

(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2016-122792
(P2016-122792A)

(43) 公開日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 A	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2014-263327 (P2014-263327)
(22) 出願日 平成26年12月25日 (2014.12.25)

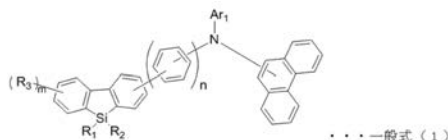
(71) 出願人 512187343
三星ディスプレイ株式会社
Samsung Display Co., Ltd.
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1
(74) 代理人 110000981
アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
(72) 発明者 赤司 信隆
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
(72) 発明者 上野 雅嗣
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 DD71 DD78

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

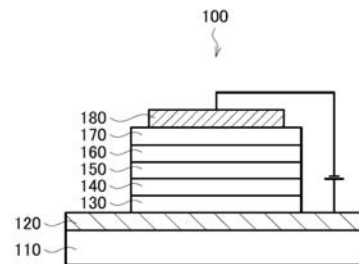
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、かつ発光効率を向上させることが可能な、新規かつ改良された有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】一般式(1)で示されるモノアミン誘導体を含む有機電界発光素子用材料。



Ar₁は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基であり、R₁~R₃は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基、n、mは0~4の整数である。

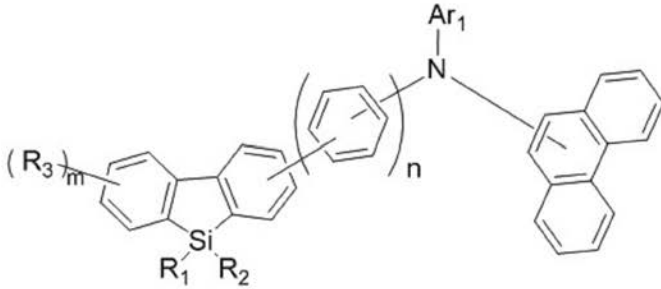


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式(1)で示されるモノアミン誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化 1】



・・・一般式(1)

10

上記一般式(1)において、

Ar₁は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基であり、

R₁~R₃は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基、

n、mは0~4の整数である。

20

【請求項 2】

前記Ar₁は、置換もしくは無置換のビフェニル基、フェナントレニル基、またはジベンソフラニル基であることを特徴とする、請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用材料を陽極と発光層との間に配置された少なくともいずれか1つ以上の層中に含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 4】

請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用材料を陽極と発光層との間に配置され、且つ、発光層に隣接した層中に含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機電界発光表示装置(Organic Electroluminescent Display)の開発が盛んに行われており、また、有機電界発光表示装置に使用される自発光型の発光素子である有機電界発光素子(Organic Electroluminescent Device)についても盛んに開発が行われている。

40

【0003】

有機電界発光素子としては、例えば、陽極、陽極上に配置された正孔輸送層、正孔輸送層上に配置された発光層、発光層上に配置された電子輸送層、および電子輸送層上に配置された陰極からなる構造が知られている。

【0004】

このような有機電界発光素子では、陽極および陰極から注入された正孔および電子が発光層中において再結合することで励起子を生成し、生成された励起子が基底状態に遷移することによって発光を行う。特許文献1~3は、正孔輸送層又は正孔注入層に使用可能な正孔輸送材料又は正孔注入材料として、カルバゾリル(carbazolyl)基を含む

50

アミン (a m i n e) 誘導体を開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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】国際公開第2012/091471号

【特許文献3】国際公開第2010/110553号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

しかし、特許文献1～3に開示されたアミン誘導体を正孔輸送材料とした有機電界発光素子は、駆動電圧が高く、また発光効率が低いという問題点があった。そのため、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることが可能な材料が求められていた。

【0007】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、かつ発光効率を向上させることが可能な、新規かつ改良された有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

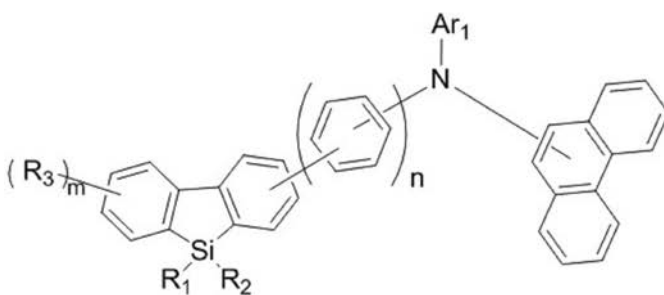
20

【0008】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、以下の一般式(1)で示されるモノアミン (m o n o a m i n e) 誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子用材料が提供される。

【0009】

【化1】



・・・一般式(1)

30

【0010】

上記一般式(1)において、

Ar₁は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3～30のヘテロアリール基であり、

R₁～R₃は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3～30のヘテロアリール基、

40

n、mは0～4の整数である。

【0011】

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる。

【0012】

前記Ar₁は、置換もしくは無置換のビフェニル基、フェナントレニル基、またはジベンゾフラニル基であってもよい。

【0013】

50

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる。

【0014】

本発明の他の観点によれば、上記有機電界発光素子用材料を陽極と発光層との間に配置された少なくともいずれか1つ以上の層中に含むことを特徴とする、有機電界発光素子が提供される。

【0015】

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる。

【0016】

さらに、上記課題を解決するために、本発明のさらに別の観点によれば、上記有機電界発光素子用材料を陽極と発光層との間に配置され、且つ、発光層に隣接した層中に含むことを特徴とする、有機電界発光素子が提供される。

【0017】

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる。

【発明の効果】

【0018】

以上説明したように本発明によれば、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施形態に係る有機電界発光素子の概略構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0021】

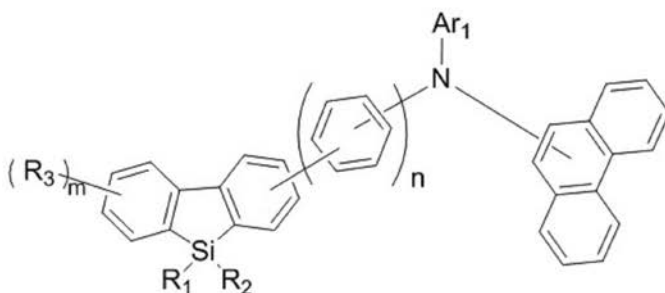
< 1 .

有機電界発光素子用材料の構成 >

本発明者は、有機電界発光素子の有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる有機電界発光素子用材料について鋭意検討した結果、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料に想到した。この有機電界発光素子用材料は、特に正孔輸送材料として用いた場合に、有機電界発光素子の有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる。そこで、まず、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料の構成について説明する。本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、以下の化学式で示されるモノアミン誘導体を含む。

【0022】

【化2】



・・・一般式(1)

【0023】

10

20

30

40

50

上記一般式(1)において、 Ar_1 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基である。さらに、 Ar_1 は、置換もしくは無置換のビフェニル基、フェナントレニル基、またはジベンゾフラニル基であることが好ましい。

【0024】

上記一般式(1)における Ar_1 としては、置換もしくは無置換のフェニル(phenyl)基、ビフェニル(biphenyl)基、ターフェニル(terphenyl)基、ナフチル(naphthyl)基、アントリル(anthryl)基、フェナントレニル(phenanthrenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、インデニル(indenyl)基、ピレニル(pyrenyl)基、フルオランテニル(flouoranthenyl)基、トリフェニレニル(triphenylenyl)基、ペリレニル(perylene)基、ナフチルフェニル(naphthylphenyl)基、またはビフェニレニル(biphenylenyl)等を挙げることができる。

10

【0025】

さらに、上記一般式(1)における Ar_1 としては、置換もしくは無置換のピリジル(pyridyl)基、キノリル(quinoly)基、イソキノリル(isoquinoly)基、インドリル(indoly)基、ベンゾオキサゾリル(benzoxazolyl)基、ベンゾチアゾリル(benzothiazolyl)基、キノキサリル(quinoxaly)基、ベンゾイミダゾリル(benzoimidazolyl)基、インダゾリル(indazolyl)基、カルバゾリル(carbazolyl)基、ベンゾフラニル(benzofuranyl)基、イソベンゾフラニル(isobenzofuranyl)基、ジベンゾフラニル(dibenzofuranyl)基、フェノキサジニル(phenoxyaziny)基、ベンゾチオフェニル(benzothiophenyl)基、またはジベンゾチオフェニル(dibenzothiophenyl)基等を挙げることができる。

20

【0026】

Ar_1 を構成するアリール基及びヘテロアリール基の置換基としては、上述したアリール基の他、アルキル基(例えばメチル(methyl)基、エチル(ethyl)基等)、アルケニル(alkenyl)基(例えばビニル(vinyl)基等)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、シリル(silyl)基(例えばトリメチルシリル(trimethylsilyl)基等)、シアノ(cyano)基、アルコキシ(alkoxy)基(例えば、メトキシ(methoxy)基、ブトキシ(butoxy)基等)、ニトロ(nitro)基、ヒドロキシ(hydroxyl)基、チオール(thiol)基等が挙げられる。ただし、熱安定性の観点からは、置換基は、ビニル基、インドリル基、及びトリフェニレニル基以外の官能基であることが好ましい。また、これらの置換基は、同様の置換基でさらに置換されていてもよい。

30

【0027】

上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基である。さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 はフェニル基であることが好ましい。また、 R_3 のジベンゾシロリル基における結合位置は任意であるが、ジベンゾシロリル基の2位又は3位に結合することが好ましい。

40

【0028】

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子等を挙げることができる。

【0029】

上記の炭素数1~30のアルキル基は、直鎖状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル(propyl)基、ブチル(butyl)基、オクチル(octyl)基、デシル(decyl)基、ペンタデシル(pentadecyl)基等)であっても、ま

50

たは分岐状アルキル基（例えば、*t*-ブチル基等）であってもよい。

【0030】

上記の $R_1 \sim R_3$ を構成する置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数3~30のヘテロアリール基としては、上述した Ar_1 と同様の置換基を挙げることができる。また、 $R_1 \sim R_3$ を構成するアリール基及びヘテロアリール基の置換基としては、 Ar_1 を構成するアリール基及びヘテロアリール基の置換基と同様の置換基を挙げることができる。

【0031】

n 、 m は0~4の整数である。 m が2以上となる場合、複数の R_3 は互いに同一であっても、異なってもよい。

10

【0032】

特に、本実施形態に係る一般式(1)で表されるモノアミン誘導体は、発光層が青色発光材料または緑色発光材料を含む場合に、より好適に有機電界発光素子の発光効率を向上させることができる。

【0033】

また、本実施形態に係る一般式(1)で表されるモノアミン誘導体を含む有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子において、有機電界発光素子の発光層と陽極との間に配置された少なくともいずれか1つ以上の層に好適に含まれる。さらに、上記有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子において、有機電界発光素子の発光層と陽極との間に配置され、且つ、発光層に隣接した層中に好適に含まれる。具体的には、一般式(1)で表されるモノアミン誘導体を含む有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子の正孔輸送層層および正孔注入層に好適に含まれる。ただし、有機電界発光素子において、一般式(1)で表されるモノアミン誘導体が含まれる層は、上記例示に限定されない。例えば、一般式(1)で表されるモノアミン誘導体は、有機電界発光素子の陽極および陰極に挟まれた有機層のいずれに含まれていてもよい。

20

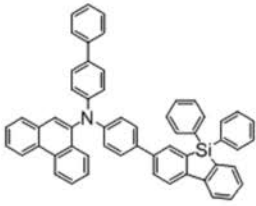
【0034】

上記の構成を有する有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子は、後述する実施例に示されるように、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、発光効率を向上させることができる有機電界発光素子用材料の具体的な構成の例を以下に列挙する。しかしながら、本発明の一実施形態に係るモノアミン誘導体は、下記の化合物に限定されるものではない。

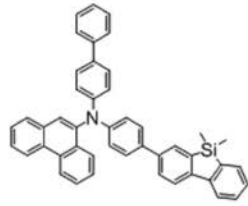
30

【0035】

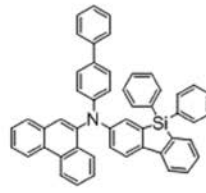
【化 3】



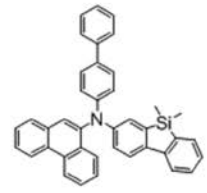
1



2

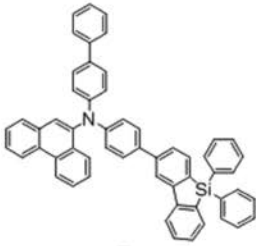


3

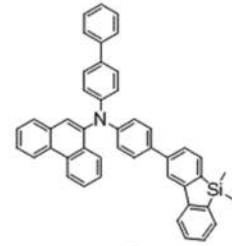


4

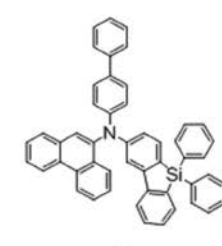
10



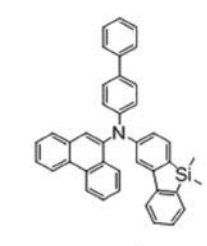
5



6

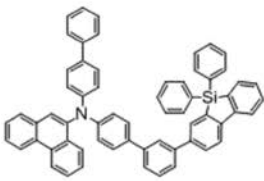


7

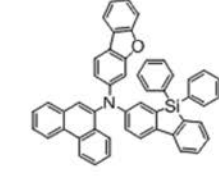


8

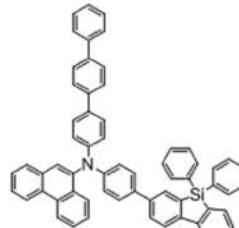
20



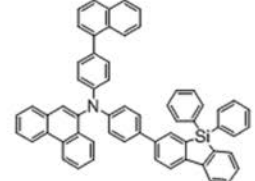
9



10

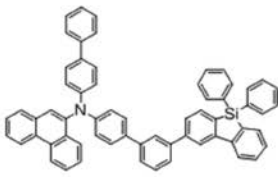


11

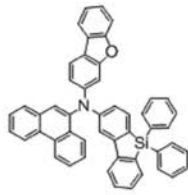


12

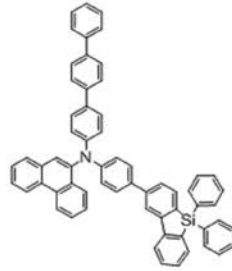
【化 4】



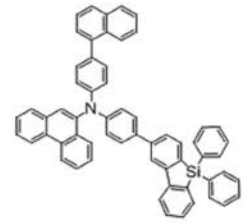
13



14

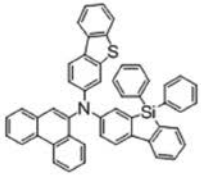


15

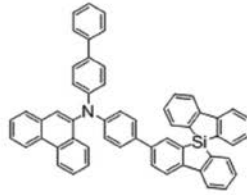


16

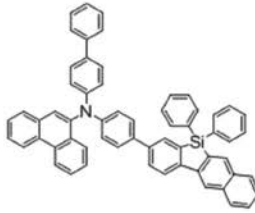
10



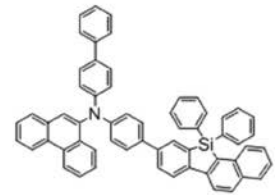
17



18

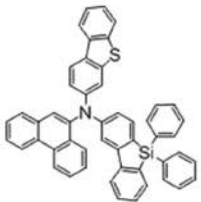


19

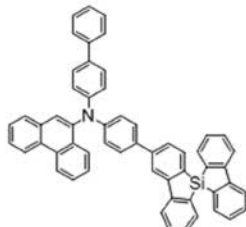


20

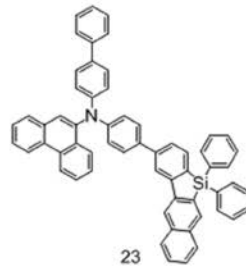
20



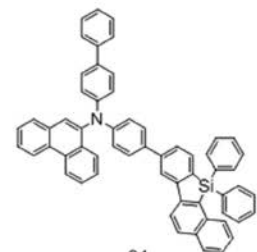
21



22

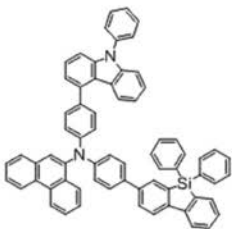


23

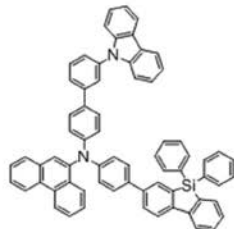


24

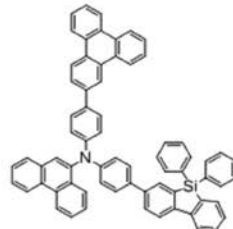
30



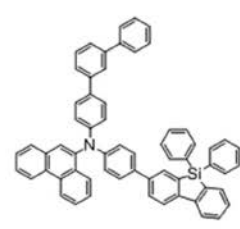
25



26

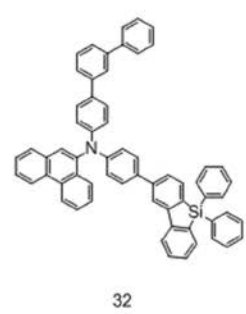
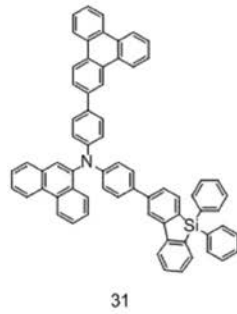
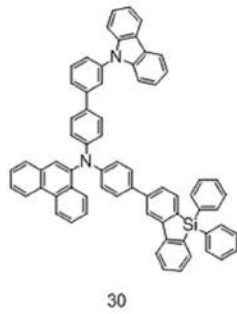
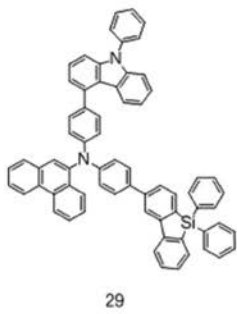


27

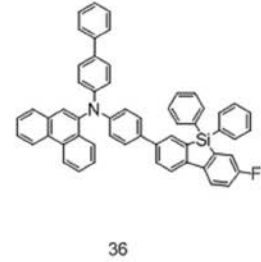
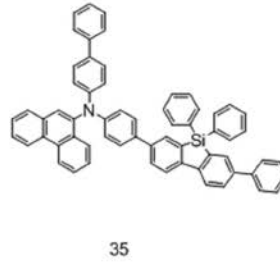
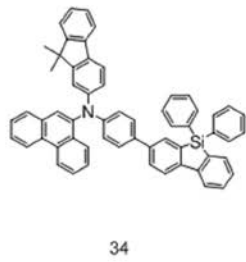
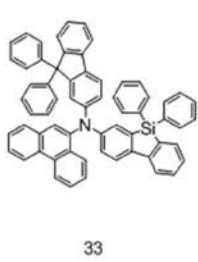


28

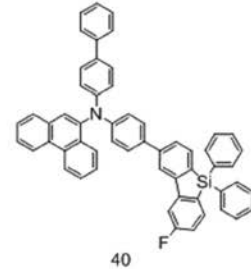
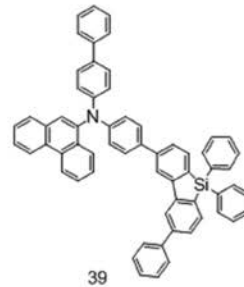
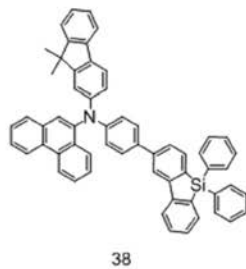
【化 5】



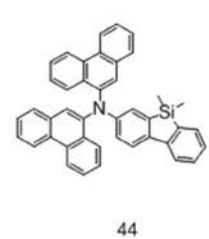
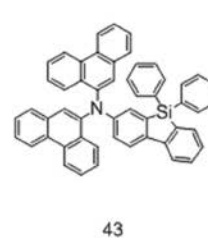
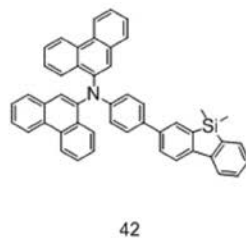
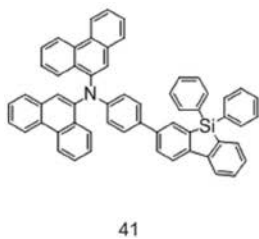
10



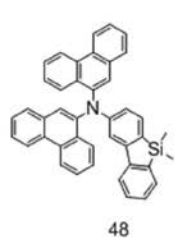
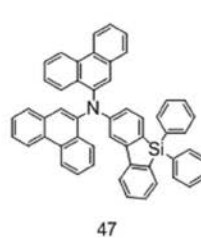
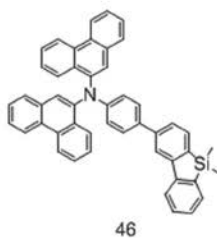
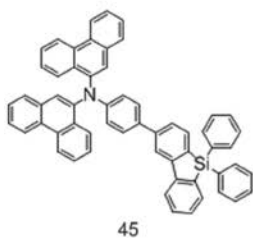
20



30



40



【 0 0 3 6】

< 2 . 有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子について >

次に、図 1 を参照しながら、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料を利用した有機電界発光素子について、簡単に説明する。図 1 は、本発明の実施形態に係る有機電界発光素子の一例を示す概略断面図である。

【 0 0 3 7】

図 1 に示すように、本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子 1 0 0 は、基板 1 1 0 と、基板 1 1 0 上に配置された第 1 電極 1 2 0 と、第 1 電極 1 2 0 上に配置された正孔注

50

入層 130 と、正孔注入層 130 上に配置された正孔輸送層 140 と、正孔輸送層 140 上に配置された発光層 150 と、発光層 150 上に配置された電子輸送層 160 と、電子輸送層 160 上に配置された電子注入層 170 と、電子注入層 170 上に配置された第 2 電極 180 と、を備える。

【0038】

ここで、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層及び発光層のうち、少なくとも一方に含まれる。有機電界発光素子用材料は、これらの層の両方にも含まれていてもよい。有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層 140 に含まれることが好ましい。

【0039】

有機電界発光素子の第 1 電極 120 及び第 2 電極 180 の間に配置された各有機薄膜層は、公知の様々な方法、例えば蒸着法等で形成することができる。

10

【0040】

基板 110 は、一般的な有機電界発光素子で使用される基板を使用することができる。例えば、基板 110 は、ガラス (glass) 基板、半導体基板、又は、透明なプラスチック (plastic) 基板等であってもよい。

【0041】

第 1 電極 120 は、例えば、陽極であり、蒸着法又はスパッタリング (sputtering) 法などを用いて基板 110 上に形成される。具体的には、第 1 電極 120 は、仕事関数が高い金属、合金、導電性化合物等によって透過型電極として形成される。第 1 電極 120 は、例えば、透明であり、導電性に優れる酸化インジウムスズ ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$: ITO)、酸化インジウム亜鉛 ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$: IZO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) 等で形成されてもよい。また、第 1 電極 120 は、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al) などを用いて反射型電極として形成されてもよい。

20

【0042】

第 1 電極 120 上には、正孔注入層 130 が形成される。正孔注入層 130 は、第 1 電極 120 からの正孔の注入を容易にする機能を備えた層であり、例えば第 1 電極 120 上に約 10 nm ~ 約 150 nm の厚さにて形成される。正孔注入層 130 は、公知の材料を用いて形成することができる。かかる公知の材料としては、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-MTDA)、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) 等を挙げることができる。

30

40

【0043】

正孔注入層 130 上には、正孔輸送層 140 が形成される。正孔輸送層 140 は複数積層してもよい。正孔輸送層 140 は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料を含む層であり、例えば正孔注入層 130 上に約 10 nm ~ 約 150 nm の厚さにて形成される。正孔輸送層 140 は、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料で形成されることが好ましい。なお、発光層 150 のホスト材料に本実施形態に係る有機電界発光素子用材料を用いた場合、正孔輸送層 140 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

50

ロヘキサン (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。

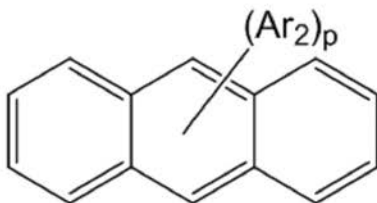
【0044】

正孔輸送層140には、発光層150が形成される。発光層150は、蛍光、りん光等によって光を発する層であり、例えば、約10nm~約60nmの厚さで形成される。発光層150の材料としては、既知の発光材料を用いることができ、特に限定されるわけではないが、フルオランテン (fluoranthene) 誘導体、ピレン (pyrene) 誘導体、アリールアセチレン (arylacetylene) 誘導体、フルオレン (fluorene) 誘導体、ペリレン (perylene) 誘導体、クリセン (chrysene) 誘導体等から選ばれる。好ましくは、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体が挙げられる。例えば、発光層150の材料として、以下の一般式(2)で表わされるアントラセン誘導体を用いてもよい。

10

【0045】

【化6】



20

・・・一般式(2)

【0046】

上記一般式(2)中、Ar₂はそれぞれ独立的に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1以上50以下のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3以上50以下のシクロアルキル(cycloalkyl)基、置換もしくは無置換の炭素数1以上50以下のアルコキシ(alkoxy)基、置換もしくは無置換の炭素数7以上50以下のアラルキル(aralkyl)基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上50以下のアリーロキシ(aryloxy)基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上50以下のアリールチオ(arylthio)基、置換もしくは無置換の炭素数2以上50以下のアルコキシカルボニル(alkoxycarbonyl)基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上50以下のアリール基、環形成炭素数5以上50以下のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のシリル(silyl)基、カルボキシル(carboxyl)基、ハロゲン(halogen)原子、シアノ(cyano)基、ニトロ(nitro)基、又はヒドロキシル(hydroxy)基であり、pは1以上10以下の整数である。

30

40

【0047】

上記一般式(2)中、Ar₂として具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、アセトナフテニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、およびジベンゾチエニル基などを挙げることができる。好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基などを挙げることができる。

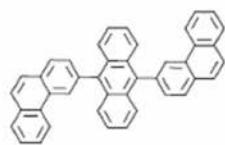
50

【0048】

上記一般式(2)で表される化合物は、一例として、以下の構造式により示された化合物である。但し、上記一般式(2)で表される化合物は以下に限定されるわけではない。

【0049】

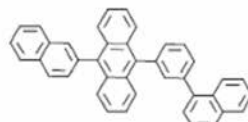
【化7】



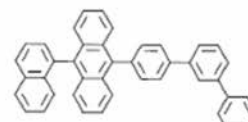
a-1



a-2

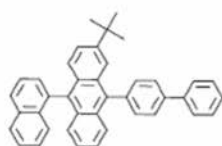


a-3

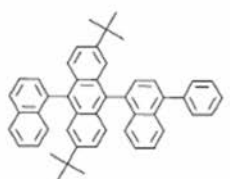


a-4

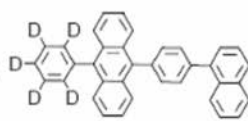
10



a-5



a-6

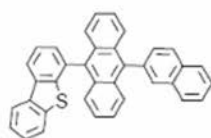


a-7

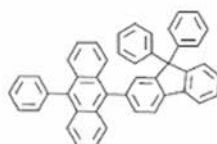


a-8

20



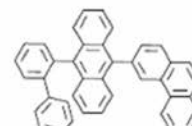
a-9



a-10



a-11



a-12

【0050】

発光層150は、例えば、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)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi))、ペリレンおよびその誘導体(例えば、2,5,8,11-tetra-tert-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み、本発明においては特に限定されない。

30

【0051】

発光層150上には、例えば、Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(Alq3)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のようなピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazineのようなトリアジン環を含む材料、2-(4-(N-phenylbenzoimidazolyl-1-yl)phenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneのようなイミダゾール誘導体を含む材料)を含む、電子輸送層160が形成される。電子輸送層160は、電子を輸送する機能を有する電子輸送材料を含む層であり、例えば発光層150上に約15nm~約50nmの厚さにて形成される。電子輸送層160上には、例えば、フッ化リチウム、リチウム-8-キノリナート(Liq)等を含む材料を用いて、電子注入層170が形

40

50

成される。電子注入層 170 は、第 2 電極 180 からの電子の注入を容易にする機能を備えた層であり、約 0.3 nm ~ 約 9 nm の厚さにて形成される。

【0052】

また、電子注入層 170 上には、第 2 電極 180 が形成される。第 2 電極 180 は、例えば、陰極である。具体的には、第 2 電極 180 は、仕事関数が小さい金属、合金、導電性化合物等で反射型電極として形成される。第 2 電極 180 は、例えば、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、アルミニウム - リチウム (Al-Li)、カルシウム (Ca)、マグネシウム - インジウム (Mg-In)、マグネシウム - 銀 (Mg-Ag) 等で形成されてもよい。また、第 2 電極 180 は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO) などを用いて透過型電極として形成されてもよい。以上の各層は、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。

10

【0053】

以上、本実施形態に係る有機電界発光素子 100 の構造の一例について説明した。本実施形態に係る有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子 100 では、駆動電圧が低下し、発光効率が改善される。

【0054】

なお、本実施形態に係る有機電界発光素子 100 の構造は、上記例示に限定されない。本実施形態に係る有機電界発光素子 100 は、公知の他の様々な有機電界発光素子の構造を用いて形成されてもよい。例えば、有機電界発光素子 100 は、正孔注入層 130、電子輸送層 160 及び電子注入層 170 のうち 1 層以上を備えていなくともよい。また、有機電界発光素子 100 の各層は、単層で形成されてもよく、複数層で形成されてもよい。

20

【0055】

また、有機電界発光素子 100 は、三重項励起子又は正孔が電子輸送層 160 に拡散する現象を防止するために、正孔輸送層 140 と発光層 150 との間に正孔阻止層を備えていてもよい。なお、正孔阻止層は、例えば、オキサジアゾール (oxadiazole) 誘導体、トリアゾール (triazole) 誘導体、又は、フェナントロリン (phenanthroline) 誘導体等によって形成することができる。

【実施例】

【0056】

以下では、実施例及び比較例を示しながら、本発明の実施形態に係る有機発光素子について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の実施形態に係る有機発光素子のあくまでも一例であって、本発明の実施形態に係る有機発光素子が下記の例に限定されるものではない。

30

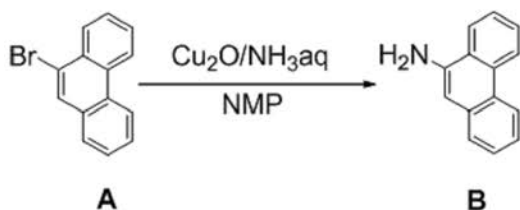
【0057】

(合成例 1 : 化合物 3 の合成)

本実施形態に係る化合物 3 を、以下の合成スキームに沿って合成した。

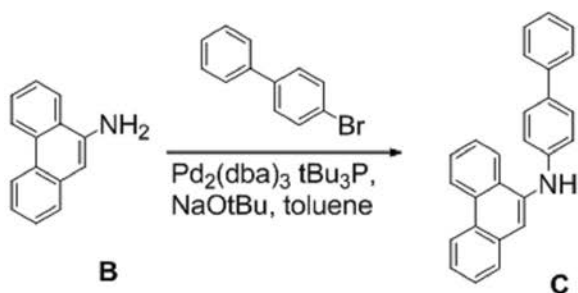
【0058】

【化 8】



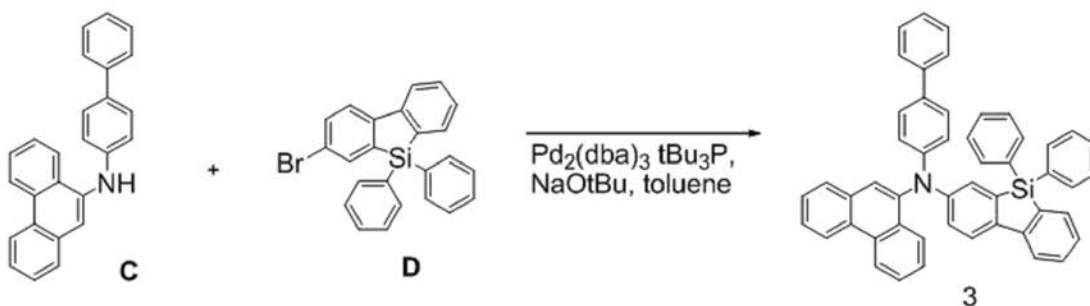
40

【化 9】



【化 10】

10



【0059】

20

(化合物 B の合成)

アルゴン (argon) 雰囲気下、500 mL の三口フラスコ (flask) に、化合物 A 15.00 g、酸化第一銅 0.85 g、アンモニア (ammonia) 水 20 mL、NMP 70 mL を加え、25 時間 110 で加熱した。空冷後、水を加え、有機層を分取し、溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (silica gel column chromatography) (ヘキサン/酢酸エチル) (hexane/ethyl acetate) で精製し、白色固体の化合物 B を 7.4 g (収率 66%) 得た。得られた化合物 B の分子量を FAB-MS 測定したところ、測定値 193 ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$) という値を得た。

【0060】

30

(化合物 C の合成)

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに、化合物 B 1.00 g、4-ブロモビフェニル 1.21 g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.27 g、トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine) 0.088 g、ナトリウム tert-ブトキシド (sodium tert-butoxide) 3.98 g を加えて、200 mL のトルエン溶媒中で 7 時間加熱還流した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン) (toluene/hexane) で精製し、白色固体の化合物 C を 0.89 g (収率 50%) 得た。

【0061】

40

(化合物 3 の合成)

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに、化合物 C 1.00 g、化合物 D 1.03 g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.07 g、トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine) 0.10 g、ナトリウム tert-ブトキシド (sodium tert-butoxide) 1.99 g を加えて、300 mL のトルエン溶媒中で 7 時間加熱還流した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン) で精製し、白色固体の化合物 3 を 1.52 g (収率 65%) 得た。得られた化合物 3 の分子量を FAB-MS 測定したところ、測定値 677 ($\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{NSi}$) という値を得た。

50

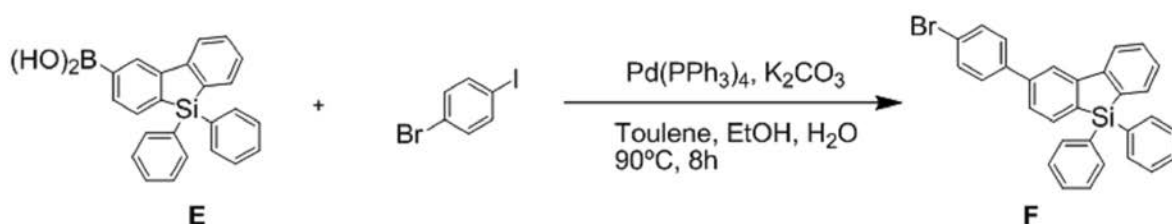
【 0 0 6 2 】

(合成例 2 : 化合物 5 の 合成)

本実施形態に係る化合物 5 を、以下の合成スキームに沿って合成した。

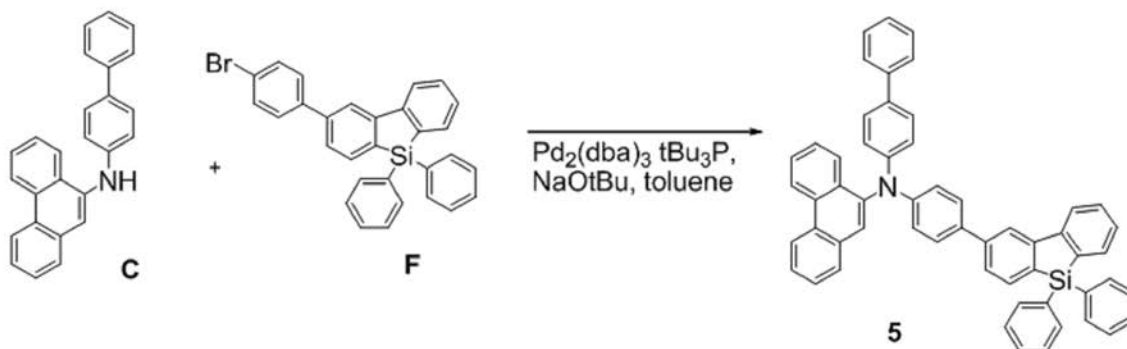
【 0 0 6 3 】

【 化 1 1 】



10

【 化 1 2 】



20

【 0 0 6 4 】

(化合物 F の 合成)

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに、化合物 E 10.0 g、1-ブromo-4-ヨードベンゼン (1 bromo-4-iodobenzene) 7.50 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (Pd (PPh₃)₄) 3.97 g、及び炭酸カリウム 11.1 g を加えて、133 mL のトルエン、66 mL の水の混合溶媒中で 90 で 8 時間加熱攪拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用) で精製後、トルエン/エタノール混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物 F を 11.5 g (収率 89%) 得た。得られた化合物 F の分子量を FAB - MS 測定したところ、測定値 488 (C₃₀ H₂₁ Br Si) という値を得た。

30

【 0 0 6 5 】

(化合物 5 の 合成)

上述した化合物 3 の合成のうち、化合物 D の代わりに化合物 F を用い、化合物 3 の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 5 を収率 65% で得た。得られた化合物 5 の分子量を FAB - MS 測定したところ、測定値 753 (C₅₆ H₃₉ N Si) という値を得た。

40

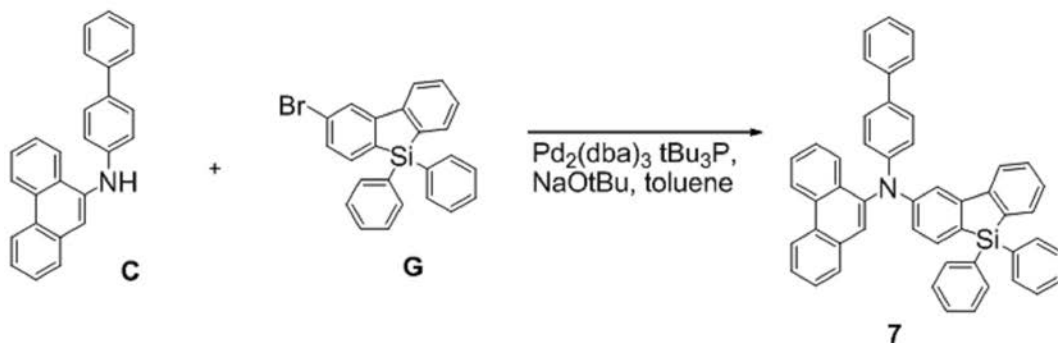
【 0 0 6 6 】

(合成例 3 : 化合物 7 の 合成)

本実施形態に係る化合物 7 を、以下の合成スキームに沿って合成した。

【 0 0 6 7 】

【化 1 3】



10

【0068】

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに、化合物 C 1.00 g、化合物 G 1.03 g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.07 g、トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-tert-butylphosphine) 0.10 g、ナトリウムtert-ブトキシド(sodium tert-butoxide) 1.99 g を加えて、300 mL のトルエン溶媒中で7時間加熱還流した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/ヘキサン)で精製し、白色固体の化合物7を1.04 g(収率60%)得た。得られた化合物7の分子量をFAB-MS測定したところ、測定値677($\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{NSi}$)という値を得た。

20

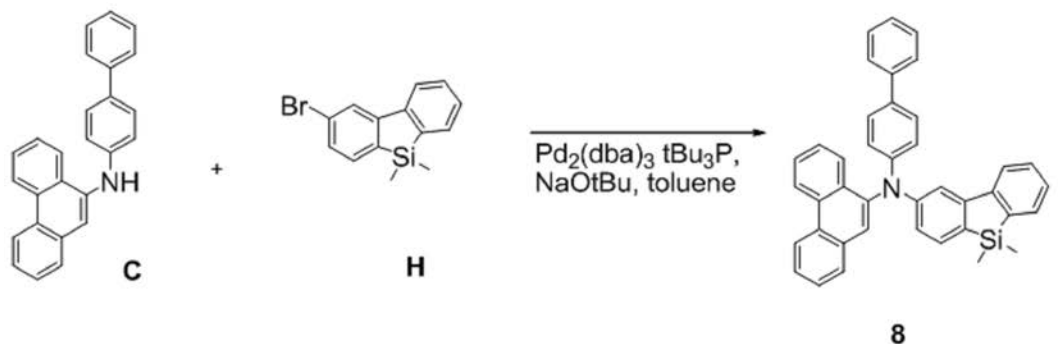
【0069】

(合成例4: 化合物8の合成)

本実施形態に係る化合物8を、以下の合成スキームに沿って合成した。

【0070】

【化 1 4】



30

【0071】

上述した化合物7の合成のうち、化合物Gの代わりに化合物Hを用い、化合物7の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物8を収率72%で得た。得られた化合物8の分子量をFAB-MS測定したところ、測定値553($\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{NSi}$)という値を得た。

【0072】

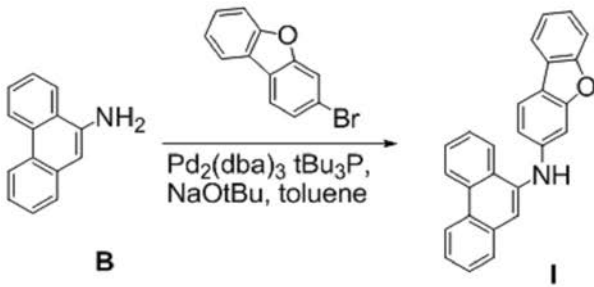
(合成例5: 化合物14の合成)

本実施形態に係る化合物14を、以下の合成スキームに沿って合成した。

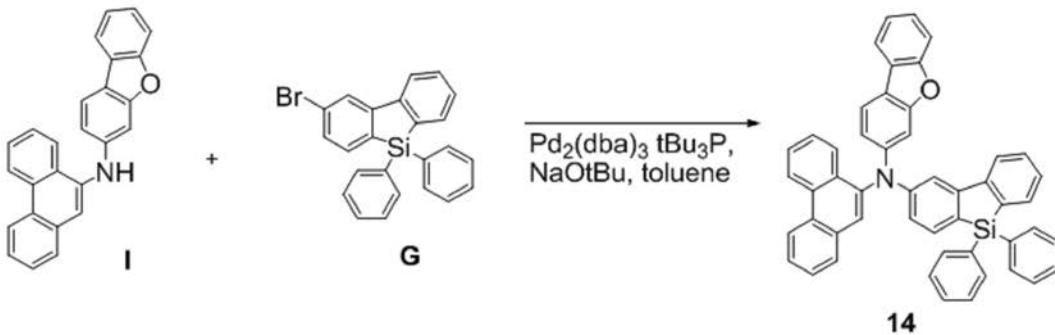
【0073】

40

【化 1 5】



【化 1 6】



【0074】

(化合物 I の合成)

上述した化合物 C の合成のうち、4 - プロモピフェニルの代わりに 3 - プロモジベンゾフラン (3 - bromodibenzofuran) を用い、化合物 C の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 I を収率 86% で得た。得られた化合物 I の分子量を FAB - MS 測定したところ、測定値 359 (C₂₆H₁₇NO) という値を得た。

【0075】

(化合物 14 の合成)

上述した化合物 7 の合成のうち、化合物 C の代わりに化合物 I を用い、化合物 7 の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 14 を収率 80% で得た。得られた化合物 14 の分子量を FAB - MS 測定したところ、測定値 691 (C₅₀H₃₃NOSi) という値を得た。

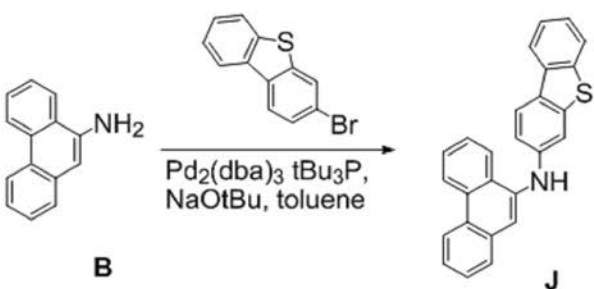
【0076】

(合成例 6 : 化合物 21 の合成)

本実施形態に係る化合物 21 を、以下の合成スキームに沿って合成した。

【0077】

【化 1 7】



10

20

30

40

【化 1 8】



10

【0078】

(化合物 J の合成)

上述した化合物 C の合成のうち、4 - プロモピフェニルの代わりに 3 - プロモジベンゾチオフェン (3 - bromodibenzothiophene) を用い、化合物 C の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 J を収率 84% で得た。得られた化合物 J の分子量を FAB - MS 測定したところ、測定値 375 ($\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NS}$) という値を得た。

【0079】

(化合物 21 の合成)

上述した化合物 7 の合成のうち、化合物 C の代わりに化合物 J を用い、化合物 7 の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 21 を収率 76% で得た。得られた化合物 21 の分子量を FAB - MS 測定したところ、測定値 707 ($\text{C}_{50}\text{H}_{33}\text{NSSi}$) という値を得た。

20

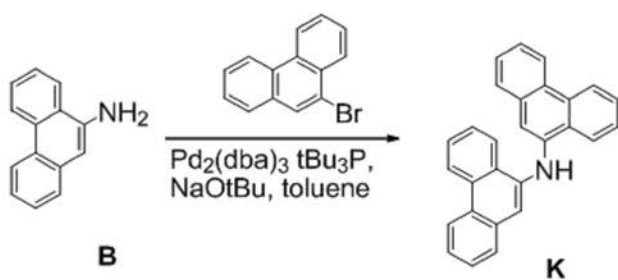
【0080】

(合成例 7 : 化合物 47 の合成)

本実施形態に係る化合物 47 を、以下の合成スキームに沿って合成した。

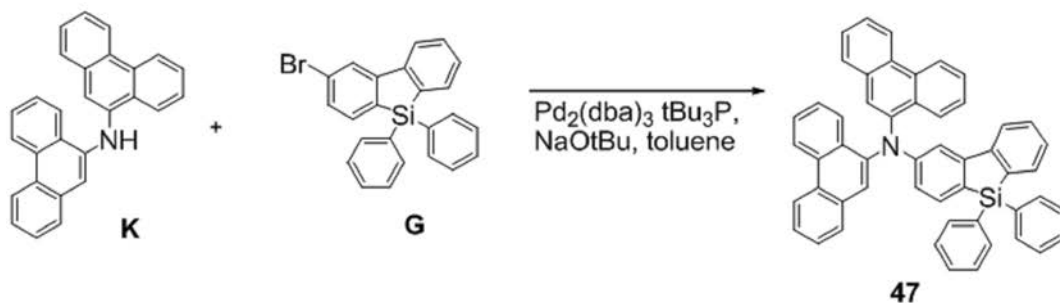
【0081】

【化 1 9】



30

【化 2 0】



40

【0082】

(化合物 K の合成)

上述した化合物 C の合成のうち、4 - プロモピフェニルの代わりに 9 - プロモフェナントレン (9 - bromophenanthrene) を用い、化合物 C の合成と同様の合

50

成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 K を収率 69% で得た。得られた化合物 K の分子量を FAB-MS 測定したところ、測定値 369 (C₂₈H₁₉N) という値を得た。

【0083】

(化合物 47 の合成)

上述した化合物 7 の合成のうち、化合物 C の代わりに化合物 K を用い、化合物 7 の合成と同様の合成・精製法を行うことにより、白色固体の化合物 47 を収率 69% で得た。得られた化合物 47 の分子量を FAB-MS 測定したところ、測定値 701 (C₅₂H₃₅NSi) という値を得た。

【0084】

(有機電界発光素子の作製)

つぎに、有機電界発光素子を以下の製法により作製した。まず、予めパターニング (patterning) して洗浄処理を施した ITO-ガラス基板に、紫外線オゾン (O₃) による表面処理を行った。なお、かかる ITO 膜 (第 1 電極) の膜厚は、150 nm であった。オゾン処理後、基板を洗浄した。洗浄済基板を有機層成膜用ガラスベルジャー型蒸着機にセットし、真空度 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ Pa 下で、正孔注入層、HTL (正孔輸送層)、発光層、電子輸送層の順に蒸着を行った。正孔注入層の材料は 2-TNATA とし、厚さは 60 nm とした。HTL の材料は表 1 に示されるものとし、厚さは 30 nm とした。

【0085】

また、発光層の厚さは、25 nm とした。発光材料のホストは 9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン (ADN) とした。ドーパントは、2,5,8,11-テトラ-t-ブチルペリレン (TBP) とした。ドーパントのドーパ量は、ホストの質量に対して 3 質量% とした。電子輸送層の材料は、Alq3 とし、厚さは 25 nm とした。つづいて、金属成膜用ガラスベルジャー型蒸着機に基板を移し、真空度 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ Pa 下で電子注入層、陰極材料を蒸着した。電子注入層の材料は LiF とし、厚さは 1.0 nm とした。第 2 電極の材料は Al とし、厚さは 100 nm とした。

【0086】

【表 1】

(表 1)

素子作成例	HTL	電圧	発光効率
		(V)	(cd/A)
実施例 1	化合物 3	6.3	7.3
実施例 2	化合物 5	6.1	7.6
実施例 3	化合物 7	6.3	7.8
実施例 4	化合物 8	6.5	7.4
実施例 5	化合物 14	6.1	7.6
実施例 6	化合物 21	6.1	7.5
実施例 7	化合物 47	6.4	7.3
比較例 1	比較例化合物 C1	7.5	6.0
比較例 2	比較例化合物 C2	7.2	6.5
比較例 3	比較例化合物 C3	7.3	5.1

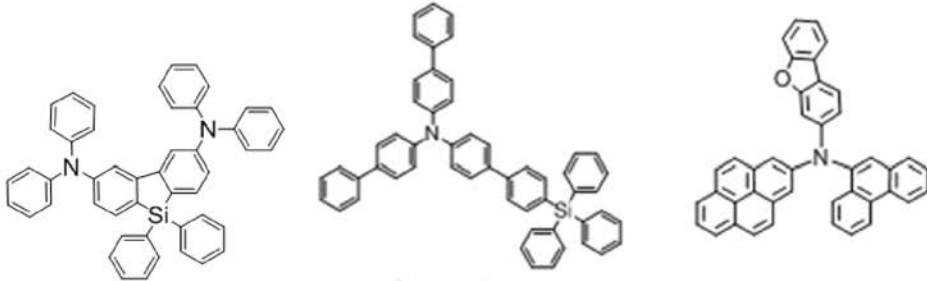
【0087】

表 1 における比較例化合物 C1 ~ 3 は、以下の化学式で示される。比較例化合物 C1 は、本実施形態に係るモノアミン誘導体と比較して、ジアミン体の構造を持ち、さらにフェナントレン基を有していない。比較例化合物 C2 は、フェナントレン基の代わりにピフェ

ニル基を有し、さらに、ジベンゾシロール環を形成する共有結合の1つが切断された構造を持つ。また、比較例化合物C3は、フェナントレン基を含む点では、本実施形態に係るモノアミン誘導体と共通するが、ジベンゾシロール基の代わりにピレニル基を含む点で、本実施形態に係るモノアミン誘導体と異なる。

【0088】

【化21】



(比較例化合物C1)

(比較例化合物C2)

(比較例化合物C3)

10

【0089】

(特性評価)

次に、作成された有機電界発光素子の駆動電圧、発光効率について測定した。なお、作製した有機電界発光素子の発光特性の評価には、浜松ホトニクス製C9920-11輝度配向特性測定装置を用いた。また、電流密度は10 mA/cm²にて測定した。結果を表1に示す。

20

【0090】

表1を参照すると、本実施形態に係るモノアミン誘導体で正孔輸送層(HTL)を形成した実施例1~7は、比較例1~3に対して、駆動電圧が低下し、発光効率が向上していることがわかる。

【0091】

具体的には、本実施形態に係るモノアミン誘導体でHTLを形成した実施例1~7は、ジアミン体の比較例化合物C1、ジベンゾシロール環を形成する共有結合の1つが切断された比較例化合物C2でHTLを形成した比較例1および2に対して、駆動電圧が低下し、発光効率が向上していることがわかる。

30

【0092】

さらに、本実施形態に係るモノアミン誘導体でHTLを形成した実施例1~7は、ジベンゾシロール基の代わりにピレニル基を含む比較例化合物C3でHTLを形成した比較例3に対して、駆動電圧が低下し、発光効率が向上していることがわかる。なお、比較例化合物C3に含まれるピレニル基は電子共役性が高いため、比較例化合物C3のエネルギーギャップは小さくなる。そのため、比較例化合物C3でHTLを形成した比較例3の発光効率が低くなる。

【0093】

このように、本実施例では、青色~青緑色領域において、有機電界発光素子の駆動電圧が低下し、発光効率が大きく改善した。

40

【0094】

以上により、本実施形態では、有機電界発光素子用材料は、一般式(1)に示すモノアミン誘導体を含むので、これを用いた有機電界発光素子においては、駆動電圧が低下し、発光効率が大きく改善する。したがって、本実施形態の有機電界発光素子用材料は、様々な用途の実用化に有用である。

【0095】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例ま

50

たは修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

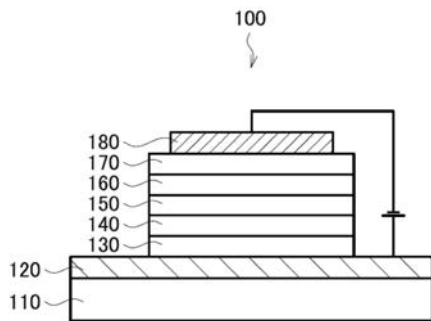
【符号の説明】

【0096】

100	有機電界発光素子
110	基板
120	第1電極
130	正孔注入層
140	正孔輸送層
150	発光層
160	電子輸送層
170	電子注入層
180	第2電極

10

【図1】



フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】図1

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2016122792A	公开(公告)日	2016-07-07
申请号	JP2014263327	申请日	2014-12-25
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	赤司信隆 上野雅嗣		
发明人	赤司 信隆 上野 雅嗣		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F7/0805 C07F7/0807 C07F7/0816 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/DD71 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的新型且改进的材料，其能够降低有机电致发光器件的驱动电压并提高发光效率，以及使用该材料的有机电致发光器件。用于有机电致发光器件的材料，其包含由通式(1)表示的单胺衍生物。Ar₁是具有6至30个成环碳原子的取代或未取代的芳基或具有3至30个成环碳原子的取代或未取代的杂芳基，且R₁至R₃彼此独立地为氢原子，氘原子，卤素原子，具有1至30个碳原子的取代或未取代的烷基，具有6至30个成环碳原子的取代或未取代的芳基或取代基。或者，具有3至30个成环碳原子的未取代的杂芳基，n和m为0至4的整数。[选型图]图1

