

(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2015-153768

(P2015-153768A)

(43) 公開日 平成27年8月24日(2015.8.24)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50 (2006.01)
C07D 213/53 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

F 1

H05B 33/22
H05B 33/14
C07D 213/53
C09K 11/06

B
A

テーマコード (参考)

3 K 1 O 7
4 C 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2014-23517 (P2014-23517)

(22) 出願日

平成26年2月10日 (2014. 2. 10)

(出願人による申告) 平成22年度よりの、独立行政法人科学技術振興機構、地域卓越研究者戦略的結集プログラム「先端有機エレクトロニクス国際研究拠点」に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人

304036754

国立大学法人山形大学

山形県山形市小白川町1丁目4-12

(74) 代理人

100101878

弁理士 木下 茂

(72) 発明者

城戸 淳二

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

(72) 発明者

笹部 久宏

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

(72) 発明者

鎌田 喬弘

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内

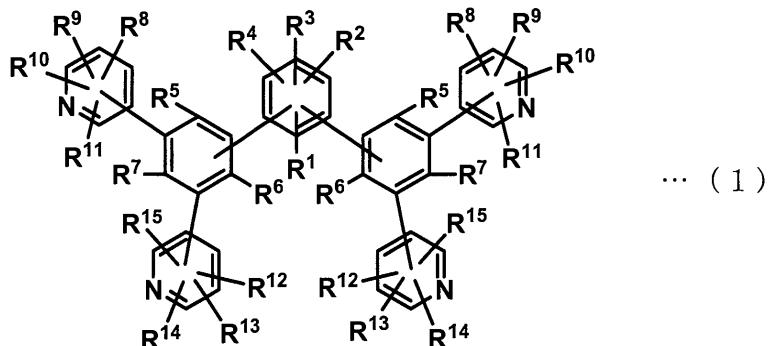
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ素置換フェニルピリジン誘導体、それよりなる電子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

(57) 【要約】

【課題】電子輸送特性を発現させつつ、高い三重項エネルギーを維持し、有機溶媒への溶解性及び電子注入性にも優れた、高効率なリン光有機EL素子に有用な新規のフッ素置換フェニルピリジン誘導体、それよりなる電子輸送材料及びそれを用いた有機EL素子を提供する。

【解決手段】有機EL素子に、下記一般式(1)で表されるフッ素置換フェニルピリジン誘導体を用いる。



(式(1)中、R¹～R¹⁵は、それぞれ独立に、水素又はフッ素である。)

【選択図】なし

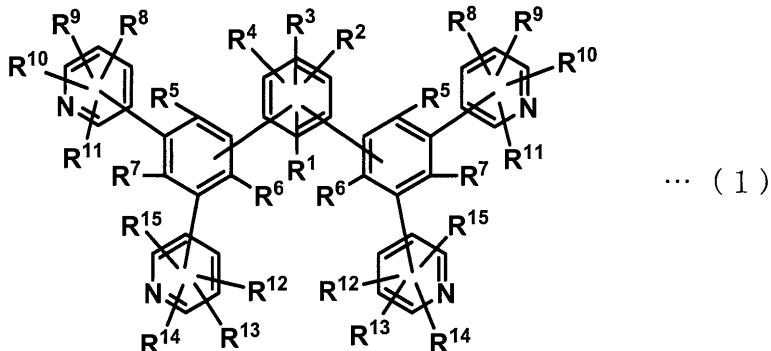
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるフッ素置換フェニルピリジン誘導体。

【化1】



(式(1)中、R¹～R¹⁵は、それぞれ独立に、水素又はフッ素である。)

【請求項 2】

請求項1記載のフッ素置換フェニルピリジン誘導体よりなることを特徴とする電子輸送材料。

【請求項 3】

請求項1記載のフッ素置換フェニルピリジン誘導体が用いられてい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。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なフッ素置換フェニルピリジン誘導体、それよりなる電子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（以下、有機EL素子と略称する）に関する。

【背景技術】

【0002】

有機ELは、一部の製品で実用化が開始されているが、大型ディスプレイや照明分野への応用には、素子のさらなる高効率化が重要課題の1つである。特に、高色純度かつ高効率な白色発光を実現する上で、青色有機EL素子の高効率化及び長寿命化が課題となっている。

30

このような課題の解決のために、従来の蛍光素子に比べて4倍の高効率化が可能なリン光有機EL素子が注目されている。

【0003】

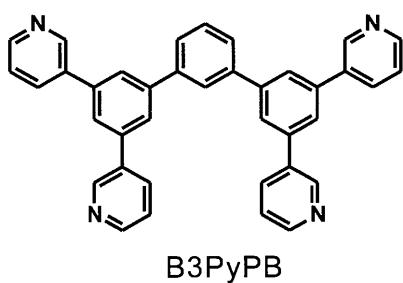
リン光有機EL素子においては、高い三重項レベルを持つ材料の開発が必須である。一方で、電子輸送材料は、高い三重項レベルを持つ材料が極めて少ないので現状である。

高い三重項レベルを持つ電子輸送材料としては、下記に示すB3PyPB等のジピリジルフェニル誘導体が知られている（例えば、特許文献1参照）。

40

【0004】

【化1】



50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第5063992号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記のようなジピリジルフェニル誘導体は、窒素の置換位置により、有機溶媒への溶解性が著しく低下し、結晶化するため、有機EL素子への応用には適さない。

10

【0007】

したがって、有機EL素子のさらなる高効率化には、高い三重項レベル、高い電子輸送性及び高い電子注入性を持ち、かつ、塗布型有機EL素子に応用可能とするために、有機溶媒への溶解性にも優れた電子輸送材料が求められている。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、電子輸送特性を発現させつつ、高い三重項エネルギーを維持し、有機溶媒への溶解性及び電子注入性にも優れた、高効率なリン光有機EL素子に有用な新規のフッ素置換フェニルピリジン誘導体、それによる電子輸送材料及びそれを用いた有機EL素子を提供することを目的とするものである。

20

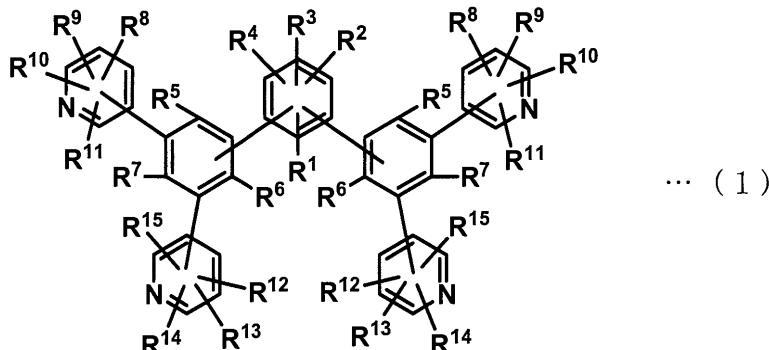
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体は、下記一般式(1)で表される。

【0010】

【化2】



【0011】

前記式(1)において、R¹～R¹⁵は、それぞれ独立に、水素又はフッ素である。

上記のような構造からなるフッ素置換フェニルピリジン誘導体は、高い三重項レベル、高い電子輸送性及び高い電子注入性を持ち、かつ、有機溶媒への溶解性にも優れている。

【0012】

また、本発明によれば、前記フッ素置換フェニルピリジン誘導体よりなる電子輸送材料が提供される。

【0013】

また、本発明によれば、前記フッ素置換フェニルピリジン誘導体が用いられていることを特徴とする有機EL素子が提供される。

本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体を用いることにより、有機EL素子の低電圧駆動及び塗布プロセスによる作製が可能となる。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る新規なフッ素置換フェニルピリジン誘導体は、高い電子輸送特性、高い三

40

50

重項エネルギーを有し、かつ、有機溶媒への溶解性及び電子注入性にも優れており、リン光有機EL素子、特に青色リン光有機EL素子の電子輸送材料として好適である。

したがって、本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体を用いることにより、有機EL素子の低電圧駆動が可能となり、また、塗布プロセスによる有機EL素子の作製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係る有機EL素子の層構造の一例を模式的に示した概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

10

以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体は、前記一般式(1)で表される化合物である。

前記式(1)において、R¹～R¹⁵は、それぞれ独立に、水素又はフッ素である。

このようなフッ素置換フェニルピリジン誘導体は、新規化合物であり、有機溶媒への溶解性及び電子注入性の向上を付与するフッ素置換芳香族炭化水素を有していることを特徴とする。すなわち、フッ素置換による有機溶媒への溶解性の向上と、電子求引基の導入による高い電子注入性の向上が図られ、電子輸送材料として好適に用いることができる。

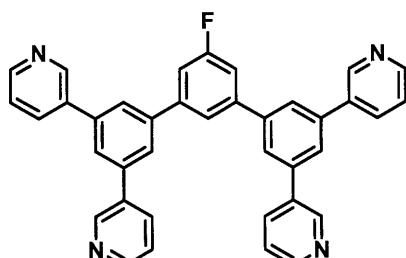
【0017】

20

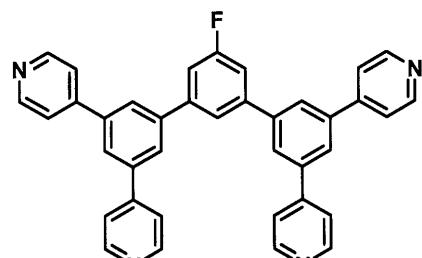
前記一般式(1)で表される化合物のうち、代表例としては、下記に示すようなフッ素置換フェニルピリジン誘導体を挙げることができる。

【0018】

【化3】



B3PyMFB



B4PyMFB

30

【0019】

上記のような本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、下記実施例に示すような方法により合成することができる。

【0020】

40

また、上記のようなフッ素置換フェニルピリジンが用いられている本発明に係る有機EL素子は、一対の電極間に少なくとも1層の有機層が積層された構造からなる。具体的な層構造としては、例えば、陽極/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、あるいはまた、図1に示すような、基板1/陽極2/ホール輸送層3/発光層4/電子輸送層5/電子注入層6/陰極7等の構造が挙げられる。

さらに、ホール注入層、ホール輸送発光層、電子輸送発光層等をも含む公知の積層構造であってもよい。

また、本発明に係る有機EL素子は、1つの発光層を含む発光ユニットが電荷発生層を介して直列式に複数段積層されてなるマルチフォトンエミッション構造の素子であってよい。

【0021】

前記有機EL素子において、本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体は、有機EL材料として前記有機層のいずれに用いられてもよく、ホール輸送材料として用いたり

50

、発光材料とともに分散して用いたりすることもできるが、特に、電子輸送材料として好適に用いることができ、リン光有機EL素子の低電圧駆動を可能とするものである。

【0022】

なお、前記有機EL素子においては、本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体以外の各層の構成材料は、特に限定されるものではなく、公知のものから適宜選択して用いることができ、低分子系又は高分子系のいずれであってもよい。

前記各層の膜厚は、各層同士の適応性や求められる全体の層厚さ等を考慮して、適宜状況に応じて定められるが、通常、5 nm ~ 5 μm の範囲内であることが好ましい。

【0023】

上記各層の形成方法は、蒸着法、スパッタリング法等などのドライプロセスでもよいが、本発明は、特に、塗布プロセスにより形成可能である点に利点を有しており、スピントコート法、インクジェット法、キャスティング法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、ナノパーティクル分散液を用いる方法等のウェットプロセスを好適に適用することができる。

【0024】

また、電極も、公知の材料及び構成でよく、特に限定されるものではない。例えば、ガラスやポリマーからなる透明基板上に透明導電性薄膜が形成されたものが用いられ、ガラス基板に陽極として酸化インジウム錫（ITO）電極が形成された、いわゆるITO基板が一般的である。一方、陰極は、Al等の仕事関数の小さい（4 eV以下）金属や合金、導電性化合物により構成される。

【実施例】

【0025】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

（フッ素置換フェニルピリジン誘導体の合成）

本発明に係るフッ素置換フェニルピリジン誘導体（BPyMFB類）の代表例としてB3PymFB及びB4PymFBの合成例を以下に示す。下記前駆体を合成後、ピリジンボロン酸エステルとの反応により、B3PymFB及びB4PymFBを合成した。さらに、合成したBPyMFB類を昇華精製装置にて昇華精製した。なお、各工程における目的物の同定は、¹H-NMR、EI-MSにて行った。

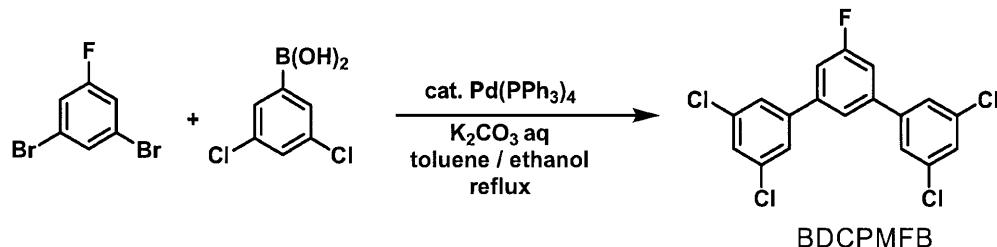
【0026】

（合成例1）B3PymFBの合成

（1-1）前駆体BDCPMFBの合成

【0027】

【化4】



【0028】

四つ口フラスコに、1,3-ジプロモ-5-フルオロベンゼン1.83 g (7.2 mmol)、DCPB 2.78 g (14.6 mmol)、K₂CO₃ 8.3 g (60.1 mmol)の2 M水溶液、トルエン40 ml、エタノール20 mlを入れ、1時間窒素バーピングした後、Pd(PPh₃)₄ 0.50 g (0.43 mmol)を加え、窒素気流下、攪拌しながら、22時間還流した。

薄層クロマトグラフィー（TLC）にて原料の消費を確認した後、反応混合物を室温に

10

20

30

40

50

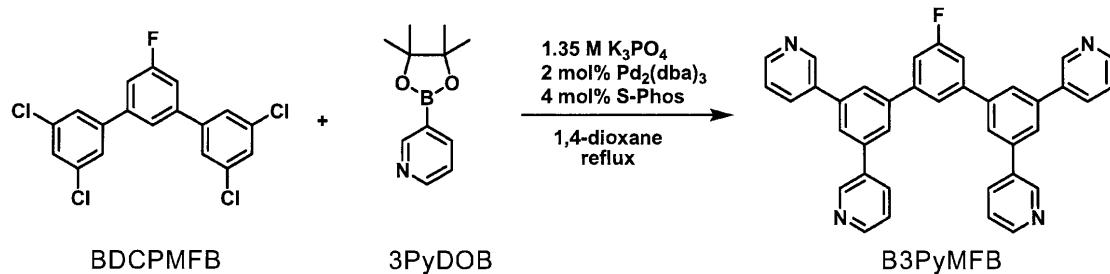
戻し、イオン交換水を少量加えて20分間攪拌し、析出した塩を溶解させた。反応混合物をろ過し、水、メタノールで洗浄した。ろ液は、有機層をトルエンで抽出、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液を濃縮し、褐色粘体を得た。得られたろ物とろ液を濃縮したものを、それぞれ、トルエン100mlに溶解させ、シリカゲルを通じて吸引ろ過し、トルエン100mlで洗浄した。得られた溶液をそれぞれ濃縮し、メタノールで洗浄して黄白色の固体2.09g(収率75%)を得た。

【0029】

(1-2) B3PyMFBの合成

【0030】

【化5】



【0031】

四つ口フラスコに、BDCPMFB 1.33g(3.44mmol)、3PyDOB 3.54g(17.2mmol)、K₃PO₄ 4.87g(22.9mmol)の1.35M水溶液、1,4-ジオキサン43mlを加え、1時間窒素バーピングした後、Pd₂(dba)₃ 0.064g(0.07mmol)、S-Phos 0.059g(0.143mmol)を加え、窒素気流下、攪拌しながら、23時間還流した。

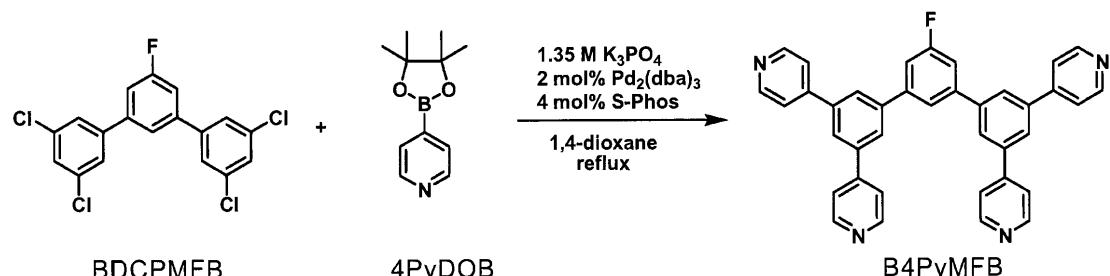
TLCにて原料の消費を確認した後、反応混合物を室温に戻し、イオン交換水を少量加えて20分間攪拌し、析出した塩を溶解させた。その後、沈殿した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、灰色固体を得た。ろ液は、有機層をクロロホルムで抽出、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ別、濃縮し、褐色粘体を得た。先にろ別して得られた灰色固体を、クロロホルム150mlに還流下で溶解させた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル：500cc、展開溶媒：クロロホルム/メタノール=200/1(1.0L) 100/1(3.0L) 100/5(2.0L))にて精製し、白色固体1.64g(収率86%)を得た。

【0032】

(合成例2) B4PyMFBの合成

【0033】

【化6】



【0034】

四つ口フラスコに、BDCPMFB 1.0g(2.59mmol)、4PyDOB 2.66g(13.0mmol)、K₃PO₄ 3.73g(17.6mmol)の1.35M水溶液、1,4-ジオキサン32mlを入れ、1時間窒素バーピングした後、Pd₂(dba)₃ 0.049g(0.053mmol)、S-Phos 0.044g(0.108mmol)を加え、窒素気流下、攪拌しながら、23時間還流した。

10

20

30

40

50

m o l) を加え、窒素気流下、攪拌しながら、61時間還流した。

TLCにて原料の消費を確認した後、反応混合物を室温に戻し、イオン交換水を少量加えて20分間攪拌し、析出した塩を溶解させた。その後、沈殿した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、灰色固体を得た。ろ液は、有機層をクロロホルムで抽出、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ別、濃縮し、褐色粘体を得た。先にろ別して得られた灰色固体をクロロホルム/メタノール(100/5)混合溶媒1.0Lに還流下で溶解させた後、溶け残りをろ別した。溶け残りを、再度クロロホルム/メタノール(100/5)混合溶媒1.0Lに還流下で溶解させ、溶け残りをろ別した。この操作を行った。溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:600cc、展開溶媒:クロロホルム/メタノール=100/5(2.0L) 10/1(2.0L))にて精製し、白色固体0.385g(収率27%)を得た。
10

【0035】

上記により合成したB3PyMFB類について、以下に示すような各種特性評価を行った。なお、比較のため、B3PyPBについても同様の評価を行った。

【0036】

(熱特性評価)

TGAにより熱分解温度(5%重量減) T_{d5} を測定した。また、DSCにより融点 T_m を測定した。

【0037】

(光学特性評価)

PYS(光電子収量分光)測定装置を用いて、イオン化ポテンシャル I_p (HOMO)を測定した。また、紫外-可視光吸収スペクトルの吸収端から光学エネルギーギャップ E_g を見積もり、イオン化ポテンシャル I_p との差から電子親和力 E_a (LUMO)を算出した。
20

【0038】

これらの熱的特性及び光学特性の評価結果を表1にまとめて示す。

【0039】

【表1】

	熱的特性 (°C)		光学特性 (eV)		
	T_{d5}	T_m	I_p	E_a	E_g
B3PyMFB	445	312	6.67	2.63	4.04
B4PyMFB	444	362	6.88	2.84	4.04
B3PyPB	436	264	6.67	2.62	4.05

【0040】

表1に示した結果から分かるように、BPyMFBは、融点がB3PyPBよりも50~100ほど高く、耐熱性に優れていることが認められた。
30

また、B3PyMFBは、HOMO、LUMOがB3PyPBとほぼ同等であった。これに対して、B4PyMFBは、B3PyMFBやB3PyPBに比べて、HOMO、LUMOともに深くなつた。
40

【0041】

(有機EL素子の作製及び特性評価)

電子輸送層(ETL)に、B3PyPB、B3PyMFB又はB3PyPB:B4PyMFB 50wt%を用いて、図1に示すような構造の有機EL素子を作製した。具体的な素子の層構成は、ITO/TAPC(40nm)/TCTA:FIrpic11wt%(10nm)/ETL(50nm)/LiF(0.5nm)/Alである。

なお、B4PyMFBは、結晶性が強く、金属の蒸着熱で結晶化してしまうため、B3

10

20

30

40

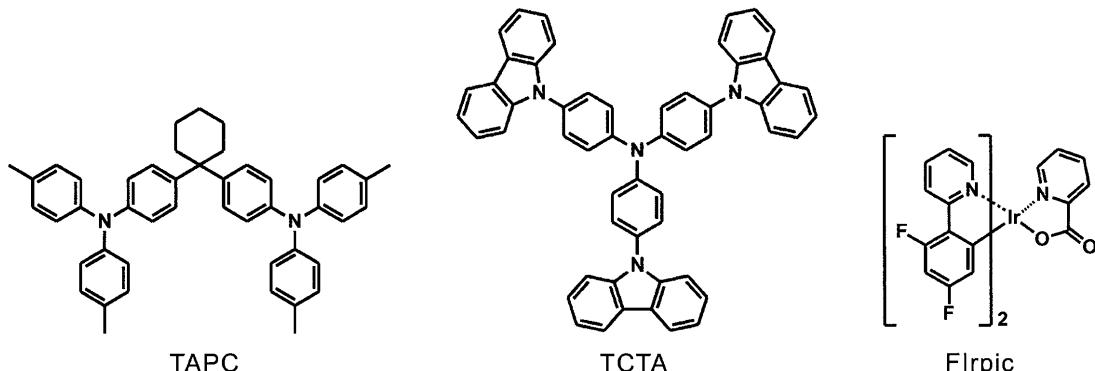
50

PyPBに分散させて使用した。

前記素子に用いたTAPC、TCTA及びFlrpicの化学式を下記に示す。

【0042】

【化7】



【0043】

上記において作製した各素子は、いずれも、良好な青色リン光発光が認められた。

また、各素子について、発光輝度 $1\text{cd}/\text{m}^2$ 、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 、 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ のときの駆動電圧、電力効率及び外部量子効率の測定を行った。

これらの測定結果を表2にまとめて示す。

【0044】

【表2】

ETL	$1\text{cd}/\text{m}^2$	$100\text{cd}/\text{m}^2$			
	駆動電圧 (V)	駆動電圧 (V)	電力効率 (lm/W)	電流効率 (cd/A)	外部量子 効率 (%)
B3PyMFB	2.69	3.11	30.25	29.89	14.05
B4PyMFB:B3PyPB	2.63	3.26	24.20	25.12	12.12
B3PyPB	2.71	3.14	36.47	36.33	17.28

【0045】

表2に示した結果から分かるように、電子輸送層にB3PyMFBを用いた場合、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ での駆動電圧はB3PyPBの場合と同等であった。

また、B4PyMFB:B3PyPBを用いた場合、 $1\text{cd}/\text{m}^2$ での駆動電圧（開始電圧）は、B3PyPB又はB3PyMFBを用いた場合よりも低かった。これは、LUMOの深いB4PyMFBのドープにより電子注入性が向上したためと考えられる。しかしながら、B4PyMFBとB3PyPBのLUMOに差があるため、B4PyMFBがキャリアトラップとして働き、輸送性が下がるため、高電流密度（ $100\text{cd}/\text{m}^2$ ）下では、駆動電圧が高電圧化したものと考えられる。

【0046】

上記評価結果から、本実施例において合成したBPyMFB類は、耐熱性に優れ、電子輸送材料として用いることにより、青色リン光材料を効率よく発光させることができ、低電圧駆動可能な有機EL素子を提供し得ると言える。

【符号の説明】

【0047】

1 基板

2 陽極

10

20

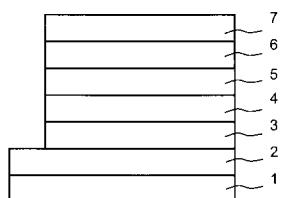
30

40

50

- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 陰極

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC07 CC09 CC21 DD74 DD78
4C055 AA01 BA01 CA02 CA08 CA25 DA01 EA03 GA10

专利名称(译)	氟取代的苯基吡啶衍生物，其电子传输材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2015153768A	公开(公告)日	2015-08-24
申请号	JP2014023517	申请日	2014-02-10
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人山形大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人山形大学		
[标]发明人	城戸 淳二 笹部 久宏 鎌田 嵩弘		
发明人	城戸 淳二 笹部 久宏 鎌田 嵩弘		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/53 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C07D213/53.CSP C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/CC21 3K107/DD74 3K107/DD78 4C055/AA01 4C055/BA01 4C055/CA02 4C055/CA08 4C055/CA25 4C055/DA01 4C055/EA03 4C055/GA10		
代理人(译)	木下茂		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于高效磷光有机EL器件的新颖的氟取代的苯基，其显示出高的电子传输性质，保持高的三线态能量，并且在有机溶剂中具有优异的溶解性和电子注入性质。提供一种吡啶衍生物，包括其的电子传输材料以及使用其的有机EL器件。由以下通式(1)表示的氟取代的苯基吡啶衍生物用于有机EL器件。(式(1)中，R1～R15分别独立地为氢或氟。)[选择图]无

(21)出願番号	特願2014-23517(P2014-23517)	(71)出願人	304036754
(22)出願日	平成26年2月10日(2014.2.10)	国立大学法人山形大学	
		山形県山形市小白川町1丁目4-12	
(出願人による申告) 平成22年度より、独立行政法人科学技術振興機構、地域卓越研究者戦略的結集プログラム「先端有機エレクトロニクス国際研究拠点」に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74)代理人	100101878
		弁理士	木下 茂
		(72)発明者	城戸 淳二
			山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
		(72)発明者	笹部 久宏
			山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学理工学研究科内
		(72)発明者	鎌田 嵩弘
			山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内
最終頁に続く			