

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6452102号  
(P6452102)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019.1.16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>C07F</b>	<b>7/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F	7/10 C S P C
<b>H01L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/22 D
<b>C09K</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/14 B
			C09K	11/06 6 9 0

請求項の数 3 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2013-247741 (P2013-247741)	(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
(22) 出願日	平成25年11月29日(2013.11.29)	(74) 代理人	110002619 特許業務法人PORT
(65) 公開番号	特開2014-131983 (P2014-131983A)	(72) 発明者	上野 雅嗣 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
(43) 公開日	平成26年7月17日(2014.7.17)	(72) 発明者	官田 康生 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
審査請求日	平成28年11月25日(2016.11.25)	審査官	石井 徹
(31) 優先権主張番号	特願2012-266773 (P2012-266773)		
(32) 優先日	平成24年12月5日(2012.12.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

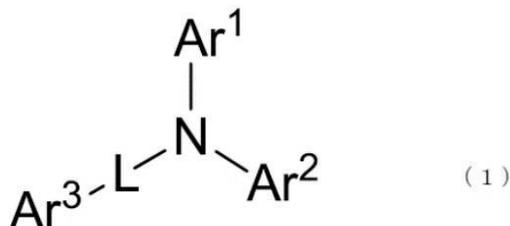
(54) 【発明の名称】 アミン誘導体、有機発光材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一般式(1)で表されるモノアミン誘導体。

【化1】



〔前記一般式(1)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のナフチル基、置換若しくは無置換のフェナントリル基、置換若しくは無置換のピフェニル基、置換若しくは無置換のターフェニル基、置換若しくは無置換のフルオレニル基、置換若しくは無置換のピレニル基、置換若しくは無置換のベンゾチアゾリル基、置換若しくは無置換のチオフェニル基、置換若しくは無置換のチエノチオフェニル基、置換若しくは無置換のチエノチエノチオフェニル基、置換若しくは無置換のベンゾチオフェニル基、置換若しくは無置換のジベンゾチオフェニル基、置換若しくは無置換のジベンゾフリル基、置換若しくは無置換のフェノキサジル基、置換若しくは無置

換のフェノチアジル基、置換若しくは無置換のピリジル基、置換若しくは無置換のピリミジル基、置換若しくは無置換のトリアジル基、置換若しくは無置換のキノリニル基、及び置換若しくは無置換のキノキサリル基からなる群から選択され、前記  $Ar^1$  及び/又は前記  $Ar^2$  が置換される場合、前記  $Ar^1$  及び/又は前記  $Ar^2$  に置換する置換基は、シリル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ジベンゾフリル基及びジベンゾチオフェニル基からなる群から独立的に選択され、前記  $Ar^1$  及び前記  $Ar^2$  のうち少なくとも1つは置換若しくは無置換のシリル基で置換され、 $Ar^3$  は置換若しくは無置換のフルオレニル基であり、前記フルオレニル基が置換される場合、前記フルオレニル基の置換基は、炭素数1以上10以下の置換若しくは無置換のアルキル基、及び環形成炭素数6以上18以下の置換若しくは無置換のアリール基からなる群から独立的に選択され、 $L$  は、置換若しくは無置換のフェニレン基であり、前記フルオレニル基は、2位の位置で、窒素原子に対してパラ位で前記  $L$  と結合する。]

10

【請求項2】

請求項1に記載のモノアミン誘導体を発光層中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

請求項1に記載のモノアミン誘導体を発光層と陽極との間の積層膜中のうち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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、有機発光材料、特に、正孔輸送材料等の有機発光材料として好適に使用される新規なアミン誘導体と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、発光材料を表示部の発光素子に用いた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。有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、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。

30

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）は、近年、発光層と前記発光層にキャリア（正孔、電子）を輸送する層など、特性の異なる複数の層で構成されたものが提案されている。

【0004】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光特性の向上及び長寿命化のために、正孔輸送層は、優れた正孔輸送能力とキャリア耐性が要求される。このような観点から、種々の正孔輸送材料が提案されている。

40

【0005】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、カルバゾール誘導体、芳香族アミン系化合物等の様々な化合物が知られており、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、カルバゾール誘導体が正孔輸送材料又は正孔注入材料として提案されており（特許文献1）、縮合環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2、3、4）。また、フルオレニル基を有するアミン化合物が正孔輸送材料又は正孔注入材料として提案されている（特許文献5）。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寿命を有しているとは言い難く、現在では一層、高効率で低電圧駆動が可能であり、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。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】米国特許出願公開第2007/0231503号明細書

【特許文献2】特開2009-194042号公報

【特許文献3】特開2010-195708号公報

【特許文献4】国際公開第2012/091471号

【特許文献5】国際公開第2010/110553号

## 【0007】

前記したように、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、有機発光材料には長寿命化が求められている。しかしながら、これまで提案されている化合物を正孔注入層又は正孔輸送層に用いた素子は、電子耐性が十分で無かったため、素子寿命の向上が求められていた。

10

## 【0008】

有機エレクトロルミネッセンス素子の素子寿命の前記問題点は、発光層と正孔輸送層との界面近傍での正孔と電子とが再結合して発光する際、再結合できなかつた電子が正孔輸送層に侵入して電子が正孔輸送材料に損傷を与え、素子を劣化させることに起因している。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

20

## 【0009】

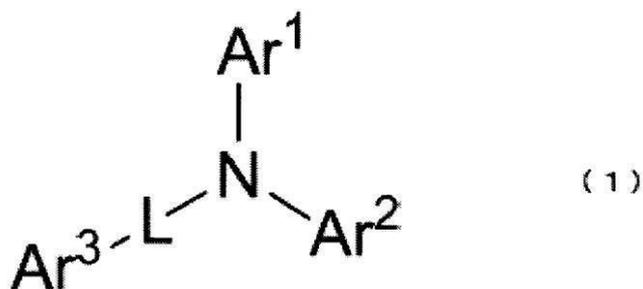
本発明は、上述の課題を鑑み、正孔輸送層に侵入した電子が原因となる素子の劣化機構を抑制することによって、素子寿命が向上された有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現する有機発光材料を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明の一実施形態によるアミン誘導体は、以下の一般式(1)で表される。

## 【化1】



30

一般式(1)中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ のうち少なくとも1つは置換若しくは無置換のシリル基で置換されている。Lは、単結合、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。

40

## 【0011】

本発明の一実施形態によると、アミン誘導体は、一般式(1)における $\text{Ar}^1$ が強電子耐性を示すシリル基で置換されたアリール基であるため、電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上及び長寿命化を実現することができる。

## 【0012】

本発明の一実施形態による前記アミン誘導体は、一般式(1)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は

50

それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ のうち少なくとも1つは置換若しくは無置換のシリル基で置換されており、 $Ar^3$ は置換若しくは無置換のフルオレニル基であり、Lは、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基であってもよい。

**【0013】**

本発明の一実施形態によるアミン誘導体は、連結基であるLを介してフルオレニル基をアミン部位に結合することにより、電子の共役系が広がり、正孔輸送性及び分子の安定性が向上する。また、フルオレニル基を導入することにより、連結基Lである置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基が平面化することにより、アミン誘導体の正孔輸送性が向上する。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上及び長寿命化を実現することができる。

10

**【0014】**

本発明の一実施形態による有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記アミン誘導体を発光層中に含む。

**【0015】**

本発明の一実施形態によると、発光効率の向上及び長寿命化が実現された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よる有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記アミン誘導体を発光層と陽極との間の積層膜中のうちの一つの膜中に含む。

20

**【0017】**

本発明の一実施形態によると、発光効率の向上及び長寿命化が実現された有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

**【発明の効果】****【0018】**

本発明によれば、発光効率が向上され、素子寿命が向上された有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現可能にする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

30

**【0019】**

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構造の一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機エレクトロルミネッセンス材料を使用して作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の概略図である。

**【発明を実施するための形態】****【0020】**

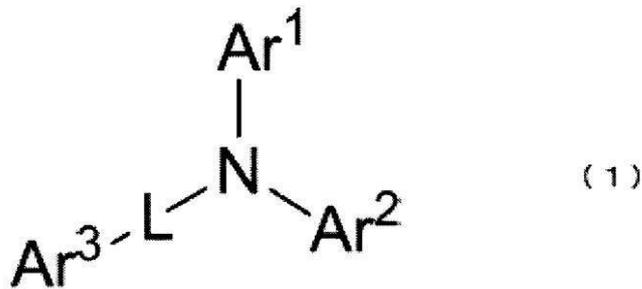
本願発明者は、上述の課題を検討した結果、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送層の材料として、シリル基を有するアミン誘導体を用いることに想到し、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を達成できることを確認した。以下、本願発明者が想到したシリル基を有するアミン誘導体について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

40

**【0021】**

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料は、以下の一般式(1)で表されるシリル基を有するアミン誘導体である。

## 【化2】



10

一般式(1)中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、前記 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ のうち少なくとも1つは置換若しくは無置換のシリル基で置換されていることを特徴とする。Lは、単結合、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。

## 【0022】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ の「置換若しくは無置換のアリール基」又は「置換若しくは無置換のヘテロアリール基」のアリール基及びヘテロ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、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ピフェニレン基、ピレニル基、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、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、キノキサリル基が挙げられ、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ のアリール基又はヘテロアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-フェニルカルバゾリル基が好ましく、特に、フェニル基、ピフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-フェニルカルバゾリル基が好ましい。ここで、上述したように、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ のアリール基及びヘテロアリール基のうち、少なくとも1つはシリル基で置換されている。また、シリル基は、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ の少なくとも1つに1つずつ置換されることが好ましく、特に、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ の少なくとも1つに1つずつ置換されることがさらに好ましい。

20

30

## 【0023】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ のうち、少なくとも1つが置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることが好ましく、さらに好ましくは、置換若しくは無置換のカルバゾリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基などのジベンゾヘテロール基である。限定されるわけではないが、 $\text{Ar}^3$ が置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることが好ましく、 $\text{Ar}^3$ がジベンゾヘテロール基であることが特に好ましい。 $\text{Ar}^3$ が置換もしくは無置換のヘテロアリール基であるとき、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は置換若しくは無置換のアリール基であることが好ましく、特に好ましくは、 $\text{Ar}^3$ がジベンゾヘテロール基であり、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は、環形成炭素数6~18のアリール基である。

40

## 【0024】

Lの「置換若しくは無置換のアリーレン基」又は「置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基」としては、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、及び $\text{Ar}^3$ で挙げられた「置換若しくは無置換のアリール基」又は「置換若しくは無置換のヘテロアリール基」のアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。Lの「置換若しくは無置換のアリーレン基」又は「置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基」のアリーレン基及びヘテロアリーレン基として

50

は、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニリレン基、チエノチオフェニレン基、及びピリジレン基が好ましい。特に環形成炭素数6～14のアリーレン基が好ましく、フェニレン基及びピフェニリレン基がより好ましい。また、Lが「単結合」であるということは、本発明の構造式(1)で表されるシリル基を有するアミン誘導体において、アミン部位の窒素原子(N)とAr<sup>3</sup>とが直接結合している状態を表す。

【0025】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>のアリール基又はヘテロアリール基に置換される置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基の例示される具体例は、上記のAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>のアリール基及びヘテロアリール基と同じである。

10

【0026】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>のアリール基又はヘテロアリール基に置換される置換基のアルキル基は特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を例示することができる。

【0027】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>のアリール基又はヘテロアリール基の置換基のアルコキシ基は特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基等を例示することができる。

20

【0028】

Lのアリーレン基又はヘテロアリーレン基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。例示される具体例は、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>のアリール基又はヘテロアリール基に置換される置換基として述べたアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基と同じである。

【0029】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>の少なくとも1つに置換されるシリル基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。例示される具体例は、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>のアリール基又はヘテロアリール基に置換される置換基として述べたアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基と同じであり、アルキル基及びアリール基が好ましく、特に、メチル基及びフェニル基が好ましい。また、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、及びAr<sup>3</sup>の少なくとも1つに置換されるシリル基は、該シリル基に置換されるアルキル基の炭素数がそれぞれ1以上6以下のトリアルキルシリル基又は該シリル基に置換されるアリール基の環形成炭素数がそれぞれ6以上18以下のトリアルアリールシリル基であることが好ましい。

30

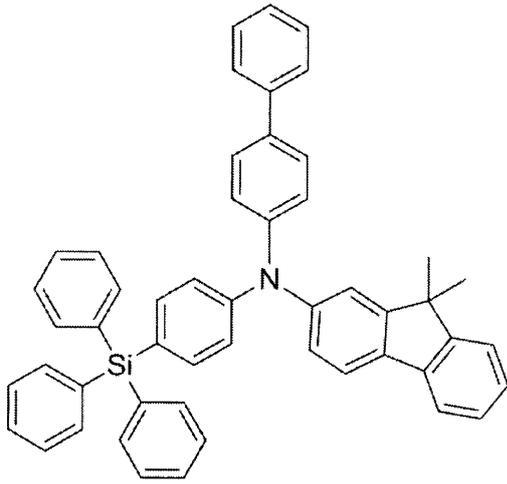
【0030】

式(1)で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体としては、以下に例示する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

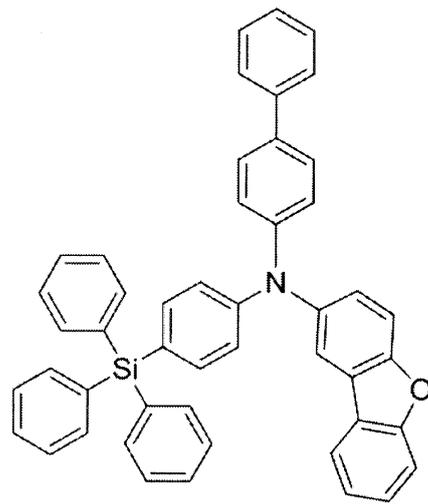
40

【0031】

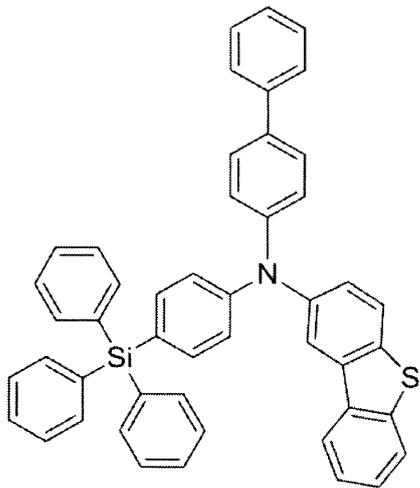
【化 3】



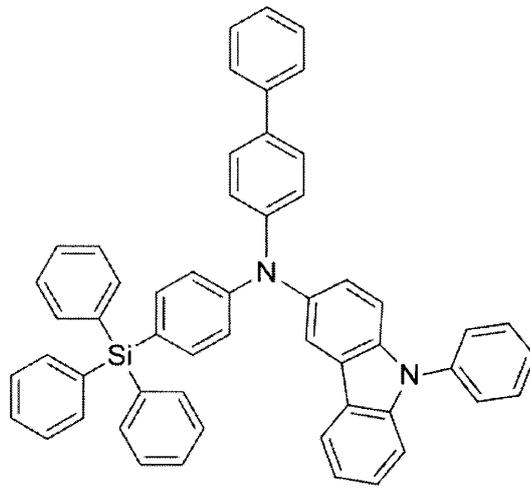
No. 1



No. 2



No. 3



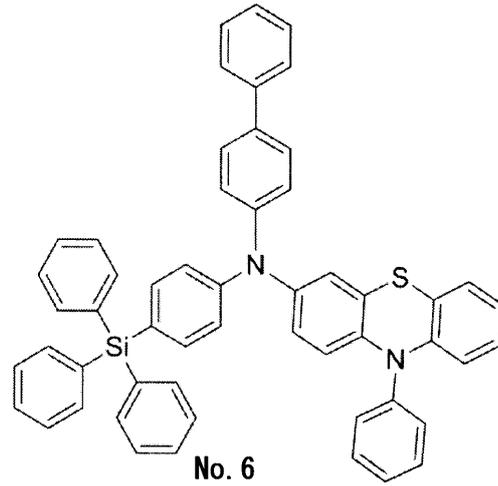
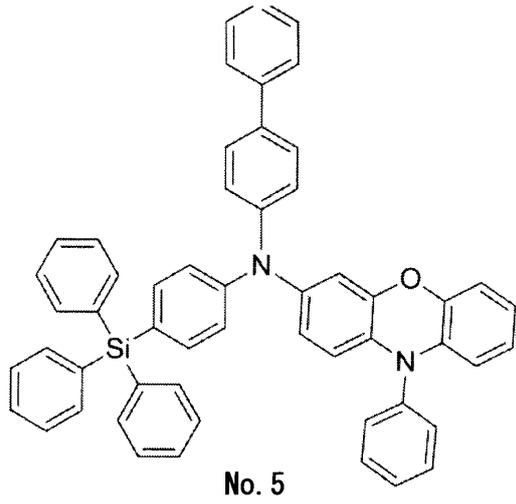
No. 4

10

20

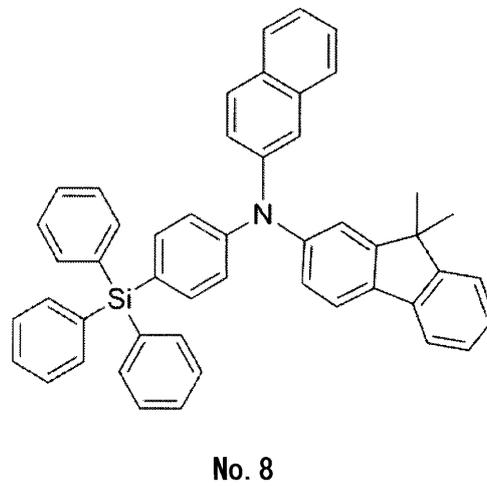
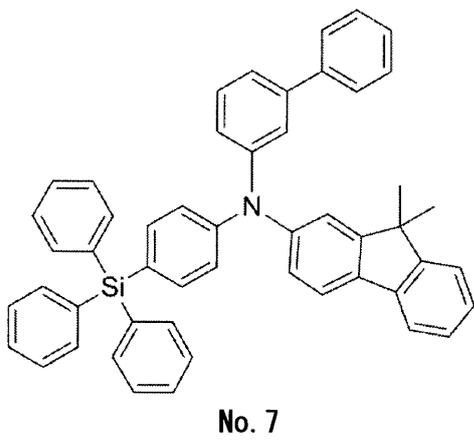
30

【化 4】



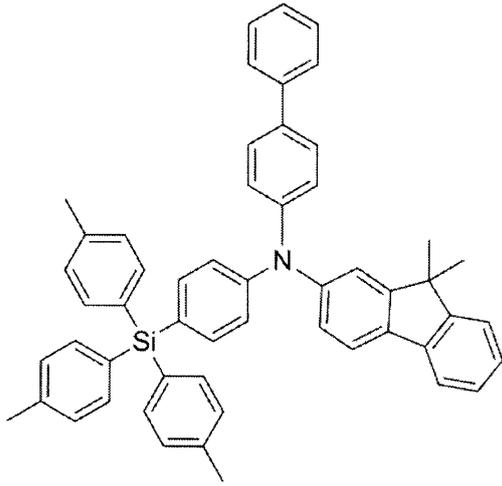
10

20

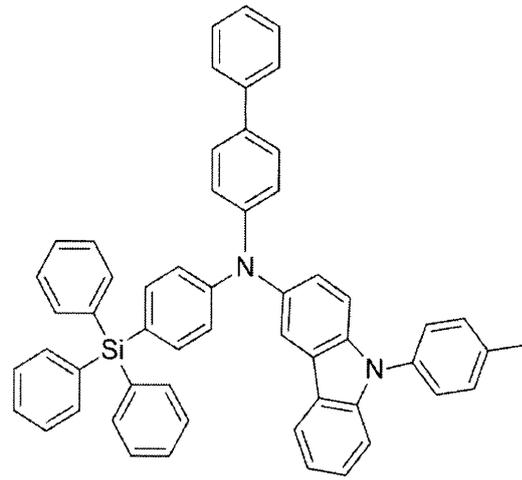


30

【化5】

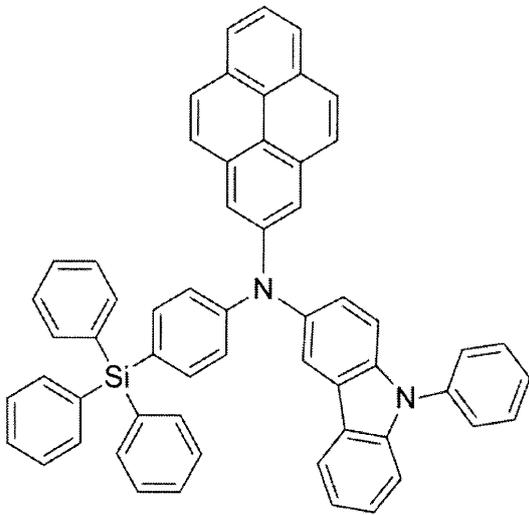


No. 9

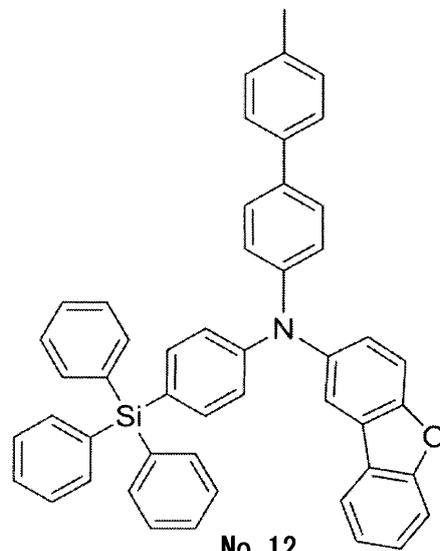


No. 10

10



No. 11

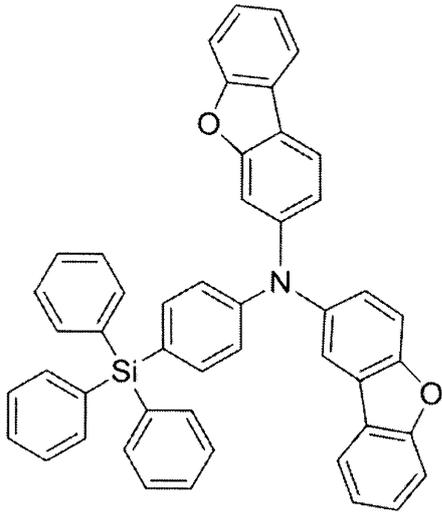


No. 12

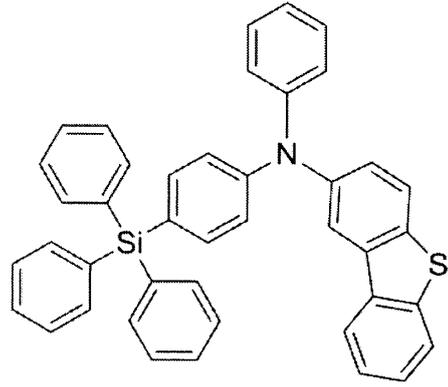
20

30

【化 6】

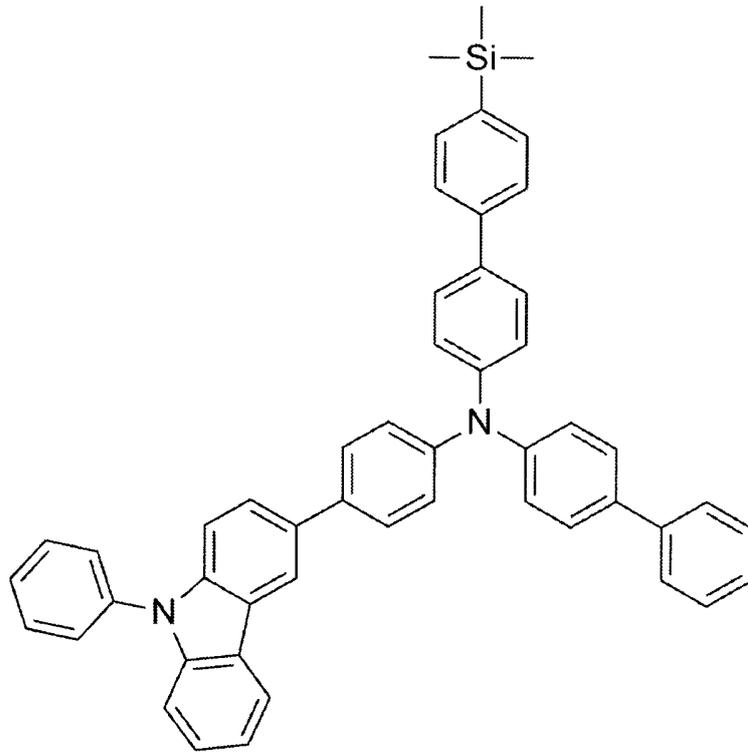


No. 13



No. 14

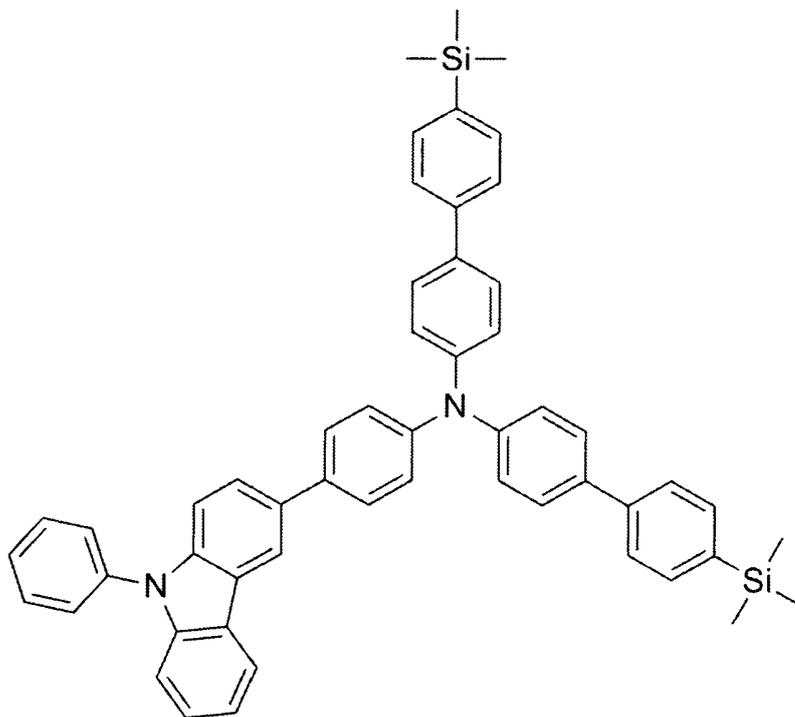
【化7】



10

20

No. 15

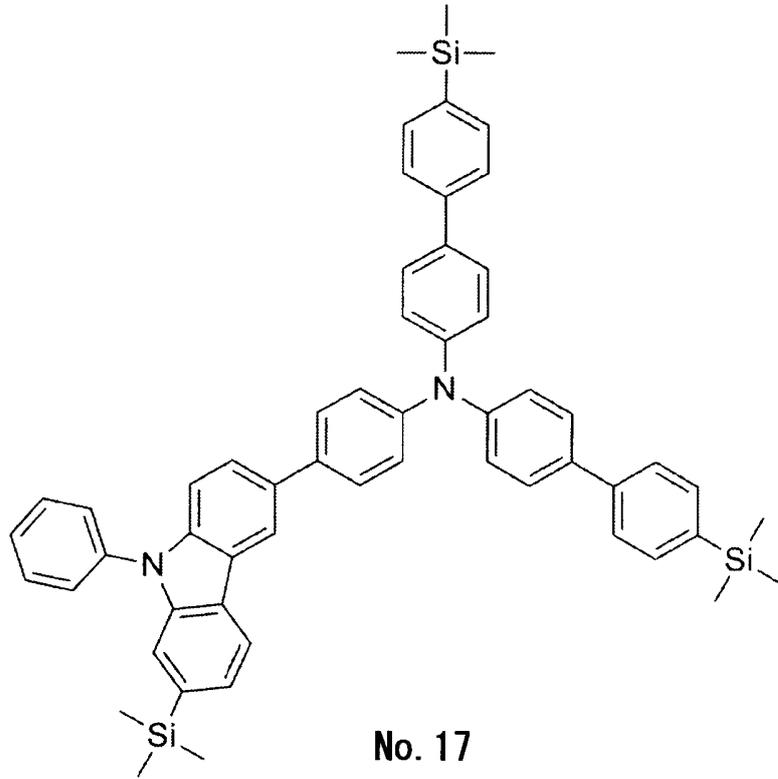


30

40

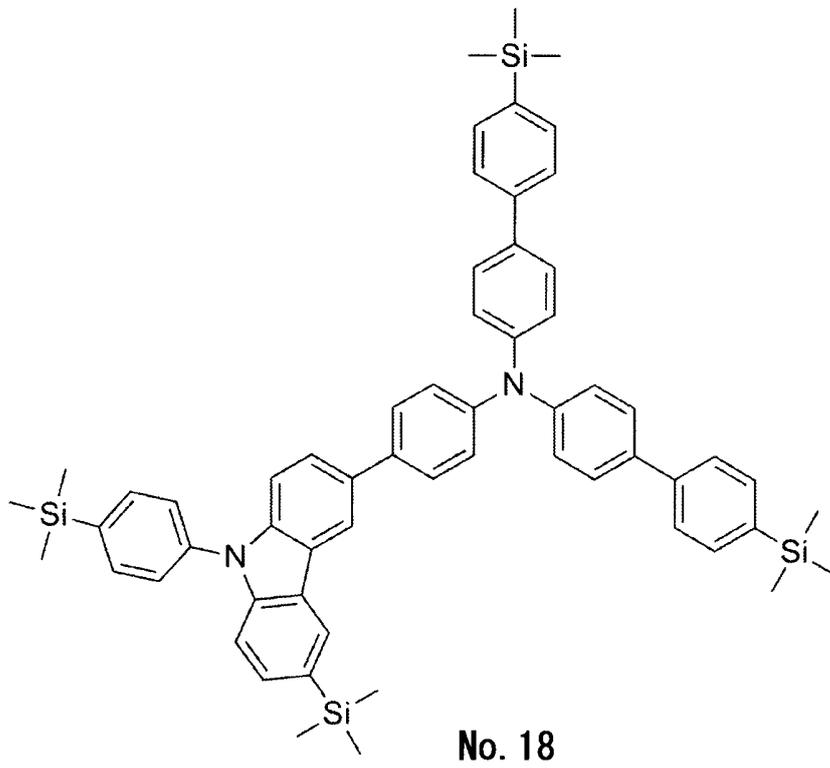
No. 16

【化 8】



10

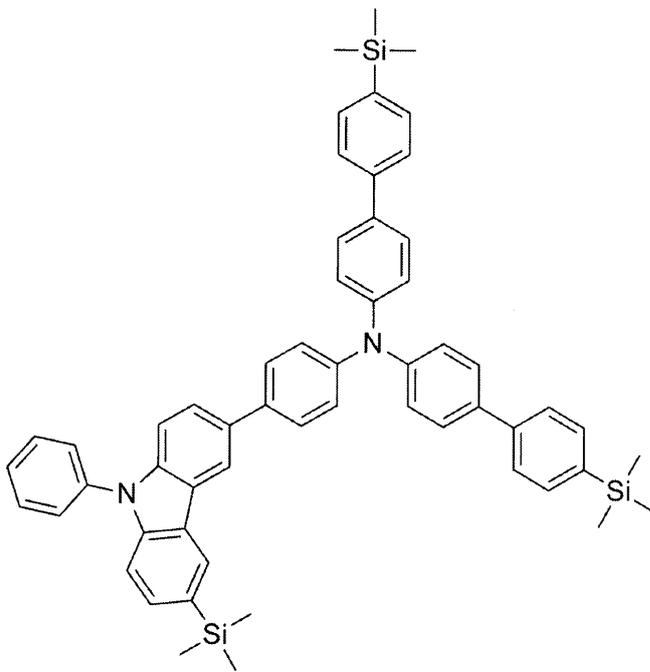
20



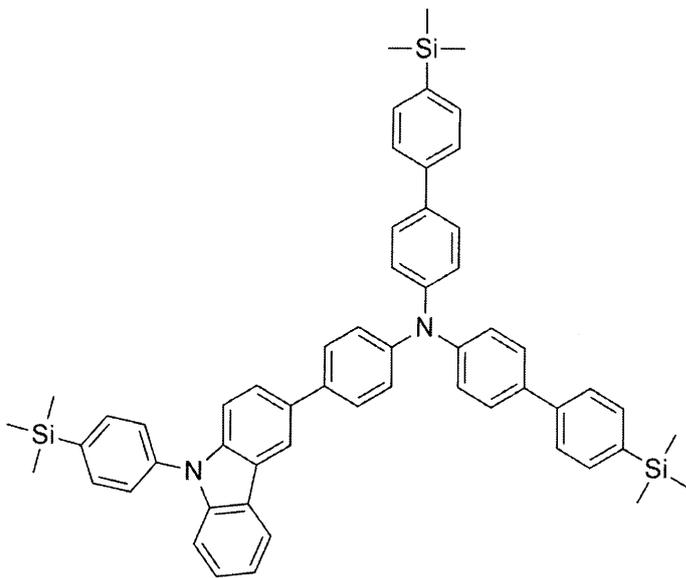
30

40

【化9】



No. 19



No. 20

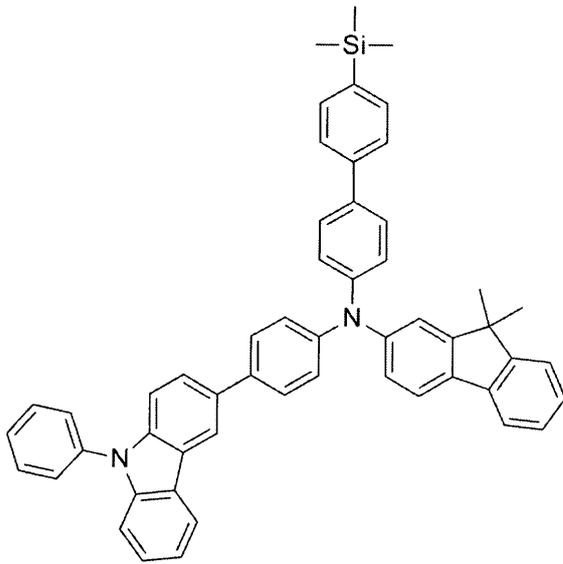
10

20

30

40

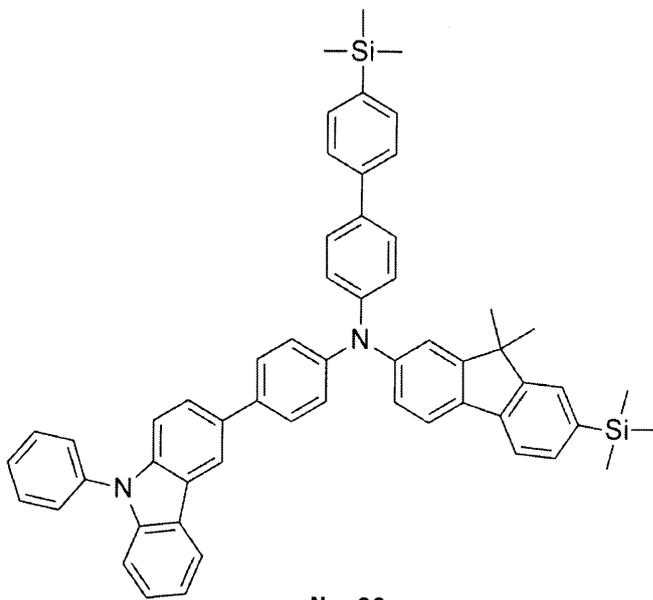
【化 1 0】



No. 21

10

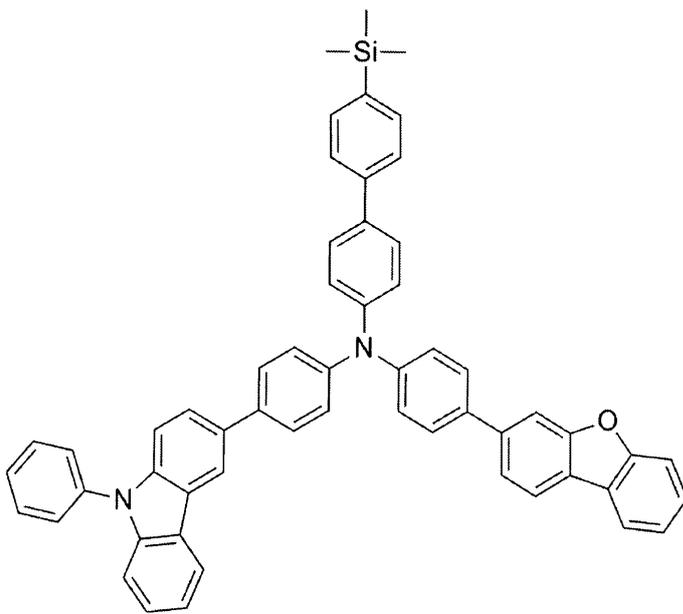
20



No. 22

30

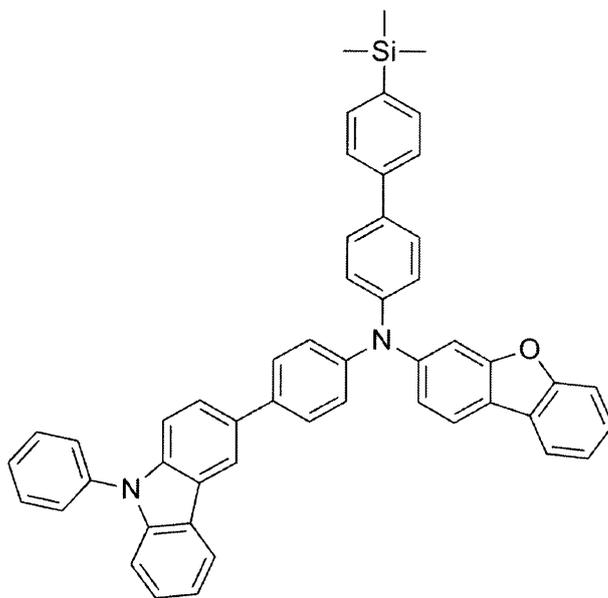
【化 1 1】



No. 23

10

20

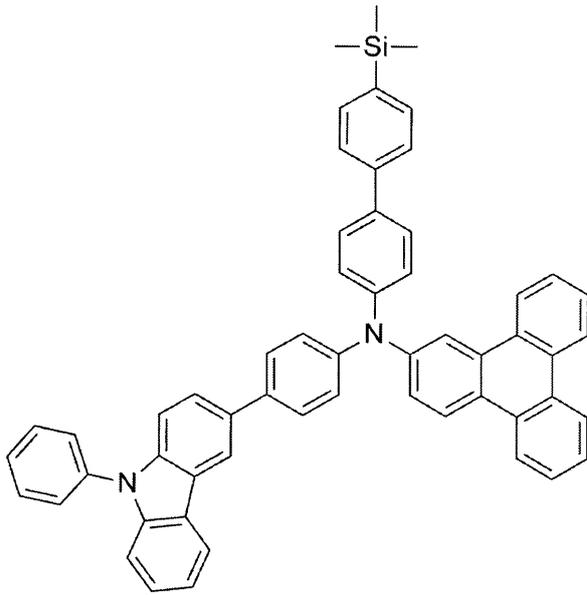


No. 24

30

40

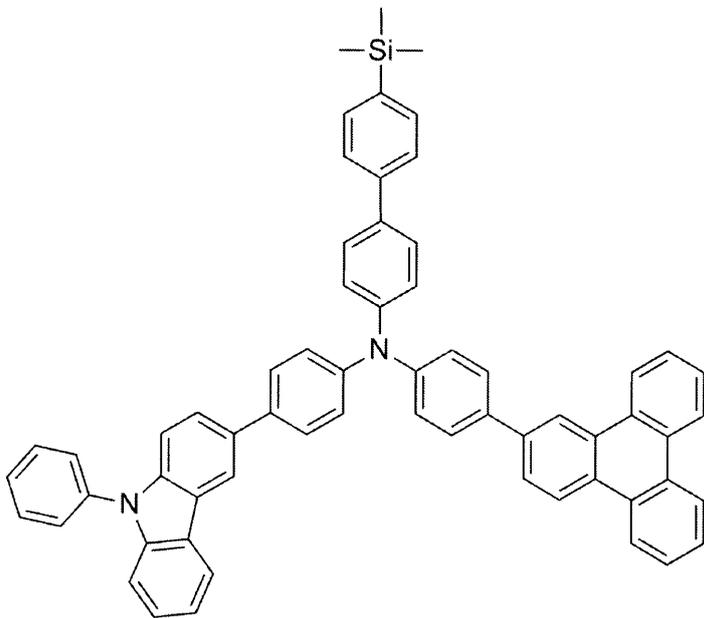
【化 1 2】



No. 25

10

20

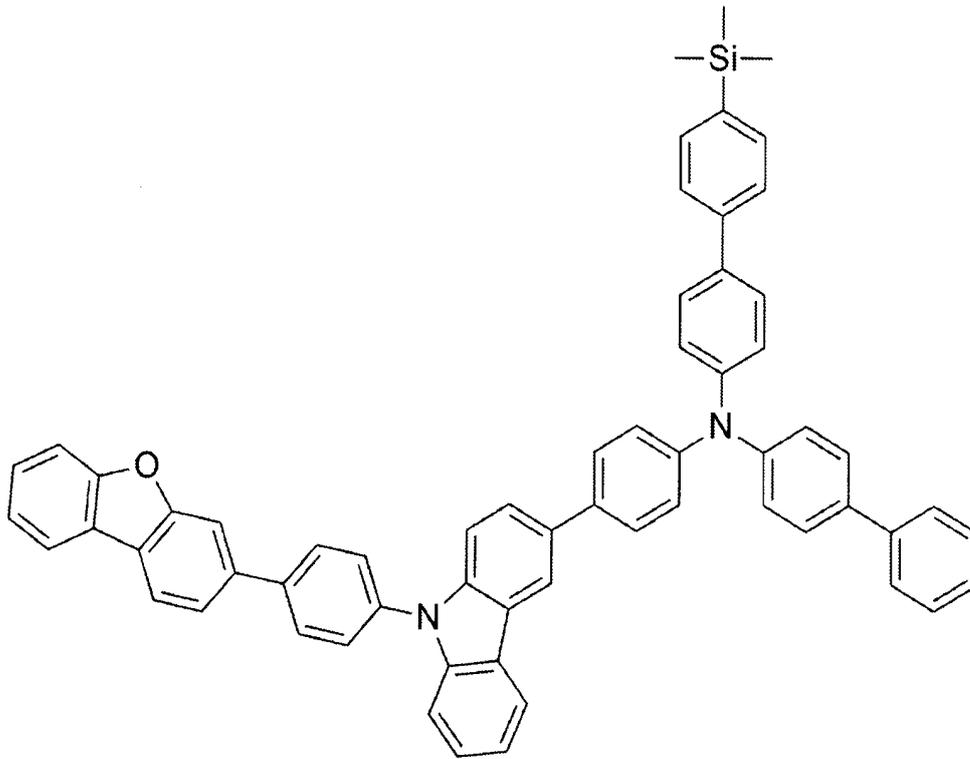


No. 26

30

40

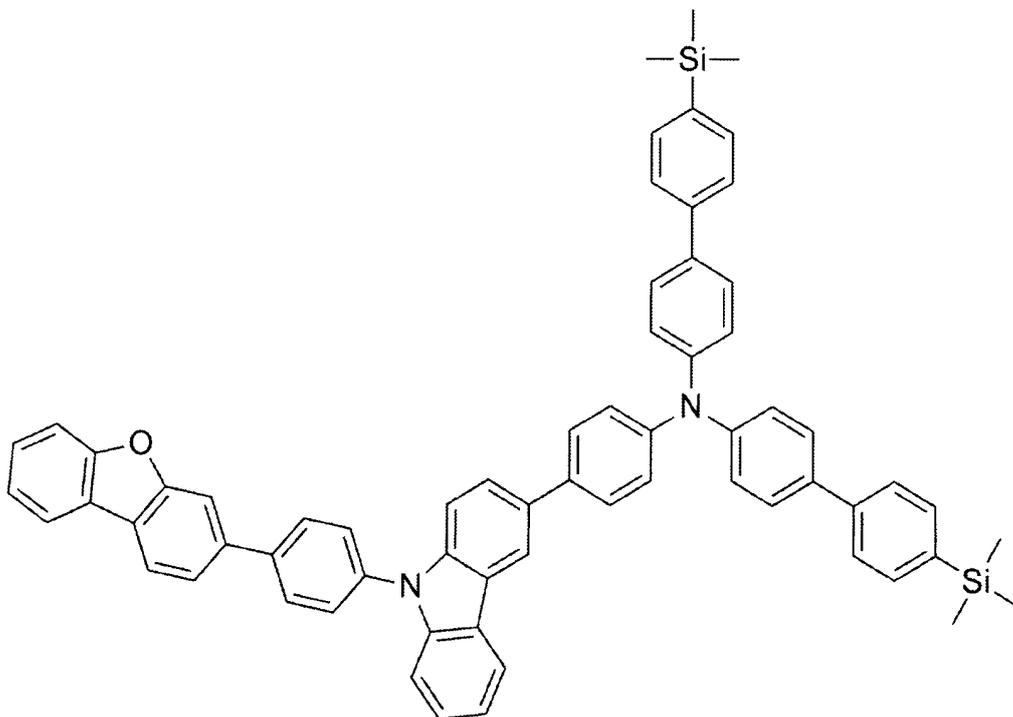
【化 1 3】



10

20

No. 27

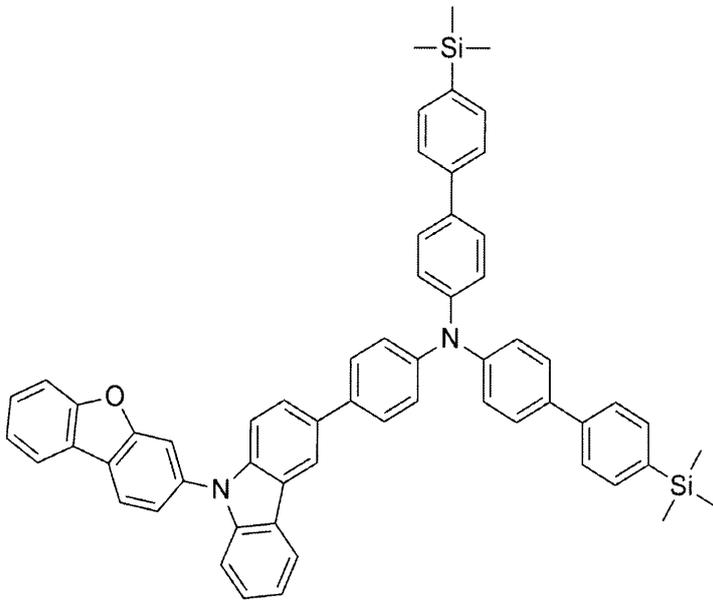


30

40

No. 28

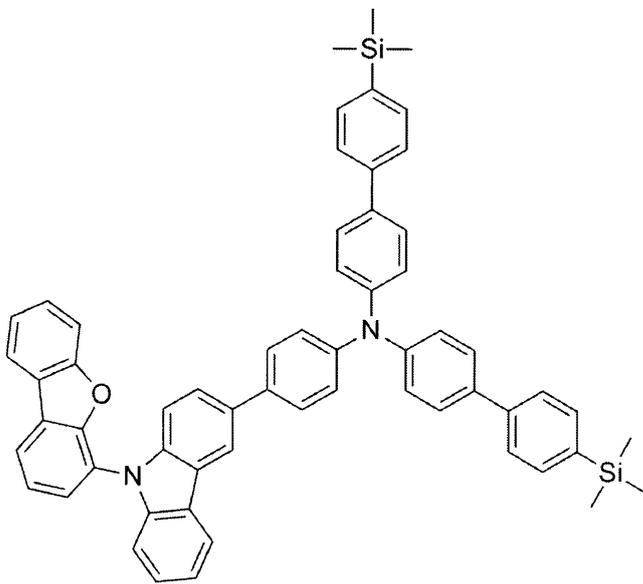
【化 1 4】



No. 29

10

20

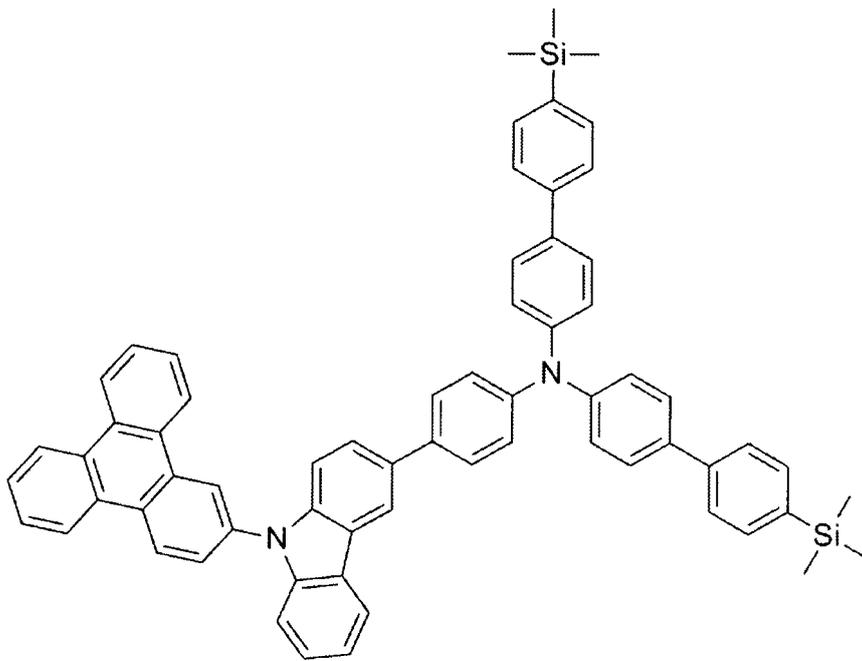


No. 30

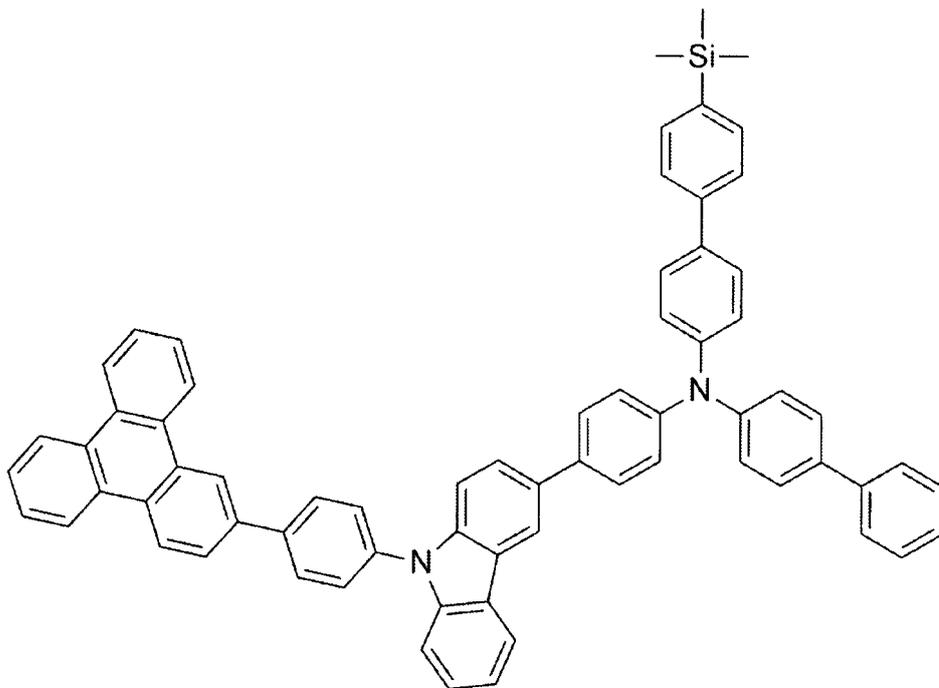
30

40

【化 1 5】



No. 31



No. 32

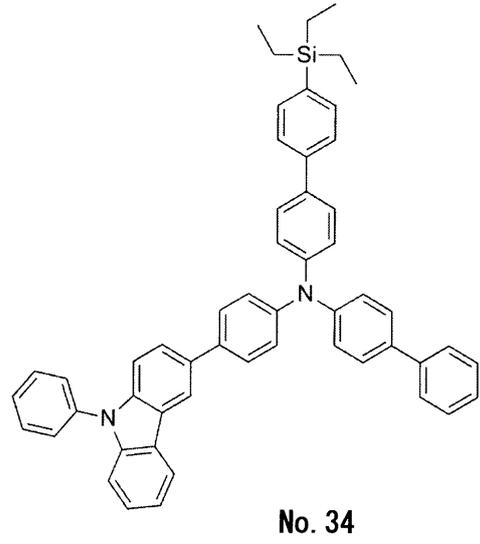
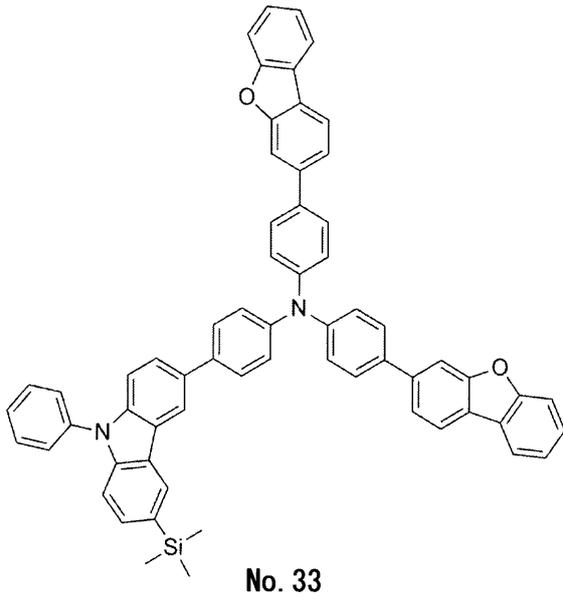
10

20

30

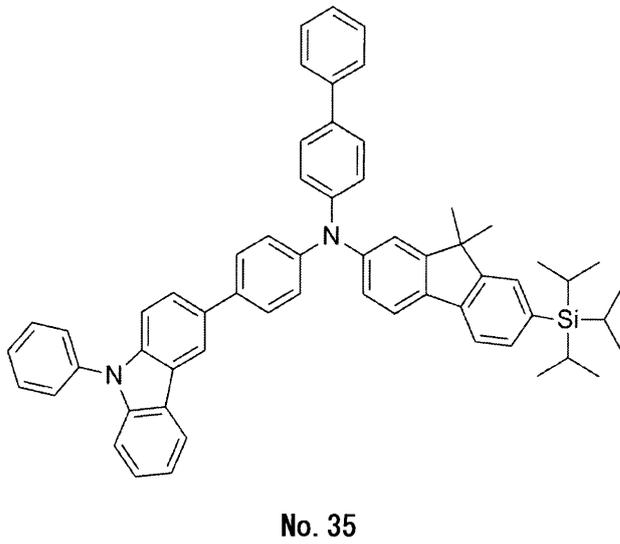
40

【化 1 6】



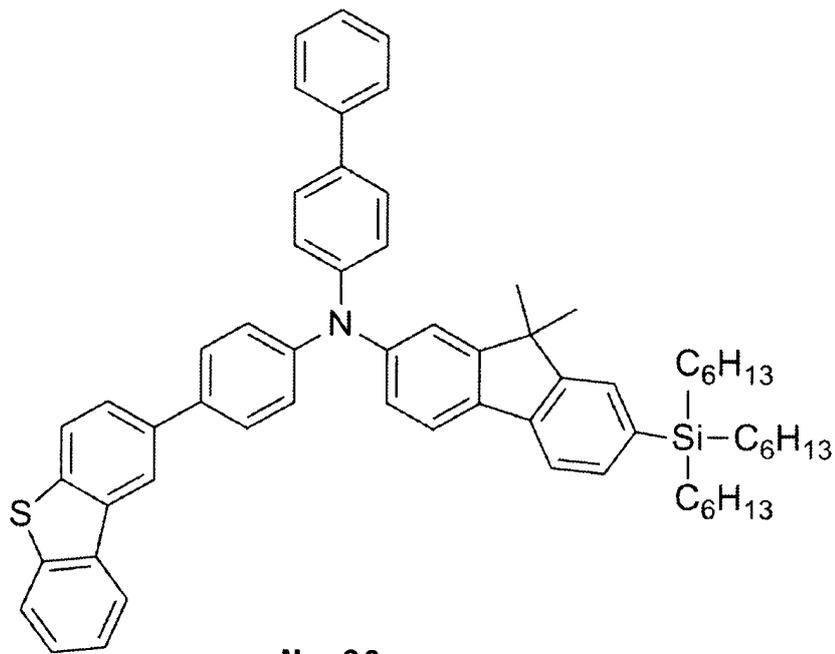
10

20



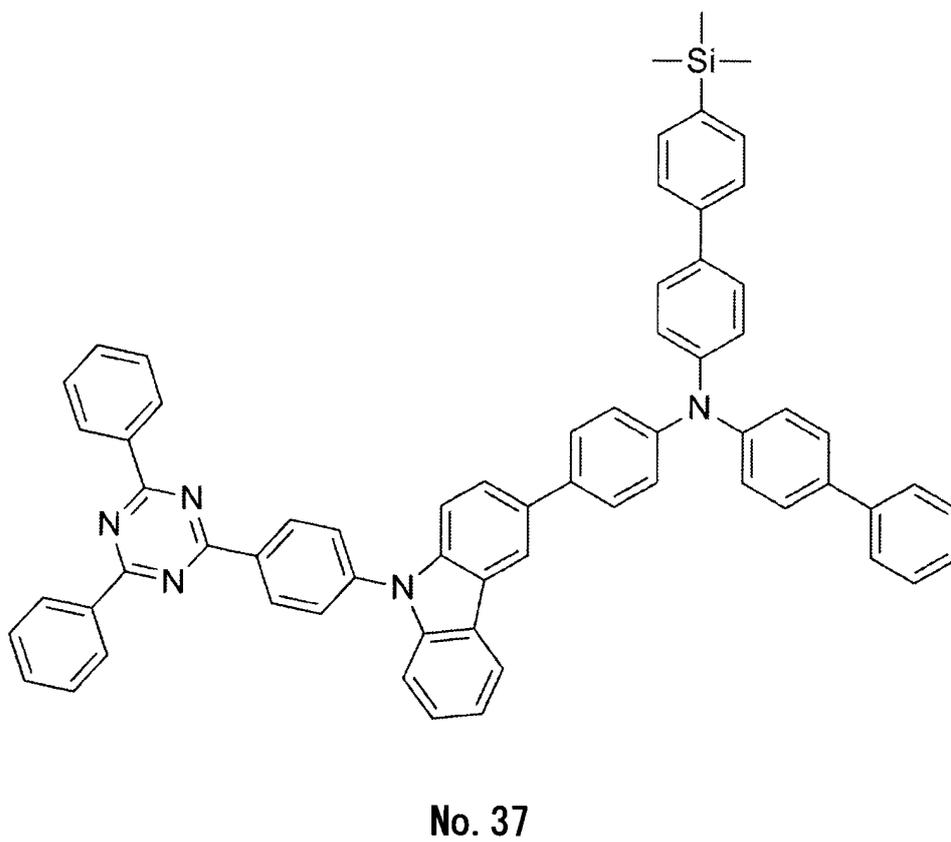
30

【化 17】



10

20

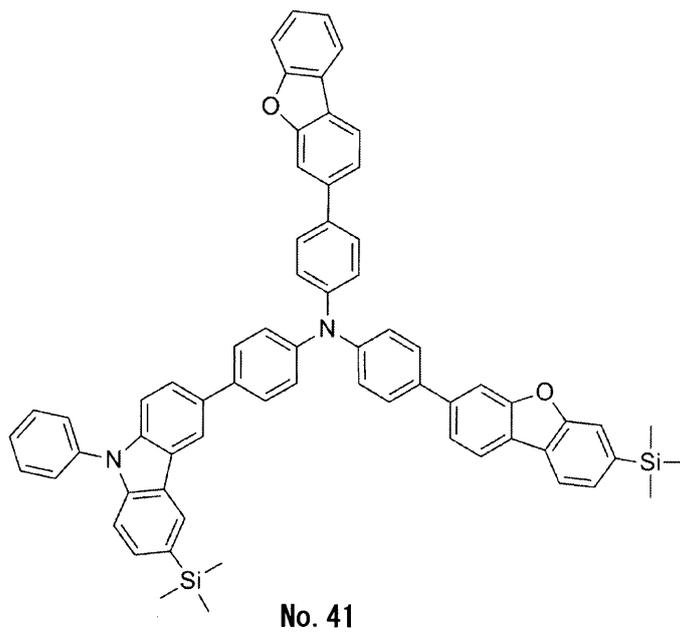


30

40

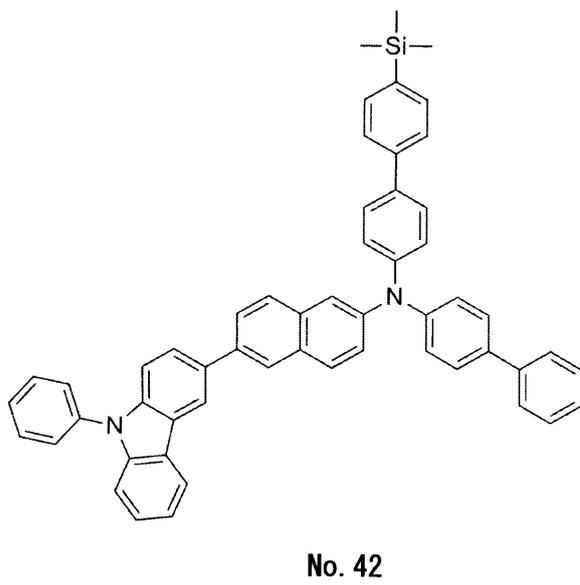


【化 19】



10

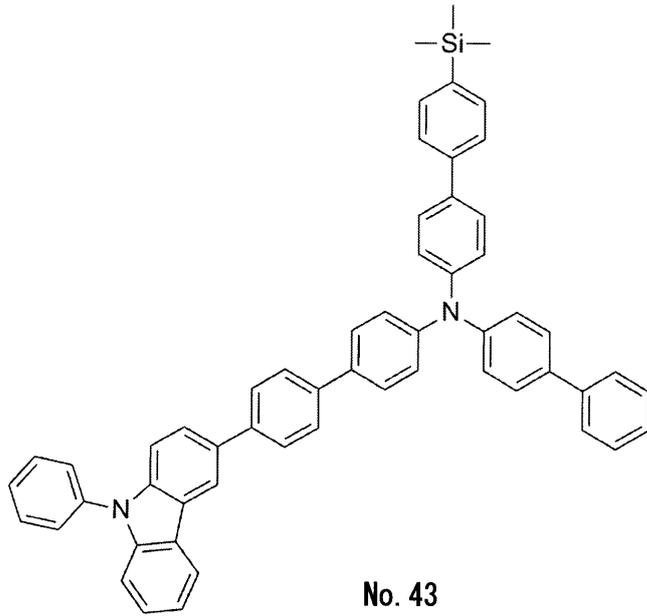
20



30

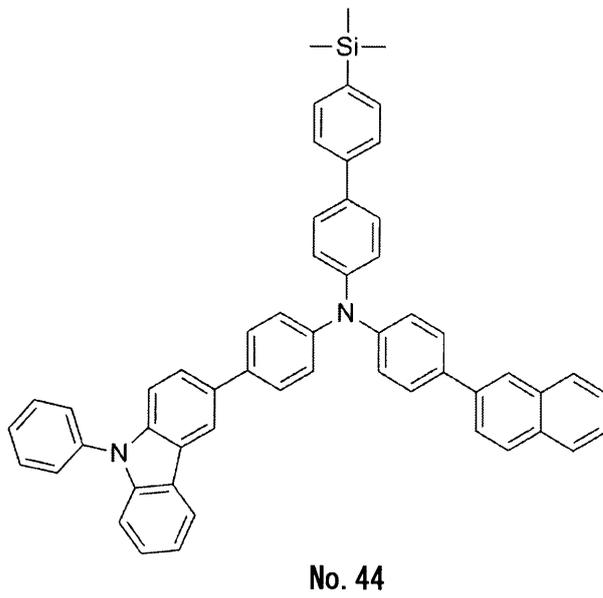
40

【化 2 0】



10

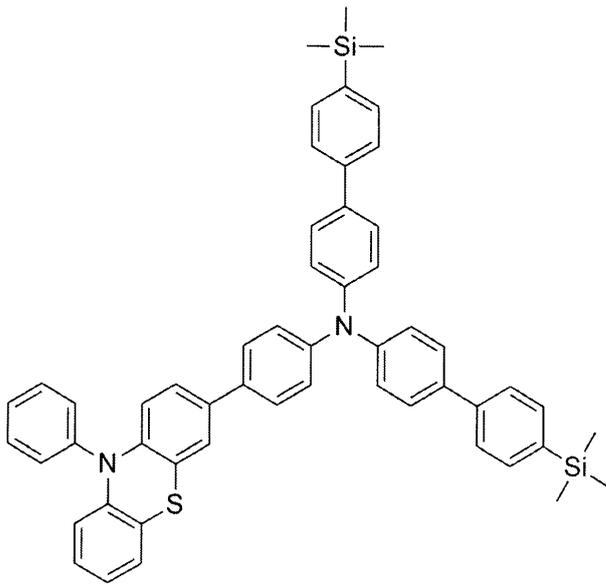
20



30



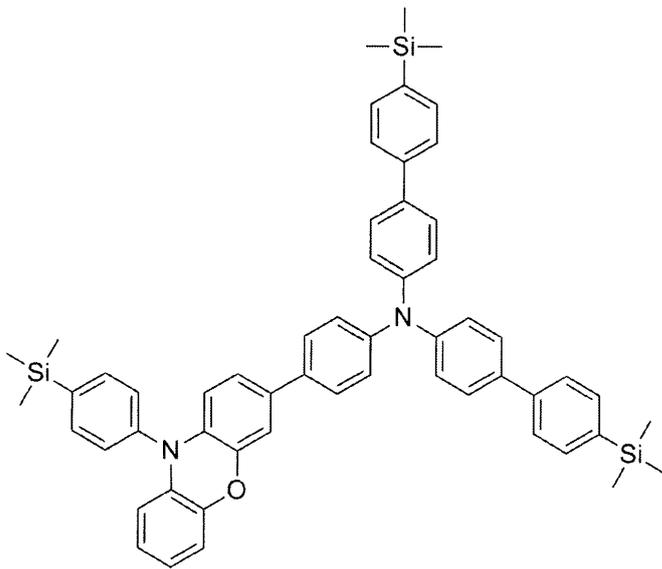
【化 2 2】



No. 47

10

20

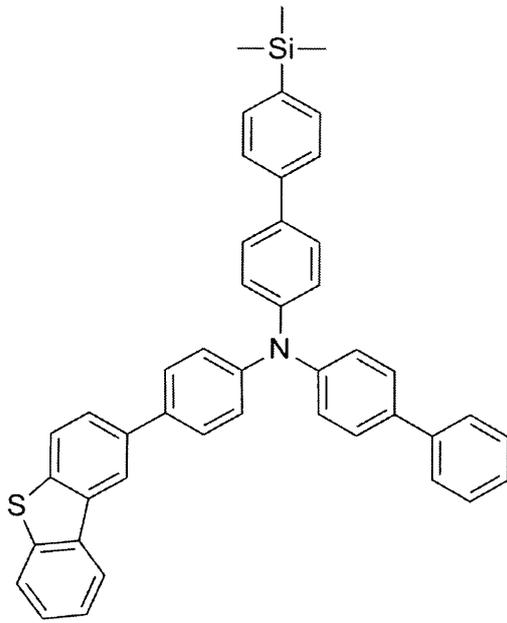


No. 48

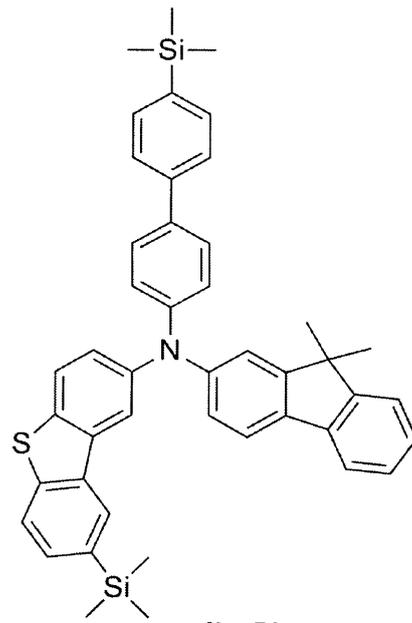
30

40

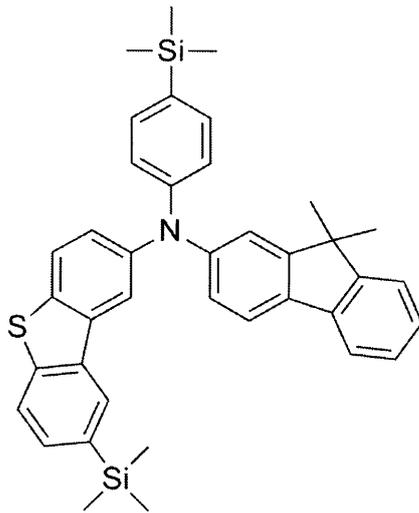
【化 2 3】



No. 49



No. 50



No. 51

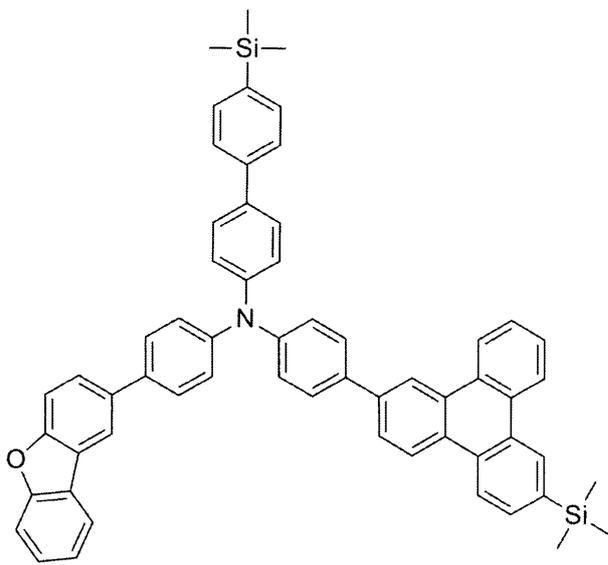
10

20

30

40

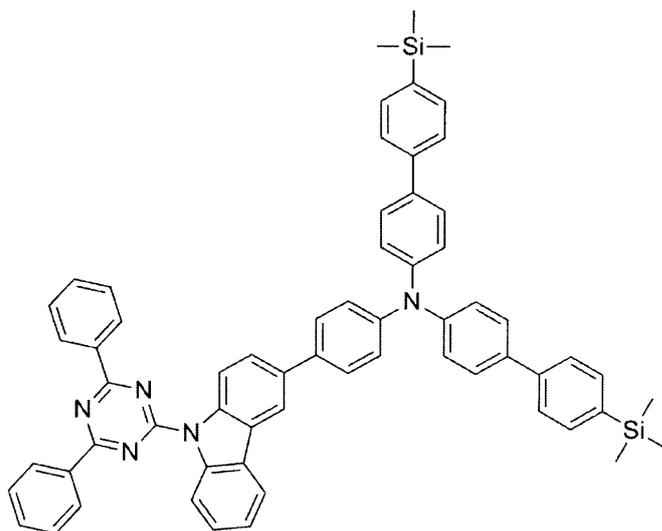
【化 2 4】



No. 52

10

20

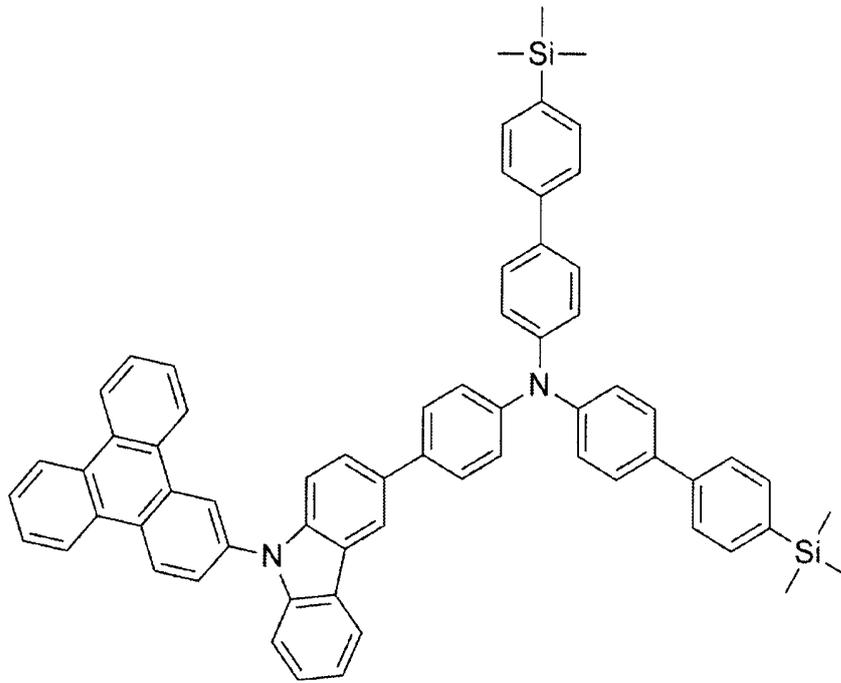


No. 53

30

40

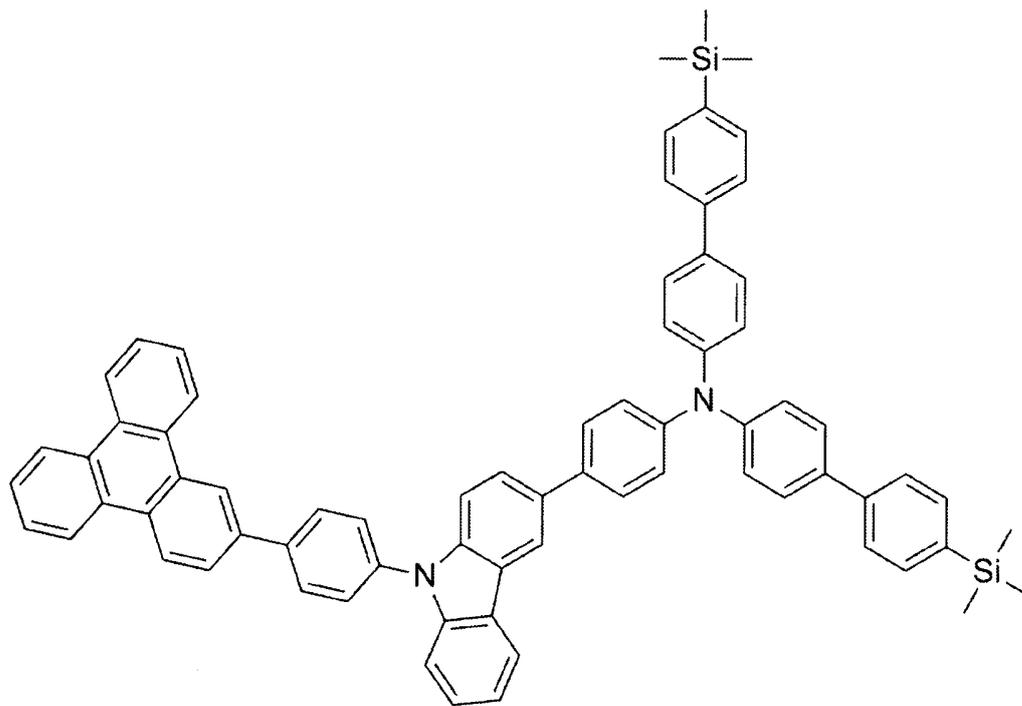
【化 2 5】



10

20

No. 54

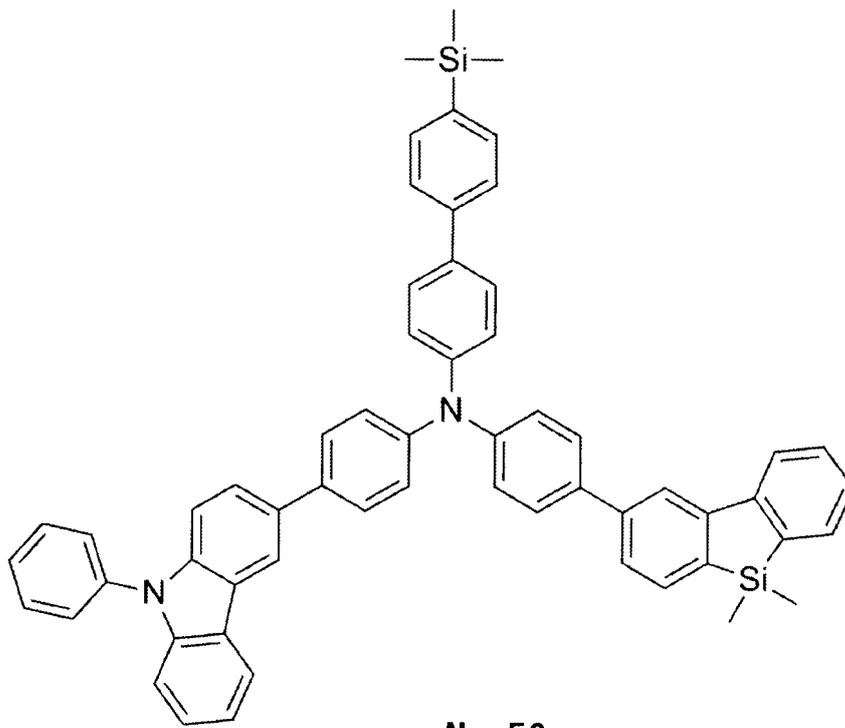


30

40

No. 55

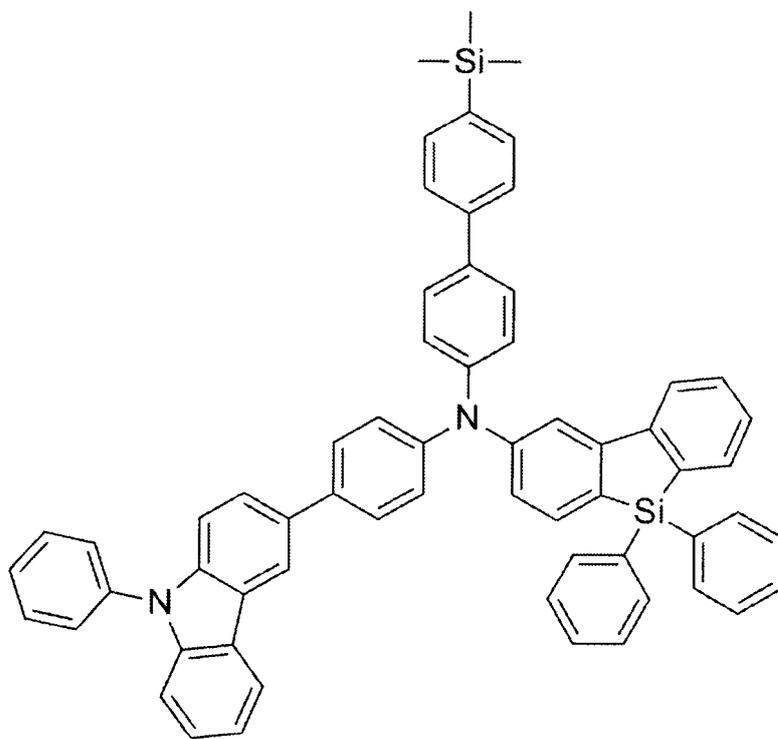
【化 2 6】



10

20

No. 56

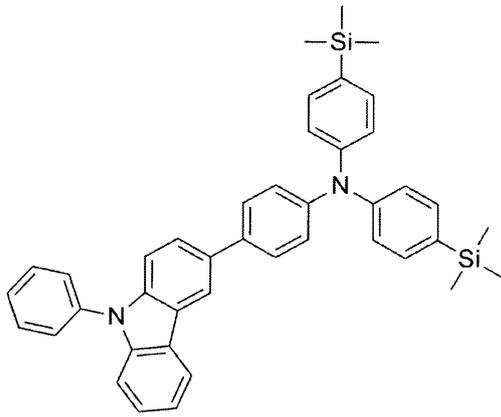


30

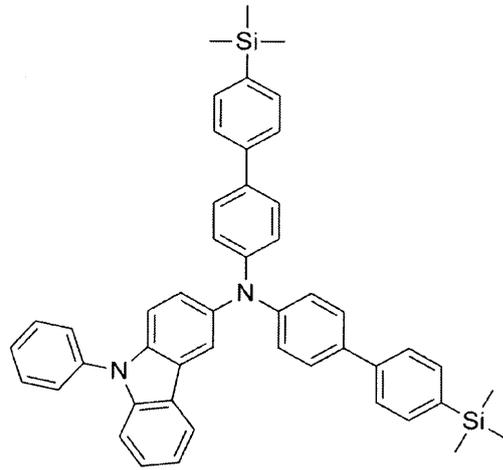
40

No. 57

【化 27】



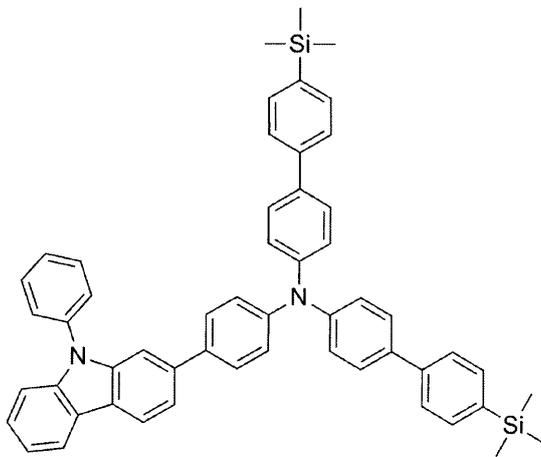
No. 58



No. 59

10

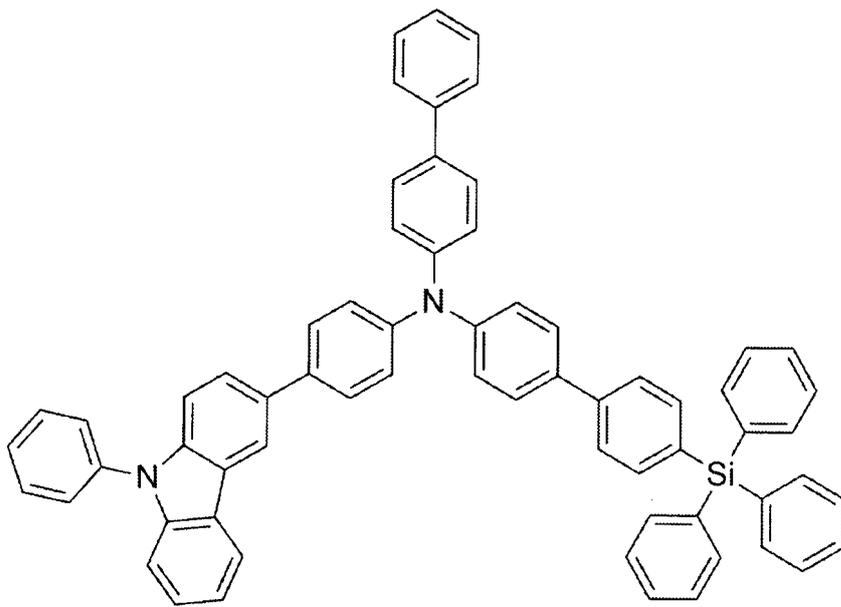
20



No. 60

30

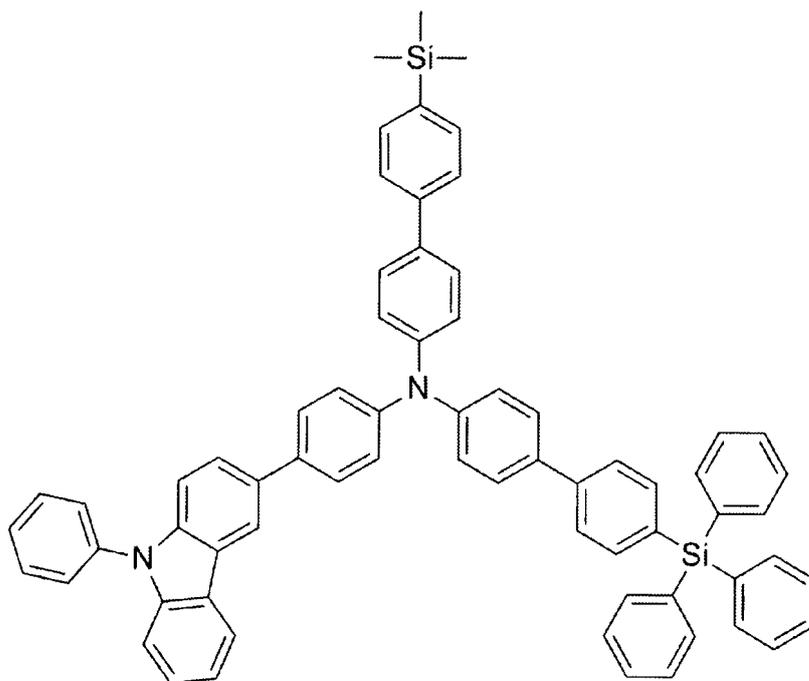
【化 2 8】



10

20

No. 61

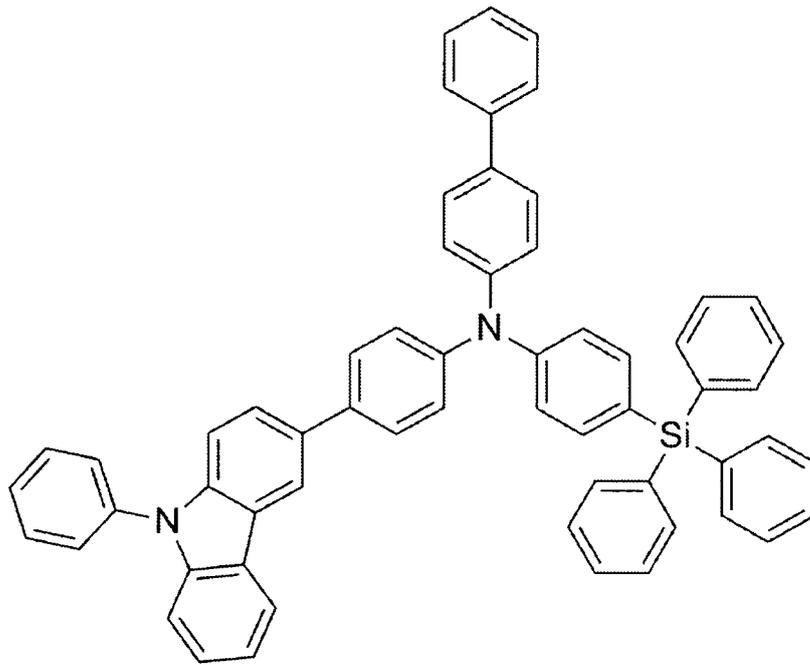


30

40

No. 62

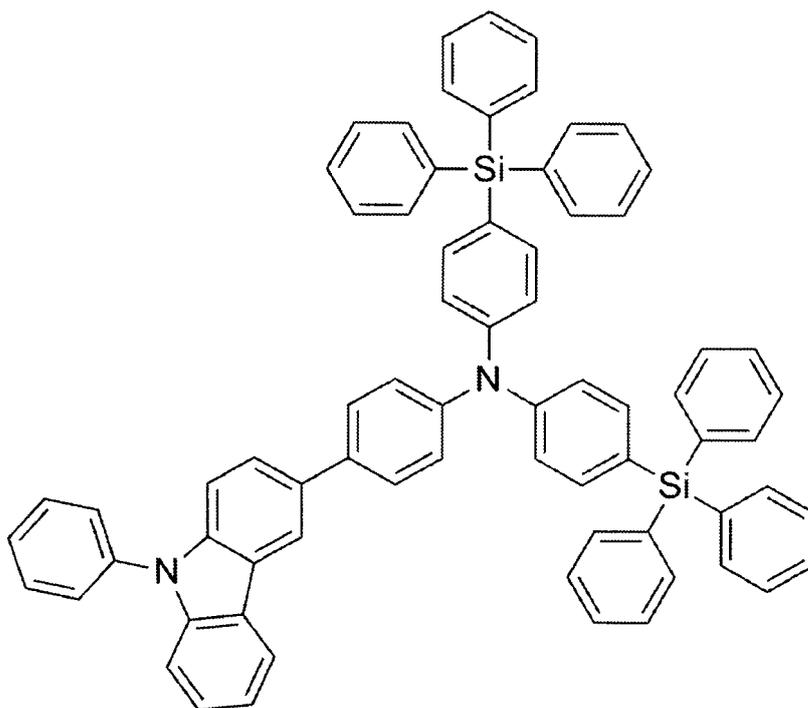
【化 2 9】



10

20

No. 63

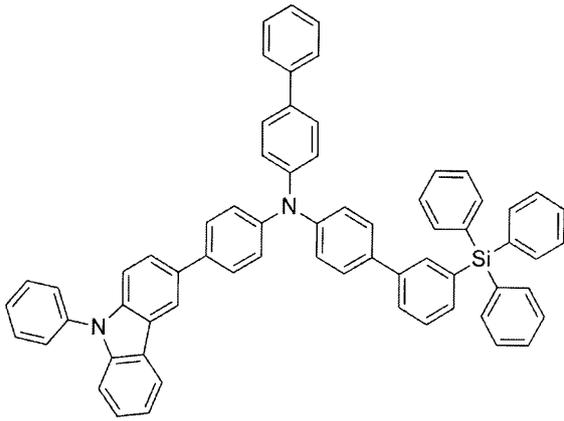


30

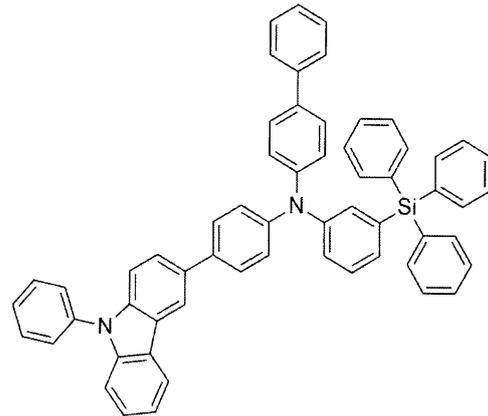
40

No. 64

【化 3 0】



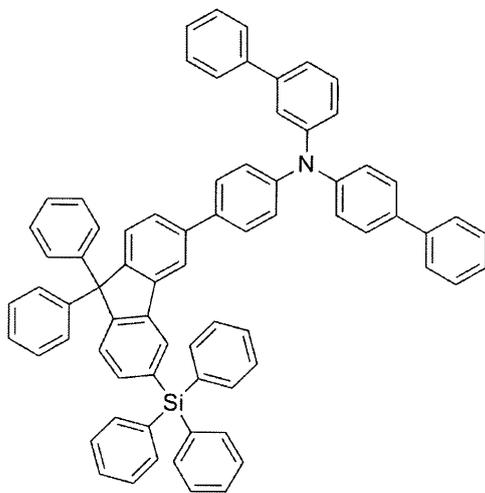
No. 65



No. 66

10

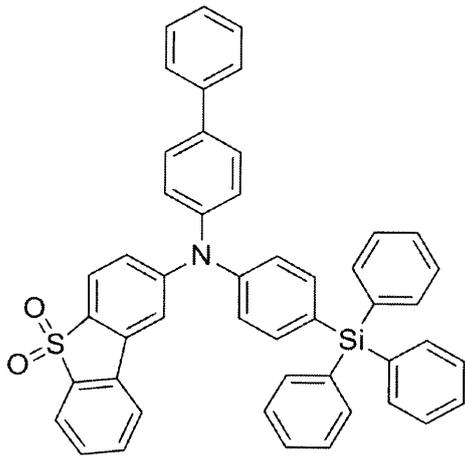
20



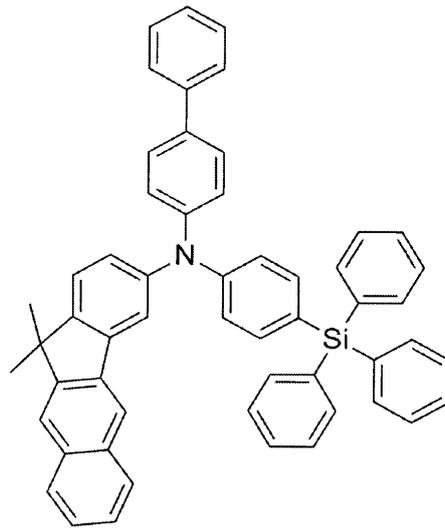
No. 67

30

【化 3 1】

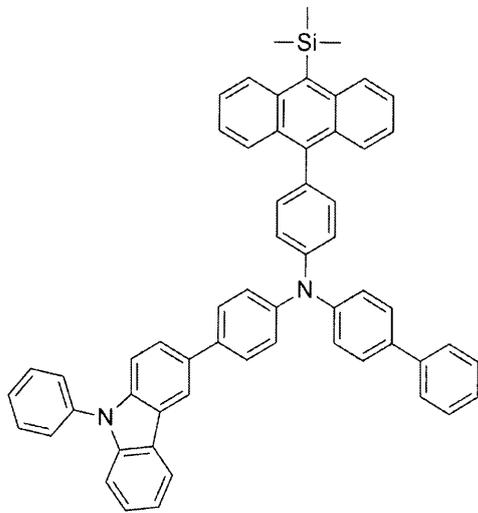


No. 68

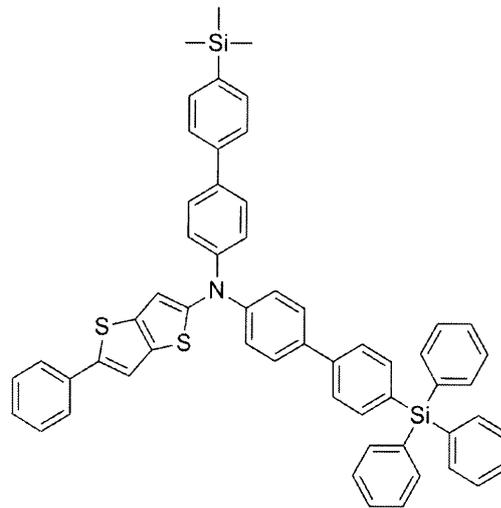


No. 69

10



No. 70

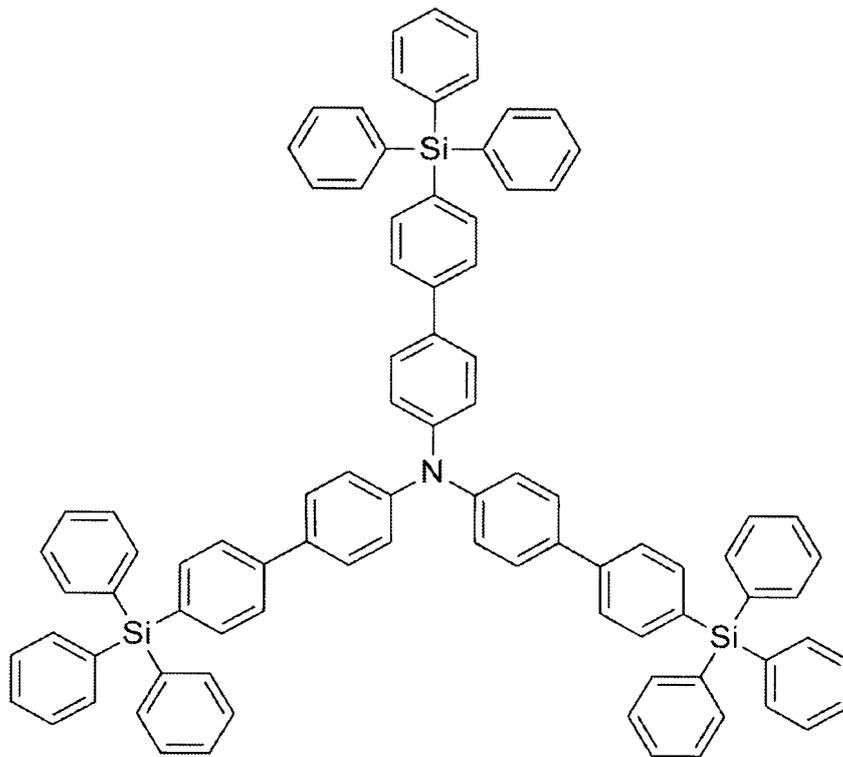


No. 71

20

30

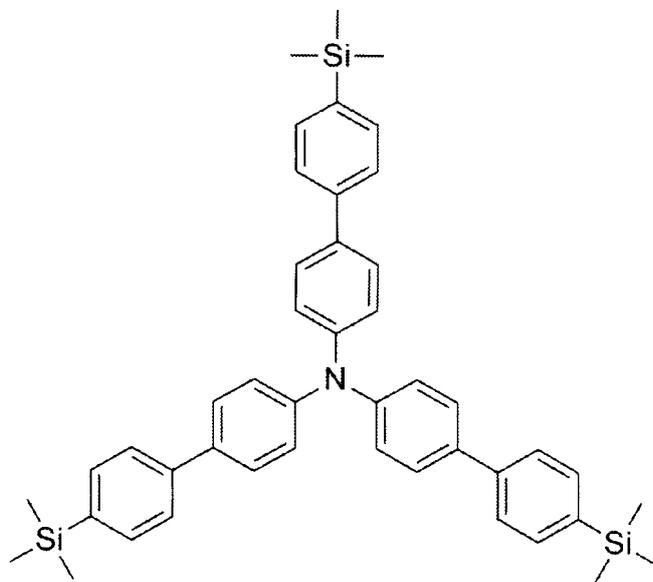
【化 3 2】



10

20

No. 72

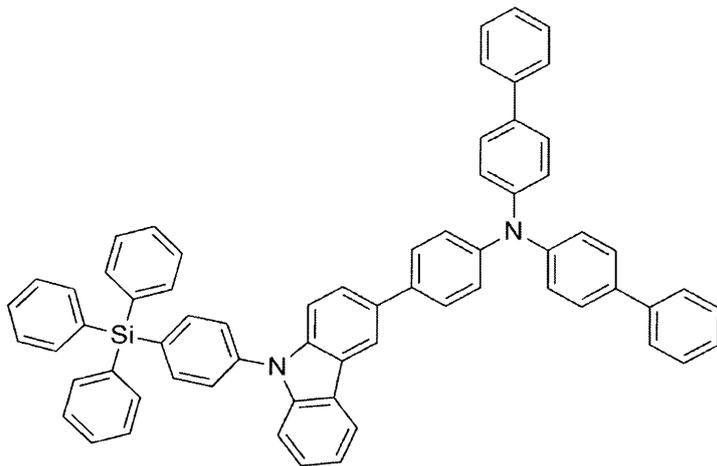


30

40

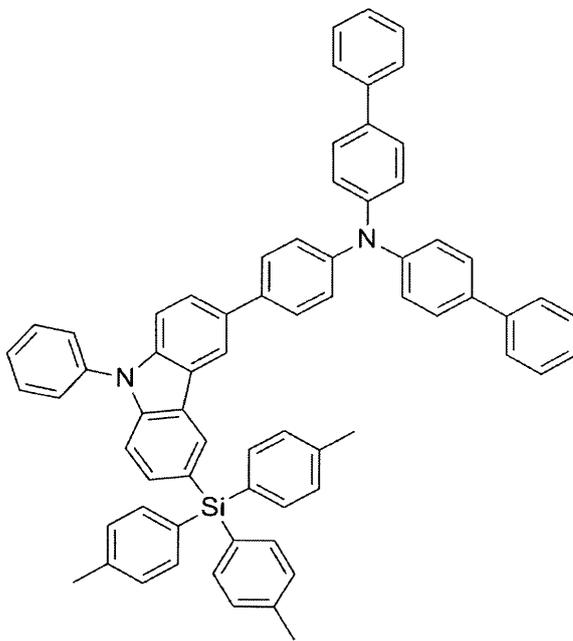
No. 73

【化 3 3】



No. 74

10

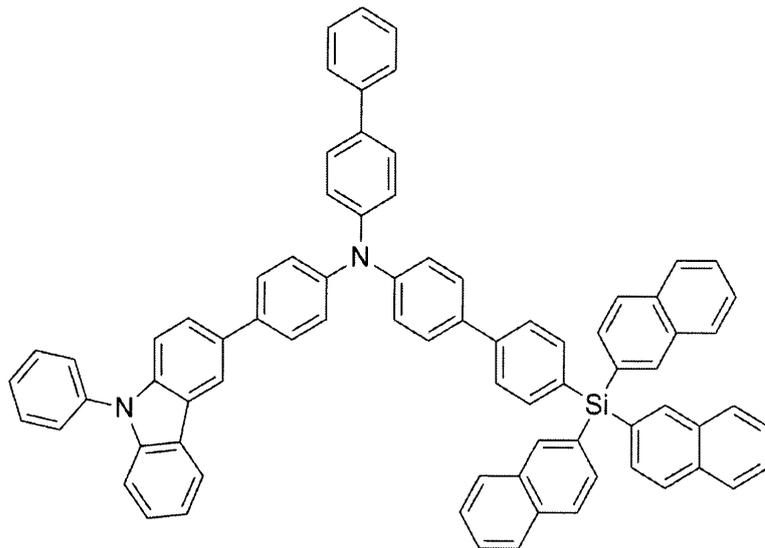


No. 75

20

30

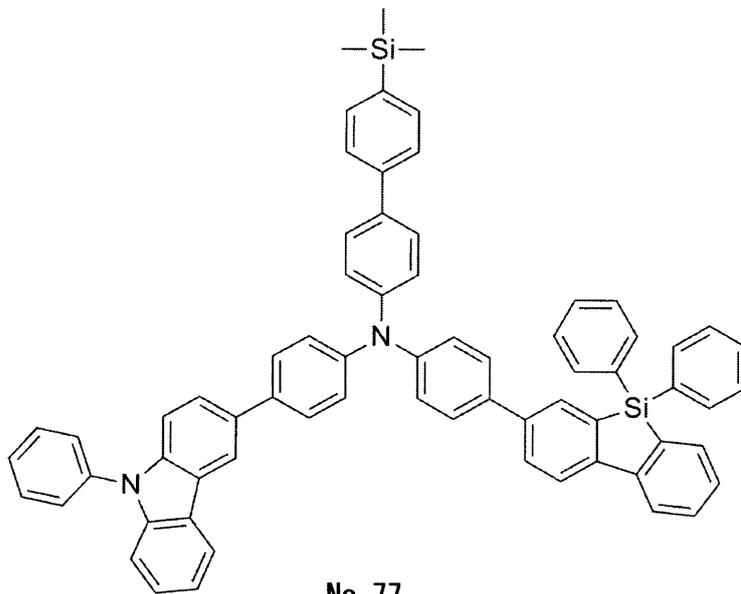
【化 3 4】



No. 76

10

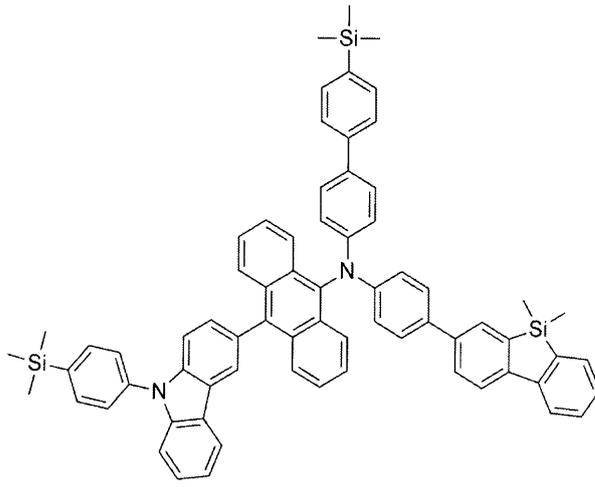
20



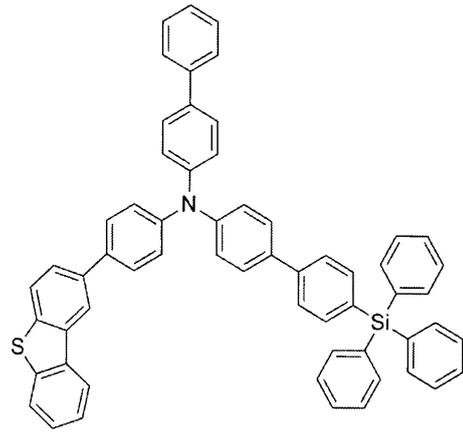
No. 77

30

【化 3 5】

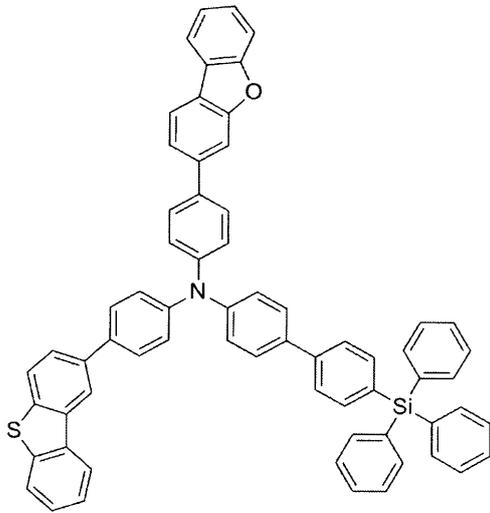


No. 78



No. 79

10

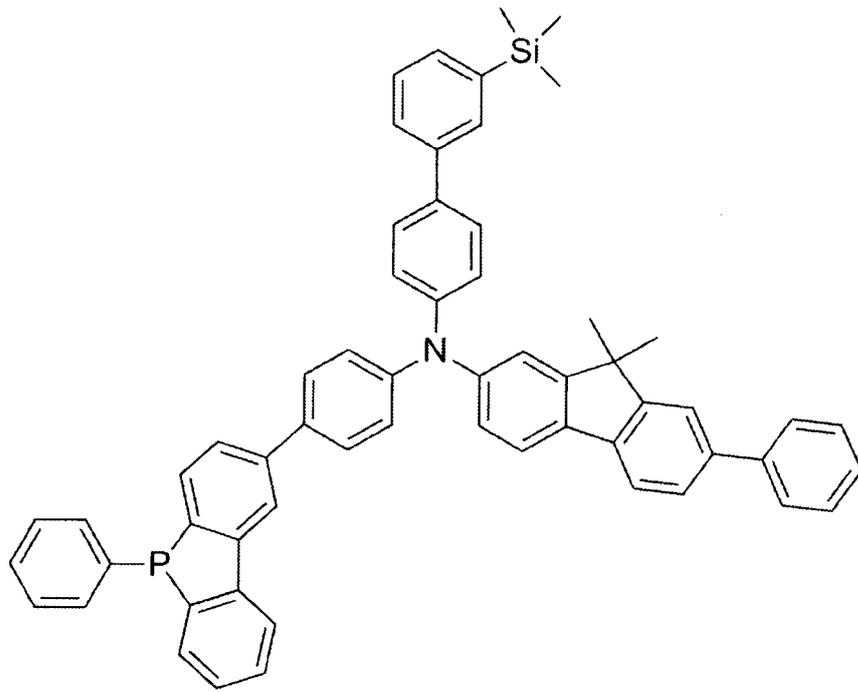


No. 80

20

30

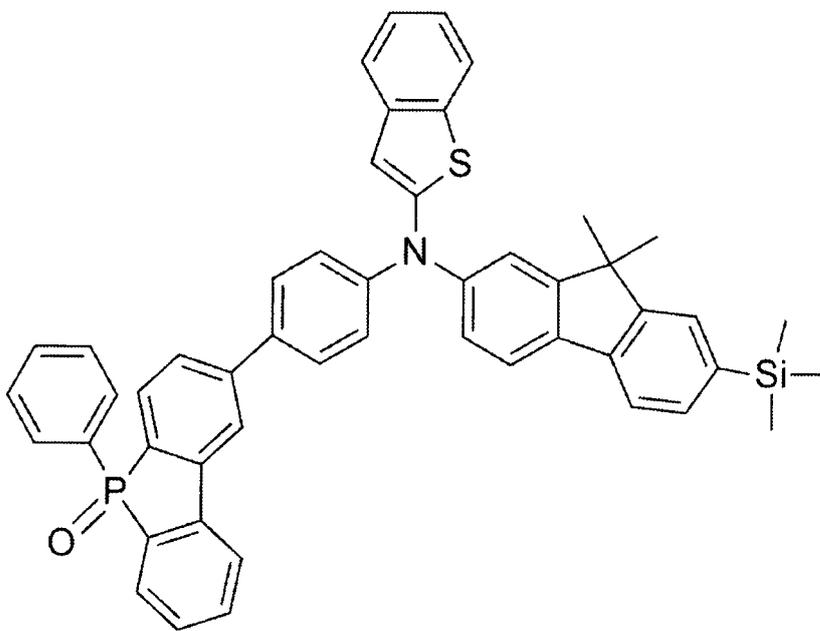
【化 3 6】



10

20

No. 81

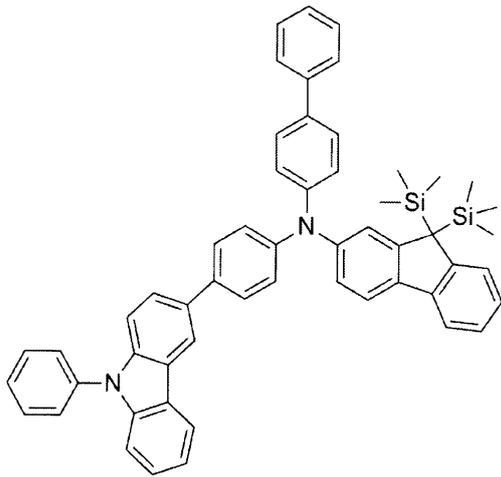


30

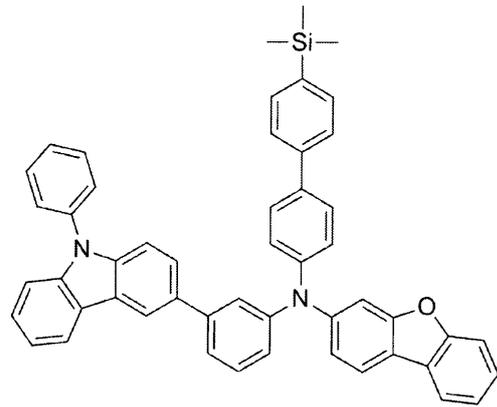
40

No. 82

【化 3 7】

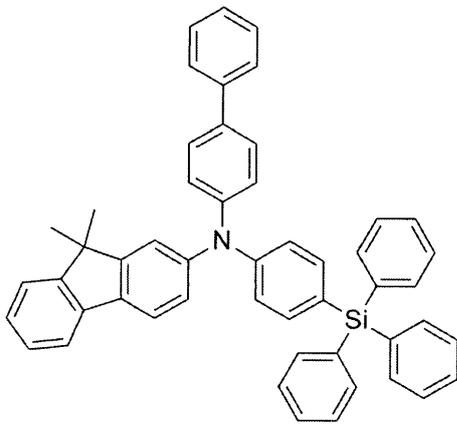


No. 83

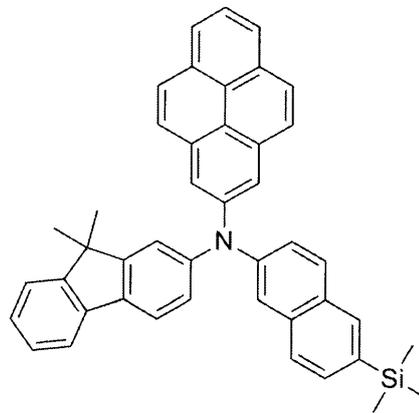


No. 84

10



No. 85

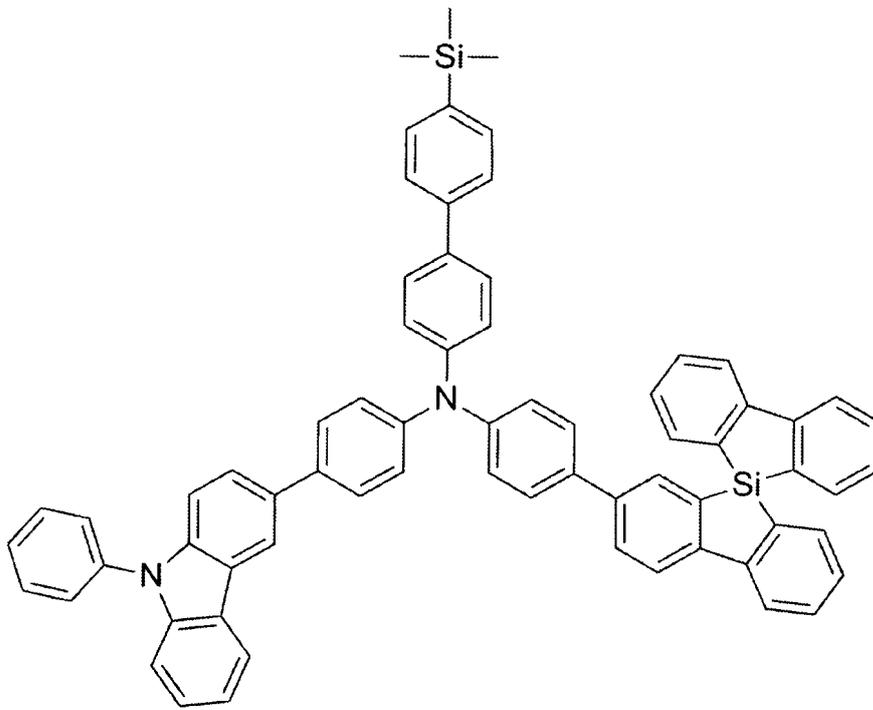


No. 86

20

30

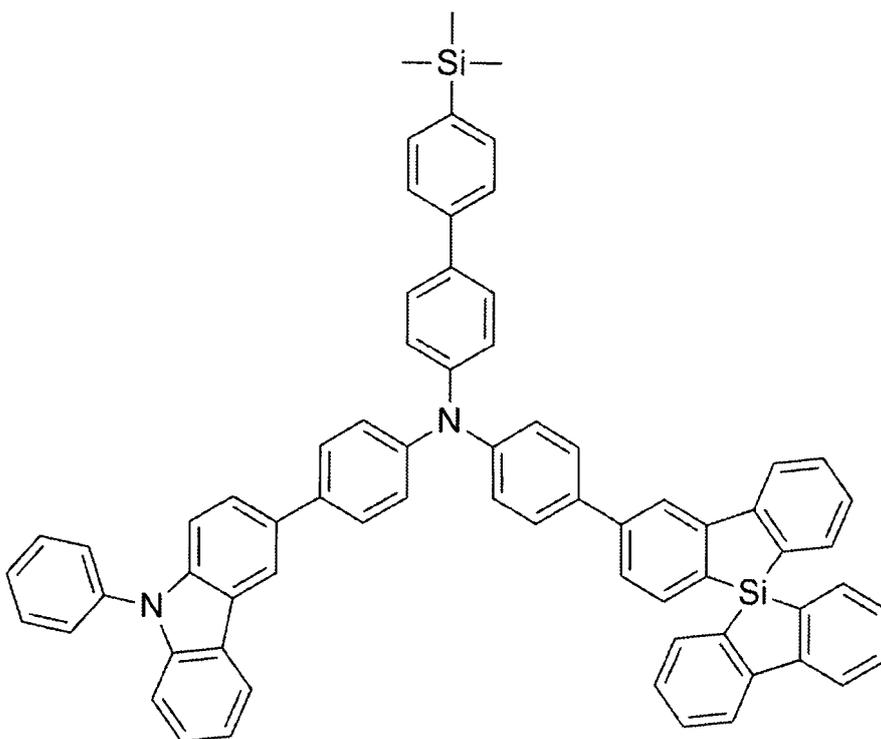
【化 3 8】



No. 87

10

20

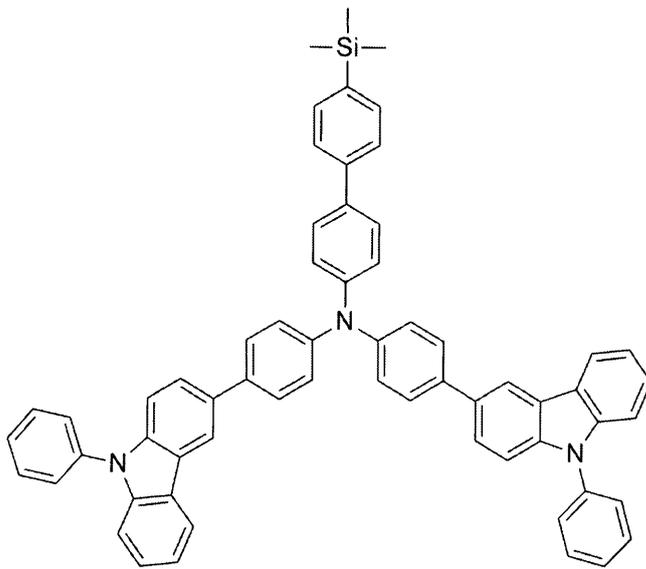


No. 88

30

40

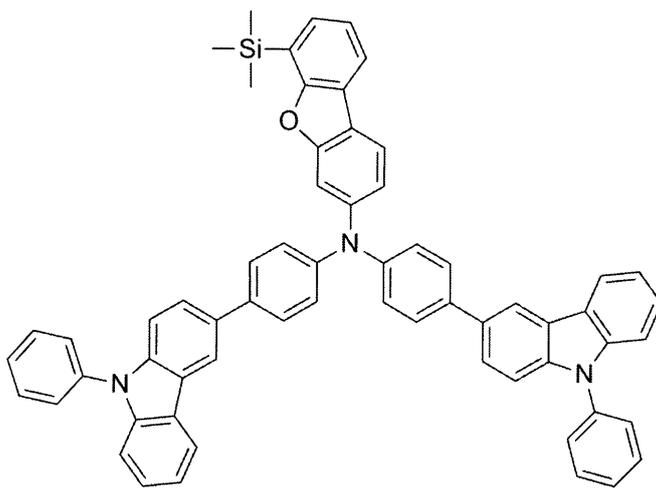
【化 3 9】



No. 89

10

20

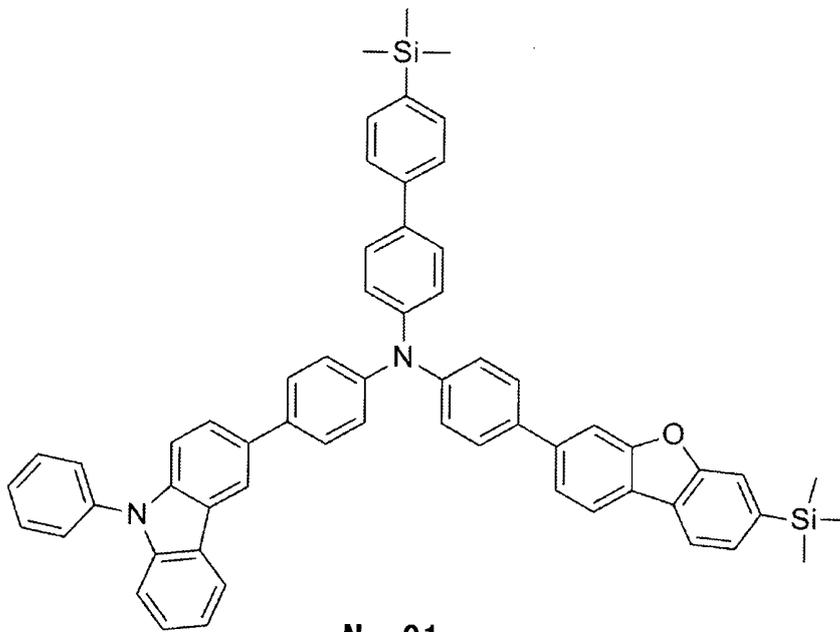


No. 90

30

40

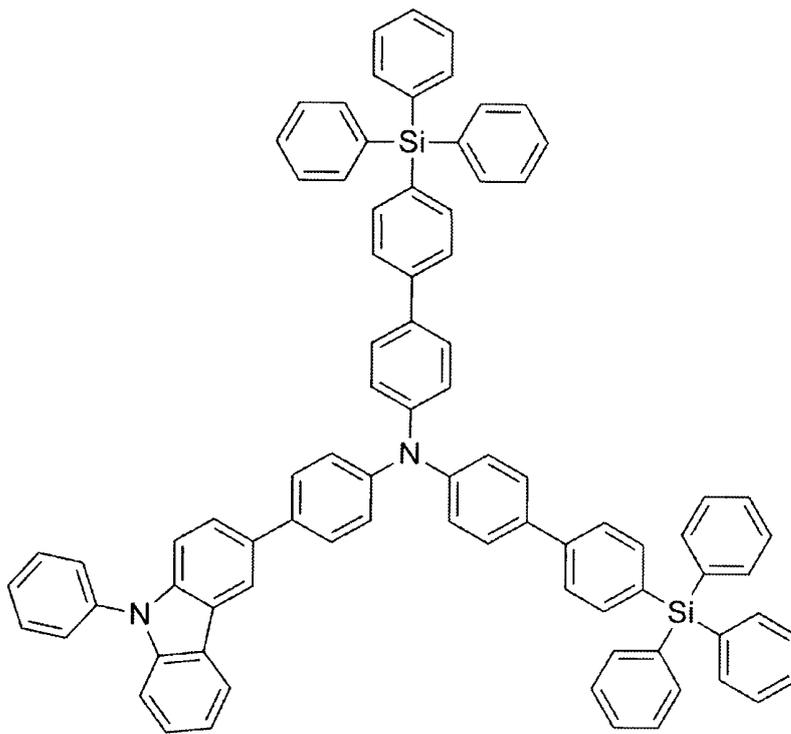
【化 4 0】



No. 91

10

20

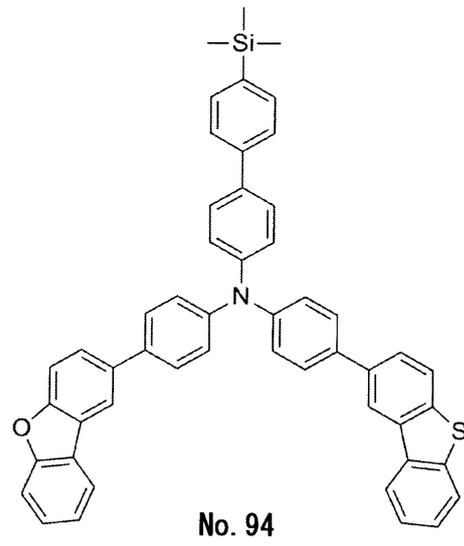
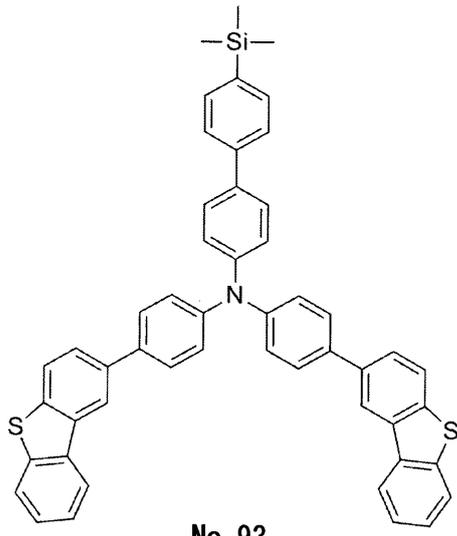


No. 92

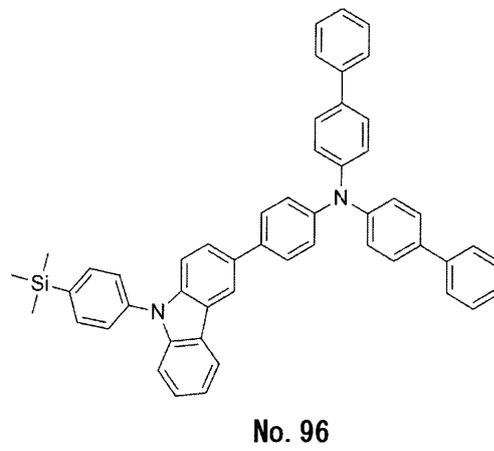
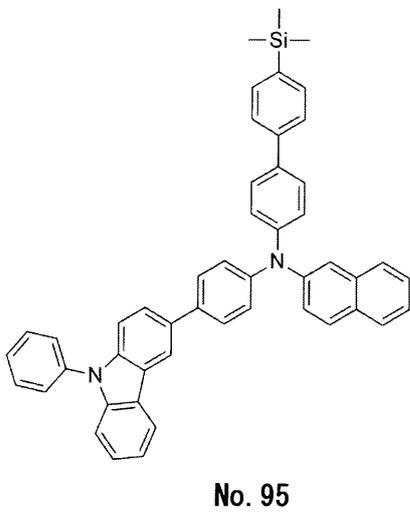
30

40

【化 4 1】



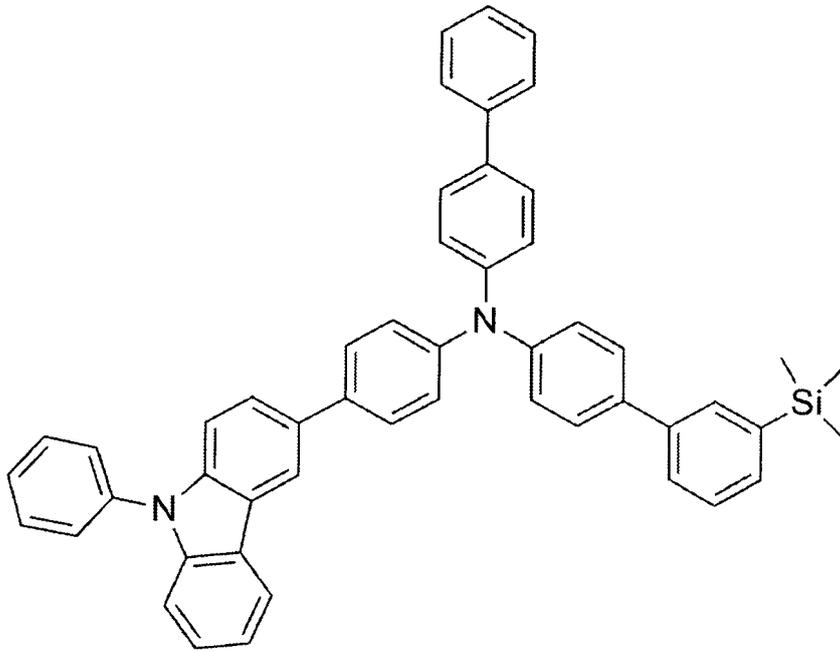
10



20

30

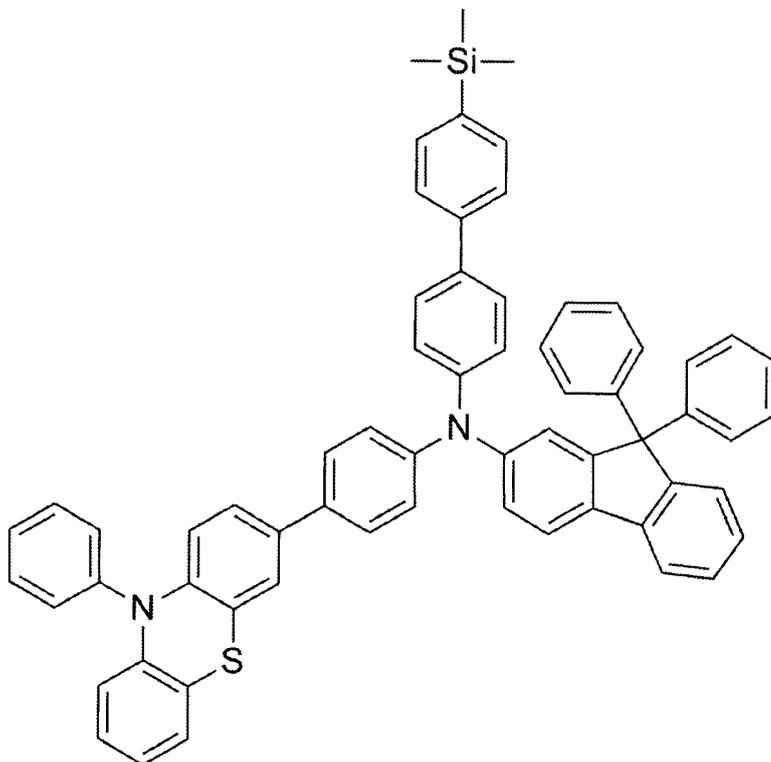
【化 4 2】



10

20

No. 97

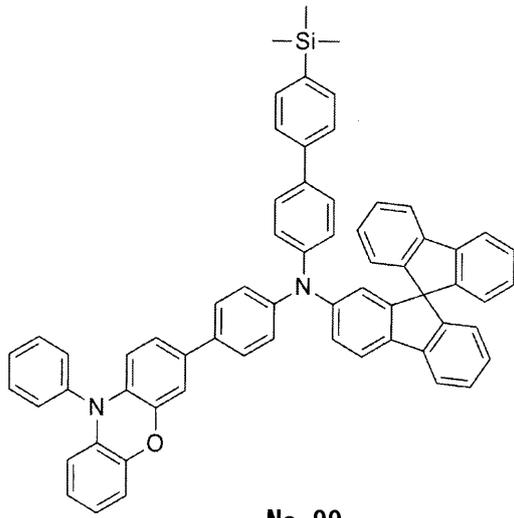


30

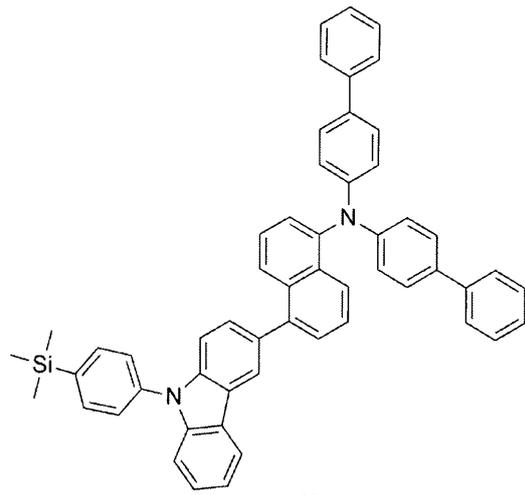
40

No. 98

【化 4 3】

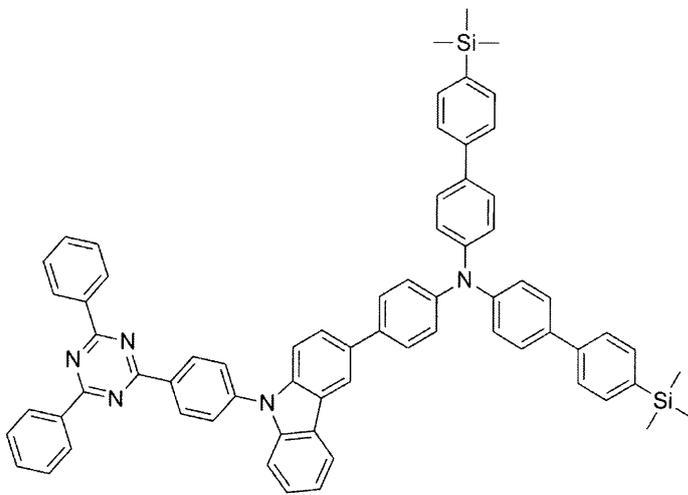


No. 99



No. 100

10

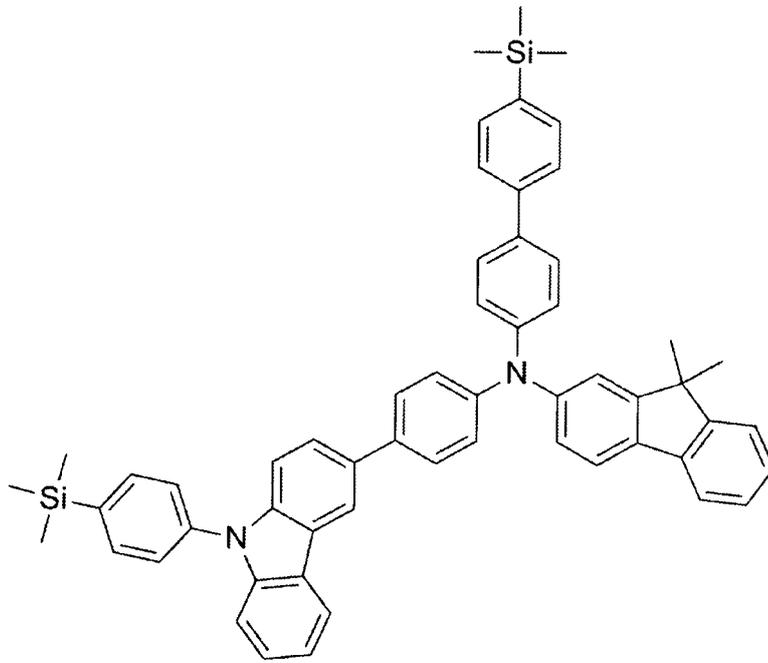


No. 101

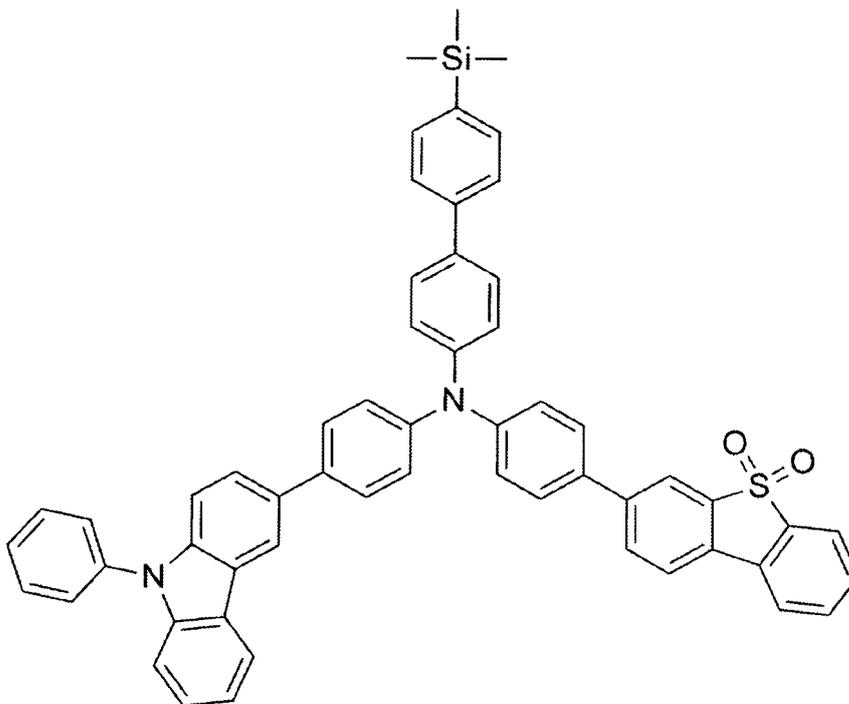
20

30

【化 4 4】



No. 102



No. 103

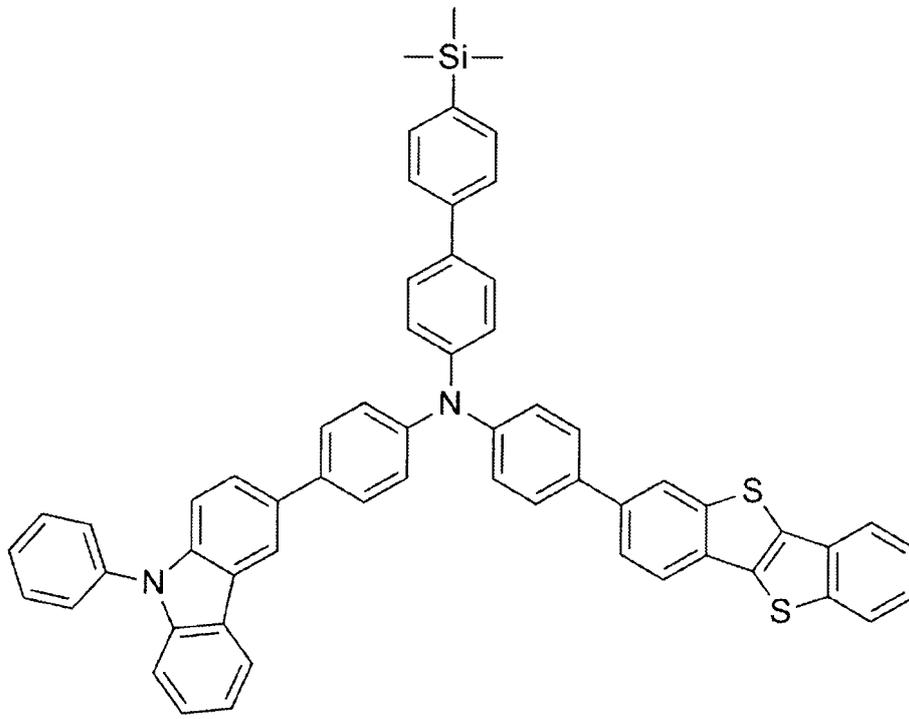
10

20

30

40

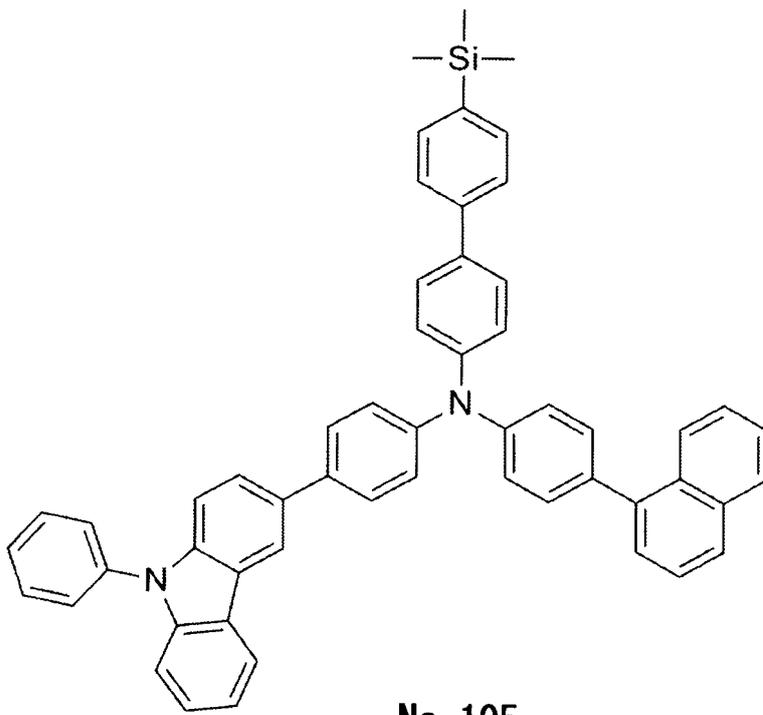
【化 4 5】



10

20

No. 104

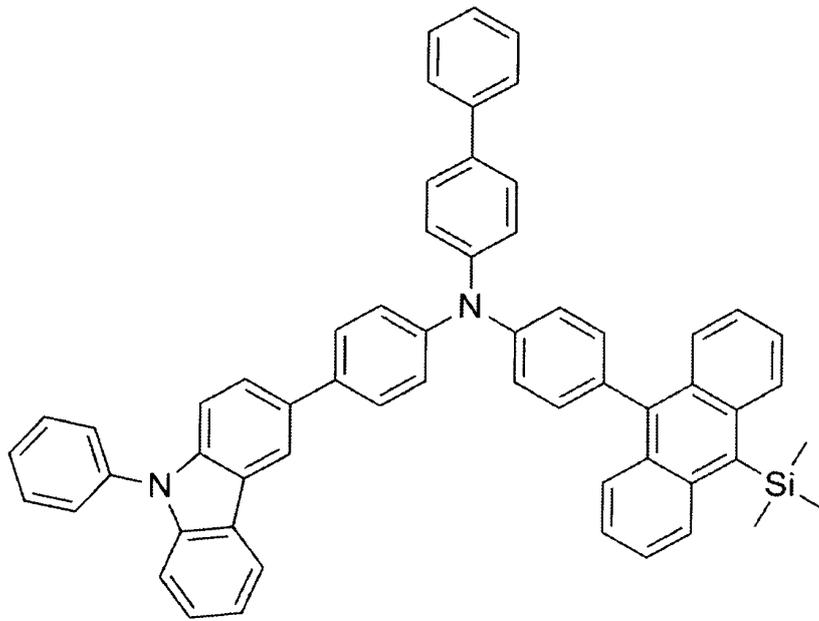


30

40

No. 105

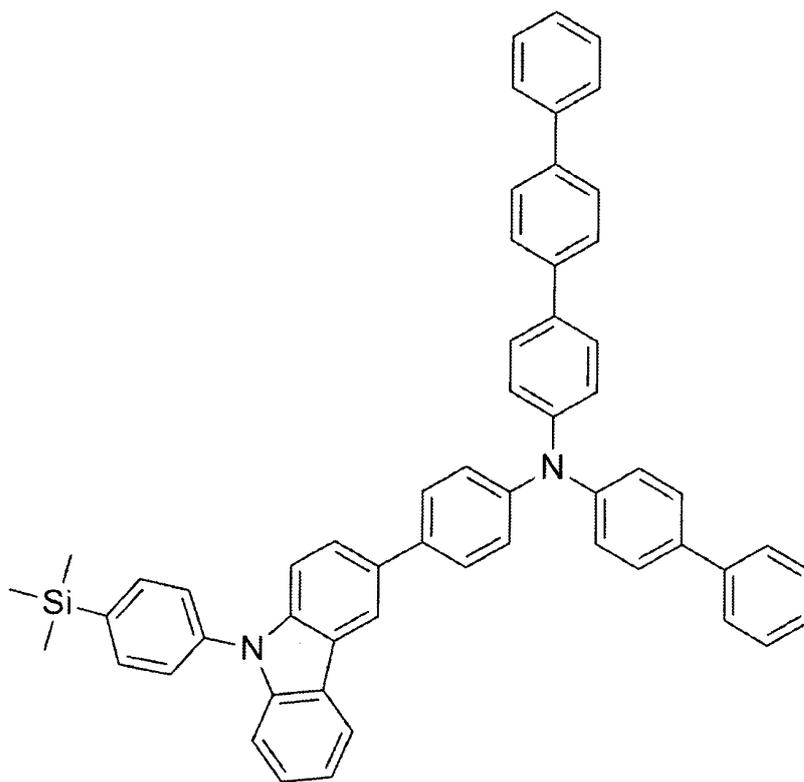
【化 4 6】



10

20

No. 106

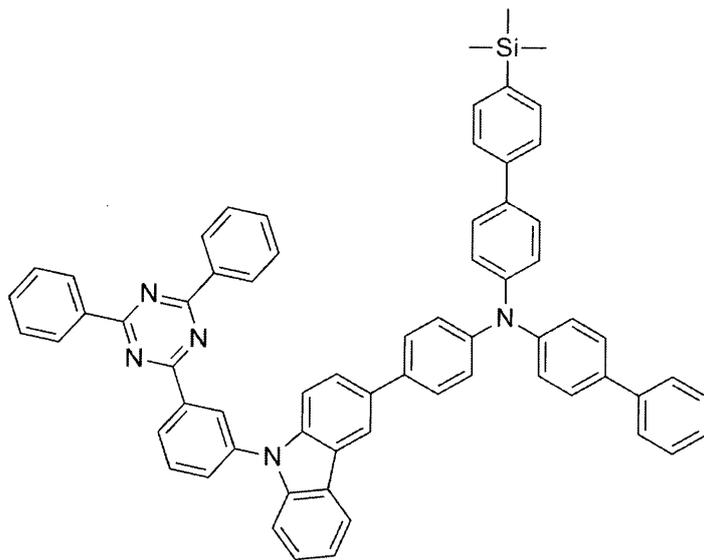


30

40

No. 107

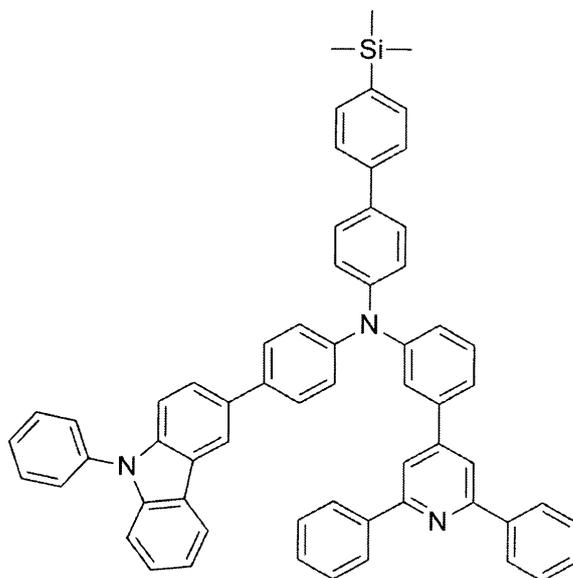
【化 4 7】



No. 108

10

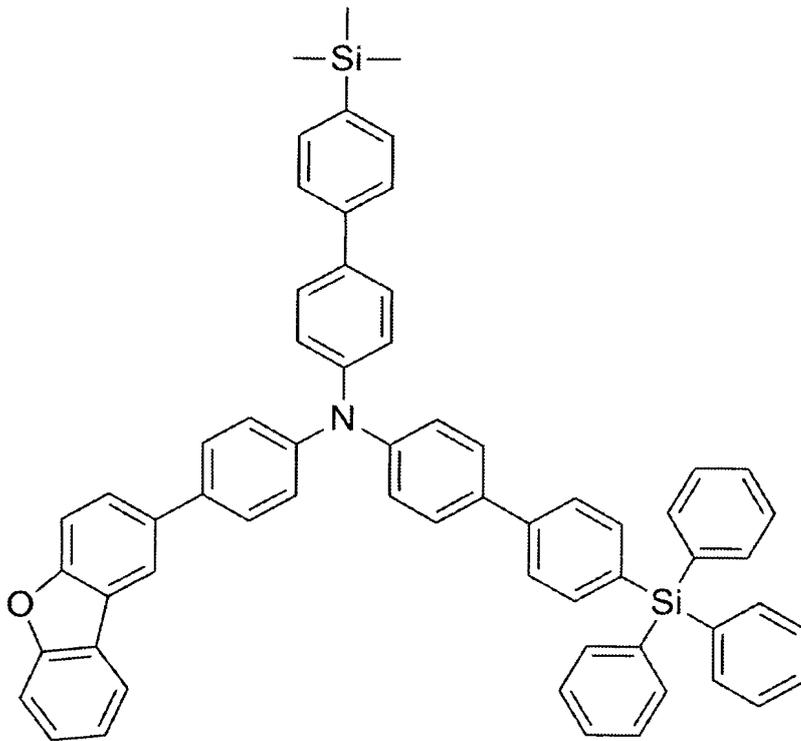
20



No. 109

30

【化 4 8】



No. 110

【0032】

式(1)で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体としては、好ましくは、上記の化合物1、2、3、4、5、6、8、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、37、38、40、42、44、45、46、49、50、53、54、55、56、57、59、60、61、62、63、64、74、77、79、85、87、88、89、92、96、98、101、102、107、及び110が挙げられ、さらに好ましくは、化合物1、2、3、4、6、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、37、40、44、45、46、49、53、54、55、56、57、59、60、61、62、63、77、85、87、88、89、96、101、102、107、及び110が挙げられる。

【0033】

本発明の前記シリル基を有するアミン誘導体は、いずれも有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として利用することができる。一般式(1)で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体は、アミンの窒素原子(N)又はリンカー(L)に結合した $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、及び $Ar^3$ の置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基のうち少なくとも1つが電子強耐性を示す置換若しくは無置換のシリル基で置換されている。そのため、本発明のシリル基を有するアミン誘導体は、電子に対して安定であり、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、特に、発光層に隣接する正孔輸送層材料として好ましく使用されることができ、本発明のシリル基を有するアミン誘導体を正孔輸送層材料として用いることにより、正孔輸送層の電子耐性を向上させることができ、正孔輸送層に侵入した電子が原因となる正孔輸送材料の劣化を抑制し、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することが可能となる。

【0034】

また、本発明のシリル基を有するアミン誘導体の用途は、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料に限定されるわけではない。例えば、正孔注入層の材料にも好ましく用いることが可能である。シリル基を有するアミン誘導体を正孔注入層の材料として用いる場合も、電子が原因となる正孔注入層の劣化を抑制することができるため、正孔輸送層の材料として使用した場合と同様に、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することが可能となる。

【0035】

[有機エレクトロルミネッセンス素子]

有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば、図1に示すような構造を有していてもよいが、これに限定されるわけではない。

10

【0036】

図1に示す有機エレクトロルミネッセンス素子100は、本発明のアミン誘導体が有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として利用される一実施形態の概略断面図であって、ガラス基板102、ガラス基板102上に配置された陽極104、陽極104上に配置された正孔注入層106、正孔注入層106上に配置された正孔輸送層108、正孔輸送層108上に配置された発光層110、発光層110上に配置された電子輸送層112、及び電子輸送層112上に配置された陰極114を含んでもよい。ここで、電子輸送層112は、電子注入層としても機能するものとする。

【0037】

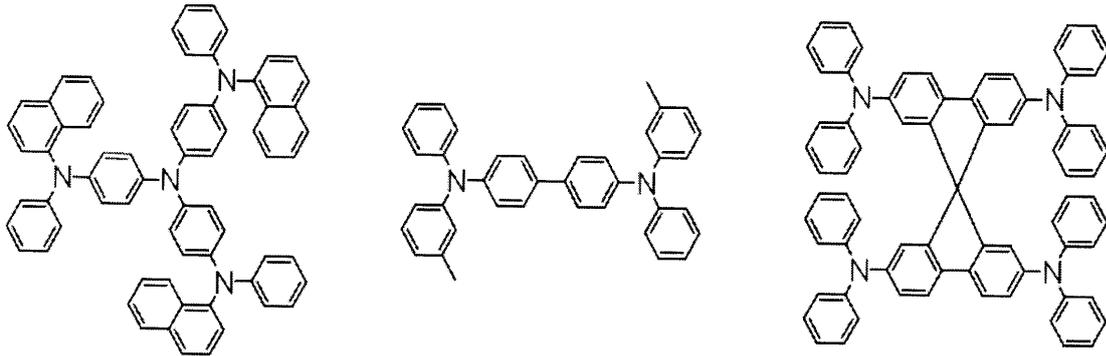
陽極104は、酸化インジウムスズ(ITO)やインジウム亜鉛酸化物(IZO)等を用いて形成されてもよい。

20

【0038】

正孔注入層106は、4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino) triphenylamine (1-TNATA)、または4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine (2-TNATA)、4,4'-Bis(N,N-di(3-tolyl)amino)-3,3-dimethylbiphenyl (HMTDP)等を含んでもよく、例えば、以下に示す化合物を含んでもよい。

【化49】



30

【0039】

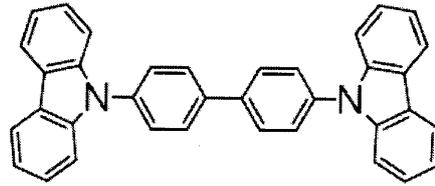
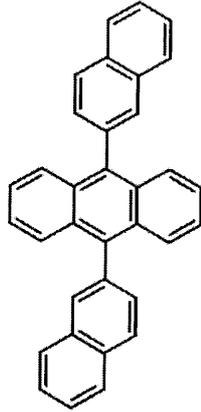
正孔輸送層108には、一般式(1)で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体を用いて形成することができる。

40

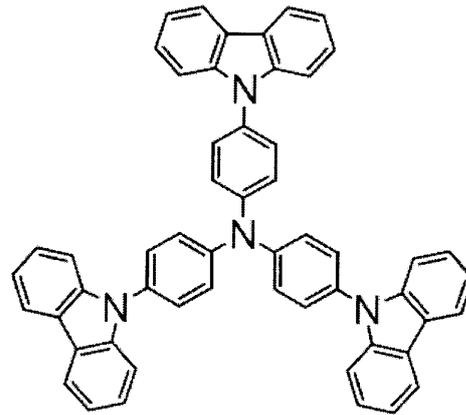
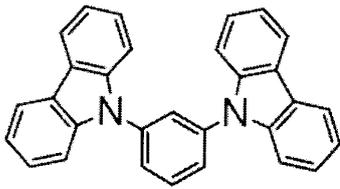
【0040】

発光層110には、ホスト材料として、例えば以下に示す化合物を含んでもよい。

【化50】



10



20

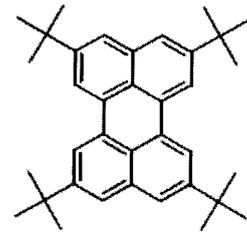
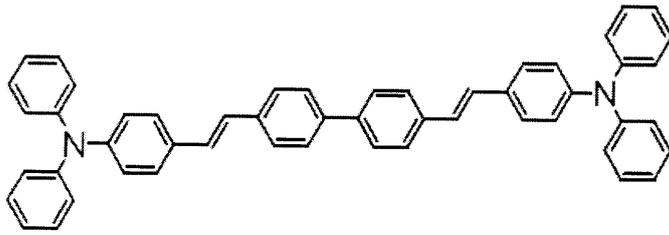
但し、発光層110にホスト材料として含まれる化合物は、上述の化合物に限定されず、公知の材料をホスト材料として使用してもよい。

【0041】

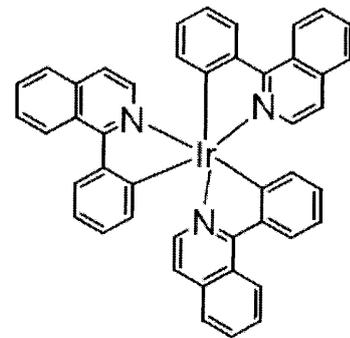
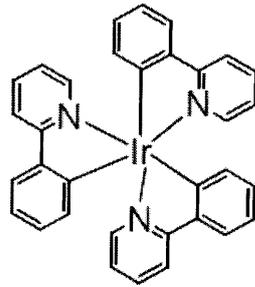
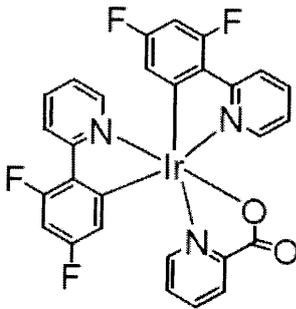
また、発光層110には、ドーパントとして、例えば以下に示す化合物を含んでもよい。

30

## 【化 5 1】



10



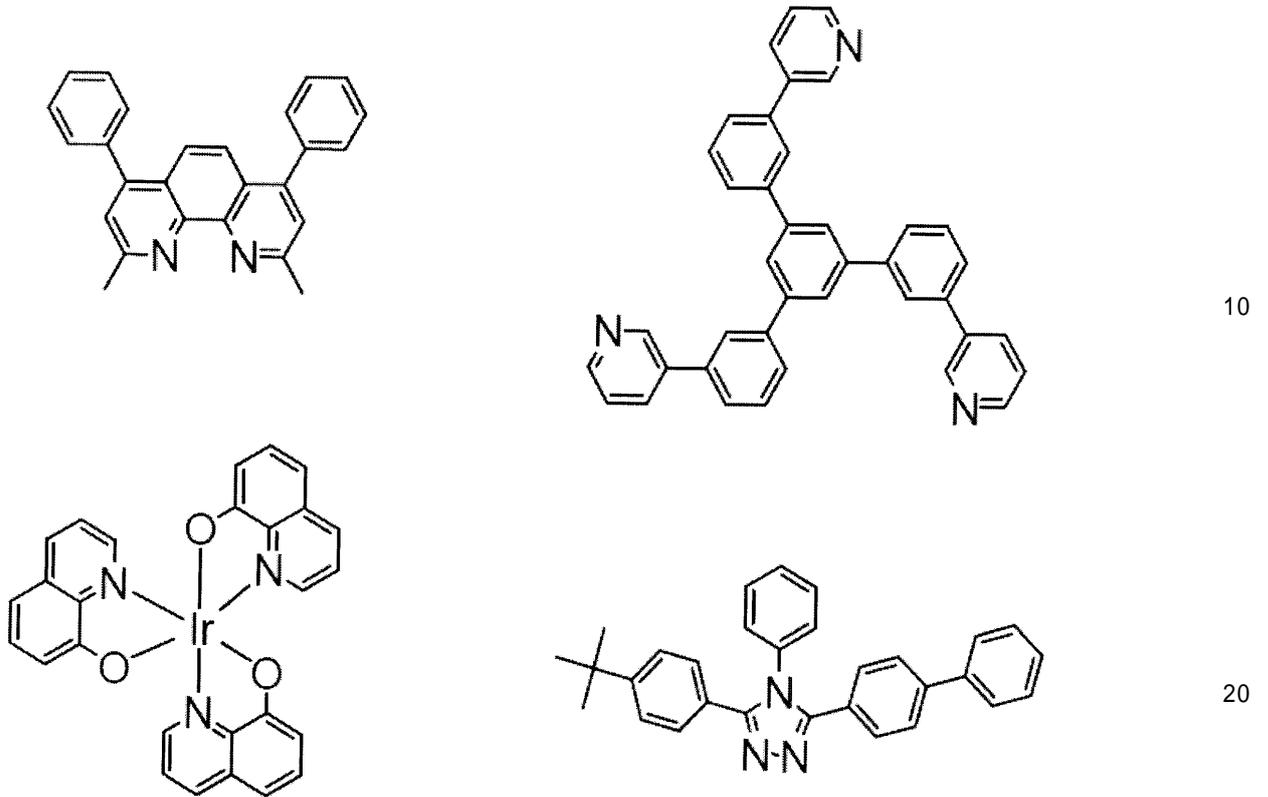
20

但し、発光層 110 にドーパントとしてドーブされる化合物は、上述の化合物に限定されず、所望の色領域に応じて公知の材料をドーパントとして使用してもよい。ドーパントは、発光層 110 を構成する材料に 0.1% ~ 50% ドーブされることが好ましい。

## 【0042】

電子輸送層 112 は、例えば、Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq3) などを含んでもよい。また、以下に示す化合物を含んでもよい。

## 【化52】



## 【0043】

陰極114は、Al、Ag、Caなど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。

## 【0044】

図1に示す有機エレクトロルミネッセンス素子100では、記載を省略したが、有機エレクトロルミネッセンス素子100は、陰極114と電子輸送112との間に電子注入層含んでもよい。電子注入層は、例えば、フッ化リチウム（LiF）、リチウム8-キノリナート等を含んでもよい。

## 【0045】

上述したように、一般式（1）で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体は、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層の材料として用いることができる。しかしながら、本発明のシリル基を有するアミン誘導体の用途は、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料に限定されるわけではなく、正孔注入材料として正孔注入層に含まれてもよい。

## 【0046】

前記正孔注入層106及び正孔輸送層108等、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔注入層材料及び正孔輸送層材料のうち、少なくともいずれかの材料に本発明のアミン誘導体を用いることによって、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を達成することができる。

## 【0047】

上述したように、本発明のシリル基を有するアミン誘導体は、電子耐性を有するため、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層材料又は正孔注入層材料として好ましいが、これらに限定されるわけではない。例えば、発光層内のホスト材料として用いてもよい。

## 【0048】

## [実施例I]

一般式（1）で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体について、前記化合物

10

20

30

40

50



## 【0054】

反応容器に化合物 (iii) (1.52 g, 4.33 mmol)、化合物 (ii) (1.50 g, 3.61 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (0.37 g, 0.36 mmol)、トルエン (36 mL) 加えた。次に、トリ(t-ブチル)ホスフィン (0.93 mL, 1.44 mmol, 1.56 M)、ナトリウム t-ブトキシド (1.04 g, 10.8 mmol) を加え、容器内を窒素置換し、その後 80 で 4 時間攪拌した。放冷後、反応溶液に水を加えて有機層の抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後に、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。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 (展開溶媒: ジクロロメタン/ヘキサン) により精製し、得られた固体をトルエン/ヘキサンで再結晶したところ、目的物である化合物 3 である白色粉末状固体を 1.00 g、収率 40% で得た (FAB-MS: C<sub>48</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>Si, 測定値 685)。

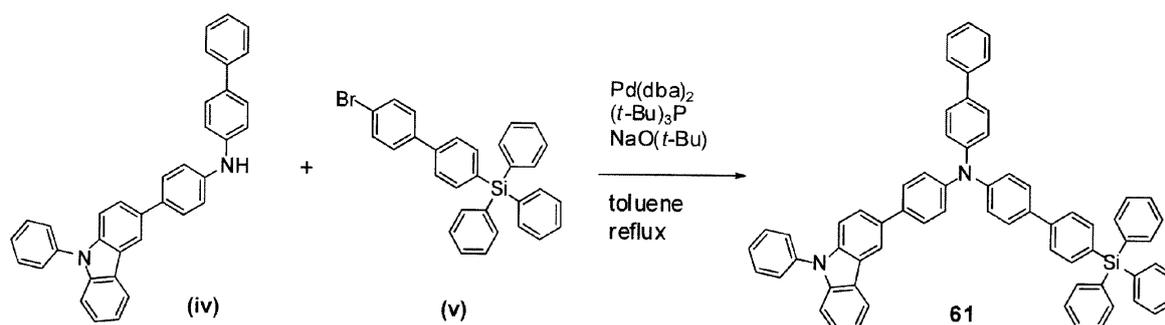
10

## 【0055】

## (化合物 61 の合成)

以下の化学反応式は、本発明のアミン誘導体である化合物 61 の合成プロセスを図示したものである。

## 【化 55】



20

## 【0056】

本発明の化合物 61 は、以下のようにして合成を実施した。

## 【0057】

反応容器に化合物 (iv) (0.70 g, 1.44 mmol)、化合物 (v) (0.71 g, 1.44 mmol)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (0.04 g, 0.07 mmol)、トルエン (30 mL) 加えた。次に、トリ(t-ブチル)ホスフィン (0.14 mL, 0.28 mmol, 2.00 M)、ナトリウム t-ブトキシド (0.21 g, 2.16 mmol) を加え、容器内を窒素置換し、その後還流下で 6 時間攪拌した。放冷後、反応溶液に水を加えて有機層の抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後に、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。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 (展開溶媒: トルエン/ヘキサン) により精製し、得られた固体をジクロロメタン/ヘキサンで再結晶したところ、目的物である化合物 61 である白色粉末状固体を 1.15 g、収率 89% で得た (FAB-MS: C<sub>66</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>Si, 測定値 897)。

30

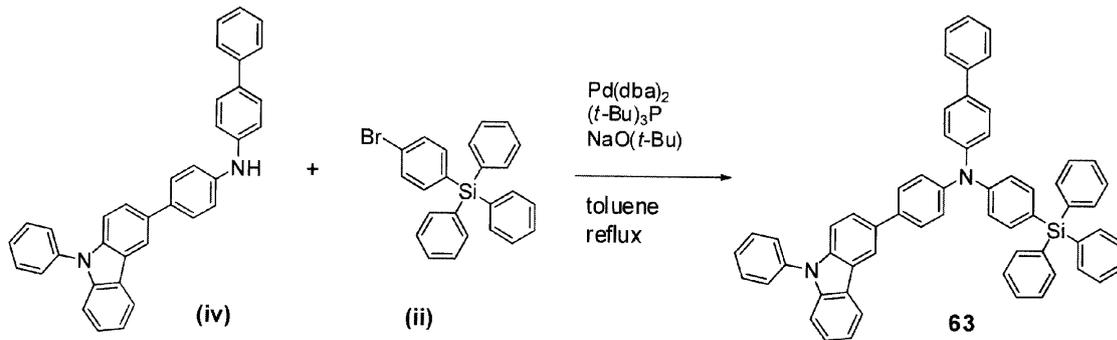
40

## 【0058】

## (化合物 63 の合成)

以下の化学反応式は、本発明のアミン誘導体である化合物 63 の合成プロセスを図示したものである。

## 【化56】



10

## 【0059】

本発明の化合物63は、以下のようにして合成した。

## 【0060】

反応容器に化合物(iv) (1.00g, 2.06mmol)、化合物(ii) (0.85g, 2.06mmol)、Pd(dba)<sub>2</sub> (0.06g, 0.10mmol)、トルエン(10mL)を加えた。次に、トリ(t-ブチル)ホスフィン(0.03mL, 0.06mmol, 2.00M)、ナトリウムt-ブトキシド(0.30g, 3.08mmol)を加え、容器内を窒素置換し、その後還流下で4時間撹拌した。放冷後、反応溶液に水を加えて有機層の抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後に、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。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(展開溶媒:トルエン/ヘキサン)により精製し、得られた固体をジクロロメタン/ヘキサンで再結晶したところ、目的物である化合物63である白色粉末状固体を1.59g、収率94%で得た(FAB-MS: C<sub>60</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>Si, 測定値821)。

20

## 【0061】

以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料として、上述した化合物1を正孔輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の実施例1について説明する。

## 【0062】

本発明の実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製は真空蒸着により行い、次のような手順で行った。まず、あらかじめパターニングして洗浄処理を施したITO-ガラス基板に、オゾンによる表面処理を行った。尚、前記ITO膜の膜厚は、150nmである。オゾン処理後すぐに、正孔注入材料として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, 膜厚60nm)を前記ITO膜上に成膜した。

30

## 【0063】

次に、正孔輸送材料として本発明の化合物1を成膜し(30nm)、次に、発光材料として2,5,8,11-テトラ-t-ブチル-ペリレン(TBP)を、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(ADN)に対して3%の割合でドーブした膜を共蒸着によって成膜した(25nm)。

40

## 【0064】

さらに、次に、電子輸送材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)を成膜し(25nm)、次に、電子注入材料としてフッ化リチウム(LiF)(1.0nm)及び陰極としてアルミニウム(100nm)を順次積層し、図2に示す有機エレクトロルミネッセンス素子200を作製した。

## 【0065】

実施例2として、実施例1で用いた化合物1の代わりに化合物3を用いた以外は、実施例1と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

## 【0066】

実施例3として、実施例1で用いた化合物1の代わりに化合物61を用いた以外は、実

50

実施例 1 と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

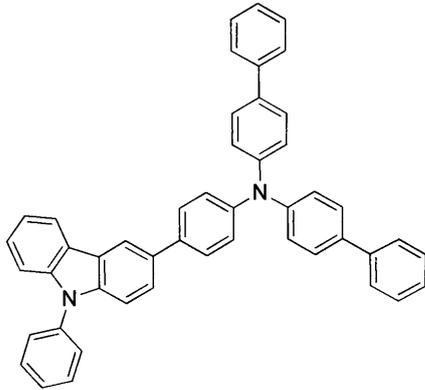
【0067】

実施例 4 として、実施例 1 で用いた化合物 1 の代わりに化合物 63 を用いた以外は、実施例 1 と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

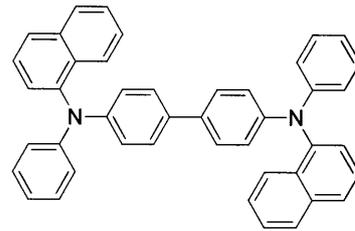
【0068】

比較例 1 及び比較例 2 として、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層の材料を構成する化合物として以下に示す構造式の比較化合物 1 及び比較化合物 2 を用いて、実施例 1 と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。尚、比較例 1 及び比較例 2 で用いた化合物は、シリル基を備えない構造を有する点において、本発明のアミン誘導体と異なる。

【化57】



(比較化合物 1)



(比較化合物 2)

【0069】

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 200 の実施例 1 乃至実施例 4、比較例 1、及び比較例 2 の概略図を図 2 に示す。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 200 は、陽極 204、陽極 204 上に配置された正孔注入層 206、正孔注入層 206 上に配置された正孔輸送層 208、正孔輸送層 208 上に配置された発光層 210、発光層 210 上に配置された電子輸送層 212 及び電子注入層 214、電子注入層 214 上に配置された陰極 216 を含む。

【0070】

作製した実施例 1 乃至実施例 4、比較例 1 及び比較例 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子 200 の素子性能を以下の表 1 に示す。尚、電流効率は 10 mA/cm<sup>2</sup> における値を示し、半減寿命は初期輝度 1,000 cd/m<sup>2</sup> からの輝度半減時間を示す。

【表 1】

	正孔輸送材料	電圧 (V)	電流効率 (cd/A) (@10mA/cm <sup>2</sup> )	寿命 (hr) (@1,000cd/m <sup>2</sup> )
実施例 1	化合物例 1	7.1	6.4	1,700
実施例 2	化合物例 3	7.0	6.3	1,800
実施例 3	化合物例 61	6.7	6.9	2,000
実施例 4	化合物例 63	6.8	6.7	1,900
比較例 1	比較化合物 1	7.5	6.2	1,500
比較例 2	比較化合物 2	8.1	5.3	1,200

【0071】

尚、作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 200 の電界発光特性の評価には、浜

10

20

30

40

50

松ホトニクス製C9920-11輝度配向特性測定装置を用いた。

【0072】

表1によれば、本発明の実施例1乃至実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子は、比較例1及び比較例2の有機エレクトロルミネッセンス素子に対して、長寿命化していることが分かる。

【0073】

一般式(1)で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体は、電子耐性を有するシリル基を備えており、電子に対して安定な正孔輸送を行うことができる材料である。そのため、本発明のシリル基を有するアミン誘導体を用いることにより、正孔輸送層に侵入した電子が原因となる素子の劣化を抑制することができ、素子の長寿命化を実現することができる。

10

【0074】

前述した実施例1~4においては、一般式(1)で表される本発明のシリル基を有するアミン誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料に利用した例を説明したが、本発明のシリル基を有するアミン誘導体の利用は有機エレクトロルミネッセンス素子に限定されず、その他の発光素子又は発光装置に利用されてもよい。また、図1及び図2に示す有機エレクトロルミネッセンス素子は、パッシブ・マトリクス駆動方式の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに利用されるが、アクティブ・マトリクス駆動方式の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに利用することもできる。

【0075】

本願発明者らは、一般式(1)で表されるアミン誘導体のうち、特に、以下に述べる構造を有するアミン誘導体を有機エレクトロルミネッセンス材料として発光層と陽極との間に配置することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率、駆動電圧及び寿命に著しい改善が得られることを確認した。

20

【0076】

一般式(1)で表されるアミン誘導体の好ましい構造は、一般式(1)において、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>のうち少なくとも1つは置換若しくは無置換のシリル基で置換されており、Ar<sup>3</sup>は置換若しくは無置換のフルオレニル基であり、Lは、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基である。

30

【0077】

ここで、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>の「置換若しくは無置換のアリール基」又は「置換若しくは無置換のヘテロアリール基」のアリール基及びヘテロアリール基としては、前述したように、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、フルオレニル基、トリフェニレン基、ピフェニレン基、ピレニル基、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、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、キノキサリル基などが挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-フェニルカルバゾリル基が好ましい。アリール基としては、環形成炭素数6以上18以下であることが好ましく、ヘテロアリール基としては、環形成原子数5以上18以下であることが好ましい。

40

【0078】

Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>のアリール基またはヘテロアリール基に置換される置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基の例示される具体例は、上記のAr<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>のアリール基及びヘテロアリール基と同じである。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>のアリール基又はヘテロアリール基に置

50

換される置換基のアルキル基は特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を例示することができる。また、 $Ar^1$ 、及び $Ar^2$ のアリール基又はヘテロアリール基に置換される置換基のアルコキシ基は特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基等を例示することができる。

10

## 【0079】

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  のうち少なくとも1つに置換されるシリル基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。具体的には、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  のアリール基又はヘテロアリール基に置換される置換基として述べたアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基と同じであり、特に、フェニル基及びメチル基が好ましい。また、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  のうち少なくとも1つに置換されるシリル基は、該シリル基に置換されるアリール基の環形成炭素数がそれぞれ6以上18以下のトリアリールシリル基又は該シリル基に置換されるアルキル基の炭素数がそれぞれ1以上6以下のトリアルキルシリル基であることが好ましい。

## 【0080】

20

尚、本発明の好ましいアミン誘導体において、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  のうち、どちらか一方のみが置換若しくは無置換のシリル基に置換されていてもよい。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  のうち、どちらか一方のみが置換若しくは無置換のシリル基に置換されることにより、LUMOがアミン部位の周辺に局在化することを抑制し、エネルギーギャップが小さくなることを防止することができる。

## 【0081】

本発明のアミン誘導体の好ましい構造において、 $Ar^3$  は置換若しくは無置換のフルオレニル基である。フルオレニル基に置換する置換基はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上18以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数5以上18以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基である。フルオレニル基に置換する置換基としては、置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、特に、9位の位置にフェニル基が置換されていることが好ましい。

30

## 【0082】

本発明のアミン誘導体の好ましい構造において、Lは、置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基である。ここで、Lである「置換若しくは無置換のアリーレン基」及び「置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基」のアリール基及びヘテロアリーレン基としては、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  で挙げられた「置換若しくは無置換のアリール基」又は「置換若しくは無置換のヘテロアリール基」のアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。Lの「置換若しくは無置換のアリーレン基」及び「置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基」のアリーレン基及びヘテロアリーレン基としては、環形成炭素数6以上18以下のアリール基、環形成原子数5以上18以下のヘテロアリーレン基が好ましく、特に、フェニレン基及びビフェニリレン基が好ましい。尚、 $Ar^3$  である置換若しくは無置換のフルオレニル基は、2位の位置で、アミン部位の窒素原子(N)に対してpara位でLと結合することが好ましい。フルオレニル基が2位の位置でLと結合することにより、適切なHOMO準位及びLUMO準位を実現することができる。

40

## 【0083】

本発明の好ましいアミン誘導体は、一般式(1)において、 $Ar^3$  が置換若しくは無置換のフルオレニル基であり、Lが置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基である。 $Ar^3$  である置換若しくは無置換のフルオレニル基が

50

置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基である L を介して、少なくとも一方にシリル基が置換された  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  と結合するアミン部位の窒素原子 (N) と結合していることにより、電子の共役系が拡がり、正孔輸送性及び分子の安定性が向上する。また、フルオレニル基を導入することにより、連結基 L である置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基が平面化することにより、アミン誘導体の正孔輸送性が向上する。これにより、本発明のアミン誘導体を発光層と陽極との間に配置された正孔輸送層の材料として使用することにより、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、さらに低駆動電圧化及び長寿命化を実現することが可能となる。特に、青色～青緑色領域において、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、さらに低駆動電圧化及び長寿命化を実現

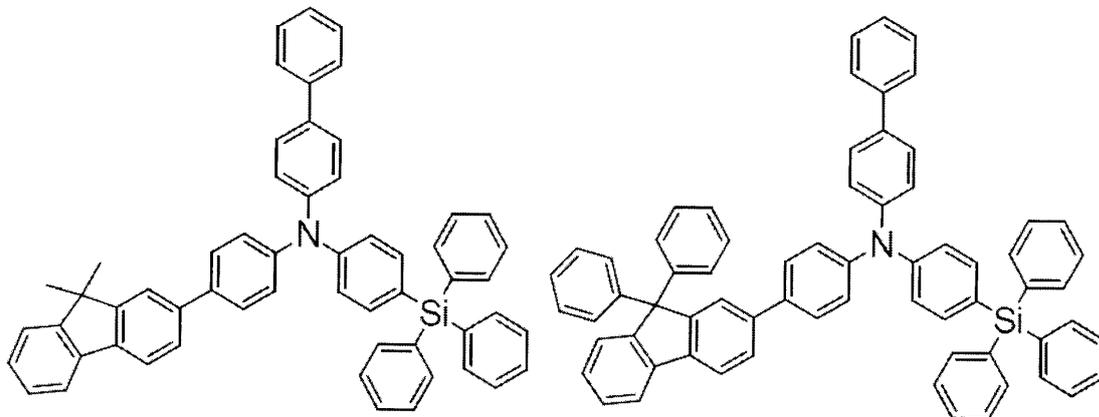
10

【0084】

上述した本発明の好ましいアミン誘導体である、一般式 (1) において  $Ar^3$  である置換若しくは無置換のフルオレニル基が置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換である L に結合しているアミン誘導体としては、以下に例示する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

【化58】

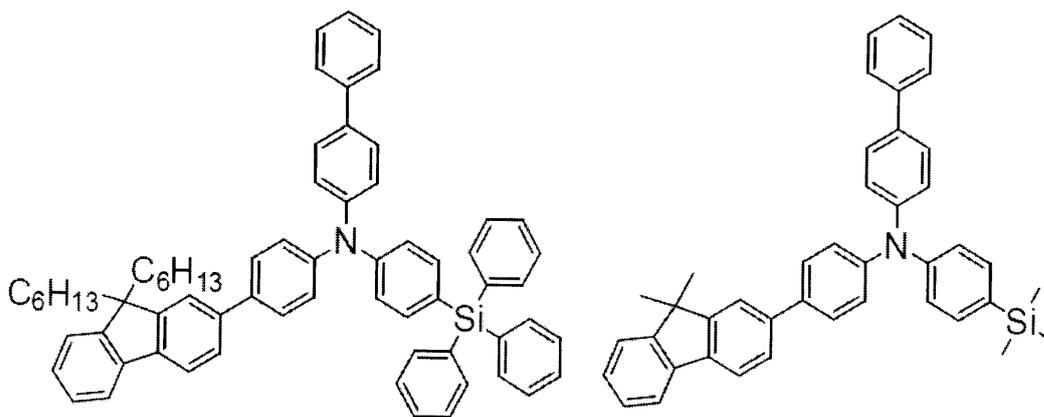


A-1

A-2

20

30

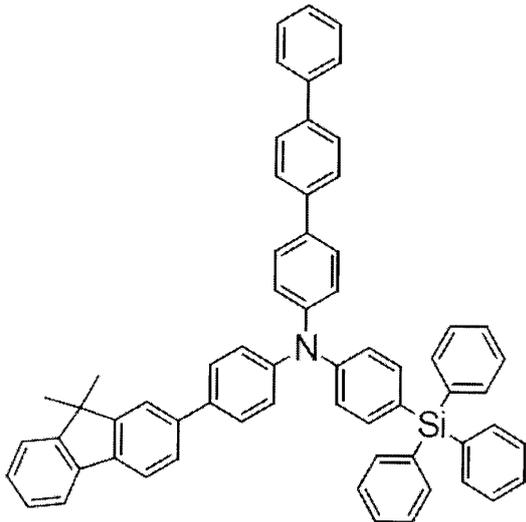


A-3

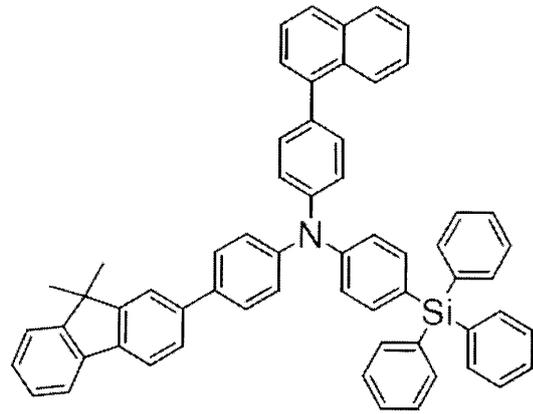
A-4

40

【化 5 9】



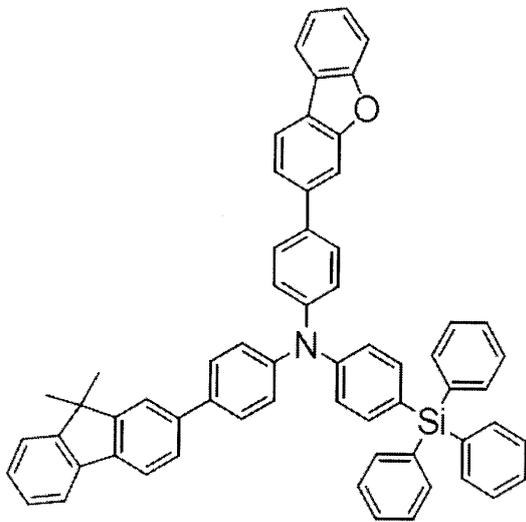
A-5



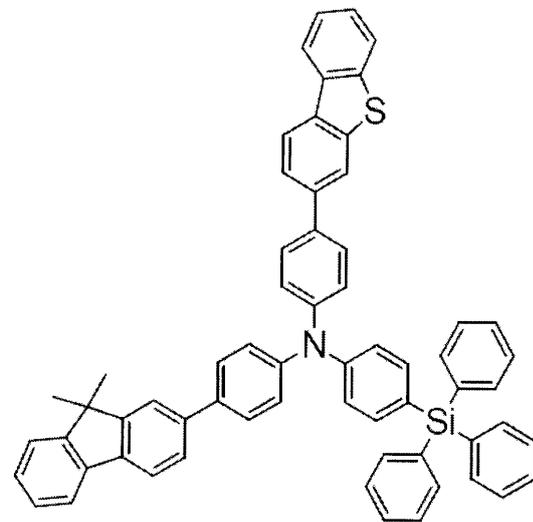
A-6

10

20



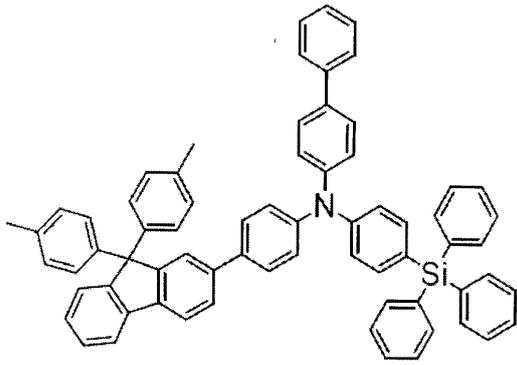
A-7



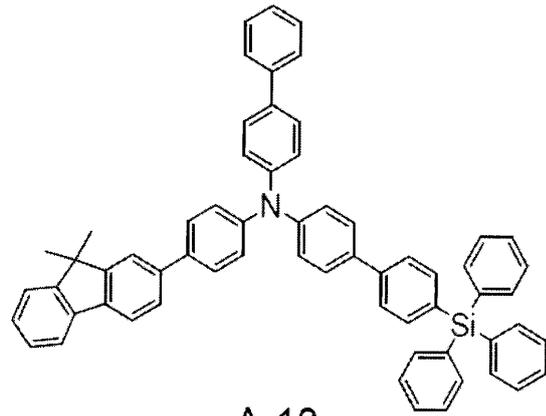
A-8

30

【化 6 0】

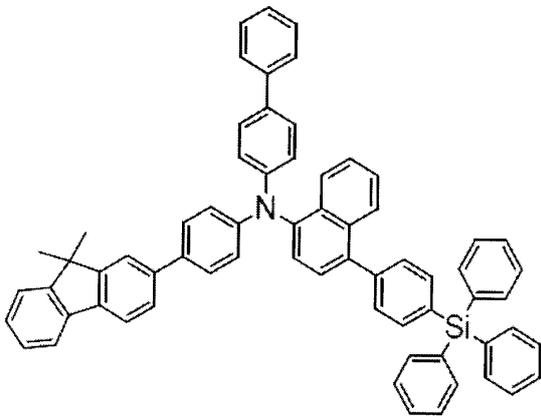


A-9

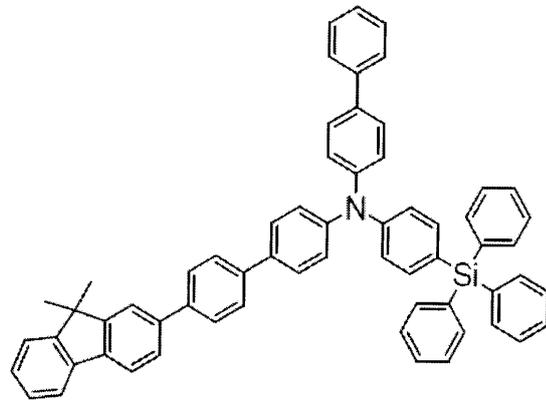


A-10

10



A-11

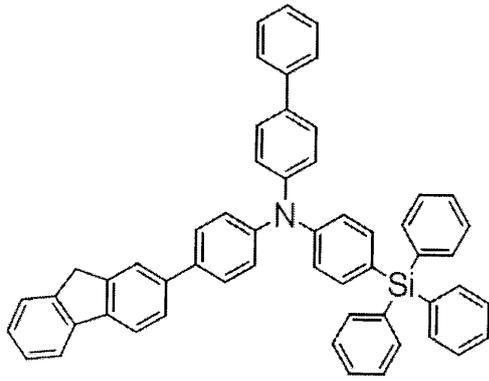


A-12

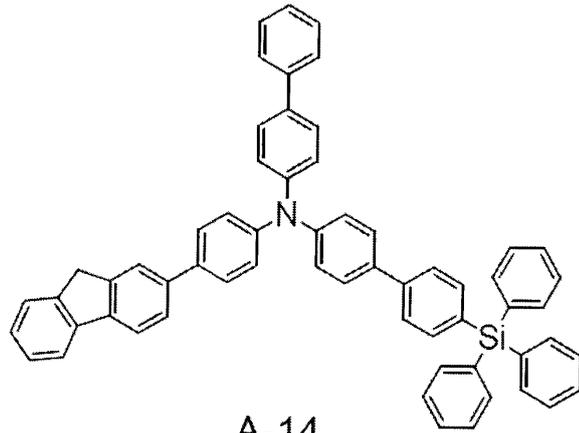
20

30

## 【化 6 1】

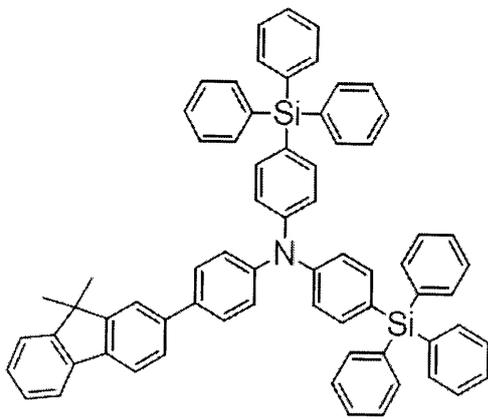


A-13

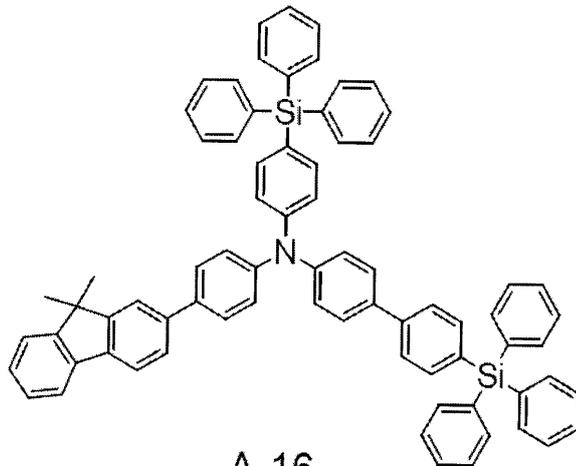


A-14

10



A-15

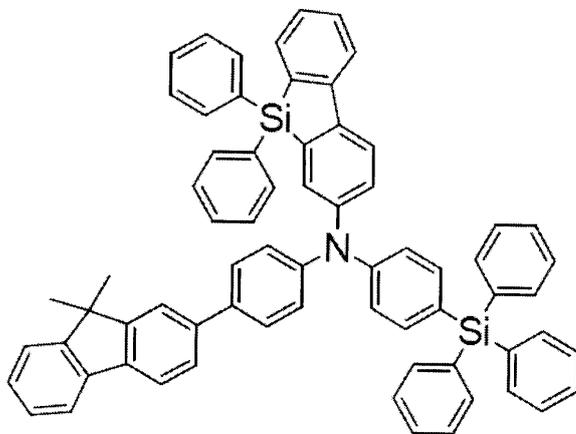


A-16

20

30

## 【化 6 2】



A-17

40

## 【0086】

本発明の好ましいアミン誘導体である、一般式(1)においてAr<sup>3</sup>である置換若しくは無置換のフルオレニル基が置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基であるLに結合しているアミン誘導体は、上述したような図1で表

50

された有機エレクトロルミネッセンス素子100の正孔輸送層の材料として用いることができる。尚、図1に示された有機エレクトロルミネッセンス素子100の構成は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施形態であり、これに限定されるわけではなく種々の変更が可能である。

【0087】

また、本発明の好ましいアミン誘導体である、一般式(1)において $Ar^3$ であるフルオレニル基が置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基であるLに結合しているアミン誘導体の用途は、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料に限定されるわけではなく、正孔注入層の材料又は発光層の材料としても用いることが可能であり、正孔注入層の材料又は発光層の材料として用いる場合も、正孔輸送層の材料として使用した場合と同様に、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、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することが可能となる。

10

【0088】

[実施例II]

本発明の好ましいアミン誘導体である、一般式(1)において $Ar^3$ であるフルオレニル基が置換若しくは無置換のアリーレン基又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基であるLに結合しているアミン誘導体について、前記化合物A-1の合成法の例を以下に述べる。但し、以下に述べる合成法は一例であって、本発明を限定するものではない。

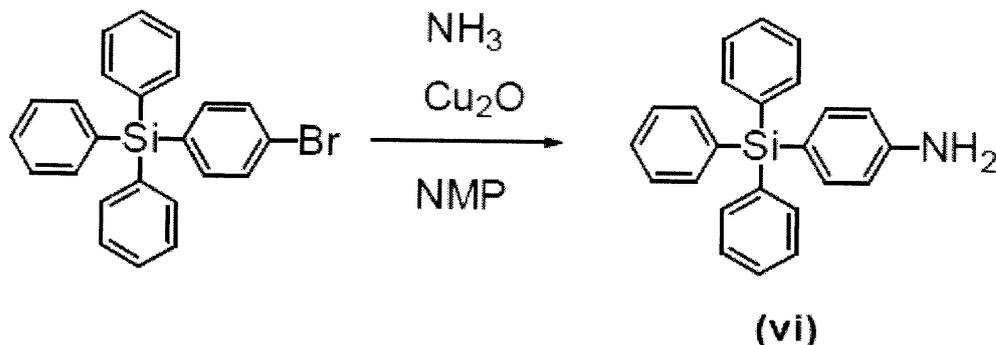
【0089】

(化合物A-1の合成)

まず、アルゴン雰囲気下、300mLシュレンクフラスコに4-ブロモテトラフェニルシラン7.0g、酸化銅(I)0.241g、N-メチルピロリドン34.16mL、28%アンモニア水11.40mLを加え、40℃で10分加熱撹拌を行った。その後、80℃に昇温し、12時間加熱撹拌を行った。反応溶液を水に注ぎこみ、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物(vi)を5.8g得た。

20

【化63】



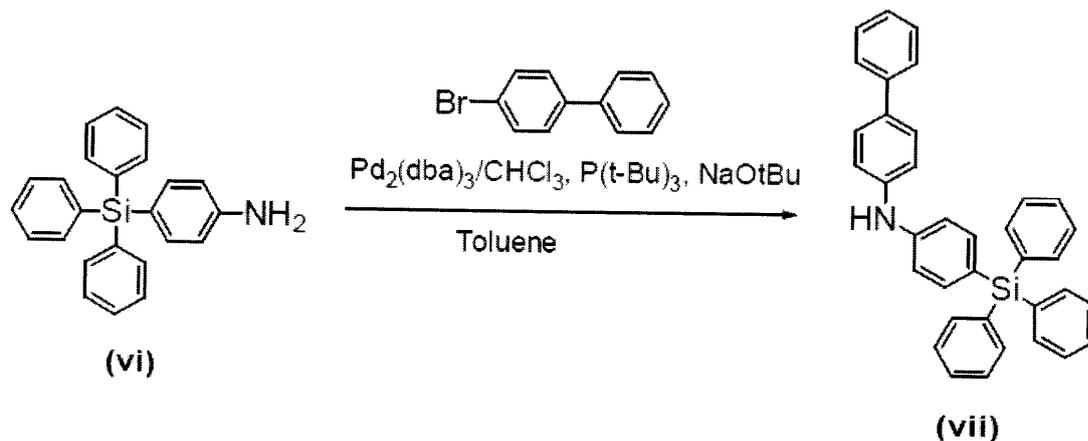
30

【0090】

次に、アルゴン雰囲気下、200mL三口フラスコに化合物(vi)4.0gと4-ブロモビフェニル2.65g、 $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ 0.59g、トリ-t-ブチルホスフィン( $(t-Bu)_3P$ )0.46g、ナトリウムt-ブトキシド2.19gを加えて、120mLトルエン溶媒中で80℃、3時間加熱撹拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(vii)を5.34g得た。

40

## 【化64】



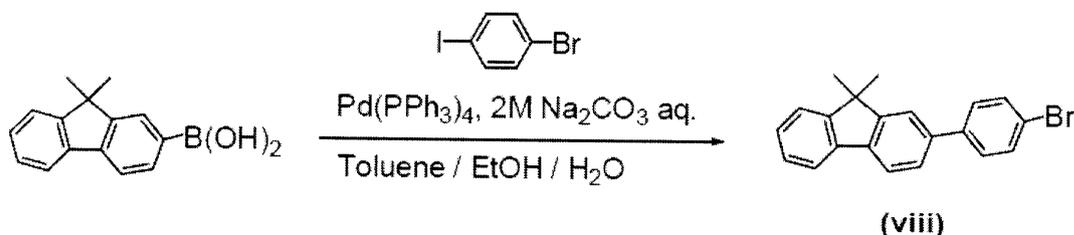
10

## 【0091】

また、アルゴン雰囲気下で、100mL四つ口フラスコに9,9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸2.65g、4-ブロモヨードベンゼン3.0g、トルエン21.6mL、エタノール10.6mL、2M炭酸ナトリウム水溶液10.6mL、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.193gを加え、80℃で3時間加熱撹拌を行った。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(viii)を3.3g

20

## 【化65】

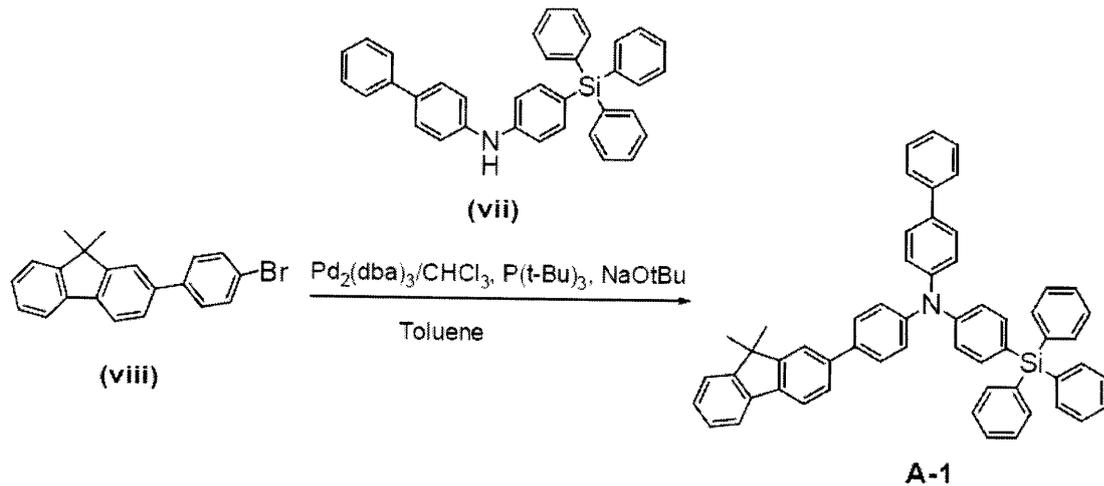


30

## 【0092】

次に、アルゴン雰囲気下、100mL三つ口フラスコに化合物(viii)1.04gと化合物(vii)1.50g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  0.15g、トリ-t-ブチルホスフィン( $(\text{t-Bu})_3\text{P}$ ) 0.12g、ナトリウムt-ブトキシド0.57gを加えて、30mLトルエン溶媒中で80℃、3時間加熱撹拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物A-1を2.10g得た。

## 【化66】



10

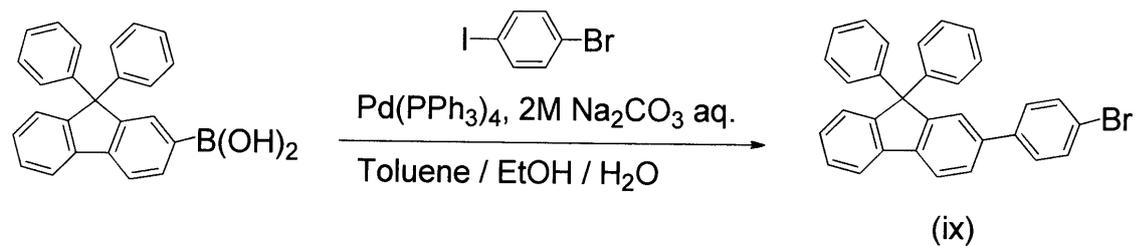
## 【0093】

## (化合物A-2の合成)

まず、アルゴン雰囲気下で、100mL四つ口フラスコに9,9-ビフェニルフルオレン-2-ボロン酸4.03g、4-プロモヨードベンゼン3.0g、トルエン21.6mL、エタノール10.6mL、2M炭酸ナトリウム水溶液10.6mL、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.19gを加え、80℃で3時間加熱撹拌を行った。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(ix)を3.5g得た。

20

## 【化67】

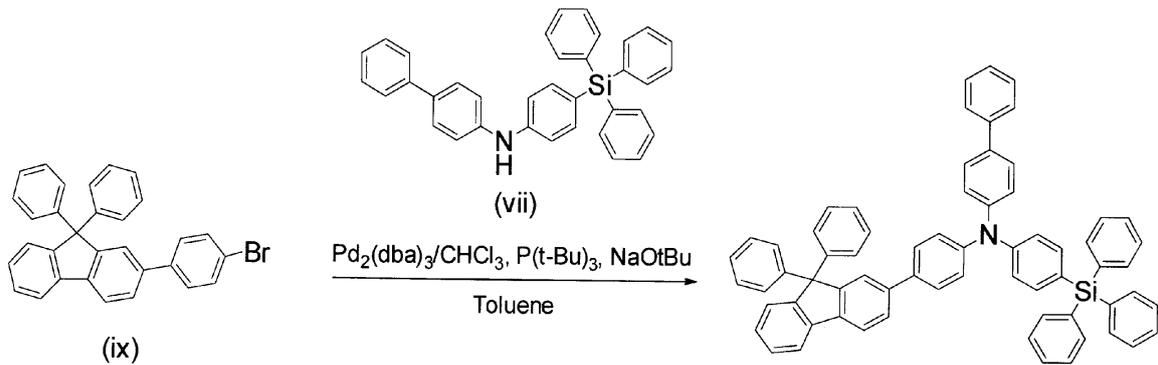


30

## 【0094】

次に、アルゴン雰囲気下、100mL四つ口フラスコに化合物(ix) 1.17gと化合物(vii) 1.50g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  0.15g、トリ-t-ブチルホスフィン( $(\text{t-Bu})_3\text{P}$ ) 0.12g、ナトリウムt-ブトキシド0.57gを加えて、30mLトルエン溶媒中で80℃、3時間加熱撹拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物A-2を2.30g得た。

## 【化68】



10

A-2

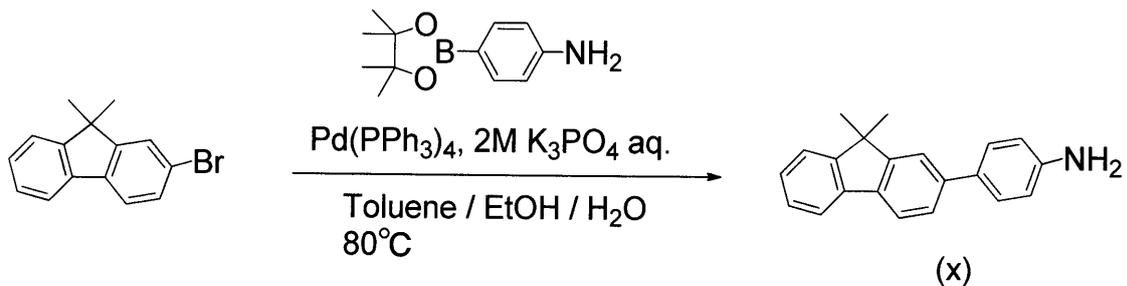
## 【0095】

## (化合物A-4の合成)

先ず、アルゴン雰囲気下で、100mL四つ口フラスコに2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン2.00g、4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)アニリン1.76g、トルエン14.7mL、エタノール7.3mL、2Mリン酸ナトリウム水溶液3.6mL、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.254gを加え、80 で3時間加熱攪拌を行った。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(x)を1.25g得た。

20

## 【化69】

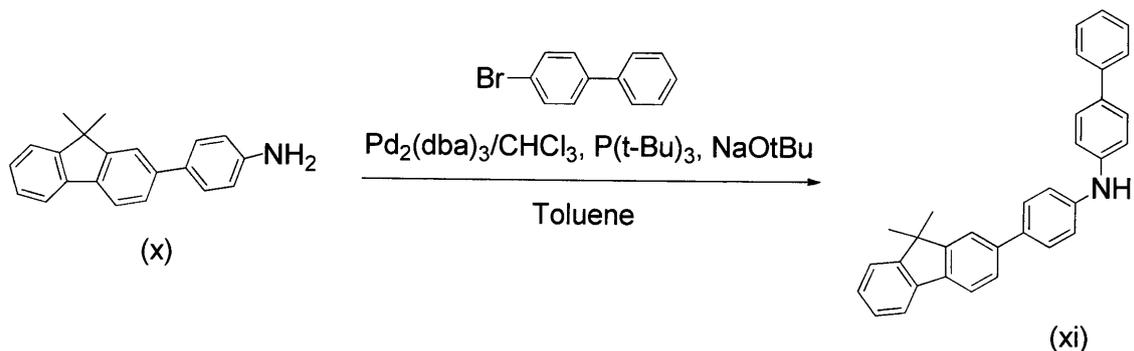


30

## 【0096】

次に、アルゴン雰囲気下、200mL四つ口フラスコに化合物(x)1.25gと4-ブロモビフェニル1.02g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  0.13g、トリ-t-ブチルホスフィン( $(\text{t-Bu})_3\text{P}$ ) 0.18g、ナトリウムt-ブトキシド0.84gを加えて、43.8mLトルエン溶媒中で80、3時間加熱攪拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(xi)を1.63g得た。

## 【化70】



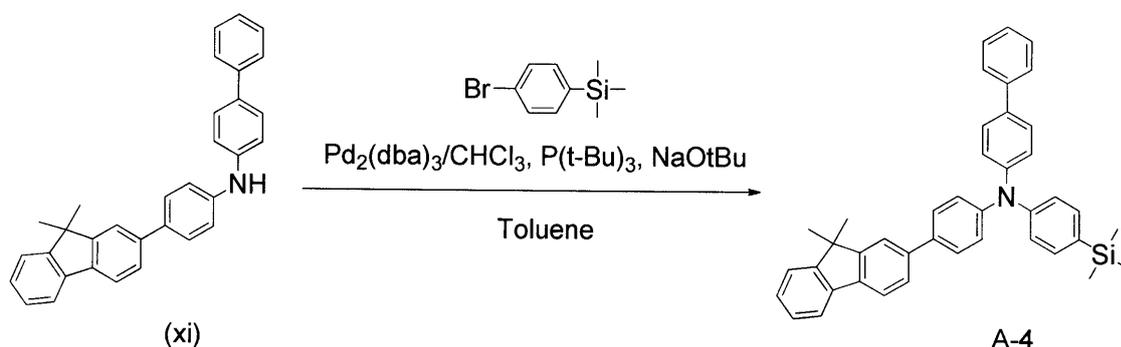
40

## 【0097】

50

次に、アルゴン雰囲気下、100mL四つ口フラスコに化合物 (xi) 1.63gと (4 - プロモフェニル)トリメチルシラン0.85g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  0.11g、トリ - t - ブチルホスフィン ( $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ ) 0.15g、ナトリウムt - ブトキシド0.72gを加えて、37mLトルエン溶媒中で80℃、3時間加熱攪拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 A - 4 を2.00g得た。

【化71】



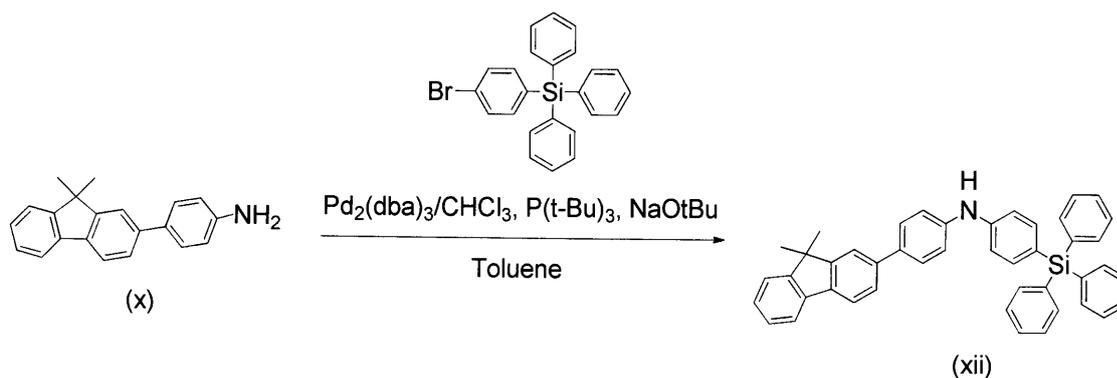
10

【0098】

(化合物 A - 6 の合成)

まず、アルゴン雰囲気下、200mL四つ口フラスコに化合物 (x) 1.00gと4 - プロモテトラフェニルシラン1.46g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  0.1g、トリ - t - ブチルホスフィン ( $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ ) 0.14g、ナトリウムt - ブトキシド0.67gを加えて、35.0mLトルエン溶媒中で80℃、3時間加熱攪拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 (xii) を2.05g得た。

【化72】



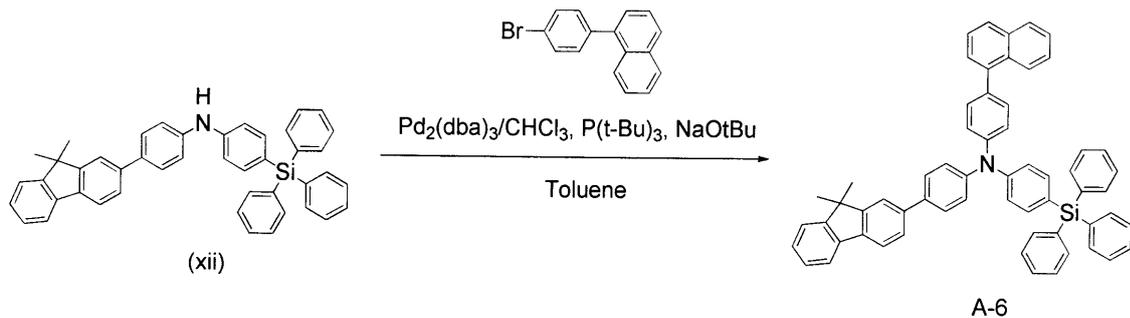
30

【0099】

次に、アルゴン雰囲気下、100mL四つ口フラスコに化合物 (xii) 2.05gと1-(4-プロモフェニル)ナフタレン0.94g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  0.10g、トリ - t - ブチルホスフィン ( $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ ) 0.13g、ナトリウムt - ブトキシド0.64gを加えて、33mLトルエン溶媒中で80℃、3時間加熱攪拌した。トルエンで抽出し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 A - 6 を2.52g得た。

40

## 【化73】



10

## 【0100】

以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料として、上述した化合物 A - 1、化合物 A - 2、化合物 A - 4 及び化合物 A - 6 を正孔輸送層に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。化合物 A - 1 を正孔輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を実施例 5、化合物 A - 2 を正孔輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を実施例 6、化合物 A - 4 を正孔輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を実施例 7、化合物 A - 6 を正孔輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を実施例 8 とする。

## 【0101】

本発明の実施例 5 の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製は、上述した実施例 1 の有機エレクトロルミネッセンス素子と同様に真空蒸着により行い、次のような手順で行った。まず、あらかじめパターニングして洗浄処理を施した ITO - ガラス基板に、オゾンによる表面処理を行った。尚、前記 ITO 膜の膜厚は、150 nm である。オゾン処理後すぐに、正孔注入材料として 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, 膜厚 60 nm) を前記 ITO 膜上に成膜した。

20

## 【0102】

次に、正孔輸送材料として本発明の化合物 A - 1 を成膜し (30 nm)、次に、発光材料として 2, 5, 8, 11 - テトラ - t - ブチル - ペリレン (TBP) を、9, 10 - ジ (2 - ナフチル) アントラセン (ADN) に対して 3% の割合でドーブした膜を共蒸着によって成膜した (25 nm)。

30

## 【0103】

次に、電子輸送材料として トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (Alq3) を成膜し (25 nm)、次に、電子注入材料として フッ化リチウム (LiF) (1.0 nm) 及び陰極として アルミニウム (100 nm) を順次積層し、図 2 に示す有機エレクトロルミネッセンス素子 200 を作製した。

## 【0104】

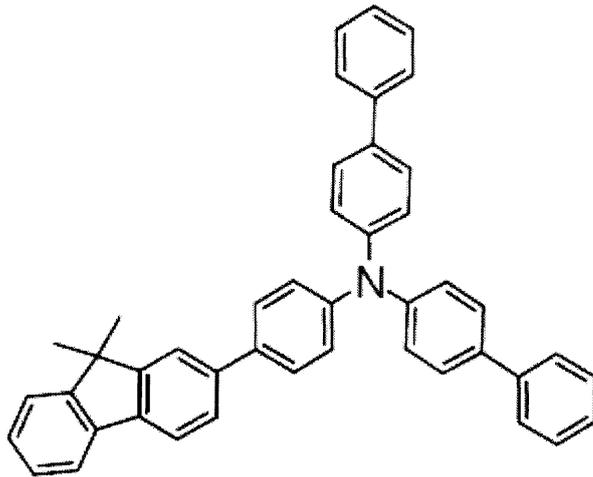
実施例 6、7 及び 8 の有機エレクトロルミネッセンス素子作製は、実施例 5 で用いた化合物 A - 1 の代わりに化合物 A - 2、化合物 A - 4、化合物 A - 6 を用いたこと以外は、実施例 5 と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

40

## 【0105】

比較例 3 として、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層の材料を構成する化合物として以下に示す構造式の比較化合物 3 を用いて、実施例 5 と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

## 【化 7 4】



## 比較化合物 3

## 【 0 1 0 6 】

実施例 5 ~ 比較例 4 で作成した有機エレクトロルミネッセンス素子 200 について、駆動電圧、電流効率、半減寿命を評価した。なお、発光効率は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  における値を示し、半減寿命は初期輝度  $1,000 \text{ cd} / \text{m}^2$  からの輝度半減時間を示す。評価結果を表 2 に示す。

## 【表 2】

	正孔輸送材料	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	寿命 (hr)
実施例 5	化合物 A-1	6.2	7.4	2500
実施例 6	化合物 A-2	6.1	7.5	2600
実施例 7	化合物 A-4	6.2	7.0	2300
実施例 8	化合物 A-6	6.2	7.1	2500
比較例 3	比較化合物 3	6.8	6.8	1900

## 【 0 1 0 7 】

表 2 によれば、本発明の実施例 5 乃至実施例 8 の有機エレクトロルミネッセンス素子は、比較例 3 の有機エレクトロルミネッセンス素子に比して、駆動電圧が低下し、発光効率が向上し、長寿命化していることが分かる。特に、本発明のアミン誘導体の好ましい構造において、 $\text{Ar}^3$  である置換若しくは無置換のフルオレニル基の 9 位にフェニル基がそれぞれ置換している化合物 A-2 を使用した実施例 7 では、駆動電圧の低下、発光効率の向上、及び発光寿命の向上が顕著であった。

## 【 0 1 0 8 】

前述した実施例 5 乃至実施例 8 においては、本発明の好ましいアミン誘導体である、一般式 (1) において  $\text{Ar}^3$  である置換若しくは無置換のフルオレニル基が置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基である L に結合しているアミン誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料に利用した例を説明したが、本発明のアミン誘導体の利用は有機エレクトロルミネッセンス素子に限定され

ず、その他の発光素子又は発光装置に利用されてもよい。また、本発明の好ましいアミン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、パッシブ・マトリクス駆動方式の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに利用されてもよく、アクティブ・マトリクス駆動方式の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに利用されてもよい。

【符号の説明】

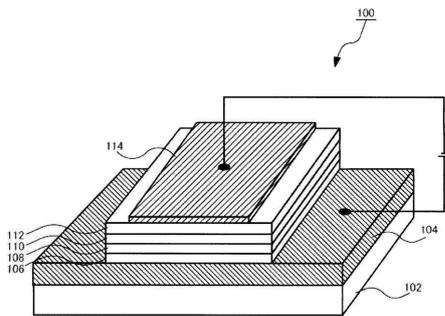
【0109】

- 100 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 102 ガラス基板
- 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 陰極
- 200 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 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

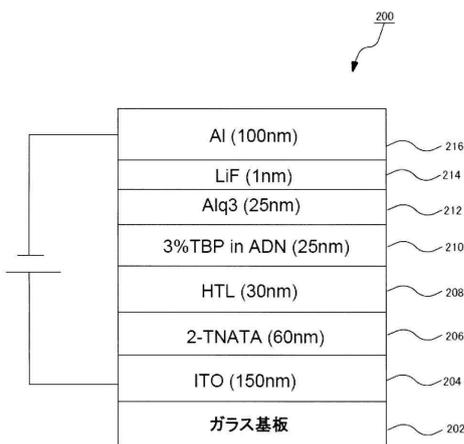
10

20

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-037838(JP,A)  
特開2010-143841(JP,A)  
特開2007-230951(JP,A)  
特表2012-505205(JP,A)  
特表2007-520470(JP,A)  
特表2005-516059(JP,A)  
国際公開第2012/056674(WO,A1)  
国際公開第2010/122810(WO,A1)  
国際公開第2010/052932(WO,A1)  
国際公開第2010/044130(WO,A1)  
韓国公開特許第10-2012-0066149(KR,A)  
特開平05-323634(JP,A)  
特開2013-093432(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/10  
C09K 11/06  
H01L 51/50  
CAplus/REGISTRY(STN)