

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6656800号
(P6656800)

(45) 発行日 令和2年3月4日 (2020. 3. 4)

(24) 登録日 令和2年2月7日 (2020. 2. 7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 7 D 471/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

C O 7 D 471/04 1 0 3 H

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2014-215662 (P2014-215662)
 (22) 出願日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)
 (65) 公開番号 特開2016-82207 (P2016-82207A)
 (43) 公開日 平成28年5月16日 (2016. 5. 16)
 審査請求日 平成29年10月20日 (2017. 10. 20)

(73) 特許権者 512187343
 三星ディスプレイ株式会社
 Samsung Display Co., Ltd.
 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1
 (74) 代理人 110002619
 特許業務法人 P O R T
 (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

審査官 岩井 好子

最終頁に続く

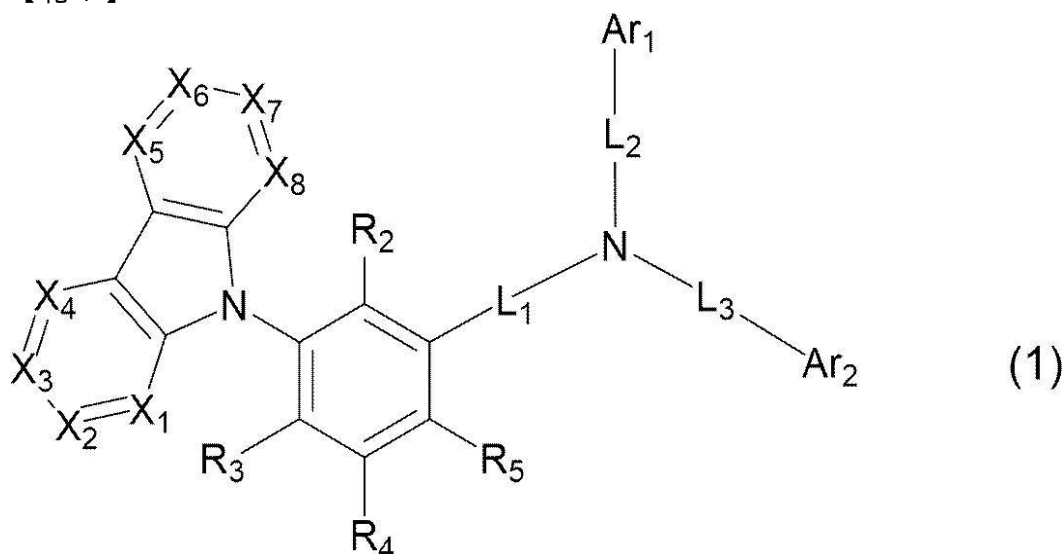
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式 (1) で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 1】



10

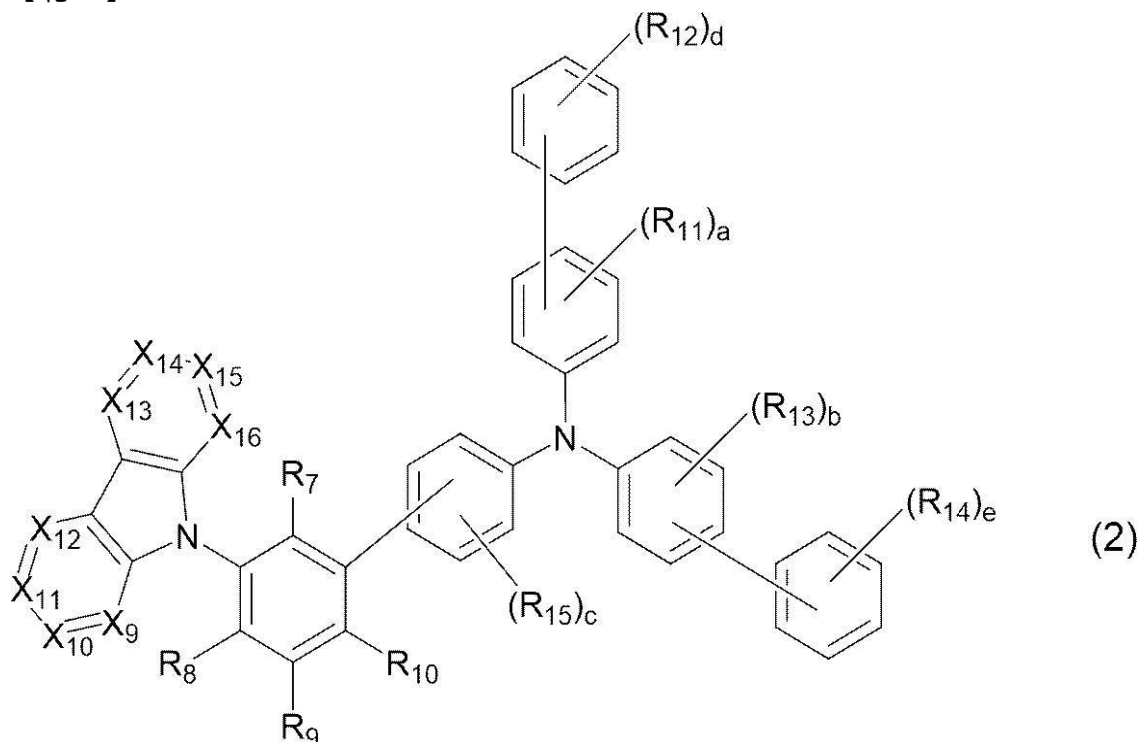
20

〔前記一般式(1)中、 $X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立にNまたは CR_1 であり、且つ少なくとも1つはNであり、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、 L_1 は置換若しくは無置換の2価のアリーレン基であり、 $L_2 \sim L_3$ はそれぞれ独立に単結合、又は置換若しくは無置換の2価のアリーレン基であり、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基である。〕

【請求項2】

以下の一般式(2)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化2】



〔前記一般式(2)中、 $X_9 \sim X_{16}$ はそれぞれ独立にNまたは CR_6 であり、且つ少なくとも1つはNであり、 $R_6 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、 $a \sim c$ はそれぞれ独立に0以上4以下の整数であり、 d 及び e はそれぞれ独立に0以上5以下の整数である。〕

【請求項3】

前記請求項1又は請求項2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とも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用の正孔輸送材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、画像表示装置として、有機エレクトロルミネッセンス表示装置(Organic Electroluminescence Display: 有機EL表示装置)の開発が盛んになってきている。有機EL

10

20

30

40

50

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。

【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。

10

【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高効率化及び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、発光効率が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高効率化及び長寿命化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化、耐久性の向上などが検討されている。

20

【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、素子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、アリール基又はヘテロアリール基が置換されたアミン誘導体が提案されている。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十分な発光寿命を有しているとは言い難い。そのため、現在では一層、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【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、長寿命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を提供することを目的とする。

【0008】

40

特に、本発明は、緑色～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うちの少なくとも一つの膜に用いる長寿命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。

(1)

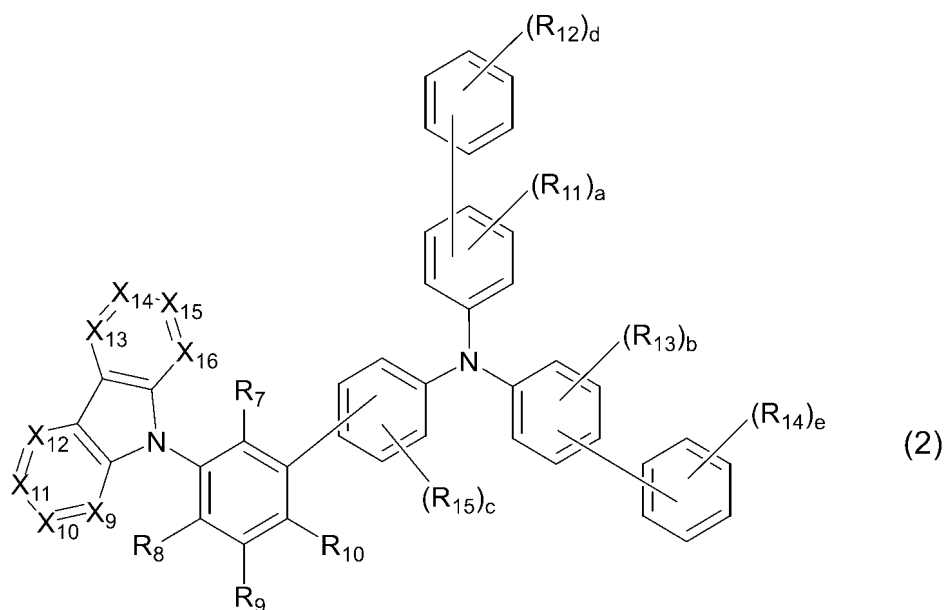
10

20

30

本発明の一実施形態によると、以下の一般式（２）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化 2】



10

20

一般式(2)中、 $X_9 \sim X_{16}$ はそれぞれ独立にNまたは CR_6 であり、且つ少なくとも1つはNであり、 $R_6 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、 $a \sim c$ はそれぞれ独立に0以上4以下の整数であり、 d 及び e はそれぞれ独立に0以上5以下の整数である。

【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、一般式(1)における Ar_1 、 Ar_2 及び $L_1 \sim L_3$ がそれぞれ置換若しくは無置換のフェニル基又はフェニレン基であることによって、アミンの共役が確保され、材料の電荷耐性がさらに向上する。

30

【0013】

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発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【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つの膜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、長寿命を実現することができる。特に、緑色～青色発光領域において顕著な効果を得ることができる。

【発明の効果】

40

【0015】

本発明によると、長寿命を実現す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を提供することができる。特に、本発明によると、緑色～青色発光領域において、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、長寿命を実現す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を提供することができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、アミンの窒素原子(N)に直接又は連結基(L_1)を介して結合するフェニレン基の m 位にアザカルバゾール部位を導入することによって、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料のアモルファス性が向上して電荷の移動度が高くなり、さらに、電子耐性が向上して有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の耐久性

50

が向上するため、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。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【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】

【0017】

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、アミンの窒素原子(N)に直接又は連結基を介して結合するフェニレン基のm位にアザカルバゾール部位を導入することによって、材料のアモルファス性が向上して電荷の移動度が高くなり、さらに電子耐久性が向上されることにより、長寿命を実現することができることを見出した。

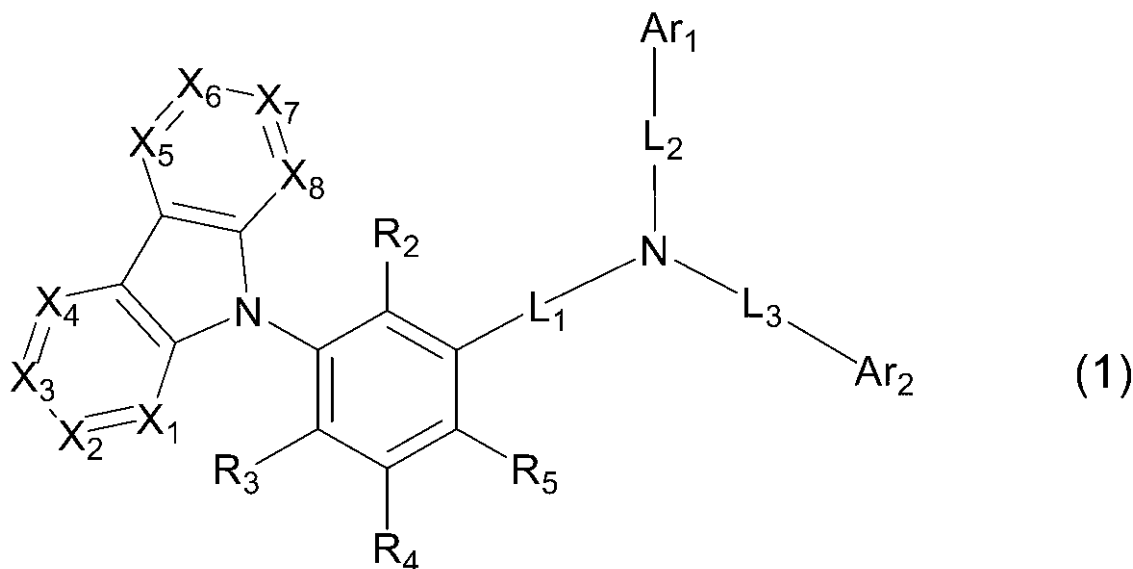
【0018】

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。

【0019】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、以下の一般式(1)で表される、アミンに結合したフェニレン基のm位にアザカルバゾール部位が導入されたアミン化合物である。

【化3】



【0020】

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、 $X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立にNまたは CR_1 であり、且つ少なくとも1つはNである。 $X_1 \sim X_8$ における窒素原子(N)の数は限定されないが、 $X_1 \sim X_8$ のうち、いずれか1つがNであることが好ましい。 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、水素原

子又は重水素原子である。 $L_1 \sim L_3$ はそれぞれ独立に単結合、置換基若しくは無置換のアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基、及びシリル基からなる群から選択された2個の基である。 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、又は環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基である。

【0021】

ここで、一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ に用いる環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換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、ピフェニル基、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、ピフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0022】

また、 $R_1 \sim R_5$ に用いる環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、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、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、カルバゾリル基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0023】

また、 $R_1 \sim R_5$ 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、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、これらに限定されるものではない。

20

30

40

【0024】

また、 $R_1 \sim R_5$ に用いるシリル基は、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、モノアルキルジアリールシリル基、ジアルキルモノアリールシリル基であってもよく、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

【0025】

また、 $R_1 \sim R_5$ に用いるハロゲン原子は、フッ素原子(F)、塩素原子(Cl)、臭素原子(Br)であってもよい。

【0026】

また、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子又は重水素原子であってもよい。

50

【0027】

ここで、一般式(1)において、互いに隣接した複数の R_1 同士、及び/又は互いに隣接した $R_3 \sim R_5$ は互いに結合し、飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

【0028】

一般式(1)における Ar_1 及び Ar_2 に用いる環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換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、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ピフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0029】

また、 Ar_1 及び Ar_2 に用いる環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、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、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、カルバゾリル基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0030】

一般式(1)における $L_1 \sim L_3$ に用いる2価の連結基のうち、置換若しくは無置換のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ヘキシレン基、 n -ヘプチレン基、 n -オクチレン基、 n -ドデシレン基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

20

【0031】

また、 $L_1 \sim L_3$ に用いる2価の連結基のうち、置換若しくは無置換のアラルキレン基としては、 $-(CH_2)_x - Ar' -$ 、 $-Ar' - (CH_2)_x -$ 、 $-(CH_2)_x - Ar' - (CH_2)_y -$ で表される。 Ar' はフェニレン基、ナフチレン基などの環形成炭素数6以上18以下のアリーレン基を表し、 x 、 y はそれぞれ1以上24以下の整数を表す。 x 、 y 及び Ar' で示されるアリーレン基の炭素数の和が7以上20以下、好ましくは7以上14以下であってもよいが、これらに限定されるわけではない。

【0032】

また、 $L_1 \sim L_3$ に用いる2価の連結基のうち、置換若しくは無置換のアリーレン基としては、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フルオレニレン基、トリフェニレン基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。 $L_1 \sim L_3$ としては、置換若しくは無置換のフェニレン基が好ましい。

30

【0033】

また、 $L_1 \sim L_3$ に用いる2価の連結基のうち、置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基としては、ピリジレン基、ジベンゾフリレン基、ジベンゾエチニレン基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0034】

また、 $L_1 \sim L_3$ に用いる2価の連結基のうち、置換若しくは無置換のシリル基の2価基としては、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基が挙げられる。

40

【0035】

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、アミンの窒素原子(N)に直接又は L_1 を介して結合しているフェニレン基の m 位にアザカルバゾール部位を導入することによって、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料のアモルファス性が向上して電荷の移動度が高くなる。そのため、寿命を向上させるアミンの特性を維持できる。また、電子耐性の高いアザカルバゾール部位を導入することによって、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の電子耐性が高くなり、材料の耐久性が向上されるため、有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる長寿命化を実現することができる。

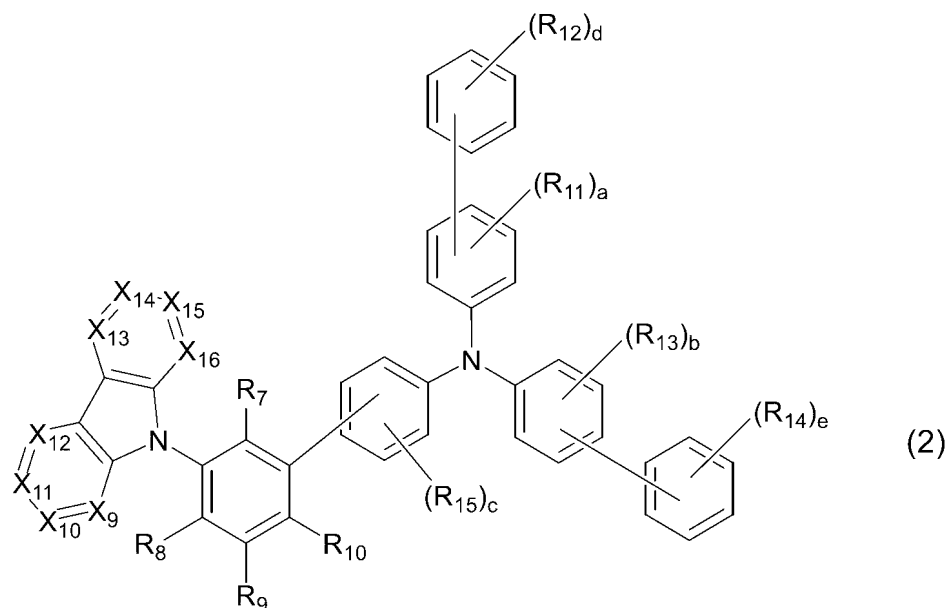
【0036】

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、一般式(1)におけ

50

る Ar_1 及び Ar_2 がそれぞれ置換若しくは無置換のフェニル基であり、且つ、 $L_1 \sim L_3$ がそれぞれ置換若しくは無置換のフェニレン基であることが好ましい。即ち、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(2)で表されるアミン化合物であることが好ましい。

【化4】



【0037】

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(2)中、 $X_9 \sim X_{16}$ はそれぞれ独立にNまたは CR_6 であり、且つ少なくとも1つはNである。 $X_9 \sim X_{16}$ における窒素原子(N)の数は限定されないが、 $X_9 \sim X_{16}$ のうち、いずれか1つがNであることが好ましい。 $R_6 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換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。

【0038】

一般式(2)における $R_6 \sim R_{15}$ に用いる環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換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、ハロゲン原子としては、一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ に用いる環形成炭素数6以上30以下の置換若しくは無置換のアリール基、環形成炭素数1以上30以下の置換若しくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、ハロゲン原子と同じである。

【0039】

ここで、一般式(2)において、隣接した複数の R_6 同士、及び/又は隣接した複数の $R_8 \sim R_{10}$ 、隣接した複数の R_{11} 同士、隣接した複数の R_{12} 同士、隣接した複数の R_{13} 同士、隣接した複数の R_{14} 同士、及び/又は隣接した複数の R_{15} 同士は互いに結合し、飽和も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、一般式(1)における Ar_1 及び Ar_2 がそれぞれ置換若しくは無置換のフェニル基であり、且つ、 $L_1 \sim L_3$ がそれぞれ置換若しくは無置換のフェニレン基であることによって、アミンの共役が確保され、材料の電荷耐性が向上する。

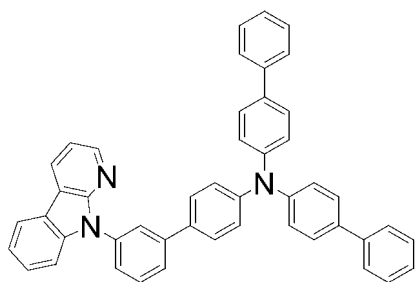
【0041】

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

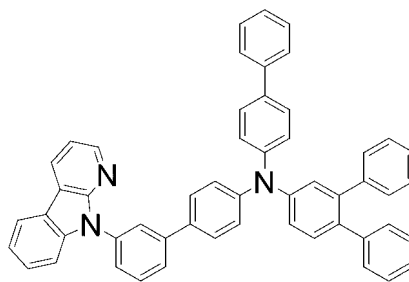
により示された物質である。

【 0 0 4 2 】

【 化 5 】

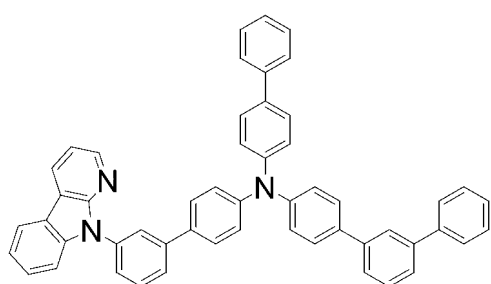


1

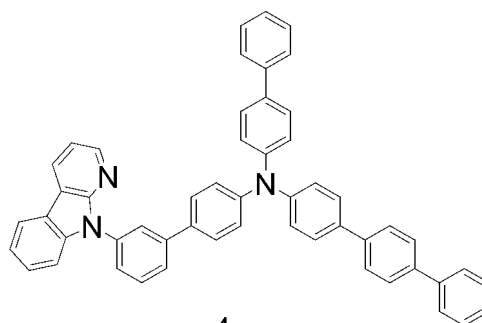


2

10



3

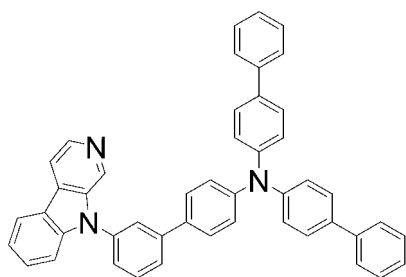


4

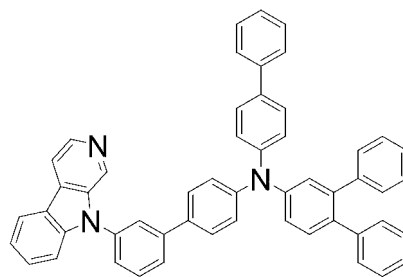
20

【 0 0 4 3 】

【 化 6 】

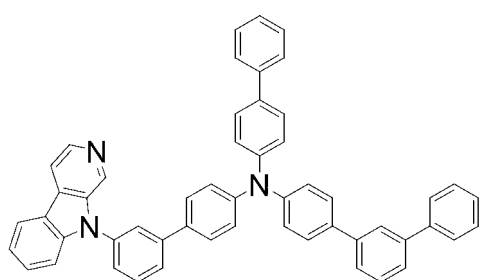


5

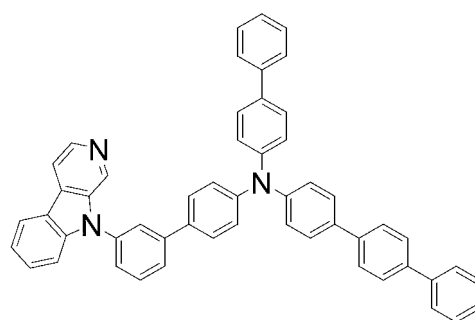


6

30



7



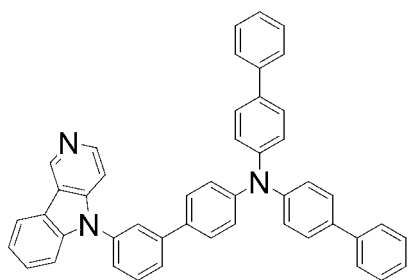
8

40

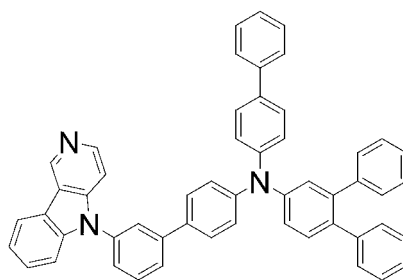
【 0 0 4 4 】

50

【化 7】

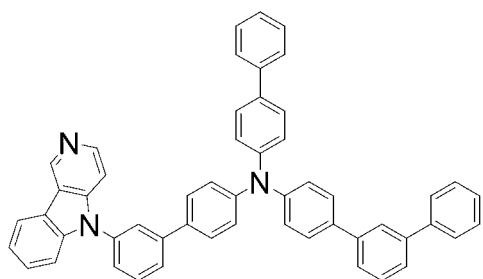


9

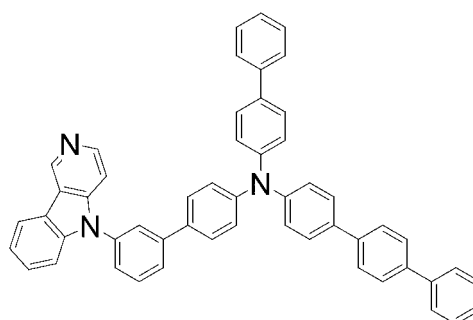


10

10



11

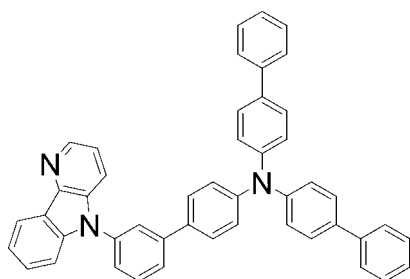


12

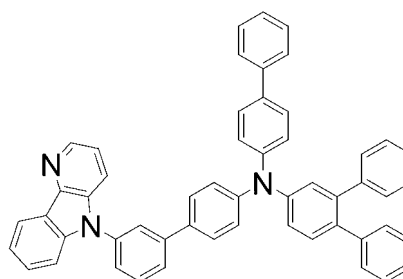
20

【 0 0 4 5 】

【化 8】

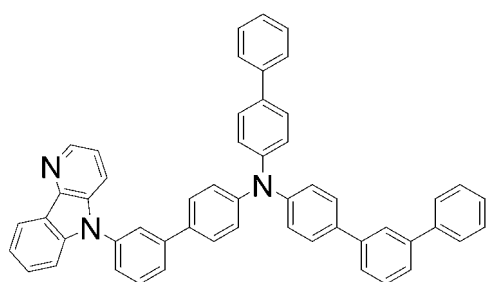


13

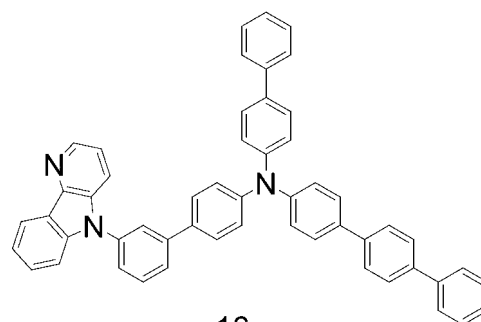


14

30



15



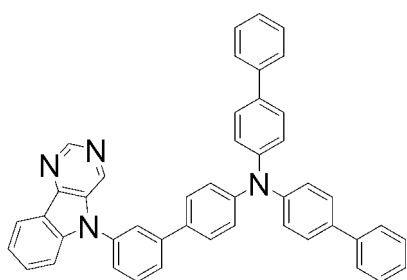
16

40

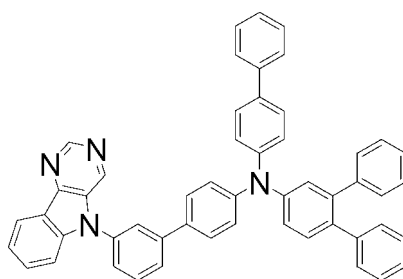
50

【 0 0 4 6 】

【 化 9 】

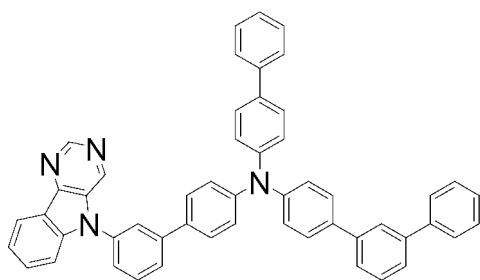


17

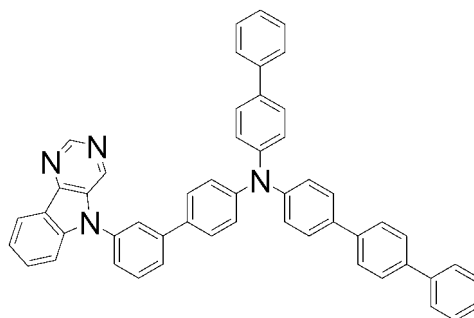


18

10



19

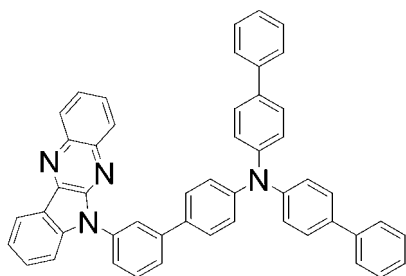


20

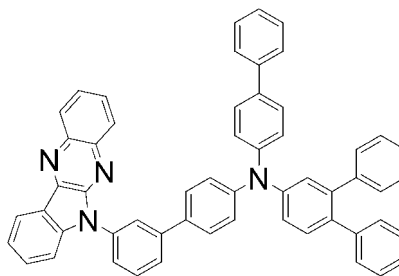
20

【 0 0 4 7 】

【 化 1 0 】

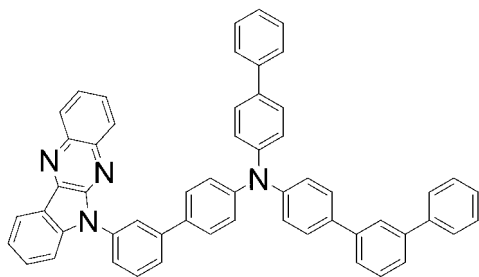


21

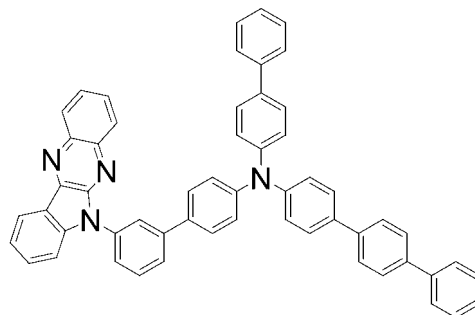


22

30



23



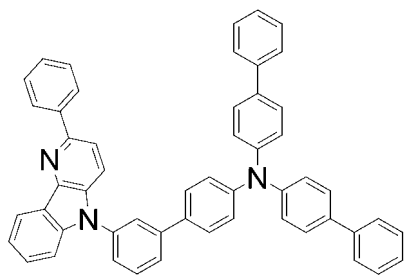
24

40

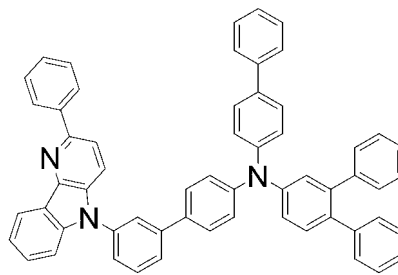
【 0 0 4 8 】

50

【化 1 1】

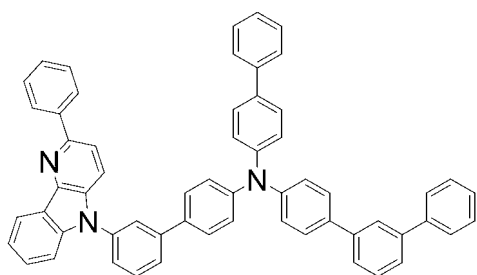


25

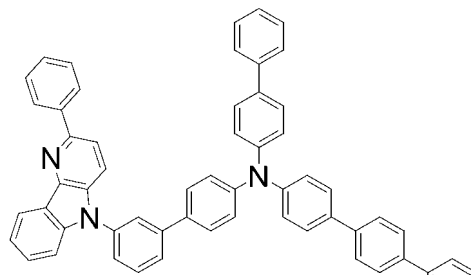


26

10



27

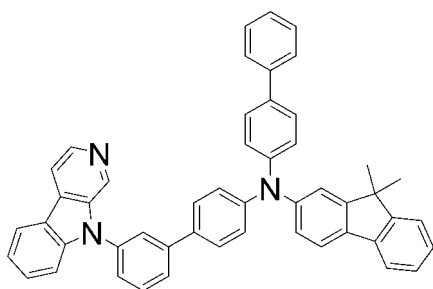


28

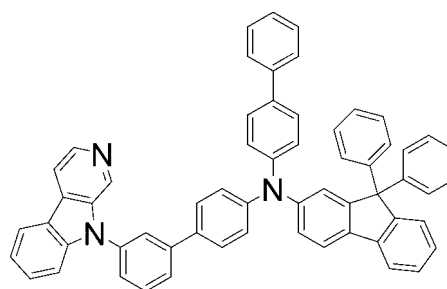
20

【 0 0 4 9】

【化 1 2】

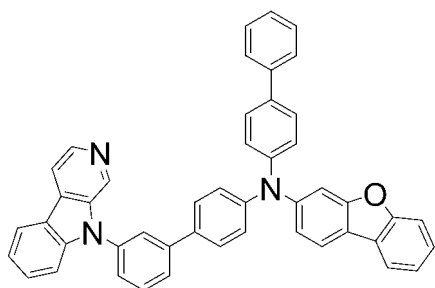


29

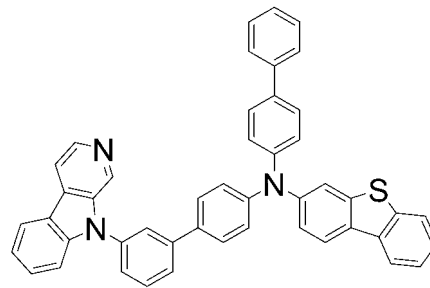


30

30



31

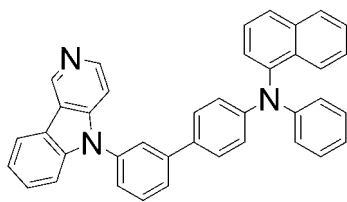


32

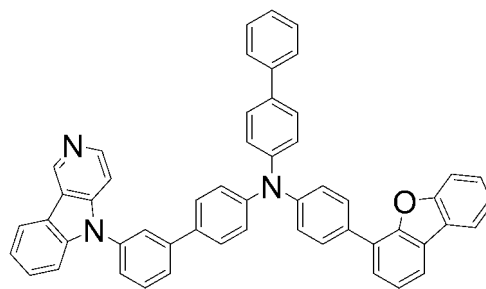
40

【 0 0 5 0】

【化 1 3】

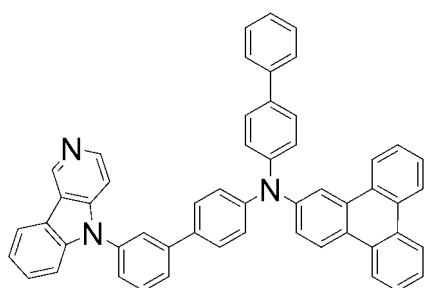


33

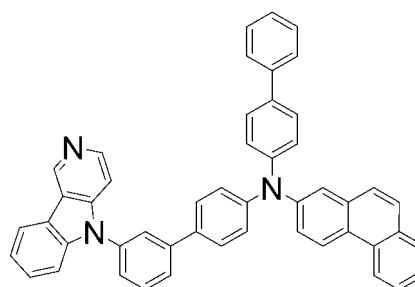


34

10



35

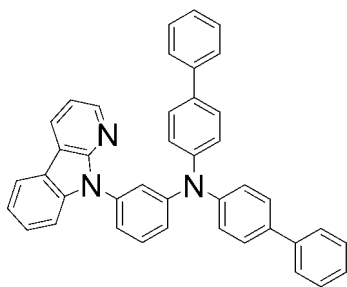


36

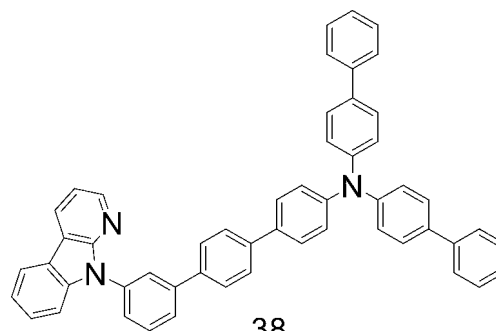
20

【 0 0 5 1】

【化 1 4】

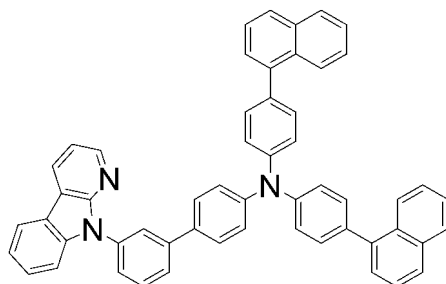


37

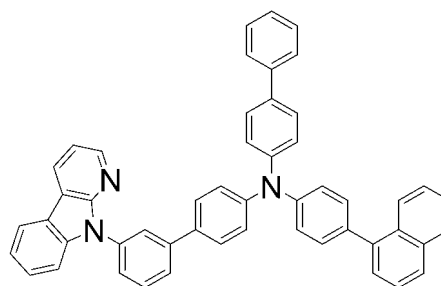


38

30



39



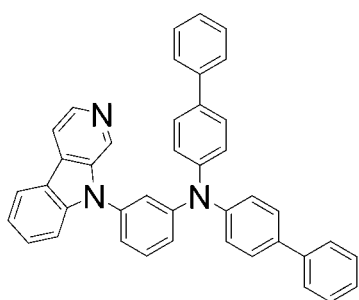
40

40

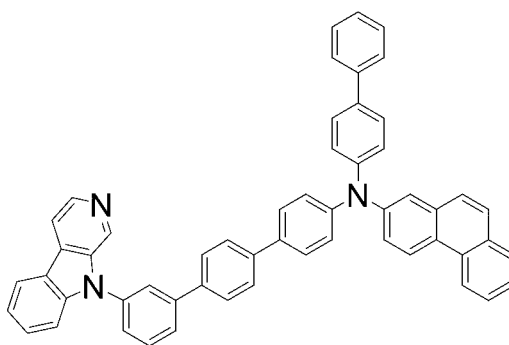
50

【 0 0 5 2 】

【 化 1 5 】

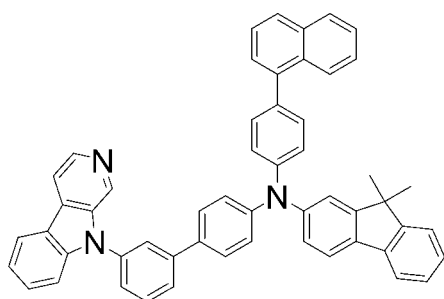


41

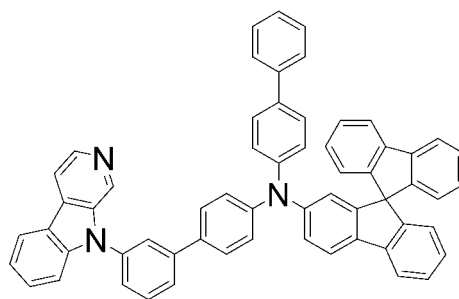


42

10



43

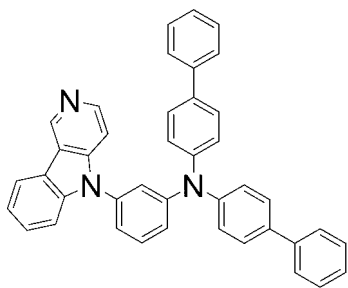


44

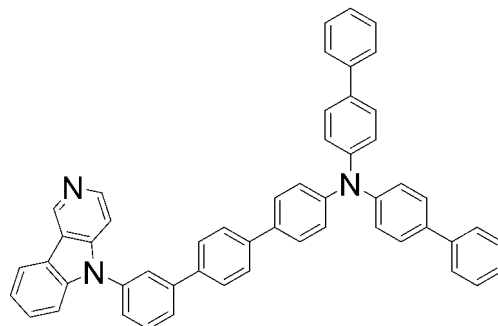
20

【 0 0 5 3 】

【化 1 6】

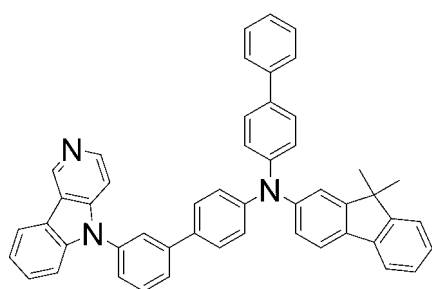


45

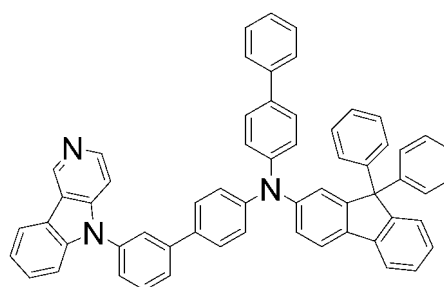


46

10



47

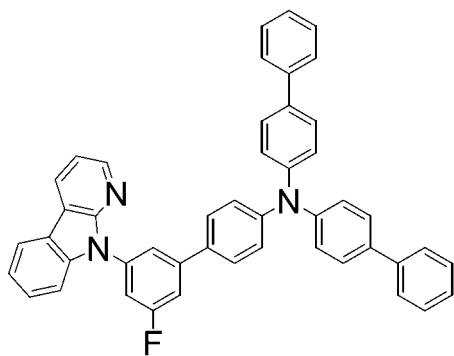


48

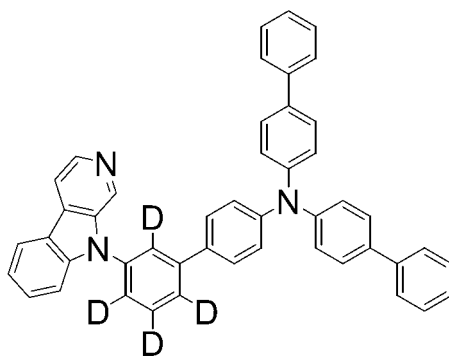
20

【 0 0 5 4 】

【化 1 7】

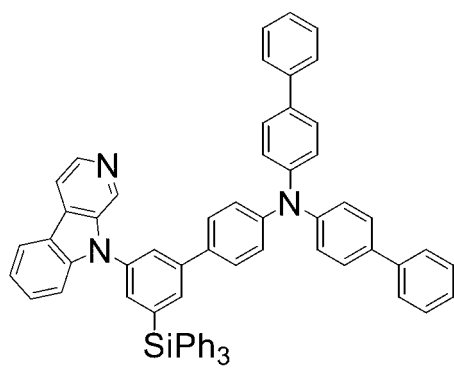


49

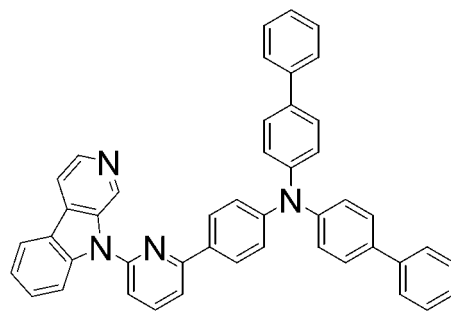


50

10



51



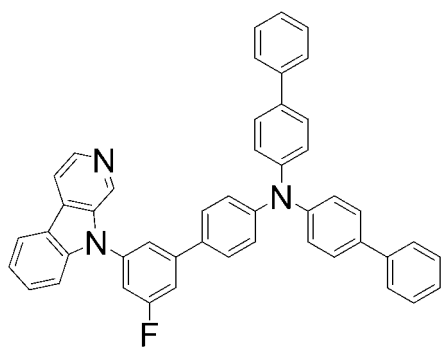
52

20

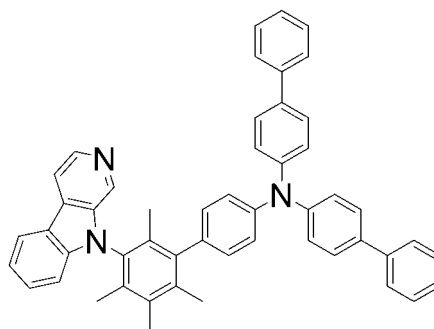
30

【 0 0 5 5】

【化 1 8】

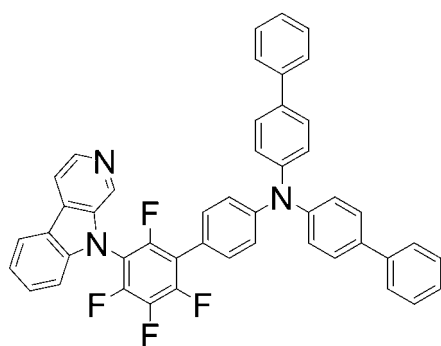


53

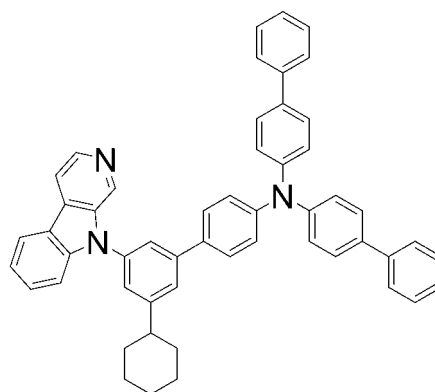


54

10



55

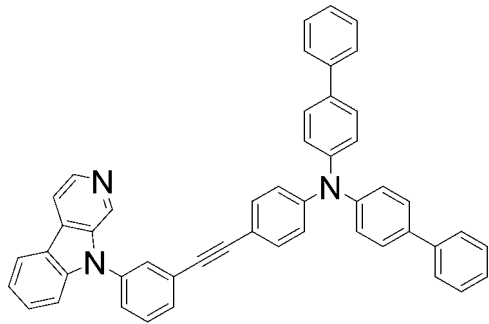


56

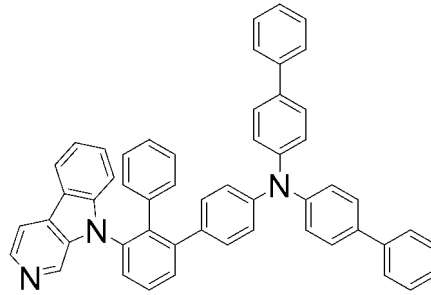
20

【 0 0 5 6】

【化 19】

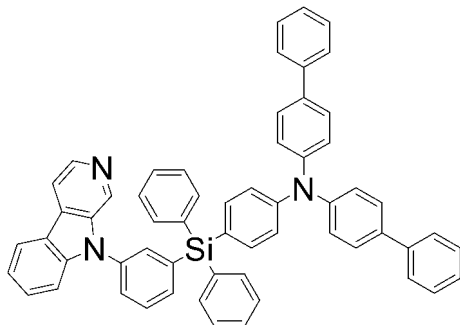


57

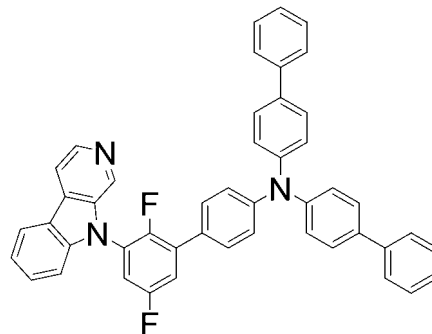


58

10



59



60

20

【0057】

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うちの少なくとも一層に用いることができる。これにより、材料のアモルファス性が向上して電荷の移動度が高くなり、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。また、材料の電子耐性が上昇するため、耐久性が向上され、有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる長寿命化を実現することができる。

30

【0058】

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含む層は、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、発光層に隣接していることが好ましい。電子耐性を有する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含む層が発光層に隣接して配置されることにより、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含む層と陽極との間に配置される層の電子による劣化を効果的に抑制することができる。

40

【0059】

(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

50

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。

【0060】

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。

【0061】

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。

【0062】

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。

10

【0063】

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（TPAPEK）、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]-ピフェニル-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-MTDATA）、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。

20

【0064】

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。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含む正孔輸送層108は、真空蒸着により形成される。

30

【0065】

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（Alq₃）、4,4'-N,N'-ジカバゾール-ピフェニル（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-ピフェニル（dmCBP）が挙げられる。

40

【0066】

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-ethylcarbazoyl)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-BDAVB））、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。

【0067】

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、T

50

ris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq_3) 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-phenylbenzoimidazolyl-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。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

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。尚、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を用いて形成される正孔輸送層 108 は、真空蒸着により形成される。

【0071】

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、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。

【0072】

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、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。

【0073】

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マトリクス有機エレクトロルミネッセンス発光装置にも適用することができる。

【0074】

(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。

【0075】

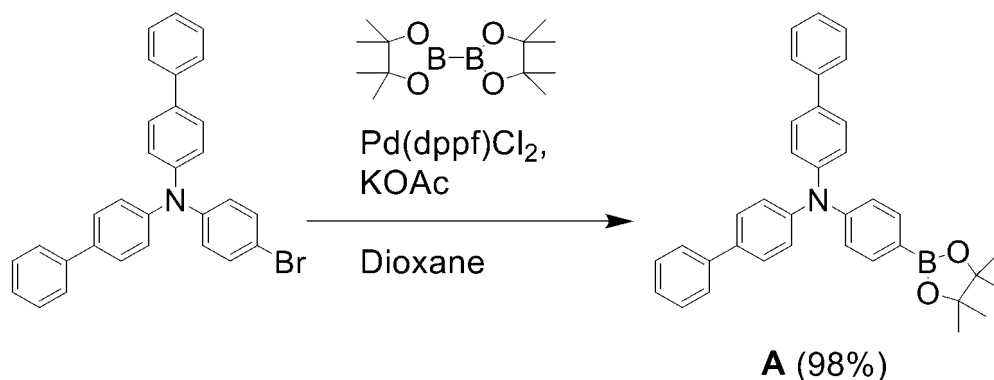
化合物 5 の合成方法

10

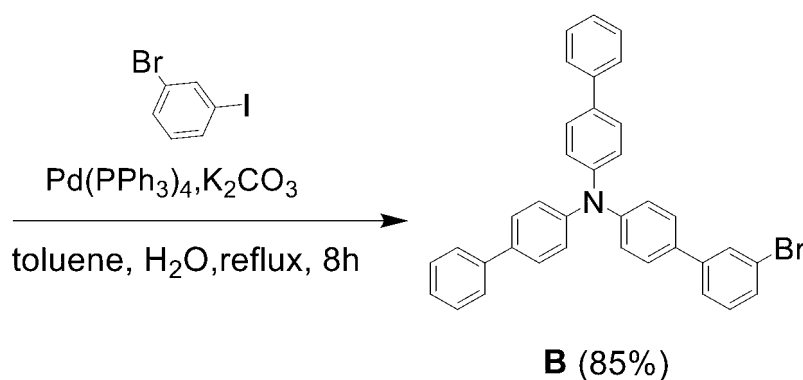
20

30

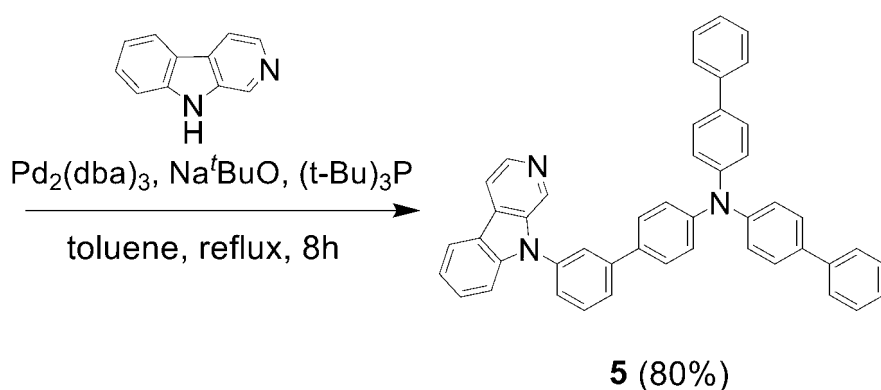
【化20】



10



20



30

【0076】

(化合物Aの合成)

Ar雰囲気下で、2LのフラスコにN-[1,1'-biphenyl]-4-yl-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amineを53.8g、Pd(dppf)Cl₂・CH₂Cl₂を6.46g、KOAcを33.3g、及びBis(pinacolato)diboronを33.0g入れ、750mLのDioxane溶媒中で真空脱気後に100℃で12時間攪拌した。その後溶媒留去し、CH₂Cl₂と水を加え、有機相を分取し、硫酸マグネシウム及び活性白土を加えた後に、吸引ろ過し溶媒留去を行った。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（ジクロロメタン／ヘキサン＝1/3の混合溶媒を使用）で精製を行い、白色固体の化合物Aを58.0g（収率98%）得た。FAB-MS測定によって測定された化合物Aの分子量は523であった。

40

【0077】

(化合物Bの合成)

Ar雰囲気下、500mLの三口フラスコに、化合物Aを4.0g、1-iodo-3-bromobenzeneを3.24g、Pd(PPh₃)₄を0.62g、及び炭酸カリウムを2.11g加えて、200mLトルエン溶媒中で90℃で8時間加熱攪拌した。空冷後、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

50

物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタンとヘキサンとの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物Bを3.59g（収率85%）得た。FAB-MS測定によって測定された化合物Bの分子量は552であった。

【0078】

（化合物5の合成）

Ar雰囲気下、300mLの三口フラスコに、化合物Bを5.30g、9H-Pyrido[3,4-b]indoleを1.78g、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム(0)（ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ）を0.72g、トリ-tert-ブチルホスフィン（ $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ ）を255mg、及びナトリウムtert-ブトキシドを2.89g加えて、120mLトルエン溶媒中で90℃で8時間加熱撹拌した。空冷後、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（ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物5を4.91g（収率80%）得た。FAB-MS測定によって測定された化合物5の分子量は640であった。また、 ^1H -NMR(CDCl_3)測定で測定された化合物5のケミカルシフト値 δ は、8.87 (s, 1H)、8.55 (d, 1H, $J = 7.82 \text{ Hz}$)、8.43 (d, 1H, $J = 7.60 \text{ Hz}$)、8.09 (s, 1H)、7.94 (d, 1H, $J = 7.88 \text{ Hz}$)、7.57 - 7.50 (m, 16H)、7.48 - 7.41 (m, 6H)、6.69 - 6.67 (m, 6H)であった。

【0079】

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、例えば、以下のように合成することができる。

【0080】

（化合物1の合成）

9H-Pyrido[3,4-b]indoleの代わりに9H-Pyrido[2,3-b]indoleを使用したこと以外は、上述した化合物5の合成と同様な方法で化合物1を合成した。また、 ^1H -NMR(CDCl_3)測定で測定された化合物1のケミカルシフト値 δ は、8.87 (s, 1H)、8.55 (d, 1H, $J = 7.82 \text{ Hz}$)、8.43 (d, 1H, $J = 7.60 \text{ Hz}$)、8.09 (s, 1H)、7.94 (d, 1H, $J = 7.88 \text{ Hz}$)、7.57 - 7.50 (m, 16H)、7.48 - 7.41 (m, 6H)、6.69 - 6.67 (m, 6H)であった。

【0081】

（化合物9の合成）

9H-Pyrido[3,4-b]indoleの代わりに5H-Pyrido[4,3-b]indoleを使用したこと以外は、上述の化合物5と同様な方法で化合物9を合成した。また、 ^1H -NMR(CDCl_3)測定で測定された化合物9のケミカルシフト値 δ は、8.89 (s, 1H)、8.45 (d, 1H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、8.40 (d, 1H, $J = 7.90 \text{ Hz}$)、8.09 (s, 1H)、7.94 (d, 1H, $J = 7.86 \text{ Hz}$)、7.58 - 7.51 (m, 16H)、7.49 - 7.43 (m, 6H)、6.76 - 6.67 (m, 6H)であった。

【0082】

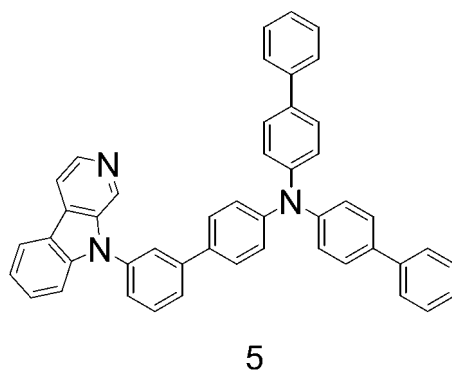
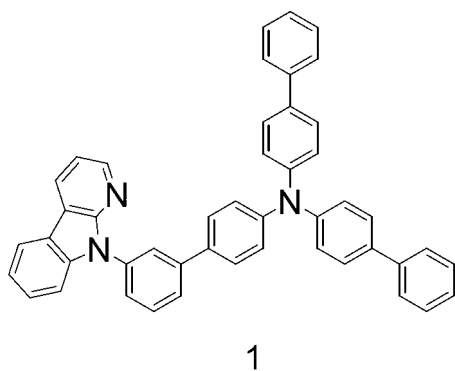
（化合物13の合成）

9H-Pyrido[3,4-b]indoleの代わりに5H-Pyrido[3,2-b]indoleを使用した以外は、上述の化合物5と同様な方法で化合物13を合成した。また、 ^1H -NMR(CDCl_3)測定で測定された化合物13のケミカルシフト値 δ は、8.66 (s, 1H)、8.50 (d, 1H, $J = 7.72 \text{ Hz}$)、8.33 (d, 1H, $J = 7.66 \text{ Hz}$)、8.19 (s, 1H)、7.90 (d, 1H, $J = 7.88 \text{ Hz}$)、7.61 - 7.52 (m, 16H)、7.48 - 7.41 (m, 6H)、6.99 - 6.77 (m, 6H)であった。

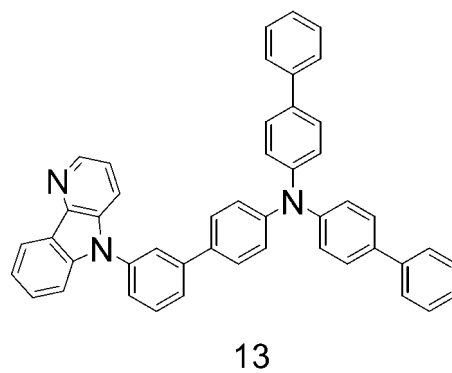
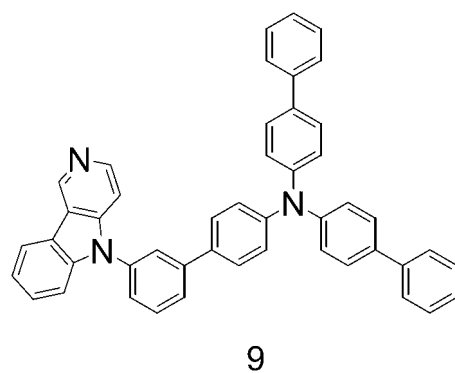
【0083】

上述した化合物1、化合物5、化合物9、及び化合物13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4の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化 2 1】



10

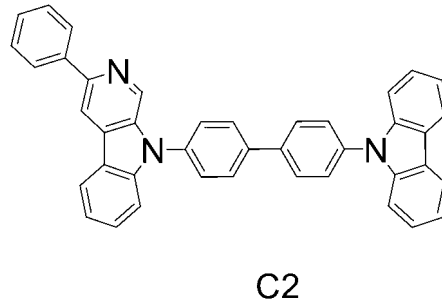
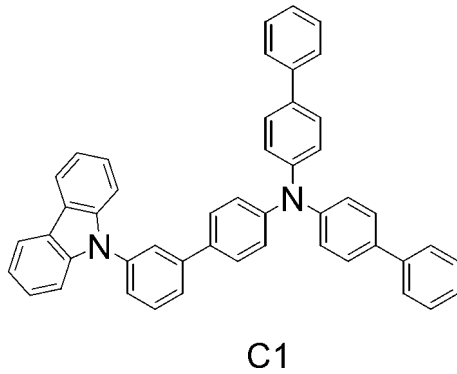


20

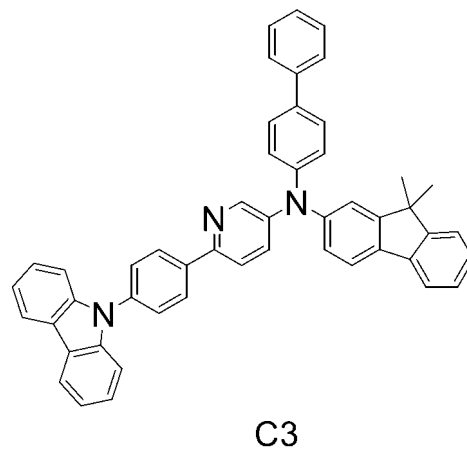
【 0 0 8 4 】

また、比較例として、以下に示す化合物 C 1 ~ C 3 を正孔輸送材料として用いて、比較例 1 乃至 3 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化 2 2】



10



20

【0085】

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2-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、Alq₃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。

30

【0086】

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、駆動電圧、及び半減寿命を評価した。なお、電圧は10mA/cm²における値を示し、半減寿命は初期輝度1,000cd/m²からの輝度半減時間を示す。評価結果を表1に示す。

【0087】

【表 1】

素子作成例	正孔輸送層	電圧	寿命
		(V)	LT50(h)
実施例 1	化合物 1	6.2	1,850
実施例 2	化合物 5	6.2	1,900
実施例 3	化合物 9	6.4	1,800
実施例 4	化合物 13	6.2	1,900
比較例 1	比較例化合物 C1	7.3	1,400
比較例 2	比較例化合物 C2	7.5	1,000
比較例 3	比較例化合物 C3	7.6	1,300

10

【 0 0 8 8 】

表 1 の結果を参照すると、実施例 1 ～ 4 は、アミンに結合するフェニレン基の m 位にカルバゾール部位が導入された比較例 1 に比して、長寿命を示すことが認められた。また、実施例 1 ～ 4 は、アミン部位を有さない比較例 2 に比して、長寿命を示すことが認められた。さらに、実施例 1 ～ 4 は、アミンに電子吸引力のピリジレン基が結合し、該ピリジレン基を介してアミンに結合するフェニレン基の m 位にカルバゾール部位が導入された比較例 3 に比して、長寿命を示すことが認められた。また、アザカルバゾールの 9 位の窒素原子に対してメタ位に窒素原子が結合された実施例 2 及び実施例 4 では長寿命化を実現できている。

20

【 0 0 8 9 】

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。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、アミンに結合するフェニレン基の m 位にアザカルバゾール部位を導入することで、長寿命を示すアミンの特性を維持しつつ、材料のアモルファス性を向上させ、長寿命を示していることが分かる。また、電子耐性の高いアザカルバゾール部位を導入することによって、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の電子耐性が高くなり、材料の耐久性が向上されるため、有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる長寿命化を実現することが分かる。

30

【 0 0 9 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、アミンに結合するフェニレン基の m 位にアザカルバゾール部位を導入することにより、材料のアモルファス性が向上され、さらに電子耐性も向上される。そのため、電荷の移動度が高くなり、長寿命を実現することができる。尚、本発明におけるに係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、広いエネルギーギャップを有しているため、赤色領域へ適用することも可能である。

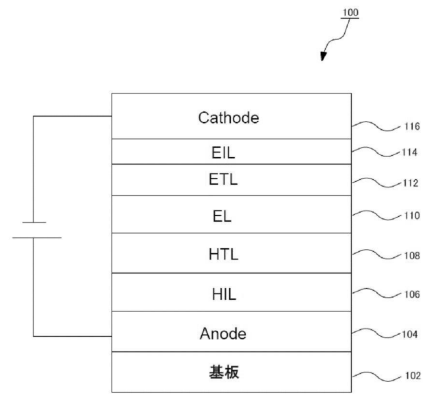
40

【符号の説明】

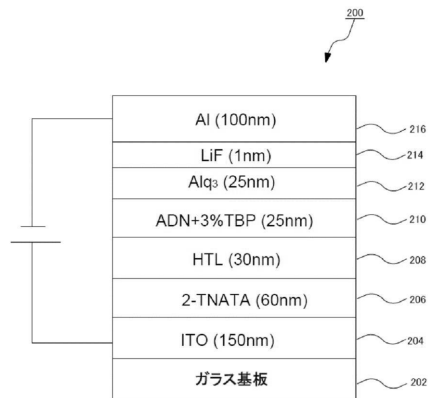
【 0 0 9 1 】

1 0 0 有機 E L 素子、1 0 2 基板、1 0 4 陽極、1 0 6 正孔注入層、1 0 8 正孔輸送層、1 1 0 発光層、1 1 2 電子輸送層、1 1 4 電子注入層、1 1 6 陰極、2 0 0 有機 E L 素子、2 0 2 基板、2 0 4 陽極、2 0 6 正孔注入層、2 0 8 正孔輸送層、2 1 0 発光層、2 1 2 電子輸送層、2 1 4 電子注入層、2 1 6 陰極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2012-0049701(KR,A)
米国特許出願公開第2012/0104371(US,A1)
韓国公開特許第10-2013-0106255(KR,A)
特許第4635870(JP,B2)
韓国公開特許第10-2014-0103007(KR,A)
米国特許出願公開第2011/0303901(US,A1)
米国特許出願公開第2015/0162537(US,A1)
韓国公開特許第10-2015-0044668(KR,A)
韓国公開特許第10-2012-0092909(KR,A)
特開2007-110097(JP,A)
特表2017-518281(JP,A)
中国特許出願公開第103682169(CN,A)
国際公開第2004/095890(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C09K 11/06
C07D 471/04
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用该材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6656800B2	公开(公告)日	2020-03-04
申请号	JP2014215662	申请日	2014-10-22
[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		
当前申请(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 C07D471/04		
CPC分类号	C07D471/04 H01L51/0062 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0094 H01L51/5056 H01L51/0061 H01L51/5012 H01L51/5206 H01L51/5221 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.A C07D471/04.103.H		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC22 3K107/DD72 3K107/DD78 4C065/AA05 4C065/AA18 4C065/BB04 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/JJ01 4C065/KK09 4C065/LL01 4C065/PP03 4C065/QQ05		
审查员(译)	岩井良子		
其他公开文献	JP2016082207A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光器件包括阳极，阴极，在阳极和阴极之间的发射层以及在发射层和阳极之间的多个叠层，其中多个叠层中的至少一个包括用于形成有机层的材料。由下式1表示的有机电致发光器件。使用该材料的有机电致发光器件可以具有改善的寿命。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6656800号 (P6656800)
(45) 発行日 令和2年3月4日 (2020. 3. 4)	(24) 登録日 令和2年2月7日 (2020. 2. 7)	
(51) Int. Cl.	F I	
H 0 1 L 51/50 (2006. 01)	H 0 5 B 33/22	D
C 0 9 K 11/06 (2006. 01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0
C 0 7 D 471/04 (2006. 01)	H 0 5 B 33/14	A
	C 0 7 D 471/04	1 0 3 H
請求項の数 3 (全 28 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-215662 (P2014-215662)	(73) 特許権者 512187343	
(22) 出願日 平成26年10月22日 (2014.10.22)	三星ディスプレイ株式会社	
(65) 公開番号 特開2016-82207 (P2016-82207A)	Samsung Display Co., Ltd.	
(43) 公開日 平成28年5月16日 (2016. 5. 16)	大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1	
審査請求日 平成29年10月20日 (2017.10.20)	(74) 代理人 110002619	
	特許業務法人 PORT	
	(72) 発明者 糸井 裕亮	
	神奈川県横浜市長見区青沢町 2-7 株式 会社サムスン日本研究所内	
	審査官 岩井 好子	
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		

(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