

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6534853号
(P6534853)

(45) 発行日 令和1年6月26日 (2019.6.26)

(24) 登録日 令和1年6月7日 (2019.6.7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22

D

C O 7 D 409/10 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

C O 7 D 307/91 (2006.01)

C O 7 D 409/10

C O 7 D 333/76 (2006.01)

C O 7 D 307/91

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 7 D 333/76

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-86493 (P2015-86493)
 (22) 出願日 平成27年4月21日 (2015.4.21)
 (65) 公開番号 特開2016-207795 (P2016-207795A)
 (43) 公開日 平成28年12月8日 (2016.12.8)
 審査請求日 平成30年4月19日 (2018.4.19)

(73) 特許権者 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路1
 (74) 代理人 110002619
 特許業務法人PORT
 (72) 発明者 坂本 直也
 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

審査官 横川 美穂

最終頁に続く

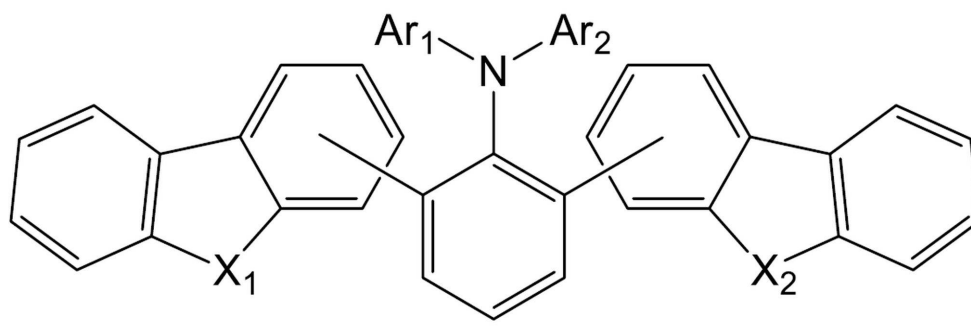
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一般式(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。

【化1】



式(1)中、Ar₁とAr₂は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基であり、X₁及びX₂はO、S、R₁-Si-R₂またはN-R₃であり、R₁~R₃はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基または環形成炭素数6以上30以下のアリール基である。

【請求項2】

前記一般式(1)において、前記X₁及び前記X₂はそれぞれ独立にO、またはSである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。

【請求項 3】

前記一般式(1)において、前記 Ar_1 及び前記 Ar_2 はそれぞれ独立にナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基、ジベンゾフリル基、またはジベンゾチオフェニル基であることを特徴とする請求項1または2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 4】

請求項1乃至3のいず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少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

請求項1乃至3のいず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た積層膜のうちの少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

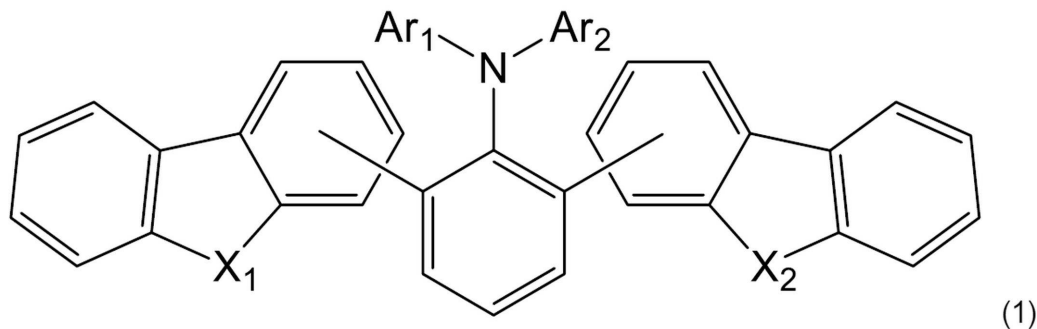
10

【請求項 6】

1-アミノ2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾヘテロール誘導体と、を反応させ、アミン誘導体を生成し、
前記アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させて、以下の一般式(1)で表されるトリアリールアミン誘導体を製造することを特徴とするトリアリールアミン誘導体の合成方法。

【化 2】

20



式(1)中、 Ar_1 と Ar_2 は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基であり、 X_1 及び X_2 はO、S、 R_1-Si-R_2 または $N-R_3$ であり、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基または環形成炭素数6以上30以下のアリール基である。

30

【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およびその製造方法に関する。また、高発光効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用の正孔輸送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およびその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、画像表示装置として、有機エレクトロルミネッセンス表示装置(Organic Electroluminescence Display: 有機EL表示装置)の開発が盛んになってきている。有機EL表示装置は、液晶表示装置等とは異なり、陽極及び陰極から注入された正孔及び電子を発光層において再結合させることにより、発光層における有機化合物を含む発光材料を発光させて表示を実現するいわゆる自発光型の表示装置である。

【0003】

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

50

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。

【 0 0 0 4 】

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、青色発光領域では、緑色発光領域及び赤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駆動電圧が高く、発光効率が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、耐久性の向上などが検討されている。

【 0 0 0 5 】

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等の様々な化合物が知られているが、発光効率に課題があった。青色発光領域における、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上に有利な材料として、例えば、特許文献 1、特許文献 2 ではヘテロアリール環が置換したアミン誘導体が提案されている。もっとも、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い。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 EL 素子の発光効率が低い。そのため、発光効率の向上が求められている。特許文献 3 は 2、6 位にアリール基を有するアニリン誘導体が開示されているが、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い。さらに、特許文献 4 では 2、6 位に置換基を有するアニリン誘導体である発光材料が開示されているが、アミン部位が環状であることや、電子吸引基を導入しているため正孔輸送材料として用いるには適さない。そのため、現在では一層、高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 0 5 1 9 3 6 号公報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 1 4 / 1 0 4 5 1 5 号

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 0 9 1 7 1 9 号公報

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 1 4 / 1 4 6 7 5 2 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、高発光効率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およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

特に、本発明は、青色発光領域において、高発光効率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少なくとも一層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法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 】

【 0 0 0 9 】

本発明の一実施形態によると、以下の一般式 (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。

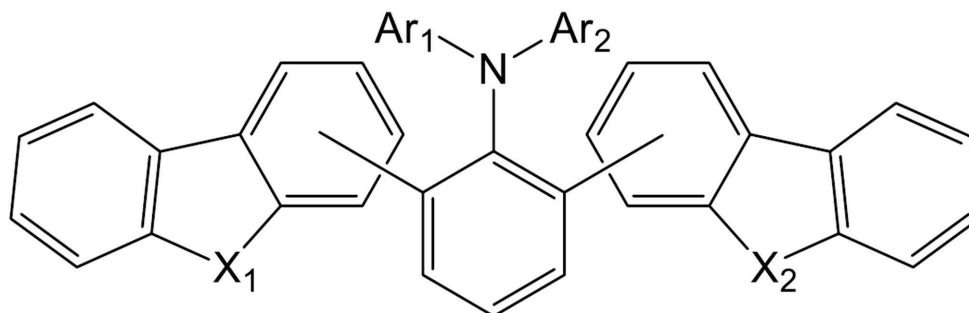
10

20

30

40

【化 1】



(1)

10

式(1)中、 Ar_1 と Ar_2 は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基である。 X_1 及び X_2 はO、S、 R_1-Si-R_2 または $N-R_3$ であり、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基または環形成炭素数6以上30以下のアリール基である。

【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、トアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する1つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを1つずつ導入した構造のアニリン誘導体を用いることにより、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、青色発光領域において、有機EL素子の発光効率を向上させることができる。

20

【0011】

一般式(1)において、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にO、またはSであってもよい。

【0012】

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、トアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する1つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを1つずつ導入した構造のアニリン誘導体を用いることにより、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、青色発光領域において、有機EL素子の発光効率を向上させることができる。

30

【0013】

一般式(1)において、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基、ジベンゾフルリル基、またはジベンゾチオフェニル基であってもよい。

【0014】

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、トアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する1つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを1つずつ導入した構造のアニリン誘導体を用いることにより、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、青色発光領域において、有機EL素子の発光効率を向上させることができる。

40

【0015】

本発明の一実施形態によると、前記何れか一の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を少なくとも一層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。

【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は、少なくとも一層に前記何れかの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、高い発光効率を実現することができる。

【0017】

前記何れか一の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

50

センス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含まれてもよい。

【 0 0 1 8 】

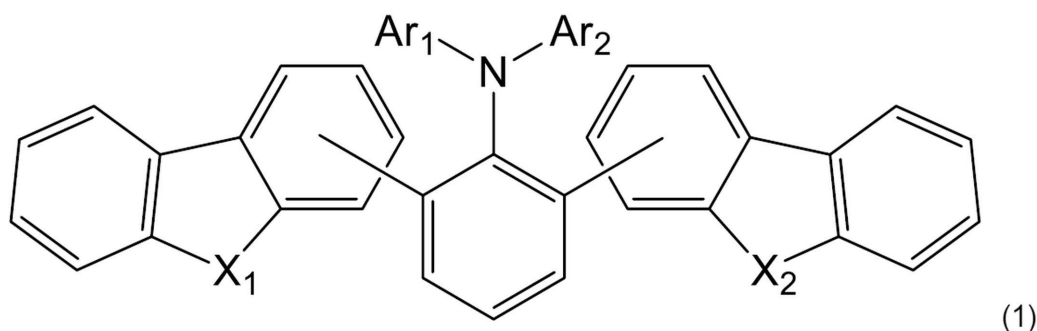
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層と陽極との間に配置される積層膜のうちの少なくとも一層に（たとえば正孔輸送層の材料として）前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い発光効率を実現することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施形態に係るトリアリールアミン誘導体の製造方法は、ハロゲン化物に、ボロン酸誘導体を反応させ、アミン誘導体を生成し、アミン誘導体に、ハロゲン化物とを

10

【化 2】



20

式（１）中、 Ar_1 と Ar_2 は置換若しくは無置換の環形成炭素数６以上３０以下のアリール基、環形成炭素数１以上３０以下のヘテロアリール基であり、 X_1 及び X_2 は O 、 S 、 R_1-Si-R_2 または $N-R_3$ であり、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立的に炭素数１０以下のアルキル基または環形成炭素数６以上３０以下のアリール基である。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明では、トリアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する１つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを１つずつ導入した構造のアニン

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【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を示す概略図である。

【図２】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２００を示す概略図である。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

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、トリアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する１つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを１つずつ導入した構造のアニン誘導体において、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、高い素子効率を実現でき、高発光効率を実現す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およびその製造方法を提供することができることを見出した。

50

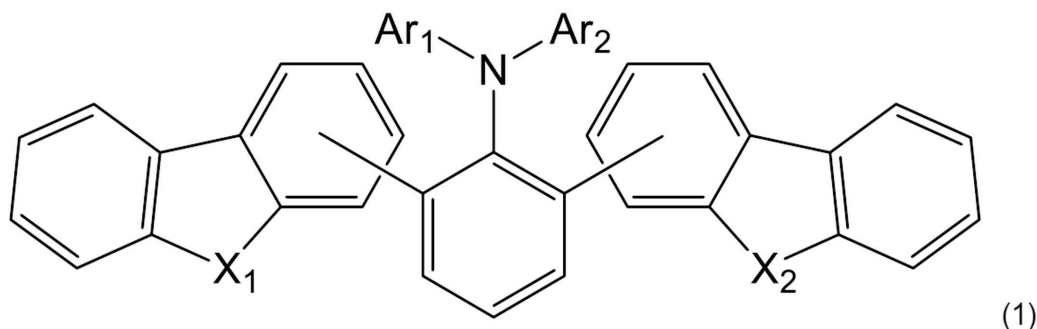
【 0 0 2 3 】

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。

【 0 0 2 4 】

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、以下の一般式(1)で表される、アミン化合物である。

【 化 3 】



【 0 0 2 5 】

式(1)中、 Ar_1 と Ar_2 は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基である。 X_1 及び X_2 はO、S、 R_1-Si-R_2 または $N-R_3$ であり、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基または環形成炭素数6以上30以下のアリール基である。

【 0 0 2 6 】

一般式(1)における Ar_1 、 Ar_2 に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい例は、環形成炭素数10以上18以下のアリール基であり、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

また、 Ar_1 、 Ar_2 に用いる環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリ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。好ましい例は、環形成炭素数12以上18以下のヘテロアリール基であり、ジベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

また、 Ar_1 、 Ar_2 の置換基としては、炭素数1以上6以下のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基等が挙げられる。炭素数1以上6以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、c-プロピル基、c-ブチル基、c-ペンチル基、c-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキソキシ基、c-プロポキシ

基、c - ブトキシ基、c - ペントキシ基、c - ヘキソキシ基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0029】

また、上述したように、一般式(1)において、 X_1 及び X_2 はO、S、 R_1 -Si- R_2 またはN- R_3 であり、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基または環形成炭素数6以上30以下のアリール基である。好ましくは、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にO、またはSである。

【0030】

$R_1 \sim R_3$ に用いる炭素数10以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、c - プロピル基、c - ブチル基、c - ペンチル基、c - ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、s - ブトキシ基、t - ブトキシ基、n - ペントキシ基、n - ヘキソキシ基、c - プロポキシ基、c - ブトキシ基、c - ペントキシ基、c - ヘキソキシ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

$R_1 \sim R_3$ に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェ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。

【0032】

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、トアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する1つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを1つずつ導入した構造のアニン誘導体において、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層の材料として(たとえば正孔輸送層の材料として)用いることにより、青色発光領域において、さらに有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。

【0033】

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(2)から(23)に示された物質である。

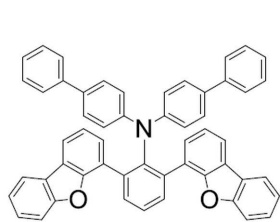
【0034】

10

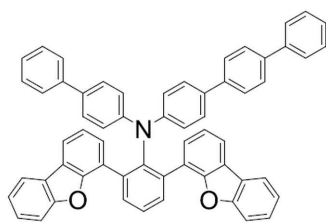
20

30

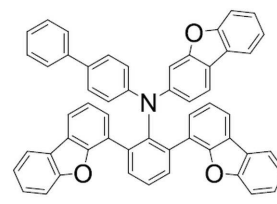
【化 4】



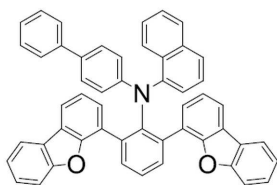
(2)



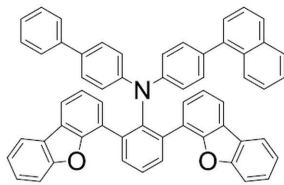
(3)



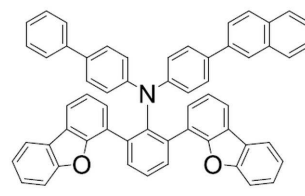
(4)



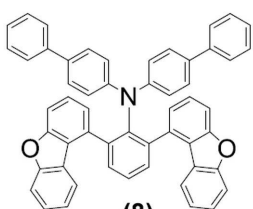
(5)



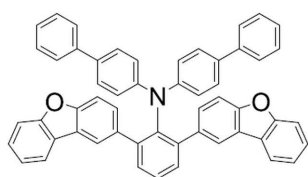
(6)



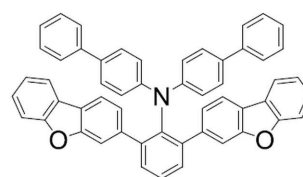
(7)



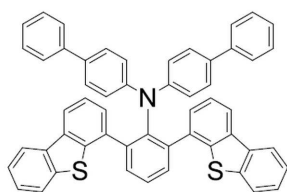
(8)



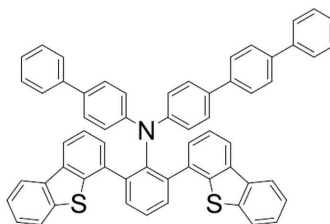
(9)



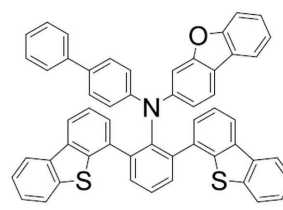
(10)



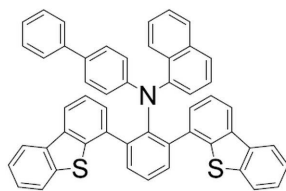
(11)



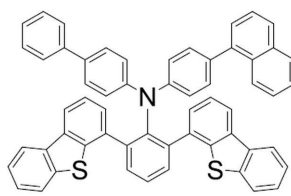
(12)



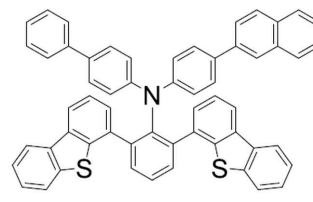
(13)



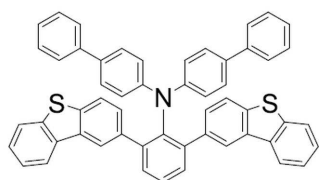
(14)



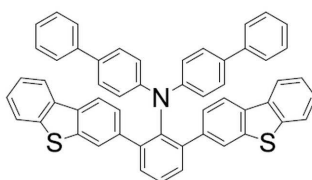
(15)



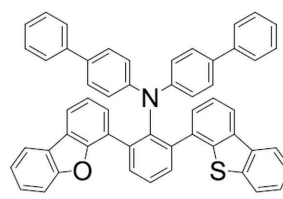
(16)



(17)



(18)



(19)

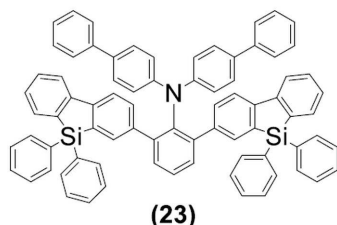
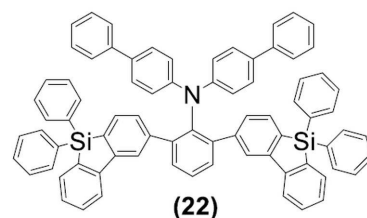
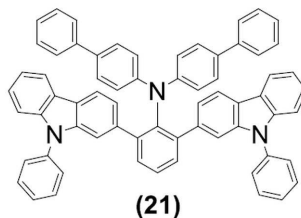
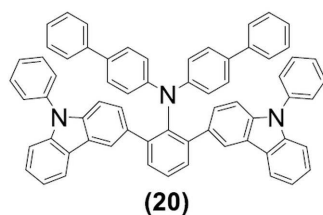
10

20

30

40

【化 5】



10

【 0 0 3 5 】

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を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれてもよい。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に有意に含まれてもよい。

20

【 0 0 3 6 】

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は、トアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する1つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを1つずつ導入した構造のアニン誘導体において、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。

【 0 0 3 7 】

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と陽極との間に配置された層に含まれる材料に限定されず、発光層の材料として用いられてもよい。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料を特に正孔輸送層の材料として用いることにより、青色発光領域において、さらに有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。

30

【 0 0 3 8 】

(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を示す概略図である。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、発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に用いることができる。

40

【 0 0 3 9 】

ここでは一例として、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を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

陽極(Anode)104は、基板102上に配置され、酸化インジウムスズ(ITO)やイン

50

ジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等を用いて形成することができる。

【 0 0 4 2 】

正孔注入層 (HIL) 1 0 6 は、陽極 1 0 4 上に10nm以上150nm以下の厚さで公知の材料を用いて形成することができる。例えば、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン (TPAPEK)、4 - イソプロピル - 4 ' - メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート (PPBI)、N, N ' - ジフェニル - N, N ' - ビス - [4 - (フェニル - m - トリル - アミノ) - フェニル] - ビフェニル - 4, 4 ' - ジアミン (DNTPD)、銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、4, 4 ' , 4 " - トリス (3 - メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA)、N, N ' - ジ (1 - ナフチル) - N, N ' - ジフェニルベンジジン (NPB)、4, 4 ' , 4 " - トリス { N, N - ジフェニルアミノ } トリフェニルアミン (TDATA)、4, 4 ' , 4 " - トリス (N, N - 2 - ナフチルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (2-TNATA)、ポリアニリン / ドデシルベンゼンスルホン酸 (PANI/DBSA)、ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) / ポリ (4 - スチレンスルホネート) (PEDOT/PSS)、ポリアニリン / カンファースルホン酸 (PANI/CSA)、又は、ポリアニリン / ポリ (4 - スチレンスルホネート) (PANI/PSS) 等を含んでもよい。

10

【 0 0 4 3 】

正孔輸送層 (HTL) 1 0 8 は、正孔注入層 1 0 6 上に、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を用いて10nm以上150nm以下の厚さで形成される。

【 0 0 4 4 】

20

尚、発光層 (EL) 1 1 0 のホスト材料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を用いる場合、正孔輸送層 1 0 8 は、公知の正孔輸送材料を用いて形成されてもよい。公知の正孔輸送材料として、例えば、1, 1 - ビス [(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキササン (TAPC)、N - フェニルカルバゾール (N-Phenyl carbazole)、ポリビニルカルバゾール (Polyvinyl carbazole) などのカルバゾール誘導体、N, N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N ' - ジフェニル - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4 ' - ジアミン (TPD)、4, 4 ' , 4 " - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (TCTA)、N, N ' - ジ (1 - ナフチル) - N, N ' - ジフェニルベンジジン (NPB) 等を挙げることができる。また、公知の正孔輸送材料と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とを組み合わせる正孔輸送層 1 0 8 を形成してもよい。

30

【 0 0 4 5 】

発光層 (EL) 1 1 0 は、正孔輸送層 1 0 8 上に、公知のホスト材料を用いて厚さ10nm以上60nm以下で形成される。発光層 1 1 0 に用いられる公知のホスト材料として、例えば、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (Alq₃)、4, 4 ' - N, N ' - ジカルバゾール - ビフェニル (CBP)、ポリ (n - ビニルカルバゾール) (PVK)、9, 10 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) アントラセン (ADN)、4, 4 ' , 4 " - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (TCTA)、1, 3, 5 - トリス (N - フェニルベンズイミダゾール - 2 - イル) ベンゼン (TPBI)、3 - tert - ブチル - 9, 10 - ジ (ナフト - 2 - イル) アントラセン (TBADN)、ジスチリルアリーレン (DSA)、4, 4 ' - ビス (9 - カルバゾール) - 2, 2 ' - ジメチル - ビフェニル (dmCBP) が挙げられる。

40

【 0 0 4 6 】

発光層 1 1 0 はドーパント材料として、スチリル誘導体 (例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene (BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4' - [(di-p-tolylamino)styryl]stilbene (DPAVB)、N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalene-2-yl)vinyl)phenyl-N-phenylbenzenamine (N-BDAVB))、ペリレンおよびその誘導体 (例えば、2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene (TBPe)、ピレンおよびその誘導体 (例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene) 等のドーパントを含んでもよいが、これらに限定されるわけではない。

【 0 0 4 7 】

電子輸送層 (ETL) 1 1 2 は、発光層 1 1 0 上に15nm以上50nm以下の厚さで、例えば、T

50

ris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq_3) や含窒素芳香環を有する材料 (例えば、1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene といったピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazine といったトリアジン環を含む材料、2-(4-N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene といったイミダゾール誘導体を含む材料) を含む材料により形成される。

【0048】

電子注入層 (EIL) 114 は、電子輸送層 112 上に 0.3nm 以上 9nm 以下の厚さで、例えば、フッ化リチウム (LiF)、リチウム - 8 - キノリナート (Liq) 等を含む材料により形成される。

【0049】

10

陰極 (Cathode) 116 は、電子注入層 114 上に配置され、アルミニウム (Al) や銀 (Ag)、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) 等の金属、これらの混合物、及び酸化インジウムスズ (ITO) 及び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。

【0050】

以上に述べた本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各電極及び各層は、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。

【0051】

本発明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、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化を実現可能な正孔輸送層を形成することができる。

20

【0052】

また、本発明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は正孔注入層の材料、又は発光層のホスト材料として用いられてもよい。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は、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化を実現することができる。

【0053】

30

尚、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エレクトロルミネッセンス発光装置にも適用することができる。

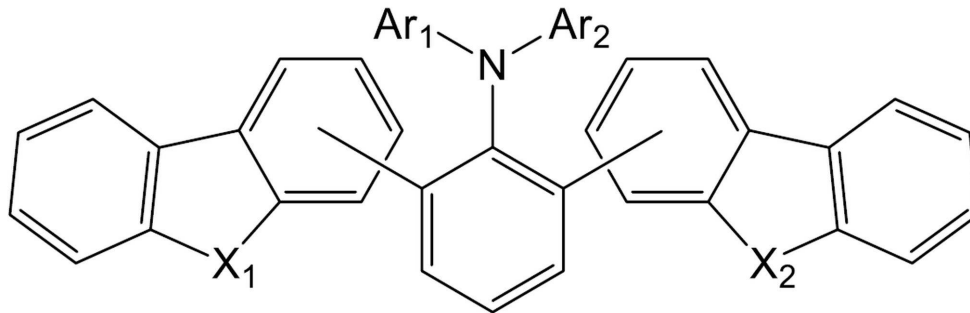
【0054】

(トリアリールアミン誘導体の合成方法)

本発明に係るトリアリールアミン誘導体の合成方法によれば、1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、ジベンゾシロール誘導体、若しくはカルバゾール誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成し、1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 1 以上 30 以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させて、以下の一般式 (1) で表されるトリアリールアミン誘導体を製造する。一方、1-ジアリールアミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンとボロン酸で置換したジベンゾヘテロール誘導体とを反応させるとジアリールアミノ基の立体障害により収率は極めて低くなる。

40

【化 6】



10

式(1)中、 Ar_1 と Ar_2 は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基であり、 X_1 及び X_2 はO、S、 R_1-Si-R_2 または $N-R_3$ であり、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基または環形成炭素数6以上30以下のアリール基である。

【0055】

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンとしては、たとえば、2,6-ジクロロアニリン、2,6-ジブromoアニリン、2,6-ジヨードアニリン、2-ブromo-6-ヨードアニリンが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0056】

ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体としては、たとえば、ジベンゾフラン-1-ボロン酸、ジベンゾフラン-2-ボロン酸、ジベンゾフラン-3-ボロン酸、ジベンゾフラン-4-ボロン酸が挙げられるが、これに限定されるものではない。

20

【0057】

ジベンゾチオフェン誘導体としては、たとえば、ジベンゾチオフェン-2-ボロン酸、ジベンゾチオフェン-3-ボロン酸、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0058】

ジベンゾシロール誘導体としては、たとえば、9,9-ジメチル-9-シラフルオレン-2-ボロン酸、9,9-ジメチル-9-シラフルオレン-3-ボロン酸、9,9-ジエチル-9-シラフルオレン-2-ボロン酸、9,9-ジエチル-9-シラフルオレン-3-ボロン酸、9,9-ジフェニル-9-シラフルオレン-2-ボロン酸、9,9-ジフェニル-9-シラフルオレン-3-ボロン酸が挙げられるが、これに限定されるものではない。

30

【0059】

ボロン酸で置換したカルバゾール誘導体としては、たとえば、9-メチルカルバゾール-2-ボロン酸、9-メチルカルバゾール-3-ボロン酸、9-エチルカルバゾール-2-ボロン酸、9-エチルカルバゾール-3-ボロン酸、9-フェニルカルバゾール-2-ボロン酸、9-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0060】

1-アミノ2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ジベンゾシロール誘導体、又はカルバゾール誘導体とを反応させ、アミン誘導体を生成する際の溶媒としては、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、及びこれらと水の混合溶媒が挙げられ、触媒としてはテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、酢酸パラジウム(II)、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド、ジクロロメタン付加物、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)、[1,1'-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド等が挙げられ、塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、リン酸三カリウム等が挙げられ、添加剤を加える場合の添加剤としては、トリフェニルホスフィン、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(SPhos)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6

40

50

’-トリイソプロピルピフェニル (XPhos) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物としては、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、4-プロモピフェニル、4-ヨードピフェニル、4-プロモ-p-ターフェニル、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレン、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、1-(4-プロモフェニル)ナフタレン、2-(4-プロモフェニル)ナフタレン、2-プロモアントラセン、9-プロモアントラセン、2-プロモフェナントレン、9-プロモフェナントレン、2-プロモトリフェニレン、1-プロモピレン、2-プロモピレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0062】

置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物としては、たとえば、2-プロモジベンゾフラン、3-プロモジベンゾフラン、4-プロモジベンゾフラン、2-プロモジベンゾチオフェン、3-プロモジベンゾチオフェン、4-プロモジベンゾチオフェン、2-ヨードジベンゾフラン、3-ヨードジベンゾフラン、4-ヨードジベンゾフラン、2-ヨードジベンゾチオフェン、3-ヨードジベンゾチオフェン、4-ヨードジベンゾチオフェン、2-プロモ-9-フェニルカルバゾール、2-プロモ-9-メチルカルバゾール、2-プロモ-9-エチルカルバゾール、3-プロモ-9-フェニルカルバゾール、3-プロモ-9-メチルカルバゾール、3-プロモ-9-エチルカルバゾール、2-プロモピリジン、3-プロモピリジン、4-プロモピリジン、2-ヨードピリジン、3-ヨードピリジン、4-ヨードピリジン、2-プロモキノリン、3-プロモキノリン、4-プロモキノリン、5-プロモキノリン、6-プロモキノリン、7-プロモキノリン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

20

【0063】

アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物とを反応させ、前記一般式(1)に表されるトリアリールアミン誘導体を合成する際の溶媒としては、トルエン、キシレン、メシチレン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等が挙げられ、触媒としてはビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド ジクロロメタン付加物、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、酢酸パラジウム(II)が挙げられ、塩基としては、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド、ノルマルブチルリチウム等が挙げられ、添加剤を加える場合の添加剤としては、トリtert-ブチルホスフィン、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0064】

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態1)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、塩基として炭酸カリウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてナトリウムtert-ブトキシド、添加剤としてトリ-tert-ブチルホスフィンを用いる。

40

【0065】

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態2)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エ

50

タノール混合溶媒、触媒としてテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、塩基として炭酸ナトリウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

【0066】

（トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態3）

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、塩基としてリン酸三カリウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

10

【0067】

（トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態4）

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基としてリン酸三カリウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

20

【0068】

（トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態5）

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基として炭酸カリウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

30

【0069】

（トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態6）

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基として炭酸ナトリウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

40

【0070】

（トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態7）

50

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、塩基として炭酸セシウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

【0071】

10

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態8)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基として炭酸セシウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてナトリウム *tert*-ブトキシド、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

【0072】

20

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態9)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、塩基として炭酸カリウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

【0073】

30

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態10)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、塩基として炭酸ナトリウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

【0074】

40

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態11)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、塩基としてリン酸三カリウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-*tert*-ブチルホスフィンを用いる。

【0075】

50

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態 1 2)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基としてリン酸三カリウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-tert-ブチルホスフィンを用いる。

【0076】

10

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態 1 3)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基として炭酸カリウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-tert-ブチルホスフィンを用いる。

【0077】

20

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態 1 4)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基として炭酸ナトリウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-tert-ブチルホスフィンを用いる。

【0078】

30

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態 1 5)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、塩基として炭酸セシウムを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-tert-ブチルホスフィンを用いる。

【0079】

40

(トリアリールアミン誘導体の合成方法の実施形態 1 6)

1-アミノ-2,6-ハロゲン化ベンゼンと、ボロン酸で置換したジベンゾフラン誘導体と、を反応させ、1級アミン誘導体を生成する反応において、溶媒としてはトルエン、水、エタノール混合溶媒、触媒として酢酸パラジウム、塩基として炭酸セシウム、添加剤としてSPhosを用いる。この1級アミン誘導体に、無置換の環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基のハロゲン化物、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基のハロゲン化物と、を反応させる反応において、溶媒としてはトルエン、触媒としてビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、塩基としてノルマルブチルリチウム、添加剤としてトリ-tert-ブチルホスフィンを用いる。

【実施例】

50

【 0 0 8 0 】

(化合物の合成例)

(合成方法 1)

アルゴン雰囲気下、ハロゲン化物にボロン酸誘導体、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、炭酸カリウムを加えて、トルエン、水、エタノール(10:2:1)の混合溶媒中(ハロゲン化物の濃度が0.1 Mになるように調整)で80℃で10時間加熱撹拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、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(トルエン/ヘキサン)で精製し目的物を得た。

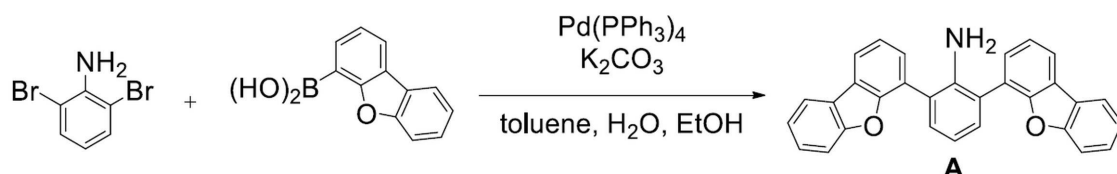
【 0 0 8 1 】

10

(化合物 A の合成)

上記合成方法 1 に従い、2,6-ジブロモアニリン(10.0 g)、ジベンゾフラン-4-ボロン酸(2 等量)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.1 mol %)、炭酸カリウム(4 等量)を用いて、化合物 A を 13.5 g(収率 80%)を得た。FAB-MS 測定により、得られた目的物の分子量は 425 であり、化学式は $C_{30}H_{19}NO_2$ と推定され、化合物 A であることが確認された。

【 化 7 】



20

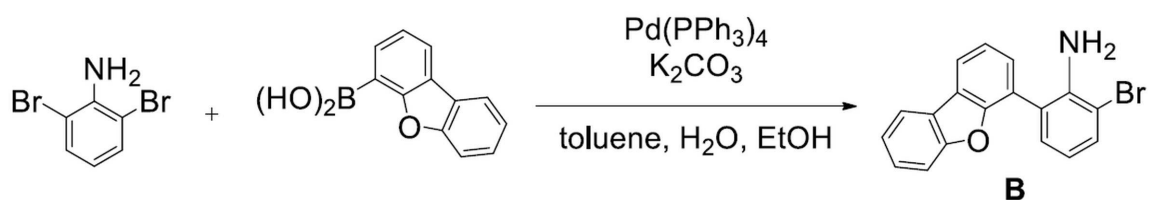
【 0 0 8 2 】

(化合物 B の合成)

上記合成方法 1 に従い、2,6-ジブロモアニリン(3.0 g)、ジベンゾフラン-4-ボロン酸(1 等量)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.05 mol %)、炭酸カリウム(2 等量)を用いて、B を 2.2 g(収率 55%)得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 337 であり、化学式は $C_{18}H_{12}BrNO$ であると推定され、目的物が化合物 B であることが確認された。

30

【 化 8 】



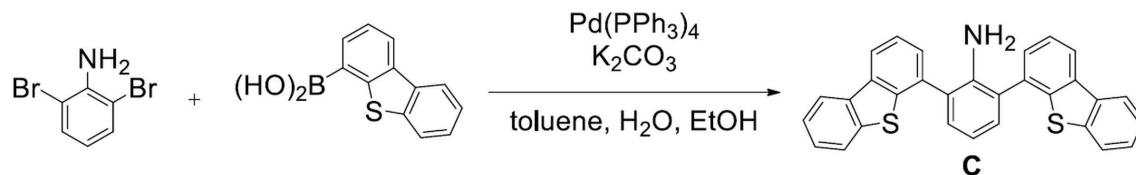
【 0 0 8 3 】

(化合物 C の合成)

40

上記合成方法 1 に従い、2,6-ジブロモアニリン(10.0 g)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸(2 等量)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.1 mol %)、炭酸カリウム(4 等量)を用いて、化合物 C を 13.5 g(収率 80%)得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 457 であり、化学式は $C_{30}H_{19}NS_2$ であると推定され、化合物 C であることが確認された。

【化 9】



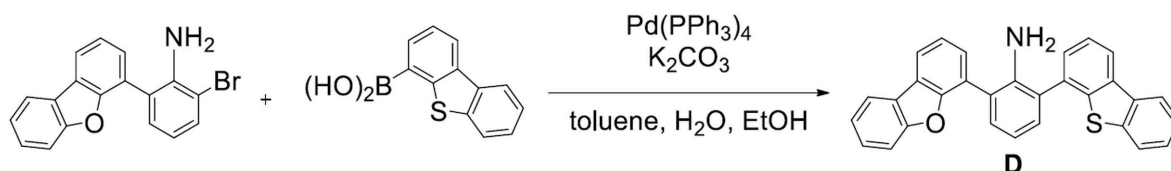
【 0 0 8 4 】

(化合物 D の合成)

上記合成方法 1 に従い、化合物 B (2 . 2 g)、ジベンゾチオフェン - 4 - ボロン酸 (1 等量)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (0 . 0 5 m o l %)、炭酸カリウム (2 等量) を用いて、化合物 D を 2 . 3 g (収率 8 3 %) 得た。F A B - M S 測定により、測定された目的物の分子量は 4 4 1 であり、化学式は $C_{30}H_{19}NO_2S$ であると推定され、化合物 D であることが確認された。

10

【化 1 0】



20

【 0 0 8 5 】

(合成方法 2)

アルゴン雰囲気下、アミン誘導体にハロゲン化物、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0)、トリ - t e r t - ブチルホスフィン、ナトリウム - t e r t - ブトキシドを加えて、トルエン溶媒中 (アミン誘導体の濃度が 0 . 1 M になるように調整) で 4 時間加熱還流した。空冷後、水を加えて有機層を分取し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、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 (トルエン / ヘキサン) で精製し目的物を得た。

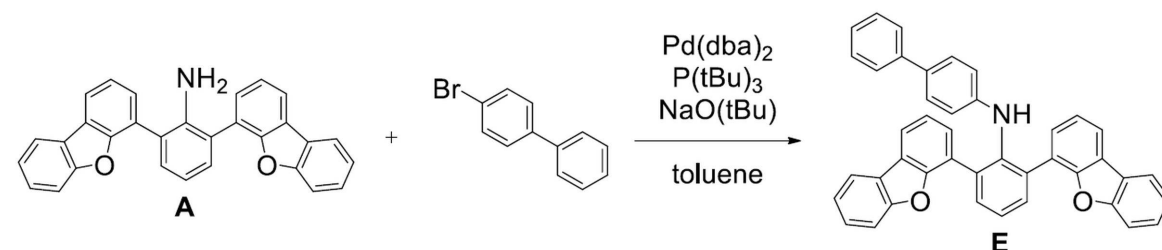
30

【 0 0 8 6 】

(化合物 E の合成)

上記合成方法 2 に従い、化合物 A (1 0 . 0 g)、4 - ブロモビフェニル (1 当量)、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (5 m o l %)、トリ - t e r t - ブチルホスフィン (2 0 m o l %)、ナトリウム t e r t - ブトキシド (1 . 5 等量) を用いて、E を 1 3 . 5 g (収率 8 0 %) 得た。F A B - M S 測定により、測定された目的物の分子量は 5 7 7 であり、化学式は $C_{42}H_{27}NO_2$ であると推定され、化合物 E であることが確認された。

【化 1 1】



40

【 0 0 8 7 】

(化合物 2 の合成)

上記合成方法 2 に従い、化合物 A (2 . 0 g)、4 - ブロモビフェニル (2 等量)、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (1 0 m o l %)、トリ - t e r t

50

- ブチルホスフィン (40 mol%)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (3 等量) を用いて、化合物 2 を 3.0 g (収率 88%) 得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 729 であり、化学式は $C_{54}H_{35}NO_2$ であると推定され、化合物 2 であることが確認された。

【0088】

(化合物 4 の合成)

上記合成方法 2 に従い、化合物 E (2.0 g)、3-プロモジベンゾフラン (1 等量)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (5 mol%)、トリ-*tert*-ブチルホスフィン (20 mol%)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (1.5 等量) を用いて、化合物 4 を 2.2 g (収率 86%) 得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 743 であり、化学式は $C_{54}H_{33}NO_3$ であると推定され、化合物 4 であることが確認された。

10

【0089】

(化合物 6 の合成)

上記合成方法 2 に従い、化合物 E (2.0 g)、1-(4-プロモフェニル)ナフタレン (1 等量)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (5 mol%)、トリ-*tert*-ブチルホスフィン (20 mol%)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (1.5 等量) を用いて、化合物 6 を 2.1 g (収率 78%) 得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 779 であり、化学式は $C_{58}H_{37}NO_2$ であると推定され、化合物 6 であることが確認された。

20

【0090】

(化合物 11 の合成)

上記合成方法 2 に従い、化合物 C (2.0 g)、4-プロモビフェニル (2 当量)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (10 mol%)、トリ-*tert*-ブチルホスフィン (40 mol%)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (3 等量) を用いて、化合物 11 を 2.8 g (収率 84%) 得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 761 であり、化学式は $C_{54}H_{35}NS_2$ であると推定され、化合物 11 であることが確認された。

【0091】

(化合物 19 の合成)

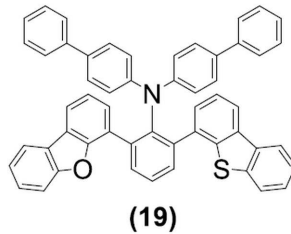
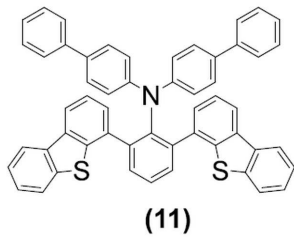
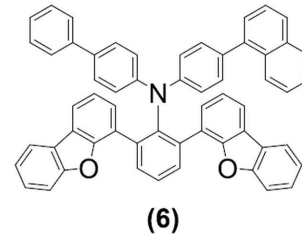
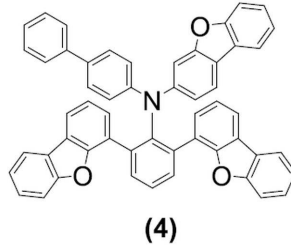
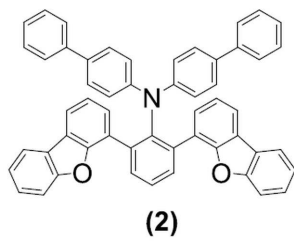
上記合成方法 2 に従い、化合物 D (2.0 g)、4-プロモビフェニル (2 等量)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (10 mol%)、トリ-*tert*-ブチルホスフィン (40 mol%)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (3 等量) を用いて、化合物 19 を 3.0 g (収率 89%) 得た。FAB-MS 測定により、測定された目的物の分子量は 745 であり、化学式は $C_{54}H_{35}NOS$ であると推定され、化合物 19 であることが確認された。

30

【0092】

上述した化合物 2、4、6、11、19 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 乃至 7 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化 1 2】



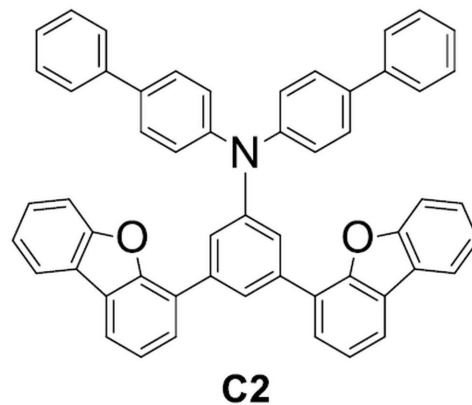
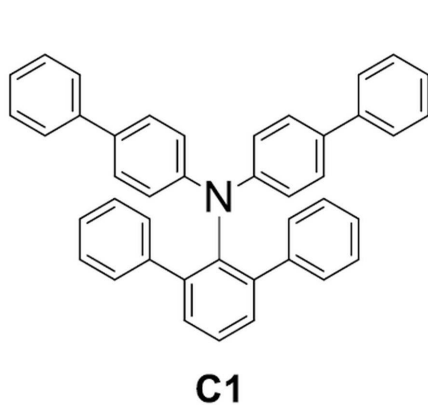
10

【 0 0 9 3】

また、比較例として、以下に示す比較例化合物 C 1 ~ C 2 を正孔輸送材料として用いて、比較例 1 乃至 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化 1 3】

20



30

【 0 0 9 4】

本実施例に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 を図 2 に示す。本実施例においては、基板 2 0 2 には透明ガラス基板を用い、1 5 0 n m の膜厚の ITO で陽極 2 0 4 を形成し、6 0 n m の膜厚の 2-TNATA で正孔注入層 2 0 6 を形成し、3 0 n m の膜厚の正孔輸送層 2 0 8 を形成し、ADN に TBP を 3 % ドープした 2 5 n m の膜厚の発光層 2 1 0 を形成し、Alq₃ で 2 5 n m の膜厚の電子輸送層 2 1 2 を形成し、LiF で 1 n m の膜厚の電子注入層 2 1 4 を形成し、Al で 1 0 0 n m の膜厚の陰極 2 1 6 を形成した。

【 0 0 9 5】

40

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 について、発光効率を評価した。尚、発光効率は電流密度が 1 0 m A / c m² における値を示す。評価結果を表 1 に示す。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光特性の評価には、浜松ホトニクス製 C 9 9 2 0 - 1 1 輝度配向特性測定装置を用いた。

【 0 0 9 6】

【表 1】

素子作成例	正孔輸送層	10mA/cm ² における発光効率
実施例 1	2	1.4
実施例 2	4	1.4
実施例 3	6	1.6
実施例 4	11	1.4
実施例 5	19	1.5
比較例 1	比較例化合物 C1	1
比較例 2	比較例化合物 C2	1.1

10

【0097】

表 1 の結果を参照すると、実施例 1 ～ 5 は、比較例 1 ～ 2 に比して高い発光効率を示した。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、トアリールアミンのアミンのオルト位がジベンゾヘテロールとなっている構造のアニリン誘導体を有機 EL 素子材料の材料として用いることにより、共役系が広がらず、エネルギーギャップが大きくなるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。他方、比較例 1 では、オルト位にアリール基とフェニル基が導入されている構造であることにより、実施例 1 ～ 5 に比して分子全体の分極が起こりづらく、実施例 1 ～ 5 に比して発光効率が低下していると考えられる。比較例 2 では、ジベンゾヘテロールがメタ位に導入されていることから、分子に分極が起こりづらく、発光効率が低下したものと考えられる。

20

【0098】

表 1 の結果から、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送材料として用いた場合、比較例の化合物に比して高効率を示すことが認められた。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、トアリールアミンのアミンのオルト位がジベンゾヘテロールとなっている構造のアニリン誘導体において、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、エネルギーギャップが大きくなるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができることが分かる。

30

【0099】

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、トアリールアミンのアミンの窒素原子に結合する 1 つのフェニル基において、窒素原子に対してオルト位にジベンゾヘテロールを 1 つずつ導入した構造のアニリン誘導体において、ジベンゾヘテロールのヘテロ原子の効果により分子に分極が起き、また、アミン周辺の骨格に大きなねじれが生じることで、共役系が広がらず、エネルギーギャップが大きくなるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。尚、本発明におけるに係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、広いエネルギーギャップを有しているため、赤色領域及び緑色領域への適用も可能である。

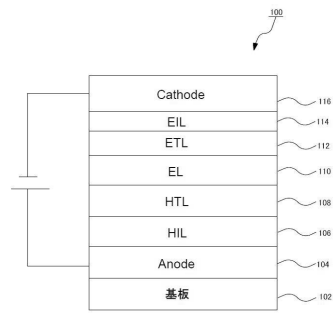
40

【符号の説明】

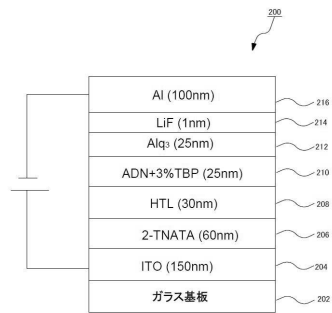
【0100】

100 有機エレクトロルミネッセンス素子、102 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、200 有機エレクトロルミネッセンス素子、202 基板、204 陽極、206 正孔注入層、208 正孔輸送層、210 発光層、212 電子輸送層、214 電子注入層、216 陰極

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 9 K	11/06 6 9 0
			C 0 7 B	61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 2 9 1 0 6 4 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 1 9 0 4 6 4 (U S , A 1)
 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 6 - 0 0 7 8 6 9 9 (K R , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 2 0 3 5 4 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 4 7 9 5 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 6 0 3 2 3 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 L 5 1 / 5 0
 C 0 7 D 3 0 7 / 9 1
 C 0 7 D 3 3 3 / 7 6
 C 0 7 D 4 0 9 / 1 0
 C 0 9 K 1 1 / 0 6
 C 0 7 B 6 1 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料，使用其的有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	JP6534853B2	公开(公告)日	2019-06-26
申请号	JP2015086493	申请日	2015-04-21
[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		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	坂本直也		
发明人	坂本 直也		
IPC分类号	H01L51/50 C07D409/10 C07D307/91 C07D333/76 C09K11/06 C07B61/00		
CPC分类号	H01L51/0061 C07D307/91 C07D333/76 C07D409/10 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07D409/10 C07D307/91 C07D333/76 C09K11/06.690 C07B61/00.300		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4C037/SA02 4C063/AA01 4C063/BB06 4C063/CC94 4C063/DD76 4C063/EE05 4H039/CA71 4H039/CD10 4H039/CD20		
其他公开文献	JP2016207795A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题]提供用于具有高发光效率的有机电致发光器件的材料和使用该材料的有机电致发光器件。根据本发明的用于有机电致发光器件的材料由以下通式(1)表示。[化学式1]在式(1)中，Ar1和Ar2各自为具有6至30个环碳原子的取代或未取代的芳基，或取代或未取代的环是具有1至30个碳原子的杂芳基，X1和X2是O，S，R1-Si-R2或NR3，R1至R3各自独立地具有10个或更少的碳原子或具有6至30个环碳原子的芳基。[选图]图1

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特 許 公 報(B2)	(11) 特許番号 特許第6534853号 (P6534853)
(45) 発行日 令和1年6月26日(2019.6.26)	(24) 登録日 令和1年6月7日(2019.6.7)	
(51) Int. Cl. H01L 51/50 (2006.01) C07D 409/10 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)	FI H05B 33/22 D H05B 33/14 A C07D 409/10 C07D 307/91 C07D 333/76	請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号 (22) 出願日 (65) 公開番号 (43) 公開日 審査請求日	特願2015-86493(P2015-86493) 平成27年4月21日(2015.4.21) 特開2016-207795(P2016-207795A) 平成28年12月8日(2016.12.8) 平成30年4月19日(2018.4.19)	(73) 特許権者 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路1 110002619 (74) 代理人 特許業務法人PORT 坂本 直也 神奈川県横浜市鶴見区貫沢町2-7 株式 会社サムスン日本研究所内 審査官 横川 美穂
(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 およびその製造方法	最終頁に続く	