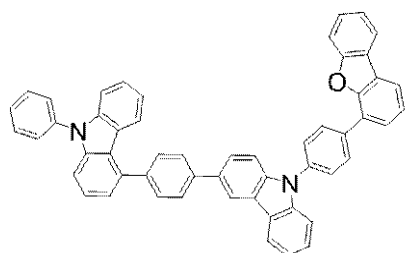


33

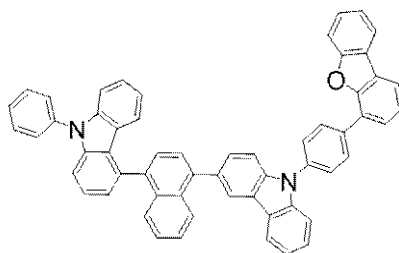


34

20



35



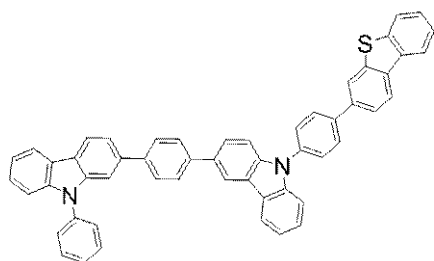
36

30

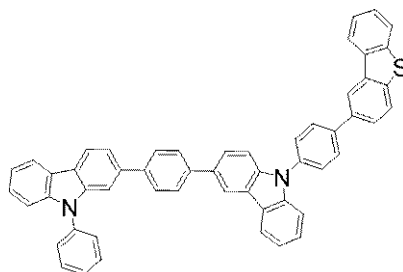
【0064】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、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 5】

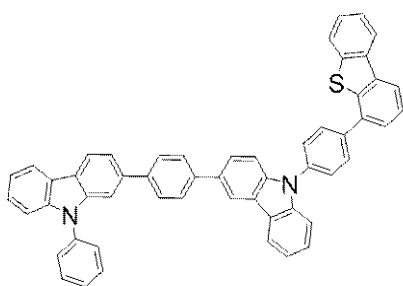


37

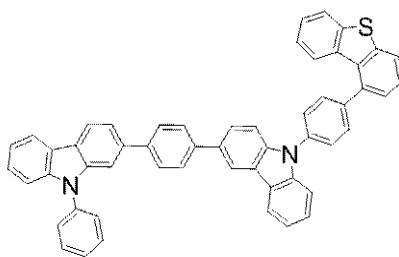


38

40

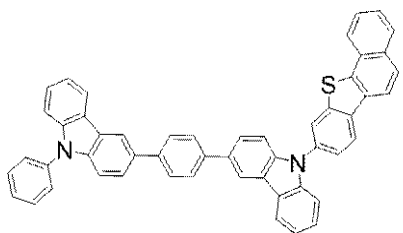


39

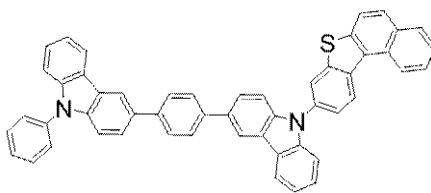


40

10



41



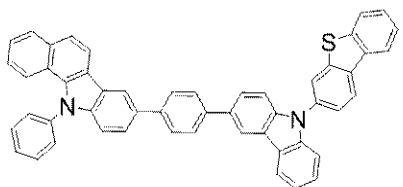
42

20

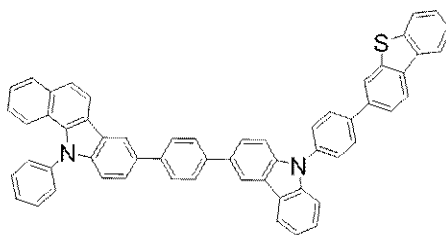
【0065】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化16】

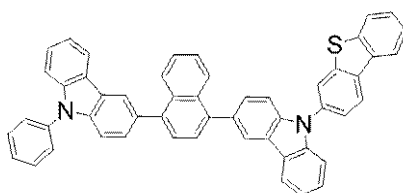


43

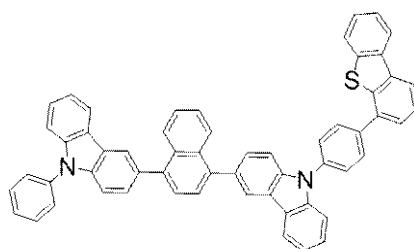


44

30

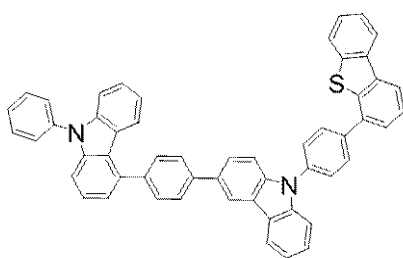


45

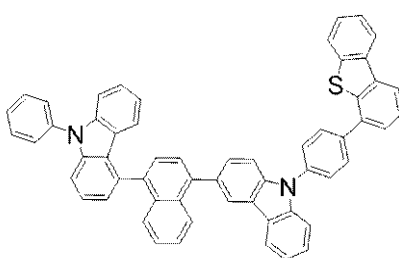


46

40



47



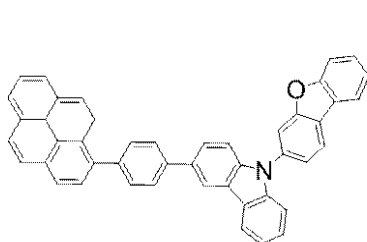
48

50

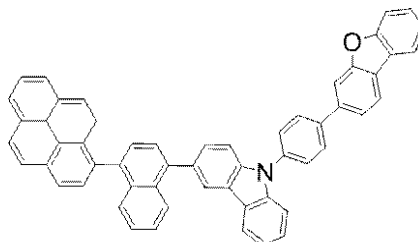
【0066】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化17】



49



50

10

【0067】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に好適に用いることができる。また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。これにより、正孔輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現することができる。

【0068】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用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、基板102、陽極104、正孔注入層106、正孔輸送層108、発光層110、電子輸送層112、電子注入層114及び陰極116を備える。一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いることができる。また、一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。

20

30

【0069】

例えば、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。基板102は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から成る半導体基板樹脂等のフレキシブルな基板であってもよい。陽極104は、基板102上に配置され、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。正孔注入層106は、陽極104上に配置され、例えば、4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (2-TNATA)、N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine (HMTDP) 等を含む。正孔輸送層108は、正孔注入層106上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形成される。発光層110は、正孔輸送層108上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形成される。また、例えば、9,10-Di(2-naphthyl)anthracene (ADN) を含むホスト材料に2,5,8,11-Tetra-*t*-butylperylene (TBP) をドーブして形成することもできる。電子輸送層112は、発光層110上に配置され、例えば、Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq3) を含む材料により形成される。電子注入層114は、電子輸送層112上に配置され、例えば、フッ化リチウム (LiF) を含む材料により形成される。陰極116は、電子注入層114上に配置され、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。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。

40

【0070】

50

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有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現可能な正孔輸送層が形成される。なお、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、TFTを用いたアクティブマトリクス有機EL発光装置にも適用することができる。

【0071】

また、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有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層、又は発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることにより、駆動電圧の低電圧化と有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を実現することができる。

10

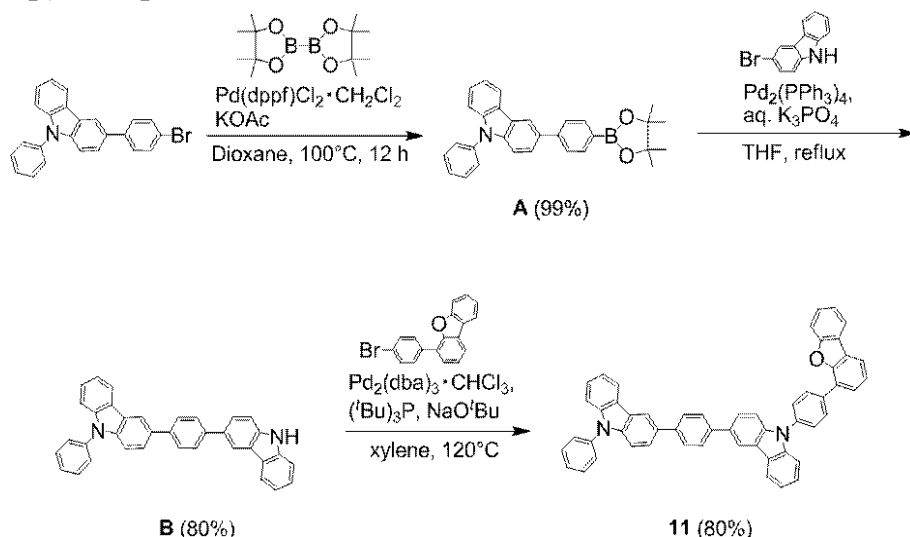
【実施例】

【0072】

(製造方法)

上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のように合成することができる。

【化18】



20

30

【0073】

(化合物 A の合成)

Ar雰囲気下で、2 L フラスコに3-(4-Bromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazoleを45.0 g とPd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂を6.46 g とKOAcを33.3 g とBis(pinacolato)diboronを33.0 g 入れ、750 mL のDioxane溶媒中で真空脱気後に100℃で12時間攪拌した。その後溶媒留去し、CH₂Cl₂と水を加え、有機相を分取し、硫酸マグネシウムと活性炭を加えた後に、吸引ろ過し溶媒留去を行った。得られた粗生成物をSilicagel column chromatography (CH₂Cl₂/hexane = 1/3) で精製を行い、白色固体の化合物Aを49.1 g (収率99%) 得た。

40

【0074】

(化合物 A の同定法)

化合物Aの同定は、¹H-NMR測定及びFAB-MS測定により行った。尚、以下の化合物B、化合物C及び化合物3の同定も、化合物Aの同定と同様に¹H-NMR測定及びFAB-MS測定により行った。また、化合物Dの同定は、¹H-NMR測定及びLC-MS測定により行った。¹H-NMR測定では、溶媒にCDCl₃を用いた。

【0075】

¹H-NMR測定で測定された化合物Aのケミカルシフト値は、8.47 (d, 1H), 8.40 (d, 2H), 8.23 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.75-7.79 (m, 1H), 7.59-7.64 (m, 4H),

50

7.42–7.52 (m, 4H) , 7.25–7.36 (m, 1H) , 1.58 (s, 2H) であった。

【0076】

(化合物 B の合成)

Ar 雰囲気下で、2 L フラスコに、Pinacol Borate を 53.9 g と 3-Bromocarbazole を 38.7 g、Pd(PPh₃)₄ を 9.79 g、K₃PO₄ を 51.4 g、H₂O を 108 mL 加え、485 mL の THF 溶媒中で真空脱気後に 8 時間加熱還流した。空冷後、有機層を分取し、硫酸マグネシウムと活性白土を加えた後に、吸引ろ過し溶媒留去した。その後、得られた粗生成物を Hot Hexane と CH₂Cl₂ と AcOEt で洗浄し黄色固体の化合物 B を 46.9 g (収率 80%) 得た。

【0077】

(化合物 B の同定)

FAB-MS 測定により測定された化合物 B の分子量は、484 であった。

【0078】

(化合物 11 の合成)

アルゴン雰囲気下、500 mL の三つ口フラスコに、化合物 B を 9.70 g と 4-(4-ブロモビフェニル)ジベンゾフランを 7.11 g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd₂(dba)₃) を 1.45 g、トリ-tert-ブチルホスフィン ((t-Bu)₃P) を 510 mg、ナトリウム tert-ブトキシドを 5.77 g 加えて、50 mL キシレン溶媒中で、120 °C で 12 時間加熱攪拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。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(ジクロロメタンとヘキサン)の混合溶媒を使用)で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物 11 を 11.6 g (収率 80%) 得た。

【0079】

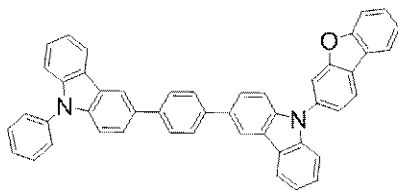
(化合物 11 の同定)

¹H-NMR 測定で測定された化合物 11 のケミカルシフト値は、8.86–8.89 (m, 2H) , 8.65–8.70 (m, 3H) , 8.51 (d, 1H) , 8.43 (q, 2H) , 8.20–8.30 (m, 2H) , 7.80–7.88 (m, 5H) , 7.51–7.76 (m, 12H) , 7.20–7.49 (m, 7H) であった。また、FAB-MS 測定により測定された化合物 11 の分子量は、727 であった。

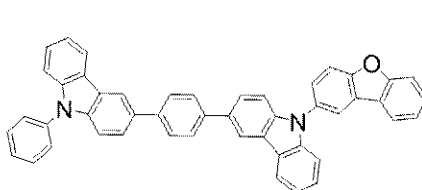
【0080】

上述した化合物 1～3、9～11、13～15、21～23、34 及び 46 を正孔輸送材料として用いて、上述した製造方法により、実施例 1～14 の有機エレクトロルミネセンス素子を形成した。

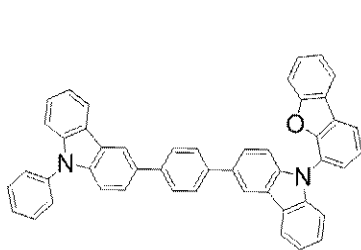
【化 19】



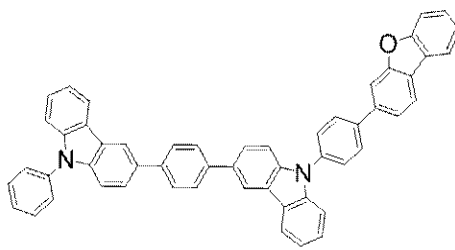
1



2



3



9

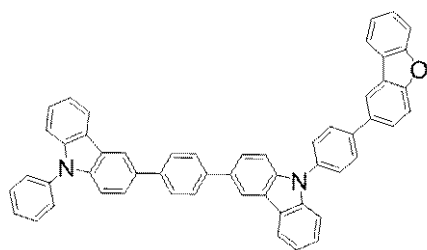
10

20

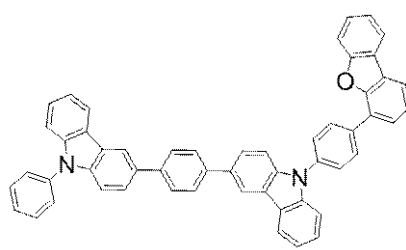
30

40

50



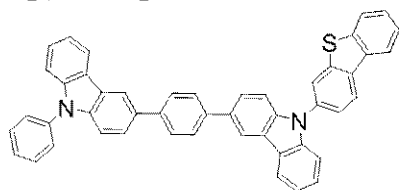
10



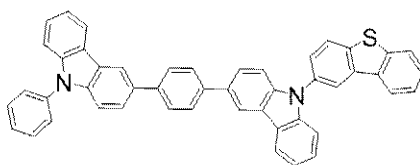
11

10

【化 2 0】

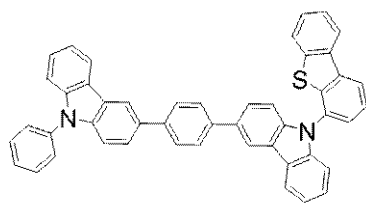


13

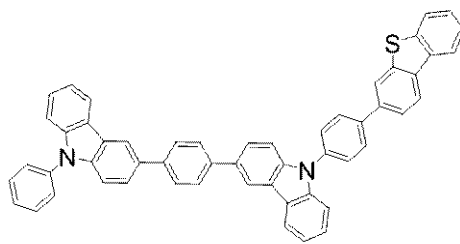


14

20

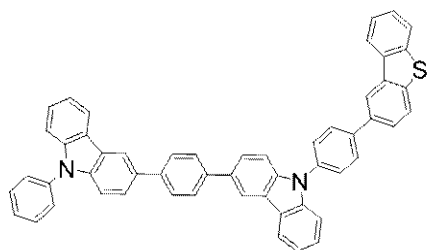


15

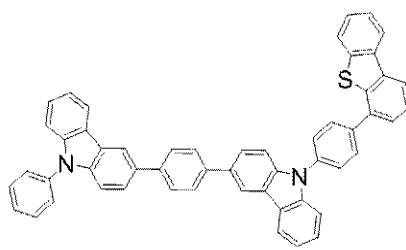


21

30



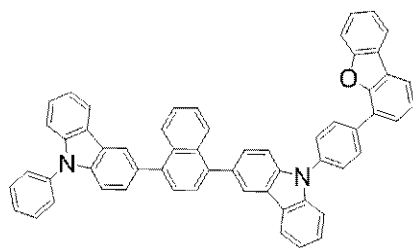
22



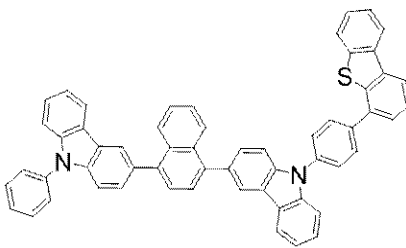
23

40

【化 2 1】



34



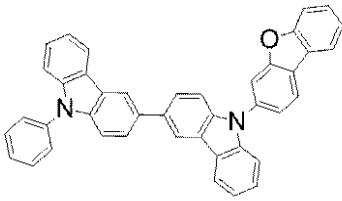
46

50

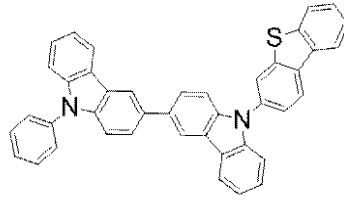
【0 0 8 1】

また、比較例として、下記の化合物 52～57 を正孔輸送材料として用いて、比較例 1～6 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。

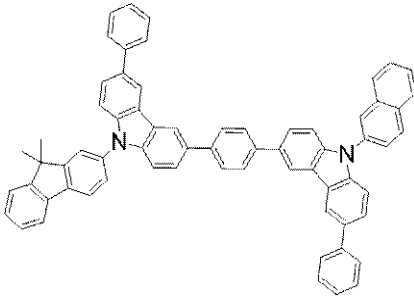
【化 2 2】



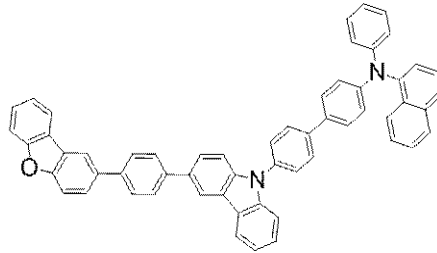
52



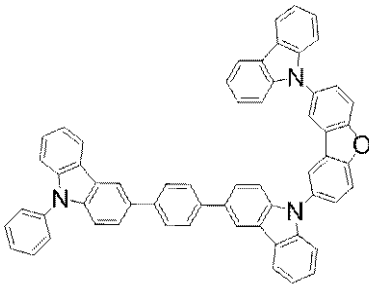
53



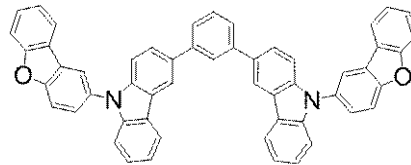
54



55



56



57

10

20

30

【0082】

本実施例においては、基板 102 には透明ガラス基板を用い、150 nm の膜厚の ITO で陽極 104 を形成し、60 nm の膜厚の TNATA で正孔注入層 106 を形成し、実施例及び比較例の化合物を用いて 30 nm の膜厚の正孔輸送層 108 を形成し、ADN に TBP を 3% ドープした 25 nm の膜厚の発光層 110 を形成し、25 nm の膜厚の Alq3 で電子輸送層 112 を形成し、1 nm の膜厚の LiF で電子注入層 114 を形成し、100 nm の膜厚の Al で陰極 116 を形成した。

【0083】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧及び発光効率及び寿命を評価した。なお、電流密度を 10 mA/cm^2 として評価した。

40

【表 1】

素子作成例	正孔輸送材料	電流密度 (mA/cm ²)	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	寿命 LT50(h)
実施例 1	化合物 1	10	5.7	8.4	4,000
実施例 2	化合物 2	10	5.9	8.9	1,800
実施例 3	化合物 3	10	6.1	7.1	2,900
実施例 4	化合物 9	10	4.7	8.4	4,300
実施例 5	化合物 10	10	4.8	8.9	3,300
実施例 6	化合物 11	10	5.1	8.1	4,100
実施例 7	化合物 13	10	5.9	8.0	3,800
実施例 8	化合物 14	10	5.9	8.2	2,300
実施例 9	化合物 15	10	6.3	7.0	2,500
実施例 10	化合物 21	10	4.9	8.5	4,100
実施例 11	化合物 22	10	4.9	9.1	3,100
実施例 12	化合物 23	10	5.3	8.3	4,000
実施例 13	化合物 34	10	5.5	8.1	4,000
実施例 14	化合物 46	10	5.7	8.3	3,800
比較例 1	化合物 52	10	6.5	6.2	2,500
比較例 2	化合物 53	10	6.8	6.0	2,300
比較例 3	化合物 54	10	5.5	8.1	1,300
比較例 4	化合物 55	10	6.6	7.8	1,000
比較例 5	化合物 56	10	6.8	7.2	1,800
比較例 6	化合物 57	10	6.3	7.9	1,300

10

20

【0084】

30

実施例 1 及び 3 は、比較例に比べ長い寿命を示し、実施例 4 及び 10 ではより長い寿命を示した。何れの実施例も比較例 1 および 2 に比べ高効率化した。また、実施例 4 及び 5 は、他の実施例と比較例に比べ低電圧化した。本実施例の化合物は、二つのカルバゾールの間にアリール基を導入することで、HOMOの準位を下げ、低電圧化と高効率化を実現することができることが明らかとなった。また、カルバゾール部位とジベンゾフラニル基は電子耐性が高く、ジベンゾフラニル基を含まないカルバゾール誘導体やアミン化合物に比べ長い寿命を示した。ジベンゾフラニル基は 3 位及び 4 位で導入することで、窒素原子と酸素原子によるラジカル開裂が抑制され長寿命化すると推測される。

【0085】

40

カルバゾール部位とジベンゾフラニル基の間にフェニレン基が連結された実施例化合物では、フェニレン基を導入していない実施例化合物に比べ長寿命化しているが、これはカルバゾール部位の窒素から共役が伸びることに起因するラジカル安定化の作用によるものであると考えられる。実施例 4 及び 5 は、他の化合物に比べ化合物の平面性が高いため、正孔の移動が向上し低電圧化したと考えられる。また、実施例 13 及び 14 では、ナフチレニル基による平面性低下が高電圧化を招いているものの、比較的高い効率と長寿命化が達成できた。

【0086】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位を 2 つ有し、一方のカルバゾール部位の窒素原子に電子受容性置換基であるジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基を導入することにより、正孔輸送性

50

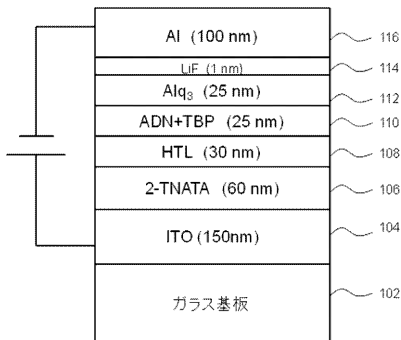
及び電子耐性を向上させることができる。また、カルバゾール部位の窒素原子と、ジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基とを、フェニレン基を介して結合することにより、ベンゼン環の共役により窒素原子と酸素原子又は硫黄原子とによるラジカル反応性を抑制して、長寿命化を実現することができる。

【符号の説明】

【 0 0 8 7 】

1 0 0 有機EL素子、1 0 2 基板、1 0 4 陽極、1 0 6 正孔注入層、1 0 8 正孔輸送層、1 1 0 発光層、1 1 2 電子輸送層、1 1 4 電子注入層、1 1 6 陰極

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/22 D

F ターム (参考) 4C063 AA03 AA05 BB02 CC76 CC94 DD08 EE10
4C204 BB05 BB09 CB25 EB01 FB05 GB13

【要約の続き】

【選択図】 なし

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2015119059A	公开(公告)日	2015-06-25
申请号	JP2013261756	申请日	2013-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	糸井裕亮		
发明人	糸井 裕亮		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D405/14 C07D409/14 C07D209/86		
CPC分类号	C07D405/14 C07D409/14 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0081 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 C07D405/14 C07D409/14 C07D209/86 H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 4C063/AA03 4C063/AA05 4C063/BB02 4C063/CC76 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/EE10 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB05 4C204/GB13		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种高效且长寿命的有机电致发光元件材料以及使用该材料的有机电致发光元件。用于有机电致发光器件的材料由以下通式(1)表示。式中，X为氧原子或硫原子，L1为二价连接基或单键，L2为二价连接基，Z为芳基或杂芳基。这是一个基础。然而，当L1为单键时，R7至R10不是杂芳基。[选择图]无

