

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-40824

(P2016-40824A)

(43) 公開日 平成28年3月24日(2016.3.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	D	3K107
C07C 211/61	(2006.01)	H05B	33/14	A	4C037
C09K 11/06	(2006.01)	C07C	211/61		4H006
C07D 307/91	(2006.01)	C09K	11/06	690	
		C07D	307/91		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2015-156701 (P2015-156701)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成27年8月7日 (2015.8.7)		三星ディスプレイ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-163347 (P2014-163347)		S a m s u n g D i s p l a y C o .
(32) 優先日	平成26年8月11日 (2014.8.11)		, L t d .
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1
		(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	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
		(72) 発明者	坂本 直也
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式
			会社サムスン日本研究所内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 CC03 CC21 DD71 DD78
			4C037 SA05
			4H006 AA03 AB92

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、2つのフェナントリル基と、2つのベンゼン環がヘテロ5員環に縮合した置換基からなる3級モノアミンの化合物を含む。

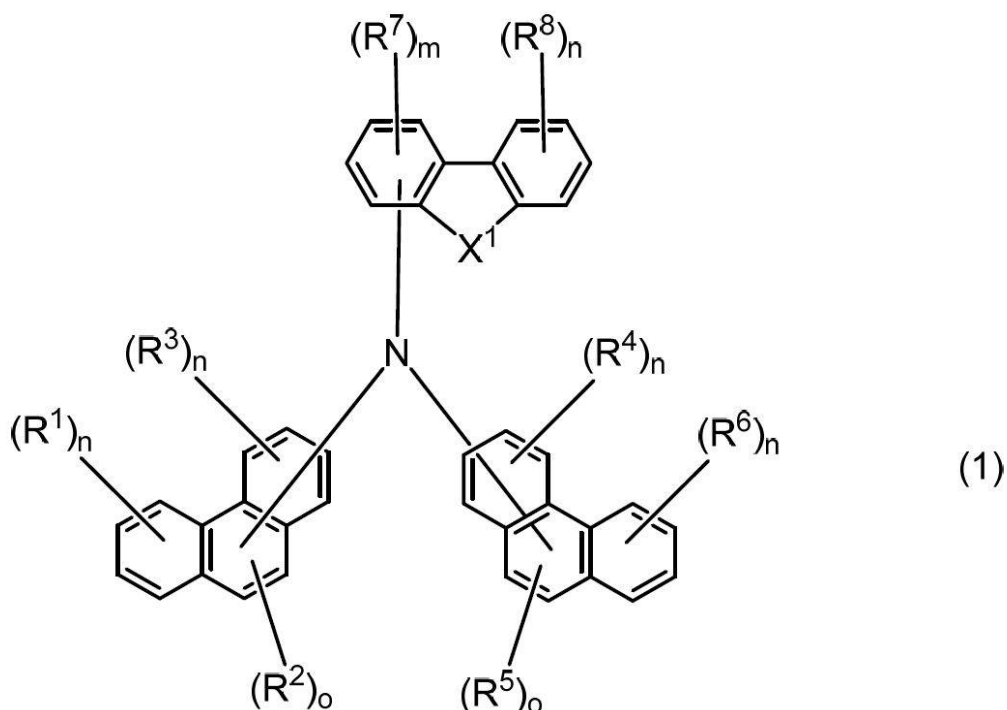
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式（１）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料。

【化 1】



10

20

[前記一般式（１）中、 X^1 はO、S、 $R^9 - C - R^{10}$ 又は $N - R^{11}$ から選択されるいずれか一つであり、 $R^1 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基、環形成炭素数6以上30以下のアリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、トリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、ジアルキルアリールシリル基又は環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 n は0以上4以下の整数である。]

30

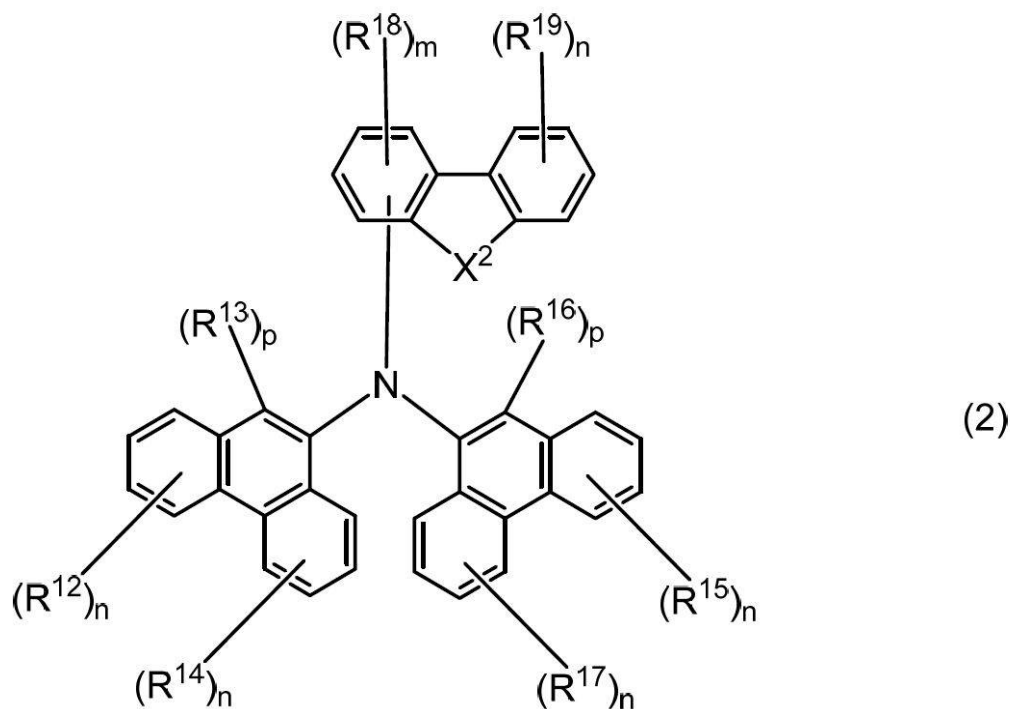
【請求項 2】

前記一般式（１）において、フェナントリル基は9位又は10位以外の位置で窒素元素に結合していることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料。

【請求項 3】

以下の一般式（２）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料。

【化 2】



10

20

〔前記一般式(2)中、 X^2 はO又はSであり、 $R^{12} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基、環形成炭素数6以上30以下のアリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、トリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、ジアルキルアリールシリル基又は環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 n は0以上4以下、 m は0以上3以下、 p は0又は1の整数である。〕

【請求項 4】

前記請求項1乃至請求項3の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を、発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 5】

前記請求項1乃至請求項3の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を、発光層と陽極との間に配置され、且つ発光層に隣接した層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。特に、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用の正孔輸送材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

50

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。

【 0 0 0 3 】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL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エレクトロルミネッセンス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。有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、有機エレクトロルミネッセンス素子は、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。

10

【 0 0 0 4 】

有機エレクトロルミネッセンス素子を表示装置に応用するにあたり、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化が求められており、有機エレクトロルミネッセンス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。

【 0 0 0 5 】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、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、例えば、特許文献 1 ～ 3 に開示されているようなアミン系化合物が提案されている。しかしながら、芳香族アミン系化合物等は電子耐性が低いことから、これらの材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子も十分な発光寿命を有しているとは言い難い。また、従来の正孔輸送材料は、発光層で消費されずに陽極側の層に到達した電子の伝達を阻害する性質が不足していたため、該電子による陽極側に存在する層の材料の劣化が、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率及び寿命の低下の一因となっていた。そのため、現在では一層、高効率で、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス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、有機エレクトロルミネッセンス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。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

30

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 2 - 1 7 8 6 6 6 号 公 報

【 特許文献 2 】 特許第 4 0 9 0 8 7 4 号

【 特許文献 3 】 韓国特許第 8 2 0 8 3 0 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

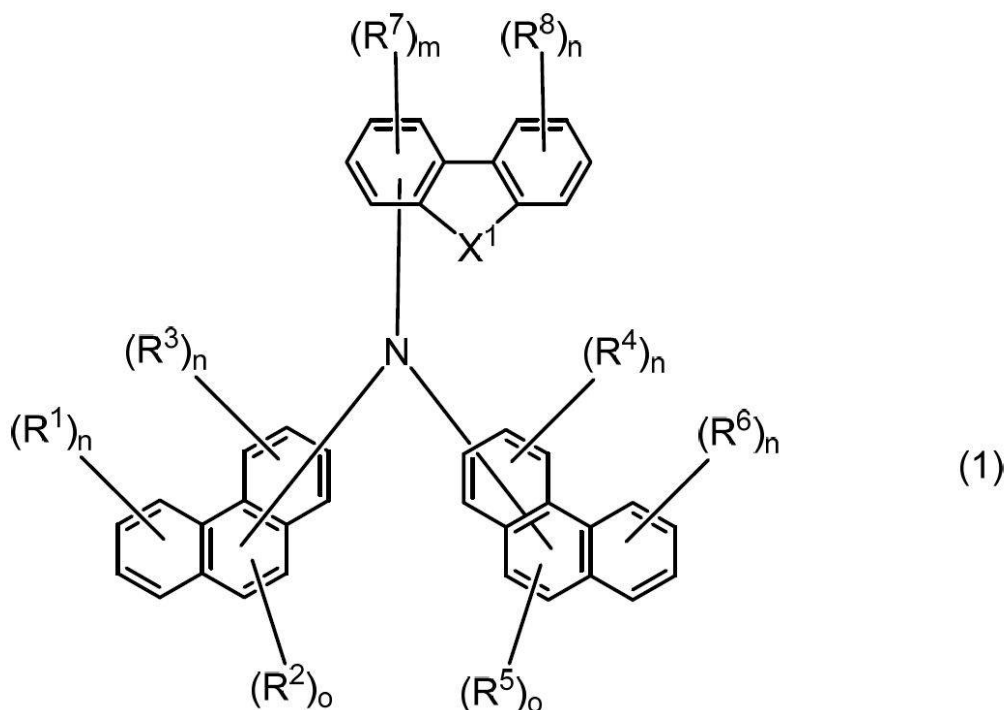
40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の一実施形態によると、下記一般式（ 1 ）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料が提供される。

【化 1】



10

20

一般式 (1) 中、 X^1 は O、S、 $R^9 - C - R^{10}$ 又は $N - R^{11}$ から選択されるいずれか一つであり、 $R^1 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立的に炭素数 10 以下のアルキル基、環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、トリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、ジアルキルアリールシリル基又は環形成炭素数 2 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、 n は 0 以上 4 以下、 m は 0 以上 3 以下、 o は 0 以上 2 以下の整数である。

【0009】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、アミンに 2 つのフェナントレン部位を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性が向上し、且つ電子の伝達を阻害することが可能になり、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

30

【0010】

本発明の一実施形態によると、一般式 (1) において、フェナントリル基は、9 位又は 10 位以外の位置で窒素元素に結合していてもよい。

【0011】

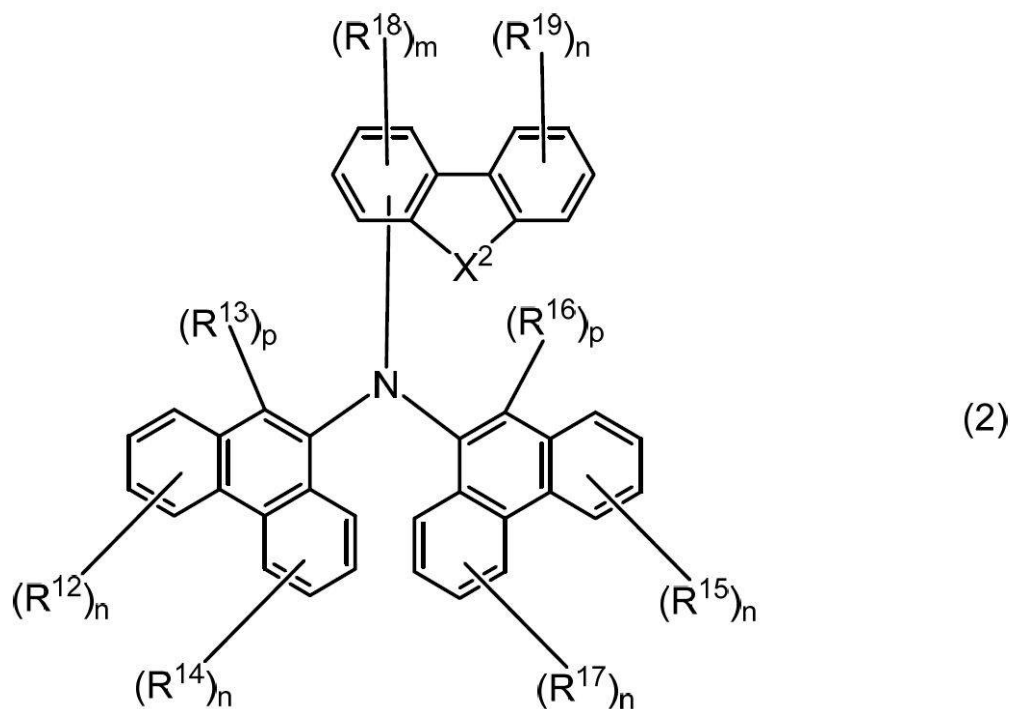
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、アミンに 2 つのフェナントレン部位を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性が向上し、且つ電子の伝達を阻害することが可能になり、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

40

【0012】

また、本発明の一実施形態によると、下記一般式 (2) で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料が提供される。

【化 2】



10

20

一般式(2)中、 X^2 はO又はSであり、 $R^{12} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基、環形成炭素数6以上30以下のアリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、トリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、ジアリールシリル基又は環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 n は0以上4以下、 m は0以上3以下、 p は0又は1の整数である。

【0013】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、アミンに2つのフェナントレン部位を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性が向上し、且つ電子の伝達を阻害することが可能になり、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

30

【0014】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0015】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、アミンに2つのフェナントレン部位が導入された有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一つに含むことにより、正孔輸送性及び電子耐性が向上し、且つ電子の伝達を阻害することが可能になり、高効率、長寿命を実現することができる。

40

【0016】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を、発光層と陽極との間に配置され且つ発光層に隣接した層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0017】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、アミンに2つのフェナントレン部位が導入された有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を、発光層と陽極との間に配置され、且つ発光層に隣接した層に含むことにより、陽極側に存在

50

する層への電子の拡散を効果的に阻害することが可能になり、高効率、長寿命を実現することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100を示す概略図である。

10

【図2】本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子200を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者は、モノアミンに2つのフェナントレン部位を導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることにより、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を実現可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0021】

以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

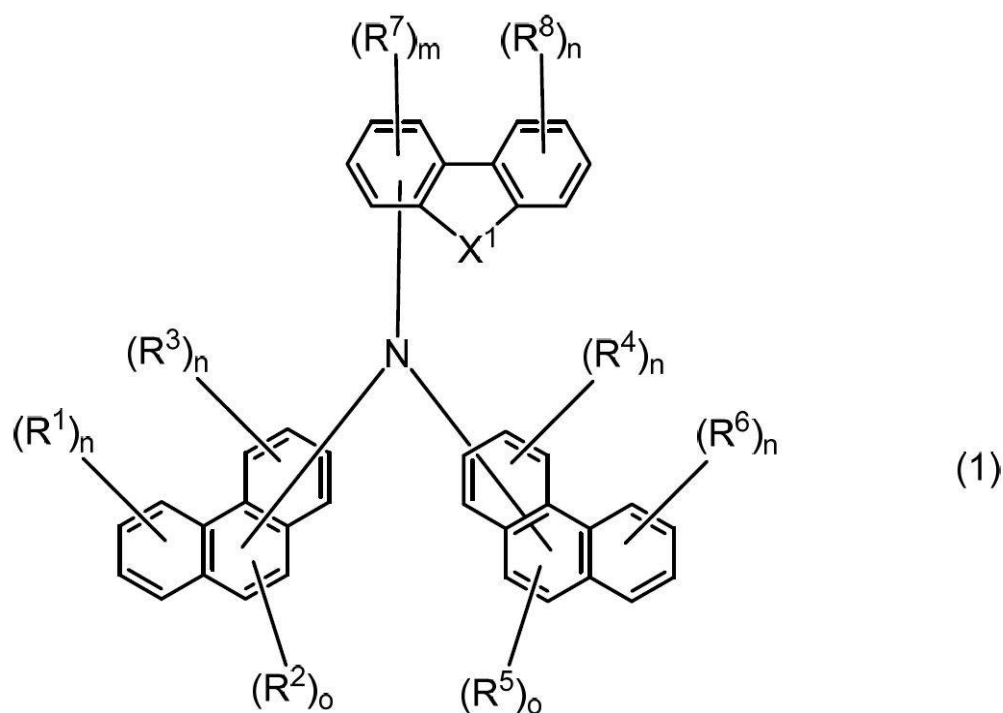
20

【0022】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、以下の一般式(1)で表される、アミンの窒素原子(N)に2つのフェナントリル基が結合されたモノアミン化合物である。

30

【化3】



40

50

【 0 0 2 3 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料において、一般式(1)中、 X^1 はO、S、 R^9-C-R^{10} 又は $N-R^{11}$ から選択されるいずれか一つであり、 $R^1 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立的に炭素数10以下のアルキル基、環形成炭素数6以上30以下のアリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、トリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、ジアリールシリル基又は環形成炭素数2以上30以下のヘテロアリール基であり、 n は0以上4以下、 m は0以上3以下、 o は0以上2以下の整数である。

【 0 0 2 4 】

$R^1 \sim R^{11}$ として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシ- t -ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロ- t -ブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエチル基、1,3-ジブロモイソプロピル基、2,3-ジブロモ- t -ブチル基、1,2,3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジヨードエチル基、1,3-ジヨードイソプロピル基、2,3-ジヨード- t -ブチル基、1,2,3-トリヨードプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノ- t -ブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトロ- t -ブチル基、1,2,3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ピフェニルイル基、3-ピフェニルイル基、4-ピフェニルイル基、 p -ターフェニル-4-イル基、 p -ターフェニル-3-イル基、 p -ターフェニル-2-イル基、 m -ターフェニル-4-イル基、 m -ターフェニル-3-イル基、 m -ターフェニル-2-イル基、 o -トリル基、 m -トリル基、 p -トリル基、 p - t -ブチルフェニル基、 p -(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルピフェニルイル基、4''- t -ブチル- p -ターフェニル-4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベン

10

20

30

40

50

ゾフラニル基、キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キ
 ノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、3 - イソキノリル基
 、4 - イソキノリル基、5 - イソキノリル基、6 - イソキノリル基、7 - イソキノリル基
 、8 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、5 - キノキサリニル基、6 - キノキサリ
 ニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾ
 リル基、9 - カルバゾリル基、1 - ジベンゾフラニル基、2 - ジベンゾフラニル機、3 -
 ジベンゾフラニル基、4 - ジベンゾフラニル基、1 - ジベンゾチアゾリル基、2 - ジベン
 ゾチアゾリル基、3 - ジベンゾチアゾリル基、4 - ジベンゾチアゾリル基、1 - フェナン
 スリジニル基、2 - フェナンスリジニル基、3 - フェナンスリジニル基、4 - フェナンス
 リジニル基、6 - フェナンスリジニル基、7 - フェナンスリジニル基、8 - フェナンスリ
 ジニル基、9 - フェナンスリジニル基、10 - フェナンスリジニル基、1 - アクリジニル
 基、2 - アクリジニル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル
 基、1, 7 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、
 1, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1,
 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 7 -
 フェナンスロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 8 - フ
 ェナンスロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナ
 ンスロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナンス
 ロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナンスロリ
 ン - 9 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン
 - 2 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 4
 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 6 - イ
 ル基、1, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基
 、1, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 2 - イル基
 、1, 10 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基
 、1, 10 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、
 2, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2,
 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 9 -
 フェナンスロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェ
 ナンスロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナ
 ンスロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナンス
 ロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナンスロリ
 ン - 7 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン -
 10 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 3
 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 5 - イ
 ル基、2, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基
 、2, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、
 1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジ
 ニル基、3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基
 、1 - フェノキサジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フ
 ェノキサジニル基、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル
 基、5 - オキサゾリル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラ
 ザニル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メ
 チルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5
 - イル基、3 - メチルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メ
 チルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール
 - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 -
 インドリル基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メ
 チル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル 1 - インドリル基、4 - t - ブチル 1 - インド
 リル基、2 - t - ブチル 3 - インドリル基、4 - t - ブチル 3 - インドリル基等が挙げら

10

20

30

40

50

れるが、これらの置換基に限定されるわけではない。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料において、一般式（１）における隣接した複数の $R^1 \sim R^{11}$ は結合し、飽和もしくは不飽和の５～７員環を形成してもよい。

【 0 0 2 6 】

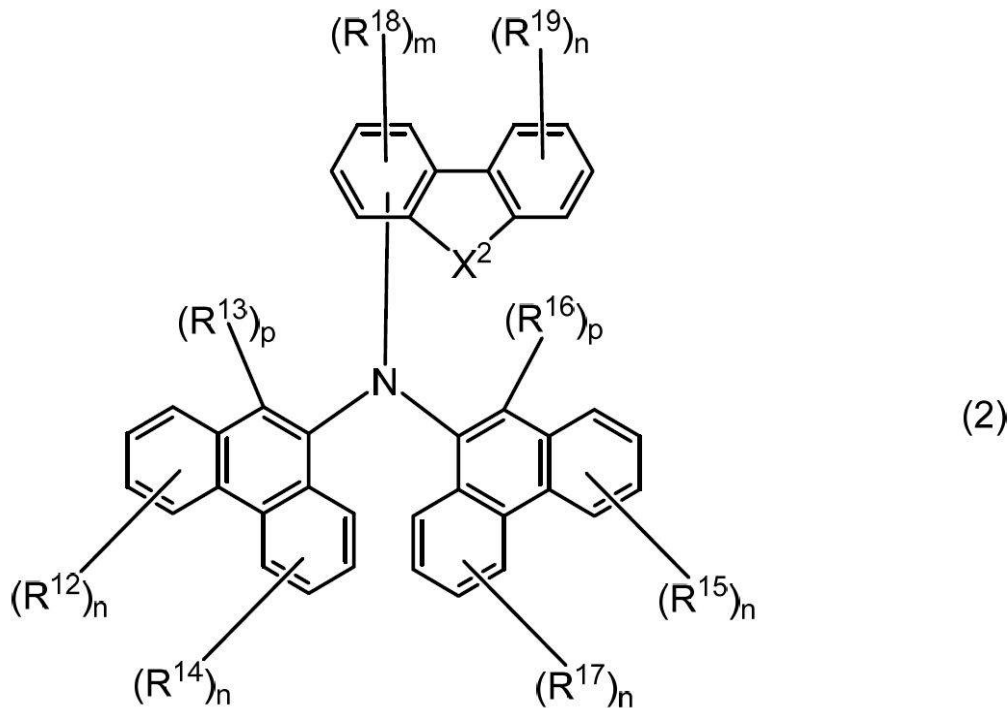
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、一般式（１）において、２つのフェナントリル基がそれぞれ９位又は１０位でアミンの窒素原子（N）に結合されていてよい。

【 0 0 2 7 】

即ち、上述の一般式（１）において、２つのフェナントリル基がそれぞれ９位又は１０位でアミンの窒素原子（N）に結合されている場合、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、以下の一般式（２）で表される。

【 0 0 2 8 】

【 化 ４ 】



【 0 0 2 9 】

一般式（２）中、 X^2 はO又はSであり、 $R^{12} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立的に炭素数１０以下のアルキル基、環形成炭素数６以上３０以下のアリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、トリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、ジアルキルアリールシリル基又は環形成炭素数２以上３０以下のヘテロアリール基であり、 n は０以上４以下、 m は０以上３以下、 p は０又は１の整数である。

【 0 0 3 0 】

$R^{12} \sim R^{19}$ としては、上述した一般式（１）における $R^1 \sim R^{11}$ と同じ官能基が挙げられる。また、一般式（１）における隣接した複数の $R^{12} \sim R^{19}$ は結合し、飽和もしくは不飽和の５～７員環を形成してもよい。

【 0 0 3 1 】

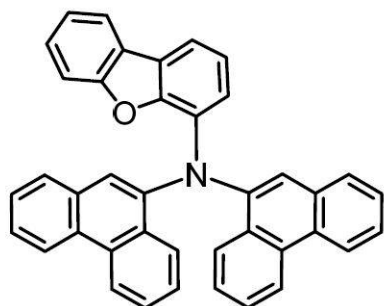
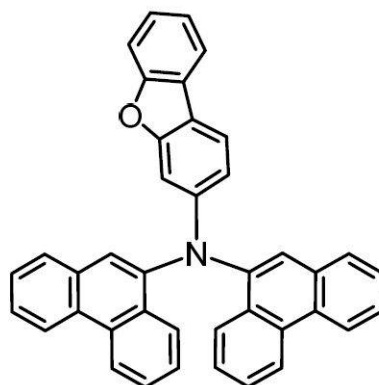
また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、一般式（１）において、２つのフェナントリル基がそれぞれ９位又は１０位以外の位置でアミンの窒素原子（N）に結合されていてよい。或は、一般式（１）において、２つのフェナ

トリル基のうちの一方が 9 位又は 10 位でアミンの窒素原子 (N) に結合し、他方が 9 位又は 10 位以外の位置で該窒素原子 (N) に結合されていてもよい。即ち、2 つのフェナントリル基がアミンの窒素原子 (N) に非対称に結合されていてもよい。

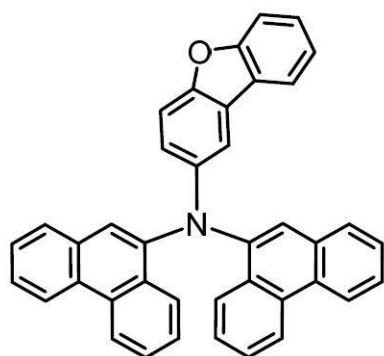
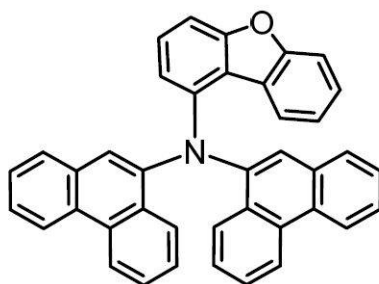
【0032】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

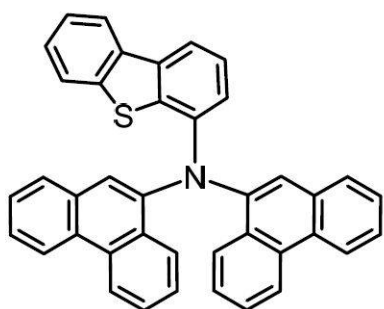
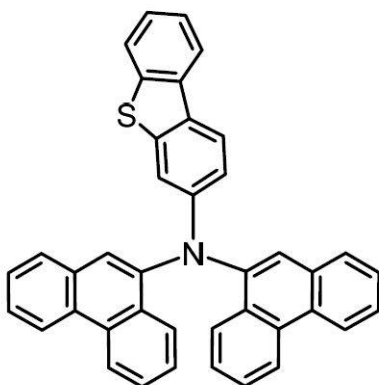
【化 5】

**1****2**

10

**3****4**

20

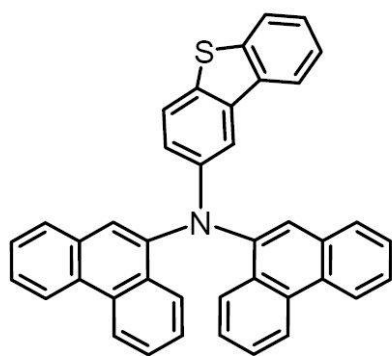
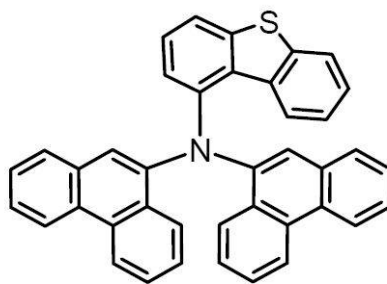
**5****6**

30

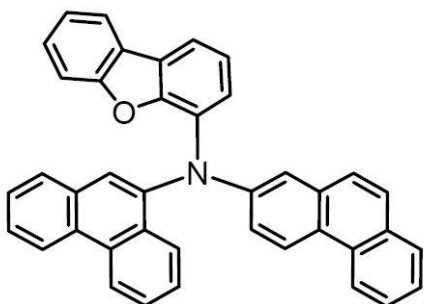
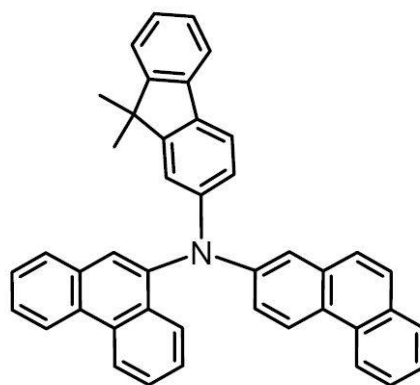
40

【 0 0 3 3 】

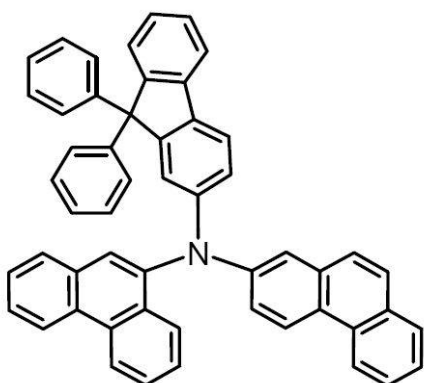
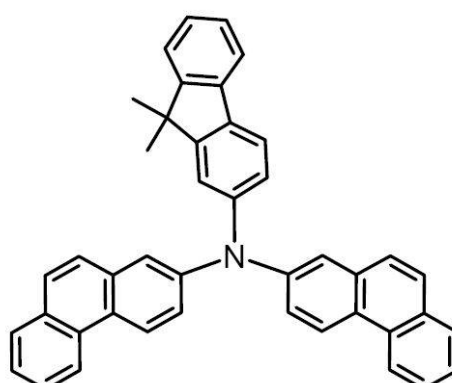
【化 6】

**7****8**

10

**9****10**

20

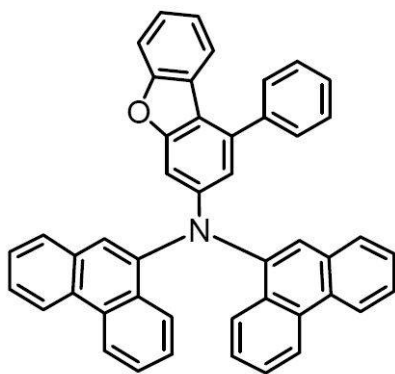
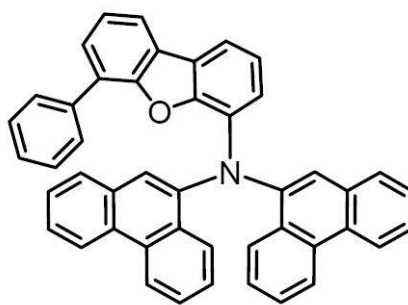
**11****12**

30

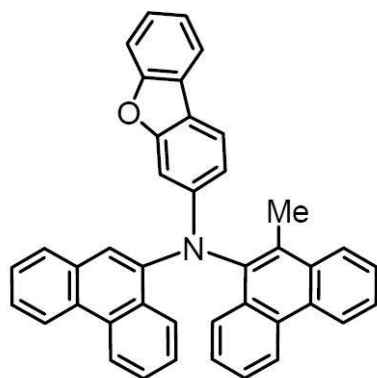
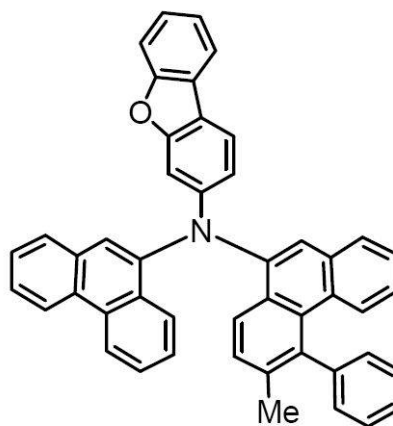
40

【 0 0 3 4 】

【化 7】

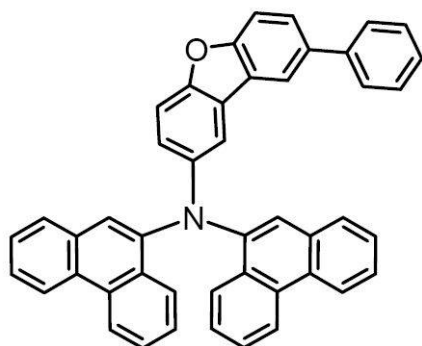
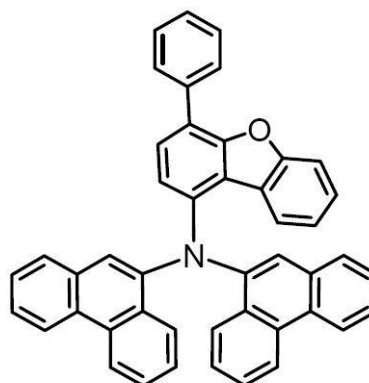
**13****14**

10

**15****16**

20

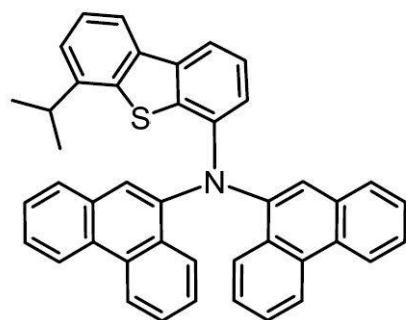
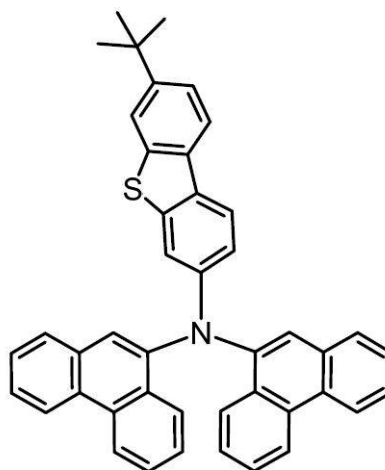
30

**17****18**

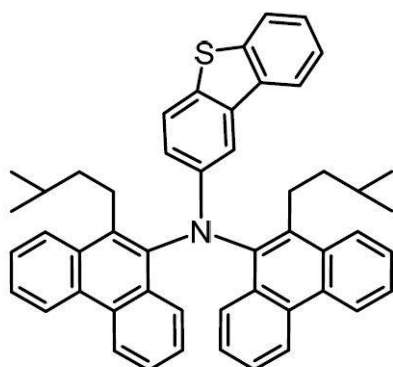
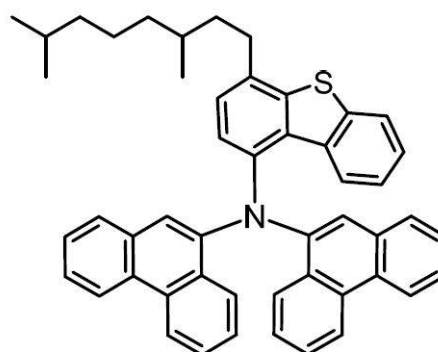
40

【 0 0 3 5 】

【化 8】

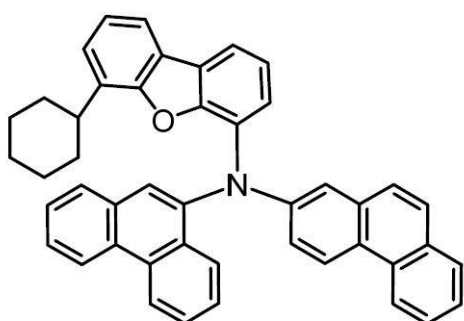
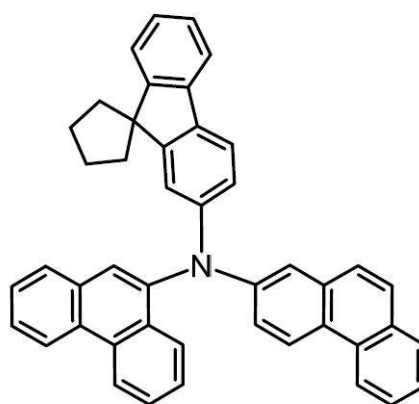
**19****20**

10

**21****22**

20

30

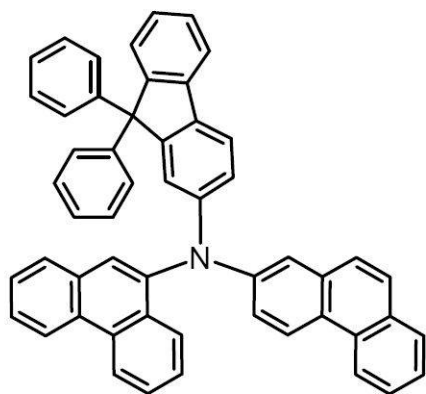
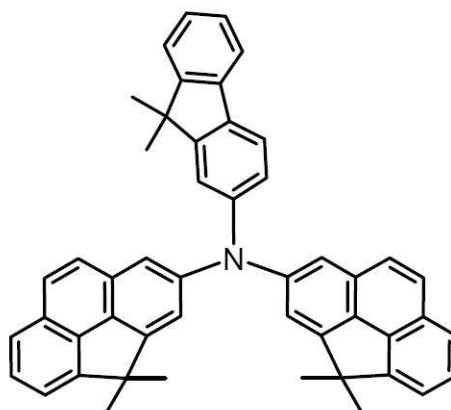
**23****24**

40

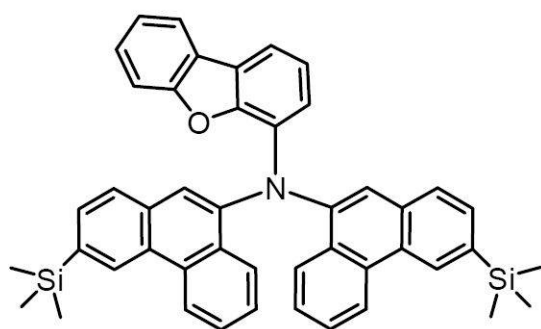
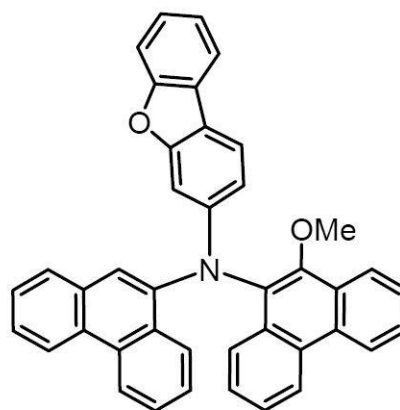
【 0 0 3 6 】

50

【化 9】

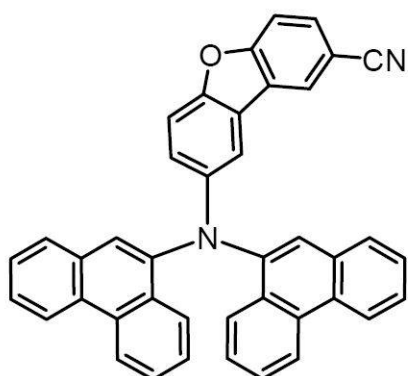
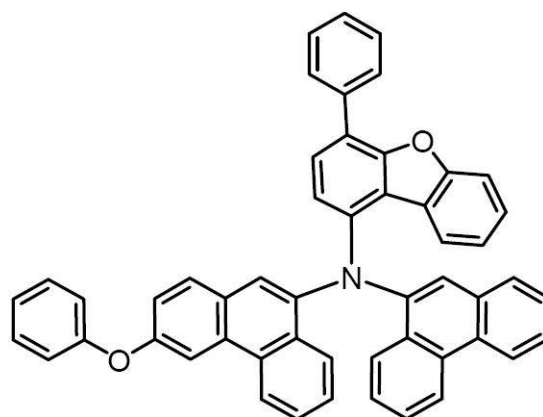
**25****26**

10

**27****28**

20

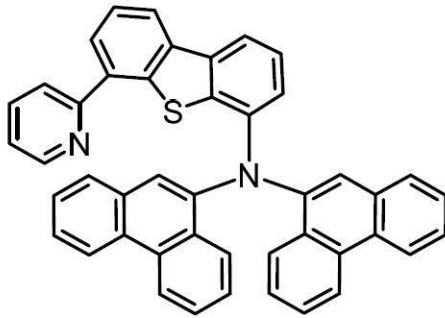
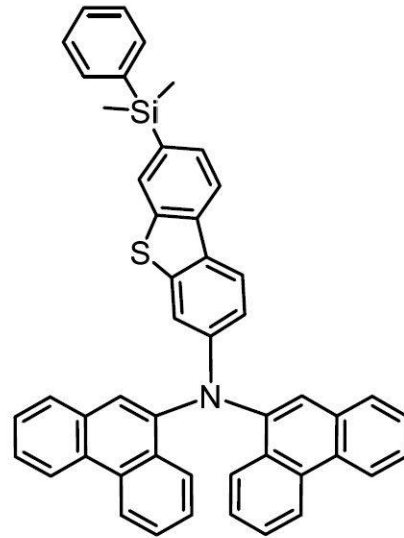
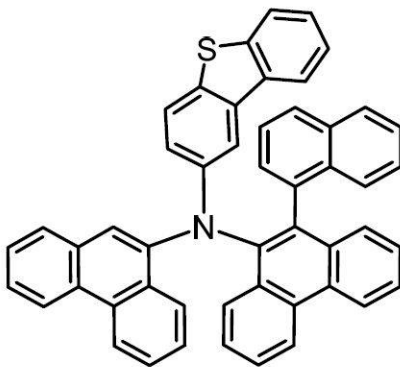
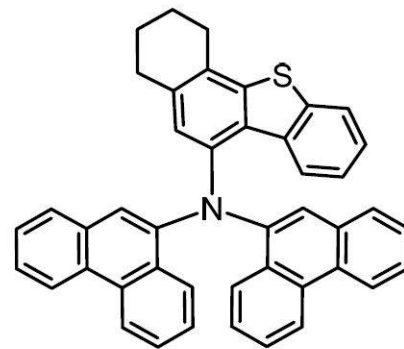
30

**29****30**

40

【 0 0 3 7 】

【化 1 0】

**31****32****33****34**

【0038】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、モノアミンに2つのフェナントレン部位を導入することにより、正孔輸送性及び電子耐性が向上する。したがって、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を陽極と発光層との間に存在する層の材料として用いることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化、及び長寿命化を達成することができる。

【0039】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、モノアミンに2つのフェナントレン部位を導入することにより、電子の伝達を阻害することが可能になる。発光層で消費されずに陽極側の層に到達した電子の伝達を阻害することができるため、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を陽極と発光層との間に存在する層の材料として用いることにより、陽極側の層の電子による劣化が抑制され、有機エレクトロルミネッセンスの長寿命化に寄与することができる。

【0040】

10

20

30

40

50

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間に存在する層のうち、少なくとも一層の材料として用いることができる。特に、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、正孔輸送層の材料として用いることが好ましい。正孔輸送層が多層構造である場合、該多層構造において、発光層に近接する層の材料に用いることが好ましく、該発光層に隣接する層の材料に用いることが特に好ましい。陽極と発光層との間に存在する層のうち、発光層に近接又は隣接する層の材料に本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を用いることにより、発光層で消費されなかった電子が陽極側に位置する層に拡散することを効果的に抑制することができるため、電子による陽極側に位置する層の劣化を低減することができ、有機エレクトロルミネッセンスのさらなる長寿命化に寄与することができる。

10

【0041】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100を示す概略図である。有機エレクトロルミネッセンス素子100は、例えば、基板102、陽極104、正孔注入層106、正孔輸送層108、発光層110、電子輸送層112、電子注入層114及び陰極116を備える。一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜の少なくとも一層に用いることができる。

20

【0042】

ここでは一例として、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。基板102は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から成る半導体基板樹脂等のフレキシブルな基板であってもよい。陽極(Anode)104は、基板102上に配置され、酸化インジウムスズ(ITO)やインジウム亜鉛酸化物(IZO)等を用いて形成することができる。正孔注入層(HIL)106は、陽極104上に配置され、例えば、4,4',4"-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino)triphenylamine(1-TNATA)、または4,4',4"-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine(2-TNATA)、4,4-Bis(N,N-di(3-tolyl)amino)-3,3-dimethylbiphenyl(HMTPD)等を含んでもよい。正孔輸送層(HTL)108は、正孔注入層106上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を用いて形成される。発光層(EL)110は、正孔輸送層108上に配置され、例えば、9,10-Di(2-naphthyl)anthracene(ADN)を含むホスト材料にTetra-t-butylperylene(TBP)をドーピングして形成することができる。電子輸送層(ETL)112は、発光層110上に配置され、例えば、Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(Alq₃)を含む材料により形成される。電子注入層(EIL)114は、電子輸送層112上に配置され、例えば、フッ化リチウム(LiF)を含む材料により形成される。陰極(Cathode)116は、電子注入層114上に配置され、Al等の金属や酸化インジウムスズ(ITO)やインジウム亜鉛酸化物(IZO)等の透明材料により形成される。上記薄膜は、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。

30

40

【0043】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を用いることにより、電子による陽極側に存在する層の劣化を抑制し、有機エレクトロルミネッセンス素子100の高効率化及び長寿命化を実現することができる。

【0044】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を正孔注入層の材料として用いてもよい。上述したように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に用い

50

ることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を実現することができる。

【0045】

尚、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、TFTを用いたアクティブマトリクス有機エレクトロルミネッセンス発光装置にも適用することができる。また、有機エレクトロルミネッセンス素子100では、発光層のドーパント材料として蛍光発光材料であるTBPを用いているが、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子では、燐光性の化合物を発光層の材料として用いてもよい。

【0046】

(製造方法)

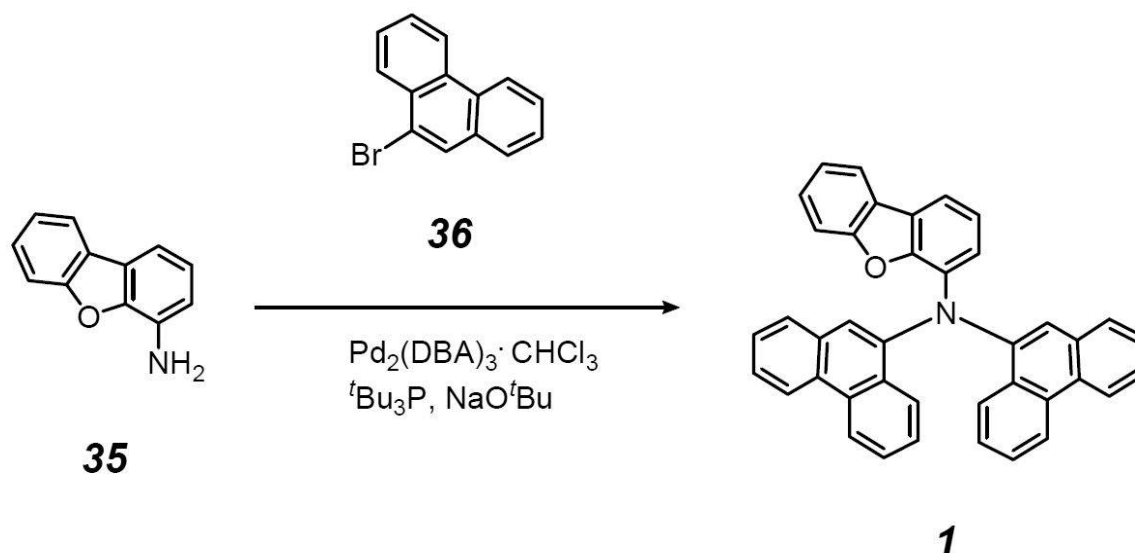
10

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、以下に示す化合物33やそれに類する構造を有するアリールアミン化合物にPd触媒などを用いてフェナントレン等のアリール化合物やヘテロアリール化合物等のハロゲン化合物を作用させることにより合成することができる。

【0047】

上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、例えば、以下のように合成することができる。

【化11】



20

30

【0048】

(化合物1の合成)

化合物35 (ジベンゾフランアミン) (2.20g, 12.0mmol)、化合物36 (プロモフェナントレン) (6.31g, 24.5mmol)、ナトリウム - tert - ブトキシド (NaOtBu) (3.45g, 35.9mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム(0)クロロホルム付加物 ($\text{Pd}_2(\text{DBA})_3 \cdot \text{CHCl}_3$) (620mg, 0.599mmol)、無水キシレン (150mL) の混合液を脱気し、1.6M - トリ - tert - ブチルホスフィン (tBu_3P) 溶液 (749 μL , 1.20mmol) を加えた。混合物を12時間還流加熱した後、冷却し、ろ過した。ろ液を濃縮し、直接カラムクロマトグラフィーを用いて精製することによって、化合物1 (3.53g, 55%) を白色粉末として得た。

40

【0049】

(化合物1の同定方法)

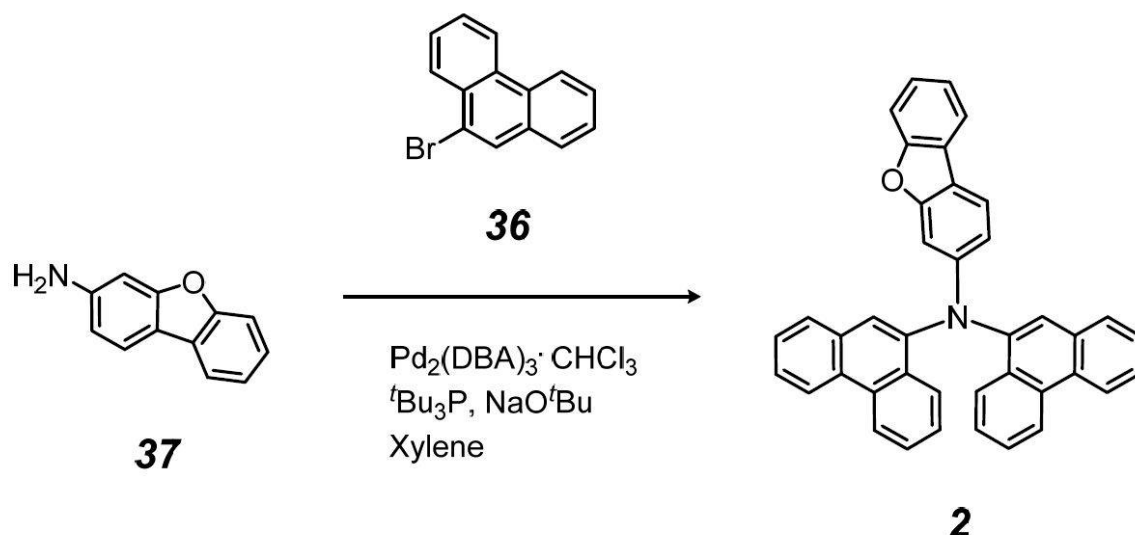
化合物1の同定は、FAB - MS測定に分子イオンピークを検出することにより行った。FAB - MS測定により測定された化合物1の分子量は、535であった。

【0050】

また、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、例えば、以下のように合成することができる。

50

【化 1 2】



10

【0051】

(化合物 2 の合成)

化合物 37 (ジベンゾフランアミン) (2.32g, 12.7mmol)、化合物 36 (プロモフェナントレン) (6.68g, 25.6mmol)、ナトリウム - tert - ブトキシド (NaO^tBu) (3.73g, 38.0mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム(0)クロロホルム付加物 ($\text{Pd}_2(\text{DBA})_3 \cdot \text{CHCl}_3$) (656mg, 0.634mmol)、無水キシレン (150mL) の混合液を脱気し、1.6M - トリ - tert - ブチルホスフィン ($t\text{Bu}_3\text{P}$) 溶液 (475 μL , 0.760mmol) を加えた。混合物を12時間還流加熱を行った後、冷却し、ろ過した。ろ液を濃縮し、直接カラムクロマトグラフィを用いて精製することによって、化合物 2 (4.62g, 68%) を白色粉末として得た。

20

【0052】

(化合物 2 の同定方法)

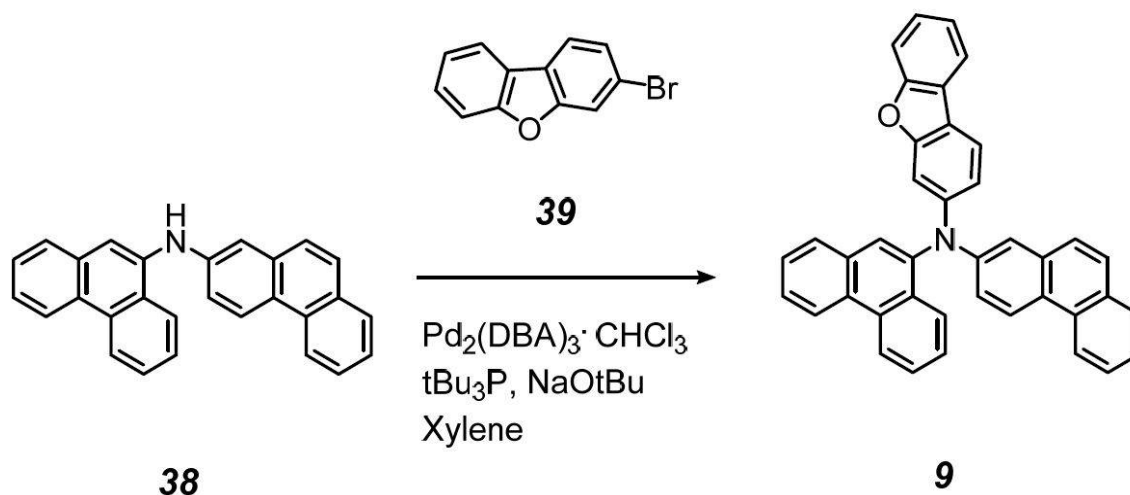
化合物 2 の同定は、FAB - MS 測定に分子イオンピークを検出することにより行った。FAB - MS 測定により測定された化合物 2 の分子量は、535であった。

30

【0053】

また、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、例えば、以下のように合成することができる。

【化 1 3】



40

50

【 0 0 5 4 】

(化合物 9 の合成)

化合物 3 8 (ジフェナントリルアミン) (3.19g, 8.64mmol)、化合物 3 9 (プロモジベンゾフラン) (2.35g, 9.51mmol)、ナトリウム - tert - ブトキシド (NaO^tBu) (4.98g, 51.9mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム(0)クロロホルム付加物 (Pd₂(DBA)₃ · CHCl₃) (268mg, 0.260mmol)、無水キシレン (100mL) の混合液を脱気し、1.6M-トリ-tert-ブチルホスフィン (^tBu₃P) 溶液 (314 μL, 0.520mmol) を加えた。混合物を10時間還流加熱を行った後、冷却し、ろ過した。ろ液を濃縮し、直接カラムクロマトグラフィを用いて精製することによって、化合物 9 (3.33g, 72%) を白色粉末として得た。

10

【 0 0 5 5 】

化合物 9 の同定は、F A B - M S 測定に分子イオンピークを検出することにより行った。F A B - M S 測定により測定された化合物 9 の分子量は、535であった。

【 0 0 5 6 】

(化合物 1 1 の合成)

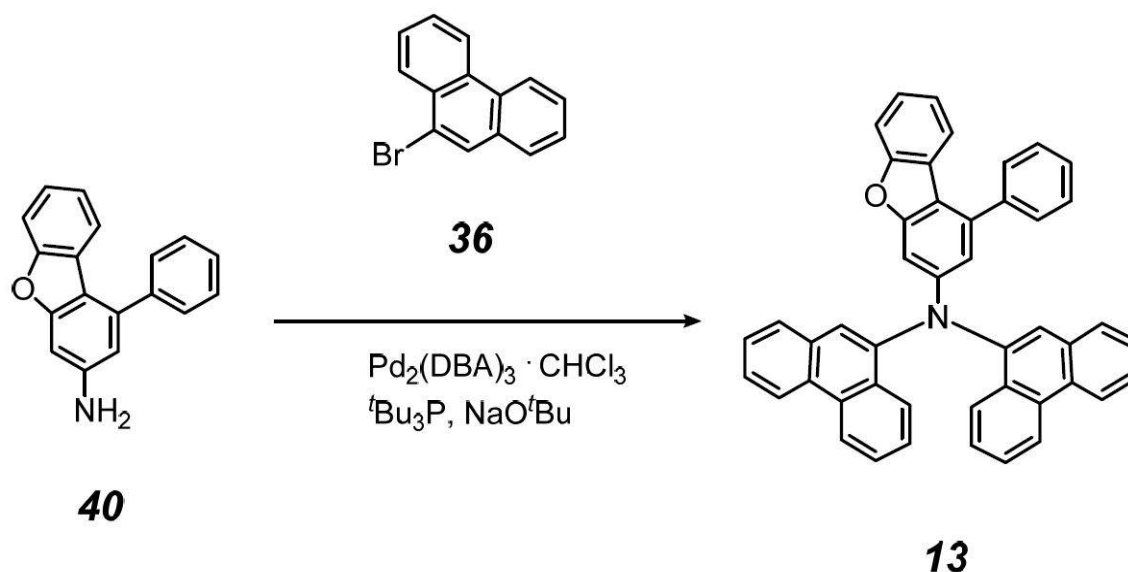
化合物 3 9 の代わりに2-プロモ-9,9-ジフェニルフルオレンを用いることを除いて化合物 9 の合成方法と同様に、上述の化合物 1 1 を得た。

【 0 0 5 7 】

また、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、例えば、以下のように合成することができる。

20

【 化 1 4 】

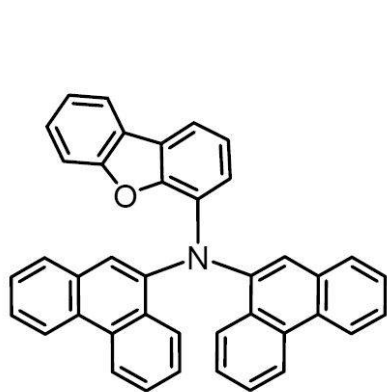


化合物 1 3 の同定は、F A B - M S 測定に分子イオンピークを検出することにより行った。F A B - M S 測定により測定された化合物 1 3 の分子量は、6 1 2 であった。

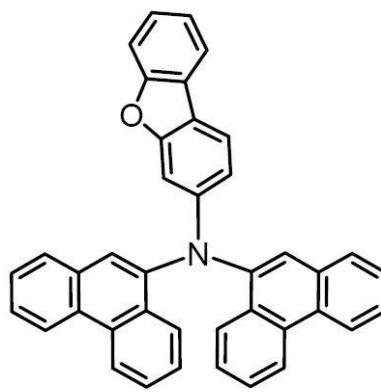
【 0 0 6 0 】

また、比較例として、以下に示す比較例化合物 c 1 乃至及び比較例化合物 c 3 を準備した。

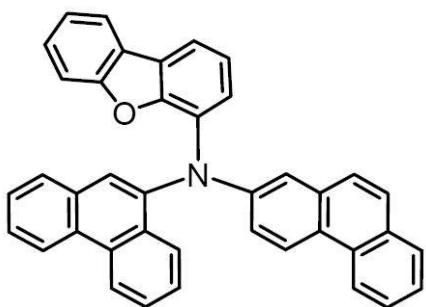
【 化 1 5 】



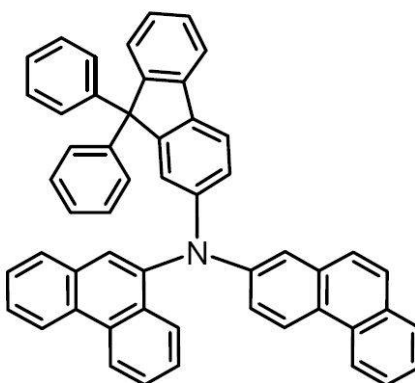
1



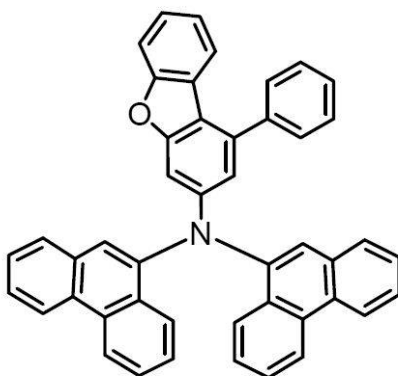
2



9



11



13

10

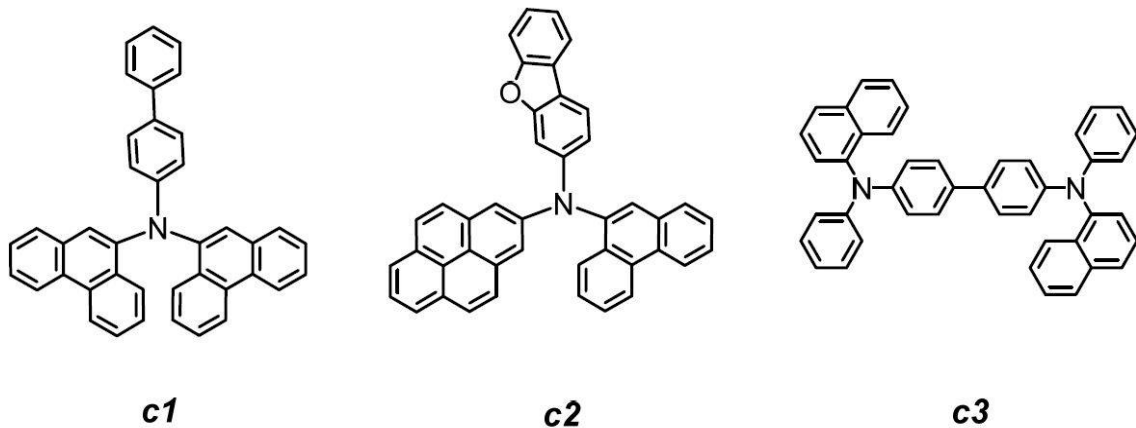
20

30

40

50

【化 1 6】



10

【 0 0 6 1】

化合物 2、化合物 9、化合物 1 1、比較例化合物 c 1 乃至比較例化合物 c 3 を正孔輸送材料として用いて、上述した有機エレクトロルミネッセンス素子 1 0 0 と同様に有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 を形成した。本実施例においては、基板 2 0 2 には透明ガラス基板を用い、1 5 0 nm の膜厚の ITO で陽極 2 0 4 を形成し、6 0 nm の膜厚の 2 - TNATA で正孔注入層 2 0 6 を形成し、3 0 nm の膜厚の正孔輸送層 2 0 8 を形成し、ADN に TBP を 3 % ドープした 2 5 nm の膜厚の発光層 2 1 0 を形成し、Alq₃ で 2 5 nm の膜厚の電子輸送層 2 1 2 を形成し、LiF で 1 nm の膜厚の電子注入層 2 1 4 を形成し、Al で 1 0 0 nm の膜厚の陰極 2 1 6 を形成した。

20

【 0 0 6 2】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 について、駆動電圧、発光効率及び半減寿命を評価した。なお、電圧及び電流効率は 1 0 mA / cm² における値を示し、半減寿命は初期輝度 1 , 0 0 0 cd / m² からの輝度半減時間を示す。評価結果を表 1 に示す。

30

【表 1】

	HTL	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)
実施例 1	化合物 1	6.7	7.3	2,200
実施例 2	化合物 2	6.6	7.2	2,200
実施例 3	化合物 9	6.6	7.2	2,400
実施例 4	化合物 1 1	6.7	7.1	2,250
実施例 5	化合物 1 3	6.7	7.4	2,150
比較例 1	比較例化合物 c 1	7.1	6.6	1,100
比較例 2	比較例化合物 c 2	6.7	5.1	900
比較例 3	比較例化合物 c 3	8.1	5.3	1,200

40

【 0 0 6 3】

表 1 から明らかなように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を正孔輸送材料として用いた実施例 1 乃至実施例 5 と一般的な正孔輸送材料である比較例化合物 c 3 を用いた比較例 3 とを比べると、駆動電圧の低下、発光効率及び素子寿命の

50

向上が認められた。また、実施例 1 乃至実施例 5 と比較例 1 とを比べると、駆動電圧の低下、発光効率及び素子寿命の向上が認められた。また、実施例 2 とアミンに結合しているフェナントレンがピレンに置き換えられた比較例 2 とを比べると、発光効率及び素子寿命の向上が見られた。また、実施例 2 と実施例 3 とを比較すると、2 つのフェナントリル基のうちの一方が 9 位でアミンの窒素原子 (N) に結合し、他方が 2 位で該窒素原子 (N) に結合している、即ち、2 つのフェナントリル基がアミンの窒素原子 (N) に非対称に結合している化合物 9 を用いた実施例 3 の方が、実施例 2 よりも寿命が向上していた。

【0064】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料は、アミンの窒素原子に 2 つのフェナントレン部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、且つ電子の伝達を阻害することができる。そのため、表 1 に示す結果から明らかなように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用モノアミン材料を陽極と発光層との間に存在する少なくとも一層の材料として用いることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を達成することができる。

10

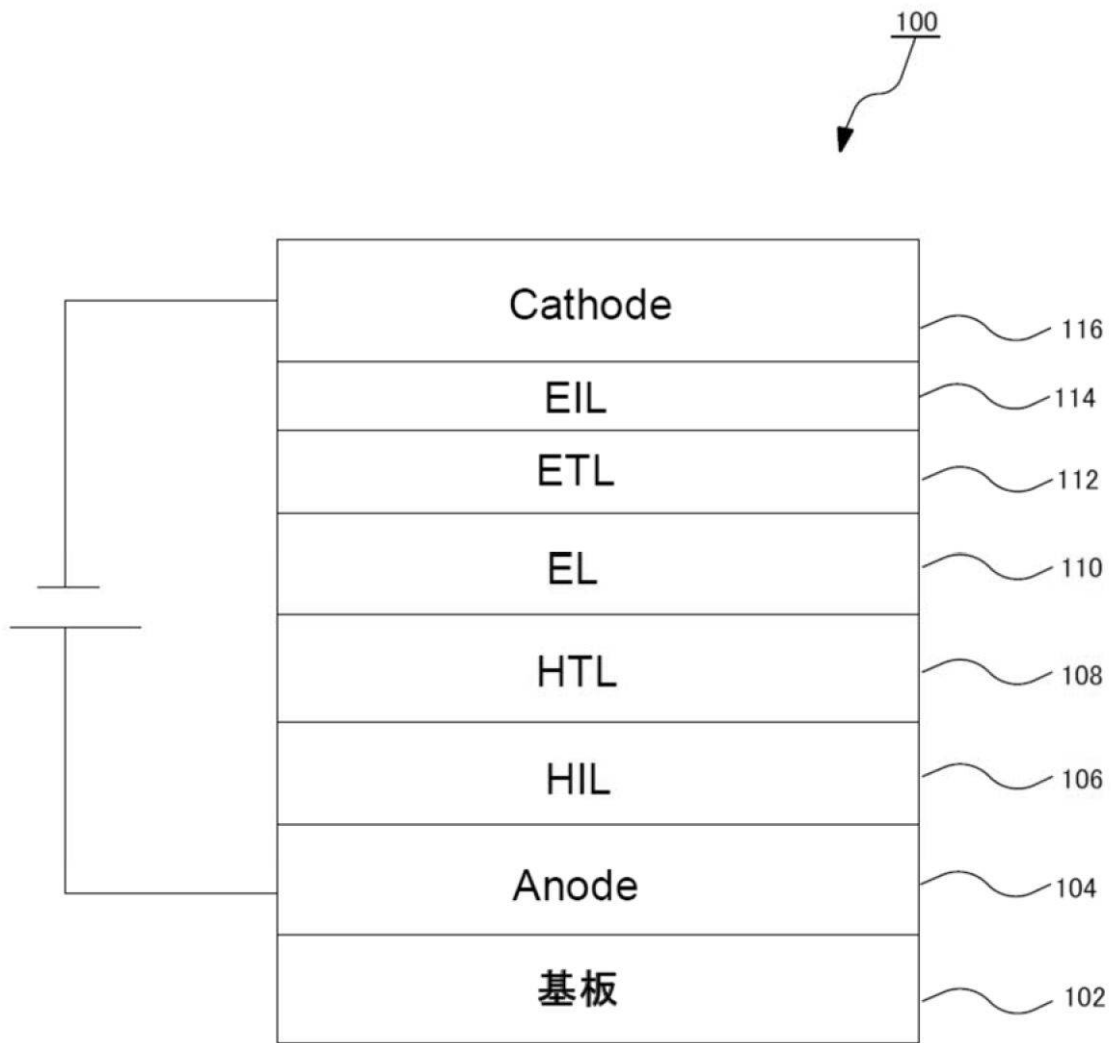
【符号の説明】

【0065】

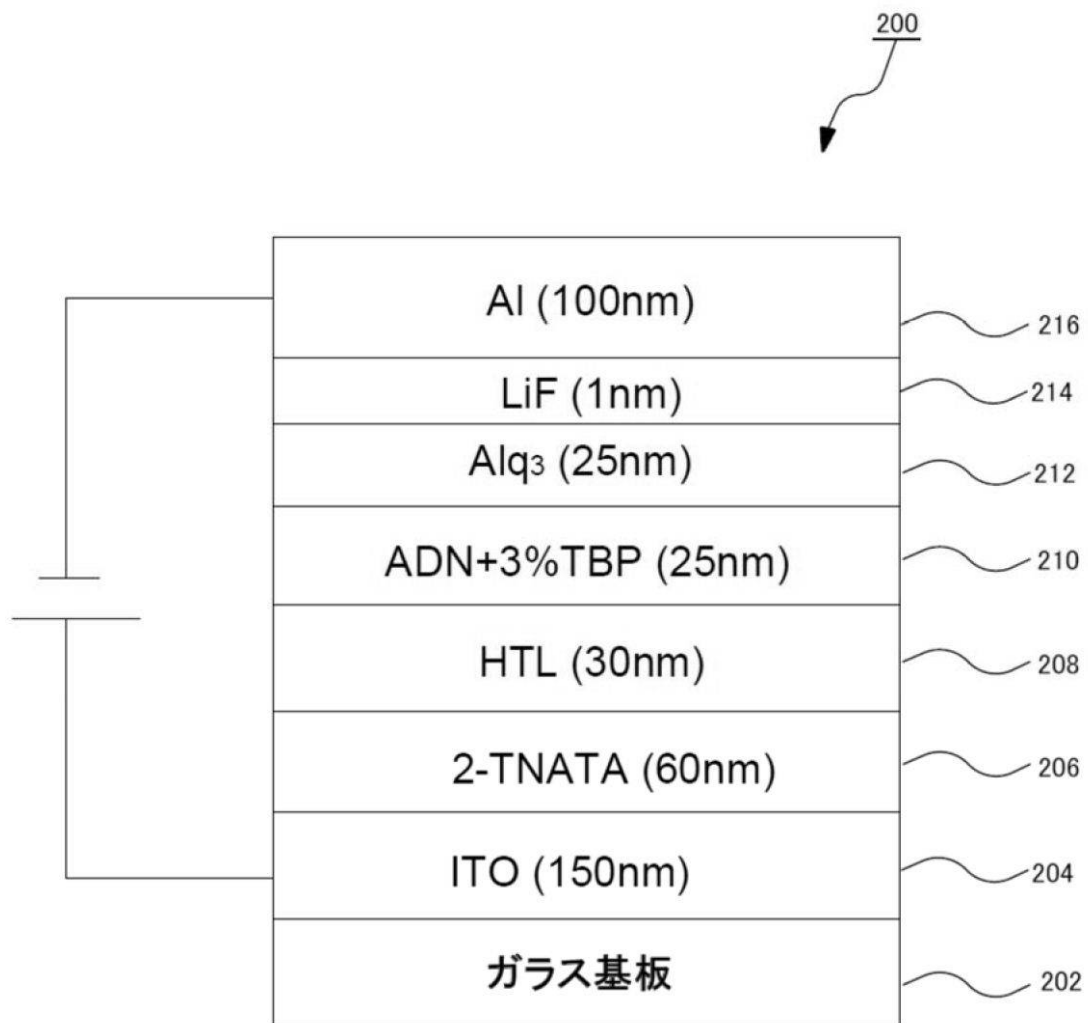
100 有機 EL 素子、102 基板、104 陽極、106 正孔注入層、108 正孔輸送層、110 発光層、112 電子輸送層、114 電子注入層、116 陰極、200 有機 EL 素子、202 基板、204 陽極、206 正孔注入層、208 正孔輸送層、210 発光層、212 電子輸送層、214 電子注入層、216 陰極

20

【 図 1 】



【 図 2 】



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的单胺材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2016040824A	公开(公告)日	2016-03-24
申请号	JP2015156701	申请日	2015-08-07
[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	高田 一範 坂本直也		
发明人	高田 一範 坂本 直也		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C09K11/06 C07D307/91		
CPC分类号	C07D307/91 C07D333/76 C09K11/06 C09K2211/1092 H01L51/0074 H01L51/50 H01L51/0052 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0073 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07C211/61 C09K11/06.690 C07D307/91		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC03 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4C037/SA05 4H006/AA03 4H006/AB92		
优先权	2014163347 2014-08-11 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种高效且长寿命的有机电致发光元件材料以及使用该材料的有机电致发光元件。用于有机电致发光器件的材料包括具有两个菲基的叔单胺和其中两个苯环稠合至5元杂环的取代基的化合物。[选择图]无

(21) 出願番号	特願2015-156701 (P2015-156701)	(71) 出願人	512187343 三星ディスプレイ株式会社 Samsung Display Co., Ltd. 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1
(22) 出願日	平成27年8月7日 (2015. 8. 7)	(74) 代理人	110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(31) 優先権主張番号	特願2014-163347 (P2014-163347)	(72) 発明者	高田 一範 神奈川県横浜市鶴見区香沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
(32) 優先日	平成26年8月11日 (2014. 8. 11)	(72) 発明者	坂本 直也 神奈川県横浜市鶴見区香沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	3K107 AA01 CC03 CC21 DD71 DD78 4C037 SA05 4H006 AA03 AB92