

(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2014-82421

(P2014-82421A)

(43) 公開日 平成26年5月8日(2014.5.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 7 D 241/48 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	
	C O 7 D 241/48	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

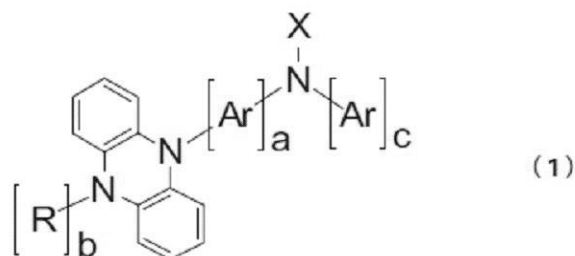
(21) 出願番号	特願2012-230969 (P2012-230969)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		
			三星ディスプレイ株式会社 Samsung Display Co., Ltd. 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 95, Samsung 2 Ro, Gih eung-Gu, Yongin-City , Gyeonggi-Do, Korea
		(74) 代理人	110000408
			特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	糸井 裕亮
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン横浜研究所内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 DD71 DD78

(54) 【発明の名称】 5, 10-ジアリール-5, 10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を含む有機EL材料及びそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率を向上させ、長寿命化を実現する有機EL材料を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表される有機EL材料。



[式(1)中、Xは特定のアリール基又はヘテロアリール基であり、式(1)において、Arはそれぞれ独立的に、炭素数6～18のアリール基又はヘテロアリール基であり、Rは、炭素数6～18のアリール基、ヘテロアリール基又は炭素数1～12のアルキル基であり、a～cは、a, b, c ≠ 0、a < 3、b < 3、c < 3を満たす自然数である。]

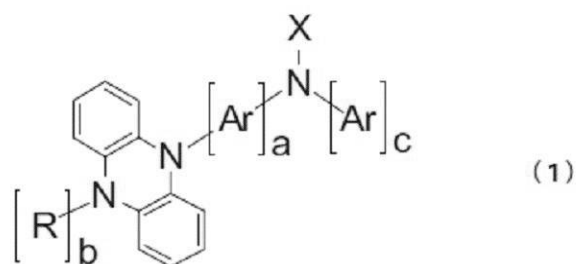
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1)

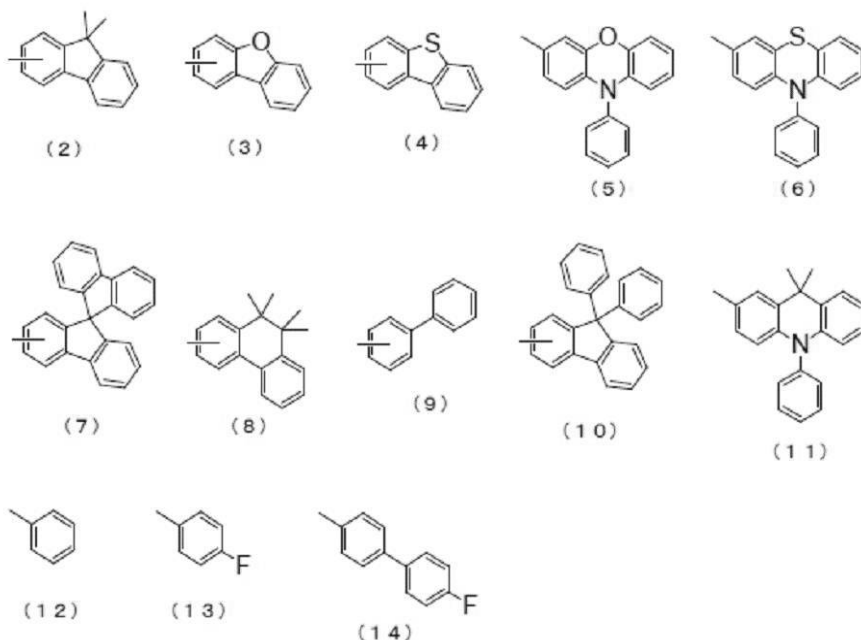
【化 1】



10

[式 (1) 中、X は下記一般式 (2) ~ (14)]

【化 2】



20

30

で表せる 1 価基であり、

前記式 (1) において、Ar はそれぞれ独立的に、炭素数 6 ~ 18 のアリール基又はヘテロアリール基であり、R は、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、ヘテロアリール基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、a ~ c は、a, b, c ≠ 0、a < 3、b < 3、c < 3 を満たす自然数である。]

で表される有機 EL 材料。

40

【請求項 2】

前記式 (1) で表される有機 EL 材料は、正孔輸送材料として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機 EL 材料。

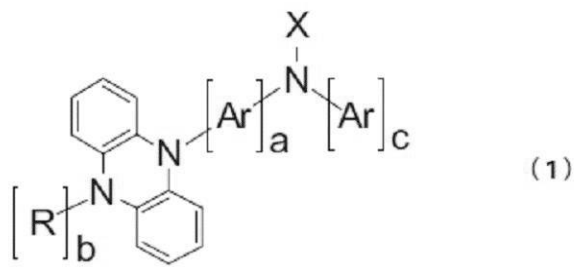
【請求項 3】

前記式 (1) で表される有機 EL 材料は、正孔注入材料として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機 EL 材料。

【請求項 4】

下記式 (1)

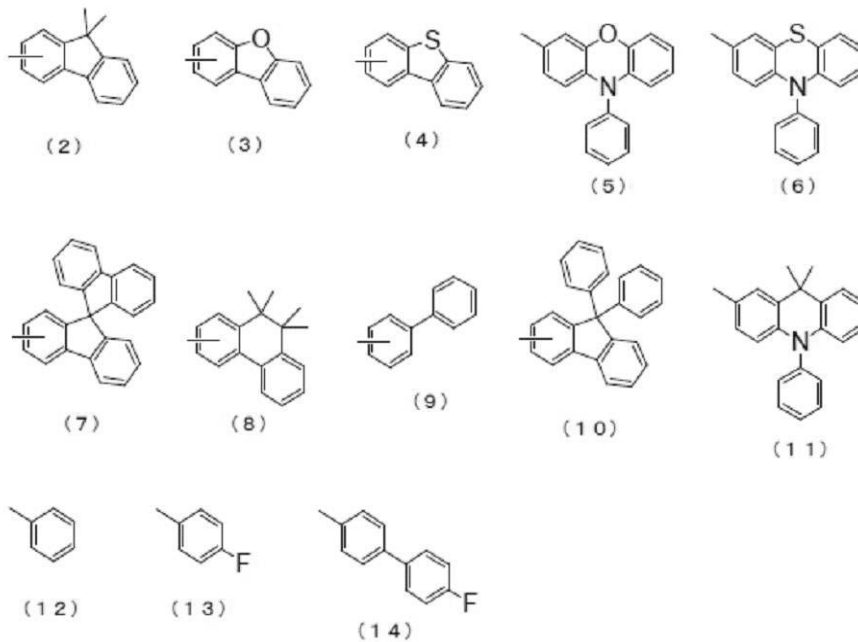
【化 3】



10

[式 (1) 中、X は下記一般式 (2) ~ (14)]

【化 4】



20

30

で表せる 1 価基であり、

前記式 (1) において、Ar はそれぞれ独立的に、炭素数 6 ~ 18 のアリール基又はヘテロアリール基であり、R は、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、ヘテロアリール基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、a ~ c は、a, b, c ≠ 0、a < 3、b < 3、c < 3 を満たす自然数である。]

で表される有機 EL 材料を含む有機 EL 素子。

【請求項 5】

前記有機 EL 材料は、正孔輸送層の材料として用いられることを特徴とする請求項 4 に記載の有機 EL 素子。

40

【請求項 6】

前記有機 EL 材料は、正孔注入層の材料として用いられることを特徴とする請求項 4 に記載の有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を含む有機 EL 材料及びそれを用いた有機 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、画像表示装置として、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EL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。

【0003】

発光素子（以下、有機EL素子という）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及び電子輸送層上に配置された陰極から構成された有機EL素子が知られている。陽極からは正孔が注入され、注入された正孔は正孔輸送層を移動して発光層に注入される。一方、陰極からは電子が注入され、注入された電子は電子輸送層を移動して発光層に注入される。発光層に注入された正孔と電子とが再結合することにより、発光層内で励起子が生成される。有機EL素子は、その励起子の輻射失活によって発生する光を利用して発光する。尚、有機EL素子は、以上に述べた構成に限定されず、種々の変更が可能である。

【0004】

有機EL素子を表示装置に応用するにあたり、有機EL素子の高効率化及び長寿命化が求められており、有機EL素子の高効率化及び長寿命化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化、耐久化などが検討されている。

【0005】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、アントラセン誘導体や芳香族アミン系化合物等の様々な化合物が知られているが、素子の長寿命化に有利な材料として、5,10-ジヒドロフェナジン誘導体が提案されている（特許文献1、特許文献2）。5,10-ジヒドロフェナジン及びその誘導体は、配位子部分の平面構造が小さいため、有機EL素子の駆動中に結晶化し難く、正孔輸送層の耐久性を向上させることが知られている。また、5,10-ジヒドロフェナジン誘導体は、正孔輸送層の材料として用いられるだけでなく、陽極と正孔輸送層との間に任意で配置される正孔注入層又はバッファ層の材料として好適に用いることが提案されている（特許文献3、非特許文献1及び非特許文献2）。しかしながら、これらの材料を用いた有機EL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EL素子が望まれている。特に、赤色発光領域および緑色発光領域に比べて、青色発光領域では、有機EL素子の発光効率が低いため、発光効率の向上が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-281408号公報

【特許文献2】国際公開第2012/011756号

【特許文献3】特開2004-146110号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Okamoto T., Terada E., Kozaki M., Uchida M., Kitakawa S., Okada K. “Facile Synthesis of 5,10-Diaryl-5,10-dihydrophenazines and Application to EL-Devices”, Org. Lett. 2003, 5, 373-376

【非特許文献2】Terada E., Okamoto T., Sato K., Takui T., Okada K. “Exchange Interaction of 5,5'-(m- and p-Phenylene)bis(10-phenyl-5,10-dihydrophenazine) Dication and Related Analogues”, J. Org. Chem. 2005, 70, 10073-10081

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

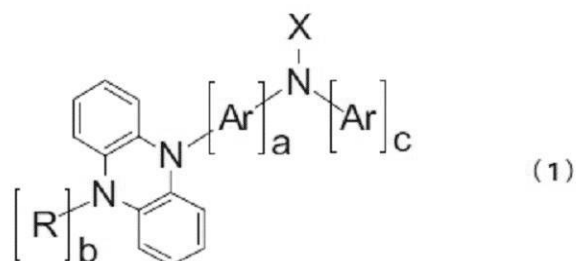
本発明は、上述の課題を鑑み、発光効率を向上させ、長寿命化を実現する有機EL材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施形態による有機EL材料は、
下記式（1）

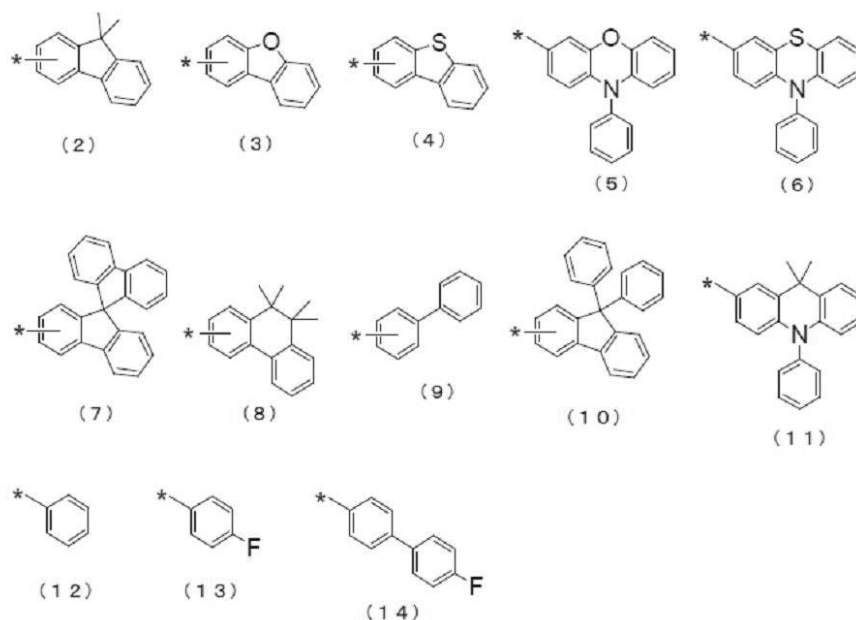
【化1】



10

[式（1）中、Xは下記一般式（2）～（14）

【化2】



20

30

で表せる1価基であり、

前記式（1）において、Arはそれぞれ独立的に、炭素数6～18のアリール基又はヘテロアリール基であり、Rは、炭素数6～18のアリール基、ヘテロアリール基又は炭素数1～12のアルキル基であり、a～cは、a, b, c ≠ 0、a < 3、b < 3、c < 3を満たす自然数である。]

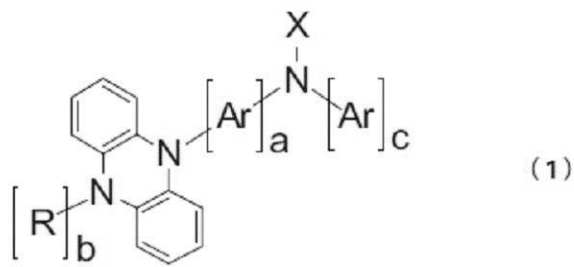
で表される。

40

【0010】

本発明の一実施形態による有機EL素子は、
下記式（1）

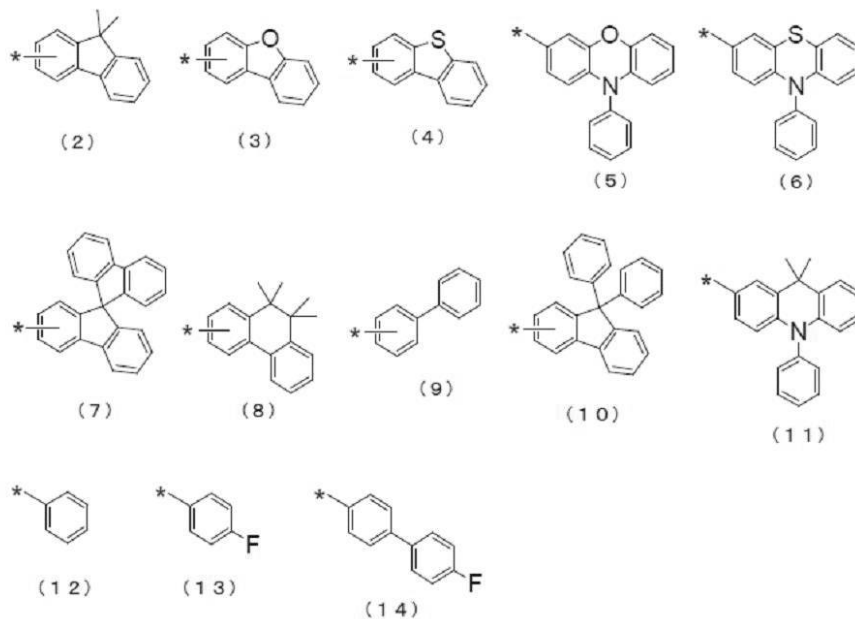
【化 3】



10

[式 (1) 中、X は下記一般式 (2) ~ (14)]

【化 4】



20

30

で表せる 1 価基であり、

前記式 (1) において、Ar はそれぞれ独立的に、炭素数 6 ~ 18 のアリール基又はヘテロアリール基であり、R は、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、ヘテロアリール基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、a ~ c は、a, b, c ≠ 0、a < 3、b < 3、c < 3 を満たす自然数である。]

で表される有機 EL 材料を含む。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、発光効率を向上させ、長寿命化を実現する有機 EL 材料を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】有機 EL 素子の構成を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本願発明者は、上述の課題を検討した結果、有機 EL 素子の正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料として、5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を用いることに想到し、有機 EL 素子の発光効率の向上及び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 5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を

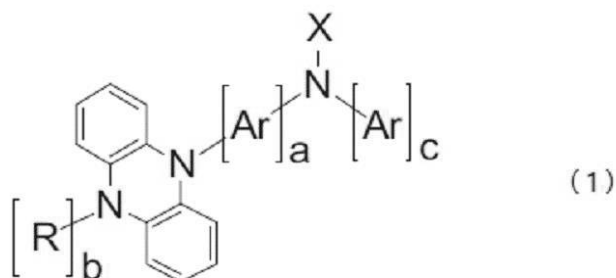
50

有するアミン誘導体について説明する。

【0014】

有機EL素子の正孔輸送層の正孔輸送材料として用いられる本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体は、以下の構造式(1)で表される化合物である。

【化5】

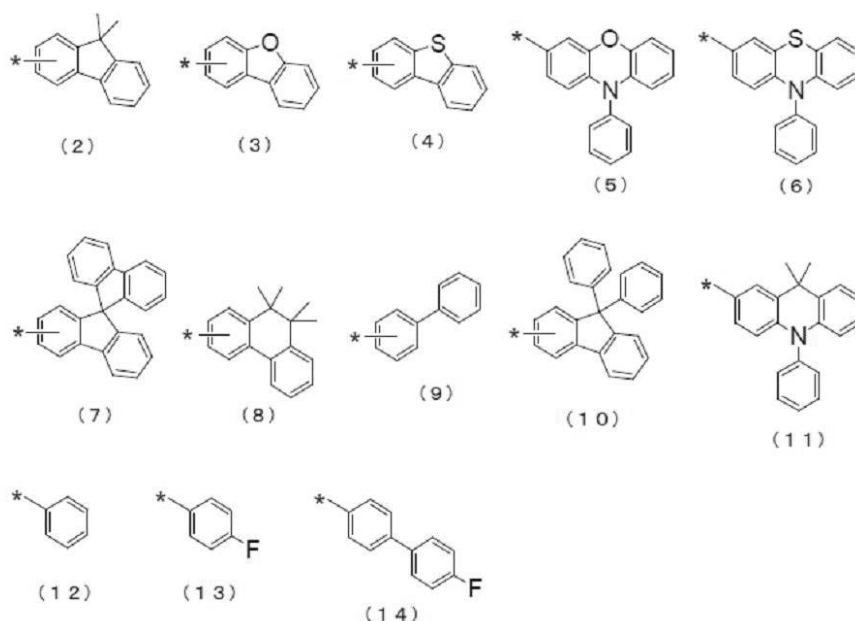


10

【0015】

但し、構造式(1)において、Xは以下の構造式(2)～(14)に表される1価基(※は結合位置)である。

【化6】



20

30

【0016】

以上の構造式(1)において、Arはそれぞれ独立的に、炭素数6～18のアリール基又はヘテロアリール基であり、Rは、炭素数6～18のアリール基、ヘテロアリール基又は炭素数1～12のアルキル基である。特に、Rは、炭素数6～18のアリール基、ヘテロアリール基が好ましく、炭素数6～18のアリール基がより好ましい。また、構造式(1)において、a～cは、a, b, c ≠ 0、a < 3、b < 3、c < 3を満たす自然数である。

40

【0017】

本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体は、5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン骨格を有することを特徴とする。本発明のアミン誘導体において、アミンに置換されるジメチルフルオレン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、フェノチアジン、フェノキサジンなどは、電子豊富な置換基であるため、正孔輸送性を向上させることができる。本発明では、良好な正孔輸送特性を示すアリールアミンに電子豊富なフェノチアジン部位を導入することで、さらに正孔輸送特性を向上させる

50

ことができる。また、本発明のアミン誘導体では、アミンとフェナジンとの間にフェニレン基などのアリール基又はヘテロアリール基を導入することにより、分子の平面性が崩れてガラス転移点が向上される。そのため、本発明のアミン誘導体を正孔輸送層の材料として用いると、有機EL素子の駆動中に結晶化し難く、正孔輸送層の耐久性を向上させることができる。また、フェナジンの置換基をアリール基、ヘテロアリール基又はアルキル基に置換することにより、HOMOの電子分布に変化が起き、正孔輸送性が向上すると考えられる。したがって、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を正孔輸送層の材料として用いることにより、青色発光領域及び緑色発光領域において、有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現することができる。

【0018】

10

さらに、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体は、イオン化ポテンシャルが低く、酸化されやすいという特徴を有する。そのため、本発明のアミン誘導体は、正孔輸送層の材料として好適に用いられるだけでなく、有機EL素子において陽極と正孔輸送層との間に任意で配置される正孔注入層の材料としても好適に用いることができる。

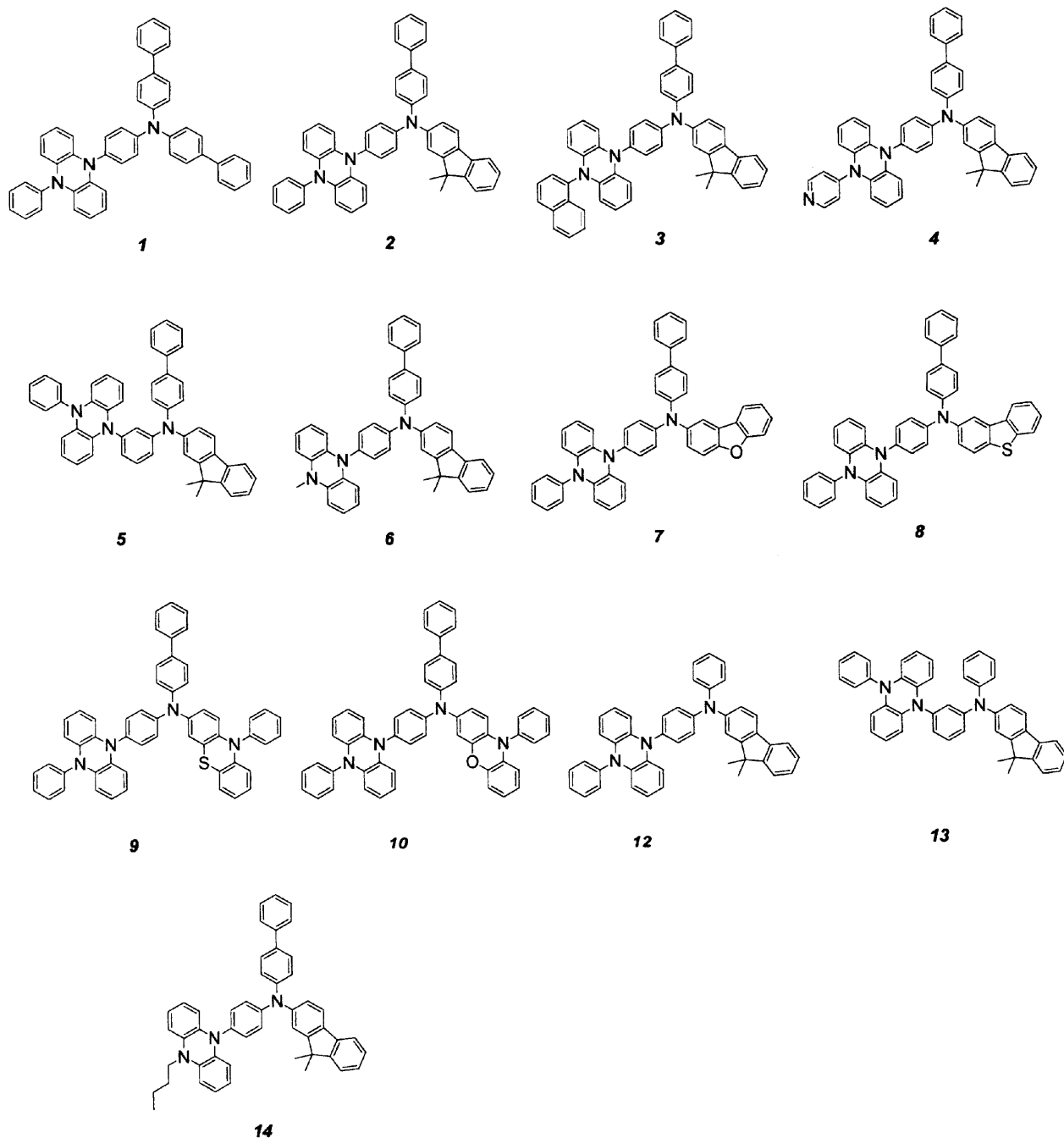
【0019】

本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体の具体例として、化合物1乃至化合物13を以下に示す。しかしながら、本発明のアミン誘導体はこれらの化合物に限定されるわけではない。

【0020】

20

【化 7】



【0021】

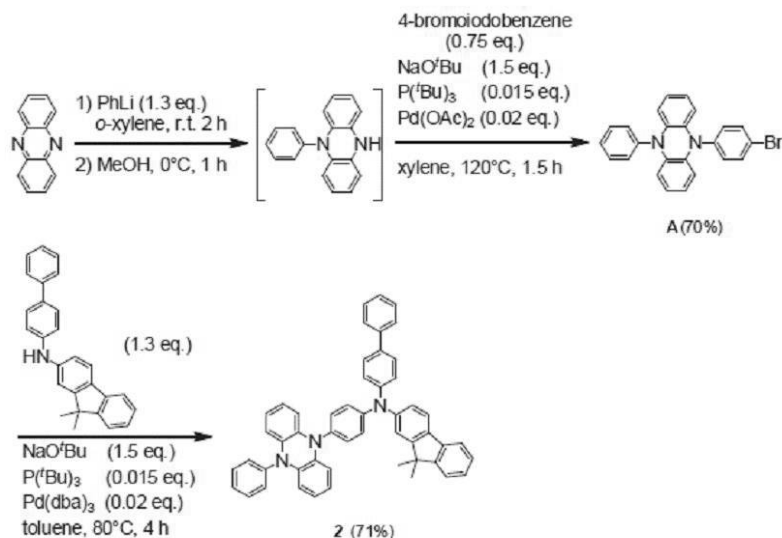
40

以上に述べた本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体の具体例において、化合物2、化合物4及び化合物10が有機EL素子の正孔輸送材料又は正孔注入材料として好適に用いてもよい。また、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体において、第3級アミンは、5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位のpara位に結合することがより好ましい。

【0022】

本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体について、上述の化合物2の合成法を以下に述べる。但し、以下に述べる合成法は一例であって、これに限定されるわけではない。

【化 8】



10

【0023】

先ず、フェナジン (2.01g)、フェニルリチウム (15.4ml, 1.07M, 1.3当量) を0-キシレン溶媒中で室温で2時間攪拌した後、メタノール (5.0ml) を加えて、0°Cで1時間攪拌して10-フェニル-5-ヒドロフェナジンを生成した。この10-フェニル-5-ヒドロフェナジンに4-ブロモヨードベンゼン (2.42g, 0.75当量)、ナトリウム-tert-ブトキシド (2.71g, 1.5当量)、トリ-tert-ブチルホスフィン (0.03g, 0.015当量)、酢酸パラジウム (0.05g, 0.02当量) を加えて、キシレン溶媒中で120°Cで1.5時間攪拌して、化合物Aを収率70%で得た。この化合物A (1.50g) に9,9-ジメチル-N-(4-フェニルフェニル)フルオレン-2-アミン (1.13g, 1.3当量)、ナトリウム-tert-ブトキシド (0.52g, 1.5当量)、トリ-tert-ブチルホスフィン (0.01g, 0.015当量)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム (0.08g, 0.02当量) をトルエン溶媒中で80°Cで4時間攪拌して化合物2を収率71%で得た。

20

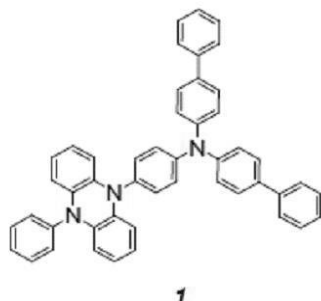
【0024】

実施例

30

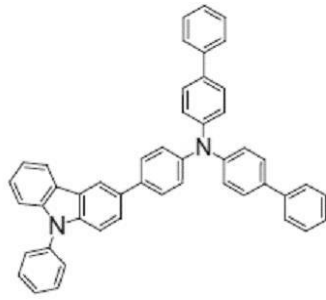
本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を正孔輸送層の材料に用いた有機EL素子の発光効率を測定した。有機EL素子の正孔輸送層に用いた正孔輸送材料は、上述の化合物1を使用した。また、比較化合物として以下の構造式で表せる比較化合物1及び比較化合物2を有機EL素子の正孔輸送層の材料として使用した。

【化 9】

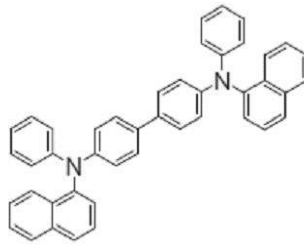


40

【化 10】



比較化合物 1



比較化合物 2

10

【0025】

測定に使用した有機EL素子の構成を図1に示す。図1に示す有機EL素子100は、ガラス基板102、ガラス基板102上に配置され、ITOからなる陽極104、前記陽極104上に配置され、1-TNATAを含む正孔注入層106、前記正孔注入層106上に配置され、上述した化合物1、比較化合物1又は比較化合物2の何れかを含む正孔輸送層108、前記正孔輸送層108上に配置され、ADNを含むホスト材料にTBPを3%濃度になるようドーピングした発光層110、前記発光層110上に配置され、Alq3を含む電子輸送層112、前記電子輸送層112上に配置され、LiFを含む電子注入層114、及び前記電子注入層114上に配置され、Alからなる陰極116を含む。陽極104の膜厚は150nm、正孔注入層106の膜厚は60nm、正孔輸送層108の膜厚は30nm、発光層110の膜厚は25nm、電子輸送層112の膜厚は25nm、電子注入層114の膜厚は1nm、陰極116の膜厚は100nmとした。

20

【0026】

陽極104及び陰極116を通じて、有機EL素子100に電源から電流を流して、正孔輸送層108の材料に化合物1、化合物2、化合物6、比較化合物1又は比較化合物2を使用した場合における有機EL素子100の発光効率を測定した。結果を以下の表1に表す。

【表1】

表 1

	化合物 1	比較化合物 1	比較化合物 2
電圧 (V)	7.6	7.5	8.1
発光効率 (cd/A)	6.4	6.2	5.3
半減寿命 (hr)	2200	1500	1200

※電流効率は10mA/cm²にて測定した。半減寿命は1000cd/m²で測定した

30

【0027】

表2に示す通り、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体である化合物1を正孔輸送材料として用いた有機EL素子は、比較化合物1及び比較化合物2を正孔輸送材料として使用した有機EL素子に比べ、発光効率及び発光寿命が向上した。

40

【0028】

以上に説明したように、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を有機EL材料、特に正孔輸送層の材料として用いることにより、青色発光領域及び緑色発光領域において、有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現することができる。また、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体は、上述した化合物に限定されず、種々の変形が可能である。尚、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体は、有機EL素子の正孔輸送層だけでなく、正孔注入層の材料として用いられてもよく、正孔輸送層の材料

50

として用いられた場合と同様の効果を奏することができる。また、以上の実施例においては、本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体をパッシブ型の有機EL素子の有機EL材料として使用した例を説明したが、これに限定されない。5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体は、アクティブ型の有機EL素子の有機EL材料として使用することも可能であり、アクティブ型の有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現することができる。

【0029】

本発明の5,10-ジアリール-5,10-ジヒドロフェナジン部位を有するアミン誘導体を正孔輸送層の材料として用いた有機EL素子は、有機EL表示装置や照明装置などに使用することができる。

10

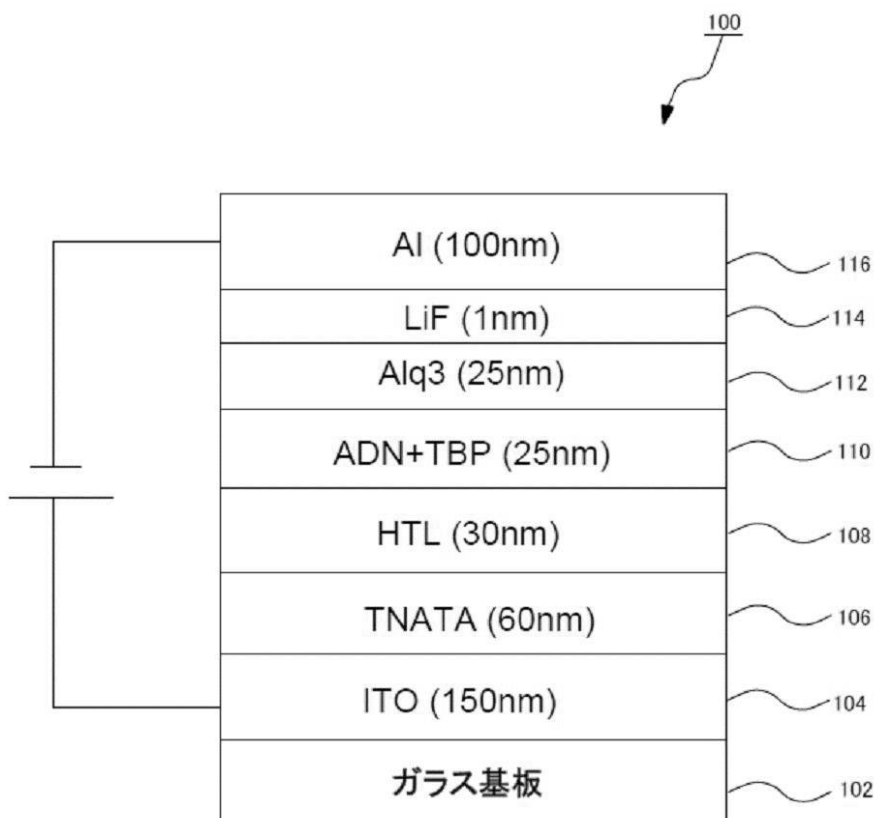
【符号の説明】

【0030】

- 100 有機EL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 電子注入層
- 116 陰極

20

【図1】



专利名称(译)	含有具有5,10-二芳基-5,10-二氢吩嗪部分的胺衍生物的有机EL材料和使用该有机EL材料的有机EL器件		
公开(公告)号	JP2014082421A	公开(公告)日	2014-05-08
申请号	JP2012230969	申请日	2012-10-18
[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	糸井裕亮		
发明人	糸井 裕亮		
IPC分类号	H01L51/50 C07D241/48		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D241/46 C07D241/48 C07D401/04 C07D405/12 C07D409/12 C07D413/12 C07D417/12 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/5056 H01L51/5088		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07D241/48		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机EL材料，该材料可提高发光效率并实现长寿命。由下式(1)表示的有机EL材料。[在式(1)中，X为特定的芳基或杂芳基，在式(1)中，Ar分别独立地为具有6至18个碳原子的芳基或杂芳基，R为，具有6至18个碳原子的芳基，杂芳基或具有1至12个碳原子的烷基，a至c，a，b，c≠0，a<3，b<3，c<3这是一个自然数。]
[选择图]无

