

(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2016-82158

(P2016-82158A)

(43) 公開日 平成28年5月16日 (2016.5.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 A	4H006
C07C 211/61 (2006.01)	C09K 11/06 G9O	4H049
C07F 7/08 (2006.01)	C07C 211/61 CSP	
	C07F 7/08 R	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 39 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-214447 (P2014-214447)
 (22) 出願日 平成26年10月21日 (2014.10.21)

(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 110000408
 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
 (72) 発明者 糸井 裕亮
 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
 Fターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC12
 CC21 DD71 DD78
 4H006 AA03 AB92
 4H049 VN01 VP01 VQ84 VR24 VU29

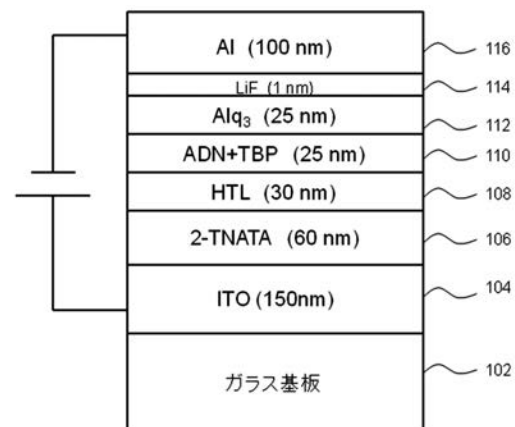
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低駆動電圧で、発光効率が高く、且つ寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用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】[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入した化合物は、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上するので、特に正孔輸送層108に用いることにより、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命を実現することができる。

【選択図】 図1

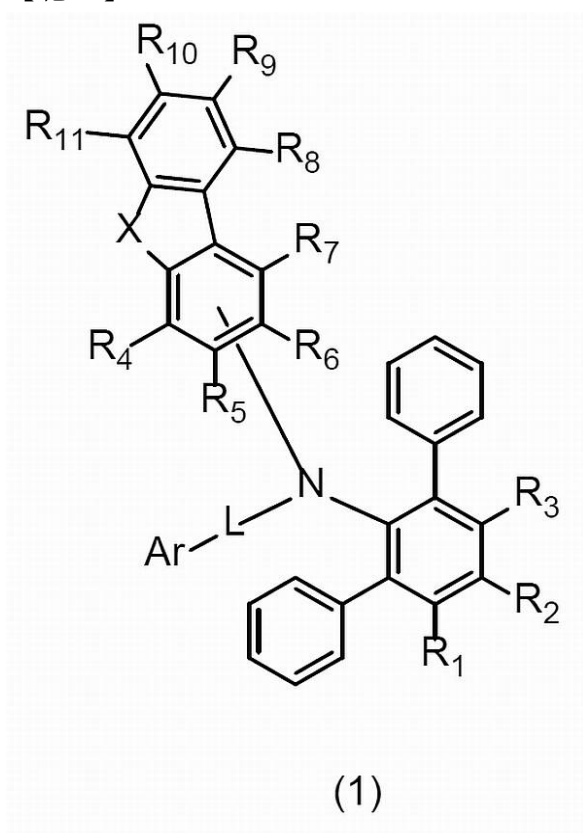


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 1】



10

20

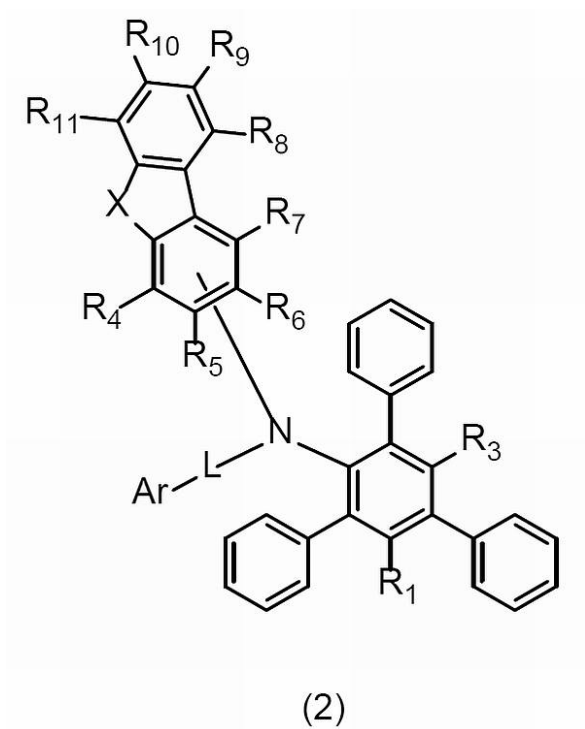
〔式（１）中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $\text{CR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{SiR}_{14}\text{R}_{15}$ 又は NR_{16} であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数６以上３０以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数１以上３０以下のヘテロアリール基、炭素数１以上１５以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、Lは単結合、置換若しくは無置換の環形成炭素数６以上３０以下のアリーレン基及び置換若しくは無置換の環形成炭素数１以上３０以下のヘテロアリーレン基又はシリル基であり、Ar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、置換若しくは無置換の環形成炭素数１以上３０以下のヘテロアリール基である。〕

30

【請求項 2】

前記式（１）中、 R_2 がフェニル基であり、下記一般式（２）で表され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材料。

【化 2】



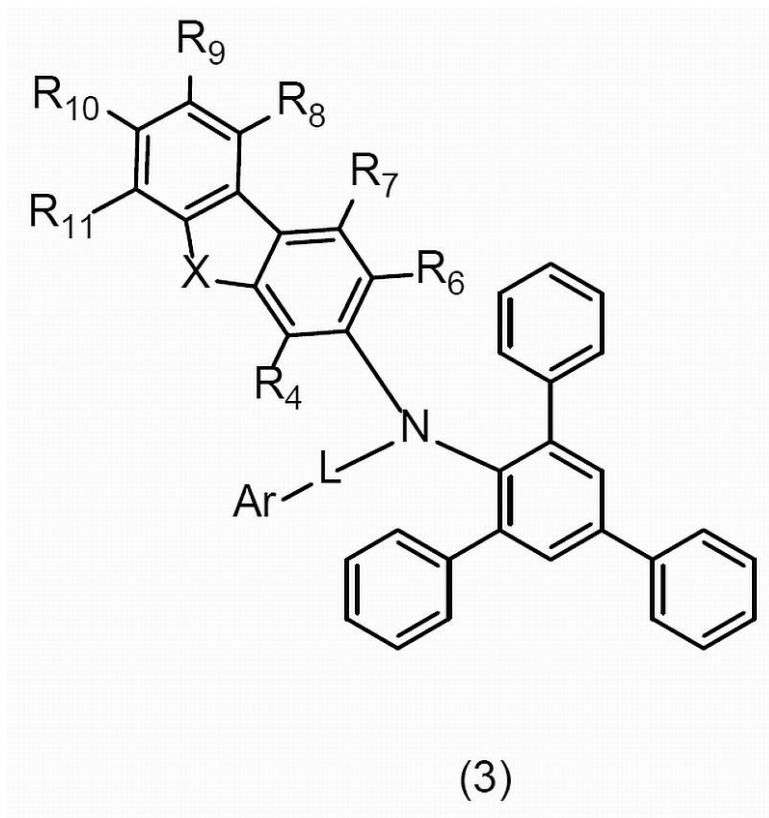
10

20

【請求項 3】

前記式（１）中、 R_1 及び R_3 が水素原子又は重水素原子であり、 R_2 がフェニル基であり、 R_5 がNとの単結合を形成し、下記一般式（３）で表され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材料。

【化 3】



30

40

【請求項 4】

50

隣接した複数の $R_1 \sim R_{16}$ は結合し、飽和若しくは不飽和の環を形成する請求項1乃至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材料。

【請求項5】

請求項1乃至4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材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中に含むことを特徴とする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】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用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、青色発光領域において低電圧で駆動可能で、且つ高い発光効率を示す有機エレクトロルミネッセンス素子用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。

10

【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。

20

【0003】

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。

30

【0004】

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低電圧駆動、高発光効率及び長寿命化が求められている。特に、青色発光領域においては、赤色発光領域及び緑色発光領域に比べて、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧が高く、発光効率及び寿命は十分なものとは言い難い。有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と高発光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、安定化などが検討されている。有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として、芳香族アミン系化合物が知られているが、そのキャリア耐性の低さから有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命に課題があった。有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化に有利な材料として、例えば、特許文献1及び特許文献2には、ヘテロアリアル環が置換したアミン誘導体が記載されている。

40

【0005】

しかしながら、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低電圧駆動、高発光効率及び長寿命化を充分に実現するものとは言い難く、現在では一層、駆動電圧が低く、発光効率が高く、且つ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、赤色発光領域及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。有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と更なる高発光効率化及び長寿命化を実現するためには、新たな材料の開発が必要である。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-267255号公報

【特許文献2】特開2009-029726号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、低駆動電圧で、発光効率が高く、且つ寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用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。

10

【0008】

特に、本発明は、青色発光領域において、発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる低駆動電圧で、発光効率が高く、且つ寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用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。

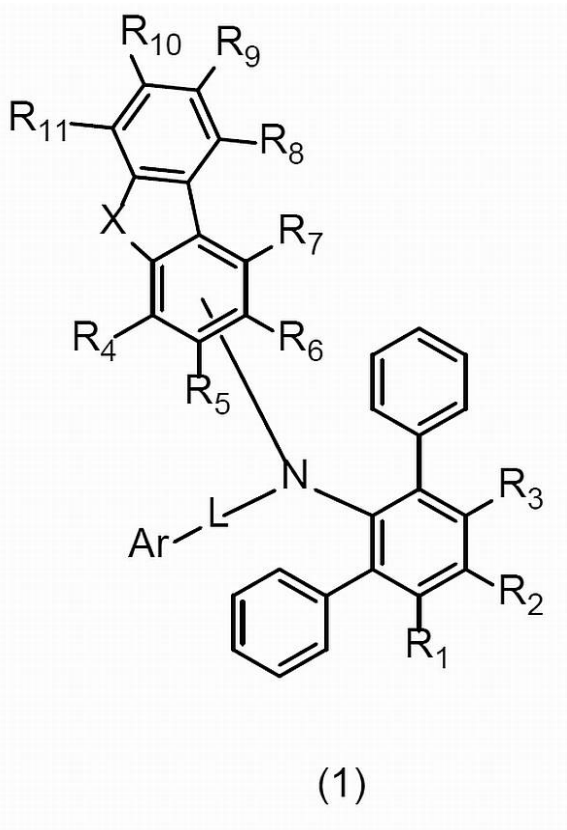
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施形態によると、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材料が提供される。

【化1】

20



30

40

式(1)中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $\text{CR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{SiR}_{14}\text{R}_{15}$ 又は NR_{16} であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ 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、置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、Lは単結合、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及び置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基又はシリル基であり、Ar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、置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以

50

下のヘテロアリール基である。

【0010】

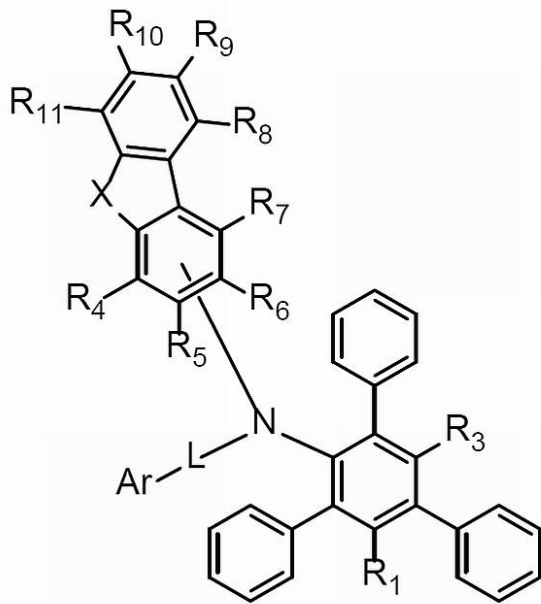
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0011】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記式(1)中、 R_1 及び R_3 が水素原子又は重水素原子であり、 R_2 がフェニル基であり、下記一般式(2)で表されてもよい。

10

【化2】



20

(2)

30

【0012】

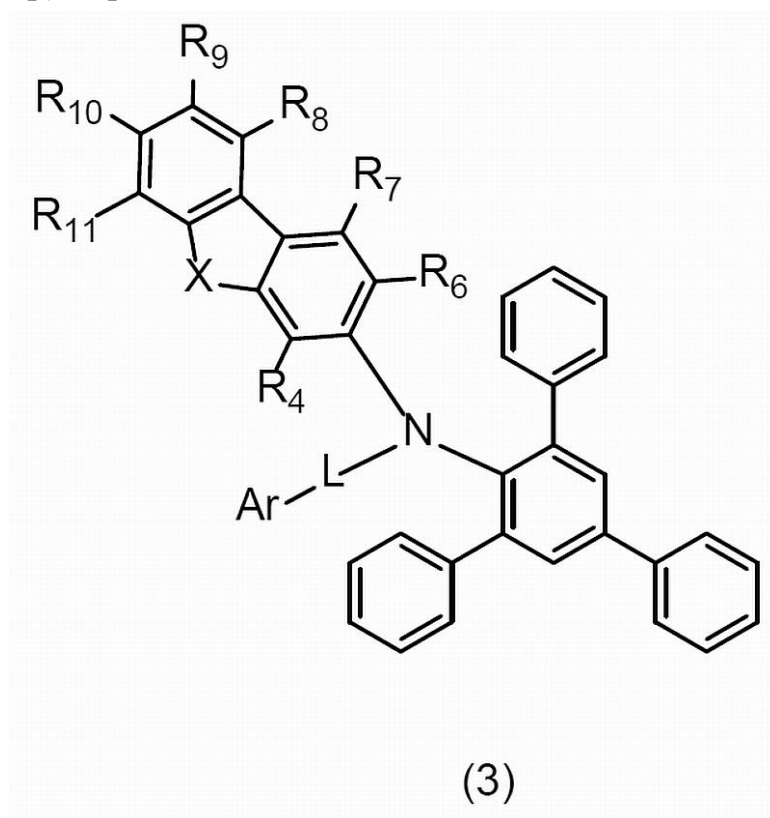
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、嵩高い5'-フェニル-[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0013】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記式(1)中、 R_1 及び R_3 が水素原子又は重水素原子であり、 R_2 がフェニル基であり、 R_5 がNとの単結合を形成し、下記一般式(3)で表されてもよい。

40

【化 3】



10

20

【0014】

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材料は、嵩高い5'-フェニル-[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基をジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位のR₅の位置に導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

30

【0015】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、隣接した複数のR₁～R₁₆は結合し、飽和若しくは不飽和の環を形成してもよい。

【0016】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中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、発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入した材料を用いることにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、低駆動電圧で、発光効率が高く、且つ寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用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。特に、本発明によると、青色発光領域において、陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる低駆動電圧で、発光効率が高く、且つ寿命が長い有機エレクトロル

50

ミネッセンス素子用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。本発明は、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することで、高効率化と長寿命化を実現することができる。長寿命な正孔輸送材料であるアミンを、嵩高い[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミン誘導体とすることで、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の高い発光効率と長寿命化を実現することができる。

【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を示す模式図である。

10

【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、本発明者らは、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動、高い発光効率と長寿命化を実現することができることを見出した。

【0021】

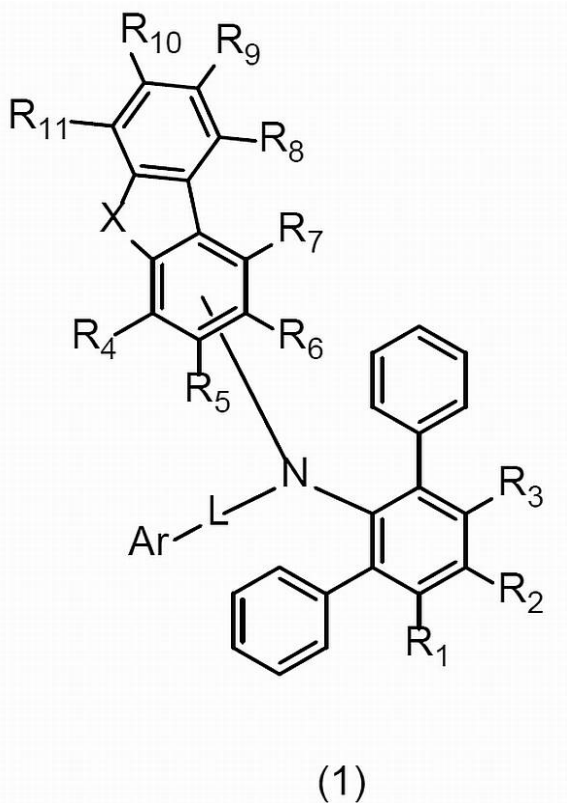
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

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、下記一般式(1)で示されるアミン誘導体を含む。

【化4】



30

40

50

【0023】

式(1)中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $\text{CR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{SiR}_{14}\text{R}_{15}$ 又は NR_{16} である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ 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、置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子である。Lは単結合、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及び置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基又はシリル基である。Ar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、置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基である。

【0024】

10

ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ に用いる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、キंकフェニル基、セキシフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ビフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

$\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ に用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリーールカルバゾリル基、N-ヘテロアリーールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0026】

また、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ に用いる炭素数1以上15以下のアルキル基としては、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、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1,2-ジプロモエチル基、1,3-ジプロモイソプロピル基、2,3-ジプロモ-t-ブチル基、1,2,3-トリプロモプロピル基、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、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、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-ノルボルニル基等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

30

40

【0027】

50

また、Lに用いる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、キンクフェニル基、セキシフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ビフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】

また、Lに用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0029】

Arに用いる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、キンクフェニル基、セキシフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ビフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0030】

20

Arに用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

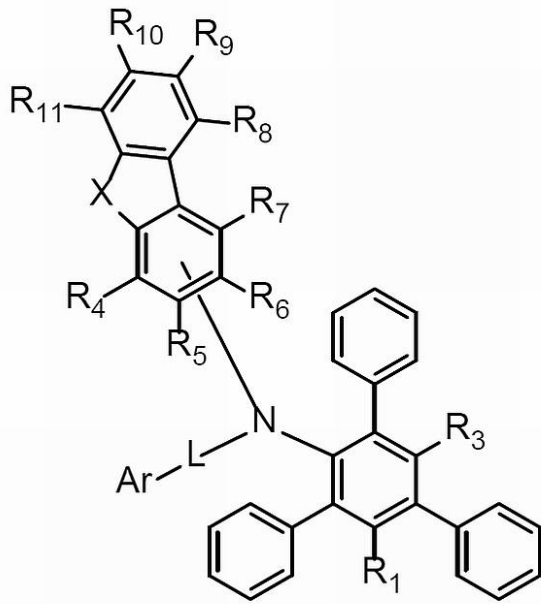
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

30

【0032】

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、式(1)中、 R_2 がフェニル基であることが好ましい。好ましくは、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、下記一般式(2)で表される。

【化 5】



(2)

10

20

【0033】

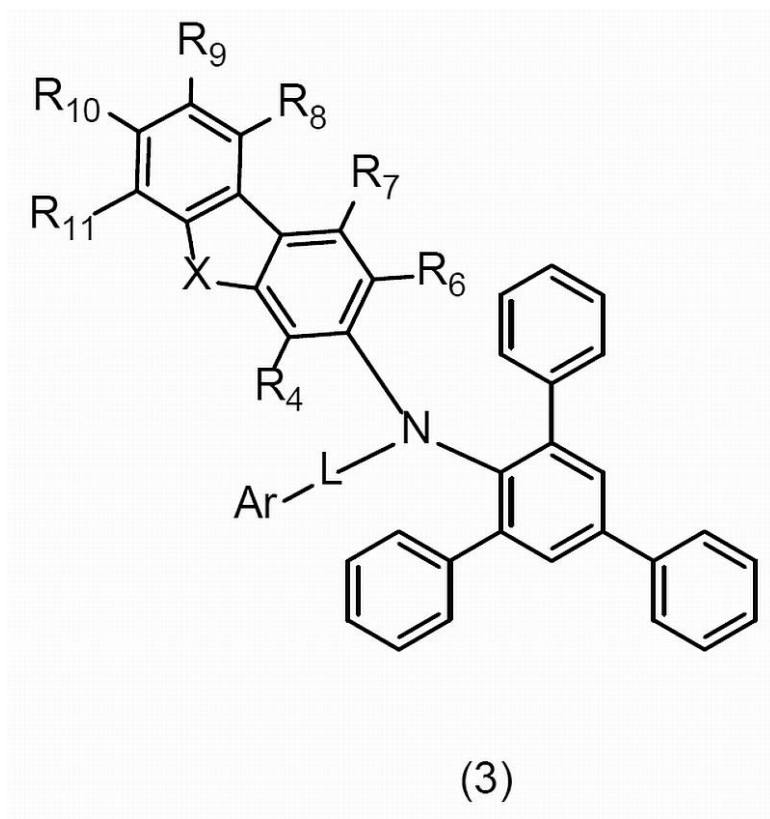
一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、嵩高い5'-フェニル-[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0034】

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材料は、式(1)中、 R_1 及び R_3 が水素原子又は重水素原子であり、 R_2 がフェニル基であり、 R_5 がNとの単結合を形成することが好ましい。好ましくは、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、下記一般式(3)で表される。

30

【化 6】



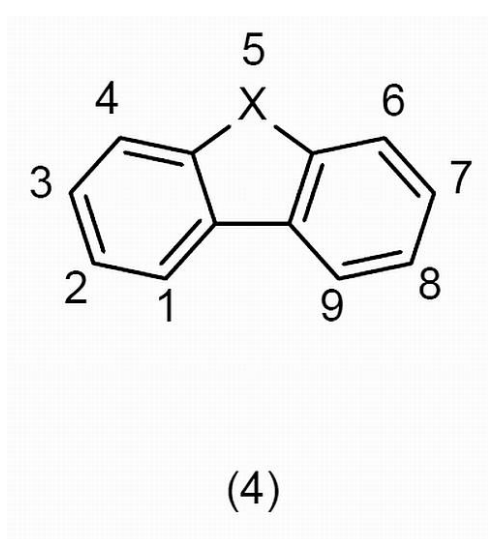
10

20

【 0 0 3 5】

なお、式（１）中のR₅は、Xが酸素原子又は硫黄原子の場合、下記一般式（４）の３位の位置に対応する。

【化 7】



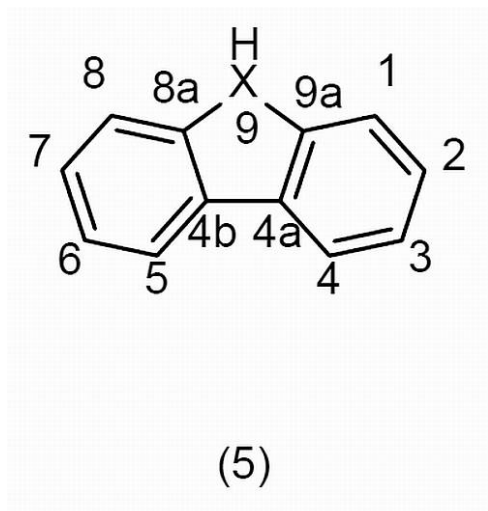
30

40

【 0 0 3 6】

また、式（１）中のR₅は、XがCR₁₂R₁₃、SiR₁₄R₁₅又はNR₁₆の場合、下記一般式（５）の２位の位置に対応する。

【化 8】



10

【0037】

なお、ジベンゾヘテロール環（式（4））の置換位置の番号付けについては、ヘテロ原子が下側に配置されるようにジベンゾヘテロール環を置いた場合に最右に位置する環の骨格原子（ただし、縮合位置の炭素を除く）から順に時計回りに付した。また、カルバゾール環（式（5））の置換位置の番号付けについては、X（炭素原子、ケイ素原子又は窒素原子）が上側に配置されるようにカルバゾール環を置いた場合に最右に位置する環の骨格原子（ただし、縮合位置の炭素を除く）から順に時計回りに付した。

20

【0038】

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材料は、嵩高い5'-フェニル-[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基をジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位のR₅の位置に導入することにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

30

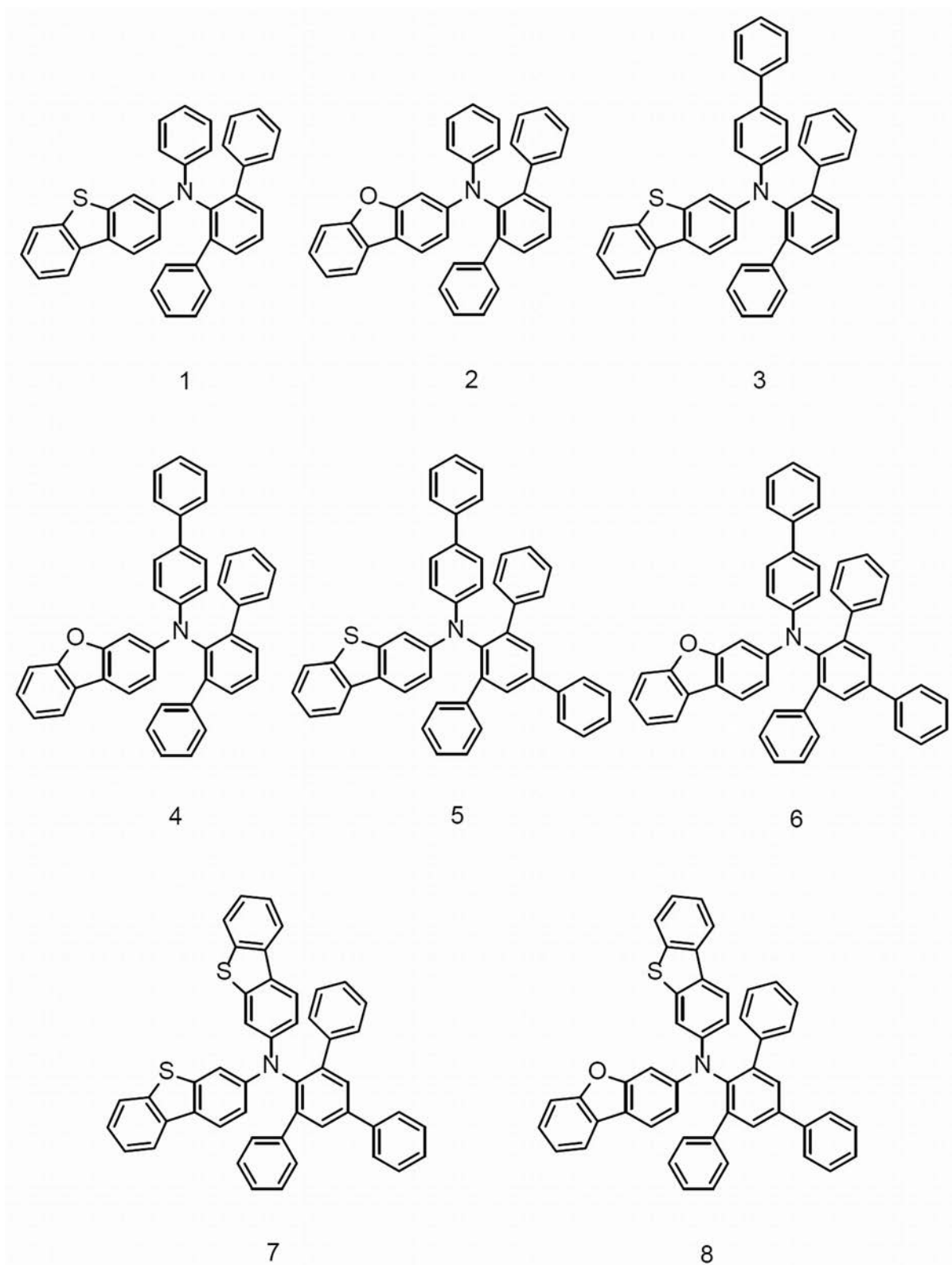
【0039】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、隣接した複数のR₁～R₁₆が結合し、飽和若しくは不飽和の環を形成してもよい。

【0040】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

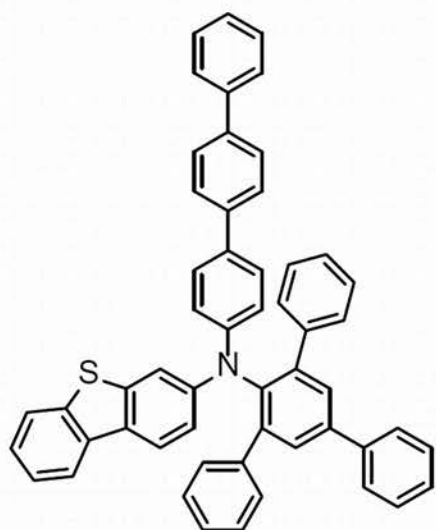
【化 9】



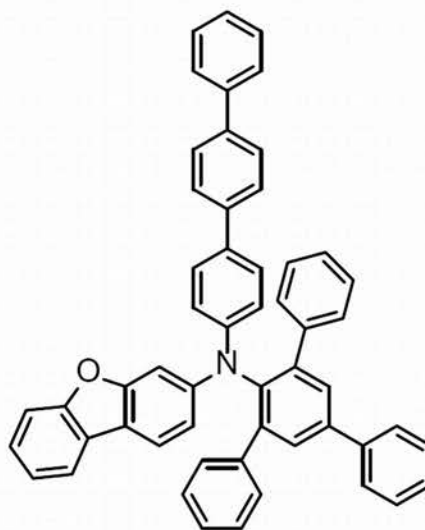
【0041】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

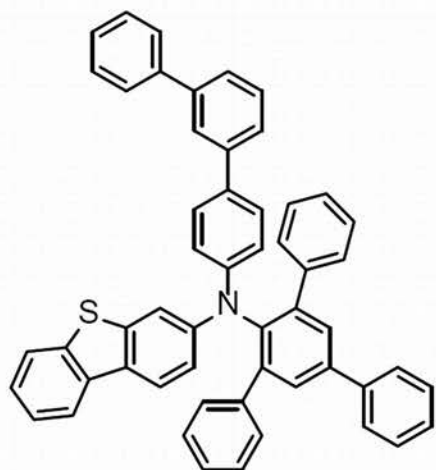
【化 10】



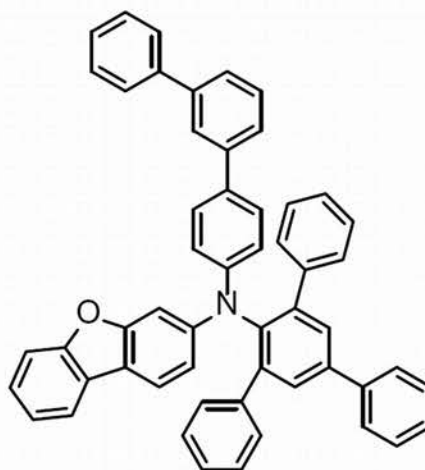
9



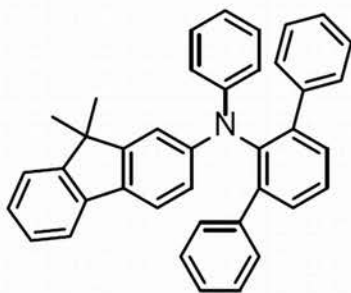
10



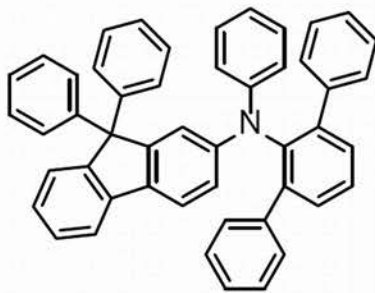
11



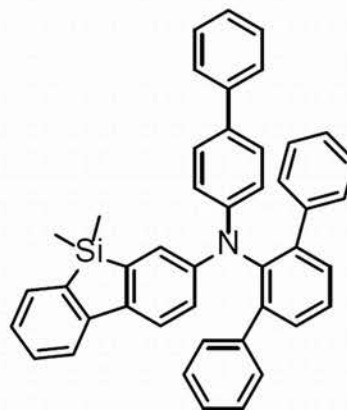
12



13



14



15

10

20

30

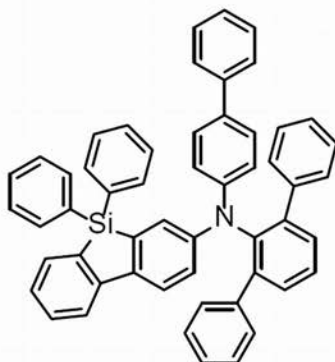
40

50

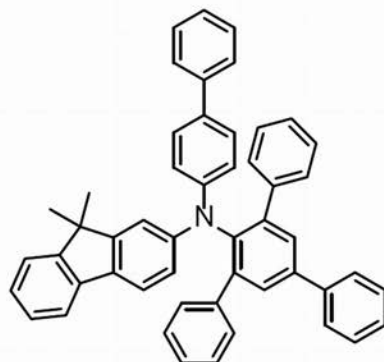
【0042】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化11】

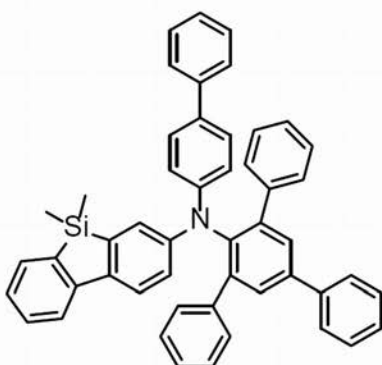


16

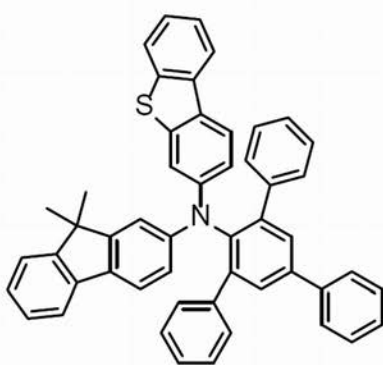


17

10



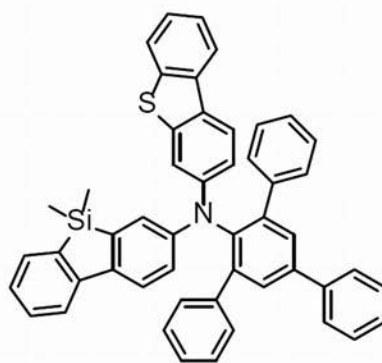
18



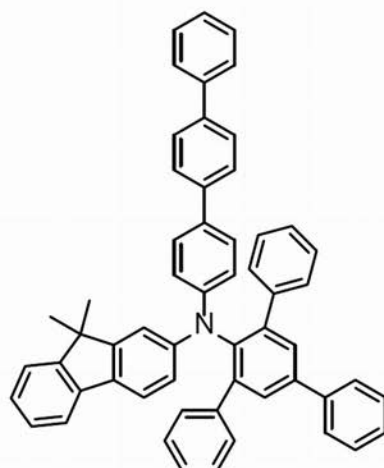
19

20

30



20



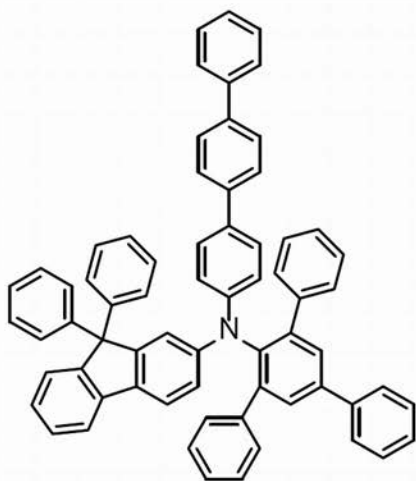
21

40

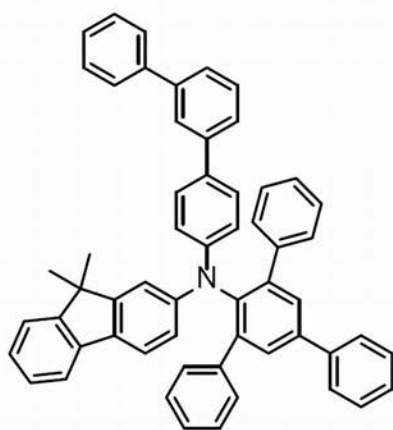
【0043】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 1 2】

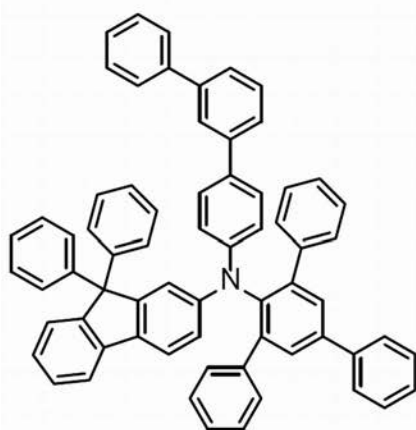


22

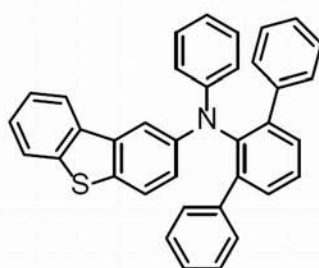


23

10



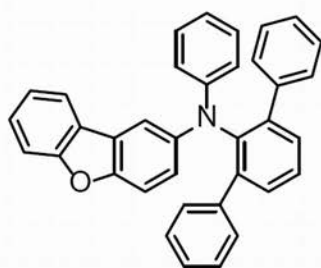
24



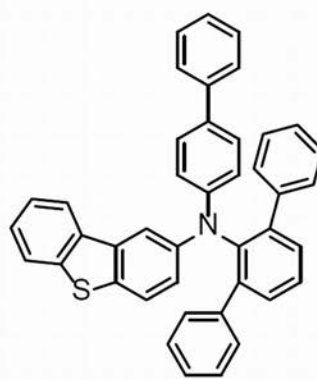
25

20

30



26



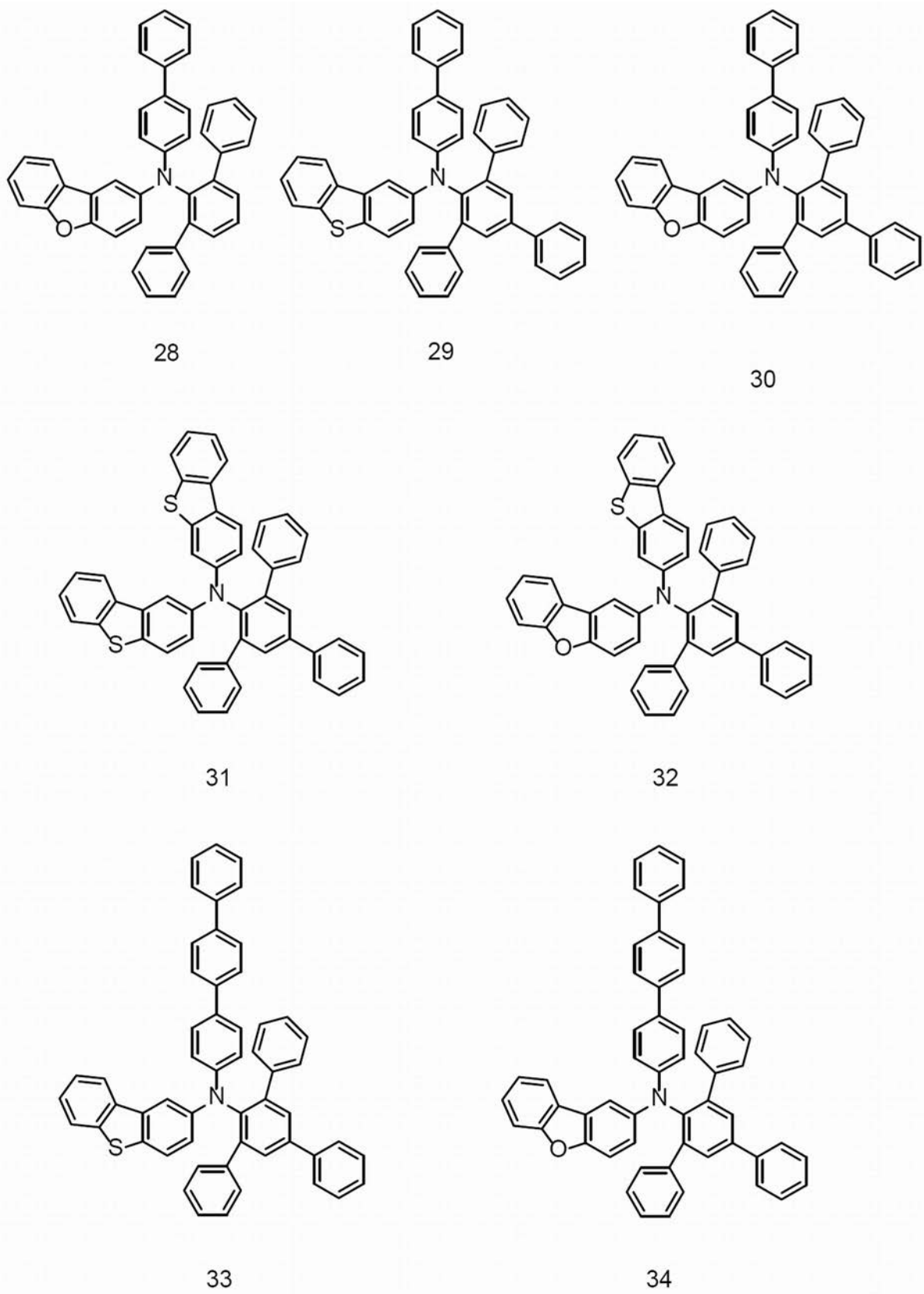
27

40

【0044】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 1 3】



10

20

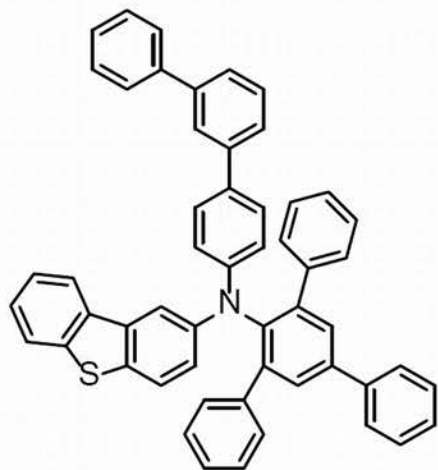
30

40

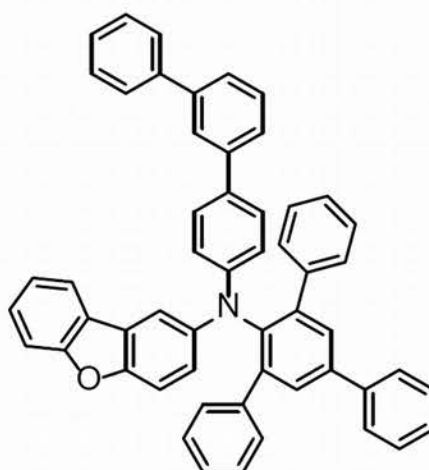
【0045】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

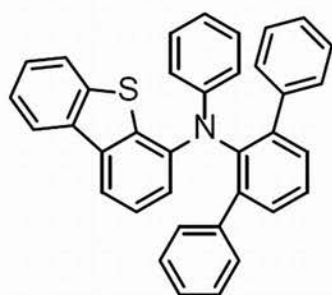
【化 1 4】



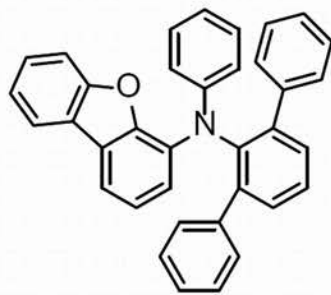
35



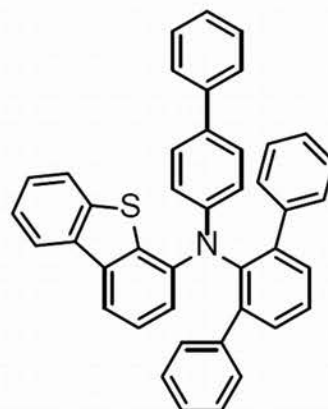
36



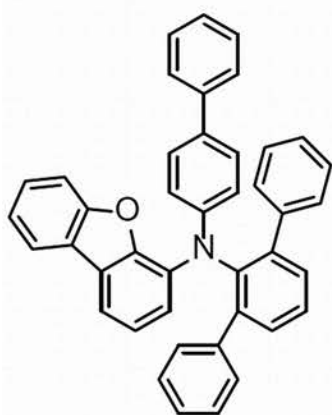
37



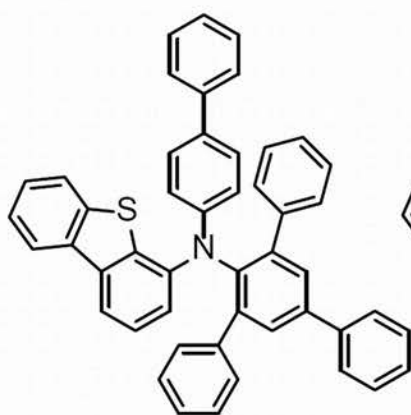
38



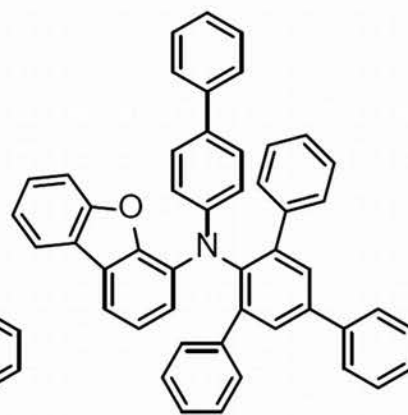
39



40



41

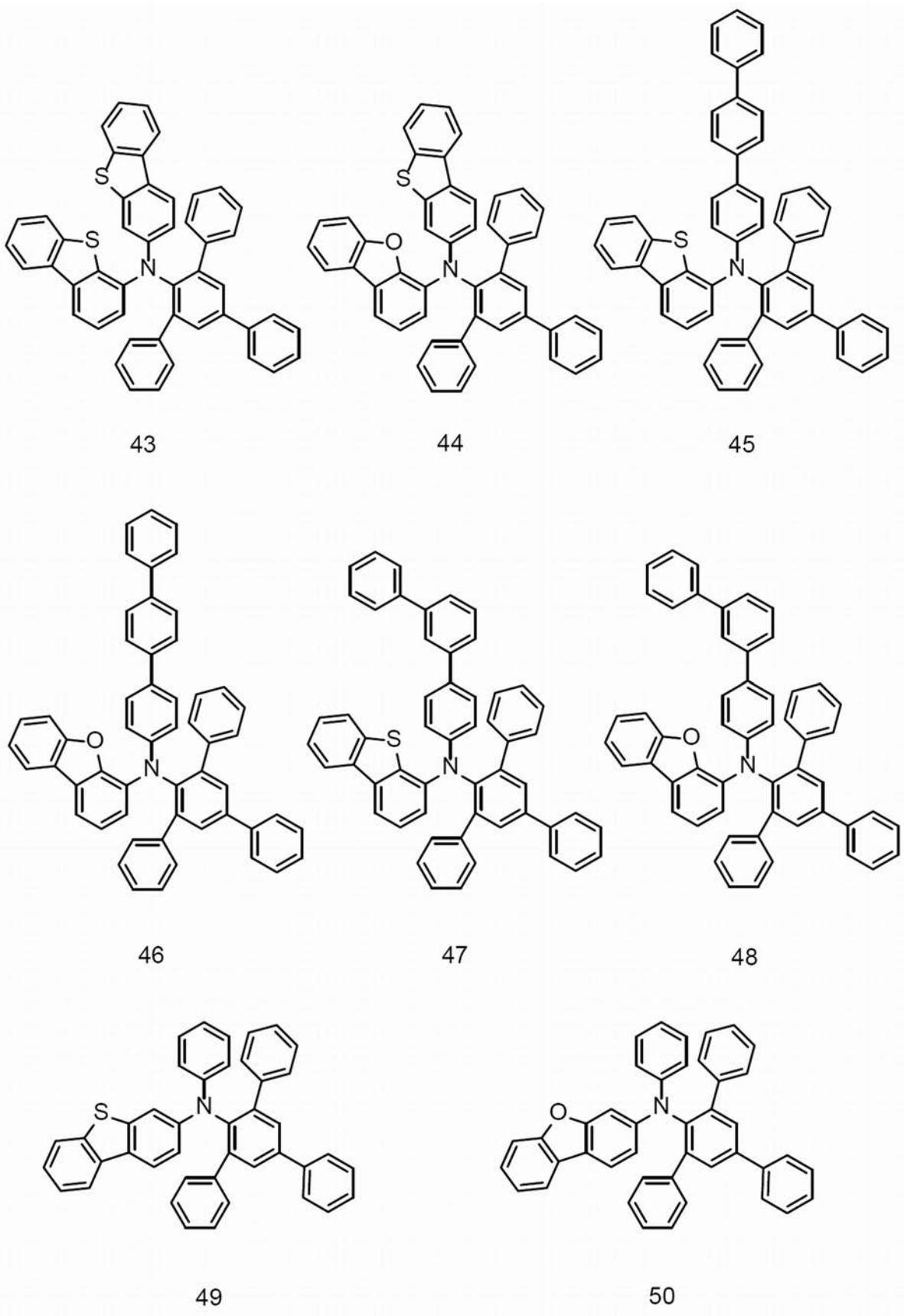


42

【 0 0 4 6 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

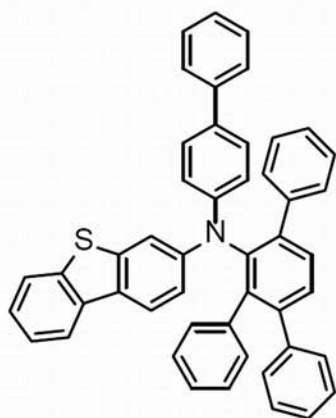
【化 1 5】



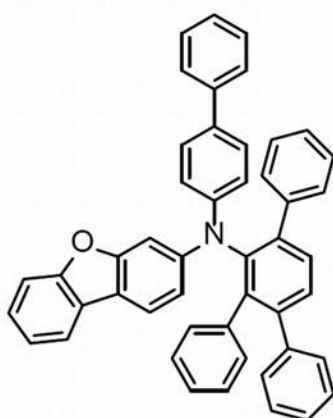
【 0 0 4 7 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

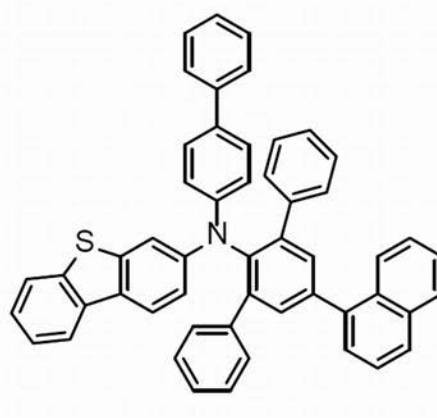
【化 1 6】



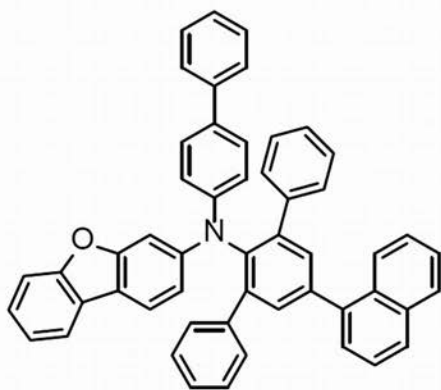
51



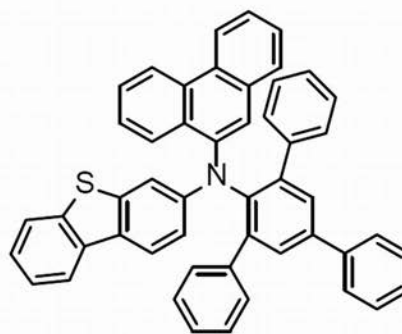
52



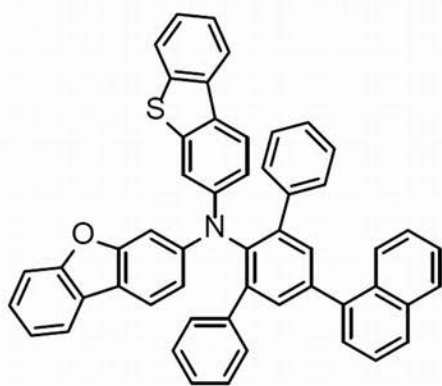
53



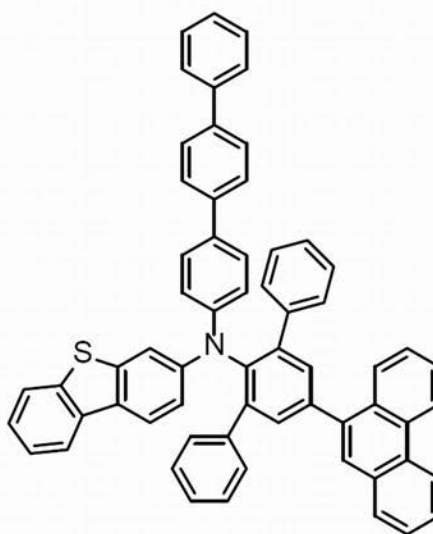
54



55



56



57

10

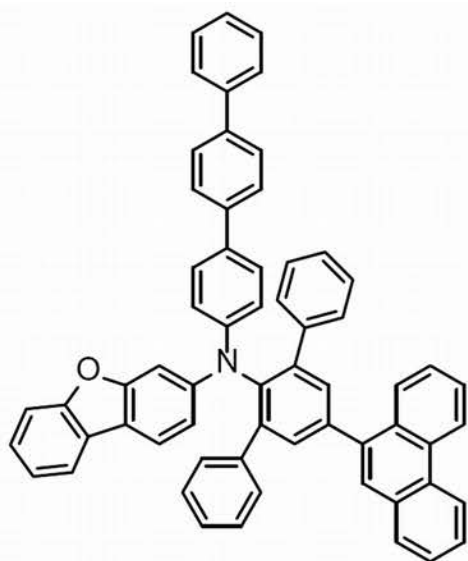
20

30

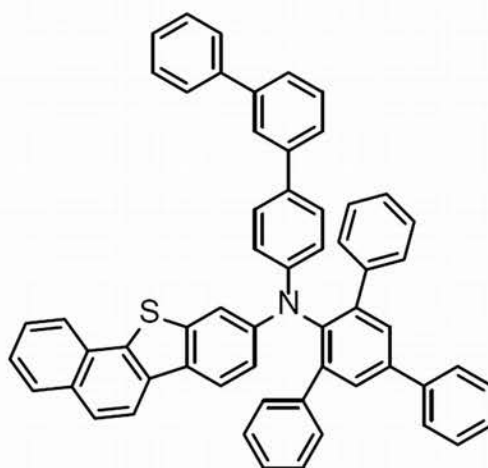
40

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

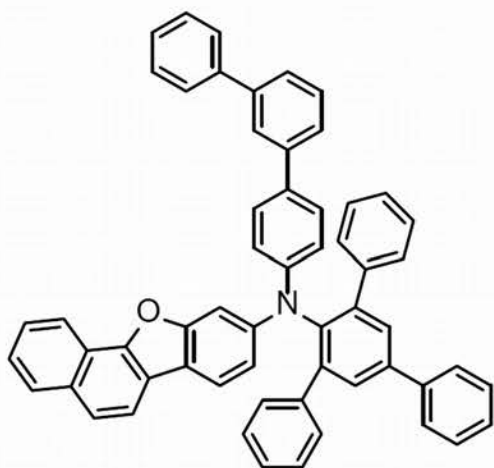
【化 1 7】



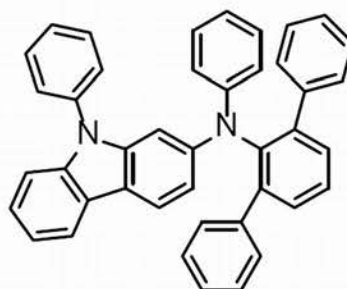
58



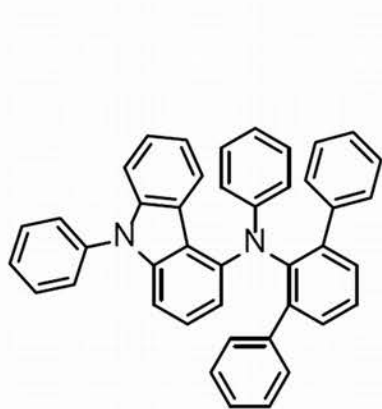
59



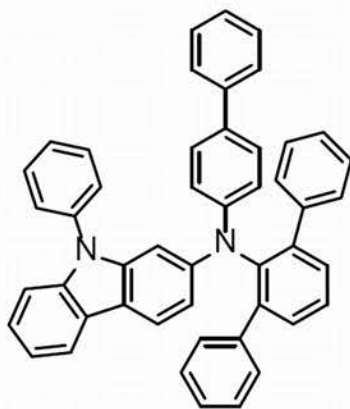
60



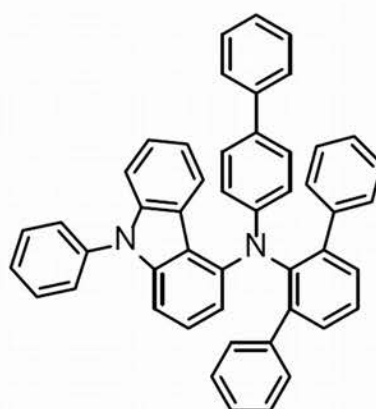
61



62



63

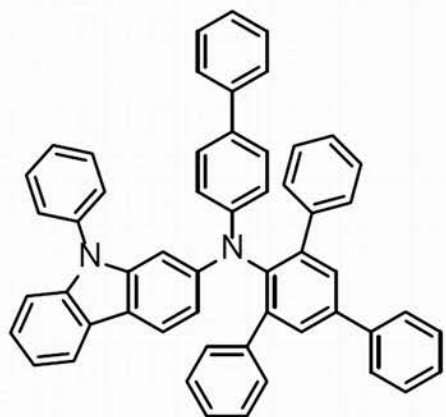


64

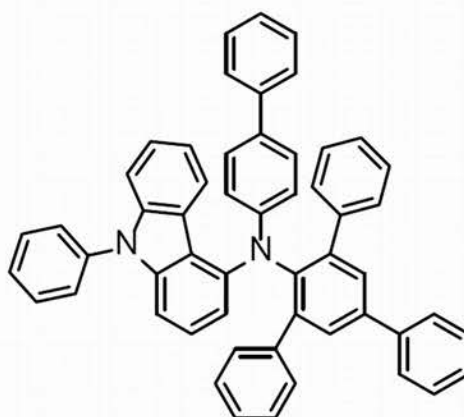
【 0 0 4 9 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 1 8】

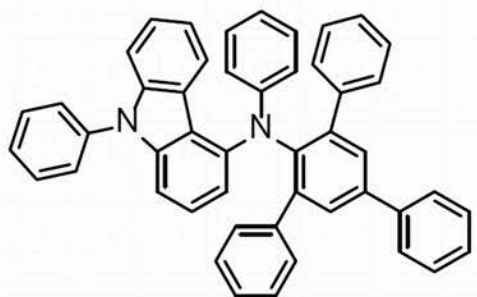


65

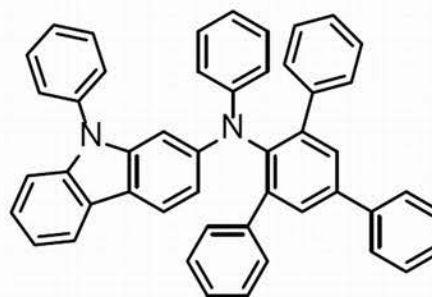


66

10



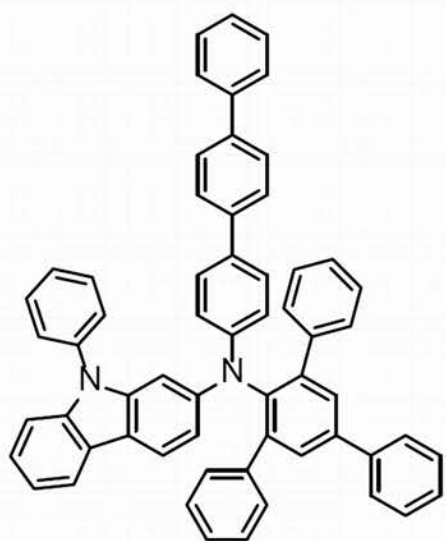
67



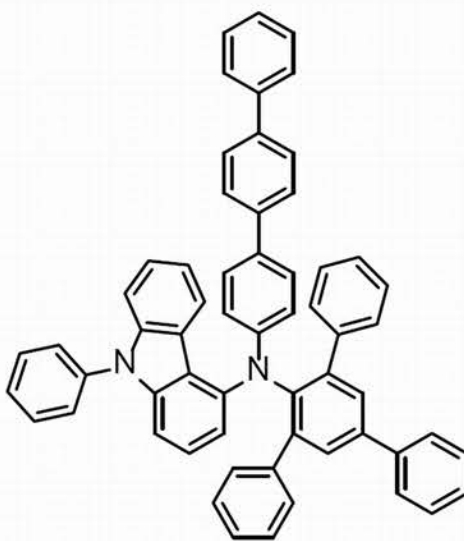
68

20

30



69



70

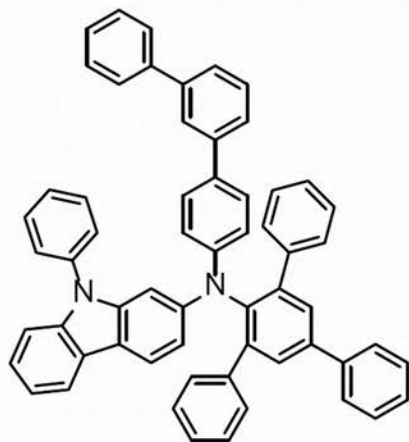
40

50

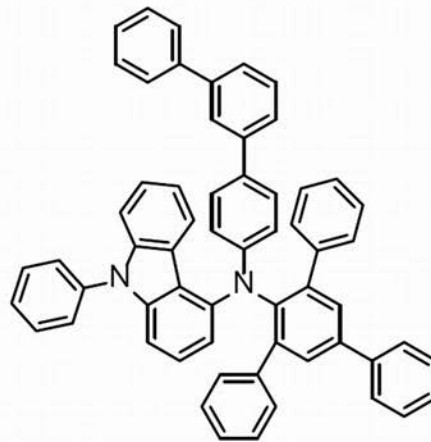
【 0 0 5 0 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

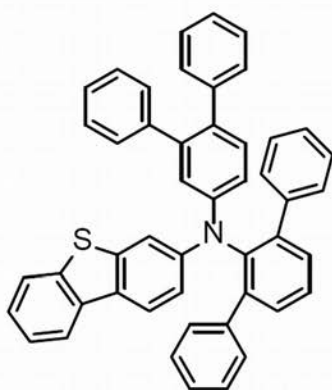
【化 1 9】



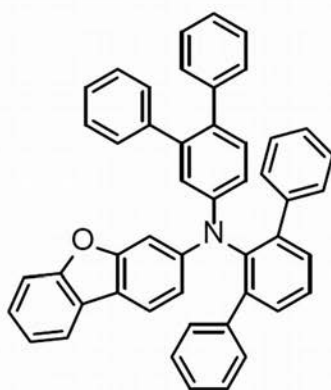
71



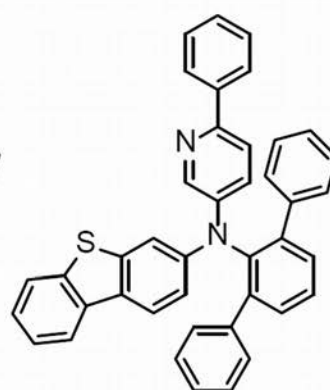
72



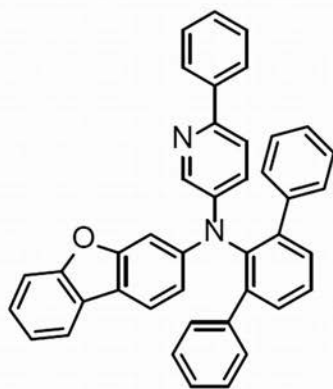
73



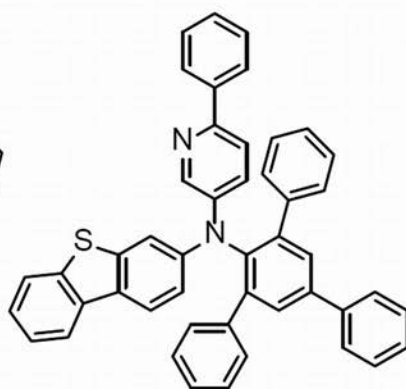
74



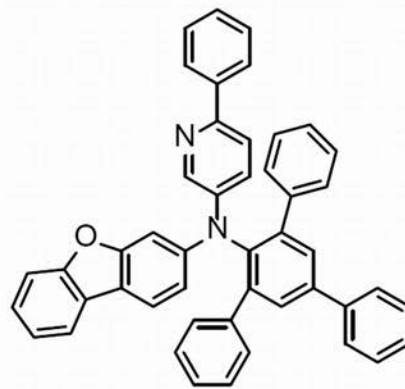
75



76



77



78

【 0 0 5 1 】

10

20

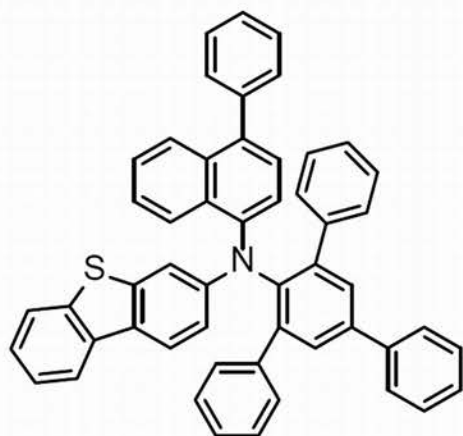
30

40

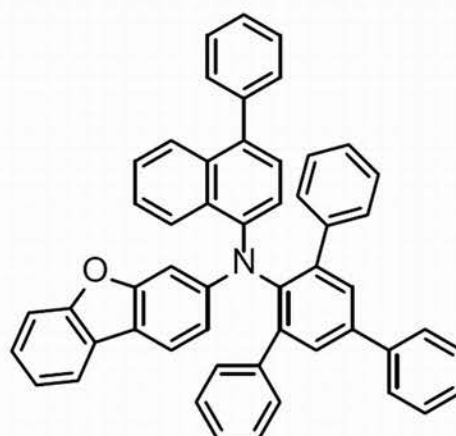
50

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。

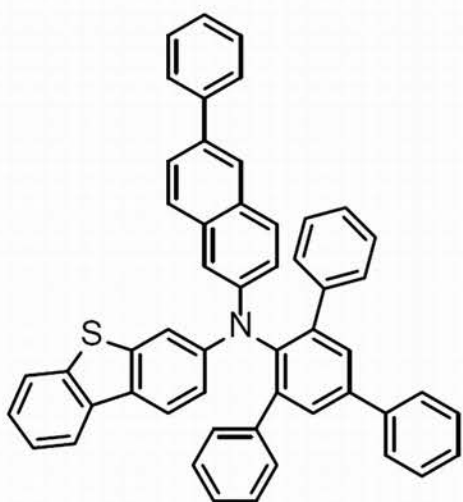
【化 20】



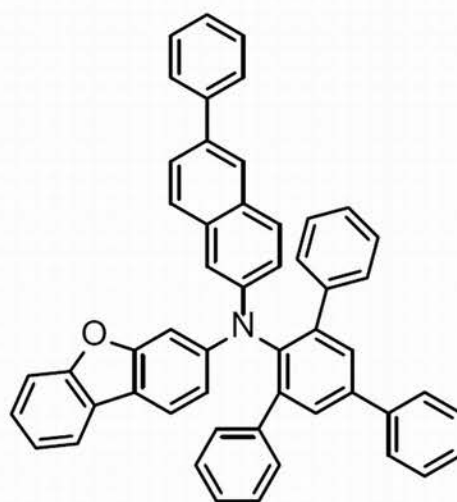
79



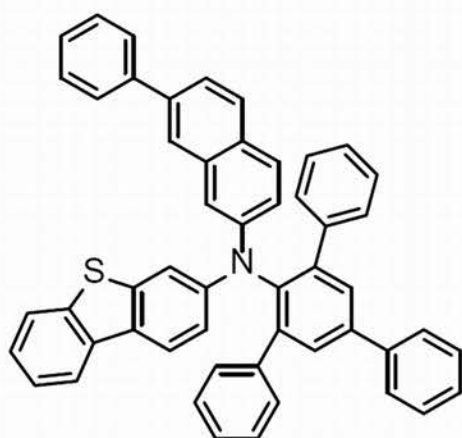
80



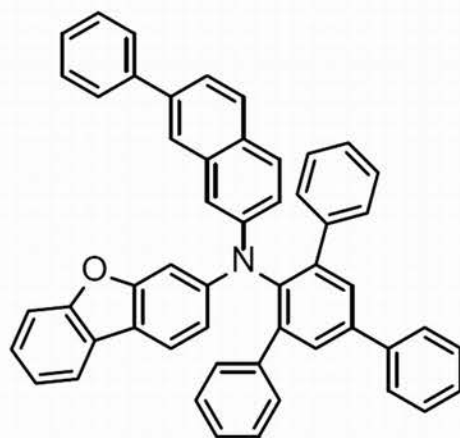
81



82



83



84

10

20

30

40

50

【0052】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。これにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の低駆動電圧化と高い発光効率、長寿命化を実現することができる。

【0053】

(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を示す模式図である。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材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。

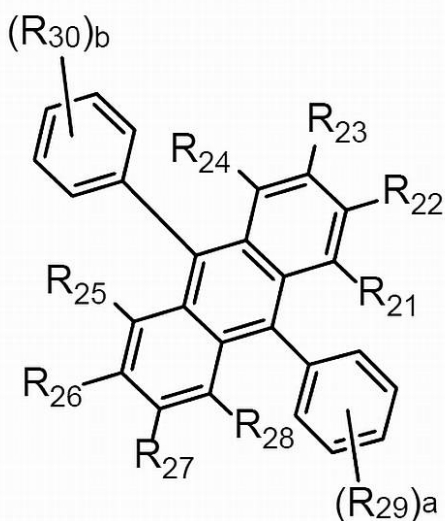
【0054】

例えば、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106は、陽極104上に配置され、例えば、4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (2-TNATA)、N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine (HMTDP)等を含む。正孔輸送層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材料を用いて形成される。一実施形態において、正孔輸送層108の厚さは3nm以上100nm以下であることが好ましい。

【0055】

発光層110は、正孔輸送層108上に配置され、縮合多環芳香族の誘導体を含むことが好ましく、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、フルオラレンテン誘導体、クリセン誘導体、ベンゾアントラセン誘導体及びトリフェニレン誘導体から選択されることが好ましい。特に、発光層110は、アントラセン誘導体又はピレン誘導体を含むことが好ましい。発光層110に用いるアントラセン誘導体としては、下記一般式(6)で示される化合物が挙げられる。

【化21】



(6)

【0056】

式(6)中、 $R_{21} \sim R_{30}$ 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、置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、シリル基、ハロゲン原子、水素原子あるいは重水素原子である。また、a及びbは0以上5以下の整数である。なお、隣接した複数の $R_{21} \sim R_{30}$ は結合し、飽和若しくは不飽和の環を形成してもよい。

【0057】

$R_{21} \sim R_{30}$ に用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0058】

$R_{21} \sim R_{30}$ に用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0059】

また、 $R_{21} \sim R_{30}$ に用いる炭素数1以上15以下のアルキル基としては、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、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1,2-ジプロモエチル基、1,3-ジプロモイソプロピル基、2,3-ジプロモ-t-ブチル基、1,2,3-トリプロモプロピル基、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、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、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-ノルボルニル基等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

30

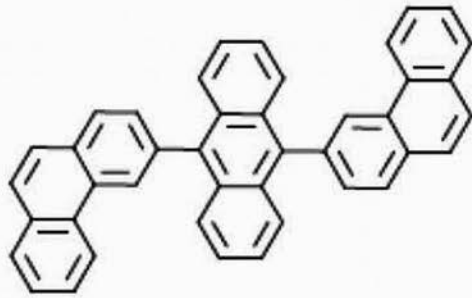
40

【0060】

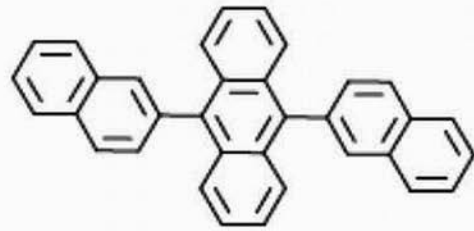
50

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層 110 に用いるアントラセン誘導体は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

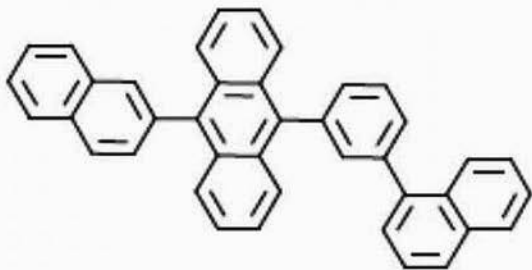
【化 2 2】



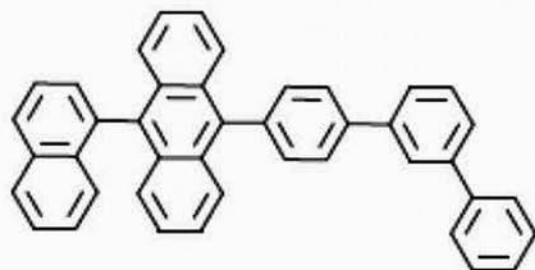
a-1



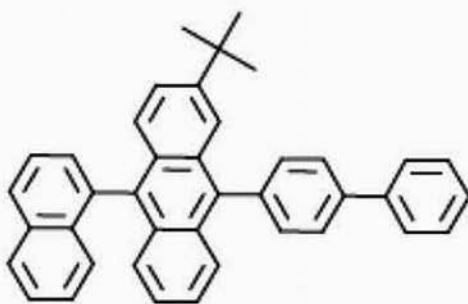
a-2



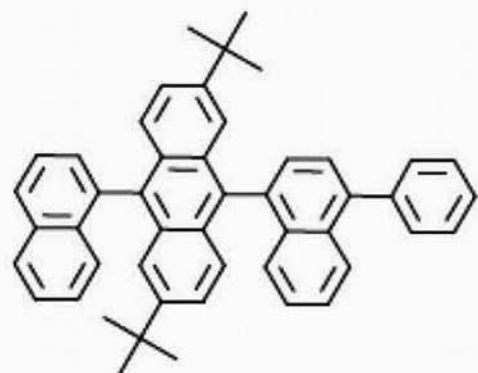
a-3



a-4



a-5



a-6

10

20

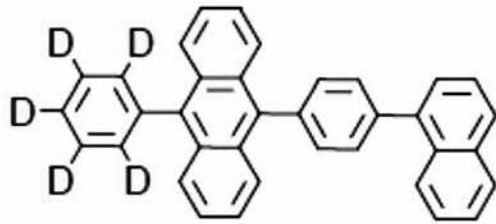
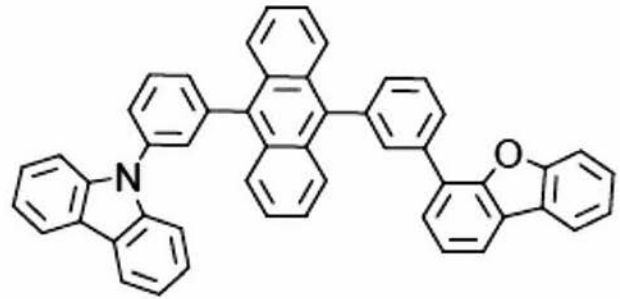
30

40

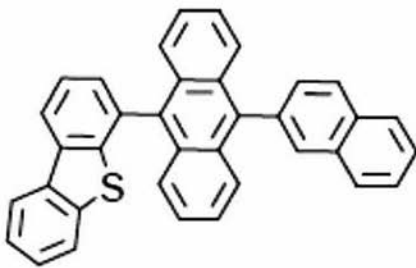
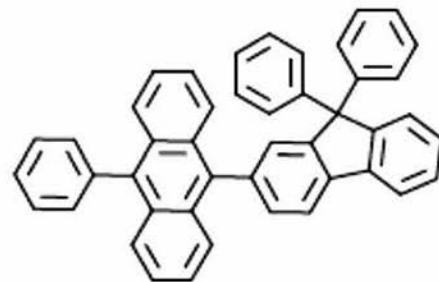
【0061】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層 110 に用いるアントラセン誘導体は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

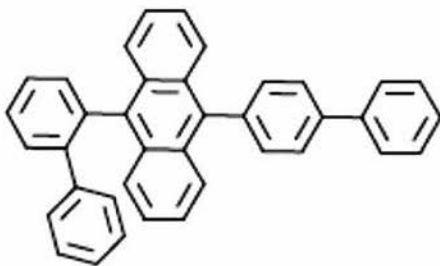
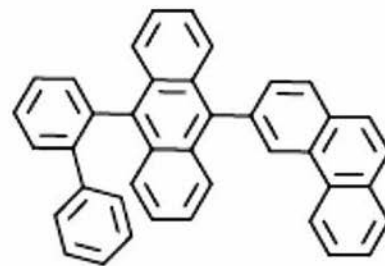
【化 2 3】

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

10

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

20

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

30

40

【0062】

発光層 110 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-BDAVBi)、ペリレンおよびその誘導体（例えば、2,5,8,11-tetra-t-butylperylene (TBPe)）、ピレンおよびその誘導体（例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene）等の2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene (TBP) 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。

50

【0063】

電子輸送層112は、発光層110上に配置され、例えば、Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq3) や含窒素芳香環を有する材料（例えば、1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phenyl]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-1-yl)-1,3,5-triazineのようなトリアジン環を含む材料、2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-yl)phenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneのようなイミダゾール誘導体を含む材料)を含む材料により形成される。

【0064】

電子注入層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) リチウム-8-キノリナート (LiQ) 等を含む材料により形成される。陰極116は、電子注入層114上に配置され、アルミニウム (Al)、銀 (Ag)、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg) およびカルシウム (Ca) 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。

【0065】

本実施形態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材料を用いることにより、駆動電圧の低電圧化と高発光効率化を実現可能な正孔輸送層が形成される。なお、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、TFTを用いたアクティブマトリクス有機EL発光装置にも適用することができる。

【0066】

また、本実施形態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層に用いることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低駆動電圧化と高い発光効率、長寿命化を実現することができる。

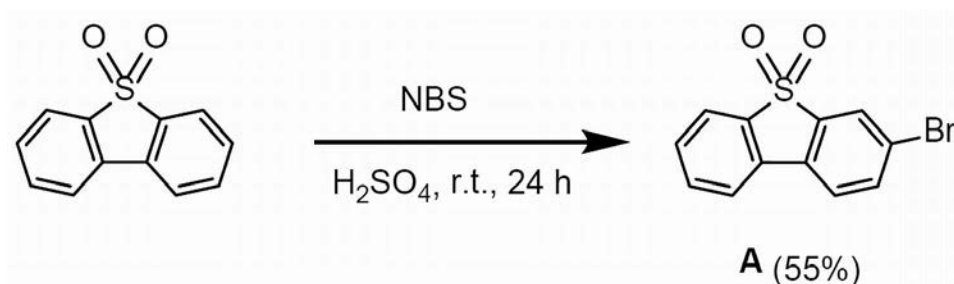
【実施例】

【0067】

(製造方法)

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材料は、例えば、以下のように合成することができる。例えば、実施例化合物7を以下の反応により合成することができる。まず、中間体として、化合物Aを以下のように合成した。

【化24】



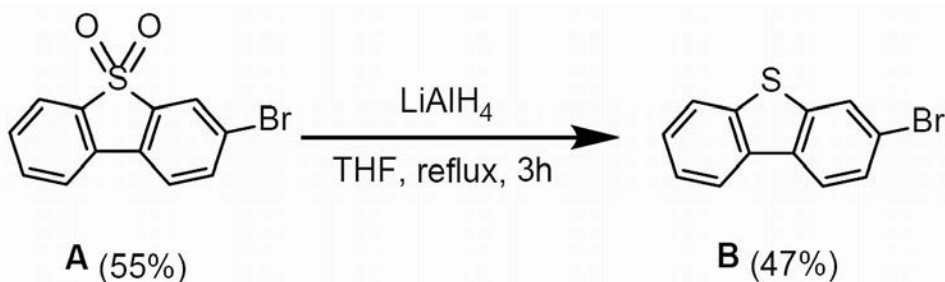
【0068】

アルゴン雰囲気下、500 mL フラスコにジベンゾ [b, d] チオフェン 5, 5-ジオキシド (Dibenzo[b,d]thiophene 5,5-dioxide) (2.0 g) と、濃硫酸 (60 mL) と、N-ブロモスクシンイミド (NBS) (3.29 g) とを加え、室温で24時間攪拌した。攪拌後、反応混合物を冷水に注ぎ、析出した固体を吸引ろ過して溶媒を留去した。得られた粗成生物を水およびメタノールで洗浄し、白色固体の化合物A (2.0 g, 収率55%) を得た。FAB-MS測定により測定された化合物Aの分子量は、295であった。

【0069】

化合物Aを原料として、化合物Bは、例えば、以下の反応により合成することができる。

【化 2 5】



10

【0070】

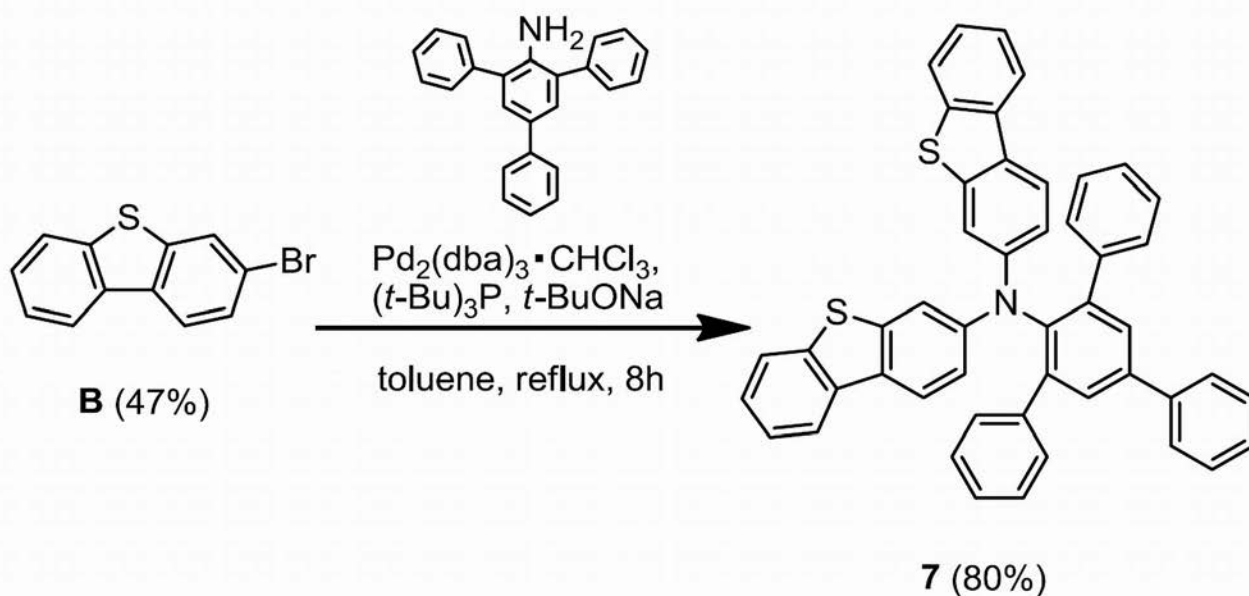
アルゴン雰囲気下、500 mL フラスコに化合物 A (10.1 g) と、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) (1.3 g) とを加え、テトラヒドロフラン (THF) (174 mL) 溶媒中で、3 時間加熱還流した。空冷後、混合物を酢酸エチルで抽出し、抽出液に硫酸マグネシウム (Mg_2SO_4) および活性白土を加えた後、吸引ろ過して溶媒を留去した。得られた粗生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (silica gel column chromatography) にて、ジクロロメタンとヘキサンとの混合溶媒を用いて精製し、薄黄色固体の化合物 B (4.23 g, 収率 47%) を得た。FAB-MS 測定により測定された化合物 B の分子量は、263 であった。

20

【0071】

また、化合物 B を原料として、化合物 7 は、例えば、以下の反応により合成することができる。

【化 2 6】



30

40

【0072】

アルゴン雰囲気下、500 mL の三つ口フラスコに、化合物 B 1.50 g と 5'-フェニル-[1,1':3'',1''-ターフェニル]-2'-アミン 0.900 g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) クロロホルム付加体 0.340 g、トリ-tert-ブチルホスフィン (($t\text{-Bu}$) $_3\text{P}$) 0.150 g、ナトリウム tert-ブトキシド 1.35 g を加えて、75 mL キシレン溶媒中で、120 °C で 10 時間加熱攪拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し活性炭を入れ熱時濾過し、溶媒留去した。THF/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、薄黄色固体の化合物 7 を 1.54 g (収率 80%) 得た。

【0073】

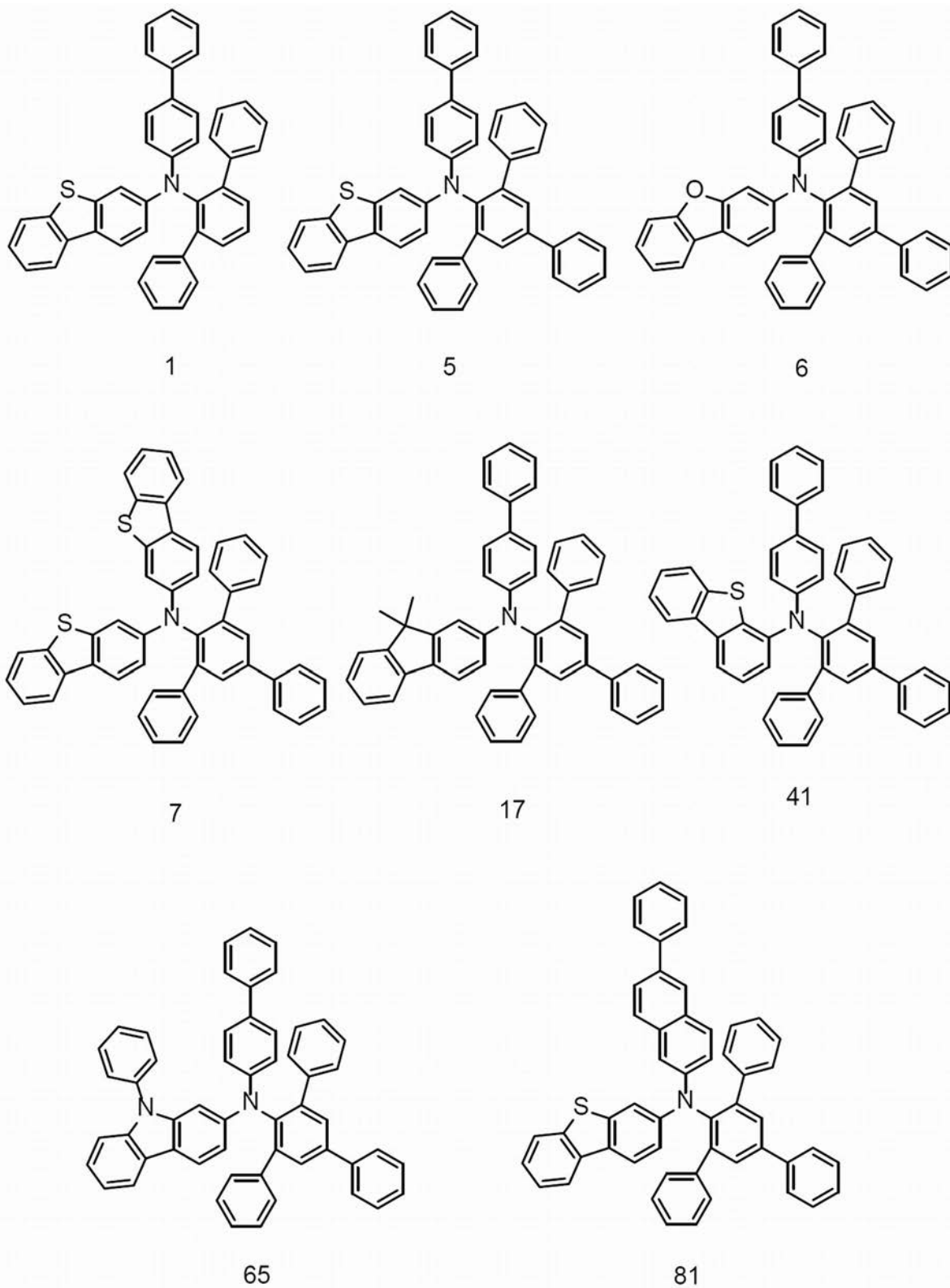
50

F A B - M S 測定により測定された化合物 7 の分子量は、686 であった。また、 ^1H -NMR (CDCl_3) 測定で測定された実施例化合物 7 のケミカルシフト値 δ は、8.45 (d, 2 H, $J = 7.82 \text{ Hz}$)、7.98 (d, 2 H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、7.80 (d, 2 H, $J = 7.60 \text{ Hz}$)、7.55 - 7.50 (m, 12 H)、7.42 - 7.39 (m, 5 H)、7.08 - 7.01 (m, 6 H)、6.89 - 6.80 (m, 2 H) であった。

【0074】

上述した化合物 1、5、6、7、17、41、65 及び 81 を正孔輸送材料として用いて、上述した製造方法により、実施例 1 ~ 8 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。

【化 27】



10

20

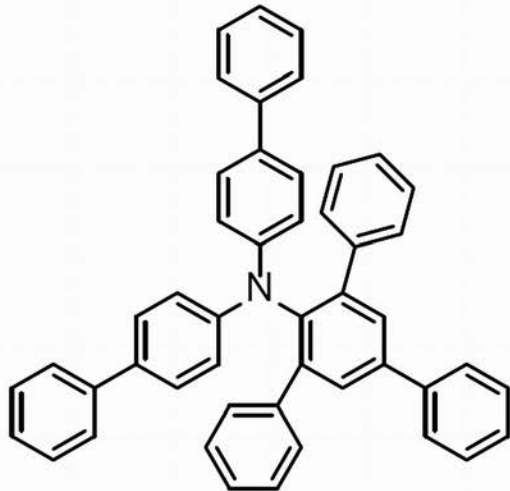
30

40

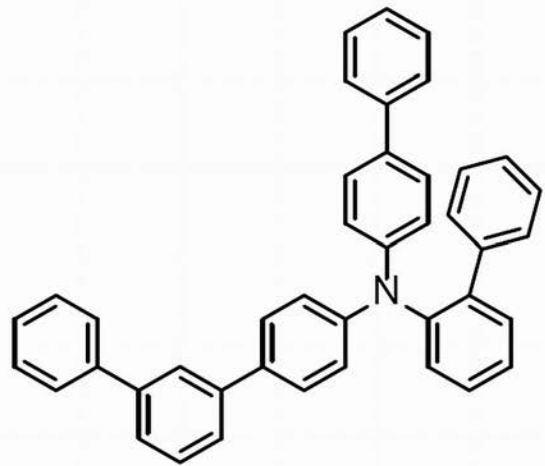
【0075】

また、比較例として、下記の化合物 85～87 を正孔輸送材料として用いて、比較例 1～3 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。

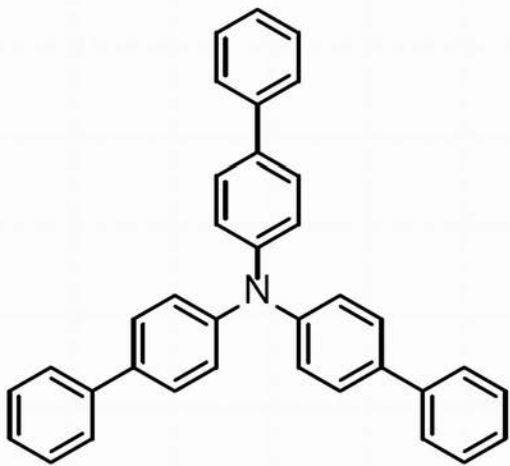
【化 2 8】



85



86



87

【0076】

本実施例においては、基板102には透明ガラス基板を用い、150nmの膜厚のITOで陽極104を形成し、60nmの膜厚の2-TNATAで正孔注入層106を形成し、実施例及び比較例の化合物を用いて70nmの膜厚の正孔輸送層108を形成し、ADNにTBPを3%ドープした25nmの膜厚の発光層110を形成し、25nmの膜厚のAlq3で電子輸送層112を形成し、1nmの膜厚のLiFで電子注入層114を形成し、100nmの膜厚のAlで陰極116を形成した。

【0077】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧及び発光効率を評価した。なお、電流密度を10 mA/cm²として評価した。

【表 1】

素子作成例	正孔輸送層	電圧	発光効率	寿命
		(V)	(cd/A)	LT50(h)
実施例 1	実施例化合物 1	5.6	6.7	2,000
実施例 2	実施例化合物 5	5.6	6.7	2,200
実施例 3	実施例化合物 6	6.0	6.5	2,050
実施例 4	実施例化合物 7	5.7	6.6	2,100
実施例 5	実施例化合物 17	6.0	6.5	1,950
実施例 6	実施例化合物 41	6.2	6.5	1,850
実施例 7	実施例化合物 65	6.0	6.6	1,950
実施例 8	実施例化合物 81	6.2	6.5	1,950
比較例 1	比較例化合物 85	6.3	5.3	1,400
比較例 2	比較例化合物 86	6.5	5.4	1,250
比較例 3	比較例化合物 87	6.6	5.0	1,200

10

20

【0078】

表 1 の結果から、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入した実施例 1～8 の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層に適応した場合、比較例の化合物に比して低電圧で駆動し、高い発光効率を示し、長寿命であることが判明した。これは、実施例 1～4 の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料では、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上したことによるものと推察される。

【0079】

また、式 (1) 中、R₂ がフェニル基である実施例化合物 5 を用いた実施例 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子では、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子がさらに長寿命化することが判明した。

30

【0080】

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、[1,1':3',1''-ターフェニル]-2'-アミノ基にジベンゾヘテロール部位やフルオレン部位を導入することで、分子の平面性が崩れることにより、アミンの特性を維持しつつ、アモルファス性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成に用いることで、低電圧駆動で、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

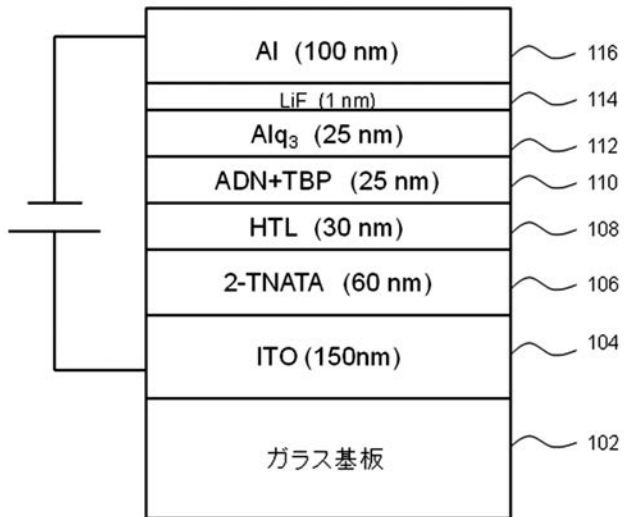
【符号の説明】

40

【0081】

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

【図 1】



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	JP2016082158A	公开(公告)日	2016-05-16
申请号	JP2014214447	申请日	2014-10-21
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	糸井裕亮		
发明人	糸井 裕亮		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07C211/61 C07F7/08		
CPC分类号	C07C211/60 C07C2603/18 C07D307/91 C07D333/76 C07F7/0816 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5056 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690 C07C211/61.CSP C07F7/08.R		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4H006/AA03 4H006/AB92 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VQ84 4H049/VR24 4H049/VU29		
其他公开文献	JP6552802B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种具有低驱动电压，高发光效率和长寿命的有机电致发光器件的材料，以及使用该材料的有机电致发光器件。将二苯并噻唑部分或苄部分引入[1,1,3,3'-二苯并-3,3'-二联苯]-2,2'-二基的化合物是无定形的，同时保持胺的特性。特别是，通过将其用于空穴传输层108，可以通过低电压驱动实现高发光效率和长寿命。[选图]图1

