

(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2017-10968
(P2017-10968A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.		F 1	テーマコード (参考)	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/22	D	3K107
C07C 211/61	(2006.01)	H05B 33/14	A	4H006
C09K 11/06	(2006.01)	C07C 211/61		
		C09K 11/06	690	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

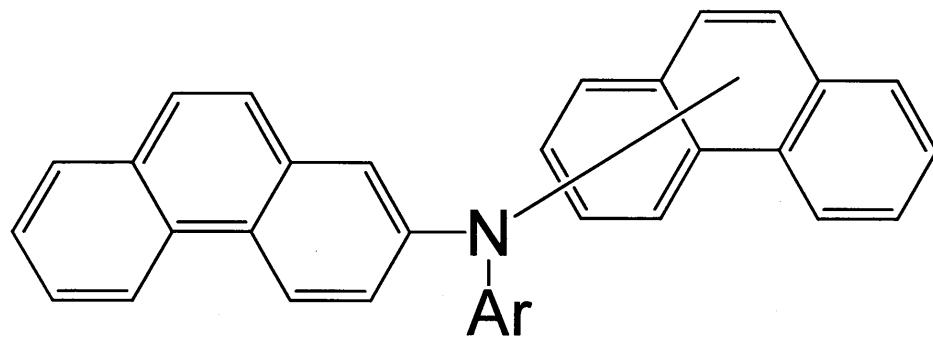
(21) 出願番号	特願2015-121596 (P2015-121596)	(71) 出願人	512187343 三星ディスプレイ株式会社 Samsung Display Co., Ltd. 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1
(22) 出願日	平成27年6月17日 (2015.6.17)	(74) 代理人	110000981 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
		(72) 発明者	坂本 直也 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		(72) 発明者	上野 雅嗣 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
			F ターム (参考) 3K107 AA01 CC12 CC21 DD71 DD78 4H006 AA03 AB92

(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さらに低減し、かつ、発光寿命を向上させる。

【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を提供する。



10

一般式(1)において、Arは、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基であり、Arの置換基は、ヘテロアリール基以外の置換基である。

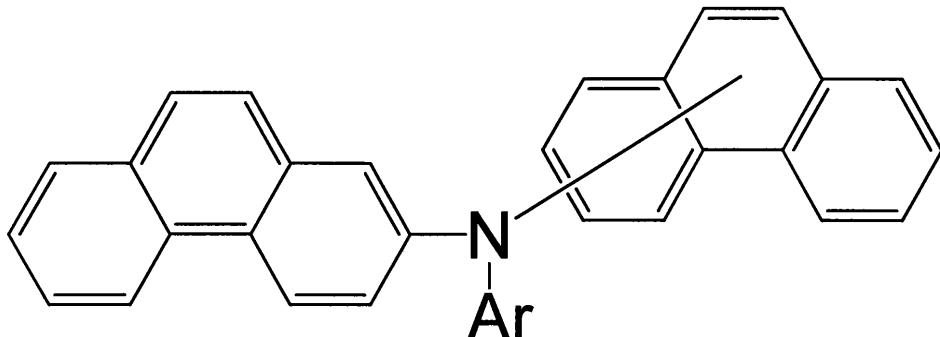
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の一般式(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。

【化 1】



・・・ (1)

10

20

30

40

50

前記一般式(1)において、Arは、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基であり、

前記Arの置換基は、ヘテロアリール基以外の置換基である。

【請求項 2】

前記Arは、置換もしくは無置換のフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル(naphthylphenyl)基、ナフチル基、フェナントレニル基、ピレニル基、及びトリフェニレニル基からなる群から選択されるいずれか1種である、請求項1記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の前記有機電界発光素子用材料を、少なくともいずれか1つ以上の層中に含む、有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記有機電界発光素子用材料を、陽極と発光層との間に位置する少なくともいずれか1つ以上の層中に含む、請求項3記載の有機電界発光素子。

【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 Electroluminescence Display)の開発が進められている。そこで、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 Electroluminescence Device)の開発が盛んに行われている。

【0003】

有機電界発光素子の構造としては、例えば、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層および陰極を順に積層した積層構造が知られている。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り発光が行われる。

【0004】

ここで、有機電界発光素子の発光寿命を向上させるために、各層の材料として様々な化合物が検討されている。例えば、特許文献1~3には、有機電界発光素子の正孔輸送材料として使用可能なアミン(amine)化合物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2011/133007号

【特許文献2】国際公開第2012/091471号

【特許文献3】国際公開第2011/021520号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1～3に開示されている正孔輸送材料を用いた有機電界発光素子では、駆動電圧及び発光寿命が十分ではな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さらに低減し、かつ、発光寿命をさらに向上させることが可能な材料化合物が求められていた。

10

【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さらに低減し、かつ、発光寿命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。

20

【課題を解決するための手段】

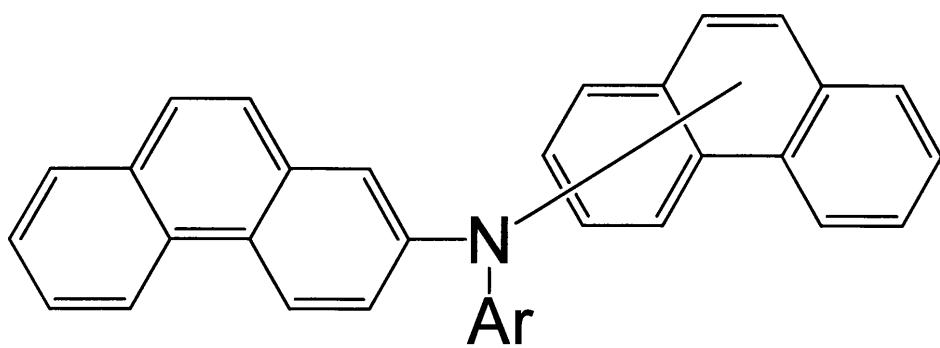
【0008】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、下記の一般式(1)で示されるモノアミン(monoamine)誘導体を含む、有機電界発光素子用材料が提供される。

20

【0009】

【化1】



... (1)

30

【0010】

一般式(1)において、Arは、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール(aryl)基であり、Arの置換基は、ヘテロアリール(heteroaryl)基以外の置換基である。

【0011】

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧駆動電圧をさらに低減し、かつ、発光寿命をさらに向上させることができる。

40

【0012】

ここで、Ar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(テルフェニル)(terphenyl)基、ナフチルフェニル(naphthylphenyl)基、ナフチル(naphthyl)基、フェナントレニル(phenantrenyl)基、ピレン基(pyrenyl)基、及びトリフェニレニル(triphenylene)基からなる群から選択されるいずれか1種である、請求項1記載の有機電界発光素子用材料が提供される。

【0013】

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧駆動電圧をさらに低減し、かつ、発光

50

寿命をさらに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、少なくともいずれか1つ以上の層中に含む、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駆動電圧をさらに低減し、かつ、発光寿命をさらに向上させることができる。

【0016】

ここで、有機電界発光素子用材料を、陽極と発光層との間に位置する少なくともいずれか1つ以上の層中に含むようにしてもよい。

10

【0017】

この観点によれば、有機電界発光素子の駆動電圧駆動電圧をさらに低減し、かつ、発光寿命をさらに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駆動電圧をさらに低減し、かつ、発光寿命をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子の一例を示す概略図である。

20

【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、本明細書および図面において、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発光寿命を向上させ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発光寿命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。

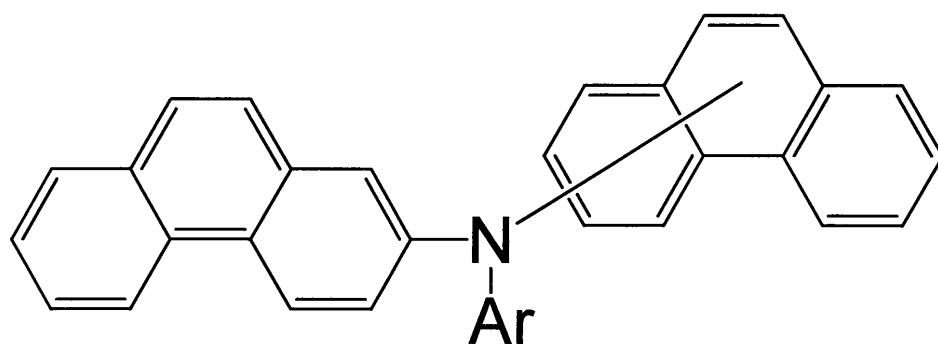
30

【0022】

本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、下記の一般式(1)で示されるモノアミン誘導体を含む。

【0023】

【化2】



【0024】

一般式(1)において、Arは、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下の

40

50

アリール(aryl)基である。すなわち、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、2つのフェナントレニル基を含み、一方のフェナントレニル基は、2位の置換位置で窒素原子に結合している。他のフェナントレニル基の置換位置(窒素原子との結合位置)は任意であるが、2位または9位であることが好ましく、9位であることがさらに好ましい。

【0025】

ここで、Arの例としては、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、クアテルフェニル(quarterphenyl)基、フェニルナフチル(phenylnaphthyl)基、ナフチル(naphthyl)基、アントリル(anthryl)基、インデニル(indenyl)基、ピレン基(pyranyl)基、フルオランテニル(fluoranthenyl)基、トリフェニレニル(triphenylene)基、ペリレン基(perylene)基、ビフェニレニル(biphenylene)基、ナフチルフェニル(naphthylphenyl)基、ナフチルビフェニル(naphthyl biphenyl)基、テルナフチル(ternaphthyl)基、ビナフチルフェニル(binaphthylphenyl)基、またはフルオレニル(fluorenyl)基等が挙げられる。

10

【0026】

Arは、上記で列挙されたアリール基のうち、フルオレニル基以外のアリール基であることが好ましい。Arのさらに好ましい例としては、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、ナフチルフェニル(naphthylphenyl)基、ナフチル(naphthyl)基、フェナントレニル(phenanthrenyl)基、ピレン基(pyranyl)基、及びトリフェニレニル(triphenylene)基が挙げられる。Arは、上記で列挙されたアリール基からなる群から選択されるいずれか1種で構成される。

20

【0027】

Arの置換基は、ヘテロアリール(heteroaryl)基以外の置換基である。Arの置換基の例としては、重水素、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(例えばメチル(methyl)基、エチル(ethyl)基、プロピル(propyl)基、ブチル(butyl)基等)、アルケニル(alkenyl)基(例えばビニル(vinyl)基等)、シリル(silyl)基(例えばトリメチルシリル(trimethylsilyl)基、トリフェニルシリル(triphenylsilyl)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、またはアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、フルオレニル基等)等が挙げられる。なお、上記のアルキル基は、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。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。さらに、隣り合う置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

30

【0028】

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を含む場合に、より好適に有機電界発光素子の駆動電圧及び発光寿命を向上させることができる。

40

【0029】

また、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子の少なくともいずれか1つ以上の層中に含まれることが好ましい。さらに、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子の発光層と陽極との間に位置する少なくともいずれか

50

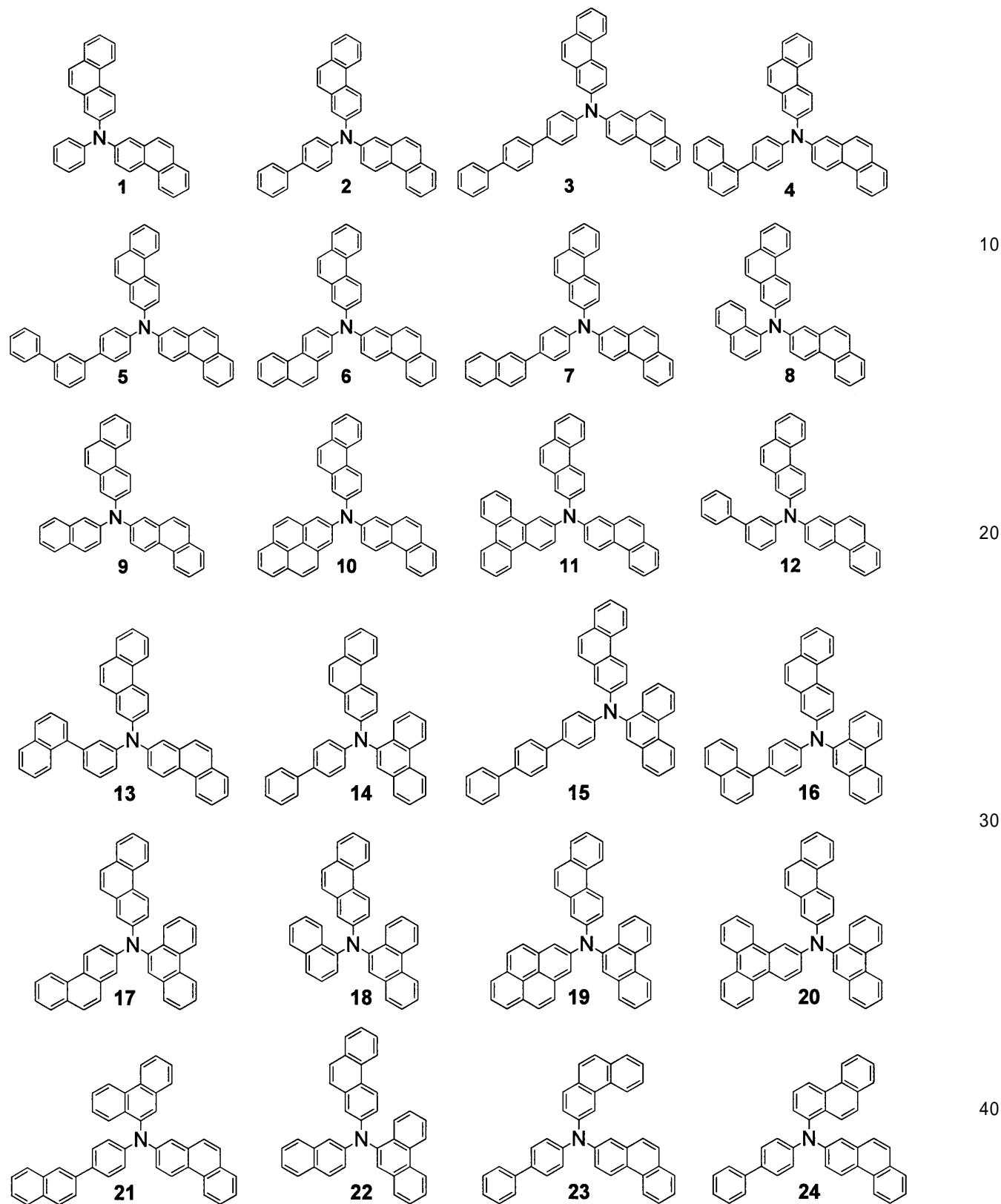
1つ以上の層中に含まれることが好ましい。具体的には、一般式(1)で表されるモノアミン誘導体を含む有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層のうち、少なくとも一方に含まれることが好ましく、正孔輸送層に含まれることがより好ましい。ただし、上記有機電界発光素子用材料を含む層は、上記例示に限定されない。例えば、上記有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子の陽極および陰極に挟まれた有機層のいずれに含まれていてもよい。

【0030】

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減し、発光寿命を向上させることができる。本実施形態に係るモノアミン誘導体の例としては、以下に列挙する化合物1～24が挙げられる。もちろん、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、以下の化合物1～24に限定されるものではない。10

【0031】

【化3】



【0032】

<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。

【0033】

図1に示すように、本実施形態に係る有機電界発光素子100は、基板110と、基板

110上に配置された第1電極120と、第1電極120上に配置された正孔注入層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。

【0034】

ここで、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、例えば、正孔注入層130および正孔輸送層140のうち、少なくともいずれか一方に含まれる。また、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、これらの層の両方に含まれていてもよい。特に、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、発光層150に隣接する正孔輸送層140に含まれることが好ましい。

10

【0035】

なお、有機電界発光素子100の第1電極120および第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。

【0036】

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、または透明なプラスチック(plastic)基板等であってもよい。

【0037】

基板110上には、第1電極120が形成される。第1電極120は、例えば、陽極であり、仕事関数が大きい金属、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(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化スズ(SnO₂)、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

【0038】

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、約10nm～約150nmの厚さにて形成される。

【0039】

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10nm～約150nmの厚さにて形成される。正孔注入層130は、本実施形態に係るモノアミン誘導体で形成されてもよく、または、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(TPAP EK)、4-イソプロビル-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-MTDAT A)、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

【0040】

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、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、約10nm～約150n

40

50

mの厚さにて形成される。なお、正孔輸送層140は複数層にて形成されてもよい。

【0041】

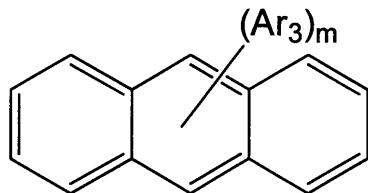
また、正孔輸送層140は、本実施形態に係るモノアミン誘導体で形成されることが好ましいが、正孔注入層130が本実施形態に係るモノアミン誘導体にて形成された場合、正孔輸送層140は、公知の正孔輸送材料にて形成されてもよい。公知の正孔輸送材料としては、例えば、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N-フェニルカルバゾール(N-phenyl carbazole)、ポリビニルカルバゾール(polyvinyl carbazole)などのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、4,4',4"-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。
10

【0042】

正孔輸送層140上には、発光層150が形成される。発光層150は、蛍光、りん光等により光を発する層であり、例えば、約10nm～約60nmの厚さにて形成される。発光層150の材料としては、公知の発光材料を用いることができる。具体的には、公知の発光材料であるフルオランテン(fluoranthene)誘導体、スチリル(styryl)誘導体、ピレン(pyrene)誘導体、アリールアセチレン(aryl acetylene)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)誘導体等を用いることができる。また、好ましくは、スチリル誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体を用いることができる。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。
20

【0043】

【化4】



…一般式(2)

30

【0044】

上記一般式(2)において、Ar₃は、互いに独立して、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以下のアリールオキシ(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、カルボキシリ(carboxyl)基、ハロゲン(halogen)原子、シアノ(cyano)基、ニトロ(nitro)基、またはヒドロキシリ(hydroxy)基であり、mは、1以上10以下の整数である。
40

【0045】

具体的には、Ar₃は、互いに独立して、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(naphthylphenyl)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(acetonaphthene)基、フルオランテニル基、トリフェニ

40

50

レニル基、ピリジル(pyriddy1)基、フラニル(furanyl)基、ピラニル(pyranyl)基、チエニル(thienyl)基、キノリル(quinolyl)基、イソキノリル(isoquinolyl)基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル(benzothienyl)基、インドリル(indolyl)基、カルバゾリル(carbazolyl)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(quinoxalyl)基、ベンゾイミダゾリル(benzimidazolyl)基、ピラゾリル(pyrazolyl)基、ジベンゾフラニル基、およびジベンゾチエニル(dibenzothienyl)基などであってもよい。また、好ましくは、Ar₃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であってもよい。

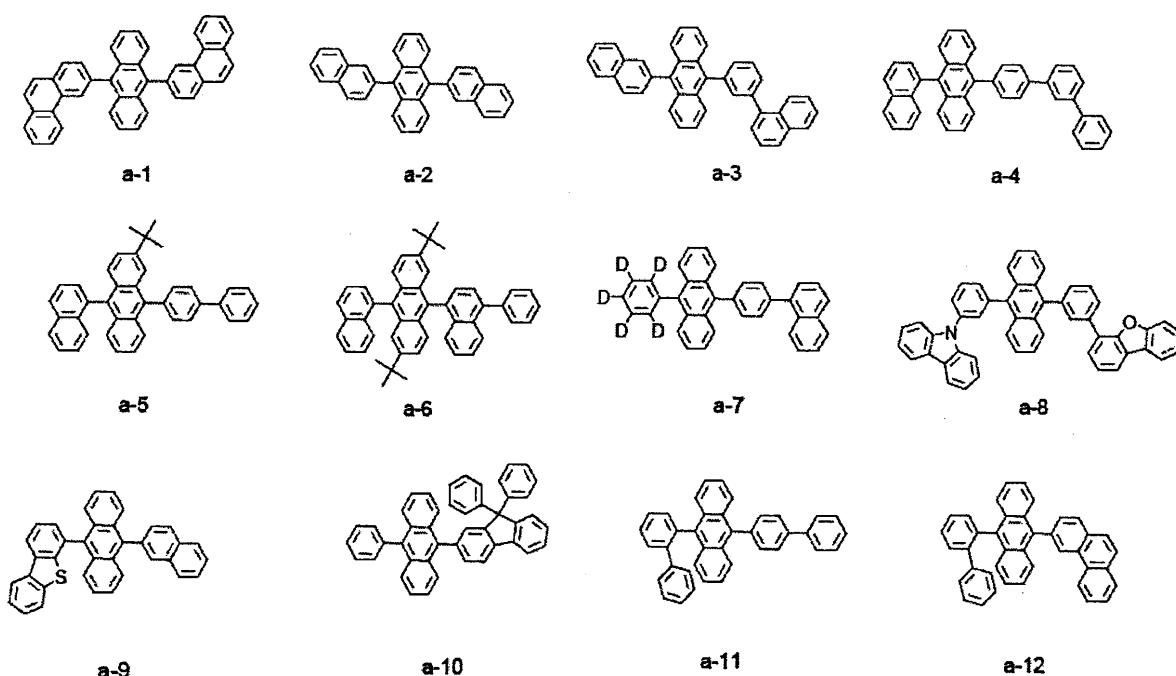
10

【0046】

上記一般式(2)で表される化合物は、例えば、以下の構造式により表される化合物a-1~a-12である。ただし、一般式(2)で表される化合物は、以下の化合物に限定されるわけではない。

【0047】

【化5】



20

【0048】

また、発光層150には、スチリル誘導体として、例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene(BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4'-(di-p-tolylamino)styrylstilbene(DPAVB)、N-(4-((E)-2-(E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinylphenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi)などが用いられてもよく、ペリレン誘導体として、例えば、2,5,8,11-tetra-t-butylperylene(TBPe)などが用いられてもよく、ピレン誘導体として、例えば、1,1'-bipyrene、1,4-diphenylbenzene、1,4-bis(N,N-diphenylamino)pyreneなどが用いられてもよい。ただし、本実施形態は、上記の例示化合物に限定されるわけではない。

30

【0049】

発光層150上には、電子輸送層160が形成される。電子輸送層160は、電子を輸

40

50

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、約 15 nm ~ 約 50 nm の厚さにて形成される。

【0050】

電子輸送層 160 は、公知の電子輸送材料にて形成されてもよい。公知の電子輸送材料としては、例えば、*triis(8-hydroxyquinalinato)aluminum* (*Alq3*) や、含窒素芳香環を有する材料等を挙げることができる。含窒素芳香環を有する材料の具体例としては、例えば、1,3,5-*tril[(3-pyridyl)-phenyl-3-yl]benzene* のようなピリジン (*pyridine*) 環を含む材料、2,4,6-*tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine* のようなトリアジン (*triazine*) 環を含む材料、2-(4-(N-*phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthalanthracene* のようなイミダゾール (*imidazole*) 誘導体を含む材料を挙げができる。
10

【0051】

電子輸送層 160 上には、電子注入層 170 が形成される。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。電子注入層 170 は、電子注入層 170 を形成する材料として公知の材料ならば、いずれも使用することができる。例えば、電子注入層 170 は、リチウム 8-キノリナート (*Liq*)、フッ化リチウム (*LiF*) 等の Li 錯体、塩化ナトリウム (*NaCl*)、フッ化セシウム (*CsF*)、酸化リチウム (*Li₂O*)、酸化バリウム (*BaO*) 等を使用して形成されてもよい。
20

【0052】

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、陰極であり、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*)、カルシウム (*Ca*) 等の金属、アルミニウム-リチウム (*Al-Li*)、マグネシウム-インジウム (*Mg-In*)、マグネシウム-銀 (*Mg-Ag*) 等の金属の混合物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。
30

【0053】

なお、上述した各層は、真空蒸着法、スパッタ法 (*sputtering*)、各種塗布法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。

【0054】

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。本実施形態に係るモノアミン誘導体を含む有機電界発光素子 100 によれば、駆動電圧が低減し、発光寿命が向上する。

【0055】

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 および電子注入層 170 のうち 1 層以上を備えていなくともよく、また、他の層を備えていてもよい。さらに、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。
40

【0056】

また、有機電界発光素子 100 は、三重項励起子また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、または、フェナントロリン (*phenanthroline*) 誘導体等によって形成される。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0057】

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電界発光素子用材料及び有機電界発光素子について、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電界発光素子用材料及び有機電界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電界発光素子が下記の例に限定されるものではない。

【0058】

(モノアミン誘導体の合成)

まず、本実施形態に係るモノアミン誘導体の合成方法について、上記化合物2、3、6、15、17の合成方法を例示して具体的に説明する。なお、以下に述べる合成方法はあくまでも一例であって、本実施形態に係るモノアミン誘導体の合成方法が下記の例に限定されるものではない。

10

【0059】

(本実施例で使用した合成方法)

まず、本実施例で使用した合成方法を説明する。本実施例では、Ar雰囲気下、アミン誘導体にハロゲン化物(1等量)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)(bis(dibenzylideneacetone)palladium(0))(5mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-tert-butylphosphine)(20mol%)、ナトリウムtert-ブトキシド(sodium tert-butoxide)(1.5等量)を加えて、トルエン(toluen)溶媒中(0.1M)で4時間加熱還流した。空冷後、水を加えて有機層を分取し、硫酸マグネシウム(magnesiumsulfate)で乾燥した後、溶媒留去した。得られた粗生成物を精製し目的物を得た。

20

【0060】

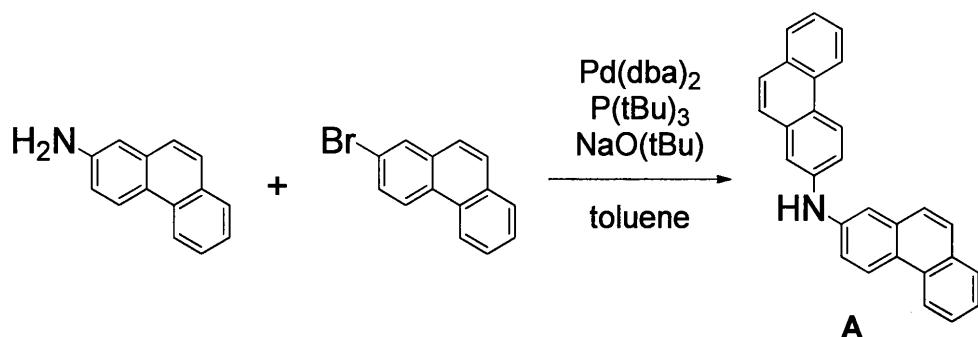
(化合物Aの合成)

以下の反応式(1)及び上述した合成方法に従い、モノアミン誘導体である化合物Aを合成した。

【0061】

【化6】

30



... (1)

【0062】

ここで、アミン誘導体として2-アミノフェナントレン(2-aminophenanthrene)(30.0g)を使用し、ハロゲン化物として2-ブロモフェナントレン(2-bromophenanthrene)を使用した。得られた粗生成物をシリカガ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(toluen/hexane))により精製した。この結果、化合物Aを40.1g(収率70%)得た。得られた化合物Aに対して、FAB-MS(Fast Atom Bombardment-Mass Spectrometry)による分子量測定を行ったところ、測定値は、369.2(C₂₈H₁₉N)であり、理論値と合致していることが確認された。

40

【0063】

(化合物2の合成)

50

上述した合成方法に従い、化合物2を合成した。ここで、アミン誘導体として化合物A(5.0g)を使用し、ハロゲン化物として4-ブロモビフェニル(4-bromoobiphenyl)を使用した。得られた粗生成物をトルエンから再結晶し精製した。この結果、化合物2を5.79g(収率82%)得た。得られた化合物2に対して、FAB-MSによる分子量測定を行ったところ、測定値は、521.2(C₄₀H₂₇N)であり、理論値と合致していることが確認された。

【0064】

(化合物3の合成)

上述した合成方法に従い、化合物3を合成した。ここで、アミン誘導体として化合物A(5.0g)を使用し、ハロゲン化物として4-ブロモ-p-テルフェニル(4-bromo-p-terphenyl)を使用した。得られた粗生成物をトルエンから再結晶し精製した。この結果、化合物3を6.96g(収率86%)得た。得られた化合物3に対して、FAB-MSによる分子量測定を行ったところ、測定値は、597.2(C₄₆H₃₁N)であり、理論値と合致していることが確認された。

10

【0065】

(化合物6の合成)

上述した合成方法に従い、化合物6を合成した。ここで、アミン誘導体として化合物A(5.0g)を使用し、ハロゲン化物として2-ブロモフェナントレン(2-bromophenanthrene)を使用した。得られた粗生成物をトルエンから再結晶し精製した。この結果、化合物6を6.28g(収率85%)得た。得られた化合物6に対して、FAB-MSによる分子量測定を行ったところ、測定値は、545.2(C₄₂H₂₇N)であり、理論値と合致していることが確認された。

20

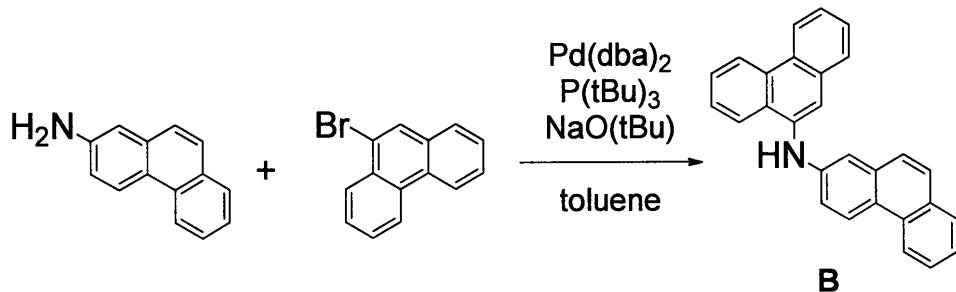
【0066】

(化合物Bの合成)

以下の反応式(2)及び上述した合成方法に従い、モノアミン誘導体である化合物Bを合成した。

【0067】

【化7】



30

【0068】

ここで、アミン誘導体として2-アミノフェナントレン(2-aminophenanthrene)(30.0g)を使用し、ハロゲン化物として9-ブロモフェナントレン(9-bromophenanthrene)を使用した。得られた粗生成物をシリカガ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(toluene/hexane))により精製した。この結果、化合物Bを41.3g(収率72%)得た。得られた化合物Bに対して、FAB-MSによる分子量測定を行ったところ、測定値は、369.2(C₂₈H₁₉N)であり、理論値と合致していることが確認された。

40

【0069】

(化合物15の合成)

上述した合成方法に従い、化合物15を合成した。ここで、アミン誘導体として化合物B(5.0g)を使用し、ハロゲン化物として4-ブロモ-p-テルフェニルを使用した。得られた粗生成物をトルエンから再結晶し精製した。この結果、化合物15を6.63g(収率82%)得た。得られた化合物15に対して、FAB-MSによる分子量測定を

50

行ったところ、測定値は、 597.2 ($C_{46}H_{31}N$) であり、理論値と合致していることが確認された。

【0070】

(化合物16の合成)

上述した合成方法に従い、化合物16を合成した。ここで、アミン誘導体として化合物B (5.0 g) を使用し、ハロゲン化物として1-(4-プロモフェニル)ナフタレンを使用した。得られた粗生成物をトルエンから再結晶し精製した。この結果、化合物16を 6.19 g (収率 80%) 得た。得られた化合物16に対して、FAB-MSによる分子量測定を行ったところ、測定値は、 571.2 ($C_{44}H_{29}N$) であり、理論値と合致していることが確認された。

10

【0071】

(化合物17の合成)

上述した合成方法に従い、化合物17を合成した。ここで、アミン誘導体として化合物Bを使用し、ハロゲン化物として2-プロモフェナントレンを使用した。得られた粗生成物をトルエンから再結晶し精製した。この結果、化合物17を 6.42 g (収率 87%) 得た。得られた化合物17に対して、FAB-MSによる分子量測定を行ったところ、測定値は、 545.2 ($C_{42}H_{27}N$) であり、理論値と合致していることが確認された。

20

【0072】

(アミン誘導体を含む有機電界発光素子の作製)

続いて、真空蒸着法を用いて、以下の手順にて本実施形態に係るアミン誘導体を正孔輸送材料として含む有機電界発光素子を作製し、評価した。

【0073】

(実施例1)

まず、あらかじめパターニング (patterning) して洗浄処理を施したITO-ガラス基板に、紫外線およびオゾン (O_3) による表面処理を行った。なお、ITO-ガラス基板におけるITO膜(第1電極)の膜厚は、 150 nm であった。表面処理後、基板を洗浄し、洗浄済基板を有機層成膜用蒸着機に投入し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{ Pa}$ の真空中にて、正孔注入層、正孔輸送層 (HTL) 、発光層、および電子輸送層を順に蒸着した。

30

【0074】

正孔注入層は、 $4,4',4''$ -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) にて膜厚 60 nm で形成した。正孔輸送層は、化合物2にて膜厚 30 nm で形成した。また、発光層は、ホスト(host)材料として $9,10$ -ジ(2-ナフチル)アントラセン (ADN) を用い、ドーパント(dopant)材料として、 $2,5,8,11$ -テトラ-t-ブチルペリレン (TBP) を用いて膜厚 25 nm で形成した。なお、ドーパントのドープ(dope)量は、ホスト材料に対して 3% (体積/体積)とした。さらに、電子輸送層は、 Alq_3 にて膜厚 25 nm で形成した。

30

【0075】

続いて、金属成膜用蒸着機に基板を移し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{ Pa}$ の真空中にて、電子注入層、および第2電極を蒸着して、有機電界発光素子を作製した。なお、電子注入層は、 LiF にて膜厚 1 nm で形成した。また、第2電極は、アルミニウム (Al) にて膜厚 100 nm で形成した。

40

【0076】

(実施例2)

正孔輸送層 (HTL) を化合物3にて形成した以外は、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0077】

(実施例3)

50

正孔輸送層（HTL）を化合物6にて形成した以外は、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0078】

（実施例4）

正孔輸送層（HTL）を化合物15にて形成した以外は、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0079】

（実施例5）

正孔輸送層（HTL）を化合物16にて形成した以外は、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

10

【0080】

（実施例6）

正孔輸送層（HTL）を化合物17にて形成した以外は、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

20

【0081】

（比較例1）

正孔輸送層（HTL）を下記の比較化合物C1にて形成した以外は、実施例1と同様にして、有機電界発光素子を作製した。なお、比較化合物C1では、一般式（1）のArがヘテロアリール基で置換されたアリール基となっている。したがって、比較化合物C1は本実施形態に係るモノアミン誘導体と異なる。

20

【0082】

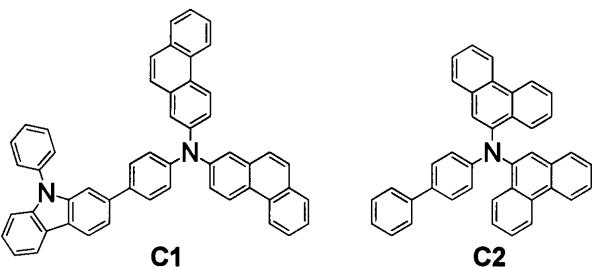
（比較例2）

正孔輸送層（HTL）を下記の比較化合物C2にて形成した以外は、実施例1と同様にして、有機電界発光素子を作製した。なお、比較化合物C2は、2つのフェナントレンがいずれも9位で窒素原子に結合している。したがって、比較化合物C1は本実施形態に係るモノアミン誘導体と異なる。

30

【0083】

【化8】



【0084】

（評価結果）

作製した実施例1～6、比較例1～2に係る有機電界発光素子の評価結果を以下の表1に示す。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、下記の表1において、半減寿命は、1000cd/m²の光量となるように有機電界発光素子を発光させ、電流密度を一定にしたまま、有機電界発光素子の光量が半減するまでの時間（LT50）である。駆動電圧は、電流密度を10mA/cm²としたときの値である。実施例1～6及び比較例1～2についての結果は、比較例1の結果を1とした相対比として示した。

40

【0085】

【表1】

素子作成例	正孔輸送層	電圧	半減寿命
実施例 1	2	0.75	11
実施例 2	3	0.65	10
実施例 3	6	0.7	11
実施例 4	15	0.75	12
実施例 5	16	0.8	12
実施例 6	17	0.8	14
比較例 1	比較例化合物 C1	1	1
比較例 2	比較例化合物 C2	1.1	0.7

10

【0086】

表1を参照すると、本実施形態に係るモノアミン誘導体を正孔輸送層（HTL）に用いた実施例1～6は、比較例1～2に対して、駆動電圧が低減し、発光寿命が向上していることがわかる。

【0087】

さらに、実施例1～6によれば、一般式(1)において置換位置が限定されていないフェナントレニル基は、2位または9位で窒素原子に結合していることが好ましいことがわかる。このような置換位置でフェナントレニル基が窒素原子に結合することで、駆動電圧が減少し、半減寿命が向上するからである。さらに、実施例2と実施例4、あるいは実施例3と実施例6とを比較すると、当該フェナントレニル基は、2位よりも9位の置換位置で窒素原子に結合していることが好ましいことがわかる。フェナントレニル基が9位で窒素原子に結合している実施例4、6は、フェナントレニル基が2位で窒素原子と結合している実施例2、3よりも半減寿命が向上するからである。これは、フェナントレニル基が9位で置換している場合、反応性の高い10位の炭素原子が分子の内側に入り込み、材料としての安定性が高くなるためであると考えられる。一方、比較例2のように2つのフェナントレニル基が9位で置換している場合では、フェナントレニル基間の立体反発により、発光寿命は著しく低下する。

20

【0088】

以上の結果からわかるように、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、上述した一般式(1)で表される構造を有するため、該モノアミン誘導体を用いた有機電界発光素子の駆動電圧をより減少させ、発光寿命をより向上させることができる。したがって、本実施形態に係るモノアミン誘導体は、有機電界発光素子用材料として、有機電界発光素子の様々な用途における実用化に有用である。

30

【0089】

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。

40

【符号の説明】

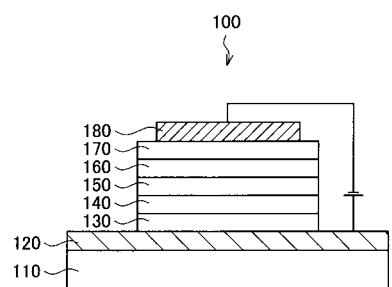
【0090】

- 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

50

- 150 発光層
160 電子輸送層
170 電子注入層
180 第2電極

【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	JP2017010968A	公开(公告)日	2017-01-12
申请号	JP2015121596	申请日	2015-06-17
[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	坂本直也 上野雅嗣		
发明人	坂本 直也 上野 雅嗣		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C09K11/06		
F1分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07C211/61 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4H006/AA03 4H006/AB92		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光器件的驱动电压进一步降低，并且发光寿命提高。提供一种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。在通式(1)中，Ar是具有6至30个成环碳原子的取代或未取代的芳基，并且Ar的取代基是杂芳基以外的取代基。[选择图]无

(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2017-10968 (P2017-10968A)
(51)Int.Cl. <i>H01L 51/50 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)</i>	F 1 <i>H05B 33/22 H05B 33/14 C07C 211/61 C09K 11/06</i>	3 K 107 4 H 006 6 9 0
(43)公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)		テーマコード (参考)
(51)Int.Cl. <i>H01L 51/50 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)</i>	F 1 <i>H05B 33/22 H05B 33/14 C07C 211/61 C09K 11/06</i>	3 K 107 4 H 006 6 9 0
(21)出願番号 特願2015-121596 (P2015-121596) (22)出願日 平成27年6月17日 (2015.6.17)	(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 110000981 アイ・ビー・ディー国際特許業務法人	審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)
	(74)代理人 坂本直也 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン日本研究所内 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	
	(72)発明者 坂本直也 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン日本研究所内 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 CC12 CC21 DD71 DD78 4H006 AA03 AB92

(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