

(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2016-207885

(P2016-207885A)

(43) 公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/22	D 3K107
<b>C07F 7/10</b> (2006.01)	H05B 33/14	A 4H049
	C07F 7/10	C
	C07F 7/10	R
	C07F 7/10	Q
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)		
(21) 出願番号	特願2015-89363 (P2015-89363)	(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4月24日 (2015.4.24)	(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 淳太 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン日本研究所内
		(72) 発明者 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

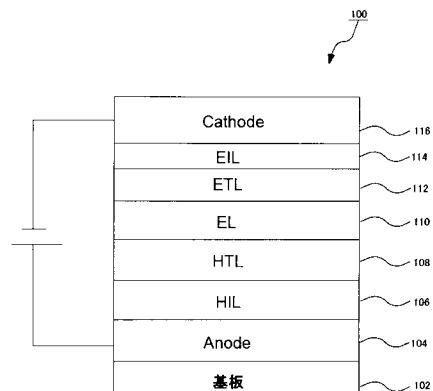
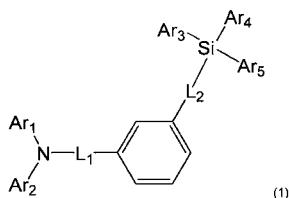
最終頁に続く

(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】昇華温度が高温ではなく、なおかつ、長寿命な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】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材料。



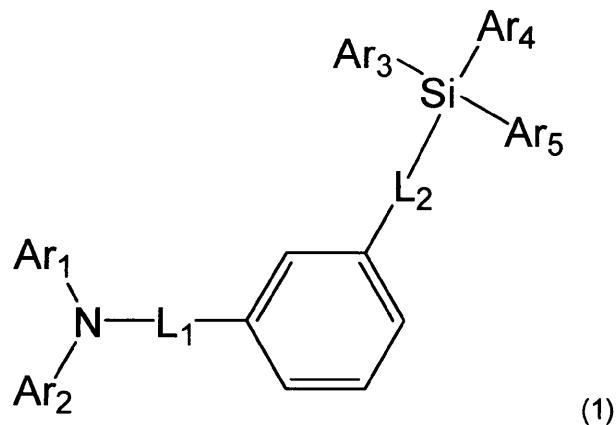
[一般式(1)中、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>5</sub>は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上16以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数4以上18以下のヘテロアリール基であり、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>は単結合、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリーレン基である。]

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の一般式(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

30

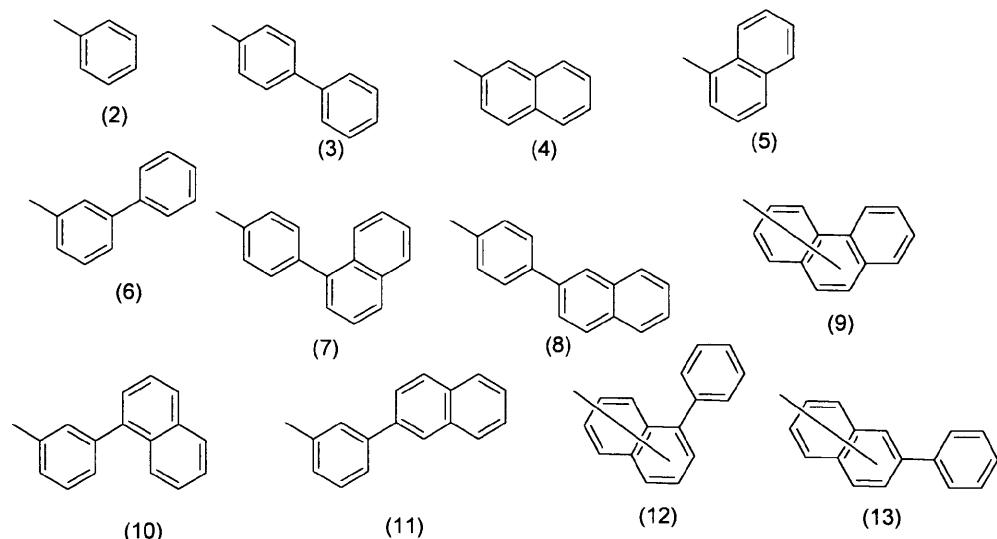
40

[一般式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_5$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上16以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数4以上18以下のヘテロアリール基であり、 $L_1$ 、 $L_2$ 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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリーレン基である。]

## 【請求項 2】

前記 $Ar_1$ が以下の式(2)～(13)のいずれかのアリール基であ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。

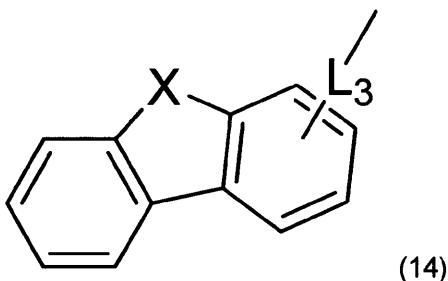
## 【化2】



## 【請求項 3】

前記 $Ar_2$ が、以下の一般式(14)で表されることを特徴とする請求項1又は2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】



10

[一般式(14)中、Xは酸素又は硫黄、 $L_3$ は単結合又は環形成炭素数6以上16以下のアリーレン基である。]

【請求項4】

前記 $Ar_1$ 及び前記 $Ar_2$ が前記式(2)～(13)のいずれかのアリール基であることを特徴とする請求項2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】

前記 $L_3$ が単結合、又はフェニレン基であることを特徴とする請求項3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6】

請求項1乃至5の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材料を少なくとも一層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。

20

【請求項7】

請求項1乃至5の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も一層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。

30

【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、昇華温度が高温ではなく、なおかつ、長寿命であるような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。

30

【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。

40

【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。

50

【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長寿命化が求められている。特に、青色発光領域では、緑色発光領域及び赤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、輝度半減寿命が短くなる傾向にある。有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現するため、正孔輸送層の定常化、安定化、耐久性の向上などが検討されている。

#### 【0005】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、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、その寿命に課題があった。青色発光領域における、有機エレクトロルミネッセンス素子の材料として、例えば、特許文献1、特許文献2ではいずれもジアミン誘導体が提案されている。もっとも、これらはアミノ基とシリル基の位置関係がパラ位にあるジアミン誘導体である。このような構造では、アミノ基の電子的な効果によってシリル基が化学的に不安定化するので素子としての寿命は短いという問題がある。特許文献3ではメタ連結のシリルアミン誘導体が提案されているものの、そのような化合物が特に寿命に優れるという作用効果が記載されているわけではない。したがって、これらのジアミン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が、長寿命が充分とは言い難い。特許文献4ではメタ連結のシリルアミン誘導体が提案されているものの、そのような化合物が特に寿命に優れるという作用効果が記載されているわけではない。また、分子量が大きい正孔輸送材料の場合には、蒸着時に熱分解してしまう恐れがあるから、昇華温度を従来の材料と同程度に維持するか、又は低下させる必要もある。

10

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】米国特許出願公開第2008/106188号明細書

【特許文献2】国際公開第2010/052932号

【特許文献3】国際公開第2009/148257号

【特許文献4】国際公開第2014/088047号

#### 【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、昇華温度が高温ではなく、なおかつ、長寿命な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。

30

#### 【0008】

特に、本発明は、青色発光領域において、昇華温度が高温ではなく、なおかつ、長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを少なくとも一層に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。

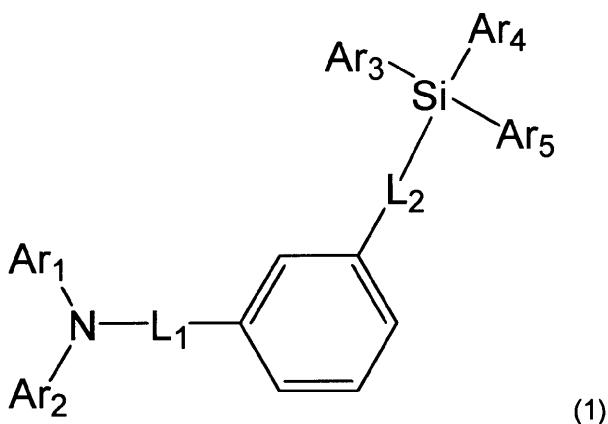
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明の一実施形態によると、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材料が提供される。

40

【化1】



一般式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_5$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上16以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の炭素数4以上18以下のヘテロアリール基であり、 $L_1$ 、 $L_2$ 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、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリーレン基である。

【0010】

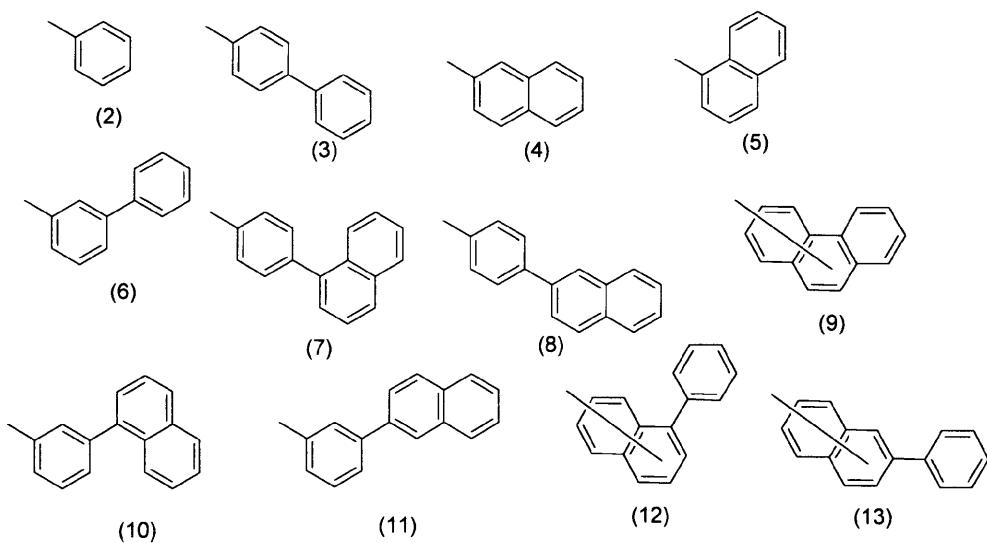
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、窒素の反対側にあるフェニレンのパラ位の反応性が高いことにかんがみ、フェニレンのパラ位で炭素ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させることによって、炭素ケイ素間の安定性を向上させ、分子の正孔に対する安定性を高めることができるために、寿命をさらに向上させることができる。

20

【0011】

前記 $Ar_1$ は以下の式(2)～(13)のいずれかのアリール基であってもよい。

【化2】



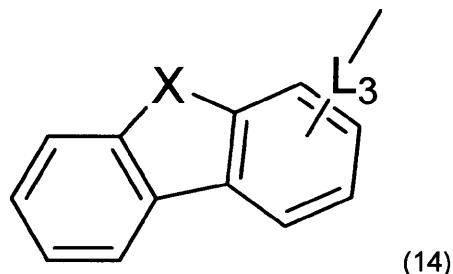
【0012】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。

【0013】

前記 $Ar_2$ は、以下の一般式(14)で表されるヘテロアリール基であってもよい。

【化3】



10

一般式(14)中、Xは酸素又は硫黄、L<sub>3</sub>は単結合又は環形成炭素数6以上16以下のアリーレン基である。

【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、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。

【0015】

前記Ar<sub>1</sub>及び前記Ar<sub>2</sub>は前記式(2)～(13)のいずれかのアリール基であってもよい。

【0016】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。

20

【0017】

L<sub>3</sub>は単結合、又はフェニレン基であってもよい。

【0018】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。

【0019】

本発明の一実施形態によると、前記何れか一の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を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。

【0020】

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、少なくとも一層に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用いることにより、長寿命化を実現することができる。

30

【0021】

前記何れか一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も一層に含まれてもよい。

【0022】

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うちの少なくとも一層に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用いることにより、長寿命化を実現することができる。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明によると、長寿命な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。

【0024】

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、窒素の反対側にあるフェニレンのパラ位の反応性が高いことにかんがみ、フェニレンのパラ位で炭素ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させるメタフェニレンとすることによって、炭素ケイ素間の安定性を向上させ、分子の正孔に対する安定性を高めることができる

50

ために、寿命をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【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。

【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】

【0026】

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、単結合又は連結基を介して窒素に結合するフェニレンにおいてはパラ位の反応性が高いことにかんがみ、フェニレンのパラ位で炭素-ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させるメタフェニレンとすることによって、炭素-ケイ素間の安定性を向上させ、分子の正孔に対する安定性を高めることができ、寿命をさらに向上させることができることを見出した。

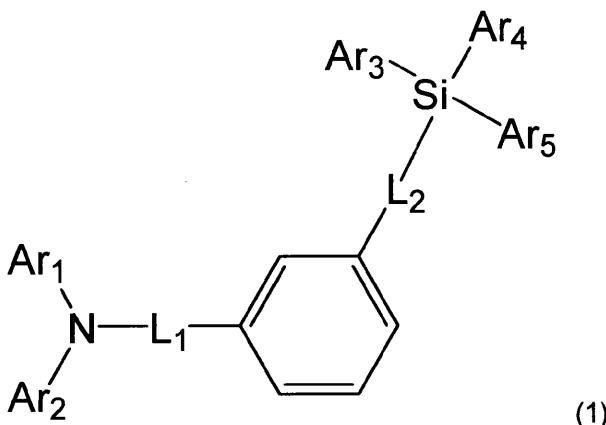
【0027】

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。

【0028】

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、シリル基を有するモノアミン化合物である。

【化4】



【0029】

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において、一般式(1)中、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>5</sub>は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上16以下のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数4以上18以下のヘテロアリール基であり、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>は連結基若しくは単結合であり、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリーレン基である。

【0030】

一般式(1)におけるAr<sub>1</sub>～Ar<sub>5</sub>に用いる環形成炭素数6以上16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、フルオレニル基、ビフェニレン基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>5</sub>に用いる環形成炭素数6以上16以下のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基又はフェナントリル基

10

20

30

40

50

が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

【0031】

また、 $Ar_1 \sim Ar_5$ に用いる環形成炭素数4以上18以下のヘテロアリール基としては、ピリジル基、キノリニル基、キノキサリニル基、フェナンスロリニル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、シロール基、ベンゾシロール基、ジベンゾシロール基等が挙げられる。

【0032】

ここで、前記一般式(1)において、 $Ar_3 \sim Ar_5$ は、フェニル基であることが特に好ましい。

【0033】

また、 $Ar_1 \sim Ar_5$ の置換基としては、炭素数1以上6以下のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。炭素数1以上6以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、c-ブロピル基、c-ブチル基、c-ペンチル基、c-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキソキシ基、c-ブロポキシ基、c-ブトキシ基、c-ペントキシ基、c-ヘキソキシ基などが挙げられる。

【0034】

一般式(1)における $L_1$ 、 $L_2$ に用いる連結基としては、環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基として、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、クオーターフェニレン基、フルオレニレン基、トリフェニレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、並びに互いに異なってよいそれらを二つ以上連結した基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。 $L_1$ 、 $L_2$ に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基が好ましい。また、単結合も好ましい。

【0035】

一般式(1)における $L_1$ 、 $L_2$ に用いる環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリーレン基としては、ピリジル基、キノリニル基、キノキサリニル基、フェナンスロリニル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、シロール基、ベンゾシロール基、ジベンゾシロール基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。 $L_1$ 、 $L_2$ に用いる環形成炭素数5以上30以下のヘテロアリーレン基としては、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基が好ましい。

【0036】

また、 $L_1$ 、 $L_2$ の置換基としては、炭素数1以上6以下のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。炭素数1以上6以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、c-ブロピル基、c-ブチル基、c-ペンチル基、c-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1以上6以下のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキソキシ基、c-ブロポキシ基、c-ブトキシ基、c-ペントキシ基、c-ヘキソキシ基などが挙げられる。

【0037】

環形成炭素数6以上16以下であるアリール基である $Ar_1$ は以下の式(2)~(13)

10

20

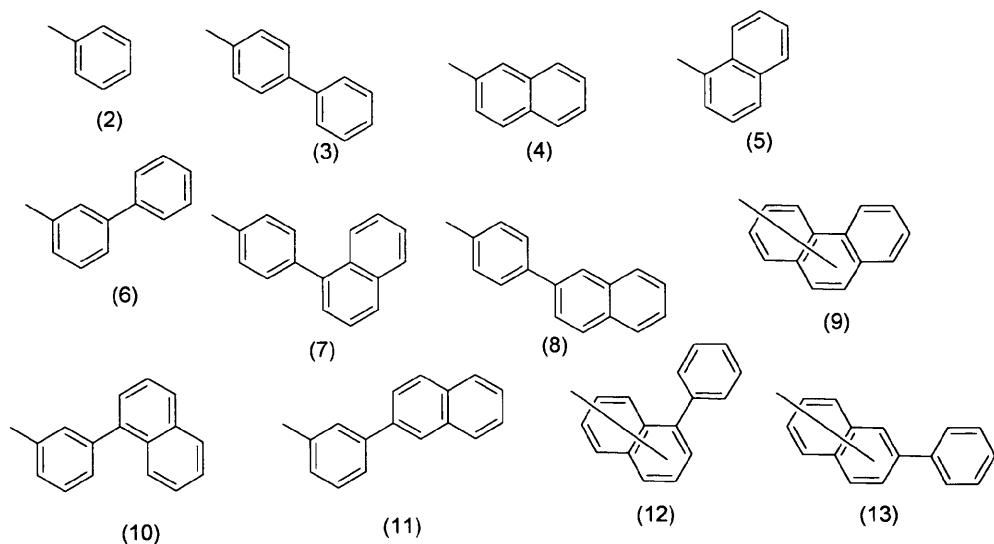
30

40

50

のいずれかのアリール基であってもよい。

【化5】



10

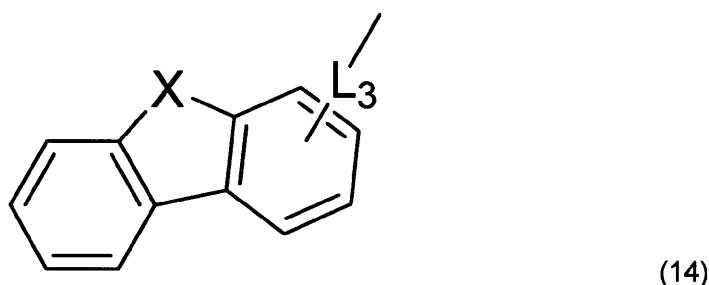
20

30

【0038】

前記Ar<sub>1</sub>又はAr<sub>2</sub>は、一般式(14)で表されるような置換若しくは無置換のヘテロアリール基であってもよい。

【化6】



【0039】

一般式(14)中、Xは酸素又は硫黄、L<sub>3</sub>は単結合又は環形成炭素数6以上16以下のアリーレン基であってもよい。

【0040】

一般式(2)におけるL<sub>3</sub>に用いる環形成炭素数6以上16以下のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、並びに互いに異なってもよいそれらを二つ以上連結した基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。L<sub>3</sub>に用いる環形成炭素数6以上16以下のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基が好ましい。また、単結合も好ましい。

40

【0041】

また、L<sub>3</sub>の置換基としては、炭素数1以上6以下のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。炭素数1以上6以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、c-プロピル基、c-ブチル基、c-ペンチル基、c-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1以上6以下のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキソキシ基、c-ブロポキシ基、c-ブトキシ基、c-ペントキシ基、c-ヘキソキシ基な

50

どが挙げられる。

【0042】

また、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ が式(2)～(13)のいずれかのアリール基であってもよい。

【0043】

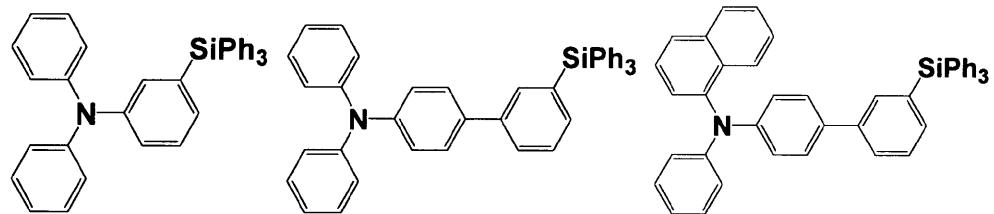
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、昇華温度が高温ではなく、なおかつ寿命を向上させることができる。

【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。

【0045】

【化7】



1

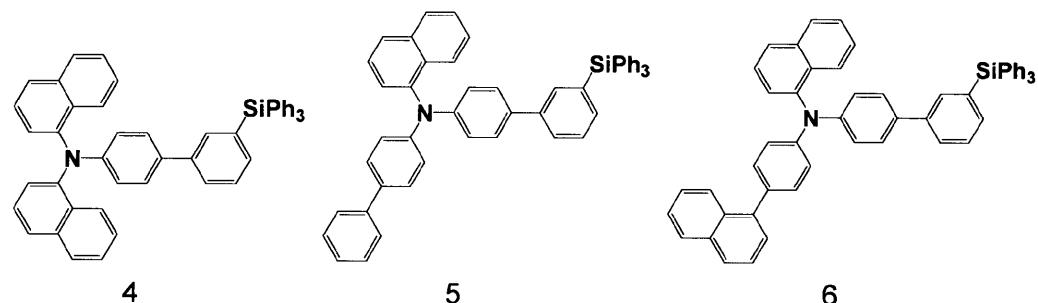
2

3

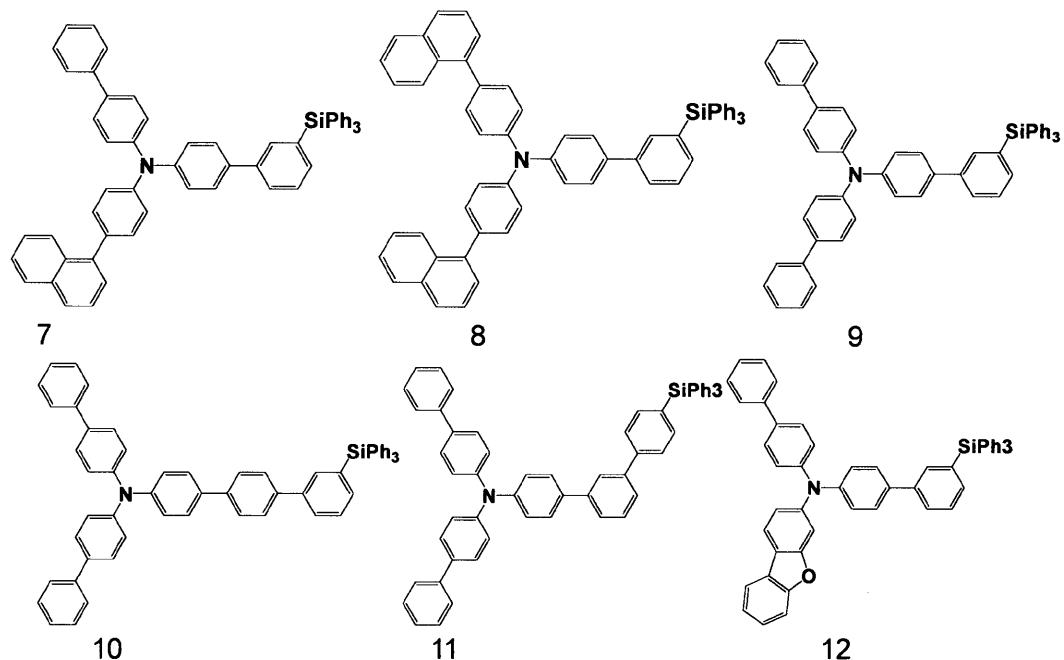
10

20

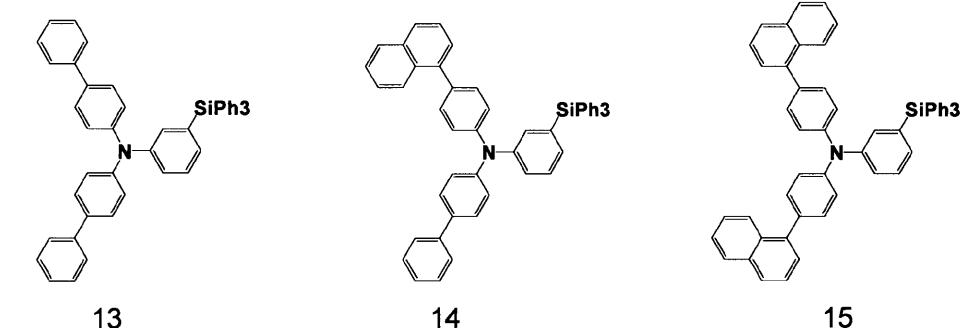
【化 8】



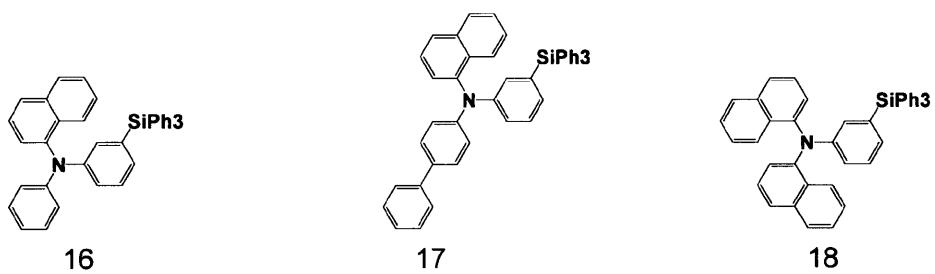
10



20

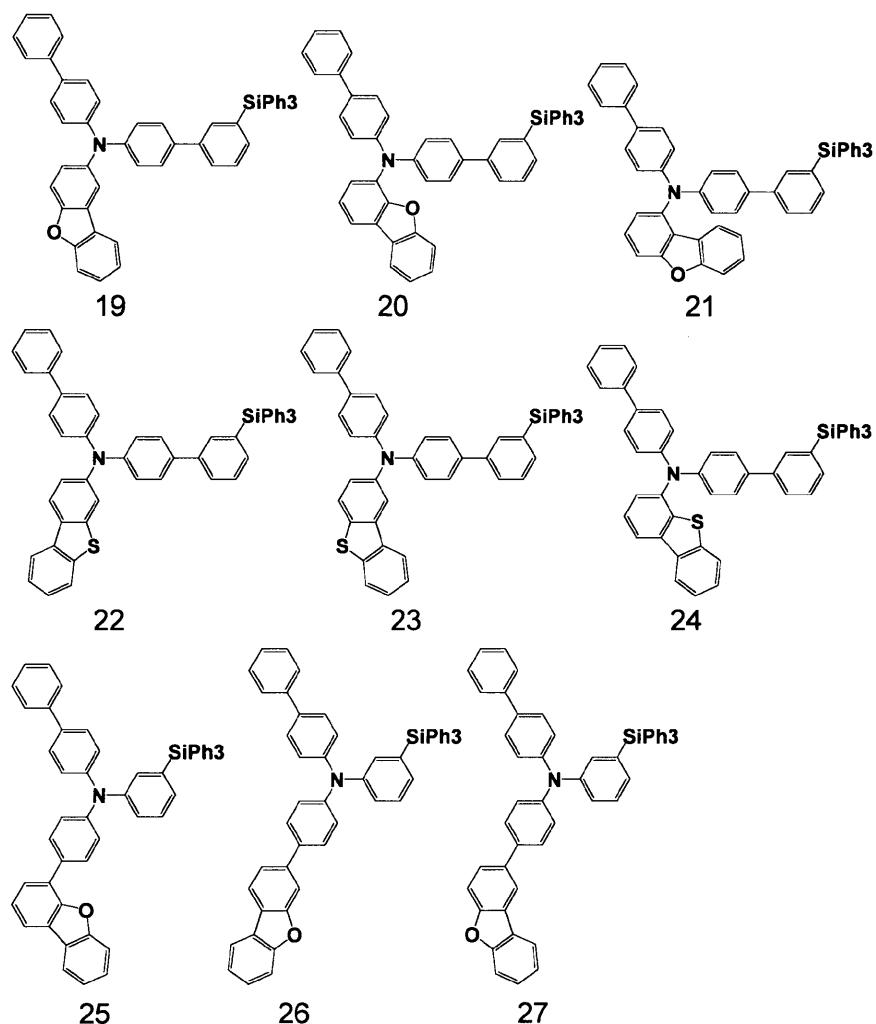


30



40

## 【化9】



## 【0046】

30

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を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれてもよい。特に、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うちの少なくとも一層に有意に含まれてもよい。

## 【0047】

40

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材料は、単結合又は連結基を介して窒素に結合するフェニレンにおいてはパラ位の反応性が高いことにかがみ、フェニレンのパラ位で炭素-ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させるメタフェニレンとしたものである。このことによって、炭素-ケイ素間の結合を安定させることができ、分子の正孔に対する安定性を高めることができ、寿命をさらに向上させることができる。

## 【0048】

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層に含まれる材料に限定されず、発光層の材料として用いられてもよい。

## 【0049】

50

(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ることができる。

【0050】

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材料を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。

【0051】

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。

【0052】

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。

【0053】

正孔注入層(HIL)106は、陽極104上に10nm以上150nm以下の厚さで公知の材料を用いて形成することができる。例えば、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン(TPAP-EK)、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]-ビフェニル-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(TDATA)、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-TNATA)、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)等を含んでもよい。

【0054】

正孔輸送層(HTL)108は、正孔注入層106上に、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10nm以上150nm以下の厚さで形成される。

【0055】

尚、発光層(EL)110のホスト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材料を用いる場合、正孔輸送層108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'-ビフェニル]-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。また、公知の正孔輸送材料と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とを組み合わせて正孔輸送層108を形成してもよい。

【0056】

発光層(EL)110は、正孔輸送層108上に、公知のホスト材料を用いて厚さ10nm以上60nm以下で形成される。発光層110に用いられる公知のホスト材料として、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)、4,4'-N,N'-ジカバゾール-ビフェニル(CBP)、ポリ(n-ビニルカルバゾール)(PVK)、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン(ADN)、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBI)、3-tert-ブチル-9,10-ジ(ナフト-2-イル)ア

10

20

30

40

50

ントラセン (TBADN) 、ジスチリルアリーレン (DSA) 、4',4'-ビス (9-カルバゾール) -2,2'-ジメチル-ビフェニル (dmCBP) が挙げられる。

【0057】

発光層110はドーパント材料として、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)naphthalene-2-yl)vinyl)phenyl-N-phenylbenzenamine (N-BDAVBi) ） 、ペリレン及びその誘導体（例えば、2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene (TBPe) 、ピレン及びその誘導体（例えば、1,1-diphenyl-1,4-diphenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene）等のドーパントを含んでもよいが、これらに限定されるわけではない。 10

【0058】

電子輸送層 (ETL) 112は、発光層110上に15nm以上50nm以下の厚さで、例えば、Tris(8-hydroxyquinolinate)aluminium (Alq<sub>3</sub>) 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といったピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazineといったトリアジン環を含む材料、2-(4-N-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneといった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。

【0059】

電子注入層 (EIL) 114は、電子輸送層112上に0.3nm以上9nm以下の厚さで、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。 20

【0060】

陰極 (Cathode) 116は、電子注入層114上に配置され、アルミニウム (Al) や銀 (Ag) 、リチウム (Li) 、マグネシウム (Mg) 、カルシウム (Ca) 等の金属、これらの混合物、及び酸化インジウムスズ (ITO) 及び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。

【0061】

以上に述べた本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各電極及び各層は、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。 30

【0062】

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材料を用いることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現可能な正孔輸送層を形成することができる。

【0063】

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材料は正孔注入層の材料、又は発光層のホスト材料として用いられてもよい。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材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。 40

【0064】

尚、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ラチクスの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。

【実施例】

【0065】

(製造方法)

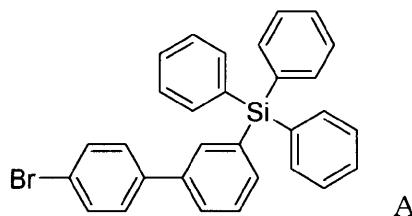
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のように合成することができる。

【0066】

## (中間体 A の合成)

以下で使用した3- (トリフェニルシリル) フェニルボロン酸は特開2013-093432号公報に開示されている方法で合成した。

## 【化10】



10

アルゴン雰囲気下で、2 Lの三つ口フラスコに、3- (トリフェニルシリル) フェニルボロン酸19.0 g、1,4-ヨードプロモベンゼン38 g、トルエン550 ml、リン酸カリウム21 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.0 g、エタノール40 ml、水70 mlを順に加え、90 °で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の中間体である化合物Aを19.25 g得た(収率90%)。

## 【0067】

化合物7の合成

実施例化合物として、化合物7を合成した。アルゴン雰囲気下で、200 mLの三つ口フラスコに、中間体Aを4.2 g、ビフェニル(1-ナフチルフェニル)アミンを3 g、トルエン50 ml、ナトリウムtert-ブトキサイドを2.3 g、ビス(ジベンジリデンアセトナト)パラジウム0.24 gを順に加え、アルゴン雰囲気下で調整したトリtert-ブチルホスフィン2 mol/Lトルエン溶液を0.6 mlを加えて、100 °で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物7を5.3 g得た(収率84%)。

20

## 【0068】

化合物9の合成

実施例化合物として、化合物9を合成した。アルゴン雰囲気下で、200 mLの三つ口フラスコに、中間体Aを5.6 g、ビスピフェニリルアミンを3.5 g、トルエン60 ml、ナトリウムtert-ブトキサイドを3.2 g、ビス(ジベンジリデンアセトナト)パラジウムを0.33 gを順に加え、アルゴン雰囲気下で調整したトリtert-ブチルホスフィン2 mol/Lトルエン溶液を0.8 mlを加えて、100 °で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物9を7.2 g得た(収率90%)。

30

## 【0069】

化合物10の合成

実施例化合物として、化合物10を合成した。アルゴン雰囲気下で、300 mLの三つ口フラスコに、中間体Aを1.47 g、4-(ビスピフェニリルアミノ)フェニルボロン酸ピナコールエステルを1.57 g、トルエン50 ml、リン酸カリウムを1.27 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を0.24 g、エタノール4 ml、水7 mlを順に加え、90 °で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物10を1.99 g得た(収率82%)。

40

## 【0070】

化合物12の合成

実施例化合物として、化合物12を合成した。アルゴン雰囲気下で、300 mLの三つ口フラスコに、中間体Aを2.32 g、4-(ビフェニル)-3-ジベンゾフラニルアミンを1.50 g、トルエン50 ml、ナトリウムtert-ブトキサイドを1.3 g、ビス(ジベンジリデンアセトナト)パラジウムを0.13 gを順に加え、アルゴン雰囲気下

50

で調整したトリtert-ブチルホスフィン2mol/Lトルエン溶液を0.33mlを加えて、100で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物12を2.07g得た(収率62%)。

【0071】

化合物13の合成

実施例化合物として、化合物13を合成した。アルゴン雰囲気下で、200mLの三つ口フラスコに、3-プロモテトラフェニルシラン4.7g、ビスピフェニリルアミン3.5g、トルエン60ml、ナトリウムtert-ブトキサイド3.2g、ビス(ジベンジリデンアセトナト)パラジウム0.33gを順に加え、アルゴン雰囲気下で調整したトリtert-ブチルホスフィン2mol/Lトルエン溶液0.8mlを加えて、100で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物13を6.2g得た(収率87%)。

10

【0072】

化合物C1の合成

比較例として、化合物C1を合成した。アルゴン雰囲気下で、300mLの三つ口フラスコに、4-プロモテトラフェニルシランを1.64g、4-(ビスピフェニリルアミノ)フェニルボロン酸ピナコールエステルを2.07g、トルエン60ml、リン酸カリウムを1.67g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を0.32g、エタノール4ml、水7mlを順に加え、90で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物C1を1.99g得た(収率82%)。

20

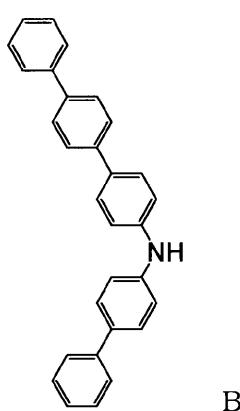
【0073】

(中間体Bの合成)

アルゴン雰囲気下で、200mLの三つ口フラスコに、p-アミノターフェニルを4.9g、4-プロモビフェニルを4.7g、トルエン50ml、ナトリウムtert-ブトキサイドを3.0g、ビス(ジベンジリデンアセトナト)パラジウムを0.57gを順に加え、アルゴン雰囲気下で調整したトリtert-ブチルホスフィン2mol/Lトルエン溶液を1.5mlを加えて、室温で24時間攪拌した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の中間体Bを5.6g得た(収率71%)。

30

【化11】



40

化合物C2の合成

比較例として、化合物C2を合成した。アルゴン雰囲気下で、200mLの三つ口フラスコに、中間体2を4.6g、ビスピフェニリルアミンを3.5g、トルエン50ml、ナトリウムtert-ブトキサイドを2.5g、ビス(ジベンジリデンアセトナト)パラジウム0.27gを順に加え、アルゴン雰囲気下で調整したトリtert-ブチルホスフィン2mol/Lトルエン溶液を0.66mlを加えて、100で10時間加熱還流した。得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化

50

合物C2を得た(5.5g, 収率77%)。

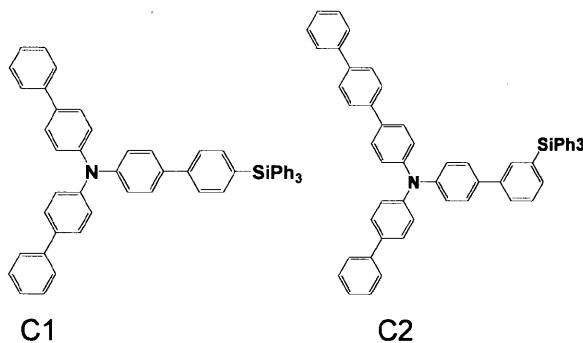
【0074】

上述した化合物7, 9, 10, 13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乃至5の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0075】

また、比較例として、以下に示す比較例化合物C1乃至C2を正孔輸送材料として用いて、比較例1乃至2の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化12】



10

20

【0076】

本実施例に係る有機エレクトロルミネッセンス素子200を図2に示す。本実施例においては、基板202には透明ガラス基板を用い、150nmの膜厚のITOで陽極204を形成し、60nmの膜厚のTNATAで正孔注入層206を形成し、30nmの膜厚の正孔輸送層208を形成し、ADNにTBPを3%ドープした25nmの膜厚の発光層210を形成し、Alq<sub>3</sub>で25nmの膜厚の電子輸送層212を形成し、LiFで1nmの膜厚の電子注入層214を形成し、Alで100nmの膜厚の陰極216を形成した。

【0077】

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子200について、半減寿命及び昇華温度を評価した。尚、半減寿命は電流密度10mA/cm<sup>2</sup>で素子を駆動した時、輝度が初期の二分の一にはるまでの時間とし、昇華温度は1×10<sup>-6</sup>から5×10<sup>-6</sup> Torrの真空度において、材料が蒸発を開始する温度によって評価した。

【0078】

【表1】

素子作成例	正孔輸送層	半減寿命 (相対値)	昇華温度(°C)
実勢例1	7	1.8	345
実施例2	9	2.1	340
実施例3	10	1.8	350
実施例4	13	1.4	280
実施例5	12	1.9	340
比較例1	比較例化合物C1	1	330
比較例2	比較例化合物C2	1.1	360

30

40

【0079】

表1の結果を参照すると、実施例1乃至5は、比較例1に比して、同程度の昇華温度を維持しつつも、長寿命化を示した。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材

50

料は、単結合又は連結基を介して窒素に結合するフェニレンにおいてはパラ位の反応性が高いことから、フェニレンのパラ位で炭素-ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させるメタフェニレンとすることによって、炭素-ケイ素間の安定性を向上させ、分子の正孔に対する安定性を高めることができ、寿命をさらに向上させることができたと考えられる。

【0080】

比較例1では、パラフェニレンが導入されていることにより、実施例1乃至5に比して半減寿命が低下している。比較例2では、窒素原子にターフェル基を導入することにより、昇華温度が高くなり、蒸着による素子作成時に熱分解が生じて半減寿命が低下したものと推察される。

10

【0081】

表1の結果から、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送材料として用いた場合、比較例の化合物に比して長寿命を示すことが認められた。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、単結合又は連結基を介して窒素に結合するフェニレンのパラ位においては反応性が高いことから、フェニレンのパラ位で炭素-ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させるメタフェニレンとしたものである。このことによって、炭素-ケイ素間の結合を安定させることができ、分子の正孔に対する安定性を高めることができ、寿命をさらに向上させることができたということが分かる。

20

【0082】

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、単結合又は連結基を介して窒素に結合するフェニレンのパラ位においては反応性が高いことから、フェニレンのパラ位で炭素-ケイ素間を結合させるのを避け、メタ位で結合させるメタフェニレンとしたものである。このことによって、炭素-ケイ素間の結合を安定させることができ、分子の正孔に対する安定性を高めることができ、寿命をさらに向上させることができる。尚、本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、赤色領域及び緑色領域への応用も可能であろう。

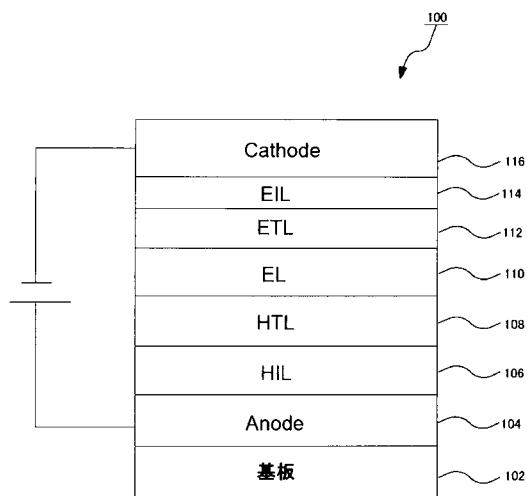
【符号の説明】

【0083】

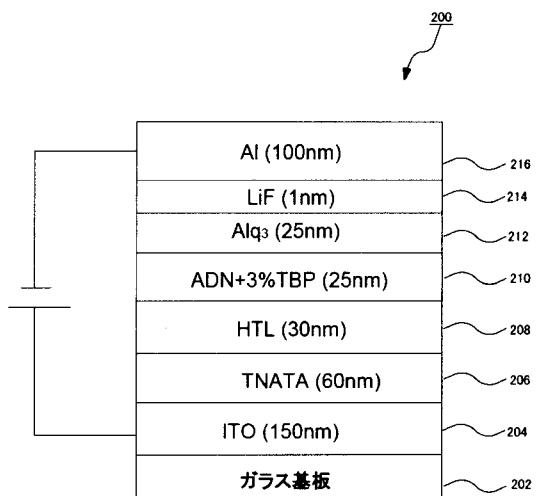
100 有機エレクトロルミネッセンス素子、102 基板、104 陽極、106 正孔注入層、108 正孔輸送層、110 発光層、112 電子輸送層、114 電子注入層、116 陰極、200 有機エレクトロルミネッセンス素子、202 基板、204 陽極、206 正孔注入層、208 正孔輸送層、210 発光層、212 電子輸送層、214 電子注入層、216 陰極

30

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大山 裕美

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 CC06 CC21 DD71 DD78

4H049 VN01 VP01 VQ35 VQ58 VQ62 VR24 VU29 VW01

【要約の続き】

【選択図】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	<a href="#">JP2016207885A</a>	公开(公告)日	2016-12-08
申请号	JP2015089363	申请日	2015-04-24
[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	渕脇純太 坂本直也 大山裕美		
发明人	渕脇 純太 坂本 直也 大山 裕美		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/10		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07F7/10.C C07F7/10.R C07F7/10.Q		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VQ35 4H049/VQ58 4H049/VQ62 4H049/VR24 4H049/VU29 4H049/VW01		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高升华温度和长寿命的用于有机电致发光元件的材料，以及使用该材料的有机电致发光元件。由以下通式(1)表示的用于有机电致发光器件的材料。[在通式(1)中，Ar<sub>1</sub>至Ar<sub>5</sub>是取代或未取代的成环碳数6至16的芳基，或取代或未取代的成环碳数4至18或以下。杂芳基基团L<sub>1</sub>，L<sub>2</sub>为单键，取代或未取代的形成碳数为6以上且30以下的亚芳基，或取代或未取代的形成碳数为5以上且30以下的亚芳基。是亚杂芳基。] [选型图]图1

