

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6506534号  
(P6506534)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/22		D
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/14		B
<b>C07D 307/91</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/06	690	
		C07D	307/91		

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-227220 (P2014-227220)	(73) 特許権者	512187343
(22) 出願日	平成26年11月7日(2014.11.7)		三星ディスプレイ株式会社
(65) 公開番号	特開2016-92302 (P2016-92302A)		Samsung Display Co., Ltd.
(43) 公開日	平成28年5月23日(2016.5.23)		大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1
審査請求日	平成29年11月1日(2017.11.1)	(74) 代理人	100121382
			弁理士 山下 託嗣
		(74) 代理人	110000981
			アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
		(72) 発明者	三宅 秀夫
			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	高田 一範
			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
			最終頁に続く

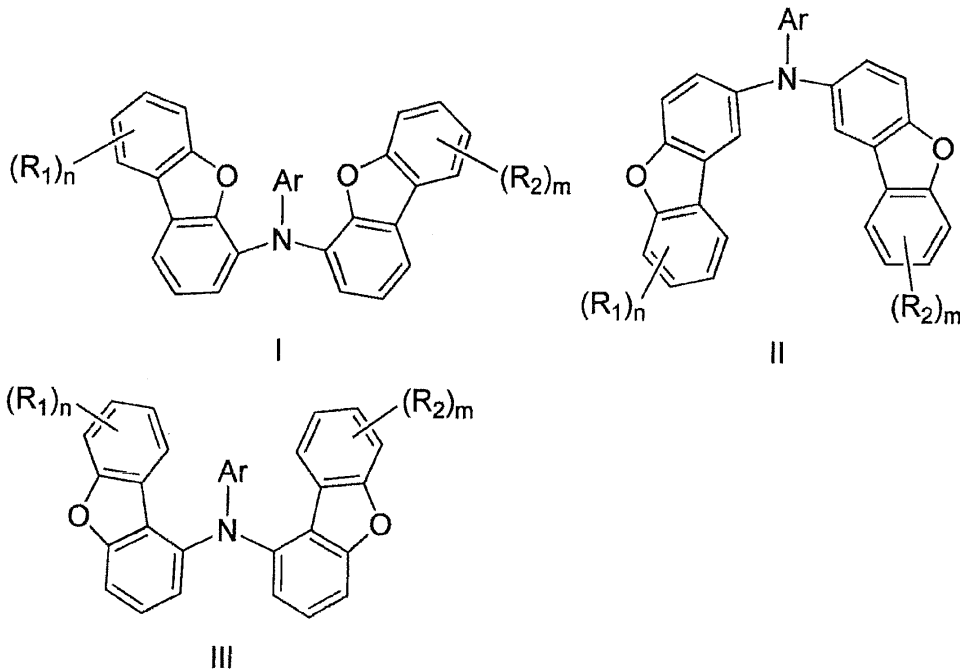
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の化学式 I ~ III のいずれかで示されるモノアミン化合物のうち、少なくとも1種を含むことを特徴とする有機電界発光素子用材料。

## 【化 1】



10

20

前記化学式 I ~ III 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 50 以下のアリアル基であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数 1 ~ 30 のヘテロアリアル基であり、

n、m は 1 ~ 4 の整数である。

但し、前記 Ar が、置換もしくは無置換のピレニル基である場合、及び、置換もしくは無置換の 2 - ビフェニル含有基である場合を除く。

また、前記 Ar が、置換のフェニル基である場合に、置換もしくは無置換のアントラセニル基によって置換されたもの、及び、置換もしくは無置換のピレニル基によって置換されたものを除く。

30

## 【請求項 2】

前記 Ar は、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ペリレニル基、テトラセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基、ピフェニレン基、インデニル基、フルオランテニル基、及びフルオレニル基から選択されることを特徴とする、請求項 1 記載の有機電界発光素子用材料。

## 【請求項 3】

前記 Ar は、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、ターフェニル基、またはナフチルフェニル基であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子用材料。

40

## 【請求項 4】

前記 Ar は、置換もしくは無置換のフェナントレニル基を含むことを特徴とする、請求項 3 記載の有機電界発光素子用材料。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【請求項 6】

前記有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層に含まれることを特徴とする、請求項 5 記載の有機電界発光素子。

50

## 【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。

10

## 【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、2は、正孔輸送層に使用可能な正孔輸送材料として、ジベンゾフランイル(dibenzofuranyl)基を含むモノアミン(monamine)化合物を開示する。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】国際公開第2010-114017号公報

【特許文献2】特開2008-021687号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかし、特許文献1、2に開示されたモノアミン化合物を正孔輸送材料とした有機電界発光素子は、発光寿命について満足できる値を得ることができなかった。このように、特許文献1、2に開示された誘導体では、有機電界発光素子の発光寿命について満足できる値を得ることができなかった。

30

## 【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発光寿命を改善することが可能な、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】

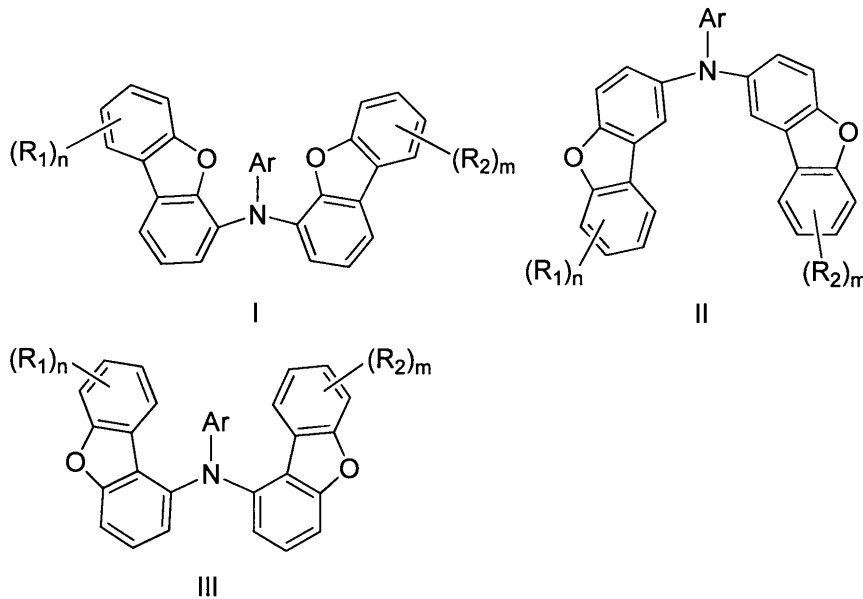
## 【0008】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、以下の化学式I~IIIのいずれかで示されるモノアミン化合物のうち、少なくとも1種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。

40

## 【0009】

## 【化 1】



10

## 【0010】

化学式 I ~ III 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 50 以下のアリール基であり、

20

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 15 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 1 ~ 30 のヘテロアリール基であり、n、m は 1 ~ 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発光寿命を改善することができる。

## 【0012】

Ar は、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ペリレニル基、テトラセニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基、ピフェニレン基、インデニル基、またはフルオランテニル基であってもよい。

## 【0013】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

30

## 【0014】

Ar は、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、ターフェニル基、またはナフチルフェニル基であってもよい。

## 【0015】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

## 【0016】

Ar は、置換もしくは無置換のフェナントレニル基を含んでいてもよい。

## 【0017】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

40

## 【0018】

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含むことを特徴とする、有機電界発光素子が提供される。

## 【0019】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

## 【0020】

ここで、有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層に含まれてもよい。

## 【0021】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

## 【発明の効果】

50



基、フェナントレニル基、ペリレニル基、テトラセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基、ビフェニレン基、インデニル基、またはフルオランテニル基である。更に好ましくは、フェナントレニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基などベンゼン環を3個有するものである。

【0030】

A rを構成するアリアル基の置換基としては、上述したアリアル基の他、アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、アルケニル基（例えばビニル基、アリル基等）、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）、シリル基（例えばトリメチルシリル基）、シアノ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基）、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基等が挙げられる。ただし、熱安定性の観点からは、置換基は、

10

【0031】

A rは、フェナントレニル基を含むことが好ましい。この場合、モノアミン化合物の分子量に対してガラス転移点が特異的に高くなる。このため、分子自身の熱安定性が向上し、膜質が改善される。したがって、A rがフェナントレニル基を含む場合、有機電界発光素子の発光寿命が大きく改善される。フェナントレニル基は、他の原子（例えば、窒素原子等のヘテロ原子）とともに芳香環を形成してもよい。なお、A rがフェナントレニル基よりも環形成炭素数が多い芳香環を含む場合、モノアミン化合物のエネルギーギャップが小さくなり、発光効率が低下する。

20

【0032】

さらに、本実施形態に係るモノアミン化合物は、2つのジベンゾフランが同じ置換位置で窒素原子に結合しているため、窒素原子の周辺の分子構造が高い対称性を有している。このような構造上の特徴によっても、発光寿命が向上する。

【0033】

R 1、R 2はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）、炭素数1～15のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリアル基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数1～30のヘテロアリアル基である。

【0034】

炭素数1～15のアルキル基は、直鎖状（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、デシル基、ペンタデシル基等）であっても、分岐状（例えばt-ブチル基等）であってもよい。

30

【0035】

環形成炭素数6～30のアリアル基の例は、上記で列挙したアリアル基の例のうち、環形成炭素数6～30のものを挙げることができる。環形成炭素数1～30のヘテロアリアル基の例は、フラニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、インダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾトリアゾール基、フェノキサジン基、テトラフェン基、ベンゾキノリニル基、ピレニル基、クリセニル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、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、N-アリアルカルバゾリル基、N-ヘテロアリアルカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、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、ピラジニル基、ピロリル基、ピリダジル基、ピラジル基、ピラニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、及びイソオキサゾリル基等である。

40

アリアル基及びヘテロアリアル基の置換基は、A rを構成するアリアル基の置換基と同様である。

【0036】

n、mは1～4の整数である。n、mが2以上となる場合、複数のR 1は互いに同一であっても、異なってもよい。同様に、複数のR 2は互いに同一であっても、異なっても

50

いてもよい。

【0037】

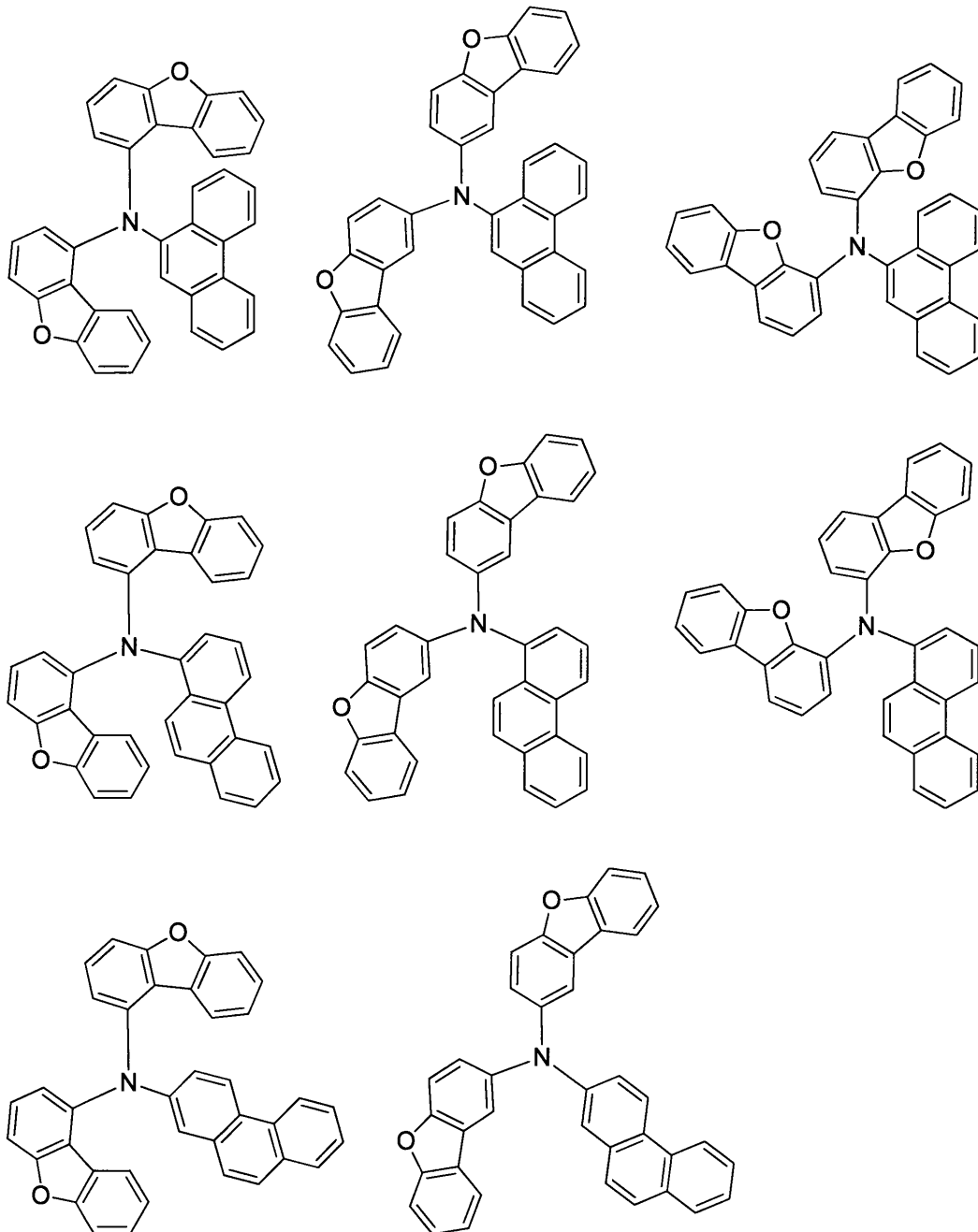
本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子を構成する層のうち、正孔輸送層及び発光層のうち、少なくとも一方に含まれることが好ましい。有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層に含まれることがより好ましい。

【0038】

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、発光寿命を大きく改善することができる。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。

【0039】

【化3】



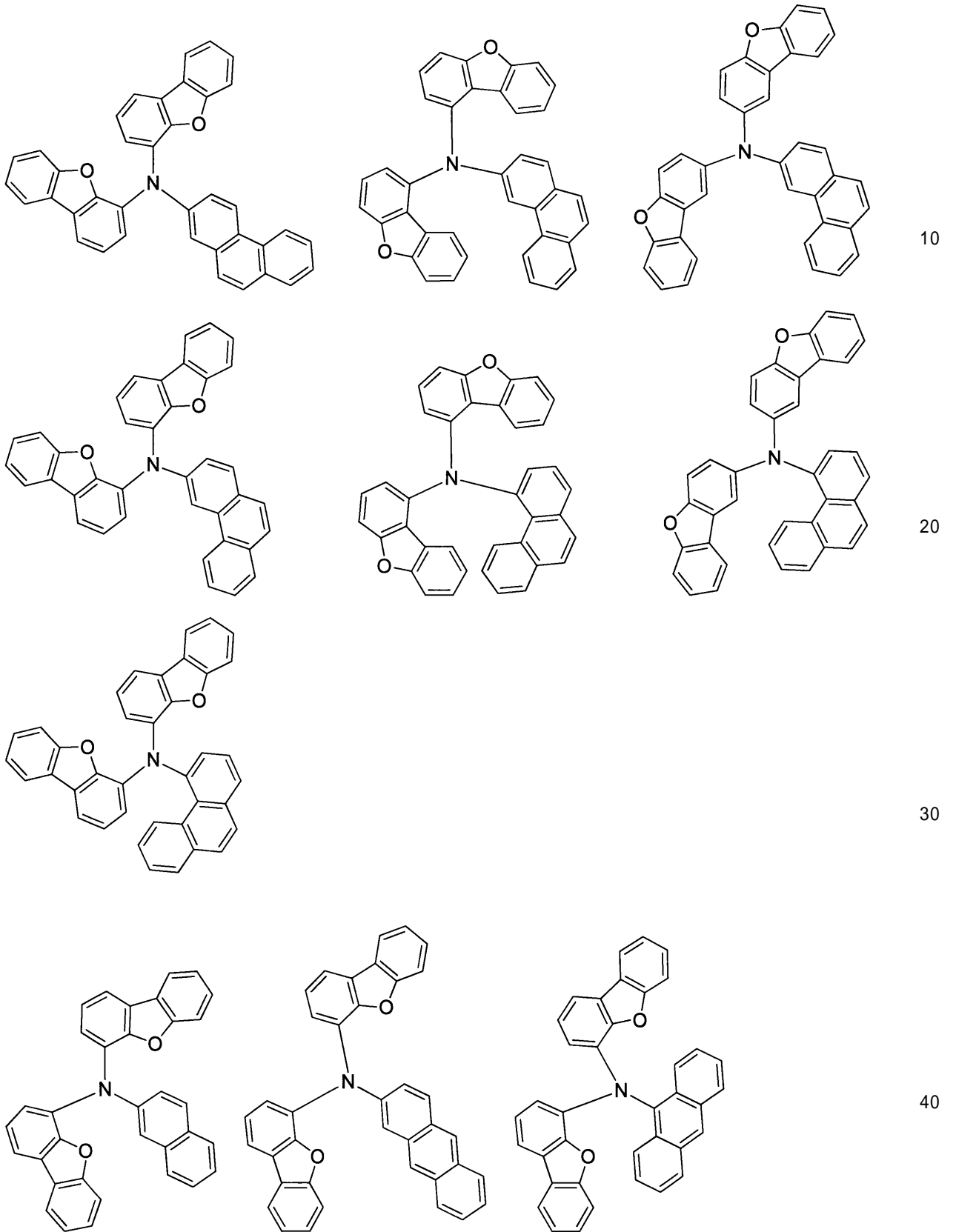
10

20

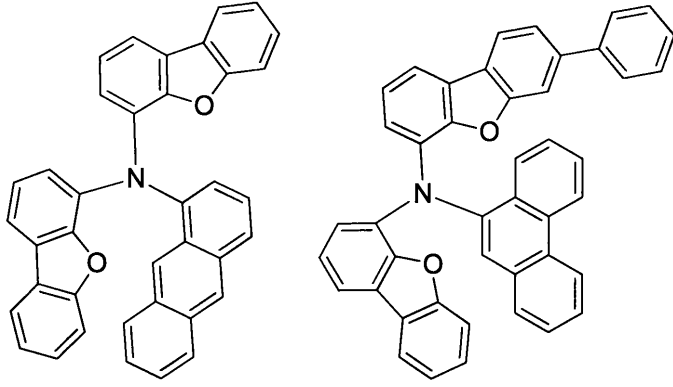
30

40

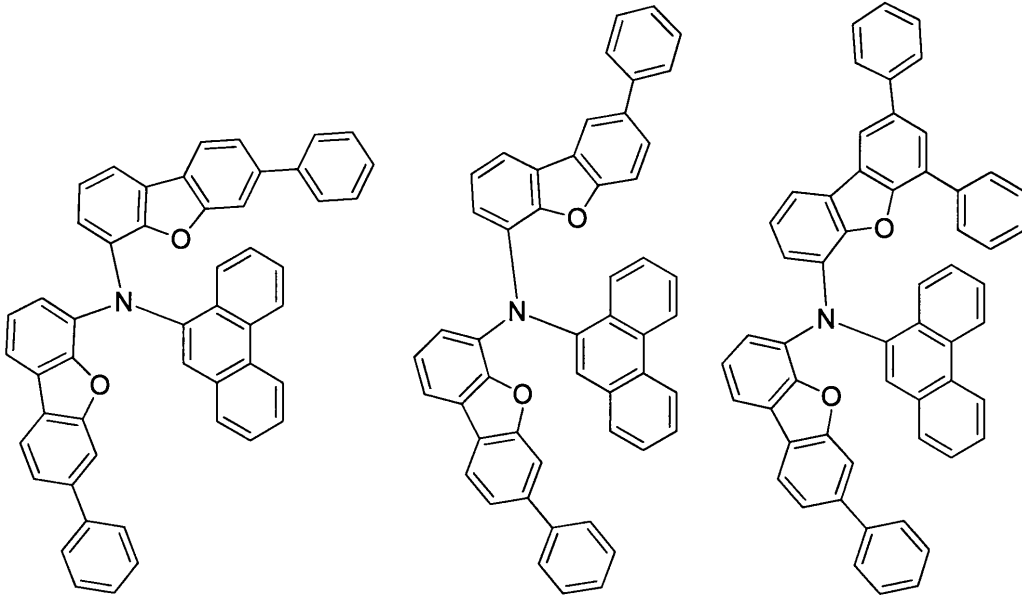
【化4】



【化 5】



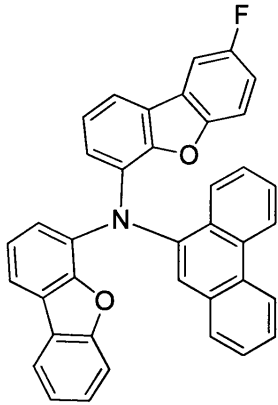
10



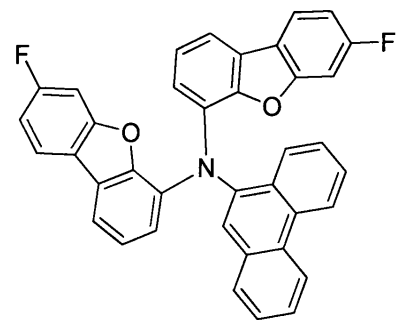
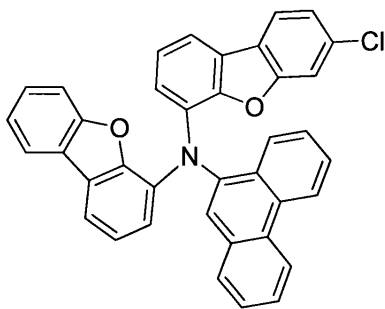
20

30

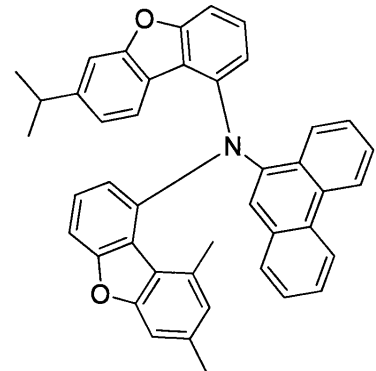
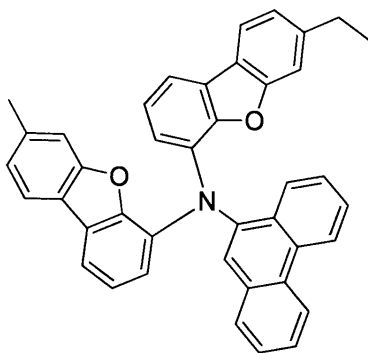
【化 6】



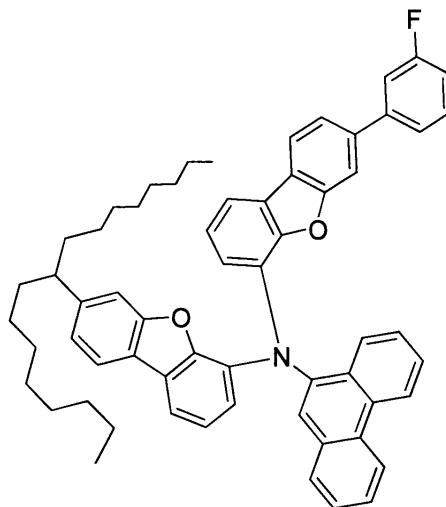
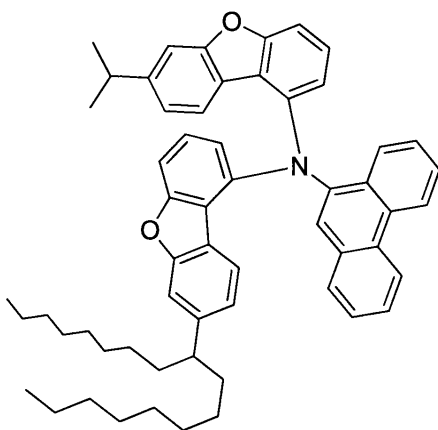
10



20

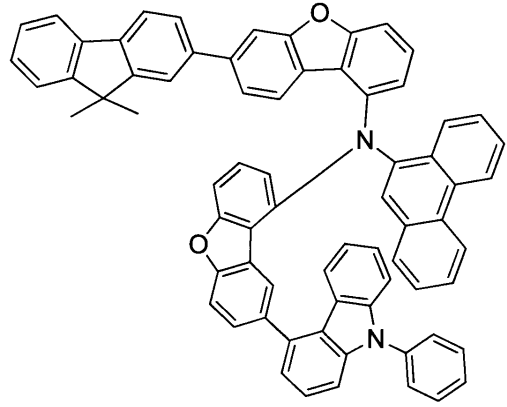
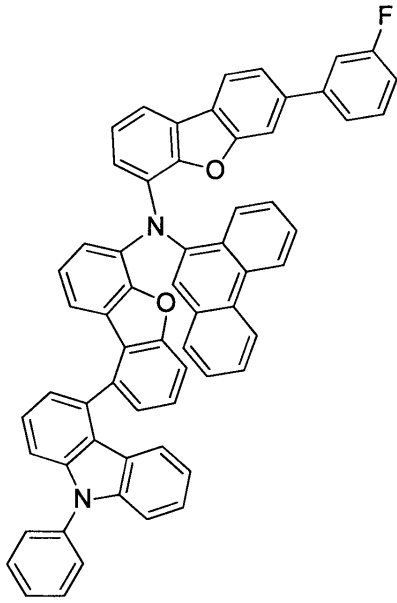


30

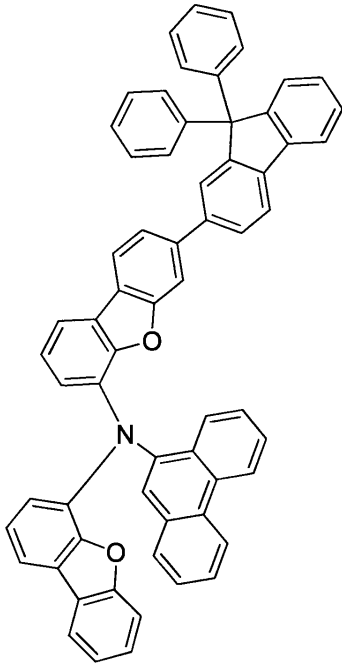


40

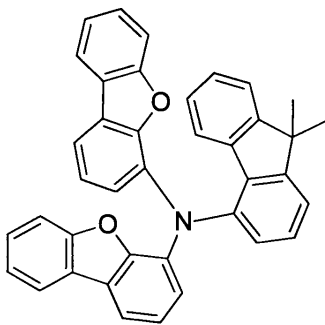
【化7】



10

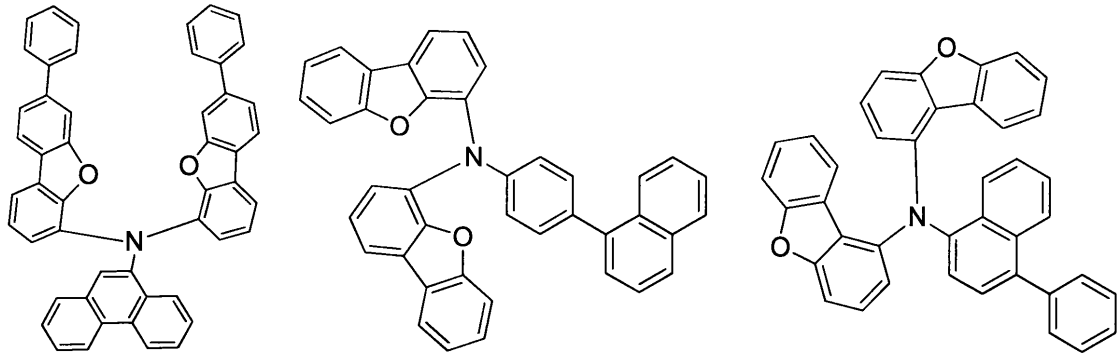


20

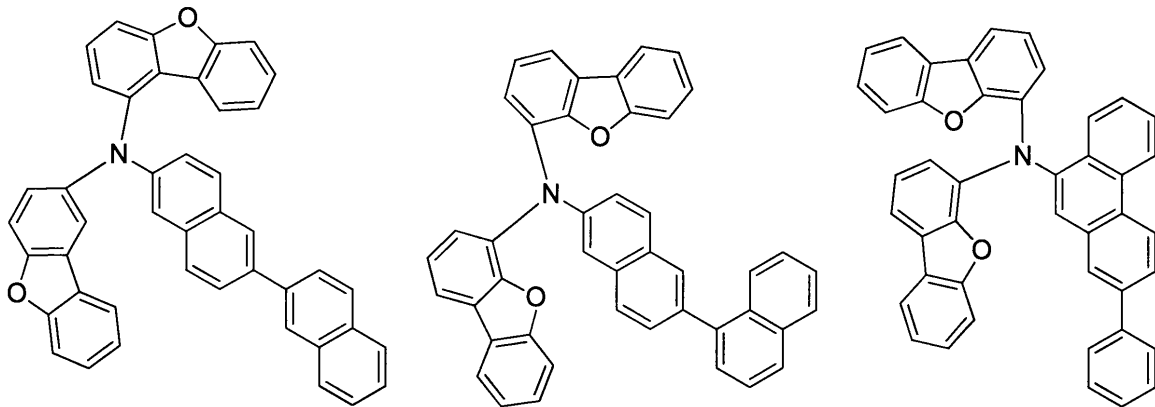


40

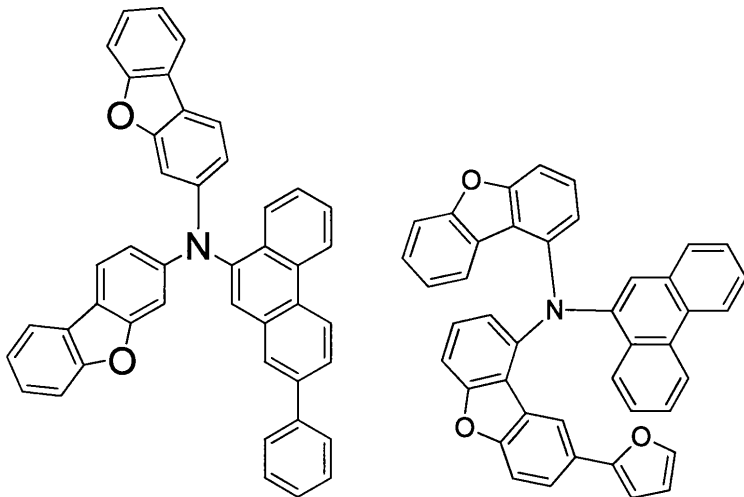
【化 8】



10



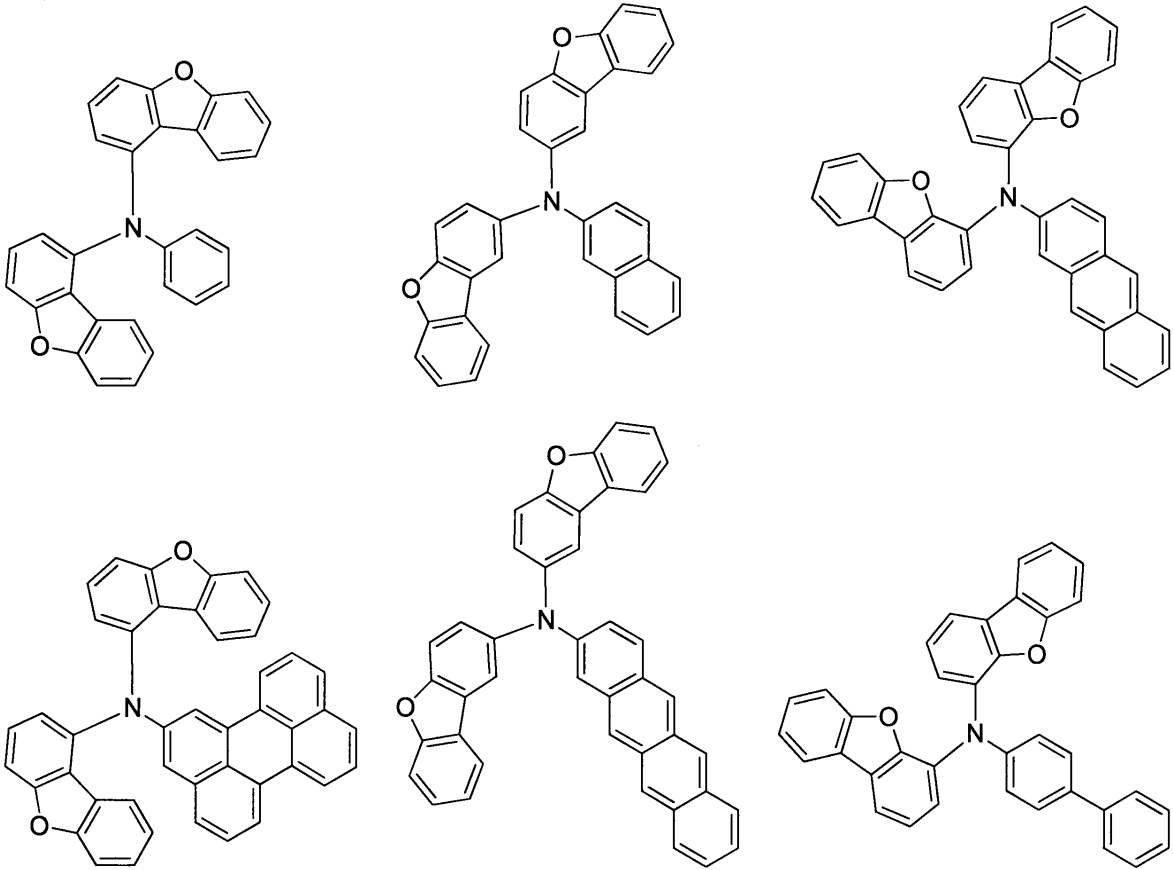
20



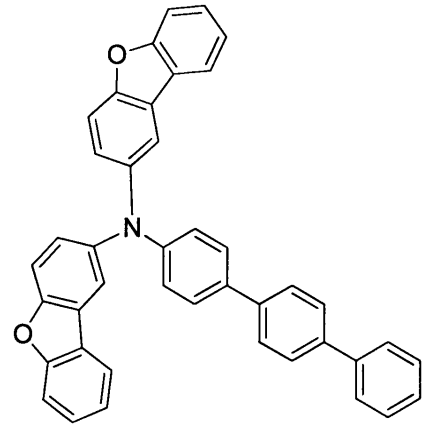
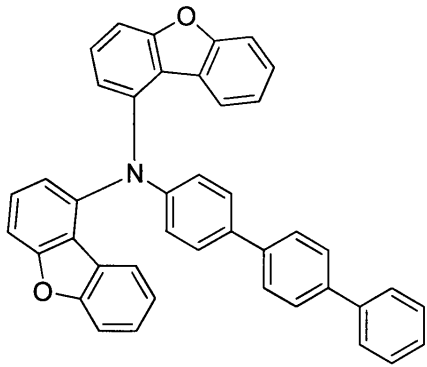
30

40

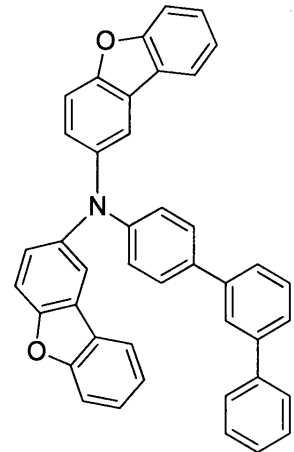
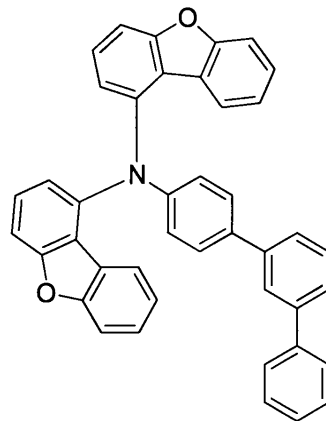
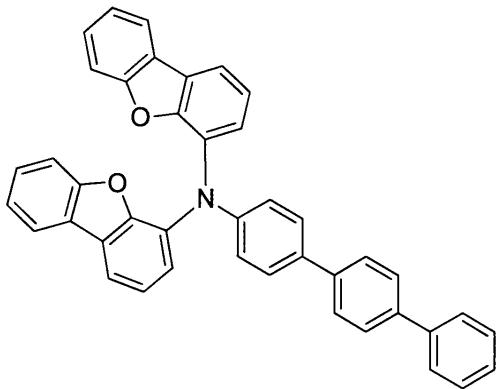
【化 9】



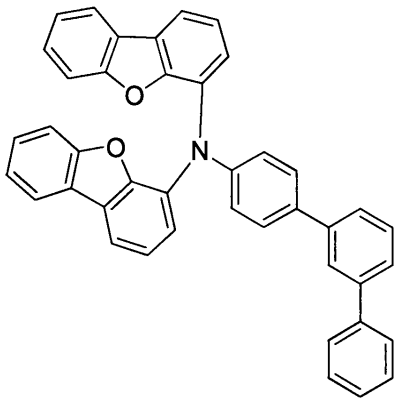
【化 1 0】



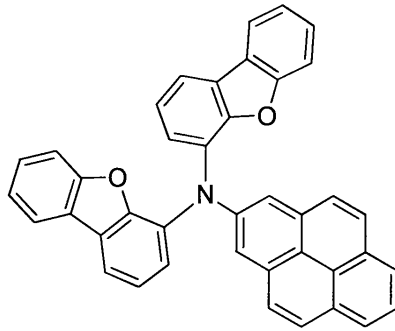
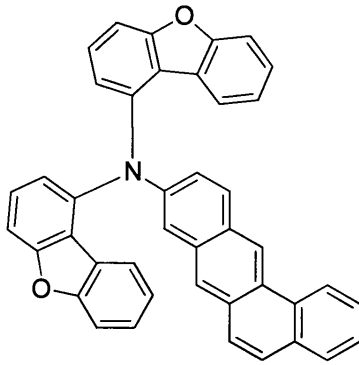
10



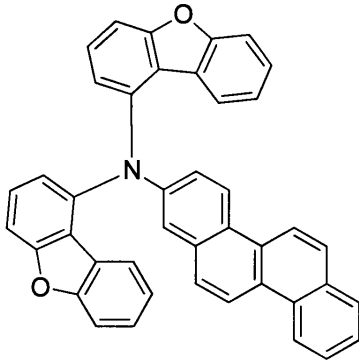
20



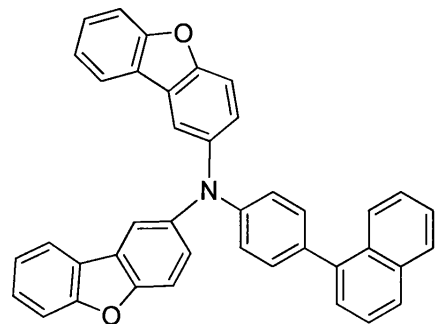
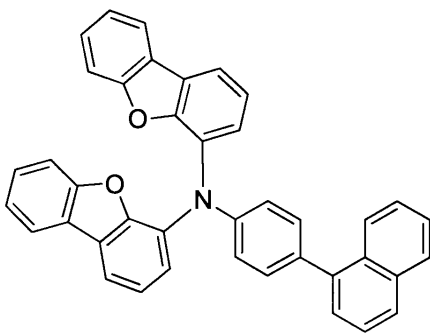
30



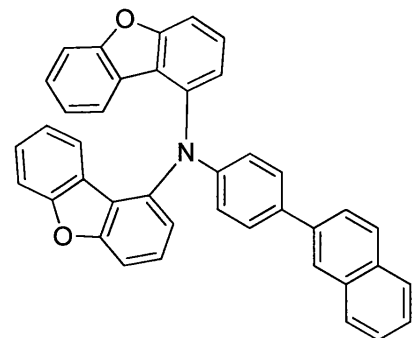
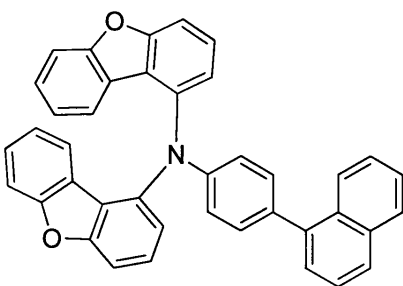
10



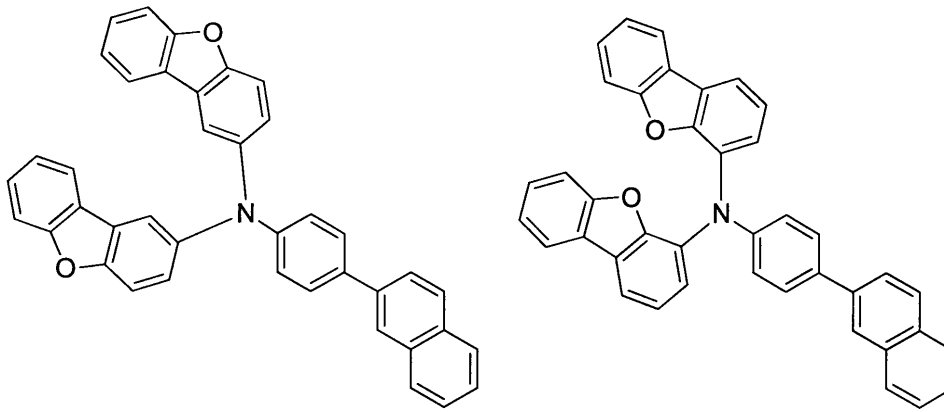
20



30



40



10

## 【0040】

< 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。

## 【0041】

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。

20

## 【0042】

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。

## 【0043】

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。

30

## 【0044】

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。

## 【0045】

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(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、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。

40

## 【0046】

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、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

50

ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(PPBI)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-[4-(フェニル-m-トリル-アミノ)-フェニル]-ビフェニル-4,4'-ジアミン(DNTPD)、銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NPB)、4,4',4''-トリス{N,N'ジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(TDATA)、4,4',4''-トリス(N,N-2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸(Pani/DBSA)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(Pani/CSA)、又は、ポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PANI/PSS)等を挙げるができる。

10

## 【0047】

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10nm~約150nm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)等を挙げるができる。

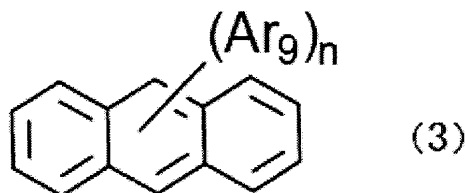
20

## 【0048】

正孔輸送層140には、発光層150が形成される。発光層150は、具体的には、約10nm~約60nmの厚さで形成されてもよい。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、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、アリアルアセチレン誘導体、フルオレン誘導体、ペリレン誘導体、クリセン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、以下の化学式(3)で表わされるアントラセン誘導体を用いてもよい。

30

## 【化11】



40

## 【0049】

化学式3中、Ar<sub>9</sub>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以下のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上50以下のアリアルチオ基、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以下のアリアル基、環形成炭素

50

数 5 以上 5 0 以下のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシ基であり、 $n$  は 1 以上 1 0 以下の整数である。

【 0 0 5 0 】

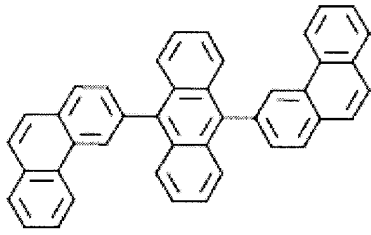
化学式 3 中、 $Ar_n$  として具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、アセトナフテニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、およびジベンゾチエニル基などを挙げることができる。好ましくは、フェニル基、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。

【 0 0 5 1 】

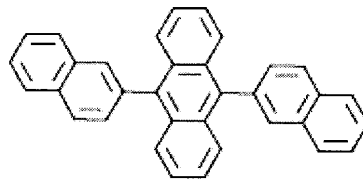
化学式 3 で表される化合物は、一例として、以下の構造式により示された化合物である。但し、化学式 3 で表される化合物は以下に限定されるわけではない。

【 0 0 5 2 】

【化 1 2】

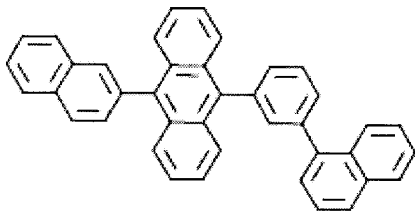


a-1

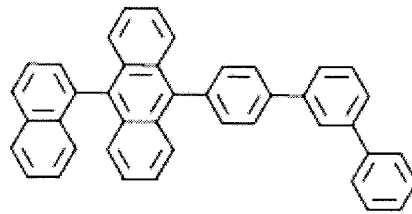


a-2

10

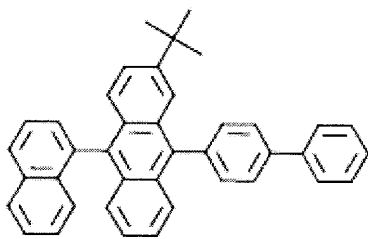


a-3

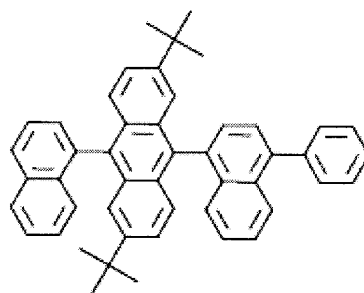


a-4

20



a-5

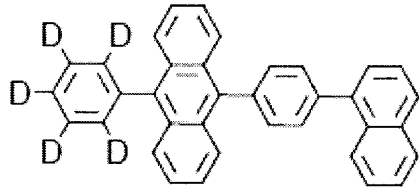


a-6

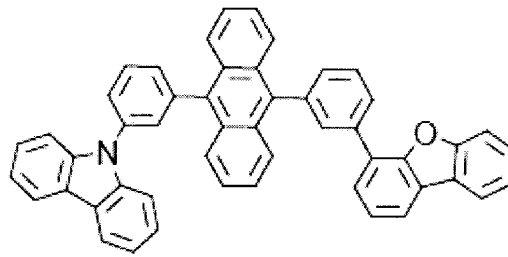
30

【 0 0 5 3 】

## 【化13】

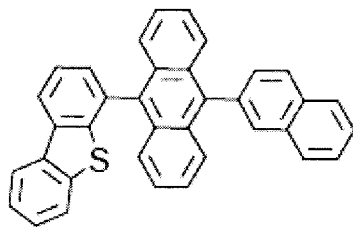


a-7

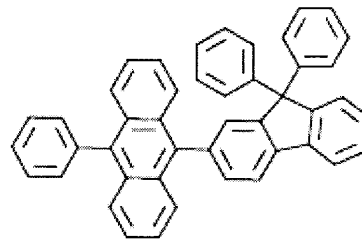


a-8

10

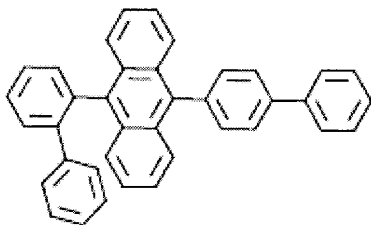


a-9

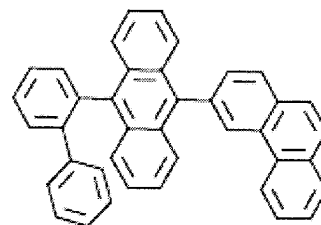


a-10

20



a-11



a-12

30

## 【0054】

発光層150は、例えば、スチリル誘導体（例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazonyl)vinyl]benzene(BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styril]stilbene(DPAVB)、N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styril)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-t-butylperylene(TBPe))、ピレンおよびその誘導体（例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene)等のドーパントを含み、本発明においては特に限定されない。

40

## 【0055】

発光層150上には、例えば、Tris(8-hydroxyquinolinato)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

50

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-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-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0.3nm~約9nmの厚さにて形成される。

10

**【0056】**

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。

20

**【0057】**

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、発光寿命が改善される。

**【0058】**

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。

30

**【0059】**

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】****【0060】**

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。

40

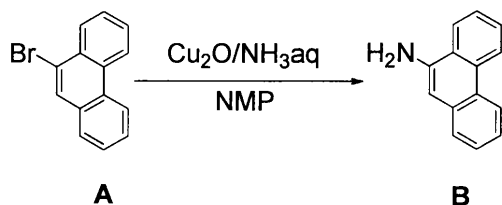
**【0061】**

(合成例1：化合物Cの合成)

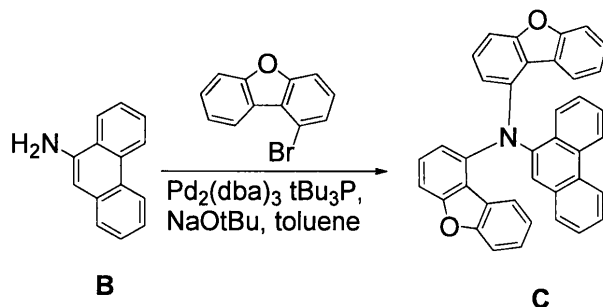
化合物C(化学式IIIで示されるモノアミンの例)を、以下の合成スキームに沿って合成した。

**【0062】**

## 【化14】



## 【化15】



10

## 【0063】

(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 (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N) という値を得た。

20

## 【0064】

(化合物Cの合成)

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに、化合物 B 1.00 g、1-プロモジベンゾフラン 2.81 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (bis-(dibenzylideneacetone) palladium(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 1.90 g (収率 70%) 得た。得られた化合物 C の分子量を FAB-MS 測定したところ、525 (C<sub>38</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>) という値を得た。また、化合物 C のガラス転移点を日立ハイテク社製、示差走査熱量計 DSC 7020 を用いて測定したところ、120 ° という値を得た。

30

40

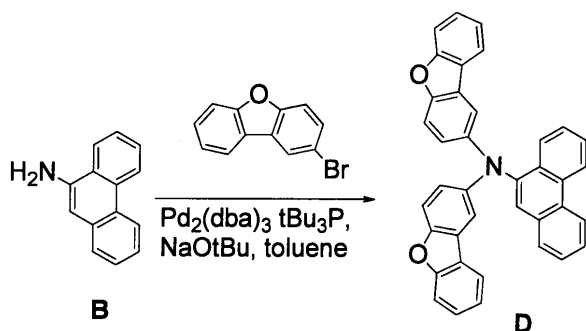
## 【0065】

(合成例2：化合物Dの合成)

化合物 D (化合物 II で示されるモノアミン化合物の例) を、以下の合成スキーム (scheme) に沿って合成した。

## 【0066】

## 【化16】



10

## 【0067】

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物B 1.00 g、2-ブロモジベンゾフラン(2-bromo-dibenzofuran) 2.82 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.27 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.088 g、ナトリウムtert-ブトキシド 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)で精製し、白色固体の化合物Dを1.85 g(収率68%)得た。得られた化合物Dの分子量をFAB-MS測定したところ、525( $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ )という値を得た。さらに、化合物Dの $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ 、300 MHz)を測定したところ、図2に示すNMRスペクトルを得た。これらの測定値により、化合物Dが合成されたことが確認できた。また、化合物Dのガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計DSC7020を用いて測定したところ、115 という値を得た。

20

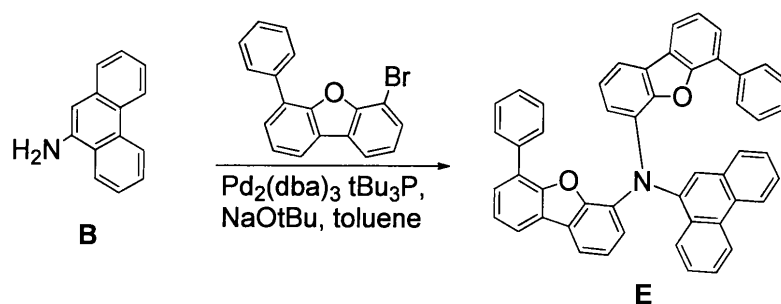
## 【0068】

(合成例3：化合物Eの合成)

化合物E(化学式Iで示されるモノアミン化合物の例)を、以下の合成スキーム(scheme)に沿って合成した。

## 【0069】

## 【化17】



30

## 【0070】

具体的には、アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物B 1.00 g、4-ブロモ 6-フェニルジベンゾフラン(4-bromo 6-phenyldibenzofuran) 3.68 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.27 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.088 g、ナトリウムtert-ブトキシド 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)で精製し、白色固体の化合物Eを2.38 g(収率68%)得た。得られた化合物Eの分子量をFAB-MS測定したところ、677( $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ )という値を得た。さらに、化合物Eの $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ 、300 MHz)を測定したところ、化合物Dとほぼ同様のNMRスペクトルを得た。これら

40

50

の測定値により、化合物 E が合成されたことが確認できた。また、化合物 E のガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計 D S C 7 0 2 0 を用いて測定したところ、118 という値を得た。

【0071】

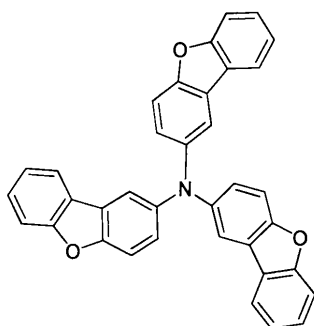
(ガラス転移点の評価)

以下の化合物 C 3 を比較例として用意した。化合物 C 3 は先行文献 2 に開示された化合物である。この化合物 C 3 のガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計 D S C 7 0 2 0 を用いて測定したところ、100 であった。化合物 C、D、E のガラス転移点と化合物 C 3 のガラス転移点とを比較すると、これらの化合物の分子量はほぼ同じであるにもかかわらず、化合物 C、D、E のガラス転移点は化合物 C 3 のガラス転移点よりも特異的に高くなった。この結果、Ar にフェナントレニル基を含めることで、ガラス転移点が高くなることが確認できた。したがって、化合物 C、D、E を正孔輸送層または発光層に含めた有機電界発光素子は、熱安定性が向上することが期待される。

10

【0072】

【化18】



20

C3

【0073】

(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 I T O - ガラス基板に、紫外線オゾン (O<sub>3</sub>) による表面処理を行った。なお、かかる I T O 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<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-5</sup> Pa 下で、正孔注入層、H T L (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 - T N A T A とし、厚さは 60 nm とした。H T L の材料は表 1 に示されるものとし、厚さは 30 nm とした。

30

【0074】

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 (A D N) とした。ドーパントは、2, 5, 8, 11 - テトラ - t - プチルペリレン (T B P) とした。ドーパントのドーブ量は、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、A l q 3 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<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-5</sup> 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 L i F とし、厚さは 1.0 nm とした。第 2 電極の材料は A l とし、厚さは 100 nm とした。

40

【0075】

【表 1】

(表 1)

素子作成例	HTL	電流密度	電圧	発光効率	寿命
		(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)	(cd/A)	LT50(hr)
実施例1	実施例化合物C	10	6.3	7.2	2000
実施例2	実施例化合物D	10	6.3	7.0	1900
実施例3	実施例化合物E	10	6.3	7.0	1700
比較例1	比較例化合物C1	10	6.6	7.0	1400
比較例2	比較例化合物C2	10	6.6	7.0	1500
比較例3	比較例化合物C3	10	6.6	7.0	1350

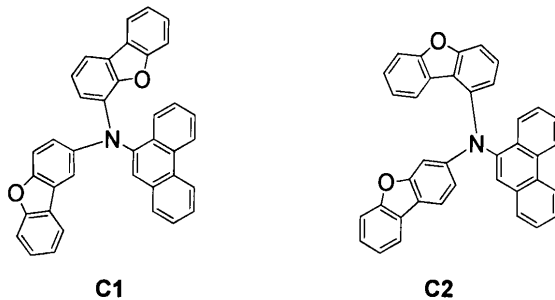
10

## 【0076】

表 1 における比較例化合物 C 1、C 2 は、以下の化学式で示される。化合物 C 1、C 2 は、ジベンゾフランの結合位置に対称性がない例である。化合物 C 1、C 2 は、化合物 B に互いに臭素の結合位置が異なるプロモジベンゾフランを反応させることで合成可能である。

## 【0077】

## 【化 19】



20

## 【0078】

(特性評価)

次に、作成された有機電界発光素子の駆動電圧、発光寿命について測定した。なお、作製した有機 EL 素子 200 の発光特性の評価には、浜松ホトニクス製 C 9 9 2 0 - 1 1 輝度配向特性測定装置を用いた。また、電流密度は 10 mA / cm<sup>2</sup> にて測定し、半減寿命は 1000 cd / m<sup>2</sup> にて測定した。結果を表 1 に示す。

30

## 【0079】

表 1 によれば、実施例 1 ~ 3 は比較例 1 ~ 3 に対し長寿命化した。実施例 1 ~ 3 と比較例 3 とを比較すると、化合物 C、D、E は、化合物 C 3 よりもガラス転移点が大きいため、分子自身の熱安定性が向上し、膜質が改善される。この結果、実施例 1 ~ 3 は、比較例 3 よりもサイクル寿命が向上したと考えられる。さらに、実施例 1 ~ 3 と比較例 1、2 とを比較すると、化合物 C 1、C 2 は、化合物 C、D、E と同程度のガラス転移点を有すると推察される。それにもかかわらず、実施例 1 ~ 3 は、比較例 1、2 よりも長寿命化した。この理由として、化合物 C、D、E の分子構造が高い対称性を有していることが考えられる。

40

## 【0080】

このように、本実施例では、特に青色領域において、有機電界発光素子の発光寿命が大きく改善した。なお、本実施例における化合物群は青色領域に対応可能な広いエネルギーギャップを有しているため、緑色 ~ 赤色領域への適用も可能である。

## 【0081】

以上により、本実施形態では、有機電界発光素子用材料は、化学式 I ~ III のいずれかに示すモノアミン化合物を含むので、これを用いた有機電界発光素子は、発光寿命が大

50

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。

【0082】

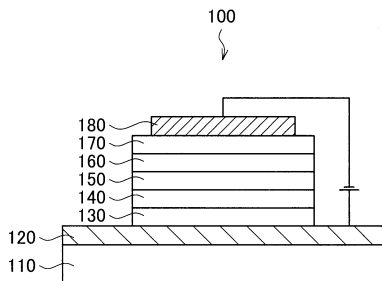
以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

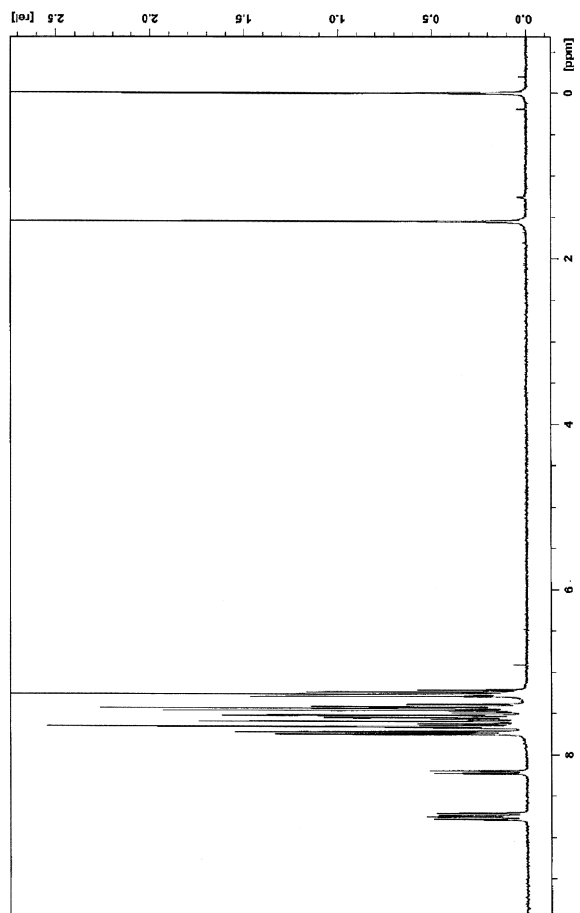
【0083】

- 100 有機EL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

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大山 裕美

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

審査官 うし 田 真悟

(56)参考文献 特許第6157718(JP, B2)

米国特許出願公開第2017/0317289(US, A1)

国際公開第2013/039184(WO, A1)

特開2012-140418(JP, A)

特開2016-066723(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C07D 307/91

C09K 11/06

CAplus/REGISTRY(STN)

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	<a href="#">JP6506534B2</a>	公开(公告)日	2019-04-24
申请号	JP2014227220	申请日	2014-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	三宅秀夫 高田一範 大山裕美		
发明人	三宅 秀夫 高田 一範 大山 裕美		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D307/91		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C09K11/06.690 C07D307/91		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 4C037/SA05		
代理人(译)	山下大沽嗣		
其他公开文献	JP2016092302A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**  
 (有纠正) 本发明的目的是提供一种用于有机电致发光器件的新的和改进的材料, 其能够改善有机电致发光器件的发光寿命, 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包括至少一种具有两个二苯并咪唑基和芳基的单胺化合物。【选择图表】无

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6506534号 (P6506534)
(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)		(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)
(51) Int. Cl.	F I	
<i>H01L 51/50</i> (2006.01)	H05B 33/22	D
<i>C09K 11/06</i> (2006.01)	H05B 33/14	B
<i>C07D 307/91</i> (2006.01)	C09K 11/06	690
	C07D 307/91	
請求項の数 6 (全 27 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-227220(P2014-227220)	(73) 特許権者 512187343	
(22) 出願日 平成26年11月7日(2014.11.7)	三星ディスプレイ株式会社	
(65) 公開番号 特願2016-92302(P2016-92302A)	Samsung Display Co., Ltd.	
(43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)	大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1	
審査請求日 平成29年11月1日(2017.11.1)	100121382	
	弁護士 山下 託嗣	
	(74) 代理人 11000981	
	アイ・ピー・ディー国際特許事務所	
	(72) 発明者 三宅 秀夫	
	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 高田 一範	
	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	
	最終頁に続く	
(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		