

(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2018-177911

(P2018-177911A)

(43) 公開日 平成30年11月15日(2018.11.15)

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

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2017-77169 (P2017-77169)  
 (22) 出願日 平成29年4月7日(2017.4.7)  
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0044684  
 (32) 優先日 平成29年4月6日(2017.4.6)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(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 110002619  
 特許業務法人PORT  
 (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 淵脇 純太  
 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 佐藤 徹  
 京都府京都市左京区吉田本町36-1  
 Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 DD53 DD59 DD66  
 DD68 DD69 FF00 FF13 FF20

(54) 【発明の名称】 発光材料及びこれを含む有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率及びロールオフ低減を同時に実現できる有機電界発光素子を提供する。

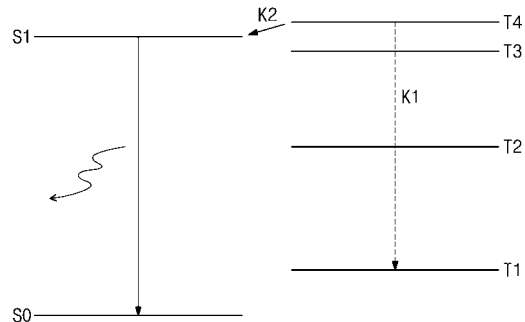
【解決手段】

本発明は下記の式1を満足する第1化合物を含む発光材料に係る。本発明は、また前記発光材料を含む有機電界発光素子に係る。

$$K2 \geq 0.1 K1 \dots (\text{式1})$$

前記式1において、K1は所定のn番目の三重項励起状態から最低三重項励起状態を含む低次三重項励起状態への内部転換による無輻射遷移速度の和であり、K2は所定のn番目の三重項励起状態からn番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態への逆項間交差遷移速度であり、nは2以上の整数である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の式 1 を満たす第 1 化合物を含む発光材料であって、  
前記式 1 において、

K 1 は所定の n 番目の三重項励起状態から最低三重項励起状態を含む低次三重項励起状態への内部転換による無輻射遷移速度の和であり、

K 2 はある前記 n 番目の三重項励起状態から前記 n 番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態への逆項間交差遷移速度であり、

n は 2 以上の整数である、発光材料。

$$K 2 \leq 0.1 K 1 \cdots (\text{式 } 1)$$

10

## 【請求項 2】

前記 K 1 が  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 3】

前記第 1 化合物が下記の式 2 をさらに満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

$$V n < 1.5 \times 10^{-4} (\text{原子単位、atomic unit}) \cdots (\text{式 } 2)$$

前記式 2 において、前記 n 番目の三重項励起状態に対して定義される V n は量子化学計算によって計算された前記 n 番目の三重項励起状態及び最低三重項励起状態の間の各基準振動モードに対する非対角振電相互作用定数のうちの最大値である。

20

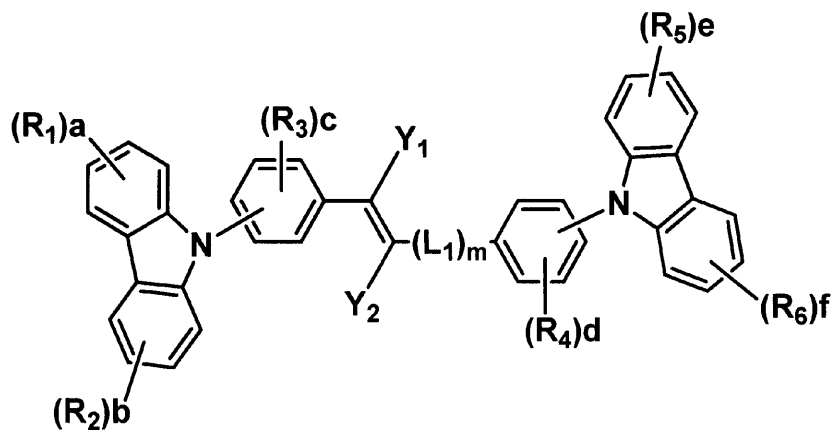
## 【請求項 4】

最大発光波長が 480 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 5】

前記第 1 化合物が下記の化学式 1 で表わされることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【化 1】



30

前記化学式 1 において、

L<sub>1</sub> は 2 価の置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 10 以下のアルケニレン基、又は置換又は非置換された環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基であり、

m は 0 以上 3 以下の整数であり、

m が 2 以上である場合、複数の L<sub>1</sub> は互いに同一であるか、或いは異なり、

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、

a ~ f は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、

50

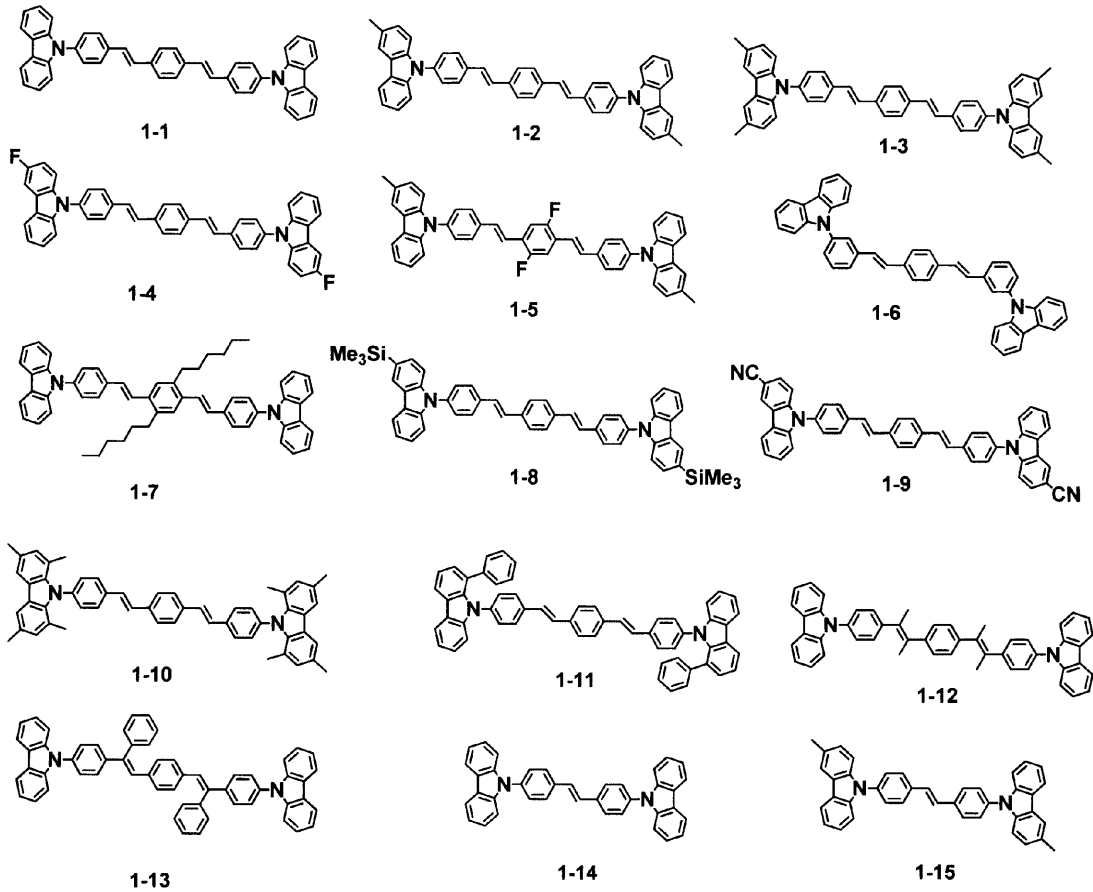
$Y_1$  及び  $Y_2$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基である。

【請求項 6】

前記第 1 化合物が下記の化合物群 1 で表わされる化合物の中から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

【化 2】

[化合物群 1]

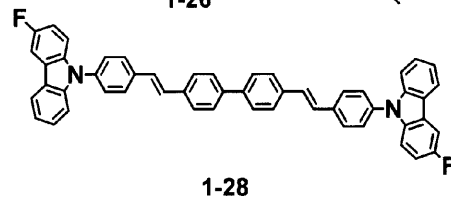
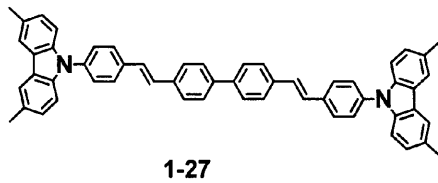
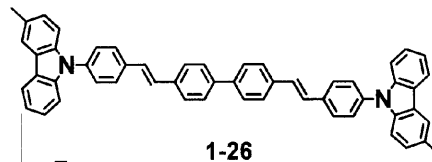
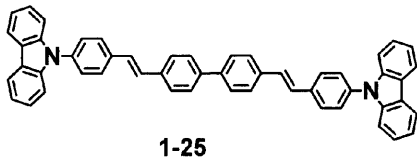
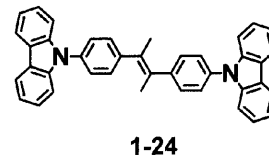
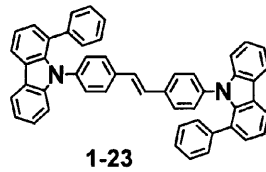
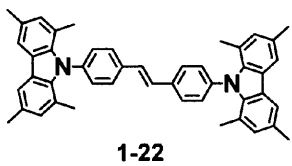
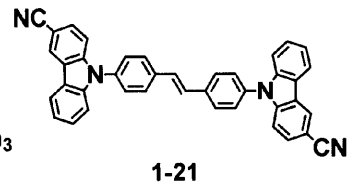
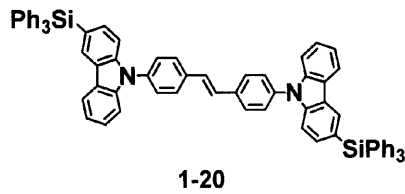
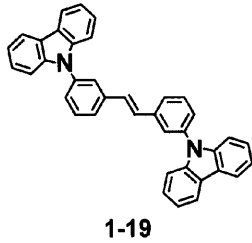
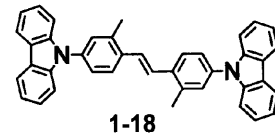
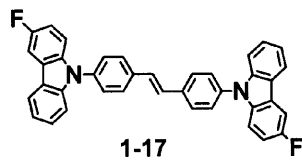
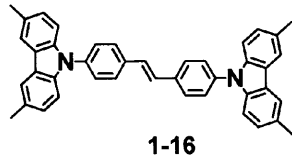


10

20

30

## 【化 3】



10

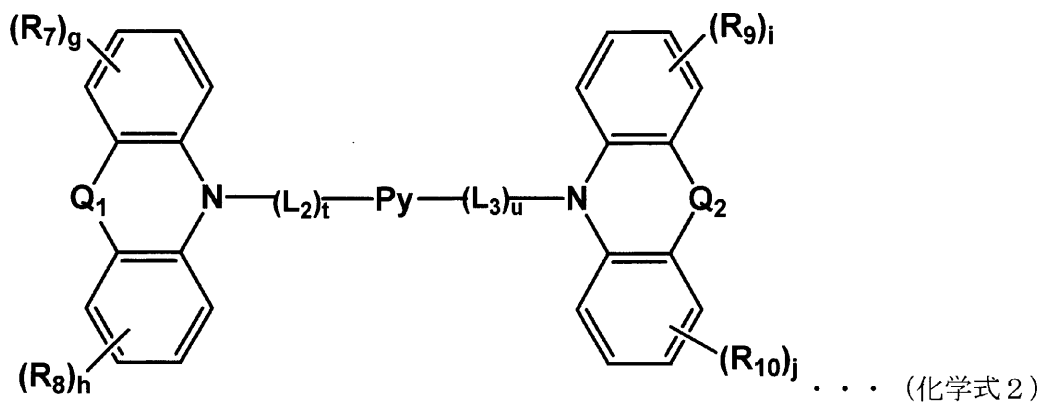
20

30

## 【請求項 7】

前記第 1 化合物が下記の化学式 2 で表わされることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【化 4】



40

前記化学式 2 において、

$L_2$  及び  $L_3$  は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基であり、

50

t 及び u は各々独立的に 0 又は 1 であり、

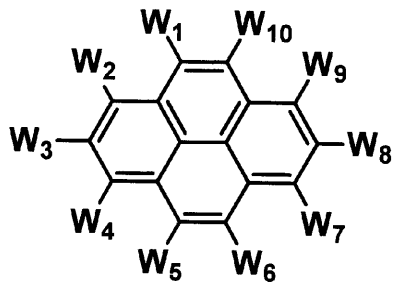
$Q_1$  及び  $Q_2$  は各々独立的に単結合、 $CR_{11}R_{12}$  又は  $SiR_{13}R_{14}$  であり、

$R_7 \sim R_{14}$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、

g ~ j は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、

P y は下記の化学式 3 で表わされる。

【化 5】



... (化学式 3)

10

前記化学式 3 において、

$W_1 \sim W_{10}$  の中で 2 つは  $L_2$  及び  $L_3$  と結合する部位であり、残りは各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基である。

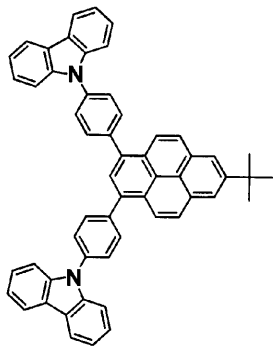
20

【請求項 8】

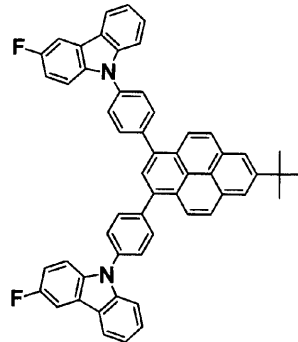
前記第 1 化合物が下記の化合物群 2 で表わされる化合物の中から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【化 6】

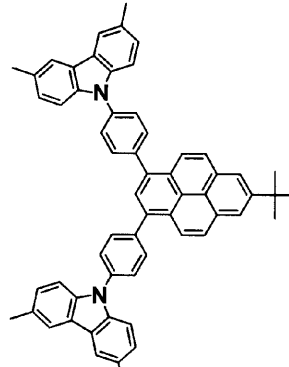
## 【化合物群 2】



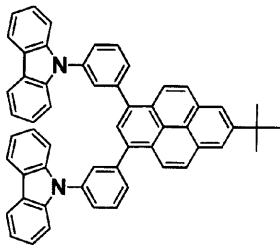
2-1



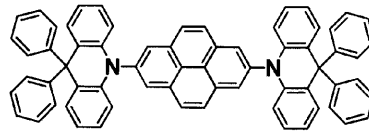
2-2



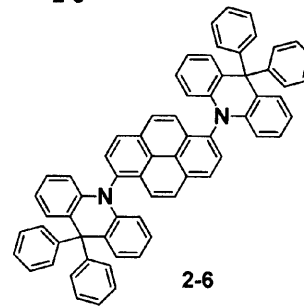
2-3



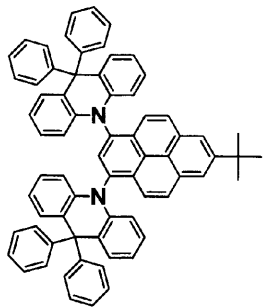
2-4



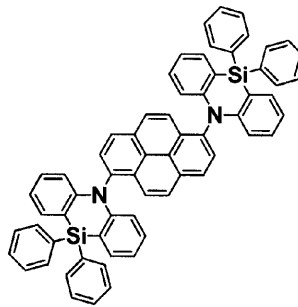
2-5



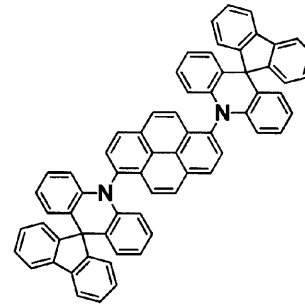
2-6



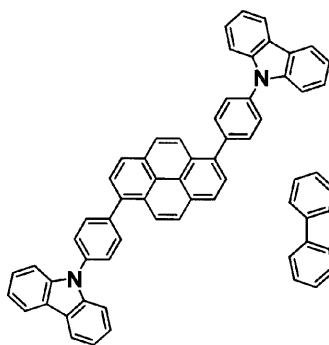
2-7



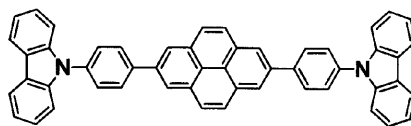
2-8



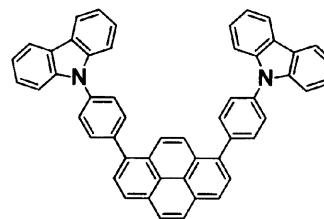
2-9



2-10



2-11



2-12

10

20

30

40

## 【請求項 9】

第 2 化合物をさらに含み、

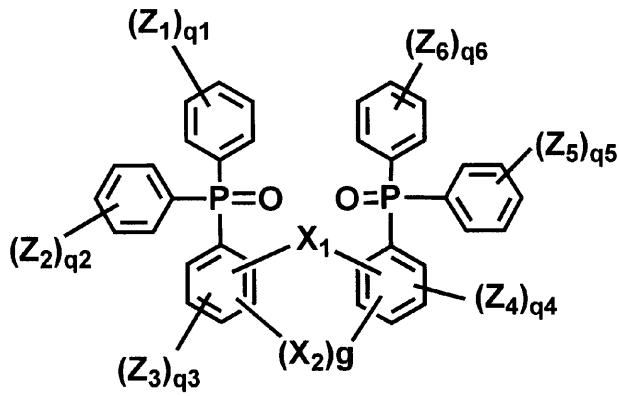
前記第 2 化合物の最低三重項励起エネルギー準位は前記第 1 化合物の最低一重項励起エネルギー準位より高いことを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 10】

50

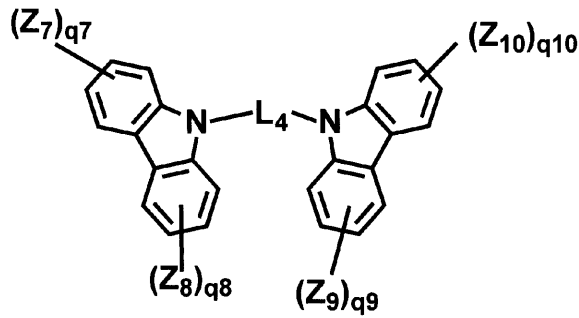
前記第 2 化合物は下記の化学式 4 ~ 6 のうちのいずれか 1 つで表わされることを特徴とする請求項 9 に記載の発光材料。

【化 7】



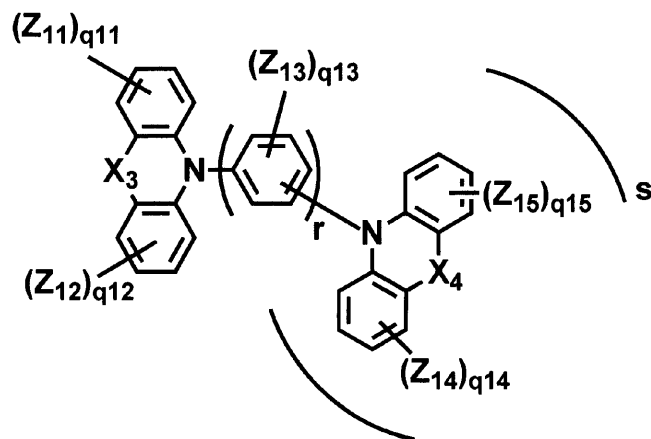
... (化学式 4)

【化 8】



... (化学式 5)

【化 9】



... (化学式 6)

前記化学式 4 ~ 6 において、

$X_1 \sim X_4$  は各々独立的に単結合、O、S、 $CR_aR_b$  又は  $SiR_cR_d$  であり、

$R_a \sim R_d$  及び  $Z_1 \sim Z_{15}$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以

下のヘテロアリーレン基であり、

$g$  及び  $s$  は各々独立的に 0 又は 1 であり、

$r$  は 1 又は 2 であり、

$q_1 \sim q_{15}$  は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、

$L_4$  は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリーレン基である。

【請求項 1 1】

一重項状態から基底状態への遷移に基づいた発光メカニズムを有することを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 1 2】

第 1 電極と、

前記第 1 電極上に提供された正孔輸送領域と、

前記正孔輸送領域上に提供された発光層と、

前記発光層上に提供された電子輸送領域と、

前記電子輸送領域上に提供された第 2 電極と、を含み、

前記発光層は、下記の式 1 を満たす第 1 化合物を含む有機電界発光素子。

$$K_2 = 0.1 K_1 \cdots (\text{式 1})$$

前記式 1 において、

$K_1$  は所定の  $n$  番目の三重項励起状態から最低三重項励起状態を含む低次三重項励起状態への内部転換による無輻射遷移速度の和であり、

$K_2$  はある前記  $n$  番目の三重項励起状態から前記  $n$  番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態への逆系間交差遷移速度であり、

$n$  は 2 以上の整数である。

【請求項 1 3】

前記  $K_1$  が  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  以下であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 1 4】

前記第 1 化合物が下記の式 2 をさらに満たすことを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

$$V_n < 1.5 \times 10^{-4} (\text{原子単位、atom unit}) \cdots (\text{式 2})$$

前記式 2 において、

$V_n$  は前記所定の  $n$  番目の三重項励起状態に対して定義される量子化学計算によって計算された  $n$  番目の三重項励起状態及び最低三重項励起状態の間の各基準振動モードに対する非対角振電相互作用定数のうちの最大値である。

【請求項 1 5】

前記発光層の最大発光波長が 480 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 1 6】

前記第 1 化合物は、下記の化学式 1 で表わされることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

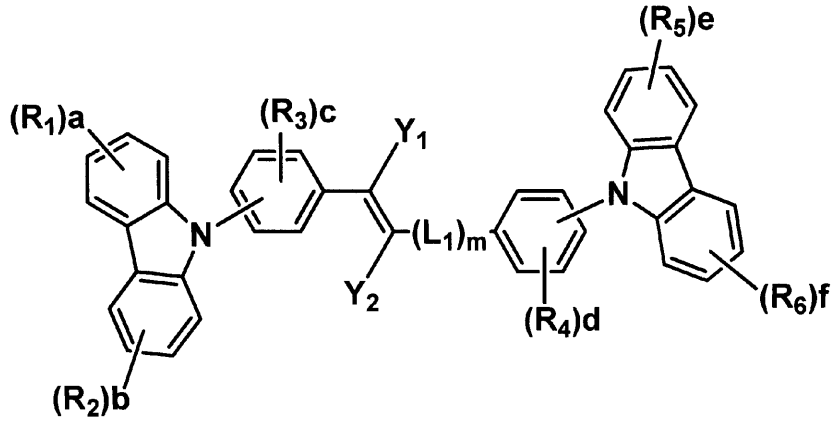
10

20

30

40

【化 1 0】



... (化学式 1)

前記化学式 1 において、

$L_1$  は 2 価の置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 10 以下のアルケニレン基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基であり、

$m$  は 0 ~ 3 の整数であり、

$m$  が 2 以上である場合、複数の  $L_1$  は互いに同一であるか、或いは異なり、

20

$R_1 \sim R_6$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換も若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、

$a \sim f$  は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、

$Y_1$  及び  $Y_2$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基である。

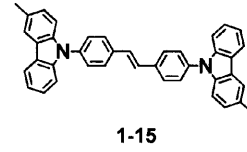
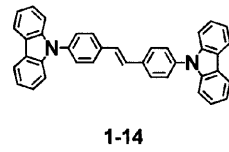
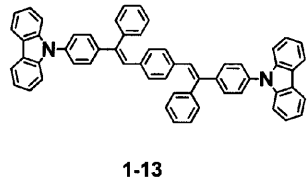
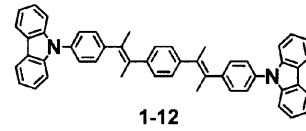
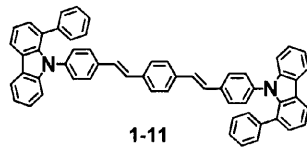
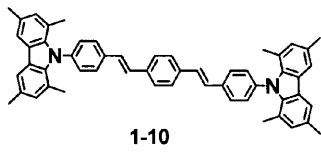
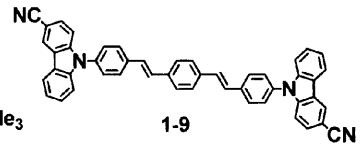
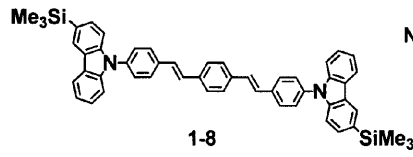
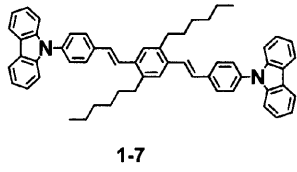
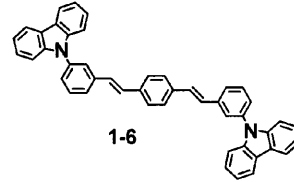
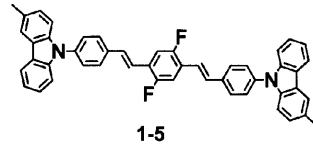
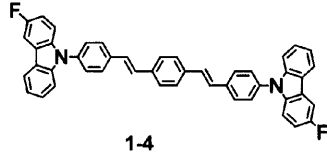
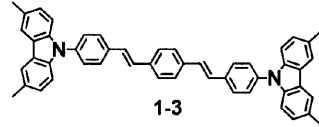
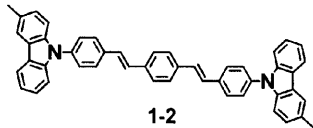
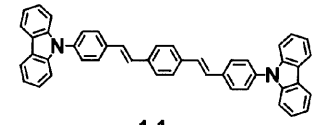
【請求項 17】

前記第 1 化合物は、下記の化合物群 1 で表わされる化合物の中から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 12 に記載の有機電界発光素子。

30

【化 1 1】

[化合物群 1]

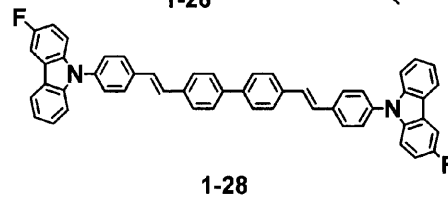
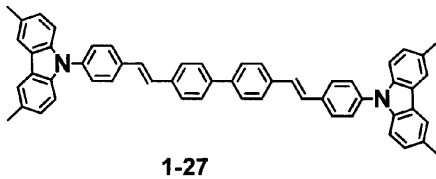
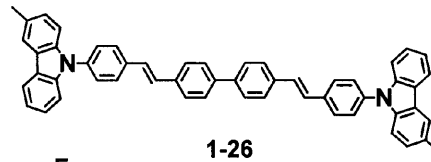
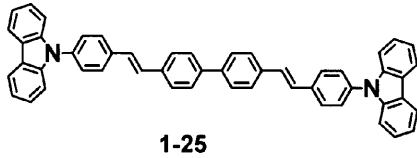
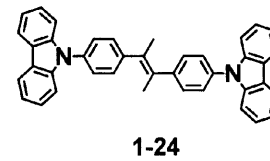
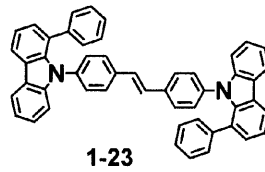
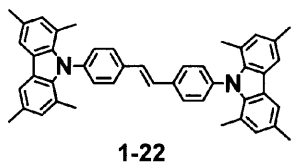
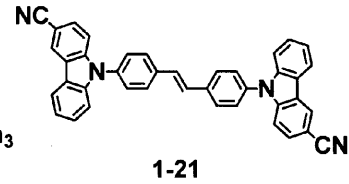
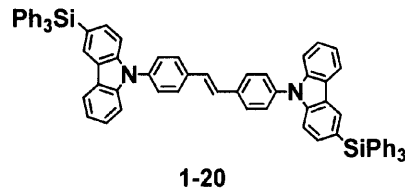
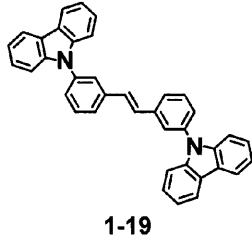
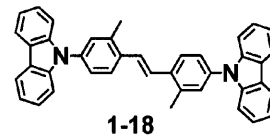
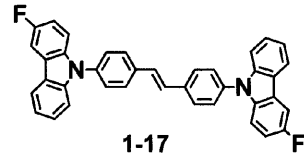
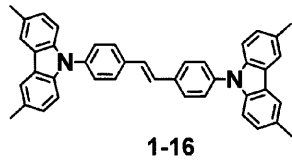


10

20

30

## 【化 1 2】



10

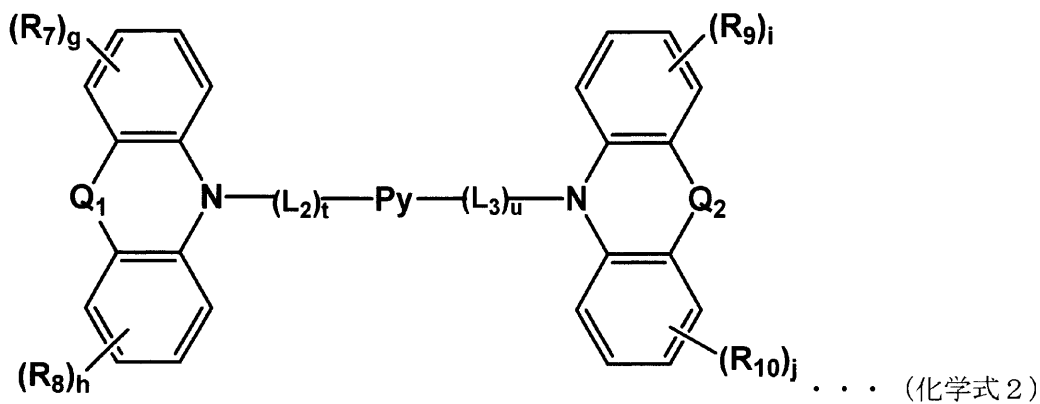
20

30

## 【請求項 1 8】

前記第 1 化合物は、下記の化学式 2 で表わされることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

## 【化 1 3】



40

前記化学式 2 において、

$L_2$  及び  $L_3$  は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリ

50

ーレン基であり、

t 及び u は各々独立的に 0 又は 1 であり、

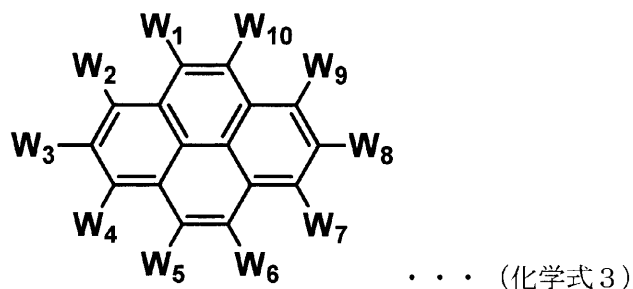
$Q_1$  及び  $Q_2$  は各々独立的に単結合、 $CR_{11}R_{12}$  又は  $SiR_{13}R_{14}$  であり、

$R_7 \sim R_{14}$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、

g ~ j は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、

Py は下記の化学式 3 で表わされる。

【化 1 4】



10

前記化学式 3 において、

$W_1 \sim W_{10}$  の中で 2 つは  $L_2$  及び  $L_3$  と結合する部位であり、残りは各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基である。

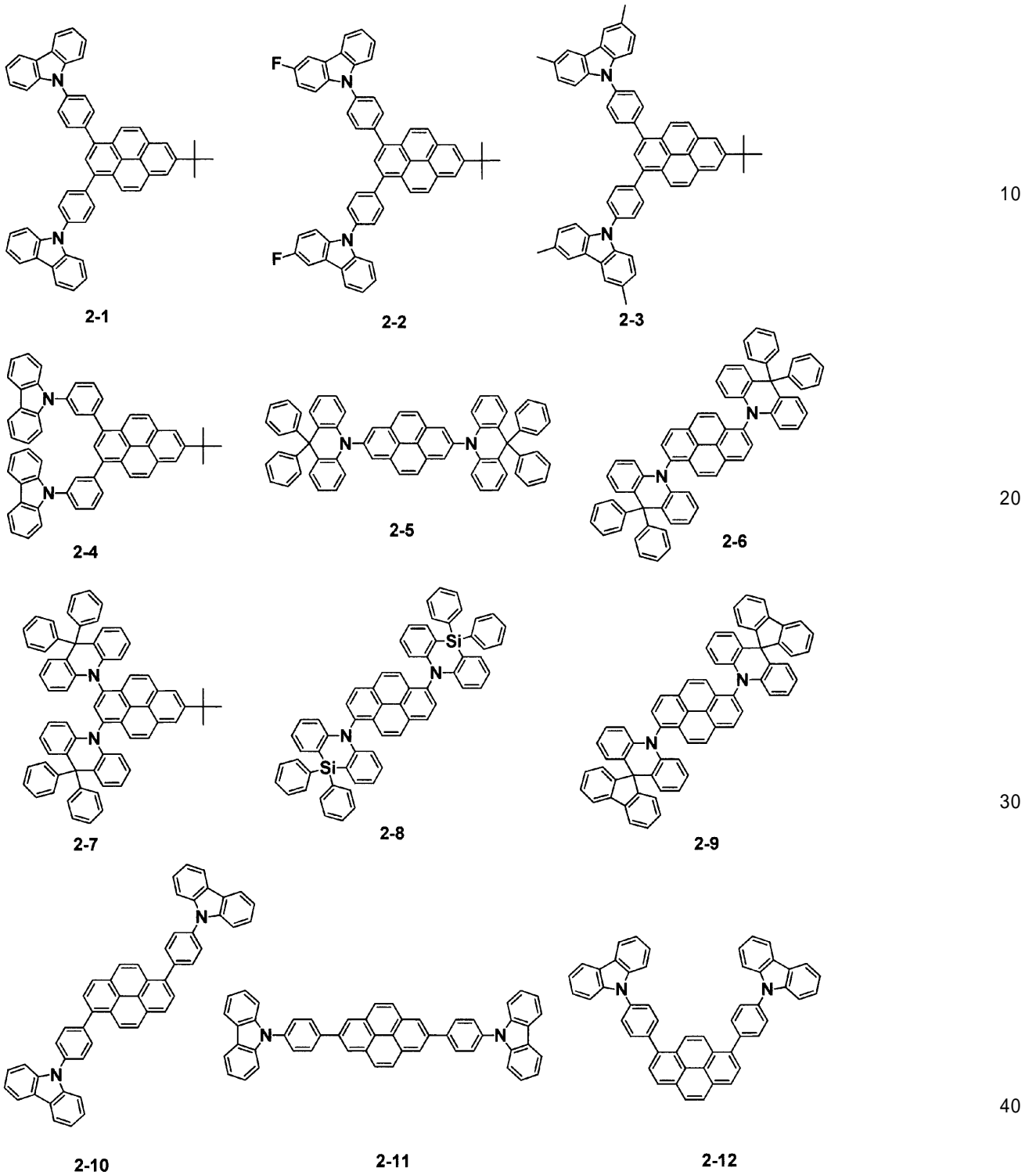
20

【請求項 1 9】

前記第 1 化合物は下記の化合物群 2 で表わされる化合物の中から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

## 【化 1 5】

## [化合物群 2]



10

20

30

40

## 【請求項 2 0】

前記発光層は、ホスト及びドーパントを含み、  
前記ドーパントが前記第 1 化合物であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 2 1】

前記ホストの最低三重項励起エネルギー準位は、前記ドーパントの最低一重項励起エネ

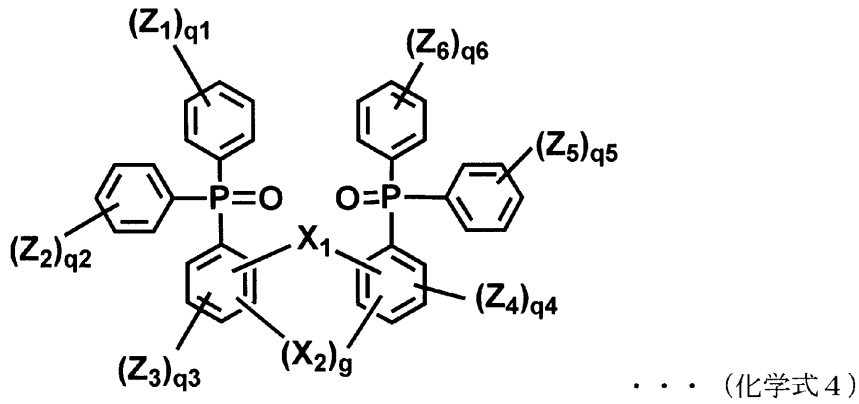
50

ルギー準位より高いことを特徴とする請求項 20 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 22】

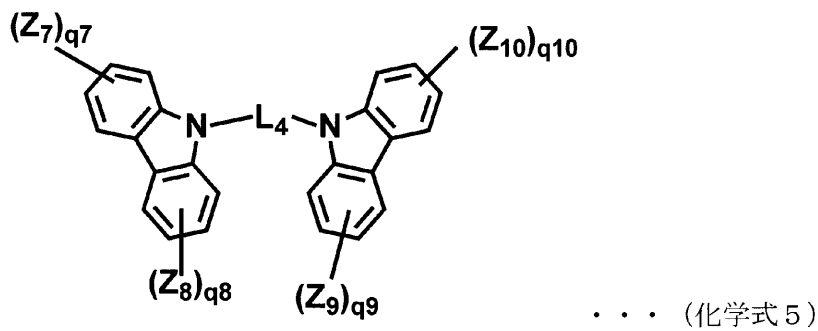
前記ホストは、下記の化学式 4 ~ 6 の中でいずれか 1 つで表わされる第 2 化合物であることを特徴とする請求項 20 に記載の有機電界発光素子。

【化 16】



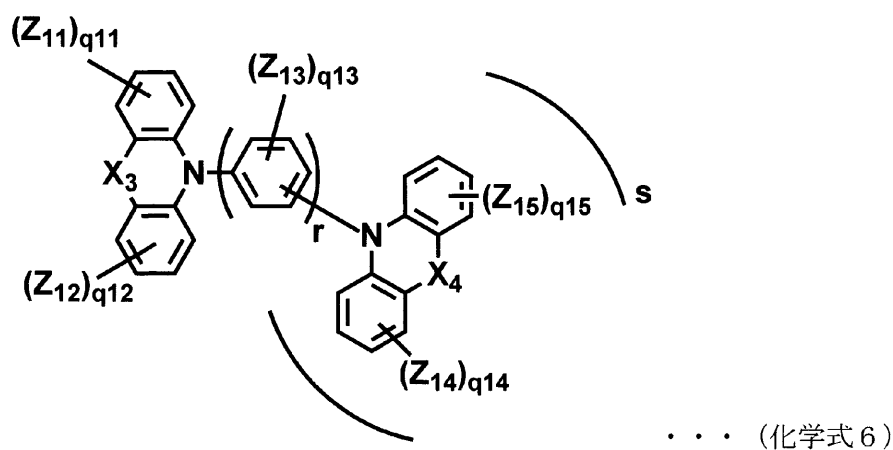
10

【化 17】



20

【化 18】



30

40

前記化学式 4 ~ 6 において、

$X_1 \sim X_4$  は各々独立的に O、S、C R a R b 又は S i R c R d であり、

R a R d 及び  $Z_1 \sim Z_{15}$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素

50

数 6 以上 30 以下のアリアル基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリアル基であり、

g 及び s は各々独立的に 0 又は 1 であり、

r は 1 又は 2 であり、

q<sub>1</sub> ~ q<sub>15</sub> は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、

L<sub>4</sub> は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基又は置換又は非置換された環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリーレン基である。

【請求項 23】

前記発光層は蛍光発光層であり、

最大外部量子収率が 5% 以上であることを特徴とする請求項 12 に記載の有機電界発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高効率の発光材料及びこれを含む有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

映像表示装置として、有機電界発光素子を利用する有機電界発光表示装置 (Organic Electroluminescence Display) の開発が活発に行われている。有機電界発光表示装置は液晶表示装置等とは異なり、第 1 電極及び第 2 電極から注入された正孔及び電子を発光層で再結合させることによって、発光層に含まれる有機化合物である発光材料を発光させて表示を実現する所謂自発光型の表示装置である。

20

【0003】

有機電界発光素子としては、例えば第 1 電極、第 1 電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第 2 電極で構成された有機素子が知られている。第 1 電極からは、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、第 2 電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って、発光層内で励起子が生成される。有機電界発光素子は励起子が再び基底状態に落ちる時、発生する光を利用して発光する。また、有機電界発光素子は以上に説明した構成に限定されなく、様々な変更が可能である。

30

【0004】

有機電界発光素子は、発光原理に応じて蛍光有機電界発光素子及び燐光有機電界発光素子に分類されることができる。蛍光有機電界発光素子は外部量子効率を 5% を超えるのが難しいという問題点があり、燐光有機電界発光素子は駆動耐久性が脆弱であるという問題点がある。一般的な蛍光有機電界発光素子及び燐光有機電界発光素子の限界を改善するために、三重項励起子の衝突によって一重項励起子が生成される現象 (Triplet-triplet annihilation: TTA) を利用する蛍光有機電界発光素子、熱活性化遅延蛍光 (thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) を利用する蛍光有機電界発光素子等が提案されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2005 - 353288 号公報

【特許文献 2】特開 2016 - 006906 号公報

【特許文献 3】韓国公開特許第 10 - 2006 - 0073541 号公報

【特許文献 4】韓国公開特許第 10 - 2009 - 0107032 号公報

【特許文献 5】韓国公開特許第 10 - 2016 - 0031651 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的の一つは、高効率の発光材料を提供することにある。

【0007】

本発明の目的の一つは、高効率及びロールオフ低減を同時に実現できる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】

本発明の一実施形態に係る発光材料は、下記の式1を満たす第1化合物を含む。

$K_2 < 0.1 K_1 \cdots$  (式1)

10

前記式1において、 $K_1$ は所定の $n$ 番目の三重項励起状態から最低三重項励起状態を含む低次三重項励起状態への内部転換による無輻射遷移速度の和であり、 $K_2$ はある所定の $n$ 番目の三重項励起状態から $n$ 番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態への逆項間交差遷移速度であり、 $n$ は2以上の整数である。 $K_1$ は $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 以下であってもよい。

【0009】

第1化合物は下記の式2をさらに満たす。

$V_n < 1.5 \times 10^{-4}$  (原子単位、atomic unit)  $\cdots$  (式2)

20

前記式2において、所定の $n$ 番目の三重項励起状態に対して定義される $V_n$ は量子化学計算によって計算された $n$ 番目の三重項励起状態及び最低三重項励起状態の間の各基準振動モードに対する非対角振電相互作用定数(Off-diagonal Vibronic Coupling Constant)である。

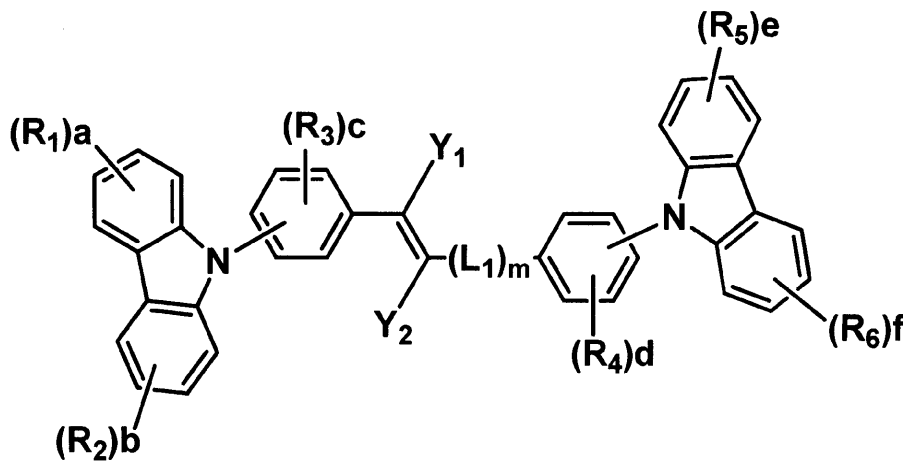
【0010】

本発明の一実施形態に係る発光材料は最大発光波長が480nm以下である。

【0011】

第1化合物は、下記の化学式1で表わされる。

【化1】



30

40

前記化学式1において、 $L_1$ は2価の置換若しくは無置換の炭素数2以上10以下のアルケニレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であり、 $m$ は0以上3以下の整数であり、 $m$ が2以上である場合、複数の $L_1$ は互いに同一であるか、或いは異なり、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 $a \sim f$ は

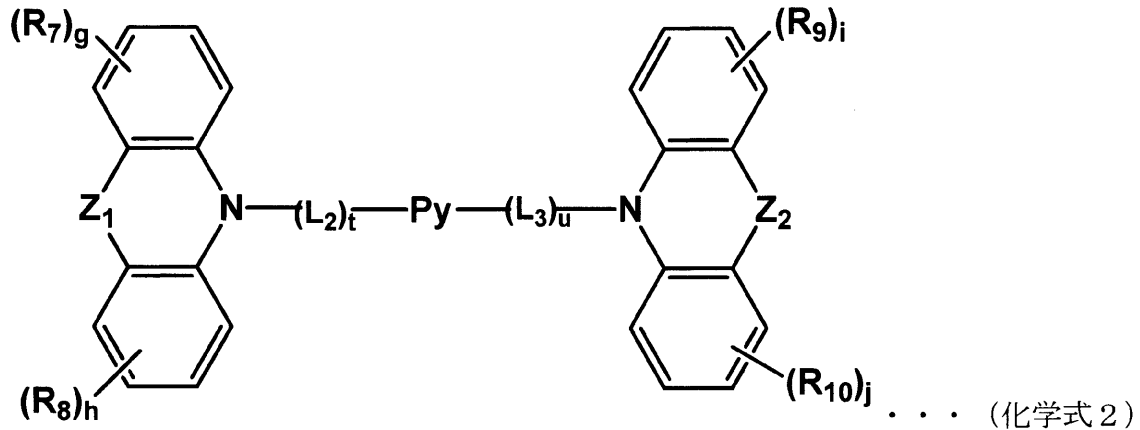
50

各々独立的に0以上4以下の整数であり、 $Y_1$ 及び $Y_2$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基である。

【0012】

また、第1化合物は、下記の化学式2で表わされる。

【化2】



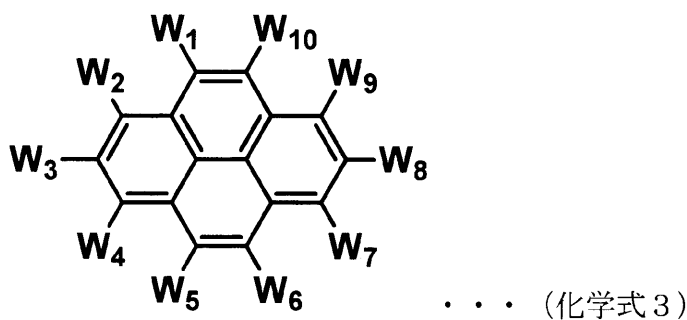
10

20

前記化学式2において、 $L_2$ 及び $L_3$ は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であり、 $t$ 及び $u$ は各々独立的に0又は1であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は各々独立的に単結合、 $CR_{11}R_{12}$ 又は $SiR_{13}R_{14}$ であり、 $R_7 \sim R_{10}$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であるか、或は隣接する基と結合して環を形成し、 $g \sim j$ は各々独立的に0以上4以下の整数であり、 $Py$ は下記の化学式3で表わされる。

30

【化3】



40

前記化学式3において、 $W_1 \sim W_{10}$ の中で2つは $L_2$ 及び $L_3$ と結合する部位であり、残りは各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基である。

【0013】

本発明の一実施形態に係る化合物は第2化合物をさらに含んでもよく、第2化合物の最低三重項励起エネルギー準位は第1化合物の最低一重項励起エネルギー準位より高くても

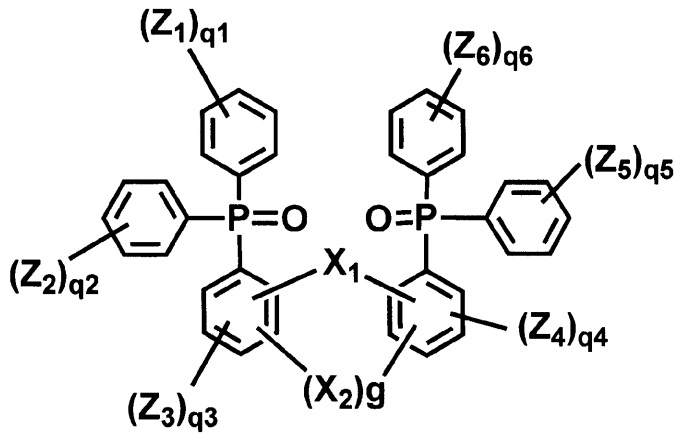
50

よい。

【0014】

第2化合物は下記の化学式4～6の中のいずれか1つで表される化合物であってもよい。

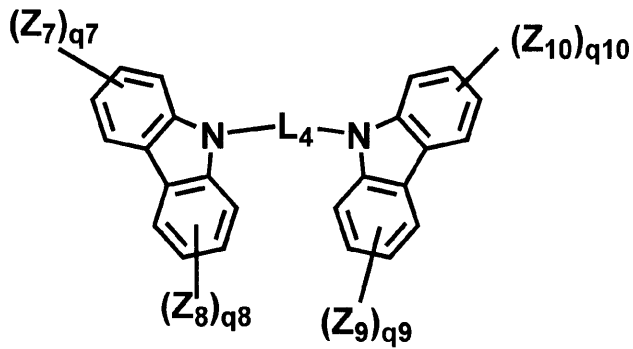
【化4】



... (化学式4)

10

【化5】

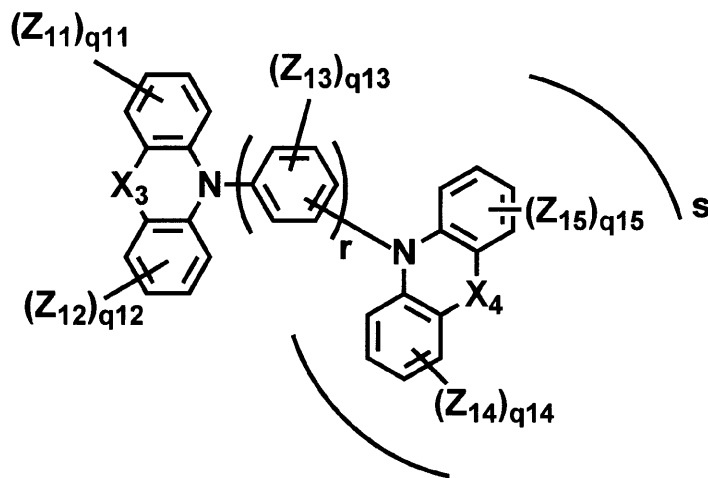


... (化学式5)

20

30

【化6】



... (化学式6)

40

50

前記化学式 4 乃至 6 において、 $X_1 \sim X_4$  は各々独立的に O、S、CRaRb 又は SiRcRd であり、Ra ~ Rd 及び  $Z_1 \sim Z_{15}$  は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、g 及び s は各々独立的に 0 又は 1 であり、 $q_1 \sim q_{15}$  は各々独立的に 0 以上 4 以下の整数であり、 $L_4$  は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリーレン基であり、r は 1 又は 2 である。

【0015】

本発明の一実施形態に係る発光材料は一重項状態から基底状態への遷移に基づいた発光メカニズムを有してもよい。

10

【0016】

本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子は、第 1 電極、第 1 電極上に設けられた正孔輸送領域、正孔輸送領域上に設けられた発光層、発光層上に設けられた電子輸送領域及び電子輸送領域上に設けられた第 2 電極を含み、発光層は前述した本発明の一実施形態に係る発光材料を含む。

【0017】

発光層はホスト及びドーパントを含んでもよく、ドーパントが前記第 1 化合物であり、ホストは前記第 2 化合物であってもよい。

【0018】

ホストの最低三重項励起エネルギー準位はドーパントの最低一重項励起エネルギー準位より高くてもよい。

20

【0019】

発光層は蛍光発光層であり、有機電界発光素子の最大外部量子収率が 5% 以上である。

【発明の効果】

【0020】

本発明の一実施形態に係る発光材料は、高い発光効率を実現することができる。

【0021】

本発明の一実施形態に係る発光材料は、三重項から一重項に変換される時、必要とする熱エネルギーが極めて小さいので、有機電界発光素子に適用される場合、ロールオフ (roll-off) 現象発生率を最小化することができる。

30

【0022】

本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子は、高効率と同時にロールオフ低減化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物の励起状態のエネルギーダイアグラムである。

【図 2】本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物の励起状態のエネルギーダイアグラムである。

40

【図 3】本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物の最低一重項エネルギー準位及び第 2 化合物の最低三重項エネルギー準位関係を示した図である。

【図 4】本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子を概略的に示した断面図である。

【図 5】本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子を概略的に示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以上に述べた、本発明の目的、特徴及び長所は、添付された図面及び以下の望ましい実施形態を通じて容易に理解されるべきである。しかし、本発明はここで説明される実施形態に限定されるわけではなく、他の形態に具体化されることもあり得る。むしろ、ここで紹介される実施形態は開示された内容を明確にし、そして通常の技術者に本発明の思想が

50

十分に伝達されることができるようするために提供されるものである。

【0025】

各図面を説明しながら、類似な構成要素に対して類似な参照符号を使用した。添付された図面において、構造物の寸法は本発明を明確性にするために実際より拡大して図示したものである。「第1」、「第2」等の用語は多様な構成要素を説明するために使用されるが、前記構成要素は前記用語によって限定されるわけではない。前記用語は1つの構成要素を他の構成要素から区別する目的のみに使用される。例えば、本発明の権利範囲を逸脱しない限り、第1構成要素は第2構成要素と称されることができ、同様に第2構成要素も第1構成要素と称されることができ、単数の表現は文脈の上に明確に異なりに表現しない限り、複数の表現を含む。

10

【0026】

本明細書において、“含む”又は“有する”等の用語は明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものが存在することを意図しており、1つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部分品又はこれらを組み合わせたものの存在又は付加可能性を予め排除しないことと理解されなければならない。また、層、膜、領域、板等の部分が他の部分の“上に”あるとする場合、これは、他の部分の“直上に”ある場合のみでなく、その中間にその他の部分がある場合も含む。反対に、層、膜、領域、板等の部分が他の部分の“下に”あるとする場合、これは、他の部分の“直下に”ある場合のみでなく、その中間にその他の部分がある場合も含む。

20

【0027】

先ず、図1乃至図3を参照して、本発明の一実施形態に係る発光材料に対して説明する。

【0028】

本発明の一実施形態に係る発光材料は、下記の(式1)を満たす第1化合物を含む。

$K_2 = 0.1K_1 \dots$  (式1)

【0029】

式1において、 $K_1$ はn番目の三重項励起状態から最低三重項励起状態への遷移速度であり、 $K_2$ はn番目の三重項励起状態から前記n番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態への逆項間交差遷移速度であり、nは2以上の整数である。

30

【0030】

つまり、第1化合物はn番目の三重項励起状態から最低三重項励起状態への無輻射失活速度が、n番目の三重項励起状態からn番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態に遷移する逆項間交差(reverse intersystem crossing)速度より0.1倍大きい化合物である。 $K_2$ は $K_1$ より大きい、0.1倍以上でない場合、 $K_2$ が $K_1$ より大きいことによって期待できる効果が僅かである。したがって、 $K_2$ は $K_1$ の0.1倍以上であるという条件を満たしており、0.1倍よりも大きければ大きいほど、望ましい。例えば、 $K_2$ は $K_1$ の0.1倍よりも0.2倍であることが好ましい。

【0031】

例えば、第1化合物は $K_2$ が $K_1$ よりも0.1倍以上20倍以下である。

40

【0032】

本明細書で、“逆系間交差”とは三重項状態から一重項状態に遷移することを意味する。図1は本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第1化合物の励起状態のエネルギーダイアグラムである。図1では式1でnが4である場合を例として図示した。

【0033】

図1を参照すると、第1化合物は4番目の三重項励起状態 $T_4$ から最低三重項励起状態 $T_1$ への遷移速度 $K_1$ が4番目の三重項励起状態 $T_4$ から4番目の三重項励起状態 $T_4$ と隣接する一重項励起状態 $S_1$ への遷移速度 $K_2$ より0.1倍以上速いことによって、励起子が4番目の三重項励起状態 $T_4$ から4番目の三重項励起状態 $T_4$ よりエネルギー準位が低い三重項励起状態 $T_3$ 、 $T_2$ 、 $T_1$ に遷移する確率より4番目の三重項励起状態 $T_4$ か

50

ら隣接する一重項励起状態 S 1 に遷移する確率が高くなる。第 1 化合物は三重項励起子が一重項励起子に遷移した後、一重項励起子が基底状態に落ちる際に、発光する。

【0034】

三重項励起子を一重項励起子に遷移させた後、発光を行う発光メカニズムとしては熱活性化遅延蛍光が公知されている。熱活性化遅延蛍光の場合、一般的な蛍光発光より理論的な効率限界が高いが、三重項から一重項への遷移のために一定水準以上の熱を必要とするため、高電流密度下で急激に輝度が低下するロールオフ現象が発生する可能性が高いという問題を有している。本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物は、最低三重項励起状態 T 1 よりエネルギー準位が高い三重項励起状態（例えば、T 3 又は T 4）を利用するので、三重項励起子を一重項励起子に遷移させるために必要である熱エネルギーがゼロであるか、或いは極めて小さい。結果的に、本発明の一実施形態に係る発光材料は第 1 化合物を含むことによって、高効率の発光を実現でき、有機電界発光素子に利用される場合、有機電界発光素子のロールオフ現象が発生する可能性を最小化することができる。

10

【0035】

本発明の一実施形態に係る発光材料は熱活性化遅延蛍光発光材料ではなく、通常の蛍光発光材料とは異なる点がある高次三重項経由の蛍光発光 (fluorescence via highly excited triplets) 材料である。通常の蛍光発光材料は  $K_1 > K_2$  の関係を満たすため、IQE 値が最大 0.25 水準であるが、本発明の一実施形態に係る発光材料は  $K_2 > K_1$  関係を満たすため、IQE 値が 0.32 以上になり、燐光発光材料及び熱活性化遅延蛍光材料と同様に  $IQE = 1$  を達成することができる。外部量子効率  $IQE$  は  $IQE$  の 20% であり、 $IQE$  は下記の式 3 によって導出されることができる。

20

$$IQE = 0.25 + 0.75 \times K_2 / (K_1 + K_2) \cdots (\text{式 3})$$

【0036】

図 1 では 4 番目の三重項励起状態 T 4 から最低三重項励起状態 T 1 に遷移する逆項間交差を例として図示したが、これに限定されるわけではない。例えば、式 1 の  $K_2$  は 5 番目の三重項励起状態（式 1 で  $n$  が 5 である場合）から 3 番目の一重項励起状態への遷移速度を意味する。即ち、逆項間交差の対象は式 1 で  $n$  が 2 以上である場合を満たせば、特に限定されない。

30

【0037】

図 1 では式 1 の  $K_2$  で  $n$  番目の三重項励起状態 T 4 が  $n$  番目の三重項励起状態 T 4 と隣接しながら、エネルギー準位が低い一重項励起状態 S 1 への遷移速度を例として図示したが、これに限定されるわけではない。

【0038】

図 2 を参照すれば、式 1 における  $K_2$  は 3 番目の三重項励起状態 T 4 から 3 番目の三重項励起状態 T 4 と隣接しながら、エネルギー準位が高い一重項励起状態 S 1 への遷移速度であってもよい。つまり、 $K_2$  の定義で  $n$  番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態は  $n$  番目の三重項励起状態よりエネルギー準位が高くてもよく、低くてもよい。 $K_2$  の定義で  $n$  番目の三重項励起状態と隣接する一重項励起状態が  $n$  番目の三重項励起状態よりエネルギー準位が高い場合、エネルギーギャップが小さいほど、望ましい。

40

【0039】

式 1 において、 $K_1$  は  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  以下である。例えば、 $K_1$  は  $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  以下である。例えば、4 番目の三重項励起状態 T 4 から最低三重項励起状態 T 1 への遷移速度は  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  以下である。式 1 における  $K_1$  が  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  以下の値を有する場合、三重項励起状態の熱失活速度が遅いことを意味し、これによって三重項励起状態から隣接する一重項励起状態への逆項間交差可能性が高くなる。

【0040】

図 1 及び図 2 では本発明の一実施形態に係る発光材料が最低一重項励起状態の励起子が

50

基底状態に落ちる際に、発光することを例として図示したが、これに限定されるわけではない。例えば、第1化合物は式1を満たせば、第2一重項励起状態の励起子が基底状態に落ちる際に、発光することもできる。

【0041】

前記式1を満たす第1化合物は下記の式2をさらに満たすことが望ましい。

$V_n < 1.5 \times 10^{-4}$  (原子単位、atom unit)・・・(式2)

【0042】

前記式2において、 $V_n$ はn番目の三重項励起状態及び最低三重項励起状態の間の非対角振電相互作用定数(Off-diagonal Vibronic Coupling Constant)である。式2を満たす第1化合物は比較的小さい非対角振電相互作用定数を有することによって、 $K_1$ が小さくなって、 $K_2 > 0.1 K_1$ を達成する。その結果、三重項励起状態から一重項励起状態への遷移及び蛍光発光を生じることによって、一般的に公知された蛍光発光材料よりさらに高い量子効率を得ることができる。

10

【0043】

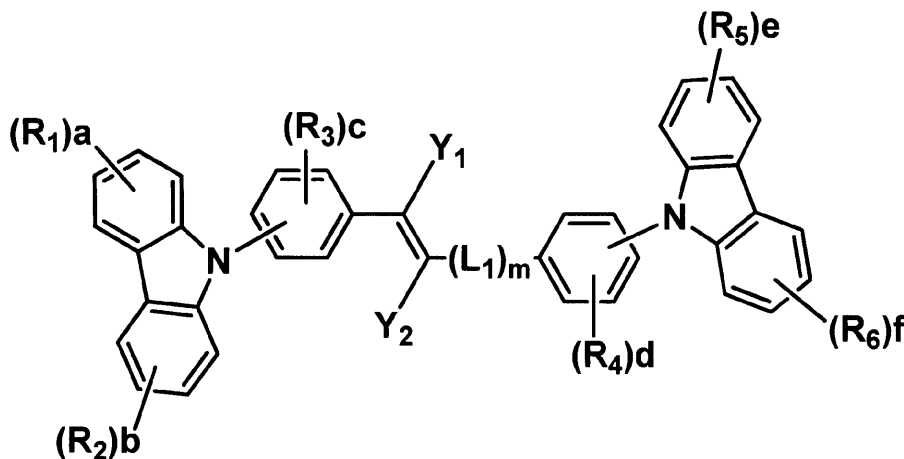
本発明の一実施形態に係る発光材料は青色光を発光する。本発明の一実施形態に係る発光材料の最大発光波長は480nm以下である。例えば、本発明の一実施形態に係る発光材料は430nm以上480nm以下の波長領域帯の青色光を発光する。

【0044】

本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第1化合物は上述した式1を満たしていれば、構造は特に限定されない。第1化合物は、例えば、下記の化学式1で表わされる。但し、第1化合物の構造は、下記の化学式1に限定されるわけではない。

20

【化7】



30

化学式1において、 $L_1$ は2価の置換若しくは無置換のアルケニレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であり、 $m$ は0以上3以下の整数であり、 $m$ が2以上である場合、複数の $L_1$ は互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい。 $R_1 \sim R_6$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 $a \sim f$ は各々独立的に0以上4以下の整数であり、 $Y_1$ 及び $Y_2$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基である。

40

【0045】

50

本明細書において、“置換若しくは無置換”は重水素原子、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、シリル基、ホウ素基、ホスフィンオキシド基、ホスフィンスルフィド基、アルキル基、アルケニル基、フルオレニル基、アリール基及びヘテロ環基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されたこと又は無置換であることを意味する。また、例示された置換基の各々は、置換若しくは無置換であってもよい。例えば、ピフェニル基は、アリール基として解釈されてもよく、フェニル基で置換されたフェニル基として解釈されてもよい。

【0046】

本明細書において、“隣接する基と互いに結合して環を形成する”とは、隣接する基同士が互いに結合して置換若しくは無置換の炭化水素環、又は置換若しくは無置換のヘテロ環を形成することを意味する。炭化水素環は脂肪族炭化水素環及び芳香族炭化水素環を含む。ヘテロ環は脂肪族ヘテロ環及び芳香族ヘテロ環を含む。炭化水素環及びヘテロ環は単環又は多環である。また、隣接する基同士が互いに結合して形成された環は他の環と結合してスピロ構造を形成するものであってもよい。

10

【0047】

本明細書において、“隣接する基”は該当置換基が置換された原子と直接結合された原子に置換された置換基、該当置換基が置換された原子に置換された他の置換基又は該当置換基と立体構造的に最も隣接する置換基を意味する。例えば、1、2-ジメチルベンゼン(1,2-dimethylbenzene)で2つのメチル基は、互いに“隣接する基”として解釈され、1,1-ジエチルシクロペンテン(1,1-dieethylcyclopentene)で2つのエチル基は、互いに“隣接する基”として解釈される。

20

【0048】

本明細書において、ハロゲン原子の例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ化物原子である。

【0049】

本明細書において、アルキル基は、直鎖、分岐鎖、又は環形である。アルキル基の炭素数は1以上30以下、1以上20以下、1以上10以下、又は1以上6以下である。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-エチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、n-ペンチル基、1-メチルヘブチル基、2,2-ジメチルヘブチル基、2-エチルヘブチル基、2-ブチルヘブチル基、n-オクチル基、t-オクチル基、2-エチルオクチル基、2-ブチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロオクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、アダマンチル基、2-エチルデシル基、2-ブチルデシル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルデシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、2-エチルドデシル基、2-ブチルドデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-オクチルドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、2-エチルヘキサデシル基、2-ブチルヘキサデシル基、2-ヘキシルヘキサデシル基、2-オクチルヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基、2-エチルイコシル基、2-ブチルイコシル基、2-ヘキシルイコシル基、2-オクチルイコシル基、n-ヘンイコシル基、n-ドコシル基、n-トリコシル基、n-テトラコシル基、n-ペンタコシル基、n-ヘキサコシル基、n-ヘプタコシル基、n-オクタコシル基、n-ノナコシル基、及びn-トリアコンチル基等が挙げられるが、これに限定されない。

30

40

【0050】

本明細書において、アリール基は単環式アリール基又は多環式アリール基である。アリ

50

ール基の環形成炭素数は6以上30以下、6以上20以下、又は6以上15以下である。アリアル基の例としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、キンキフェニル基、セキシフェニル基、トリフェニレン基、プレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基等が挙げられるが、これに限定されない。

【0051】

本明細書において、フルオレニル基は、置換されることができ、置換基2つが互いに結合してスピロ構造を形成することもできる。

【0052】

本明細書において、ヘテロアリアル基はヘテロ元素としてO、N、Si、及びSの中で1つ以上を含むヘテロアリアル基である。ヘテロアリアル基の環形成炭素数は2以上30以下又は2以上20以下である。ヘテロアリアル基は単環式ヘテロアリアル基又は多環式ヘテロアリアル基である。多環式ヘテロアリアル基は、例えば2環又は3環構造を有する。ヘテロアリアル基の例としては、チオフエニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、ピピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、アクリジル基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、フェノキサジル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジピラジニル基、イソキノリニル基、インドリル基、カルバゾリル基、N-アリルカルバゾリル基、N-ヘテロアリルカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾカルバゾリル基、ベンゾチオフエニル基、ジベンゾチオフエニル基、チエノチオフエニル基、ベンゾフラニル基、フェナントロリニル、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、フェノチアジニル基、ジベンゾシロリル基及びジベンゾフラニル基等があるが、これに限定されない。

10

20

【0053】

本明細書において、アリーレン基は、2価基であることを除外すれば、前述したアリアル基に関する説明が適用される。

【0054】

本明細書において、ヘテロアリーレン基は、2価基であることを除外すれば、前述したヘテロアリアル基に関する説明が適用される。

30

【0055】

本明細書で、シリル基はアルキルシリル基及びアリアルシリル基を含む。シリル基の例としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニールジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルシリル基、フェニルシリル基等があるが、これらに限定されない。

【0056】

本明細書で、ハウ素基はアルキルハウ素基及びアリアルハウ素基を含む。ハウ素基の例としてはトリメチルハウ素基、トリエチルハウ素基、t-ブチルジメチルハウ素基、トリフェニルハウ素基、ジフェニルハウ素基、フェニルハウ素基等があるが、これらに限定されない。

40

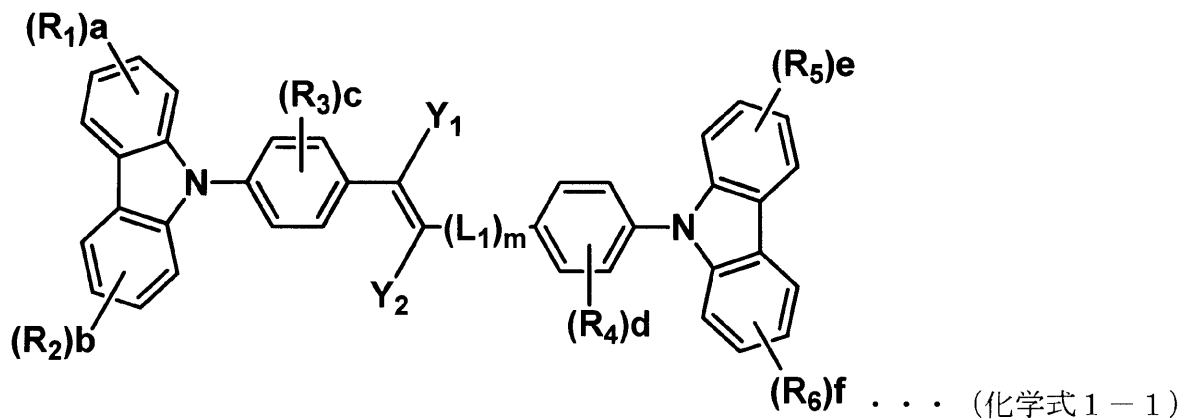
【0057】

本明細書で、アルケニル基は直鎖又は分岐鎖である。炭素数は特に限定されないが、2以上30以下、2以上20以下、2以上10以下、又は2以上5以下である。アルケニル基の例としてはビニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1、3-ブタジエニルアリアル基、スチレニル基、スチルベニル基等があるが、これらに限定されない。

【0058】

前記化学式1の化合物は下記の化学式1-1で表される化合物である。但し、これに限定されるわけではない。

【化 8】

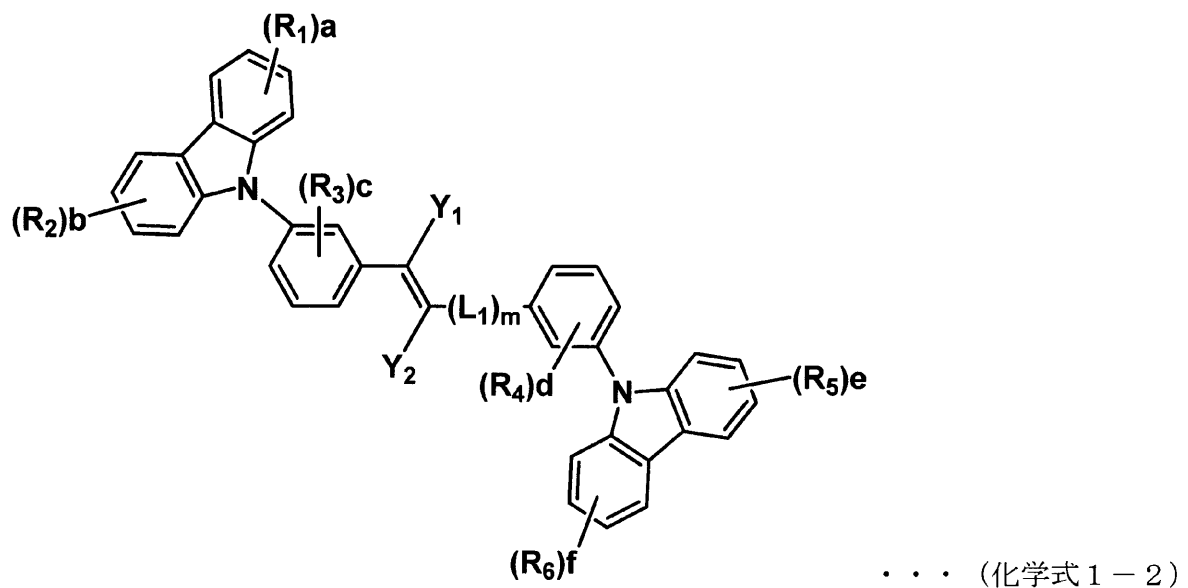


化学式1-1において、R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>、a~f、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、及びmは前述した化学式1におけるL<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>、a~f、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、及びmと同一である。

【0059】

また、化学式1の化合物は下記の化学式1-2で表される化合物である。但し、これに限定されるわけではない。

【化 9】



化学式1-2におい、L<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>、a~f、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、及びmは前述した化学式1におけるL<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>、a~f、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、及びmと同一である。

【0060】

化学式1において、mは0であってもよい。この場合、化学式1において2つのベンゼンが2価のエチレニレン基を介して結合した構造を有する。

【0061】

化学式1において、mは1であってもよい。

【0062】

化学式1において、mは2であってもよい。この場合、1つのL<sub>1</sub>は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であり、残る1つのL<sub>1</sub>は置換若しくは無置換の炭素数2以上10以下の2価のアルケニレン基であってもよい。

50

## 【0063】

化学式1においてmが2である場合、1つの $L_1$ は置換若しくは無置換のフェニレン基であり、残る1つの $L_1$ は置換若しくは無置換の2価のエチレニレン基であってもよい。

## 【0064】

化学式1においてmが2である場合、1つの $L_1$ は置換若しくは無置換の2価のビフェニレン基であり、残る1つの $L_1$ は置換若しくは無置換の2価のエチレニレン基であってもよい。

## 【0065】

化学式1において、mは3であってもよい。

## 【0066】

化学式1において、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立的に水素原子、フッ素原子、シアノ基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基又は置換若しくは無置換のフェニル基である。

## 【0067】

化学式1において、 $R_1 \sim R_6$ は全て水素原子であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、化学式1で $R_1 \sim R_6$ の中で少なくとも1つは水素原子以外の置換基で置換されてもよい。

## 【0068】

化学式1で、aが2以上である場合、複数の $R_1$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式1において、bが2以上である場合、複数の $R_2$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式1において、cが2以上である場合、複数の $R_3$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式1において、dが2以上である場合、複数の $R_4$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式1で、eが2以上である場合、複数の $R_5$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式1において、fが2以上である場合、複数の $R_6$ は同一であってもよく、異なってもよい。

## 【0069】

化学式1において、a、b、e、及びfは全て0であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、化学式1において、a、b、e、及びfの中で少なくとも1つは1以上であってもよい。この場合、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ の中で少なくとも1つは置換若しくは無置換炭素数1以上20以下のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子、トリメチルシリル基又はトリフェニルシリル基である。

## 【0070】

化学式1において、c及びdは全て0であってもよい。但し、これに限定されるわけではない。

## 【0071】

化学式1において、 $Y_1$ 及び $Y_2$ は全て水素原子であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、 $Y_1$ 及び $Y_2$ の中で少なくとも1つは置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基又は置換若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ってもよい。また、化学式1において、 $Y_1$ 及び $Y_2$ は全て置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基であってもよい。化学式1において、 $Y_1$ 及び $Y_2$ は全て置換若しくは無置換のメチル基であってもよい。また、化学式1において、 $Y_1$ 及び $Y_2$ の中で少なくとも1つは置換若しくは無置換のフェニル基であってもよい。

## 【0072】

例えば、第1化合物は下記の化合物群1で示された化合物1-1~1-28の中で選択される少なくとも1つである。但し、第1化合物の例示が下記の化合物に限定されるわけではなく、前述したように式1を満たしていれば、特に限定されない。

10

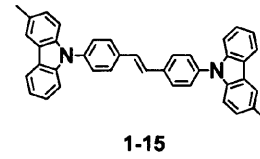
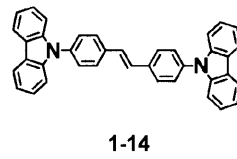
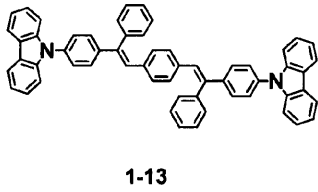
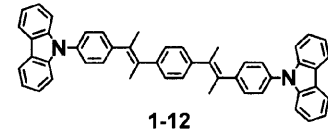
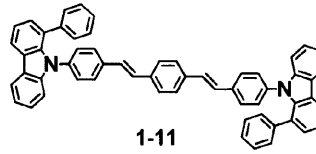
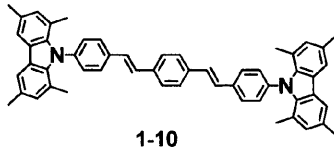
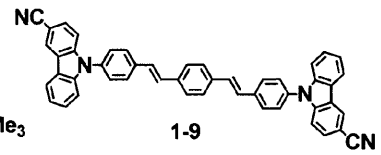
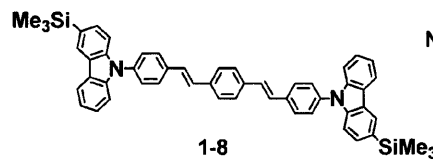
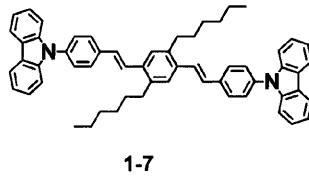
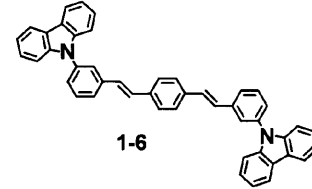
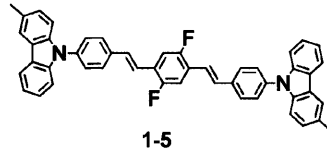
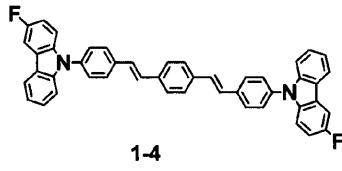
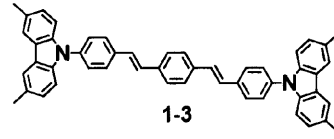
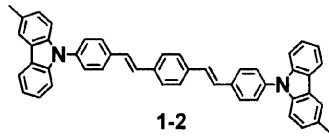
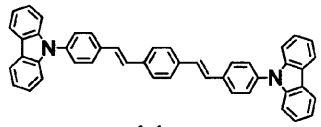
20

30

40

【化 1 0】

[化合物群 1]

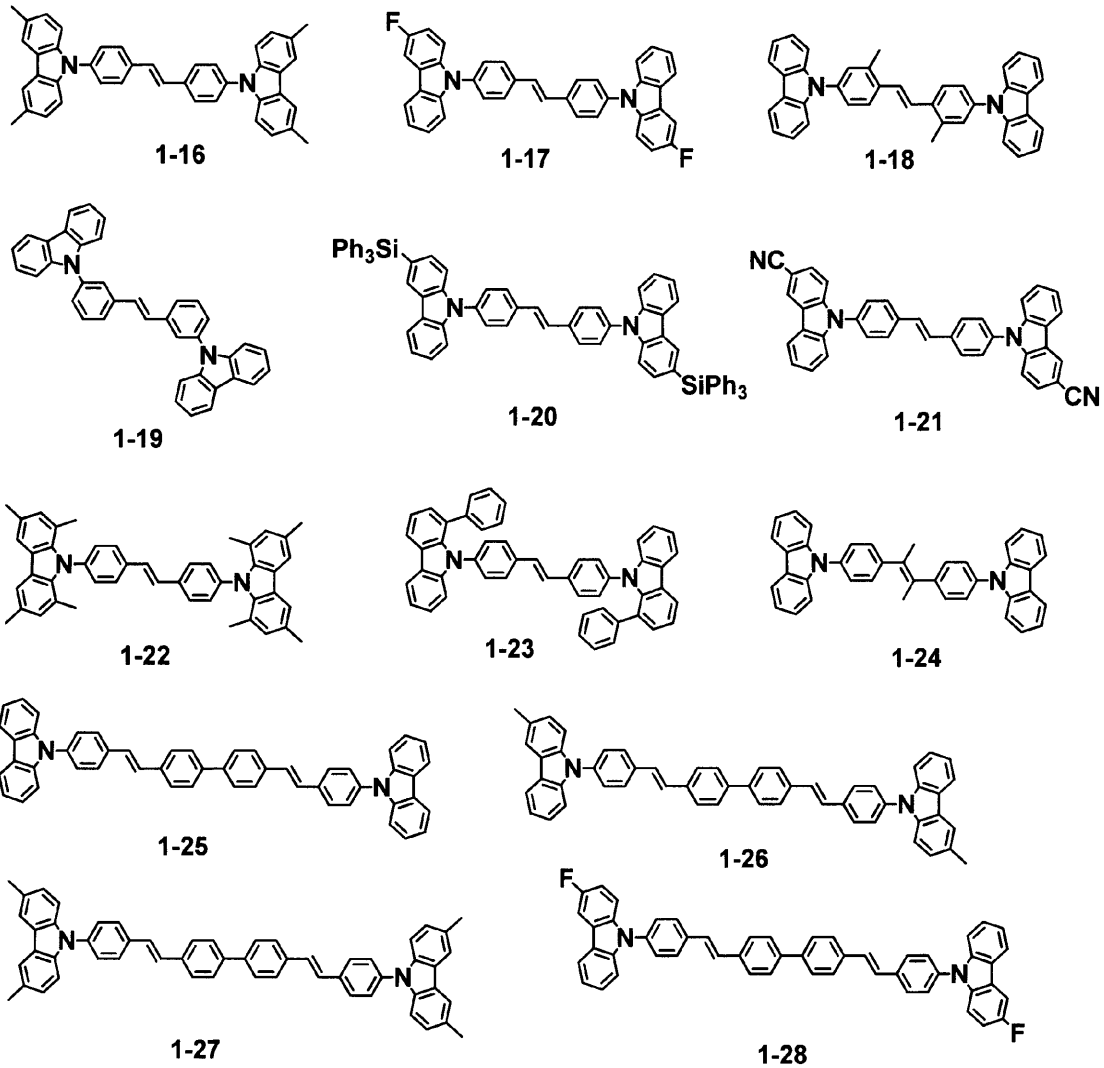


10

20

30

【化 1 1】



10

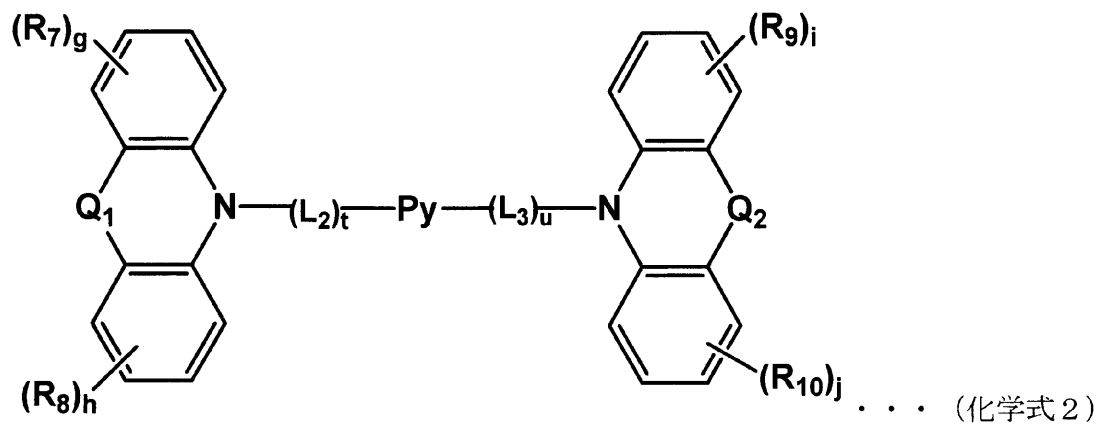
20

30

【 0 0 7 3 】

第 1 化合物のその他の例としては下記の化学式 2 で表わされる化合物が挙げられる。但し、前述したように、本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物は式 1 を満たしていれば、構造は特に限定されない。

【化 1 2】



40

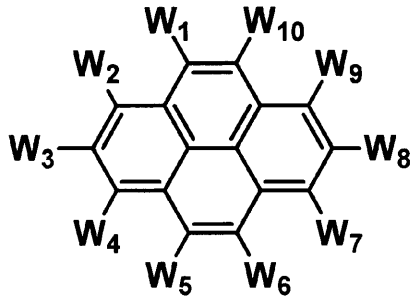
50

## 【0074】

化学式2において、 $L_2$ 及び $L_3$ は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であり、 $t$ 及び $u$ は各々独立的に0又は1であり、 $Q_1$ 及び $Q_2$ は各々独立的に単結合、 $CR_{11}R_{12}$ 又は $SiR_{13}R_{14}$ であり、 $R_7 \sim R_{14}$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基である。 $R_7 \sim R_{14}$ は、隣接する基と結合して環を形成してもよい。 $g \sim j$ は各々独立的に0以上4以下の整数であり、 $Py$ は下記の化学式3で表わされる。

10

## 【化13】



... (化学式3)

20

## 【0075】

化学式3において、 $W_1 \sim W_{10}$ の中で2つは $L_2$ 及び $L_3$ と結合する部位であり、残りは各々独立的に水素原子、重水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基である。

## 【0076】

化学式2において、 $Q_1$ 及び $Q_2$ は各々単結合であってもよい。この場合、化学式2で表わされる化合物は2つのカルバゾリル基を含む。

30

## 【0077】

化学式2において、 $L_2$ 及び $L_3$ は各々独立的に置換若しくは無置換のフェニレンであってもよい。但し、これに限定されることはなく、 $p$ 及び $q$ が各々0であってもよい。

## 【0078】

化学式2において、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は互いに結合して環を形成してもよく、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0079】

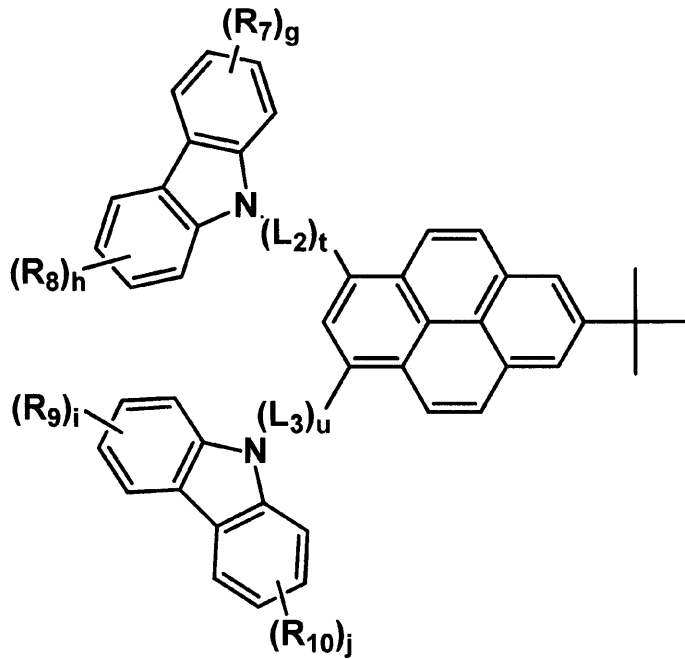
化学式2において、 $t$ 及び $u$ が各々0であってもよく、 $Q_1$ 及び $Q_2$ が各々 $CR_{11}R_{12}$ 又は $SiR_{13}R_{14}$ であってもよい。ここで、 $R_{11} \sim R_{14}$ は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基であってもよく、例えば、フェニル基であってもよい。 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は互いに結合してフルオレン環を形成してもよい。

40

## 【0080】

化学式2は下記の化学式2-1で表わされる。但し、これに限定されるわけではない。

【化 1 4】



... (化学式 2 - 1)

【 0 0 8 1】

化学式 2 - 1 において、 $R_7 \sim R_{10}$ 、 $g \sim j$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $t$  及び  $u$  は前述し化学式 2 における  $R_7 \sim R_{10}$ 、 $g \sim j$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $t$  及び  $u$  と同一である。

【 0 0 8 2】

化学式 2 - 1 において、 $t$  及び  $u$  は各々 1 であり、 $L_2$  及び  $L_3$  は各々独立的に置換若しくは無置換のフェニレン基であってもよい。化学式 2 - 1 において、 $t$  及び  $u$  は各々 1 であり、 $L_2$  及び  $L_3$  は無置換のフェニレン基であってもよい。

【 0 0 8 3】

化学式 2 - 1 において、 $g \sim j$  は各々 0 であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、 $g + h + i + j = 1$  であり、 $R_7 \sim R_{10}$  の中で少なくとも 1 つはハロゲン原子、又は置換無置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基であってもよい。化学式 2 - 1 において、 $R_7 \sim R_{10}$  の中で少なくとも 1 つはフッ素原子、又は置換若しくは無置換のメチル基であってもよい。

【 0 0 8 4】

化学式 3 において、 $W_2$  及び  $W_3$  が  $L_2$  及び  $L_3$  と結合する部位であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、例えば、化学式 3 において  $W_3$  及び  $W_8$  が  $L_2$  及び  $L_3$  と結合する部位であってもよい。その他の例としては、 $W_4$  及び  $W_9$  が  $L_2$  及び  $L_3$  と結合する部位であってもよい。

【 0 0 8 5】

化学式 2 において、 $Q_1$  及び  $Q_2$  は互いに同一であってもよく、 $L_2$  及び  $L_3$  が互いに同一であってもよい。また、化学式 2 において、 $Q_1$  及び  $Q_2$  は互いに同一であり、 $L_2$  及び  $L_3$  が互いに同一であり、 $R_7$  及び  $R_9$  は互いに同一であり、 $R_8$  及び  $R_{10}$  は互いに同一であってもよい。

【 0 0 8 6】

化学式 2 において、 $Q_1$  及び  $Q_2$  は  $CR_{11}R_{12}$  であり、 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は各々独立的に置換若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、例えば、各々独立的に置換若しくは無置換のフェニル基であってもよい。 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は互いに結合して環を形成し、例えば、フルオレン環を形成してもよい。

【 0 0 8 7】

10

20

30

40

50

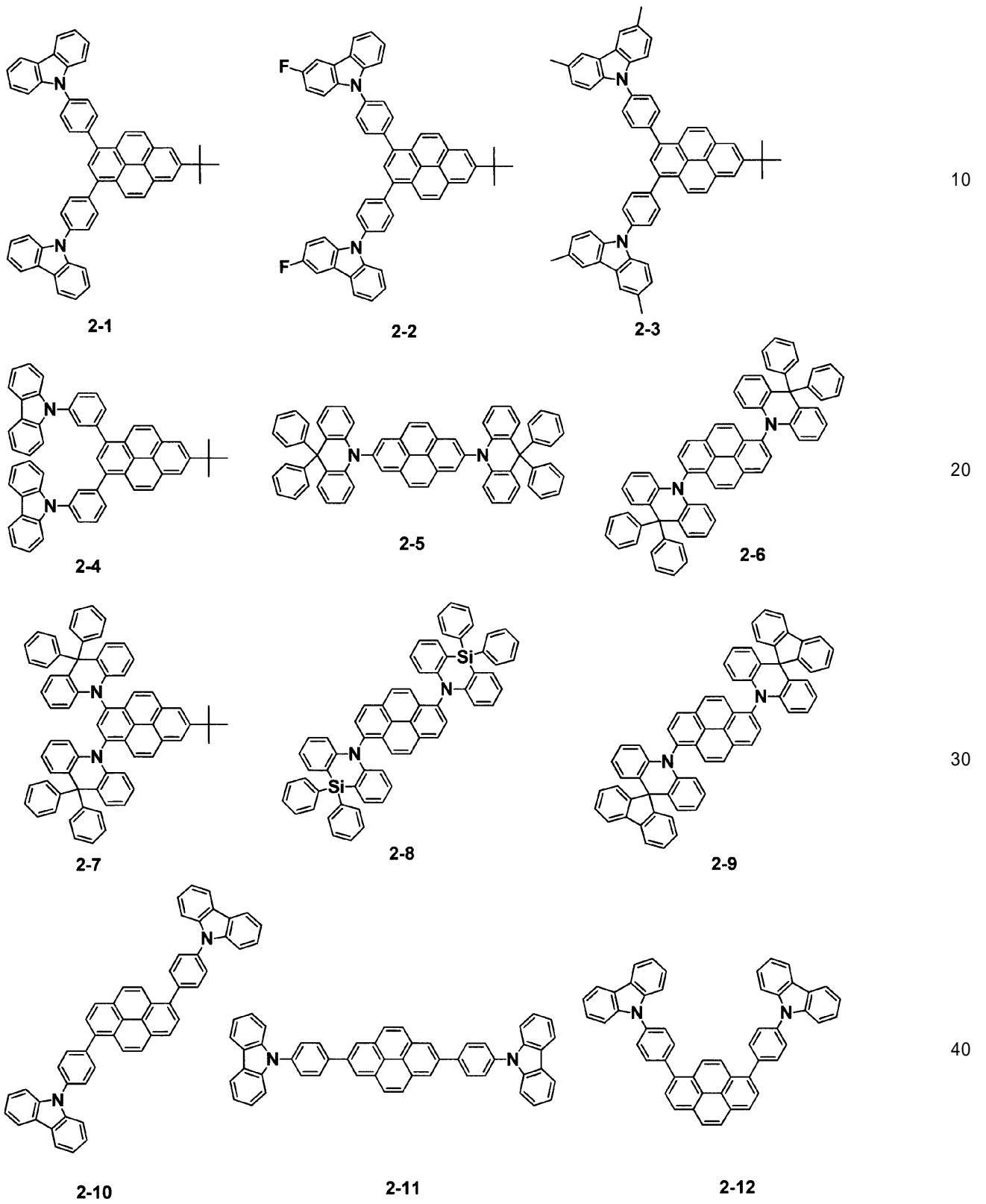
化学式 2 において、 $Q_1$  及び  $Q_2$  は  $S i R_{13} R_{14}$  であり、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基であり、例えば、各々独立的に置換若しくは無置換のフェニル基であってもよい。

【0088】

例えば、第 1 化合物は下記の化合物群 2 で示された化合物 2 - 1 ~ 2 - 12 の中で選択される少なくとも 1 つである。但し、第 1 化合物の例示が下記の化合物に限定されるわけではなく、前述したように式 1 を満たしていれば、特に限定されない。

【化 1 5】

[化合物群 2]



【0089】

本発明の一実施形態に係る発光材料は第1化合物のみから構成されてもよい。この場合 50

、 1 種の第 1 化合物のみを含んでもよく、 2 種以上の第 1 化合物を含んでもよい。

【 0 0 9 0 】

本発明の一実施形態に係る発光材料は第 1 化合物と異なる第 2 化合物をさらにも含む。図 3 は本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物の最低一重項エネルギー準位及び第 2 化合物の最低三重項エネルギー準位関係を示した図である。図 3 を参照すると、第 2 化合物の最低三重項励起エネルギー準位  $E^h_{T1}$  は第 1 化合物の最低一重項励起エネルギー準位  $E^d_{S1}$  より高い。

【 0 0 9 1 】

本発明の一実施形態に係る発光材料が第 1 化合物及び第 2 化合物を含む場合、第 2 化合物の重量 % は第 1 化合物の重量 % より多い。

10

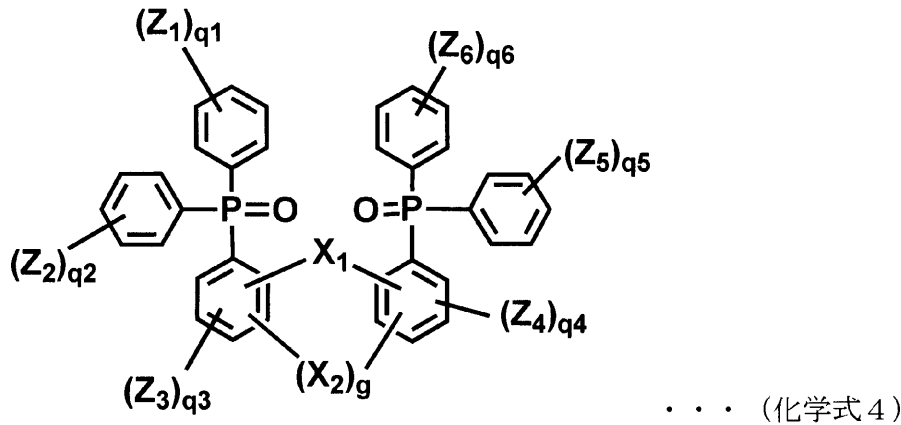
【 0 0 9 2 】

本発明の一実施形態に係る発光材料は単一の第 2 化合物を含んでもよく、 2 種以上の第 2 化合物を含んでもよい。

【 0 0 9 3 】

第 2 化合物は、例えば下記の化学式 4 ~ 6 の中のいずれか 1 つで表わされる化合物である。但し、これに限定されわけではない。

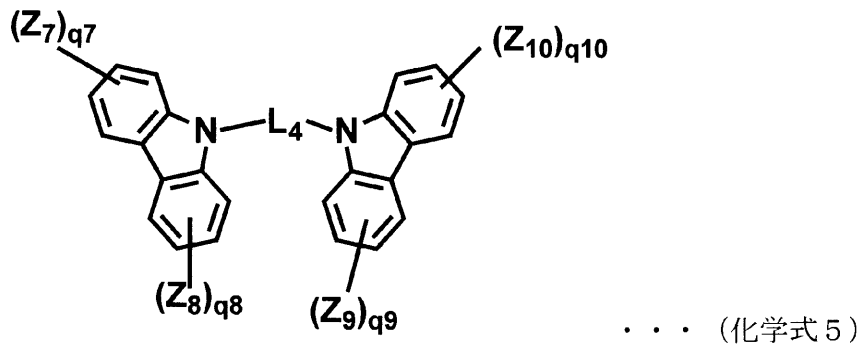
【 化 1 6 】



20

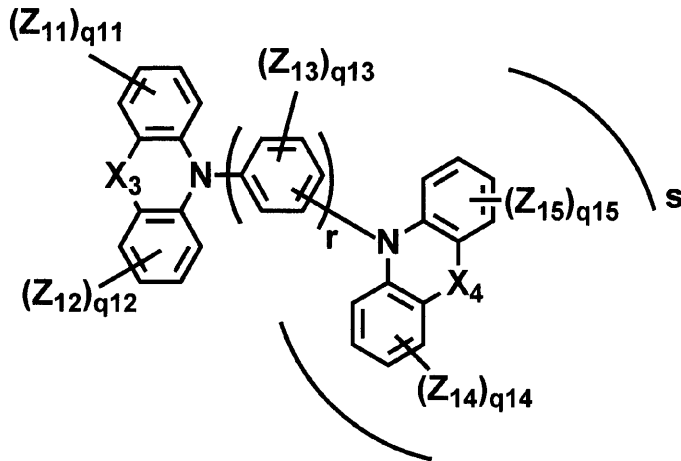
30

【 化 1 7 】



40

【化18】



・・・ (化学式6)

10

【0094】

化学式4において、 $X_1$  及び  $X_2$  は各々独立的に単結合、O、S、CRaRb又はSiRcRdであり、Ra~Rd及び $Z_1 \sim Z_6$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、gは0又は1であり、 $q_1 \sim q_6$ は各々独立的に0以上4以下の整数であり、rは1又は2である。

20

【0095】

化学式4において、 $q_1$ が2以上である場合、複数の $Z_1$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式4において、 $q_2$ が2以上である場合、複数の $Z_2$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式4において、 $q_3$ が2以上である場合、複数の $Z_3$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式2において、 $q_4$ が2以上である場合、複数の $Z_4$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式4において、 $q_5$ が2以上である場合、複数の $Z_5$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式4において、 $q_6$ が2以上である場合、複数の $Z_6$ は同一であってもよく、異なってもよい。

30

【0096】

化学式5において、 $Z_7 \sim Z_{10}$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 $L_4$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリーレン基であり、 $q_7 \sim q_{10}$ は各々独立的に0以上4以下の整数である。

40

【0097】

化学式5において、 $q_7$ が2以上である場合、複数の $Z_7$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式5において、 $q_8$ が2以上である場合、複数の $Z_8$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式5において、 $q_9$ が2以上である場合、複数の $Z_9$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式3において、 $q_{10}$ が2以上である場合、複数の $Z_{10}$ は同一であってもよく、異なってもよい。

【0098】

化学式6において、 $X_3$  及び  $X_4$  は各々独立的にO、S、CRaRb又はSiRcRdであり、Ra~Rd及び $Z_{11} \sim Z_{15}$ は各々独立的に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上20以下のアルキル基、置換若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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2以

50

上30以下のヘテロアリール基であり、 $q_{11} \sim q_{15}$ は各々独立的に0以上4以下の整数であり、 $s$ は0又は1であり、 $r$ は1又は2である。

【0099】

化学式6において、 $q_{11}$ が2以上である場合、複数の $Z_{11}$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式6において、 $q_{12}$ が2以上である場合、複数の $Z_{12}$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式6において、 $q_{13}$ が2以上である場合、複数の $Z_{13}$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式6において、 $q_{14}$ が2以上である場合、複数の $Z_{14}$ は同一であってもよく、異なってもよい。化学式6において、 $q_{15}$ が2以上である場合、複数の $Z_{15}$ は同一であってもよく、異なってもよい。

10

【0100】

化学式4において、 $X_1$ はO又はSであり、 $g$ は1であり、 $X_2$ は単結合又はC R a R bであってもよい。また、化学式4において、 $X_1$ はO又はSであり、 $g$ は0であってもよい。

【0101】

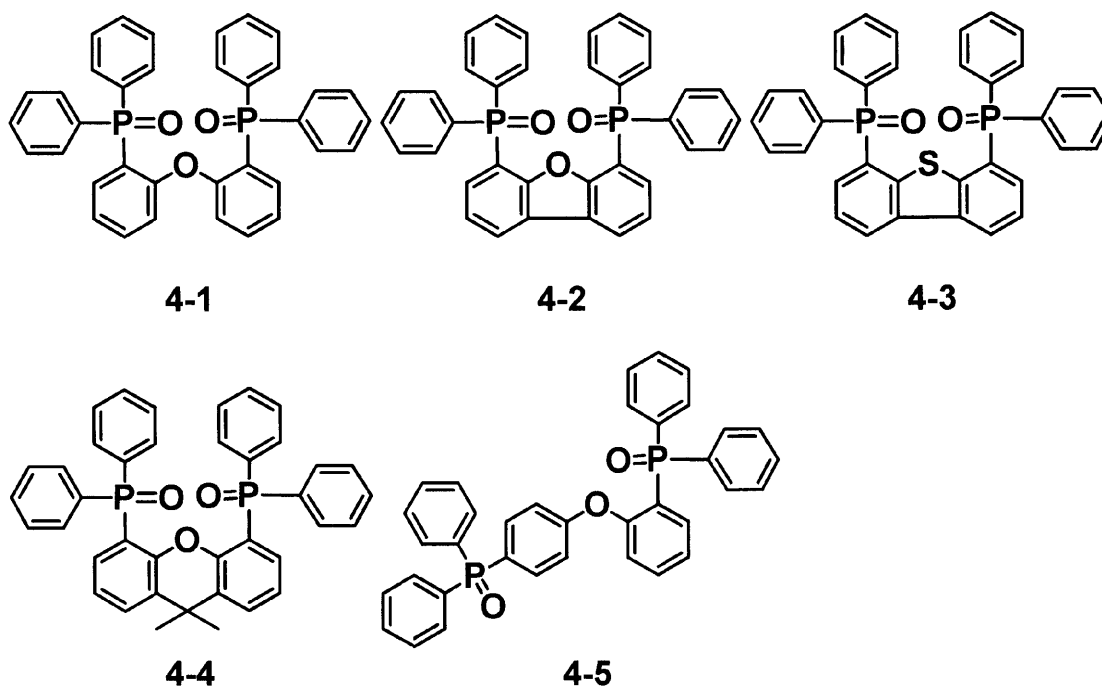
化学式4において、 $q_1 \sim q_6$ が全て0であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、 $q_1 \sim q_6$ の中で少なくとも1つは1以上であってもよい。

【0102】

化学式4において、 $Z_1 \sim Z_6$ の中で少なくとも1つは置換若しくは無置換の炭素数1以上10以下のアルキル基又は置換若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ってもよい。化学式4で表わされる第2化合物は、例えば下記の化合物4-1～4-5の中でいずれか1つである。

20

【化19】



30

40

【0103】

化学式5において、 $L_4$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であってもよい。また、化学式5において、 $L_4$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上15以下のアリーレン基であってもよい。化学式5において、 $L_4$ は単環構造のアリーレン基であってもよい。化学式5において、 $L_4$ は置換若しくは無置換のフェニレン基又は2価のビフェニレン基であってもよい。また、化学式5において、 $L_4$ は多環

50

構造のアリーレン基であってもよく、 $L_4$  は 2 価のナフチレン基であってもよい。

【0104】

化学式 5 において、 $q_7 \sim q_{10}$  は全て 0 であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、 $q_7 \sim q_{10}$  の中で少なくとも 1 つは 1 以上であってもよい。

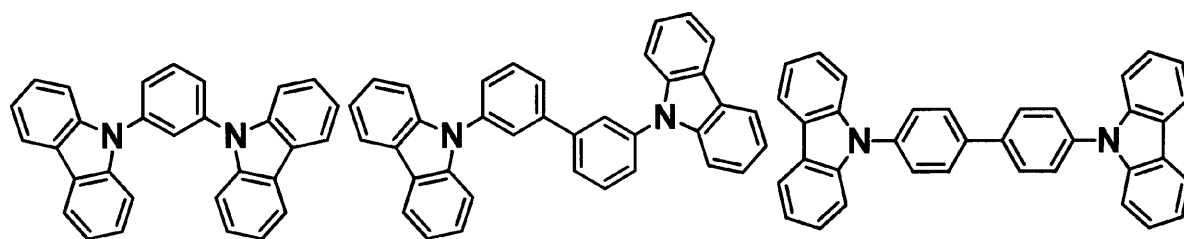
【0105】

化学式 5 において、 $Z_7 \sim Z_{10}$  の中で少なくとも 1 つは置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基であってもよい。

【0106】

化学式 5 で表わされる第 2 化合物は、例えば下記の化合物 5 - 1 ~ 5 - 6 の中でいずれか 1 つである。

【化 20】

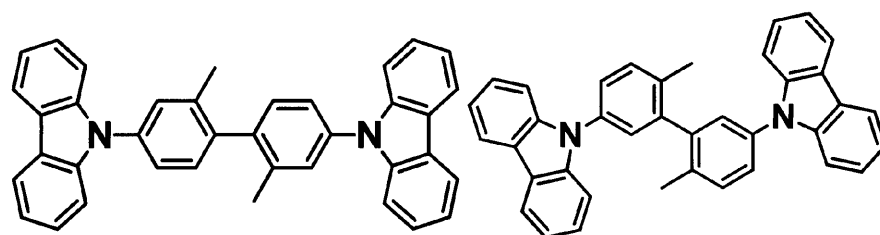


5-1

5-2

5-3

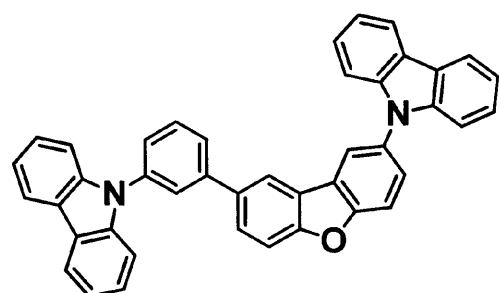
20



5-4

5-5

30



5-6

40

【0107】

化学式 6 において、 $X_3$  及び  $X_4$  は互いに同一であってもよく、例えば、 $X_3$  及び  $X_4$  は  $CR_aR_b$  である。 $R_a$  及び  $R_b$  は各々独立的に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基であってもよく、例えば、各々独立的に置換若しくは無置換のフェニル基である。化学式 6 において、 $s$  は 0 であり、 $r$  は 1 であってもよい。但し、これに限定されるわけではない。

【0108】

50

化学式 6 において、 $q_{11} \sim q_{13}$  は全て 0 であってもよい。但し、これに限定されるわけではなく、 $q_{11} \sim q_{13}$  の中で少なくとも 1 つは 1 以上であってもよい。

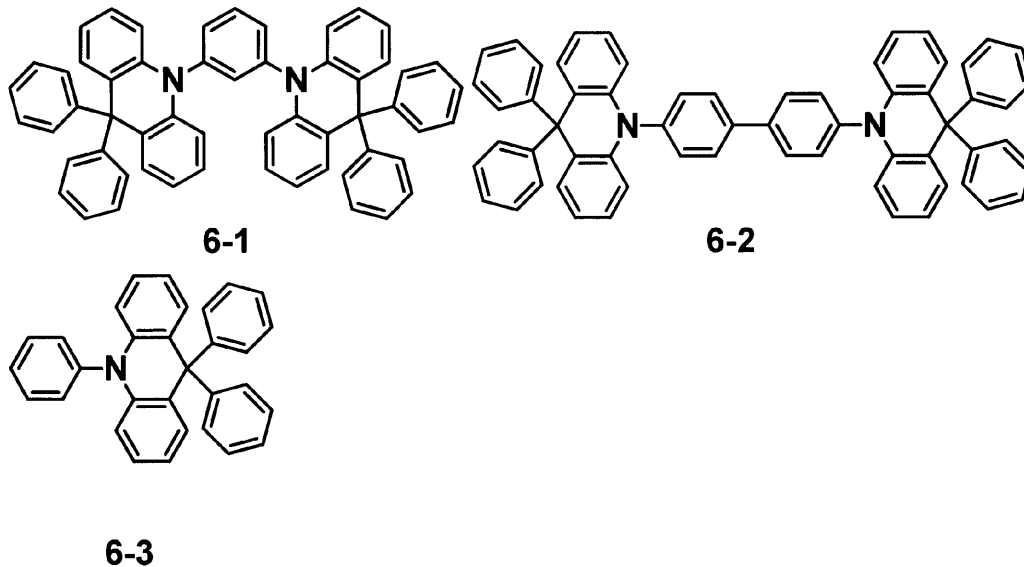
【0109】

化学式 6 で、 $Z_{11} \sim Z_{13}$  の中で少なくとも 1 つは置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、又は置換若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ってもよい。

【0110】

化学式 6 で表わされる第 2 化合物は、例えば下記の化合物 6-1 ~ 6-3 の中でいずれか 1 つである。

【化 2 1】



10

20

【0111】

本発明の一実施形態に係る発光材料は一重項状態から基底状態への遷移に基づいた発光メカニズムを有する。本発明の一実施形態に係る発光材料は蛍光発光材料である。

30

【0112】

本発明の一実施形態に係る発光材料は高い発光効率を実現することができる。本発明の一実施形態に係る発光材料を有機電界発光素子に使用する場合、高効率及びロールオフ現象最小化を同時に実現することができる。

【0113】

以下では本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子について説明する。以下では先に説明した本発明の一実施形態に係る発光材料との差異点を主に具体的に説明し、先に説明した本発明の一実施形態に係る発光材料に関する説明と y 降伏する説明は省略する。

【0114】

本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子は前述した本発明の一実施形態に係る発光材料を含む。

40

【0115】

図 4 は本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子を概略的に示した断面図である。図 5 は本発明の一実施形態に係る別の有機電界発光素子を概略的に示した断面図である。

【0116】

図 4 及び図 5 を参照すると、本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子 10 は第 1 電極 EL1、正孔輸送領域 HTR、発光層 EML、電子輸送領域 ETR、及び第 2 電極 EL2 を含む。

【0117】

第 1 電極 EL1 は導電性を有する。第 1 電極 EL1 は画素電極又は陽極である。第 1 電

50

極 E L 1 は透過型電極、半透過型電極、又は反射型電極である。第 1 電極 E L 1 が透過型電極である場合、第 1 電極 E L 1 は透明金属酸化物、例えば、ITO (indium tin oxide)、IZO (indium zinc oxide)、ZnO (zinc oxide)、ITZO (indium tin zinc oxide) 等を含むことができる。第 1 電極 E L 1 が半透過型電極又は反射型電極である場合、第 1 電極 E L 1 は Ag、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti 又はこれらの化合物や混合物 (例えば、Ag と Mg の混合物) を含むことができる。第 1 電極 E L 1 は前記物質で形成された反射膜や半透過膜及び ITO、IZO、ZnO、ITZO 等で形成された透明導電膜を含む複数の層構造であってもよい。

10

## 【0118】

正孔輸送領域 HTR は、第 1 電極 E L 1 上に設けられる。正孔輸送領域 HTR は、正孔注入層 HIL、正孔輸送層 HTL、正孔バッファ層、及び電子阻止層の中の少なくとも 1 つを含む。正孔輸送領域 HTR の厚さは、例えば約 50 nm ~ 150 nm である。

## 【0119】

正孔輸送領域 HTR は単一物質からなる単一層、複数の互いに異なる物質からなる単一層又は複数の互いに異なる物質からなる複数の層を有する多層構造を有することができる。

## 【0120】

例えば、正孔輸送領域 HTR は、正孔注入層 HIL、又は正孔輸送層 HTL の単一層の構造を有してもよく、正孔注入物質と正孔輸送物質からなる単一層の構造を有してもよい。また、正孔輸送領域は、複数の互いに異なる物質からなる単一層の構造を有してもよく、或いは第 1 電極 E L 1 から順に積層された正孔注入層 HIL / 正孔輸送層 HTL、正孔注入層 HIL / 正孔輸送層 HTL / 正孔バッファ層、正孔注入層 HIL / 正孔バッファ層、正孔輸送層 HTL / 正孔バッファ層又は正孔注入層 HIL / 正孔輸送層 HTL / 電子阻止層の構造を有してもよいが、これに限定されわけではない。

20

## 【0121】

正孔輸送領域 HTR は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB 法 (Langmuir-Blodgett)、インクジェットプリンティング法、レーザープリンティング法、レーザー熱転写法等のような多様な方法を利用して形成されることができる。

30

## 【0122】

正孔注入層 HIL は、例えば銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、DNTPD (N, N' - diphenyl - N, N' - bis - [4 - (phenyl - m - tolyl - amino) - phenyl] - biphenyl - 4, 4' - diamine)、m - MTDATA (4, 4', 4'' - tris (3 - methylphenylphenylamino) triphenylamine)、TDATA (4, 4', 4'' - Tris (N, N - diphenylamino) triphenylamine)、2 - TNATA (4, 4', 4'' - tris {N, - (2 - naphthyl) - N - phenylamino} - triphenylamine)、PEDOT/PSS (Poly (3, 4 - ethylenedioxythiophene) / Poly (4 - styrenesulfonate))、PANI/DBSA (Polyaniline / Dodecylbenzenesulfonic acid)、PANI/CSA (Polyaniline / Camphor sulfonic acid)、PANI/PSS ((Polyaniline) / Poly (4 - styrenesulfonate))、- NPD (N, N' - di(naphthalene - 1 - yl) - N, N' - diphenyl - benzidine)、トリフェニルアミンを含むポリエーテルケトン (TPAPEK)、4 - Isopropyl - 4' - methyl diphenyliodonium Tetrakis (pentafluorophenyl) borate]、HAT - CN (dipyrazino [2, 3 - f: 2', 3' - h] quinoxal

40

50

ine - 2、3、6、7、10、11 - hexacarbonitrile)等を含んでもよい。

【0123】

正孔輸送層HTLは、例えば、N - フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系誘導体、フルオレン系誘導体、TPD (N、N' - bis (3 - methylphenyl) - N、N' - diphenyl - [1,1 - biphenyl] - 4,4' - diamine)、TCTA (4,4',4'' - tris (N - carbazolylyl) triphenylamine)等のようなトリフェニルアミン系誘導体、-NPD (N、N' - di (naphthalene - 1 - yl) - N、N' - diphenyl - benzidine)、TAPC (4,4' - Cyclohexylidene bis [N、N - bis (4 - methylphenyl) benzenamine])、HMTPD (4,4' - Bis [N、N' - (3 - tolyl) amino] - 3,3' - dimethylbiphenyl)等を含んでもよい。

10

【0124】

正孔輸送領域HTRの厚さは約10nm~約1500nm、例えば約10nm~約100nmである。正孔輸送領域HTRが正孔注入層HIL及び正孔輸送層HTLを全て含む場合、正孔注入層HILの厚さは約10nm~約1000nm、例えば約10nm~約100nmであり、正孔輸送層HTLの厚さは約3nm~約100nmである。正孔輸送領域HTR、正孔注入層HIL、及び正孔輸送層HTLの厚さが前述したような範囲を満たす場合、実質的に駆動電圧が上昇すること無しに十分な正孔輸送特性を得られる。

20

【0125】

正孔輸送領域HTRは先に言及された物質以外に、導電性向上のために電荷生成物質をさらにも含んでもよい。電荷生成物質は正孔輸送領域HTR内に均一に又は不均一に分散されてもよい。電荷生成物質は、例えばp - ドーパントである。p - ドーパントはキノン誘導体、金属酸化物及びシアノ基含有化合物の中でいずれか1つであるが、これに限定されるわけではない。例えば、p - ドーパントの例としては、TCNQ (Tetracyanoquinodimethane)及びF4 - TCNQ (2,3,5,6 - tetrafluoro - tetracyanoquinodimethane)等のようなキノン誘導体、タングステン酸化物及びモリブデン酸化物等のような金属酸化物等を挙げられるが、これに限定されるわけではない。

30

【0126】

前述したように、正孔輸送領域HTRは、正孔注入層HIL、正孔輸送層HTLの以外に、正孔バッファ層及び電子阻止層の中で少なくとも1つをさらにも含むことができる。正孔バッファ層は、発光層EMLから放出される光の波長による共振距離を補償して光の放出効率を増加させることができる。正孔バッファ層に含まれる物質としては正孔輸送領域HTRに含まれることができる物質を使用することができる。電子阻止層は電子輸送領域ETRから正孔輸送領域HTRへの電子注入を防止する役割をする層である。

【0127】

発光層EMLは正孔輸送領域HTR上に設けられる。発光層EMLの厚さは、例えば約10nm~約30nmである。発光層EMLは単一物質からなる単一層、複数の互いに異なる物質からなる単一層又は複数の互いに異なる物質からなる複数の層を有する多層構造を有することができる。

40

【0128】

発光層EMLは前述した本発明の一実施形態に係る第1化合物を含む発光材料を含む。

【0129】

発光層EMLは1種の第1化合物のみからなる発光層であってもよく、2種以上の第1化合物を含む発光層であってもよい。また、発光層EMLは第1化合物及び第2化合物の両方を含む発光材料を含む発光層であってもよい。この場合、発光層EMLに含まれる第2化合物は、1種のみであってもよく、2種以上が含まれてもよい。

【0130】

50

発光層 EML は蛍光発光層である。蛍光発光層とは発光材料が蛍光メカニズムによって発光する層を意味する。

【0131】

発光層 EML は青色発光層である。発光層 EML は最大発光波長が 480 nm 以下である光を発光する。発光層 EML は 430 nm 以上 480 nm 以下の波長領域帯の青色光を発光する。

【0132】

発光層 EML はホスト及びドーパントを含む。再び図 3 を参照すると、発光層 EML は、最低三重項励起エネルギー準位  $E_{T_1}^h$  がドーパントの最低一重項励起エネルギー準位  $E_{S_1}^d$  より高いホストを含むことが望ましい。この場合、ドーパントからホストへの逆エネルギー移動による効率低下を最小化することができる。

10

【0133】

発光層 EML のドーパントは前記第 1 化合物である。

【0134】

発光層 EML のホストは前記第 2 化合物である。但し、これに限定されるわけではなく、発光層 EML は当技術分野に公知された一般的なホスト材料を含むことができる。

【0135】

発光層 EML は例えば約 10 nm ~ 約 100 nm の厚さを有する。

【0136】

再び図 5 及び図 6 を参照すると、電子輸送領域 ETR は発光層 EML 上に設けられる。電子輸送領域 ETR は、電子阻止層、電子輸送層 ETL、及び電子注入層 EIL の中の少なくとも 1 つを含むが、これに限定されるわけではない。

20

【0137】

電子輸送領域 ETR は単一物質からなる単一層、複数の互いに異なる物質からなる単一層、又は複数の互いに異なる物質からなる複数の層を有する多層構造を有することができる。

【0138】

例えば、電子輸送領域 ETR は、電子注入層 EIL 又は電子輸送層 ETL の単一層の構造を有してもよく、電子注入物質と電子輸送物質とを含む単一層の構造を有してもよい。また、電子輸送領域 ETR は、複数の互いに異なる物質を含む単一層の構造を有してもよく、或いは第 1 電極 EL1 から順に積層された電子輸送層 ETL / 電子注入層 EIL、正孔阻止層 / 電子輸送層 ETL / 電子注入層 EIL 構造を有することができるが、これに限定されるわけではない。電子輸送領域 ETR の厚さは、例えば約 100 nm ~ 約 150 nm である。

30

【0139】

電子輸送領域 ETR は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB 法 (Langmuir-Blodgett)、インクジェットプリンティング法、レーザープリンティング法、レーザー熱転写法 (Laser Induced Thermal Imaging、LITI) 等のような多様な方法を利用して形成されることができる。

【0140】

電子輸送領域 ETR が電子輸送層 ETL を含む場合、電子輸送領域 ETR は、Alq3 (Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum)、1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene、2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine、2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene)、TPBi(1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl)、BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)、TAZ(3-(4-

40

50

Biphenyllyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole)、NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole)、tBu-PBD(2-(4-Biphenyllyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)、BALq(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum)、Bebq2(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate)、ADN(9,10-dinaphthalene-2-yl)anthracene)及びこれらの混合物を含むことができるが、これらに限定されるわけではない。電子輸送層ETLの厚さは約10nm~約100nm、例えば約15nm~約50nmである。電子輸送層ETLの厚さが前述したような範囲を満たす場合、実質的に駆動電圧が上昇することなしに十分な電子輸送特性を得ることができる。

10

## 【0141】

電子輸送領域ETRが電子注入層EILを含む場合、電子輸送領域ETRは、LiF、LiQ(Lithium quinolate)、Li<sub>2</sub>O、BaO、NaCl、CsF、Ybのようなランタノイド族金属、又はRbCl、RbIのようなハロゲン化の金属等が使用されることができるが、これに限定されるわけではない。また、電子注入層EILは電子輸送物質と絶縁性の有機金属塩とが混合された物質を含む。有機金属塩は、エネルギーバンドギャップが約4eV以上の物質である。具体的な例として、有機金属塩は、金属アセテート、金属ベンゾエート、金属アセトアセテート、金属アセチルアセトネート、又は金属ステアレートを含む。電子注入層EILの厚さは約0.1nm~約10nm、約0.3nm~約9nmである。電子注入層EILの厚さが前述したような範囲を満たす場合、実質的に駆動電圧が上昇することなしに十分な電子注入特性を得ることができる。

20

## 【0142】

電子輸送領域ETRは、先に言及したように、正孔阻止層を含むことができる。正孔阻止層は、例えばDPEPO(bis{2-[di(phenyl)phosphino]phenyl}ether oxide)、BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)及びBphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)の中の少なくとも1つを含むが、これに限定されるわけではない。

30

## 【0143】

第2電極EL2は電子輸送領域ETR上に設けられる。第2電極EL2は共通電極又は陰極である。第2電極EL2は透過型電極、半透過型電極、又は反射型電極である。第2電極EL2が透過型電極である場合、第2電極EL2は透明金属酸化物、例えば、ITO、IZO、ZnO、ITZO等を含む。

## 【0144】

第2電極EL2が半透過型電極又は反射型電極である場合、第2電極EL2はAg、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti又はこれらを含む化合物や混合物(例えば、AgとMgの混合物)を含むことができる。第2電極EL2は、前記物質で形成された反射膜や半透過膜及びITO、IZO、ZnO、ITZO等で形成された透明導電膜を含む複数の層構造であってもよい。

40

## 【0145】

図示はしないが、第2電極EL2は補助電極と接続されてもよい。第2電極EL2が補助電極と接続される場合、第2電極EL2の抵抗を減少させることができる。

## 【0146】

有機電界発光素子10において、第1電極EL1と第2電極EL2とに各々電圧が印加されることによって、第1電極EL1から注入された正孔(hole)は、正孔輸送領域HTRを経て発光層EMLに移動し、第2電極EL2から注入された電子は、電子輸送領域ETRを経て発光層EMLに移動する。電子と正孔とは発光層EMLで再結合して励起

50

子 ( e x c i t o n ) を生成し、励起子が励起状態から基底状態に落ちる際に、発光する。

【 0 1 4 7 】

有機電界発光素子 1 0 が前面発光型である場合、第 1 電極 E L 1 は反射型電極であり、第 2 電極 E L 2 は透過型電極又は半透過型電極である。有機発光素子 1 0 が背面発光型である場合、第 1 電極 E L 1 は透過型電極又は半透過型電極であり、第 2 電極 E L 2 は反射型電極である。

【 0 1 4 8 】

本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子は蛍光発光層を含みながら、最大外部量子収率が 5 % 以上である。

10

【 0 1 4 9 】

本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子は、本発明の一実施形態に係る発光材料を含むことによって高効率及びロールオフ現象低下を同時に実現することができる。本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子は、本発明の一実施形態に係る発光材料を含むことによって、蛍光発光の限界として看做された最大外部量子収率 5 % を超えることができ、発光材料が発光のために必要とする熱エネルギーがゼロであるか、或いは極めて小さくロールオフ現象の発生の可能性も低下させることができる。

【 0 1 5 0 】

以下、具体的な実施例及び比較例を通じて本発明をより具体的に説明する。下記の実施例は本発明の理解を助けるための例示に過ぎなく、本発明の範囲がこれに限定されるわけではない。

20

【 0 1 5 1 】

( 合成例 )

本発明の一実施形態に係る発光材料に含まれる第 1 化合物は、例えば下記のように合成することができる。但し、合成方法がこれに限定されるわけではない。

【 0 1 5 2 】

1 . 化合物 1 - 1 の合成

8 . 1 3 g の ( 4 - ( C a r b a z o l - 9 - y l ) b e n z a l d e h y d e ) 、 5 . 6 7 g の p - X y l y l e n e d i p h o s p h o n i c A c i d T e t r a e t h y l E s t e r を T H F 溶媒 2 5 0 m l に溶解させ、 0 . 0 5 M に調整した t e r t - p o t a s s i u m b u t o x i d e の T H F 溶液を攪拌しながら、室温で 6 時間かけて滴下した。生成された沈殿物を濾過し、水 1 0 0 m l 、エタノール 3 0 0 m l の順に洗い、黄色化合物を 7 . 7 5 g ( 収率 8 4 % ) を得た。生成された黄色化合物の F A B - M S 分析結果は下記の通りである。

30

【 0 1 5 3 】

M / z 6 1 2 ( M + ) 、 6 1 3 ( M H + )

分析結果を通じて、黄色化合物が化合物 1 - 1 であることを確認した。

【 0 1 5 4 】

2 . 化合物 1 - 4 の合成

化合物 1 - 1 の合成方法における ( 4 - ( C a r b a z o l - 9 - y l ) b e n z a l d e h y d e ) の代わりに 8 . 6 9 g の 4 - ( 3 - F l u o r o c a r b a z o l - 9 - y l ) b e n z a l d e h y d e を使用したことを除いて化合物 1 - 1 の合成方法と同一の方法で合成して、黄色化合物 7 . 7 0 g ( 収率 8 0 % ) を得た。生成された黄色化合物の F A B - M S 分析結果は下記の通りである。

40

【 0 1 5 5 】

M / z 6 4 8 ( M + ) 、 6 4 9 ( M H + )

分析結果を通じて、黄色化合物が化合物 1 - 4 であることを確認した。

【 0 1 5 6 】

3 . 化合物 1 - 1 4 の合成

アルゴン ( A r ) 雰囲気下で、 3 . 0 g の 9 H - c a r b a z o l e 3 . 2 7 g 、 4

50



【表 1】

化合物	S1 Energy (eV)	Tn Energy (eV)	非対角振電相互作用定数 Vn (a. u.)	最大外部 量子収率 (%)
1-1	2.79	T4:2.88	$2 \times 10^{-5}$	6.3
1-4	2.78	T4:2.88	$2 \times 10^{-5}$	6.3
1-14	3.08	T3:2.88	$4 \times 10^{-5}$	5.5
C1	3.25	T3:3.39	$4 \times 10^{-4}$	2.5
C2	2.91	T3:3.08	$2 \times 10^{-4}$	4.3

10

## 【0161】

計算方法は Gaussian 09 を使用し、励起エネルギー準位の計算は B3LYP / 6-31G(d)、非対角振電相互作用定数 Vn は Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 14244-14256 (2014) (Sato et al.) に記載された方法にしたがった。

## 【0162】

Tn Energy は “Energy level of Triplet state which enhance fluorescence” を意味し、Vn は “off-diagonal vibronic coupling constant of Triplet state which enhance fluorescence” を意味する。

20

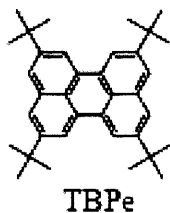
## 【0163】

(実験例 2)

化合物 1-1、1-4、及び 1-14 を発光層のドーパント材料として使用して実施例 1~3 の有機電界発光素子を製作した。実施例 1 でホスト材料のみが異なるようにして比較例 1 の有機電界発光素子を製作した。下記の化合物 TPBe、前述の比較例化合物 C-1 及び C-2 を使用して比較例 2~4 の有機電界発光素子を製作した。

30

## 【化 23】



40

## 【0164】

実施例 1~3 及び比較例 1~4 の有機電界発光素子は次のように製作した。

## 【0165】

ITO で厚さ 150 nm の第 1 電極を形成し、dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile (HAT-CN) を用いて厚さ 10 nm の正孔注入層を形成し、NPD を用いて厚さ 80 nm の正孔輸送層を形成し、mCP を用いて厚さ 5 nm の電子阻止層を形成し、ドーパントを x% ドーピングした以下の表 2 に記載した化合物をホスト材料として用いて厚さ 20 nm の発光層を形成し、(bis{2-[di(phenyl)phosphino]phenyl} ether oxide (DPEPO) を用いて厚

50

さ10nmの正孔阻止層を形成し、1、3、5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene(TPBi)を用いて厚さ30nmの電子輸送層を形成し、Lithium fluoride(LiF)を用いて厚さ0.5nmの電子注入層を形成し、Alを用いて厚さ100nmの第2電極を形成した。各層及び第2電極は全て真空蒸着法で形成した。また、製作した有機EL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使用した。

【0166】

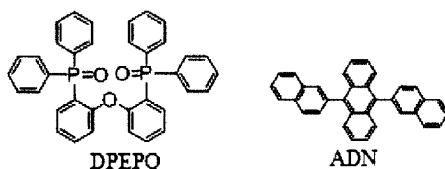
【表2】

素子作成例	Host	ホスト(x%)	駆動電圧 (V、10mA/ cm <sup>2</sup> )	最大外部量子 効率(%)
実施例1	DPEPO	化合物1-1(25%)	6.3	6.3
実施例2	DPEPO	化合物1-4(24%)	6.0	6.3
実施例3	DPEPO	化合物1-14(25%)	6.2	5.5
比較例1	ADN	化合物1-1(6%)	4	3.2
比較例2	DPEPO	TBPe(25%)	9	0.4
比較例3	DPEPO	C1(12%)	8.2	2.5
比較例4	DPEPO	C2(6%)	7.3	4.3

10

20

【化24】



30

【0167】

ホストの最低三重項励起状態エネルギーT1は低温での燐光発光スペクトルの測定、ドーパントの最低一重項励起状態エネルギーS1は室温での蛍光発光スペクトルの測定で求めた。各Energyの値はDPEPO(T1:3.6eV)、ADN(T1:2.6eV)、TBPe(S1:2.83eV)であった。

40

【0168】

表2を参照すれば、実施例1~3は最大外部量子効率が5%を超えることが分かった。これはn番目の三重項励起状態と最低三重項励起状態との間の非対角振電相互作用定数(Vn)が小さいことによって、n番目の三重項励起状態で熱失活が発生し難くなり、n番目の三重項励起状態から隣接する一重項励起状態(ex:最低一重項励起状態)への逆項間交差で発光しているためである。

【0169】

実施例1及び比較例1を比較すれば、ホストの最低三重項励起エネルギー準位がドーパントの最低一重項励起エネルギー準位より高いことが好ましいことが分かった。具体的に

50

、比較例 1 では化合物 1 - 1 の最低一重項励起エネルギー準位である 3 . 0 e V より最低三重項励起エネルギー準位が低い ( 2 . 6 e V ) ホストを使用し、最大外部量子効率が実施例 1 に比べて顕著に低くなることが分かった。

【 0 1 7 0 】

実施例 1 ~ 3 では遅延発光が観測されないので、本発明の一実施形態による発光材料は熱活性化遅延蛍光発光材料でないことが分かった。また、実施例 1 ~ 3 では transient ( 過度 ) 有機電界発光素子実験で遅延発光が観測されないため、本発明の一実施形態に係る発光材料を含む有機電界発光素子は TTA ( Triplet - triplet annihilation ) 発光材料でもないことが分かった。

【 0 1 7 1 】

本発明の一実施形態に係る発光材料を含む有機電界発光素子は最大外部量子効率が 5 % を超える蛍光発光素子を実現でき、同時にロールオフ現象を最小化することができる。

【 0 1 7 2 】

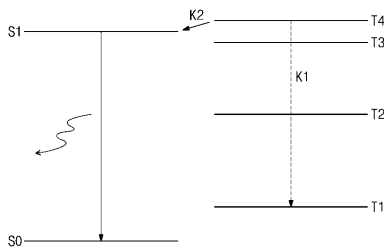
以上、添付された図面を参照して本発明の実施形態を説明したが、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者は本発明がその技術的思想や必須的な特徴を変えることなく、他の具体的な形態に実施できることは理解するべきである。したがって、以上で記述した実施形態はすべての面で例示的なものであり、限定的なものではない。

【 符号の説明 】

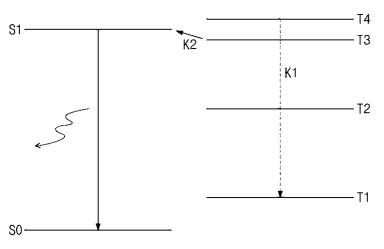
【 0 1 7 3 】

- 1 0 有機電界発光素子
- EL 1 第 1 電極
- HTR 正孔輸送領域
- EML 発光層
- ETR 電子輸送領域
- EL 2 第 2 電極

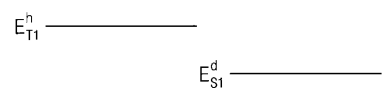
【 図 1 】



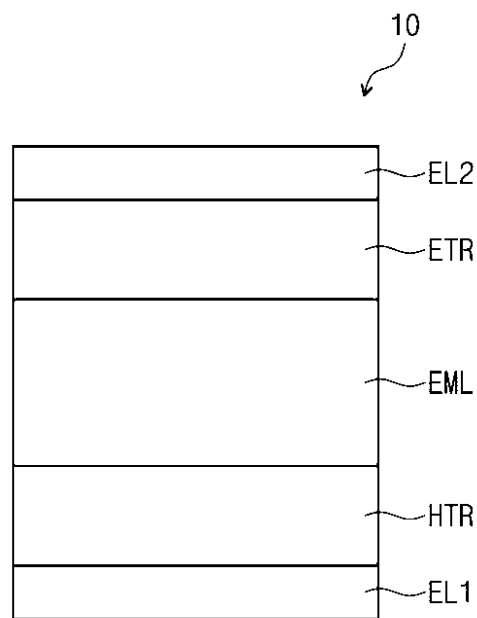
【 図 2 】



【 図 3 】



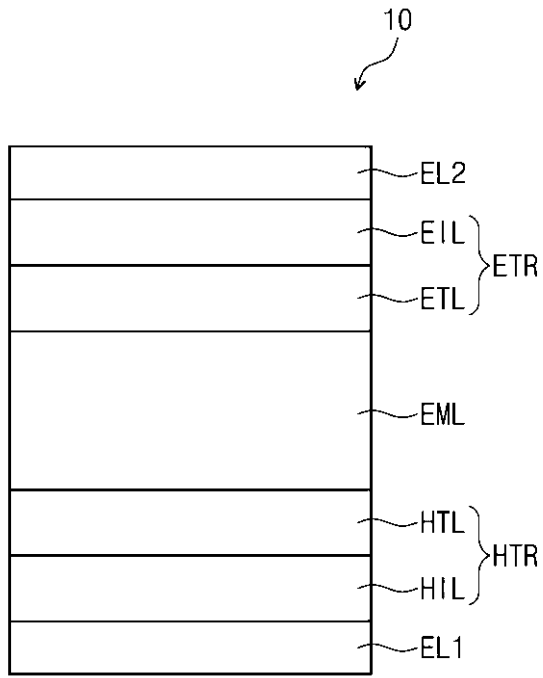
【 図 4 】



10

20

【 図 5 】



专利名称(译)	发光材料和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2018177911A</a>	公开(公告)日	2018-11-15
申请号	JP2017077169	申请日	2017-04-07
[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		
[标]发明人	渊脇純太 佐藤徹		
发明人	渊脇 純太 佐藤 徹		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D209/86 C07D209/88 C07D221/08 C07F7/0814 C07F7/0816 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 H01L51/005 H01L51/0054 H01L51/0094 H01L51/5004 H01L51/5012 H01L51/5028 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5206 H01L51/5221 H01L2251/552		
FI分类号	C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF00 3K107/FF13 3K107/FF20		
优先权	1020170044684 2017-04-06 KR		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够同时实现高效率 and 降低滚降的有机电致发光器件。[解决方案] 发光材料技术领域本发明涉及一种发光材料，其包含满足下式1的第一化合物。 本发明还涉及包括发光材料的有机电致发光器件。  $K2 \geq 0.1 K1$  (式1) 在上式1中，K1是由于从预定的第三个三重态激发态到包括最低的三重态激发态的较低的重态激发态的内部转换而引起的非辐射跃迁速率的总和，并且K2是预定的第n态。是从三重态激发态到与第n个三重态激发态相邻的单重态激发态的逆系统间交叉跃迁速率，n是2或更大的整数。[选型图]图1

