

(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2016-66723

(P2016-66723A)

(43) 公開日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 7 D 307/91 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	4 C O 3 7
	C O 7 D 307/91	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2014-195147 (P2014-195147)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成26年9月25日 (2014. 9. 25)		三星ディスプレイ株式会社
			S a m s u n g D i s p l a y C o . , L t d .
			大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1
		(74) 代理人	110000981
			アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
		(72) 発明者	三宅 秀夫
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		(72) 発明者	高田 一範
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		F ターム (参考)	3K107 AA01 BB01 CC21 DD59 DD68
			DD71 DD78
			4C037 SA05

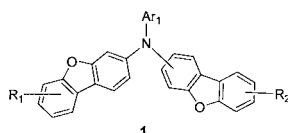
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】有機電界発光素子の発光寿命を改善することが可能な、新規かつ改良された有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子を提供する。

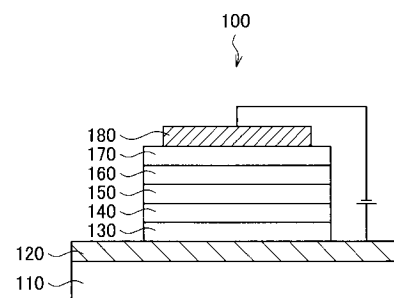
【解決手段】上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、以下の化学式 1 で示されるモノアミン化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子用材料が提供される。

【化 1】



化学式 1 において、A r ₁ は化学式 2 で表わされる。

【選択図】 図 1

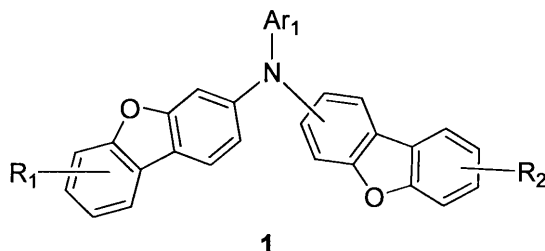


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

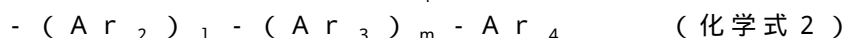
以下の化学式 1 で示されるモノアミン化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化 1】



10

前記化学式 1 において、 Ar_1 は以下の化学式 2 で表わされ、



前記化学式 2 において、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は互いに独立して置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 50 以下のアリール (aryl) 基であり、 $1+m$ は 0 以上 2 以下の整数であり、

R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン (halogen) 原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキル (alkyl) 基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数 1 ~ 30 のヘテロアリール基である。

20

【請求項 2】

前記 Ar_1 は、置換もしくは無置換の 3 つのフェニル基が結合または縮合していることを特徴とする、請求項 1 記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

前記 Ar_1 は、置換もしくは無置換のフェナントレニル基を含むことを特徴とする、請求項 2 記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 4】

前記 Ar_1 は置換もしくは無置換の p - ターフェニル基を含むことを特徴とする、請求項 2 記載の有機電界発光素子用材料。

30

【請求項 5】

前記 Ar_1 は置換もしくは無置換のナフタレニルフェニル基を含むことを特徴とする、請求項 2 記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 6】

アミンを構成する窒素原子に直接結合している全てのジベンゾフラニル基は、3 位の置換位置で前記窒素原子に結合していることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

40

【請求項 8】

前記有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層に含まれることを特徴とする、請求項 7 記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

50

【0002】

近年、有機電界発光表示装置（Organic Electroluminescent Display）の開発が盛んに行われており、また、有機電界発光表示装置に使用される自発光型の発光素子である有機電界発光素子（Organic Electroluminescent Device）についても盛んに開発が行われている。

【0003】

有機電界発光素子としては、例えば、陽極、陽極上に配置された正孔輸送層、正孔輸送層上に配置された発光層、発光層上に配置された電子輸送層、および電子輸送層上に配置された陰極からなる構造が知られている。

【0004】

このような有機電界発光素子では、陽極および陰極から注入された正孔および電子が発光層中において再結合することで励起子を生成し、生成された励起子が基底状態に遷移することによって発光を行う。特許文献1、2は、正孔輸送層に使用可能な正孔輸送材料として、ジベンゾフラニル（dibenzofuranyl）基を含むモノアミン（monoamine）化合物を開示する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2010-114017号公報

【特許文献2】特開2008-021687号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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

【0007】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、有機電界発光素子の発光寿命を改善することが可能な、新規かつ改良された有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子を提供することにある。

30

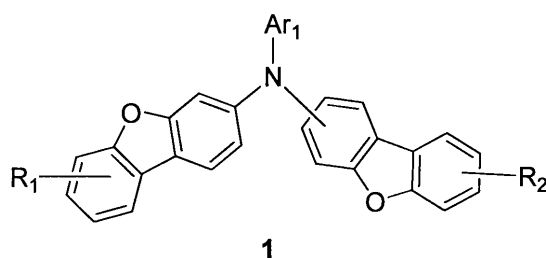
【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、以下の化学式1で示されるモノアミン化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子用材料が提供される。

【0009】

【化1】



40

【0010】

化学式1において、 Ar_1 は化学式2で表わされる。

【0011】

- (Ar_2)₁ - (Ar_3)_m - Ar_4 (化学式2)

50

【0012】

化学式2において、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は互いに独立して置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上50以下のアリール(aryl)基であり、 $1+m$ は0以上2以下の整数である。

【0013】

R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン(halogen)原子、炭素数1~15のアルキル(alkyl)基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数1~30のヘテロアリール基である。

【0014】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

10

【0015】

ここで、 Ar_1 は、置換もしくは無置換の3つのフェニル基が結合または縮合しているものであってもよい。

【0016】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【0017】

ここで、 Ar_1 は、置換もしくは無置換のフェナントレニル(phenanthrenyl)基を含んでいてもよい。

【0018】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

20

【0019】

また、前記 Ar_1 は置換もしくは無置換のp-ターフェニル基を含んでいてもよい。

【0020】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【0021】

また、 Ar_1 は置換もしくは無置換のナフタレニルフェニル基を含んでいてもよい。

【0022】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【0023】

また、アミンを構成する窒素原子に直接結合している全てのジベンゾフラニル基は、3位の置換位置で窒素原子に結合していてもよい。

30

【0024】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【0025】

また、本発明の他の観点によれば、上記有機電界発光素子用材料を含むことを特徴とする、有機電界発光素子が提供される。

【0026】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【0027】

ここで、有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層に含まれていてもよい。

40

【0028】

この観点によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【発明の効果】

【0029】

以上説明したように本発明によれば、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施形態に係る有機電界発光素子の概略構成を示す断面図である。

【図2】本実施形態の一実施例である化合物CのNMRスペクトルである。

50

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0032】

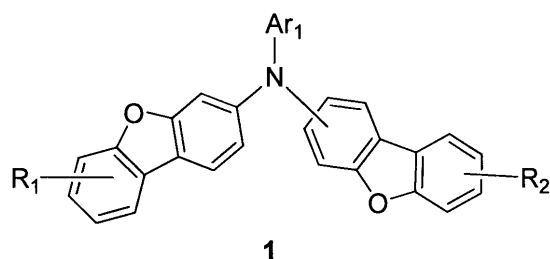
< 1. 有機電界発光素子用材料の構成 >

本発明者は、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる有機電界発光素子用材料について鋭意検討した結果、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料に想到した。この有機電界発光素子用材料は、特に正孔輸送材料として用いた場合に、有機電界発光素子の発光寿命を改善することができる。そこで、まず、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料の構成について説明する。本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、以下の化学式1で示されるモノアミン化合物を含む。

10

【0033】

【化2】



20

【0034】

化学式1において、 Ar_1 は化学式2で表わされる。

【0035】

$-(Ar_2)_1 - (Ar_3)_m - Ar_4$ (化学式2)

【0036】

化学式2において、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は互いに独立して環形成炭素数6以上50以下のアリール(aryl)基であり、 1 、 m はいずれも整数であり、 $1 + m$ は0以上2以下の整数である。

30

【0037】

ここで、 Ar_1 は、置換もしくは無置換の3つのフェニル基が結合または縮合しているものであることが好ましい。 Ar_1 の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ナフタレニルフェニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などを挙げることができる。好ましい例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基(特にp-ターフェニル基)、ナフチル基、フェナントレニル基、ナフタレニルフェニル基、及びトリフェニレニル基である。

40

【0038】

Ar_1 を構成するアリール基は置換されていてもよい。このような置換基としては、上述したアリール基の他、アルキル基(例えばメチル基、エチル基等)、アルケニル基(例えばビニル基、アリル基等)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、シリル基(例えばトリメチルシリル基)、シアノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基)、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基等が挙げられる。ただし、熱安定性の観点からは、置換基は、ビニル基、インドリル基、及びトリフェニレニル基以外の官能基であることが好ましい。これらの置換基は、同様の置換基でさらに置換されていてもよい。

50

【0039】

特に、 Ar_1 がフェナントレニル基を含む場合、モノアミン化合物の分子量に対してガラス転移点が特異的に高くなる。このため、分子自身の熱安定性が向上し、膜質が改善される。したがって、 Ar_1 がフェナントレニル基を含む場合、有機電界発光素子の発光寿命が大きく改善される。フェナントレニル基は、他の原子（例えば、窒素原子等のヘテロ原子）とともに芳香環を形成してもよい。

【0040】

一方、 Ar_1 がフェナントレニル基を含まない場合であっても、発光寿命が長くなる。例えば、 Ar_1 が3つのフェニル基が結合または縮合している置換基（ターフェニル基、ナフタレニルフェニル基等）であっても、発光寿命が長くなる。モノアミン化合物の必須構造である3-置換ジベンゾフランは、ヘテロ原子である酸素のm位で窒素と結合している。このため、本発明者は、 Ar_1 がフェナントレニル基を含まない場合であっても、発光寿命が長くなると推定している。

10

【0041】

R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）、炭素数1～15のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数1～30のヘテロアリール基である。

【0042】

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

20

【0043】

環形成炭素数6～30のアリール基の例は、上記で列挙したアリール基の例のうち、環形成炭素数6～30のものを挙げるができる。環形成炭素数1～30のヘテロアリール基の例は、上記で列挙したヘテロアリール基の例のうち、環形成炭素数4～30のものを挙げるができる。さらに、ヘテロアリール基の例として、テトラゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基等が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基の置換基は、 Ar_1 を構成するアリール基及びヘテロアリール基の置換基と同様である。

【0044】

また、化学式1に示されるように、アミンを構成する窒素原子に直接結合しているジベンゾフラニル基のうち、少なくとも1つは、3位の結合位置で窒素原子に結合している。ただし、当該窒素原子に直接結合している全てのジベンゾフラニル基は、3位の結合位置で当該窒素原子に結合していることが好ましい。この場合、有機電界発光素子の発光寿命がより改善される。

30

【0045】

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

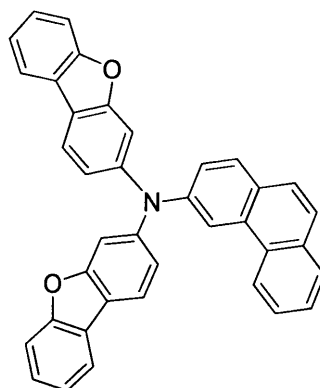
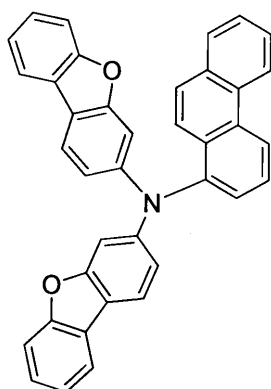
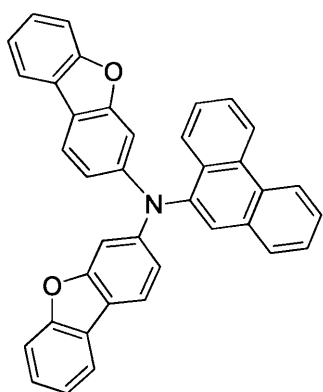
【0046】

上記の構成を有する有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子は、後述する実施例に示されるように、発光寿命を大きく改善することができる。有機電界発光素子用材料の具体的な構成の例を以下に示す。

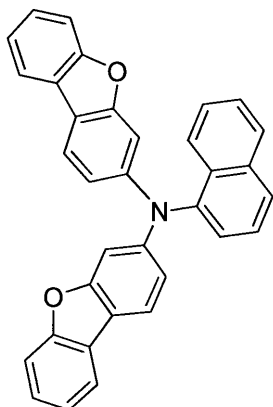
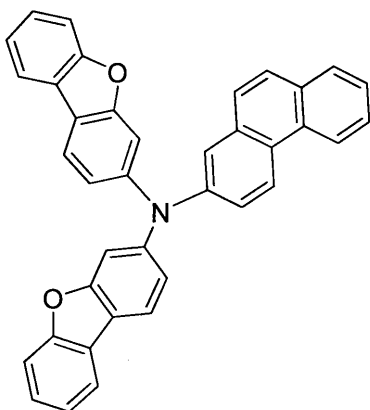
40

【0047】

【化 3】



10

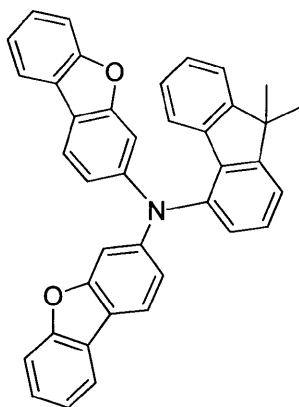


20

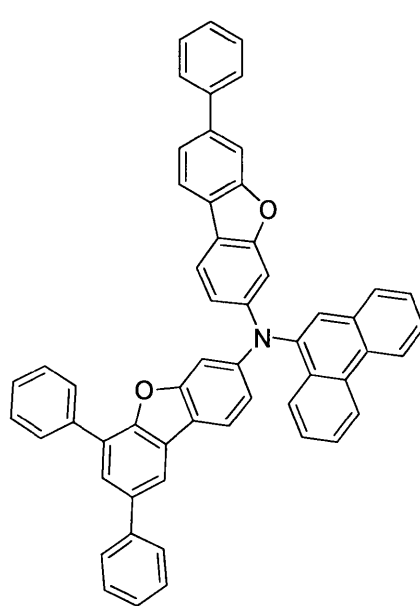
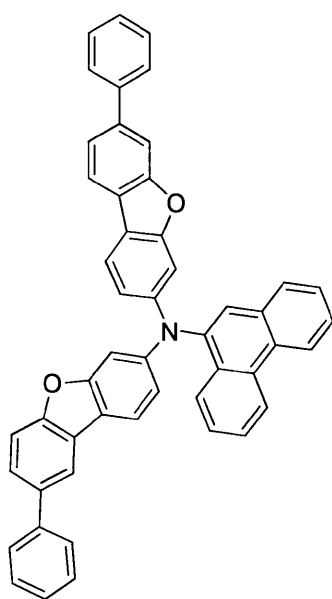
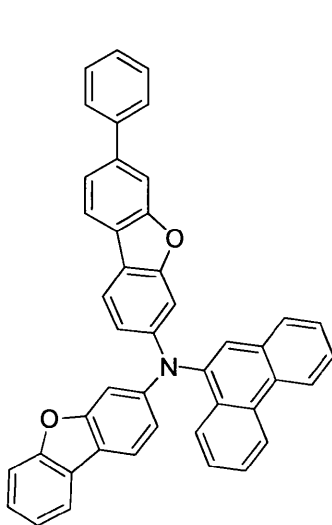
【 0 0 4 8 】

30

【化 4】

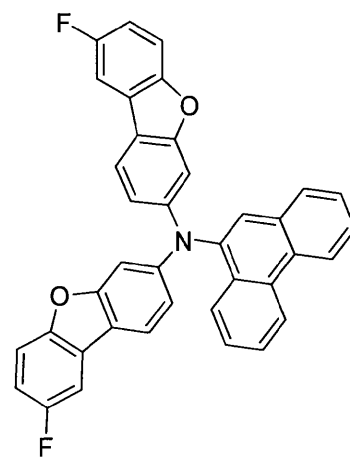
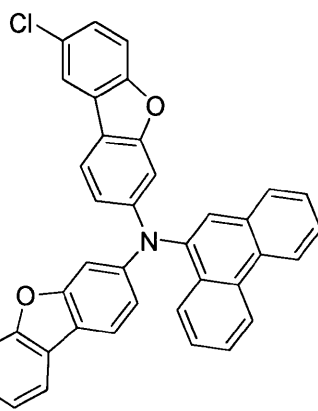
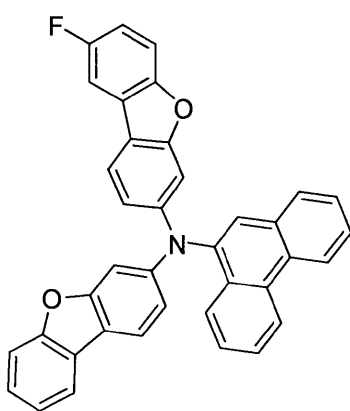


10



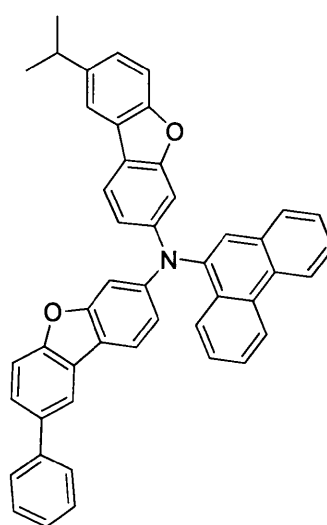
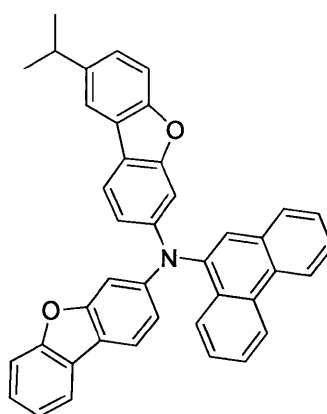
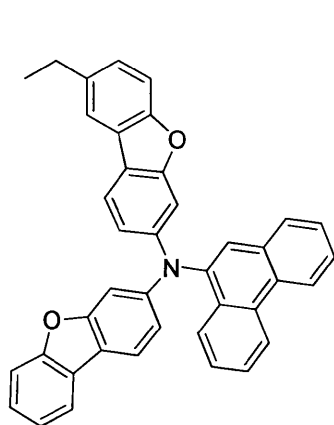
20

30

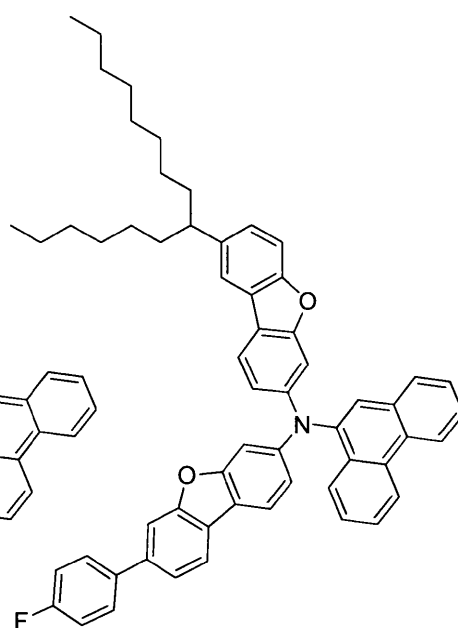
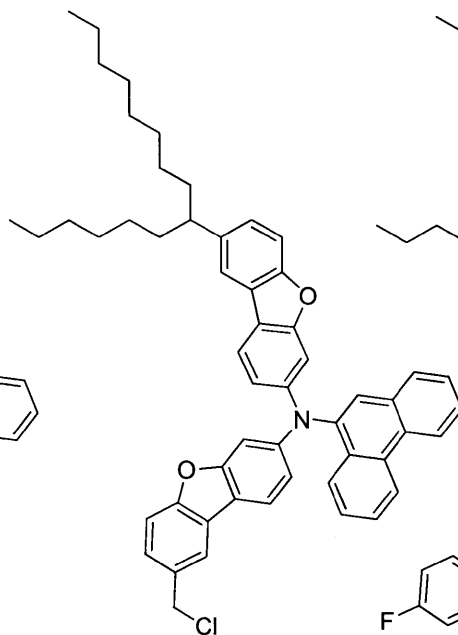
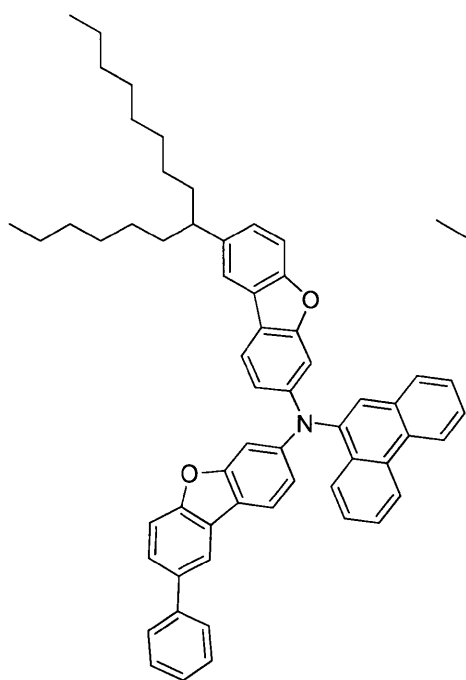


40

【化 5】



10



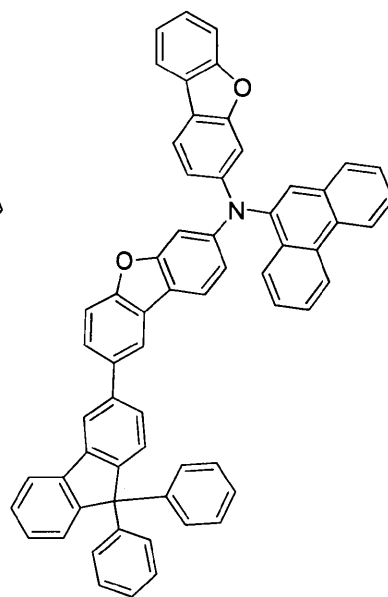
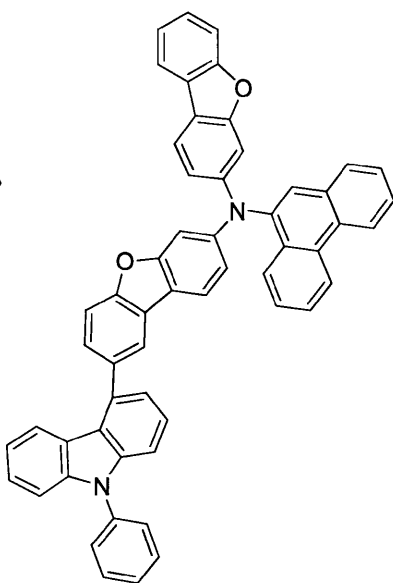
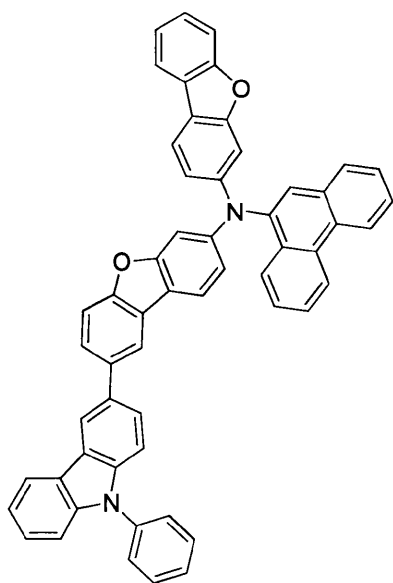
20

30

【 0 0 5 0 】

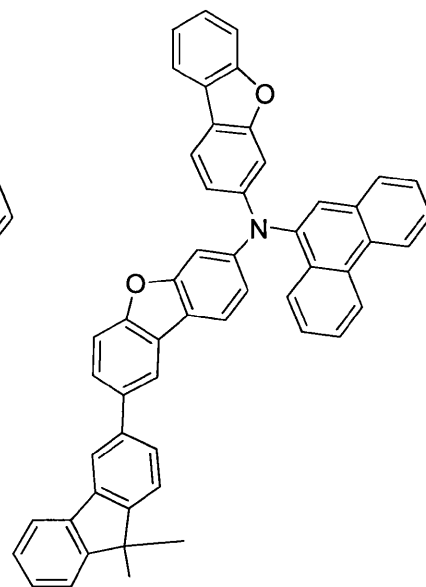
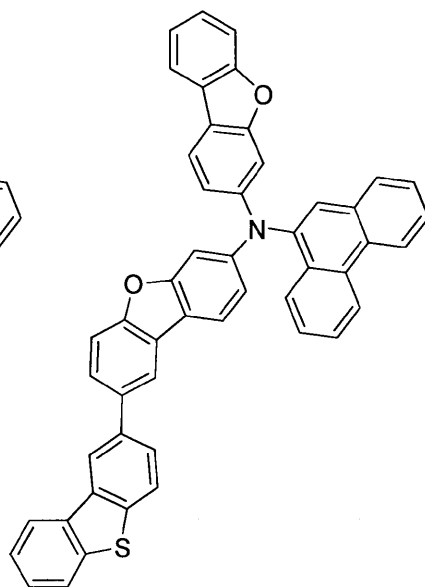
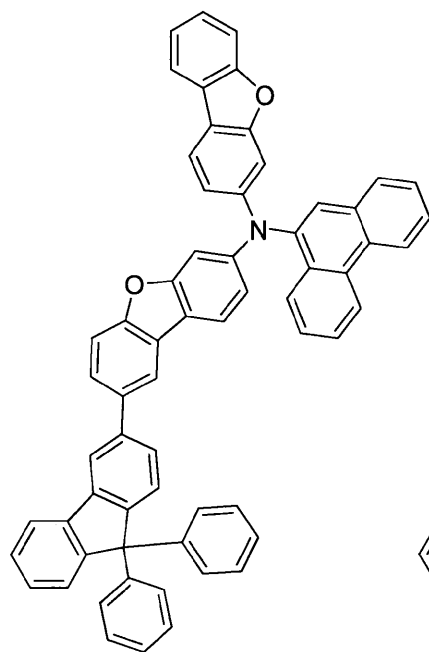
40

【化 6】



10

20

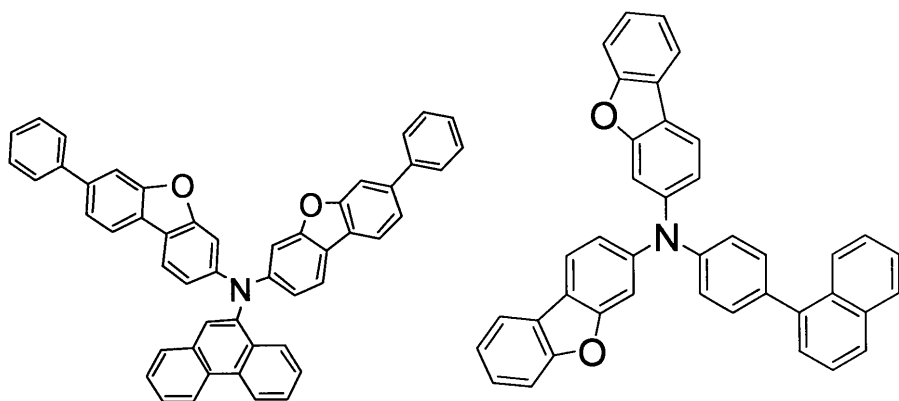


30

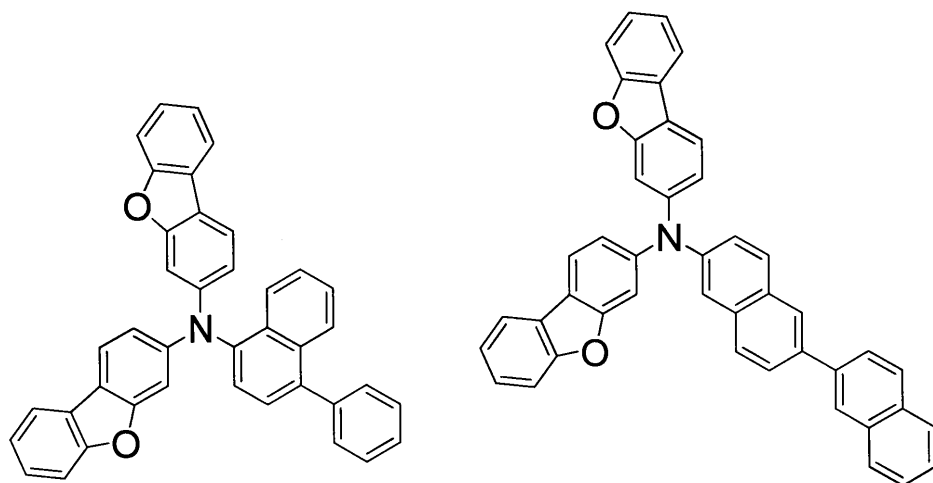
40

【 0 0 5 1 】

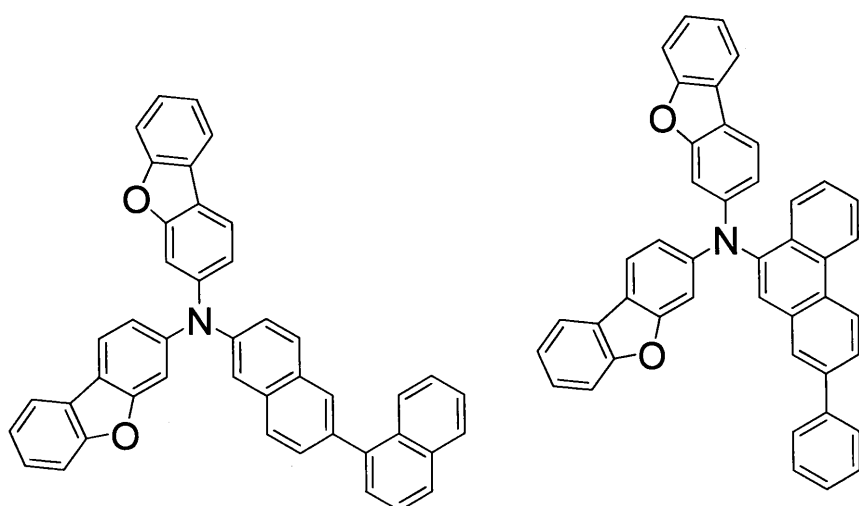
【化 7】



10



20

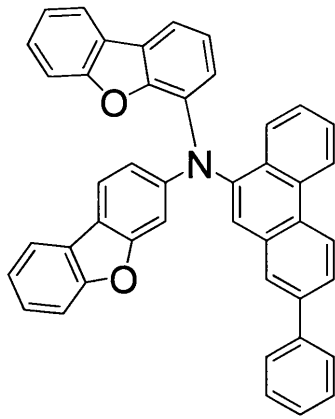


30

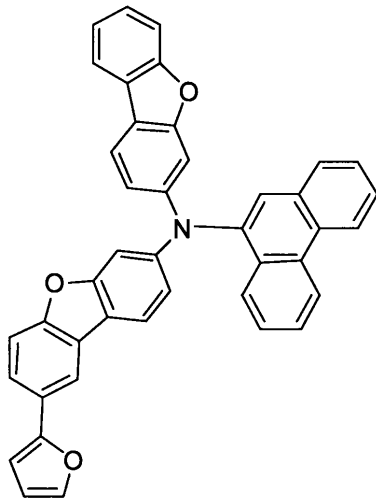
40

【 0 0 5 2 】

【化 8】



10

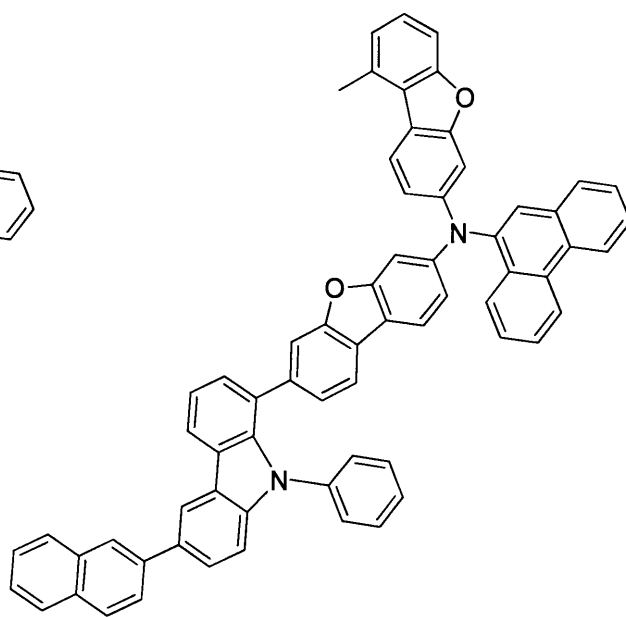
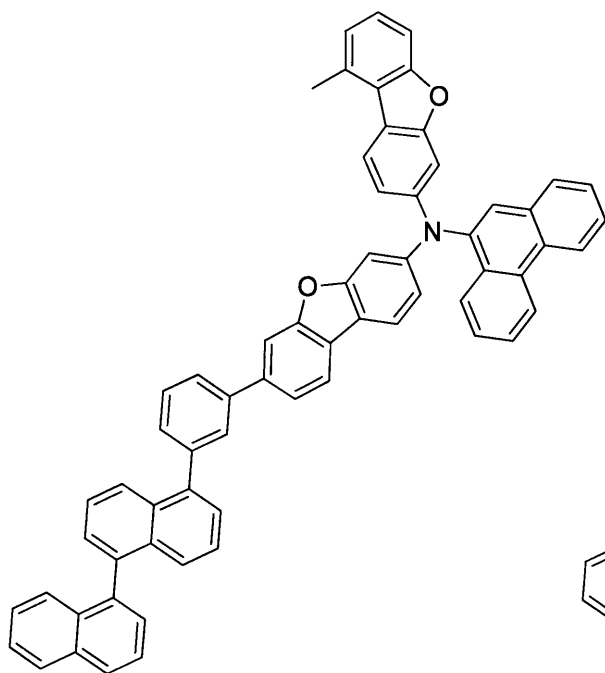


20

【 0 0 5 3 】

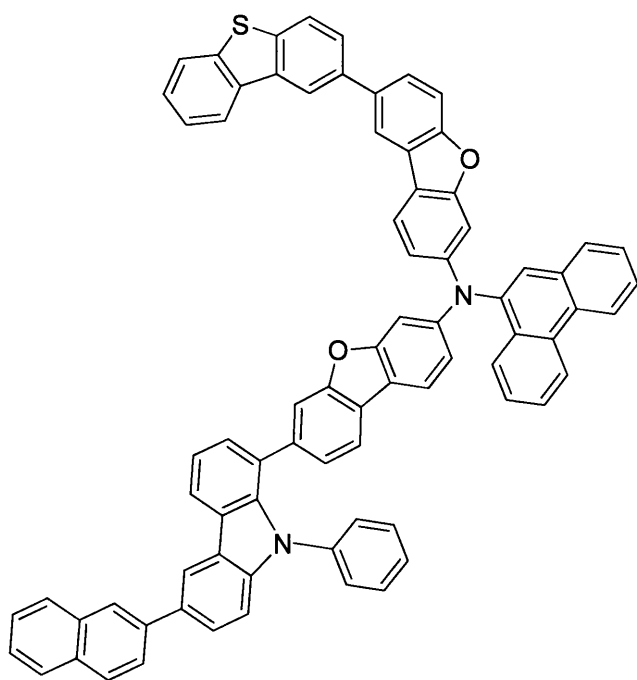
30

【化 9】



10

20

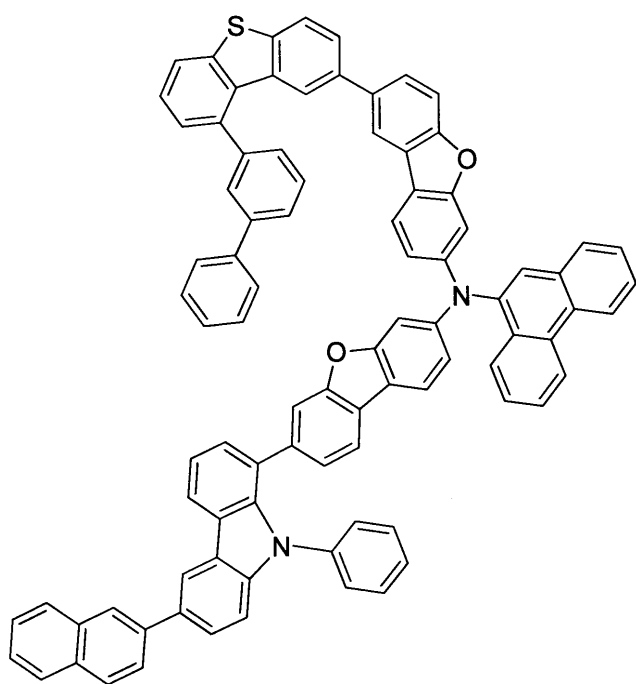


30

40

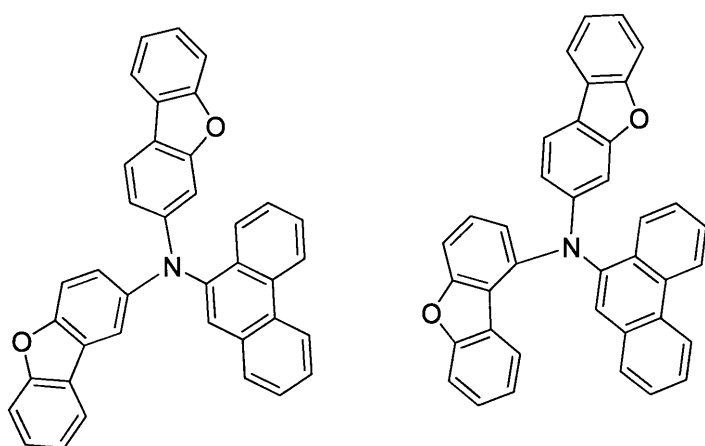
【 0 0 5 4 】

【化 1 0】

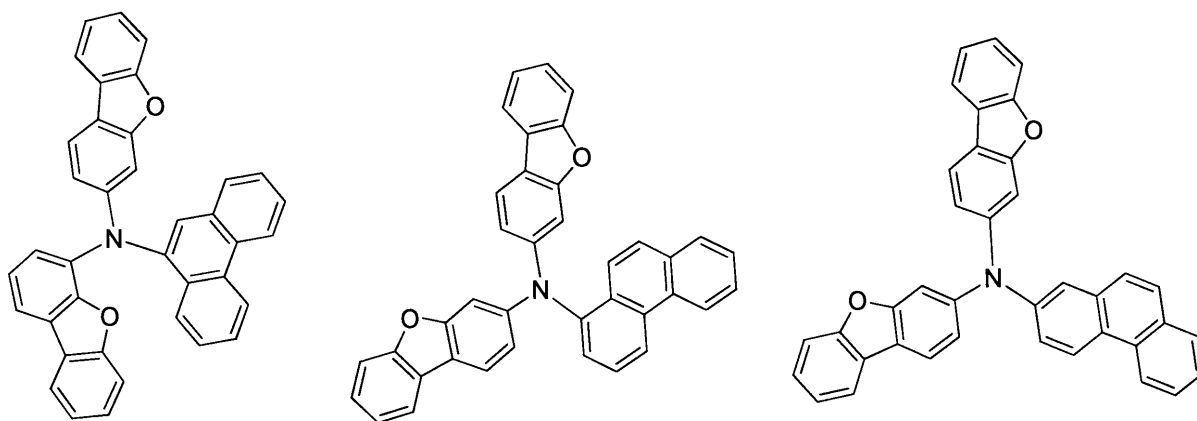


10

20



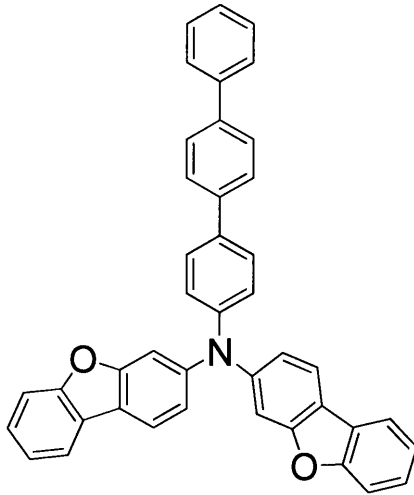
30



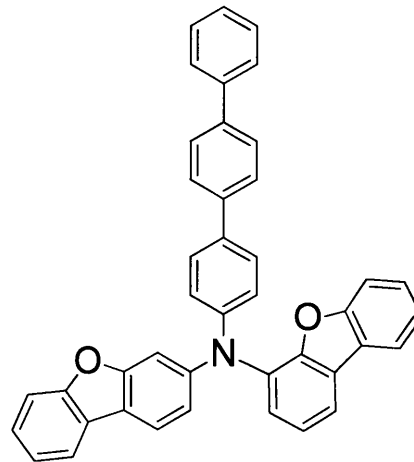
40

【 0 0 5 5 】

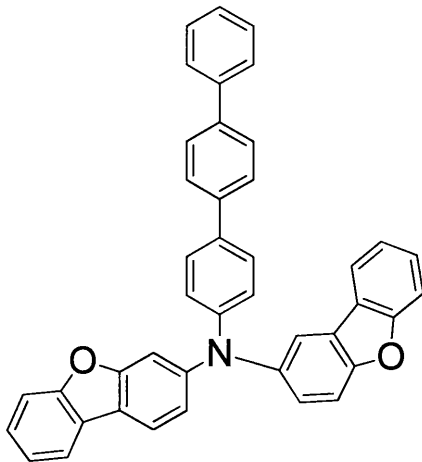
【化 1 1】



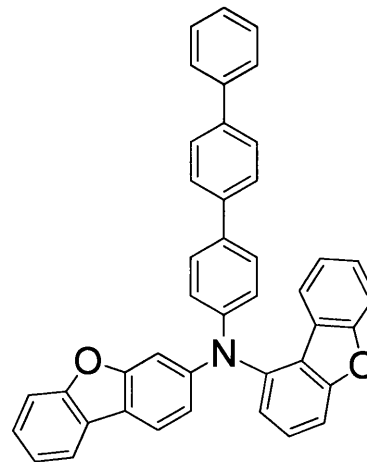
10



20



30



40

【 0 0 5 6 】

< 2 . 有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子について >

次に、図 1 を参照しながら、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料を利用した有機電界発光素子について、簡単に説明する。図 1 は、本発明の実施形態に係る有機電界発光素子の一例を示す概略断面図である。

【 0 0 5 7 】

図 1 に示すように、本発明の一実施形態に係る有機電界発光素子 1 0 0 は、基板 1 1 0 と、基板 1 1 0 上に配置された第 1 電極 1 2 0 と、第 1 電極 1 2 0 上に配置された正孔注入層 1 3 0 と、正孔注入層 1 3 0 上に配置された正孔輸送層 1 4 0 と、正孔輸送層 1 4 0 上に配置された発光層 1 5 0 と、発光層 1 5 0 上に配置された電子輸送層 1 6 0 と、電子輸送層 1 6 0 上に配置された電子注入層 1 7 0 と、電子注入層 1 7 0 上に配置された第 2 電極 1 8 0 と、を備える。

【 0 0 5 8 】

ここで、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層及び発光層のうち、少なくとも一方に含まれる。有機電界発光素子用材料は、これらの層の両方に含まれていてもよい。有機電界発光素子用材料は、正孔輸送層 1 4 0 に含まれることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

有機電界発光素子の第 1 電極 1 2 0 及び第 2 電極 1 8 0 の間に配置された各有機薄膜層は、公知の様々な方法、例えば蒸着法等で形成することができる。

50

【0060】

基板110は、一般的な有機電界発光素子で使用する基板を使用することができる。例えば、基板110は、ガラス(glass)基板、半導体基板、又は、透明なプラスチック(plastic)基板等であってもよい。

【0061】

第1電極120は、例えば、陽極であり、蒸着法又はスパッタリング(sputtering)法などを用いて基板110上に形成される。具体的には、第1電極120は、仕事関数が高い金属、合金、導電性化合物等によって透過型電極として形成される。第1電極120は、例えば、透明であり、導電性に優れる酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)等で形成されてもよい。また、第1電極120は、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)などを用いて反射型電極として形成されてもよい。

10

【0062】

第1電極120上には、正孔注入層130が形成される。正孔注入層130は、第1電極120からの正孔の注入を容易にする機能を備えた層であり、例えば第1電極120上に約10nm~約150nmの厚さにて形成される。正孔注入層130は、公知の材料を用いて形成することができる。かかる公知の材料としては、例えば、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン(TPAEK)、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(PPBI)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-[4-(フェニル-m-トリル-アミノ)-フェニル]-2,2'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(DNTPD)、銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NPB)、4,4',4''-トリス{N,N'-ジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(TDA)、4,4',4''-トリス(N,N'-2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNA)、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸(PANI/DBSA)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(PANI/CSA)、又は、ポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PANI/PSS)等を挙げることができる。

20

30

【0063】

正孔注入層130上には、正孔輸送層140が形成される。正孔輸送層140は複数積層してもよい。正孔輸送層140は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料を含む層であり、例えば正孔注入層130上に約10nm~約150nmの厚さにて形成される。正孔輸送層140は、本実施形態に係る有機電界発光素子用材料で形成されることが好ましい。なお、発光層150のホスト材料に本実施形態に係る有機電界発光素子用材料を用いた場合、正孔輸送層140は、公知の正孔輸送材料を用いて形成されてもよい。公知の正孔輸送材料として、例えば、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N-フェニルカルバゾール(N-phenyl carbazole)、ポリビニルカルバゾール(polyvinyl carbazole)などのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ジフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、4,4',4''-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NPB)等を挙げることができる。

40

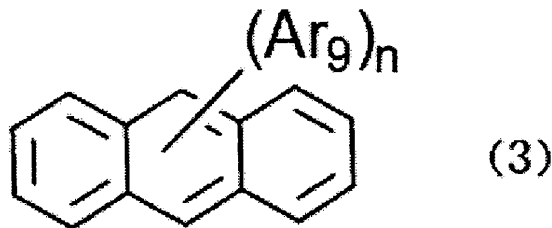
【0064】

正孔輸送層140には、発光層150が形成される。発光層150は、具体的には、約10nm~約60nmの厚さで形成されてもよい。発光層150の材料としては、既知の発光材料を用いることができ、特に限定されるわけではないが、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、アリアルアセチレン誘導体、フルオレン誘導体、ペリレン誘導体、クリセン誘導体等から選ばれる。好ましくは、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、アントラセン誘

50

導体が挙げられる。例えば、発光層 150 の材料として、以下の化学式 (3) で表わされるアントラセン誘導体を用いてもよい。

【化 12】



10

【0065】

化学式 3 中、 Ar_9 はそれぞれ独立的に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 50 以下のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 以上 50 以下のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 以上 50 以下のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 7 以上 50 以下のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 50 以下のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 50 以下のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上 50 以下のアルコシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 以上 50 以下のアリアル基、環形成炭素数 5 以上 50 以下のヘテロアリアル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基であり、 n は 1 以上 10 以下の整数である。

20

【0066】

化学式 3 中、 Ar_9 として具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、アセトナフテニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、およびジベンゾチエニル基などを挙げることができる。好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基などを挙げることができる。

30

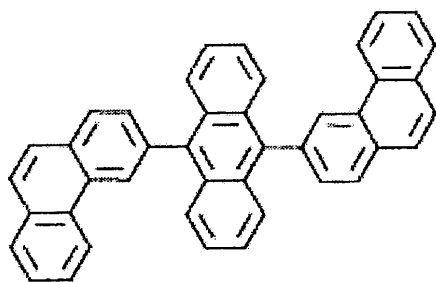
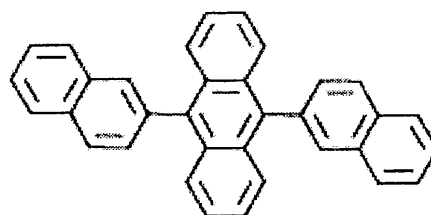
【0067】

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

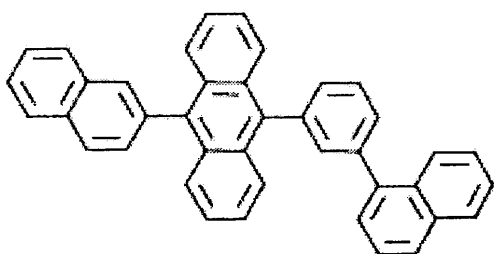
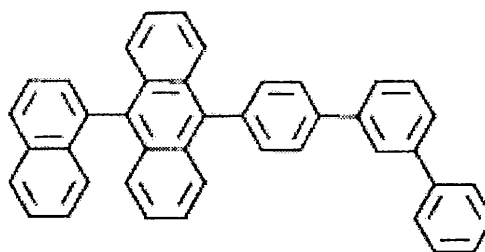
【0068】

40

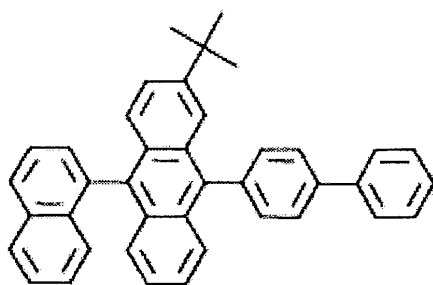
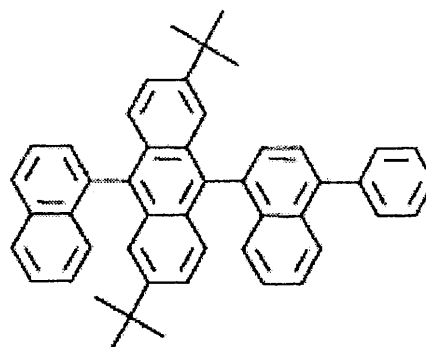
【化 1 3】

**a-1****a-2**

10

**a-3****a-4**

20

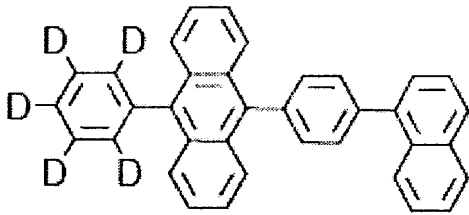
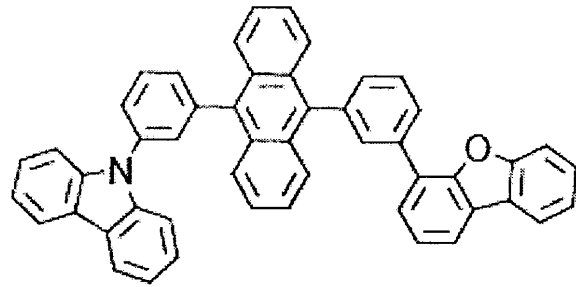
**a-5****a-6**

30

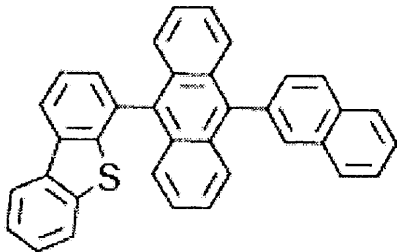
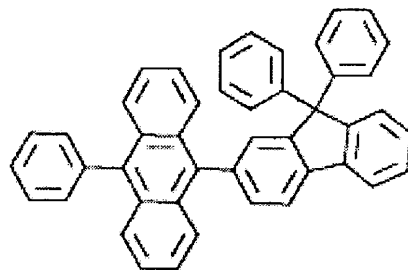
40

【 0 0 6 9 】

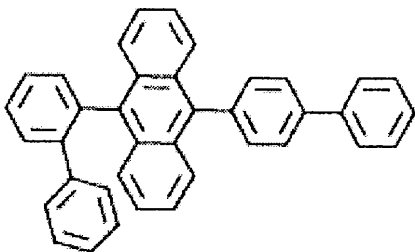
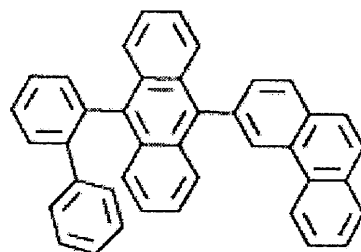
【化 1 4】

**a-7****a-8**

10

**a-9****a-10**

20

**a-11****a-12**

30

40

【0070】

発光層150は、例えば、スチリル誘導体（例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene(BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB)、N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVB))、ペリレンおよびその誘導体（例えば、2,5,8,11-tetra-t-

50

butylperylene (TBPe))、ピレンおよびその誘導体(例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene)等のドーパントを含み、本発明においては特に限定されない。

【0071】

発光層150上には、例えば、Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(Alq3)や含窒素芳香環を有する材料(例えば、1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzeneのようなピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazineのようなトリアジン環を含む材料、2-(4-(N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneのようなイミダゾール誘導体を含む材料)を含む、電子輸送層160が形成される。電子輸送層160は、電子を輸送する機能を有する電子輸送材料を含む層であり、例えば発光層150上に約15nm~約50nmの厚さにて形成される。電子輸送層160上には、例えば、フッ化リチウム、リチウム-8-キノリナート(Liq)等を含む材料を用いて、電子注入層170が形成される。電子注入層170は、第2電極180からの電子の注入を容易にする機能を備えた層であり、約0.3nm~約9nmの厚さにて形成される。

10

【0072】

また、電子注入層170上には、第2電極180が形成される。第2電極180は、例えば、陰極である。具体的には、第2電極180は、仕事関数が小さい金属、合金、導電性化合物等で反射型電極として形成される。第2電極180は、例えば、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)等で形成されてもよい。また、第2電極180は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)などを用いて透過型電極として形成されてもよい。以上の各層は、真空蒸着、スパッタ、各種塗布など材料に応じた適切な成膜方法を選択することにより、形成することができる。

20

【0073】

以上、本実施形態に係る有機電界発光素子100の構造の一例について説明した。本実施形態に係る有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子100では、発光寿命が改善される。

30

【0074】

なお、本実施形態に係る有機電界発光素子100の構造は、上記例示に限定されない。本実施形態に係る有機電界発光素子100は、公知の他の様々な有機電界発光素子の構造を用いて形成されてもよい。例えば、有機電界発光素子100は、正孔注入層130、電子輸送層160及び電子注入層170のうち1層以上を備えていなくともよい。また、有機電界発光素子100の各層は、単層で形成されてもよく、複数層で形成されてもよい。

【0075】

また、有機電界発光素子100は、三重項励起子又は正孔が電子輸送層160に拡散する現象を防止するために、正孔輸送層140と発光層150との間に正孔阻止層を備えていてもよい。なお、正孔阻止層は、例えば、オキサジアゾール(oxadiazole)誘導体、トリアゾール(triazole)誘導体、又は、フェナントロリン(phenanthroline)誘導体等によって形成することができる。

40

【実施例】

【0076】

以下では、実施例及び比較例を示しながら、本発明の実施形態に係る有機発光素子について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の実施形態に係る有機発光素子のあくまでも一例であって、本発明の実施形態に係る有機発光素子が下記の例に限定されるものではない。

50

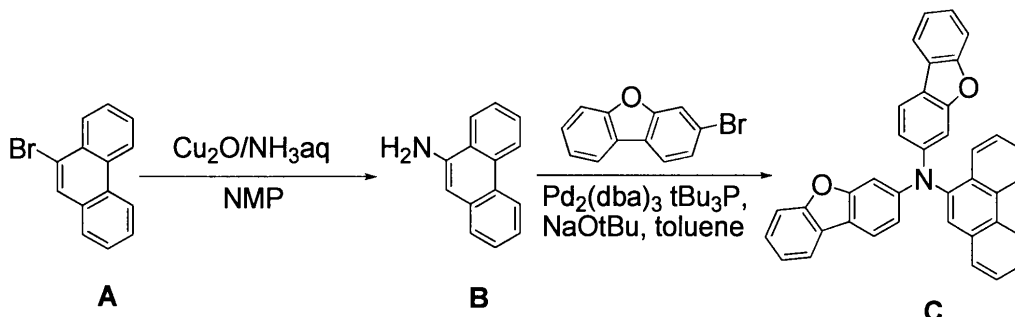
【 0 0 7 7 】

(合成例 1 : 化合物 C の合成)

化合物 C を、以下の合成スキーム (s c h e m e) に沿って合成した。

【 0 0 7 8 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 7 9 】

(化合物 B の合成)

アルゴン (a r g o n) 雰囲気下、500 mL の三口フラスコ (f l a s k) に、化合物 A 15.00 g、酸化第一銅 0.85 g、アンモニア (a m m o n i a) 水 20 mL、NMP 70 mL を加え、25 時間 110 ° で加熱した。空冷後、水を加え、有機層を分取し、溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (s i l i c a g e l c o l u m n c h r o m a t o g r a p h y) (ヘキサン/酢酸エチル) (h e x a n e / e t h y l a c e t a t e) で精製し、白色固体の化合物 B を 7.4 g (収率 66%) 得た。得られた化合物 B の分子量を F A B - M S 測定したところ、193 (C ₁₄ H ₁₁ N) という値を得た。

20

【 0 0 8 0 】

(化合物 C の合成)

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに、化合物 B 1.00 g、3 - ブロモジベンゾフラン (3 - b r o m o - d i b e n z o f u r a n) 2.81 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (b i s - (d i b e n z y l i d e n e a c e t o n e) p a l l a d i u m (0)) 0.27 g、トリ - t e r t - ブチルホスフィン (t r i - t e r t - b u t y l p h o s p h i n e) 0.088 g、及びナトリウム t e r t - ブトキシド (s o d i u m t e r t - b u t o x i d e) 3.98 g を加えて、200 mL のトルエン溶媒中で 7 時間加熱還流した。空冷後、反応液に水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン) (t o l u e n e / h e x a n e) で精製し、白色固体の化合物 C を 1.90 g (収率 70%) 得た。得られた化合物 C の分子量を F A B - M S 測定したところ、525 (C ₃₈ H ₂₃ N O ₂) という値を得た。さらに、化合物 C の ¹ H NMR (C D C l ₃、300 MHz) を測定したところ、図 2 に示される化学シフトを得た。したがって、化合物 C が合成されたことが確認できた。また化合物 C のガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計 D S C 7 0 2 0 を用いて測定したところ、T g : 120 ° という値を得た。

30

40

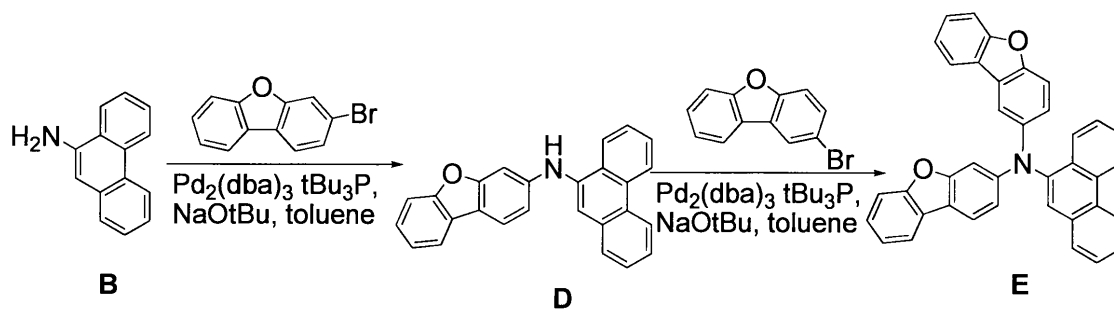
【 0 0 8 1 】

(合成例 2 : 化合物 E の合成)

化合物 E を、以下の合成スキーム (s c h e m e) に沿って合成した。

【 0 0 8 2 】

【化 16】



10

【0083】

(化合物Dの合成)

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物B 1.00 g、3-プロモベンゾフラン1.41 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.27 g、トリ-tert-ブチルホスフィン0.088 g、及びナトリウムtert-ブトキシド3.98 gを加えて、200 mLのトルエン溶媒中で7時間加熱還流した。空冷後、反応液に水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/ヘキサン)で精製し、白色固体の化合物Dを1.10 g(収率59%)得た。得られた化合物Dの分子量をFAB-MS測定したところ、359

20

【0084】

(化合物Eの合成)

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物D 1.00 g、3-プロモベンゾフラン0.75 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.13 g、トリ-tert-ブチルホスフィン0.044 g、及びナトリウムtert-ブトキシド1.99 gを加えて、200 mLのトルエン溶媒中で7時間加熱還流した。空冷後、反応液に水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/ヘキサン)で精製し、白色固体の化合物Eを1.10 g(収率75%)得た。得られた化合物Eの分子量をFAB-MS測定したところ、525

($C_{38}H_{23}NO_2$)という値を得た。さらに、化合物Eの 1H NMR($CDCl_3$ 、300 MHz)を測定したところ、化合物Eの構造から予想される化学シフトを得た。したがって、化合物Eが合成されたことが確認できた。また化合物Eのガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計DSC7020を用いて測定したところ、 T_g : 115

という値を得た。

30

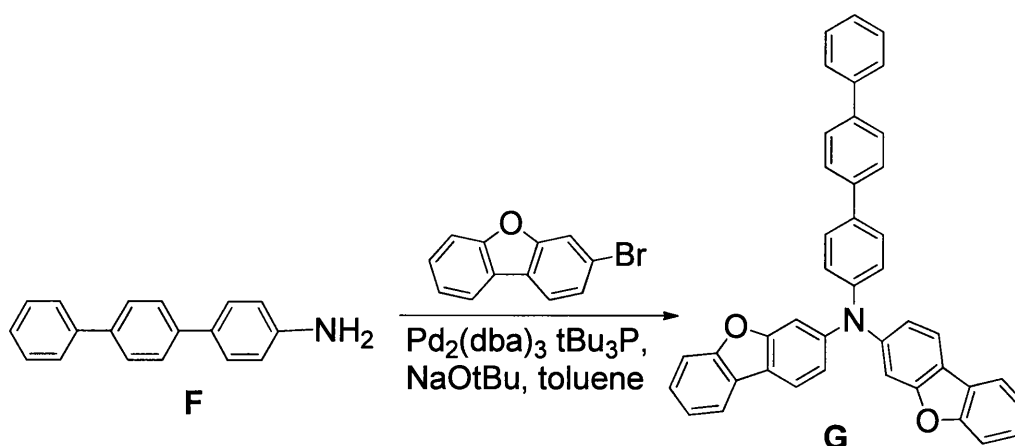
【0085】

(合成例3: 化合物Gの合成)

化合物Gを、以下の合成スキーム(scheme)に沿って合成した。

【0086】

【化 17】



10

【0087】

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに、化合物 F 1.34 g、3-ブromoベンゾフラン 2.96 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.27 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.088 g、及びナトリウム tert-ブトキシド 3.98 g を加えて、200 mL のトルエン溶媒中で7時間加熱還流した。空冷後、反応液に水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/ヘキサン)で精製し、白色固体の化合物 G を 2.20 g (収率 70%) 得た。得られた化合物 G の分子量を FAB-MS 測定したところ、577 ($\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{NO}_2$) という値を得た。また、化合物 G の ^1H NMR (CDCl_3 、300 MHz) を測定したところ、化合物 G の構造から予想される化学シフトを得た。したがって、化合物 G が合成されたことが確認できた。また化合物 G のガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計 DSC 7020 を用いて測定したところ、 T_g : 100 という値を得た。

20

【0088】

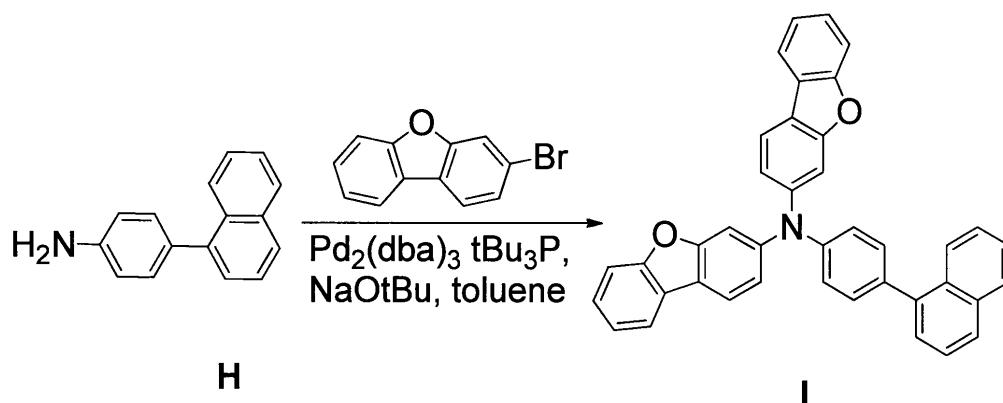
(合成例 4: 化合物 I の合成)

化合物 I を、以下の合成スキーム (scheme) に沿って合成した。

30

【0089】

【化 18】



40

【0090】

アルゴン雰囲気下、500 mL の三口フラスコに、化合物 H 1.13 g、3-ブromोजベンゾフラン (3-bromo-dibenzofuran) 2.81 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (bis-(dibenxylideneac

50

etone) palladium(0)) 0.27 g、トリ - tert - ブチルホスフィン (tri - tert - butyl phosphine) 0.088 g、及びナトリウム tert - ブトキシド (sodium tert - butoxide) 3.98 gを加えて、200 mLのトルエン溶媒中で7時間加熱還流した。空冷後、反応液に水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン) (toluene/hexane) で精製し、白色固体の化合物Iを1.85 g (収率65%) 得た。得られた化合物Iの分子量をFAB - MS測定したところ、551 ($C_{40}H_{25}NO_2$) という値を得た。また、化合物Iの 1H NMR ($CDCl_3$ 、300 MHz) を測定したところ、化合物Iの構造から予想される化学シフトを得た。したがって、化合物Iが合成されたことが確認できた。また化合物Iのガラス転移点を日立ハイテック社製、示差走査熱量計DSC7020を用いて測定したところ、 T_g : 100 という値を得た。

【0091】

(有機電界発光素子の作製)

つぎに、有機電界発光素子を以下の製法により作製した。まず、予めパターニング (patterning) して洗浄処理を施したITO - ガラス基板に、紫外線オゾン (O_3) による表面処理を行った。なお、かかるITO膜 (第1電極) の膜厚は、150 nmであった。オゾン処理後、基板を洗浄した。洗浄済基板を有機層成膜用ガラスペルジャー型蒸着機にセットし、真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa下で、正孔注入層、HTL (正孔輸送層)、発光層、電子輸送層の順に蒸着を行った。正孔注入層の材料は2 - TNATAとし、厚さは60 nmとした。HTLの材料は表1に示されるものとし、厚さは30 nmとした。

【0092】

また、発光層の厚さは、25 nmとした。発光材料のホストは9,10 - ジ (2 - ナフチル) アントラセン (ADN) とした。ドーパントは、2,5,8,11 - テトラ - t - ブチルペリレン (TBP) とした。ドーパントのドーブ量は、ホストの質量に対して3質量%とした。電子輸送層の材料は、Alq3とし、厚さは25 nmとした。つづいて、金属成膜用ガラスペルジャー型蒸着機に基板を移し、真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa下で電子注入層、陰極材料を蒸着した。電子注入層の材料はLiFとし、厚さは1.0 nmとした。第2電極の材料はAlとし、厚さは100 nmとした。

【0093】

【表1】

(表1)

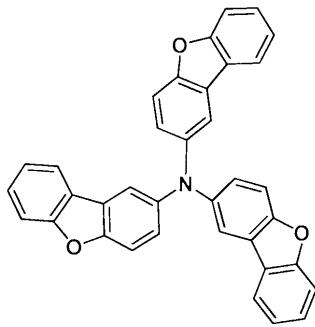
素子作成例	HTL	電流密度	電圧	寿命
		(mA/cm ²)	(V)	LT50(hr)
実施例 1	化合物C	10	6.3	2000
実施例 2	化合物E	10	6.5	1800
実施例 3	化合物G	10	6.6	2200
実施例 4	化合物I	10	6.6	2100
比較例 1	比較例化合物C1	10	6.6	1100
比較例 2	比較例化合物C2	10	8.2	1300
比較例 3	比較例化合物C3	10	7.6	1300

【0094】

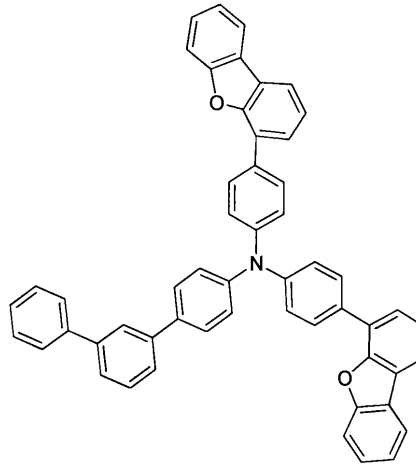
表 1 における比較例化合物 C 1、C 2、C 3 は、以下の化学式 C 1、C 2、C 3 で示される。化学式 C 1 は、特許文献 2 に開示された化合物の一例であり、化学式 C 2 は、特許文献 1 に開示された化合物の一例である。

【 0 0 9 5 】

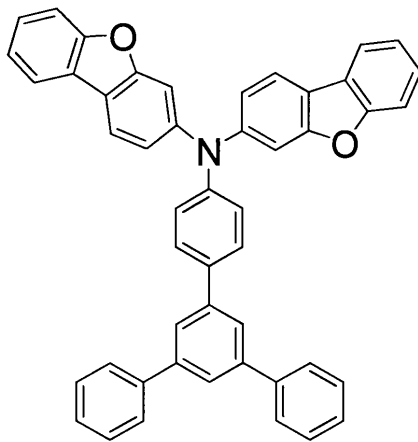
【 化 1 9 】



C1



C2



C3

【 0 0 9 6 】

(特性評価)

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

【 0 0 9 7 】

表 1 によれば、実施例 1 ~ 4 は比較例 1 ~ 3 に対し長寿命化した。特に、実施例 1、3、4 は比較例 3 より長寿命化した。3 つのフェニル基が結合または縮合しているアリール (aryl) 基を含有する構造は長寿命化に有効とわかった。実施例 1、2 を比較すると、実施例 1 は全ての特性において実施例 2 よりも良好であった。さらに、実施例 3 と比較例 1 とを比較すると、実施例 3 は、比較例 1 よりも発光寿命が大きく向上した。したがっ

て、全てのジベンゾフラニル基は、3位の結合位置で窒素原子に結合していることが好ましいこともわかった。このように、本実施例では、特に青色領域において、有機電界発光素子の発光寿命が大きく改善した。なお、本実施例における化合物群は青色領域に対応可能な広いエネルギーギャップを有しているため、緑色～赤色領域への適用も可能である。

【0098】

以上により、本実施形態では、有機電界発光素子用材料が化学式1の構成を有するので、これを用いた有機電界発光素子は、発光寿命が大きく改善する。したがって、本実施形態の有機電界発光素子用材料は、様々な用途の実用化に有用である。

【0099】

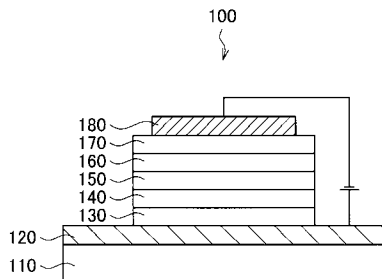
以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

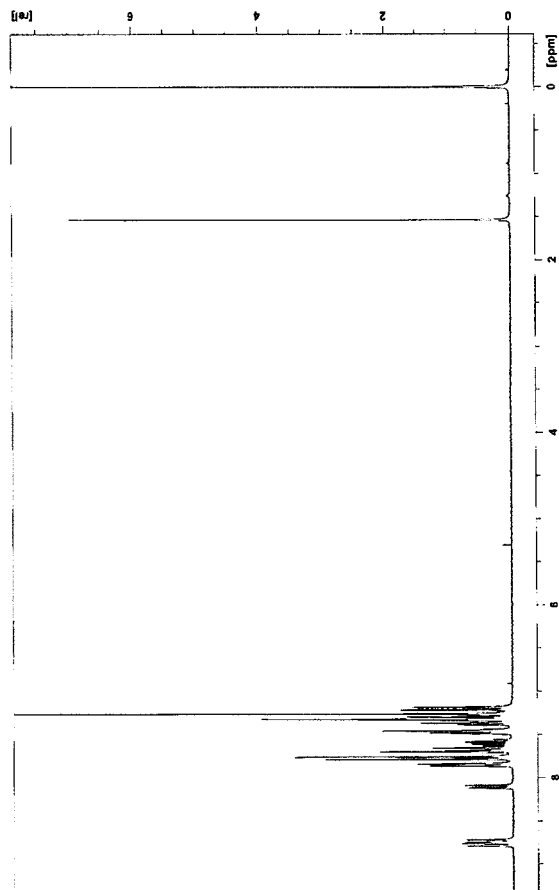
【0100】

- 100 有機EL素子
- 110 基板
- 120 第1電極
- 130 正孔注入層
- 140 正孔輸送層
- 150 発光層
- 160 電子輸送層
- 170 電子注入層
- 180 第2電極

【図1】



【図2】



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2016066723A	公开(公告)日	2016-04-28
申请号	JP2014195147	申请日	2014-09-25
[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	三宅秀夫 高田一範		
发明人	三宅 秀夫 高田 一範		
IPC分类号	H01L51/50 C07D307/91		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C07D307/91		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 4C037/SA05		
其他公开文献	JP6584058B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-195147 (P2014-195147) 平成26年9月25日 (2014.9.25)	(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 110000981 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人 (72) 発明者 三宅 秀夫 神奈川県横浜市鶴見区香沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内 (72) 発明者 高田 一範 神奈川県横浜市鶴見区香沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 DD59 DD68 DD71 DD78 4C037 SA05
-------	-----------------------	--	---

解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的新型且改进的材料，该材料能够改善有机电致发光器件的发光寿命以及使用该材料的有机电致发光器件。为了解决上述问题，根据本发明的一个方面，提供了一种用于有机电致发光器件的材料，其包含由以下化学式1表示的单胺化合物。[化学1] 在化学式1中，Ar1由化学式2表示。[选型图]图1