

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6556995号
(P6556995)

(45) 発行日 令和1年8月7日 (2019. 8. 7)

(24) 登録日 令和1年7月19日 (2019. 7. 19)

(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

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2014-219468 (P2014-219468)
 (22) 出願日 平成26年10月28日 (2014. 10. 28)
 (65) 公開番号 特開2016-86127 (P2016-86127A)
 (43) 公開日 平成28年5月19日 (2016. 5. 19)
 審査請求日 平成29年10月26日 (2017. 10. 26)

(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 坂本 直也
 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
 (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

最終頁に続く

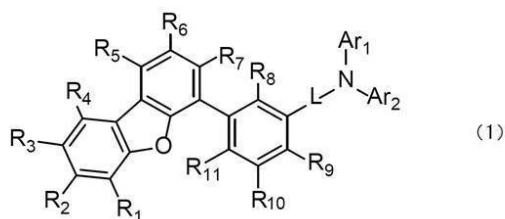
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(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

[前記一般式 (1) 中、 $R_1 \sim R_9$ 及び R_{11} 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、 R_{10} は水素原子であり、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にフェニル基、ビフェニル基、重水素原子によって置換されたビフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基、又はフェナントレニル基であり、 L は単結合、置換または無置換のアリーレン基又はヘテロアリーレン基である。]

20

【請求項 2】

前記一般式(1)において、前記Lは、単結合、フェニレン基又はビフェニレン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。

【請求項 3】

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

【背景技術】

【0002】

近年、画像表示装置として、有機エレクトロルミネッセンス表示装置(Organic Electroluminescence Display: 有機EL表示装置)の開発が盛んになってきている。有機EL表示装置は、液晶表示装置等とは異なり、陽極及び陰極から注入された正孔及び電子を発光層において再結合させることにより、発光層における有機化合物を含む発光材料を発光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。

【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。

【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。また、特許文献3には、4-ジベンゾフランを有する芳香族アミン化合物が電荷輸送材料として提案されている。しかしながら、特許文献3に記載されている芳香族アミン化合物は分子量が大きく、有機エレクトロルミネッセンス素子製造時の熱安定性に問題がある。そのため、現在では一層、高効率で、熱安定性を有し、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。特に、赤色発光領域および緑色発光領域に比べて、青色発光領域では、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が低いため、発光効率の向上が求められている。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【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

【特許文献3】特開2011-051936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、高発光効率及び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。

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うちの少なくとも一つの膜に用いる高発光効率及び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。

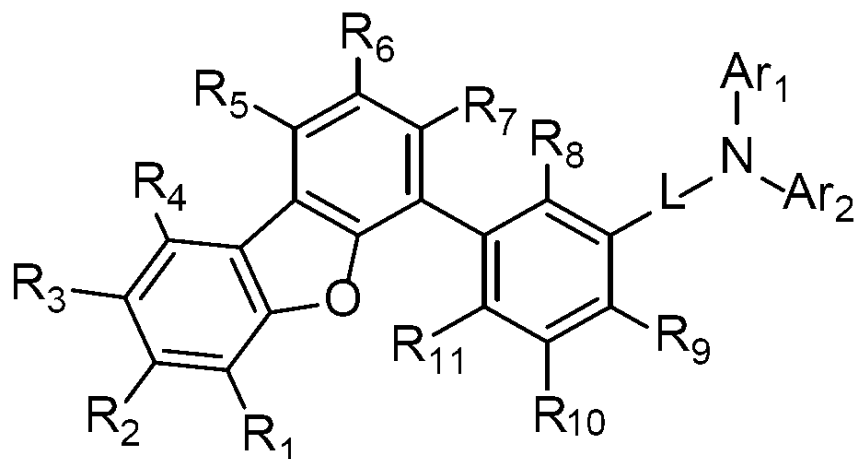
【課題を解決するための手段】

【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。

20

【化1】



(1)

30

一般式(1)中、R₁~R₁₁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、Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立に環形成炭素数6以上16以下のアリール基、又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、Lは単結合、置換基または無置換のアリーレン基又はヘテロアリーレン基である。

40

【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、アミンに直接又はLを介して結合するフェニレン基のm位にジベンゾフラン部位を導入することによって、ジベンゾフランの酸素原子により分子中に分極が起き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、長寿命と高い発光効率を実現することができる。特に、青色発光領域において顕著な効果を得ることができる。

【0011】

50

前記一般式(1)で表わされる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立にフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、またはナフチルフェニル基であってもよい。

【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、 Ar_1 及び Ar_2 がそれぞれ独立にフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、またはナフチルフェニル基であることにより、熱安定性が向上される。

【0013】

前記一般式(1)で表わされる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、Lは、単結合、フェニレン基又はピフェニレン基であってもよい。

10

【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、Lが単結合、フェニレン基又はピフェニレン基であることにより、熱安定性が向上される。

【0015】

前記一般式(1)で表わされる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、 R_1 は水素原子であってもよい。

【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、 R_{10} が水素原子であることにより、アモルファス性がさらに向上して長寿命と高い発光効率を実現することができる。

20

【0017】

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。

【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、長寿命と高い発光効率を実現することができる。特に、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】

30

【0019】

本発明によると、高効率、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、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、高効率、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)を介して結合するフェニレン基のm位にジベンゾフラン部位を導入することによって、アモルファス性が向上して電荷の移動度が高くなり、長寿命と高い発光効率を実現することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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】

【0021】

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(L)を介して結合するフェニレン基のm位にジベンゾフラン部位を導入す

50

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、長寿命と高い発光効率を実現することができることを見出した。

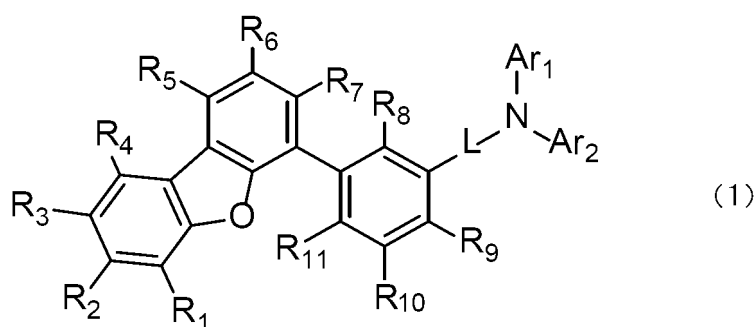
【 0 0 2 2 】

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。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、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 位にジベンゾフラン部位が導入されたアミン化合物である。

【 化 2 】



【 0 0 2 4 】

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、 $R_1 \sim R_{11}$ 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。 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に環形成炭素数 6 以上 16 以下アリール基、又は炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基である。L は単結合、置換基または無置換のアリール基又はヘテロアリール基である。

【 0 0 2 5 】

ここで、一般式 (1) における $R_1 \sim R_{11}$ 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、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。

【 0 0 2 6 】

また、 $R_1 \sim R_{11}$ 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。

【 0 0 2 7 】

また、 $R_1 \sim R_{11}$ 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

10

20

30

40

50

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。

【0028】

また、 $R_1 \sim R_{11}$ 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。

【0029】

また、 $R_1 \sim R_{11}$ 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。

【0030】

また、 $R_1 \sim R_{11}$ は、水素原子又は重水素原子であってもよい。一般式(1)中、 R_{10} は水素原子であることが好ましい。 R_{10} が水素原子であることにより、分子全体の対称性が低下し、材料のアモルファス性が向上する。

【0031】

ここで、一般式(1)における隣接した複数の $R_1 \sim R_{11}$ 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。

【0032】

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、ピフェニル基、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。 Ar_1 及び Ar_2 としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、またはナフチルフェニル基が好ましい。

【0033】

また、 Ar_1 及び Ar_2 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。

10

【0034】

一般式(1)におけるLは、上述したように、単結合、置換基または無置換のアリーレン基又はヘテロアリーレン基であって、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、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、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。Lとしては、フェニレン基又はビフェニレン基が好ましい。

【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、アミンに結合したフェニレン基のm位にジベンゾフラン部位が導入されたアミン化合物であり、該フェニレン基のm位がジベンゾフランの4位と結合している。アミンに直接又は連結基(L)を介して結合しているフェニレン基の、置換基効果の少ないm位にジベンゾフラン部位を導入することによって、ジベンゾフランの酸素原子により分子中に分極が起き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る。そのため、寿命を向上させるアミンの特性を維持しつつ、高い発光効率を実現することができる。

20

【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において、一般式(1)における Ar_1 及び Ar_2 としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、またはナフチルフェニル基が好ましい。また、Lとしては、フェニレン基又はビフェニレン基が好ましい。有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量が大きくなりすぎると、蒸着プロセスに適さないため、好ましくない。蒸着プロセスに好適な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の分子量は、好ましくは1000以下であり、より好ましくは800以下である。

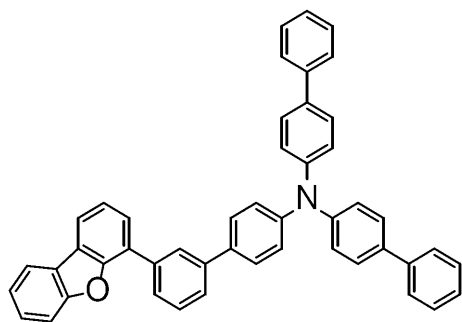
30

【0037】

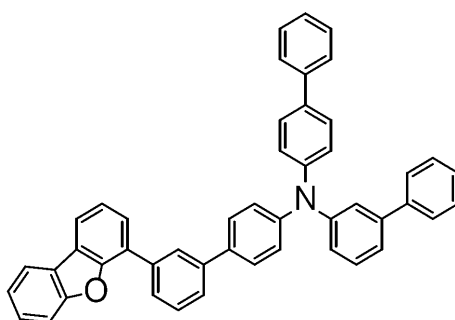
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【0038】

【化 3】

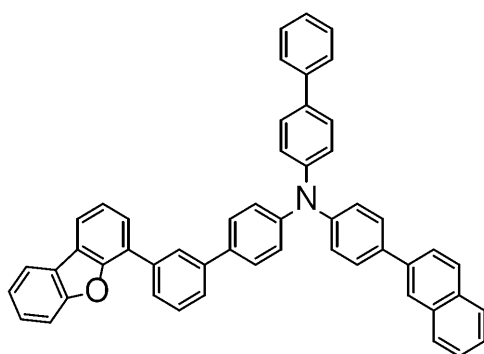


1

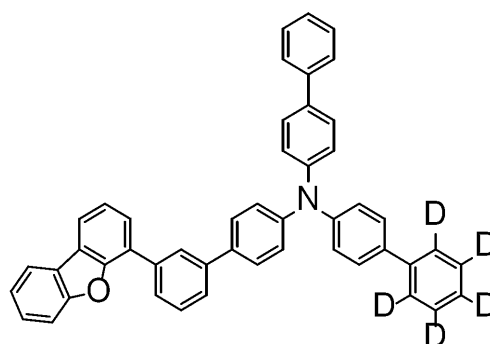


2

10

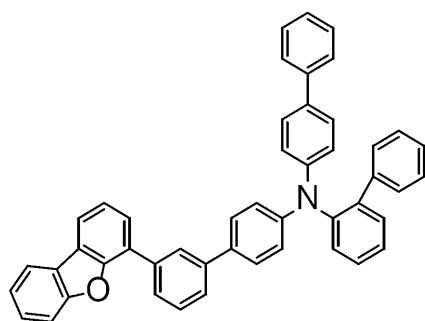


3

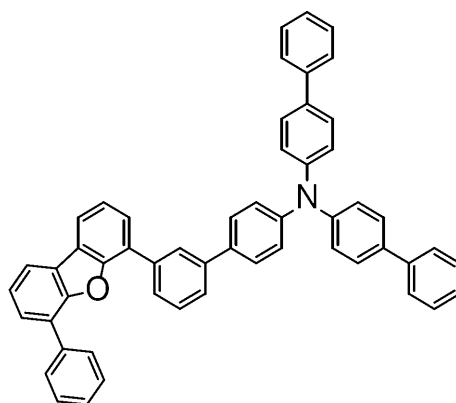


4

20



5

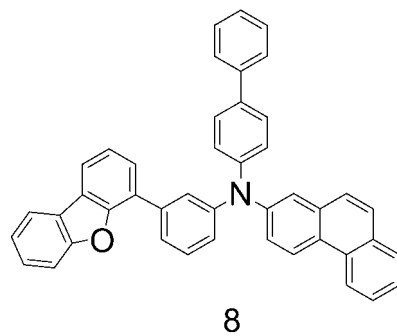
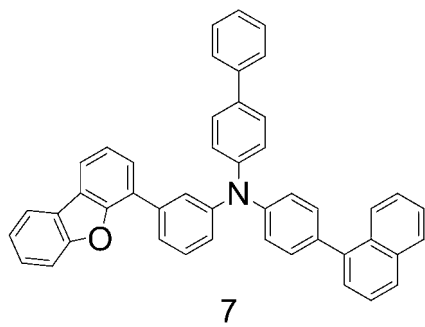


6

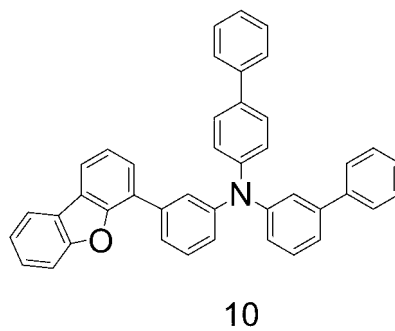
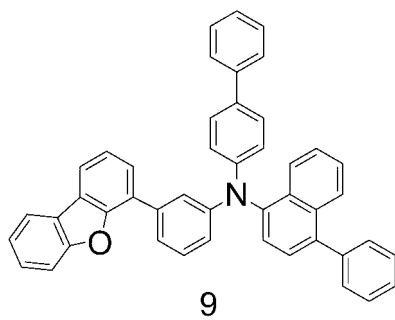
30

【 0 0 3 9 】

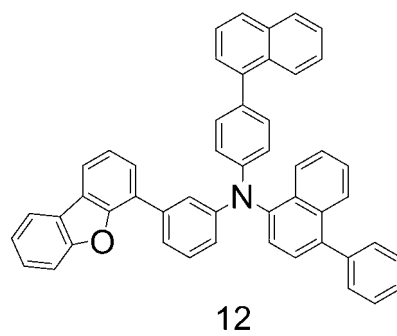
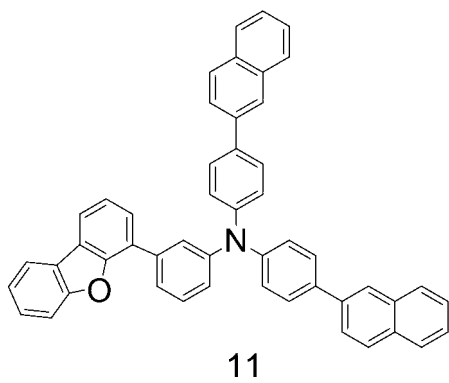
【化 4】



10



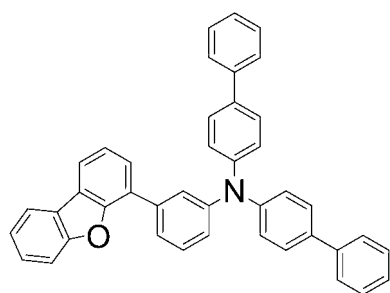
20



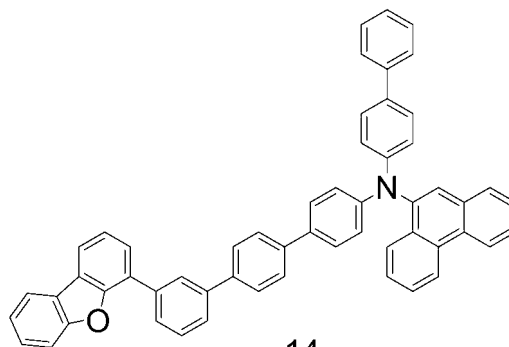
30

【 0 0 4 0 】

【化 5】

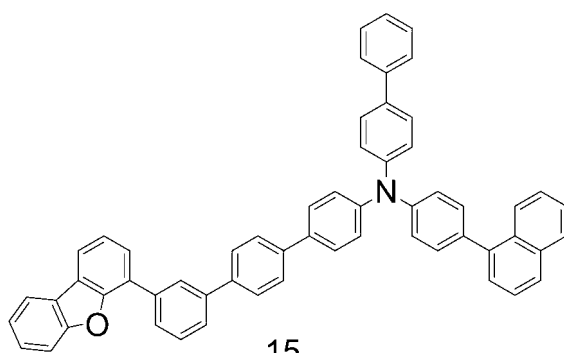


13



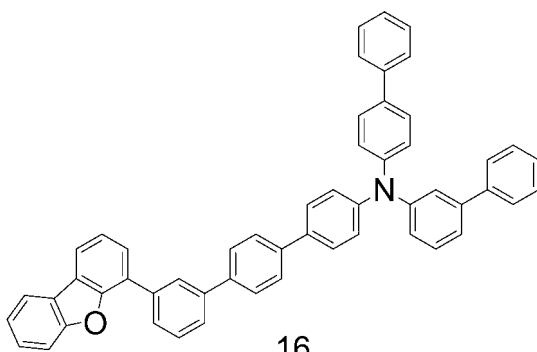
14

10



15

20

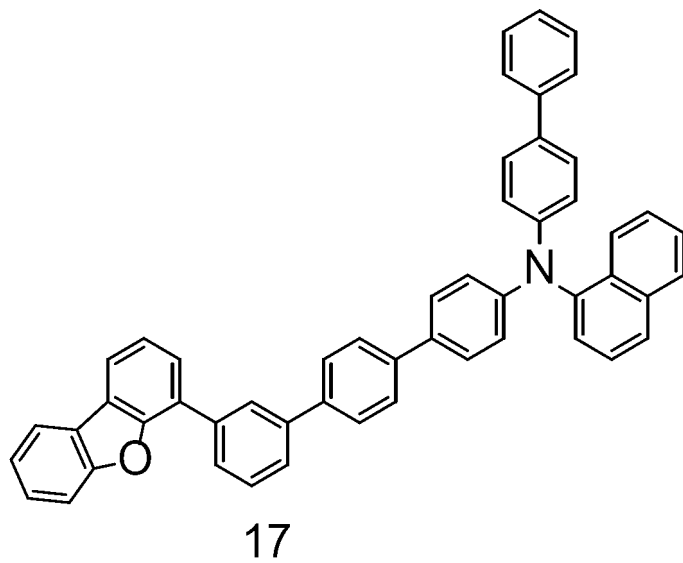


16

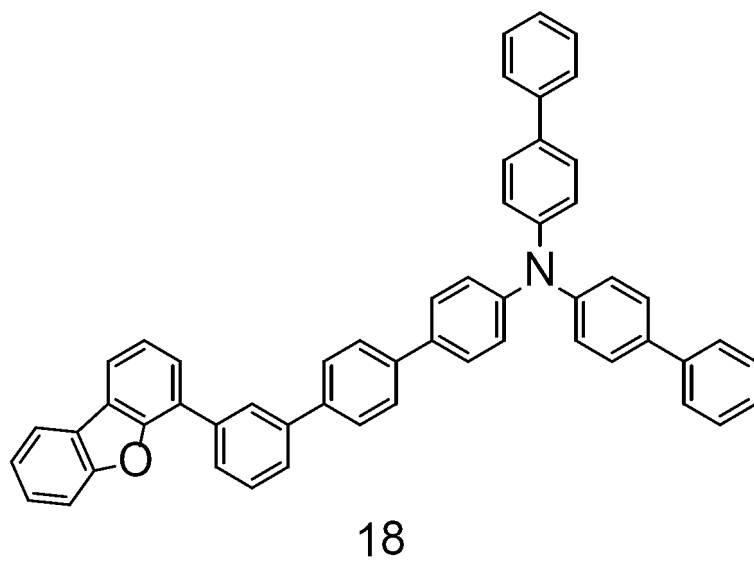
30

【 0 0 4 1 】

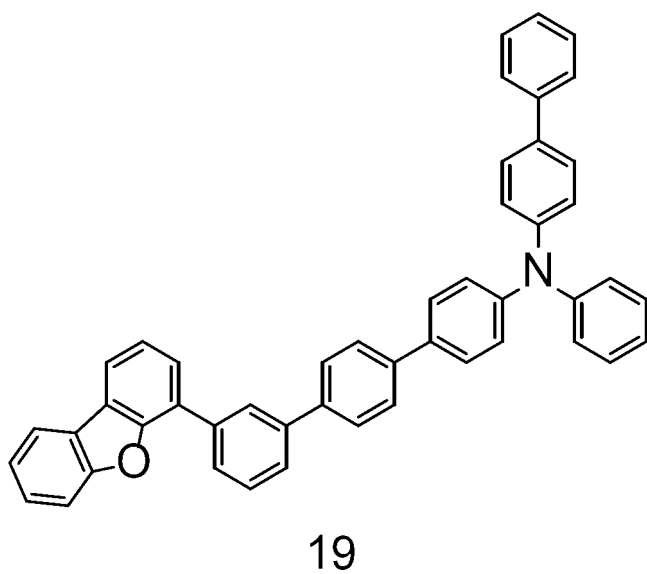
【化 6】



10



20

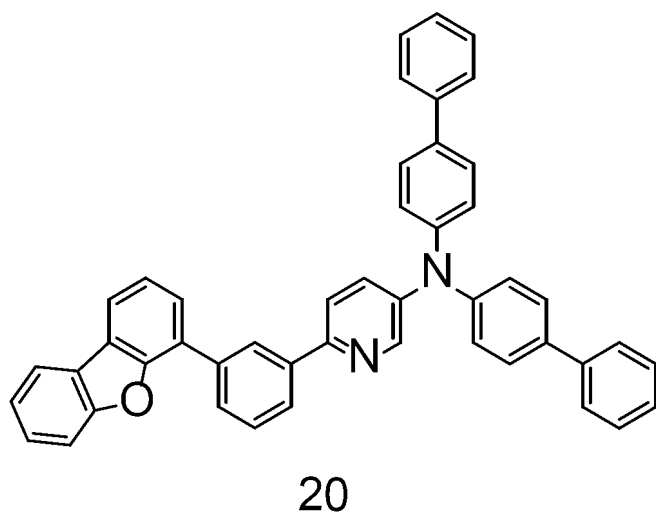


40

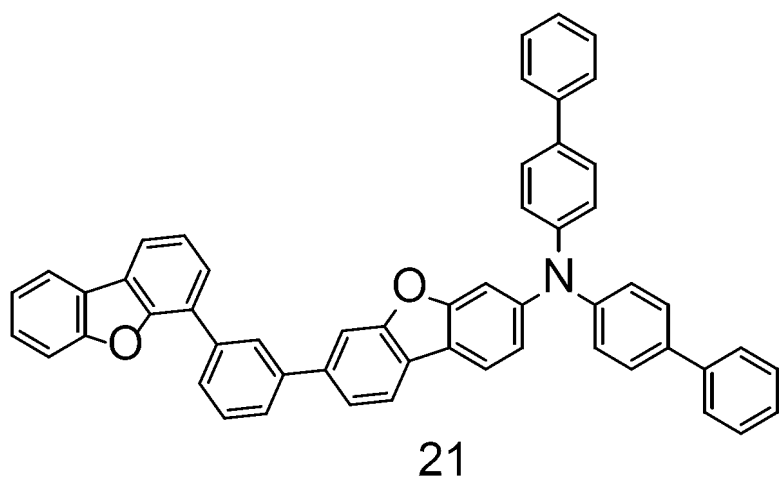
【 0 0 4 2 】

50

【化 7】

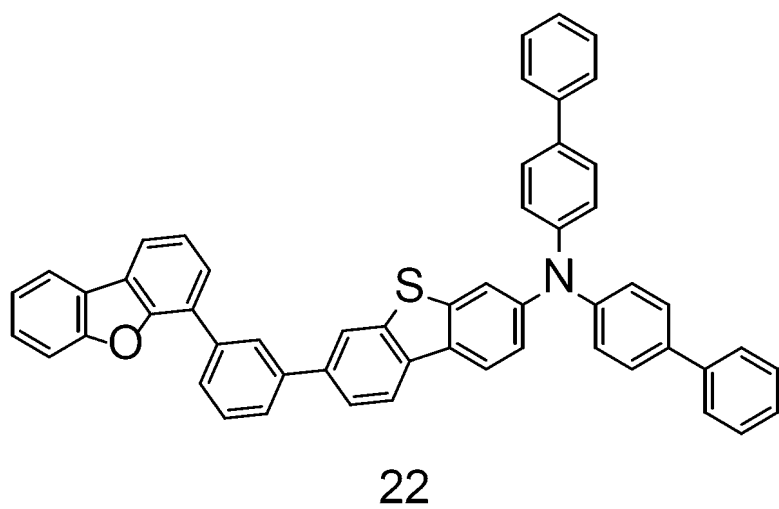


10



20

30



40

【 0 0 4 3 】

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

50

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と高効率化を実現することができる。

【0044】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層のホスト材料としても用いることができる。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発光層のホスト材料として用いた場合でも、同様に有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化と高効率化を実現することができる。

【0045】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

10

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。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、発光層のホスト材料としても用いることができる。

【0046】

20

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。

【0047】

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。

【0048】

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。

【0049】

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]-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-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。

30

40

【0050】

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。

【0051】

尚、発光層(EL)110のホスト材料に本実施形態に係る有機エレクトロルミネッセン

50

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。

【0052】

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_3)、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。

【0053】

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。

【0054】

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、 $\text{Tris}(8\text{-hydroxyquinolinato})\text{aluminium}(\text{Alq}_3)$ や含窒素芳香環を有する材料(例えば、1,3,5-tris[(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。

【0055】

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。

【0056】

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。

【0057】

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。

【0058】

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

10

20

30

40

50

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、長寿命化と高効率化を実現可能な正孔輸送層を形成することができる。

【 0 0 5 9 】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 1 0 0 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高効率化及び長寿命化を実現することができる。

【 0 0 6 0 】

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。

【 0 0 6 1 】

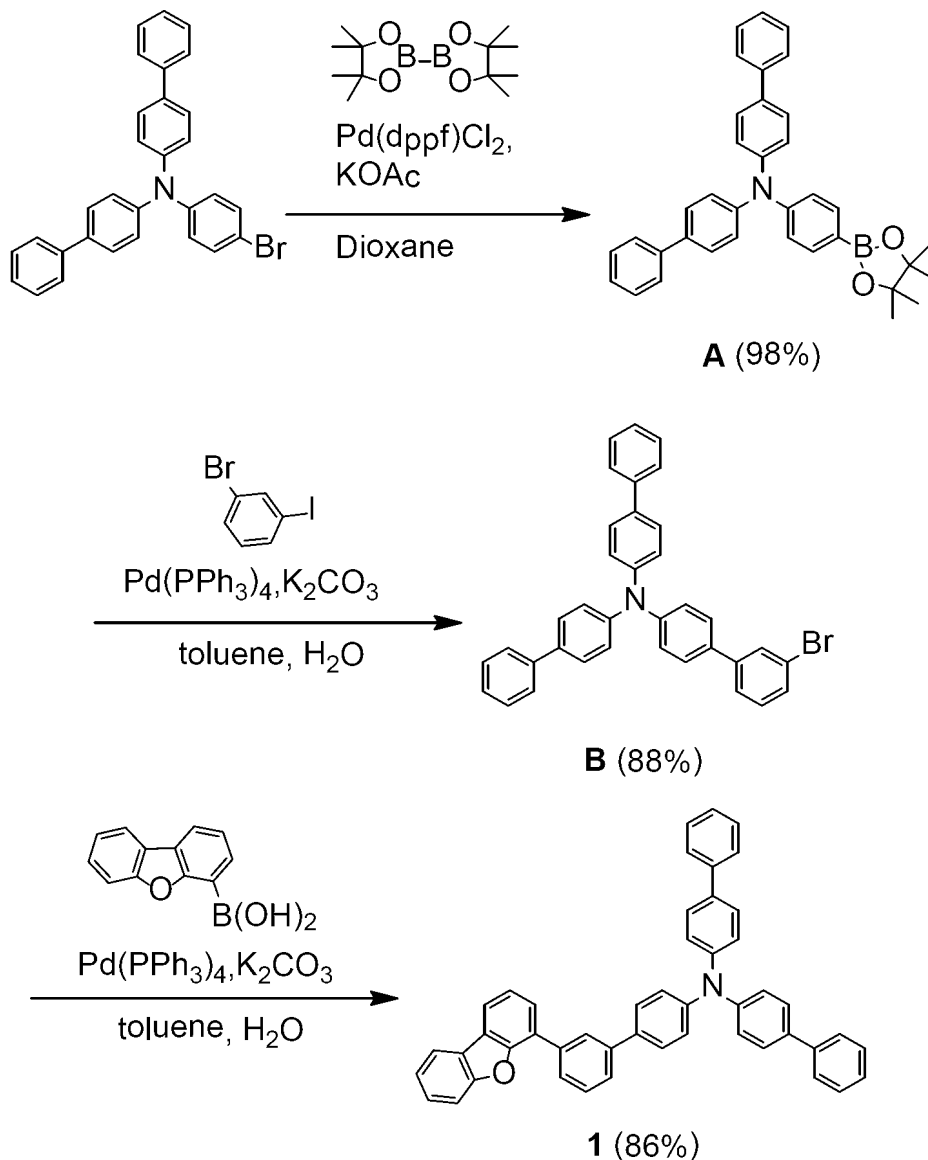
(製造方法)

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。

【 0 0 6 2 】

化合物 1 の合成方法

【 化 8 】



【 0 0 6 3 】

(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（ジクロロメタンとヘキサンとの混合溶媒を使用）で精製を行い、白色固体の化合物Aを56.8g（収率98％）得た。（FAB-MS：C₃₆H₃₄BNO₂，測定値523）

10

【 0 0 6 4 】

(化合物Bの合成)

Ar雰囲気下、300mLの三口フラスコに、化合物Aを10.0 g、1-iodo-3-bromobenzene 6.00g、Pd(PPh₃)₄を1.54g、及び炭酸カリウムを5.25g加えて、450mLトルエン、水60mLの混合溶媒中で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9.29g（収率88％）得た。（FAB-MS：C₃₆H₂₆BrN，測定値551）

【 0 0 6 5 】

(化合物1の合成)

Ar雰囲気下、500mLの三口フラスコに、化合物Bを3.10g、dibenzofuran-4-boronic Acidを1.2g、Pd(PPh₃)₄を0.84g、及び炭酸カリウムを2.35g加えて、170mLトルエン、水80mLの混合溶媒中で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1を3.08g（収率86％）得た。（¹H NMR（300MHz，CDCl₃）8.11（s，1H），8.00（d，J =7.6 Hz，1H），7.96（d，J =7.6 Hz，1H），7.87（d，J =7.4 Hz，1H），7.67-7.23（m，29H）、FAB-MS：C₄₈H₃₃NO，測定値639）

20

【 0 0 6 6 】

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

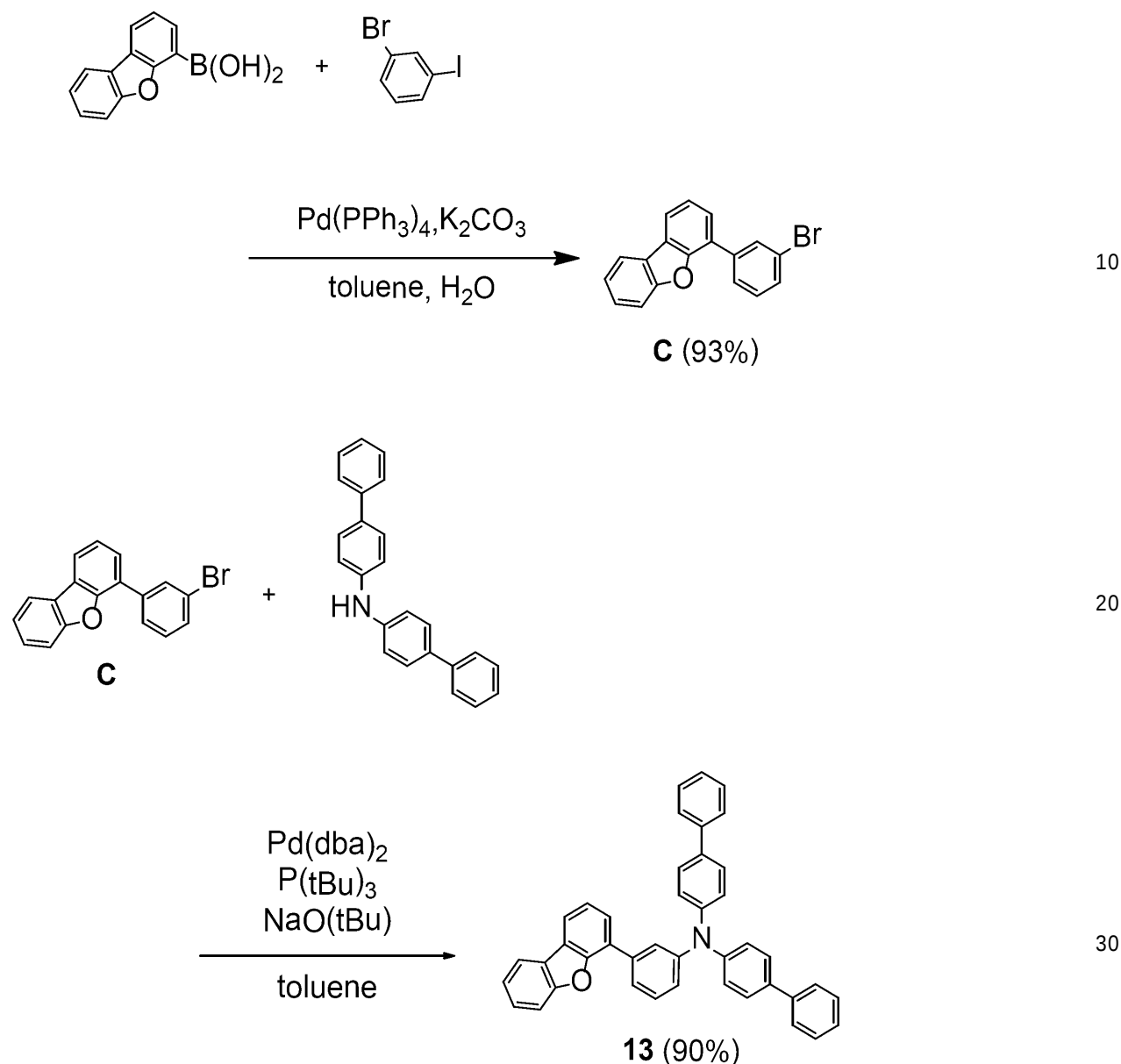
30

に合成することができる。

【 0 0 6 7 】

化合物13の合成

【化 9】



【0068】

(化合物Cの合成)

Ar雰囲気下、300mLの三口フラスコに、dibenzofuran-4-boronic Acidを10.0g、1-iodo-3-bromobenzeneを13.3g、Pd(PPh₃)₄を5.45 g、及び炭酸カリウムを13.0gを加えて、300 mLトルエン、水90mLの混合溶媒中で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Cを14.1g（収率93%）得た。（FAB-MS：C₁₈H₁₁BrO，測定値322）

【0069】

(化合物13の合成)

Ar雰囲気下、500mLの三口フラスコに、化合物Cを2.00g、Bis(biphenyl)amineを1.9 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を0.18 g、トリ-tert-ブチルホスフィン(0)を0.25g、及びナトリウムtert-ブトキシドを0.89gを加えて、60mLのトルエン溶媒中で4時間加熱還流した。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

40

30

50

をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン／ヘキサン）で精製し、白色固体の化合物 13 を 3.14g（収率 90%）得た。（ ^1H NMR（300MHz, CDCl_3 ） 7.96（s, 1H），7.83（d, $J = 7.6$ Hz, 1H），7.80（d, $J = 7.6$ Hz, 1H），7.70（d, $J = 7.4$ Hz, 1H），7.67-7.23（m, 25H）、FAB-MS： $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{NO}$ ，測定値 563）

【0070】

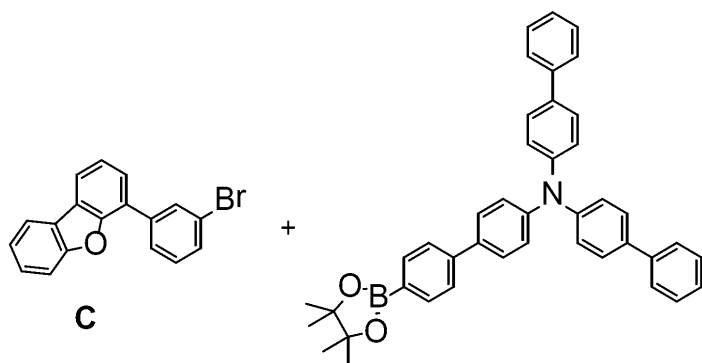
また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のように合成することができる。

【0071】

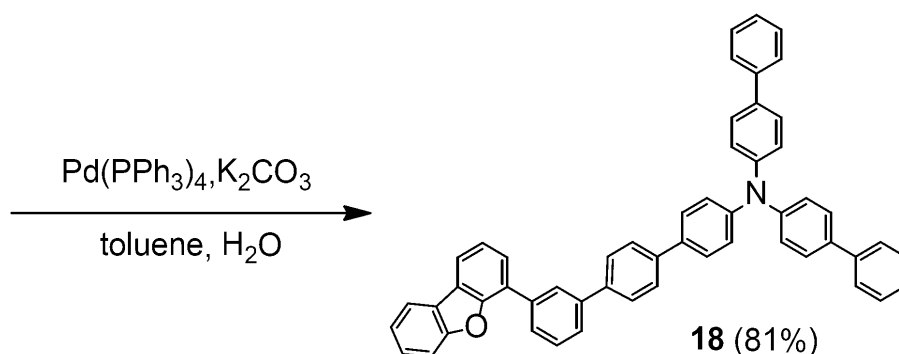
化合物 18 の合成

【化10】

10



20



30

【0072】

（化合物 18 の合成）

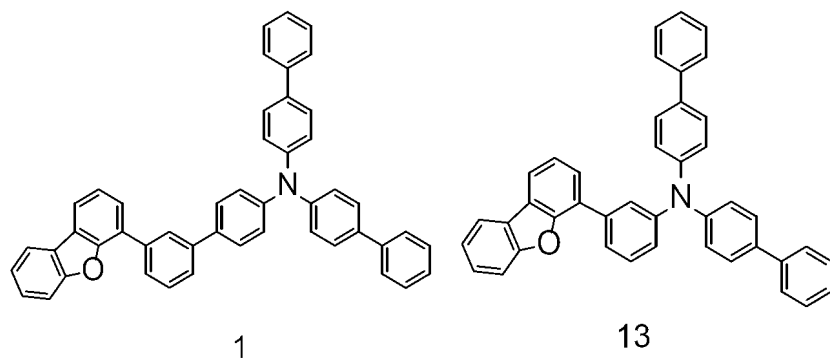
Ar 雰囲気下、500mL の三口フラスコに、化合物 C を 2.00g、N,N-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine を 3.71g、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を 0.71g、及び炭酸カリウムを 1.71g 加えて、60mL トルエン、水 15mL の混合溶媒中で 90℃ で 8 時間加熱撹拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロ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 18 を 3.59g（収率 81%）得た。（ ^1H NMR（300MHz, CDCl_3 ） 8.08（s, 1H），8.01（d, $J = 7.5$ Hz, 1H），7.93（d, $J = 7.5$ Hz, 1H），7.82（d, $J = 7.4$ Hz, 1H），7.75-7.25（m, 33H）、FAB-MS： $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{NO}$ ，測定値 715）

40

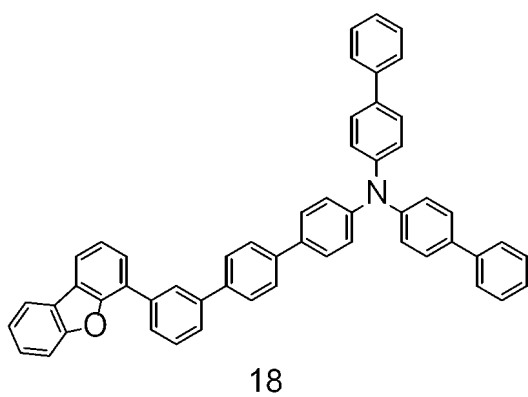
【0073】

上述した化合物 1、化合物 13 及び化合物 18 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 3 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化 1 1】



10

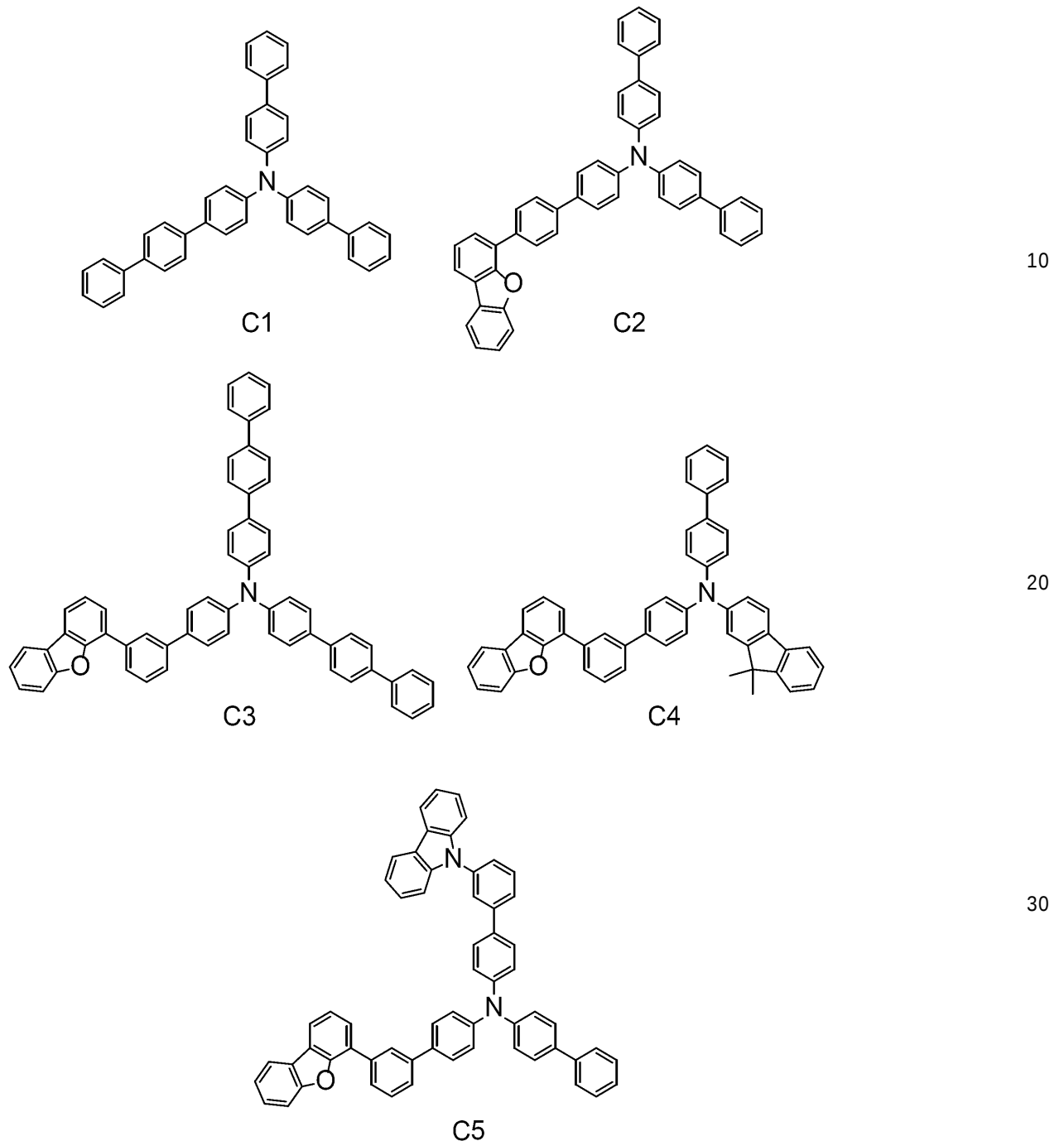


20

【 0 0 7 4 】

また、比較例として、以下に示す化合物 C 1 ~ C 5 を正孔輸送材料として用いて、比較例 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。

【化 1 2】



【0075】

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。

【0076】

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、発光効率及び半減寿命を評価した。なお、電圧及び電流効率は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。

【表 1】

素子作成例	正孔輸送材料	電圧	発光効率	寿命
		(V)	(cd/A)	LT50(h)
実施例 1	化合物 1	6.2	6.8	2,800
実施例 2	化合物 13	6.2	6.5	2,000
実施例 3	化合物 18	6.4	7.0	2,300
比較例 1	化合物 C1	6.3	5.2	1,400
比較例 2	化合物 C2	6.6	6.1	1,100
比較例 3	化合物 C3	6.2	6.3	1,800
比較例 4	化合物 C4	6.3	6.2	1,800
比較例 5	化合物 C5	6.7	5.6	1,600

10

【0077】

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高発光効率及び長寿命を示すことが認められた。実施例 1 と比較例 1 とを比較すると、アミンに結合するフェニレン基の m 位にジベンゾフラン部位を導入することで、アミンの特性を維持しつつ、ジベンゾフランの酸素原子の効果により分子に分極が起きることアモルファス性が向上し、長い寿命と高効率を示していることが分かる。また、実施例 1 と比較例 2 とを比較すると、比較例 2 では、アミンに結合するフェニレン基の p 位にジベンゾフランが結合されており、ジベンゾフラン部位とアミン部位が共役する構造をとるため、キャリア輸送時のラジカル安定性が低下して寿命の低下につながったと考えられる。また、比較例 3 では、アミンにターフェニル基を導入することにより、材料の結晶性が向上してアモルファス性が低下したため、短寿命であったと考えられる。また、実施例 1 は比較例 4 に比して発光効率が向上された。これは、フルオレニル基をピフェニル基に置き換えることで分子間距離が短くなり、電荷の移動度が向上されたためであると考えられる。また、実施例 1 は比較例 5 に比して長寿命化された。これは、比較例 5 の化合物 C 5 において、カルバゾリル基が導入されたため、分子全体がねじれた構造を取り、膜質の低下に影響しているためであると考えられる。

20

30

【0078】

尚、実施例 2 が実施例 1 及び実施例 3 に比して短寿命であったのは、m-フェニレン基が直接アミンの窒素原子に結合しているため、アミンの電子の伝搬が制限されて、ラジカルが安定化しなかったためと考えられる。

【0079】

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 位にジベンゾフラン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る。そのため、電荷の移動度が高くなり、長寿命と高い発光効率を実現することができる。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、広いエネルギーギャップを有しているため、緑色～赤色領域への適用することも可能である。

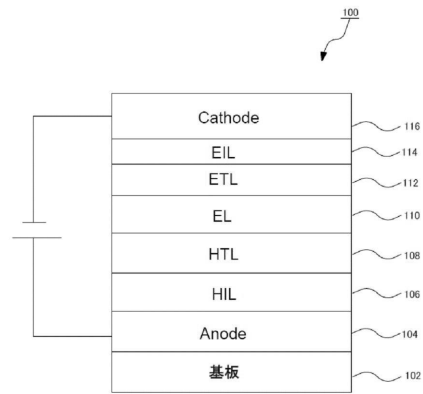
40

【符号の説明】

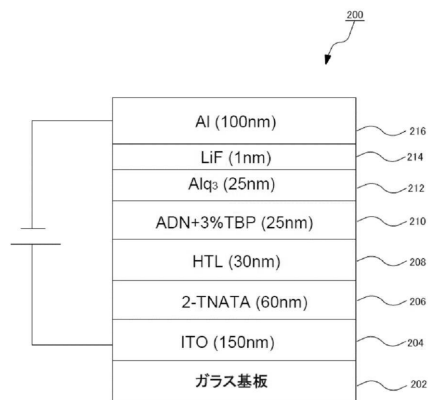
【0080】

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

【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
- (72)発明者 三宅 秀夫
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内
- (72)発明者 高田 一範
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

審査官 本田 博幸

- (56)参考文献 国際公開第2014/104515 (WO, A1)
国際公開第2011/021520 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50
C09K 11/06
CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP6556995B2	公开(公告)日	2019-08-07
申请号	JP2014219468	申请日	2014-10-28
[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	坂本直也 糸井裕亮 大山裕美 三宅秀夫 高田一範		
发明人	坂本 直也 糸井 裕亮 大山 裕美 三宅 秀夫 高田 一範		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0061 C07C211/54 C07C211/57 C07C211/58 C07C211/61 C07D307/91 C09K11/025 C09K11/06 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5064 H01L51/5072		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JP2016086127A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译) 一种用于具有高发光效率和长寿命的有机电致发光器件的材料，以及包括该材料的有机电致发光器件。用于有机电致发光器件的材料可以由式(1)表示。	(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特 許 公 報(B2)	(11) 特許番号 特許第6556995号 (P6556995)
	(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)	(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)	
	(51) Int. Cl. H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)	F I H05B 33/22 D C09K 11/06 690 H05B 33/14 B	
	請求項の数 3 (全 23 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-219468(P2014-219468)	(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	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	
(22) 出願日 平成26年10月28日(2014.10.28)	(74) 代理人 110002619 特許業務法人PORT		
(65) 公開番号 特開2016-86127(P2016-86127A)	(72) 発明者 坂本 直也 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内		
(43) 公開日 平成28年5月19日(2016.5.19) 審査請求日 平成29年10月26日(2017.10.26)	(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		