

(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2015-225794

(P2015-225794A)

(43) 公開日 平成27年12月14日 (2015. 12. 14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 C	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4H048
C07F 5/02 (2006.01)	C07F 5/02 D	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2014-110833 (P2014-110833)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成26年5月29日 (2014. 5. 29)		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
		(71) 出願人	304036754
			国立大学法人山形大学
			山形県山形市小白川町 1 丁目 4-12
		(74) 代理人	110000981
			アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
		(72) 発明者	金 秀蘭
			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

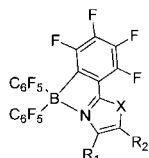
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷発生材料、および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

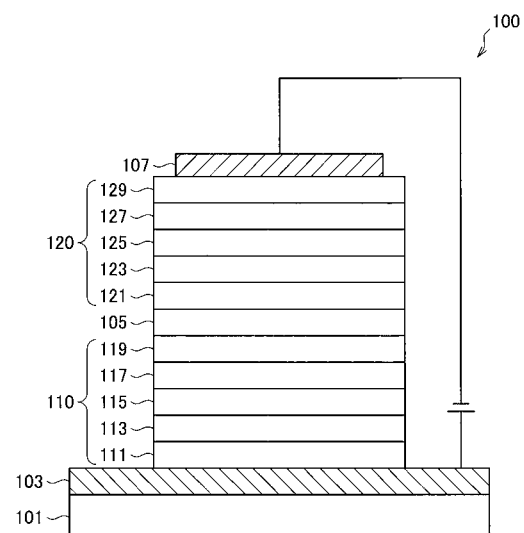
【課題】有機 EL 素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることが可能な、新規かつ改良された電荷発生材料、および該電荷発生材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】下記一般式 (3) で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料。



・・・一般式 (3)

上記一般式 (3) において、X は、N-R₃ または S であり、R₁ ~ R₃ は、互いに独立した置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基であるか、または互いに連結して縮合環構造を形成した置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

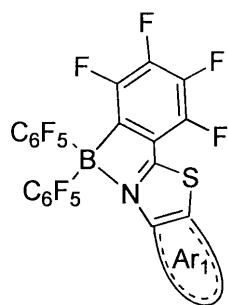


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料。

【化 1】



・・・一般式（１）

10

上記一般式（１）において、

Ar_1 は、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【請求項 2】

前記 Ar_1 は、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有する、請求項 1 に記載の電荷発生材料。

20

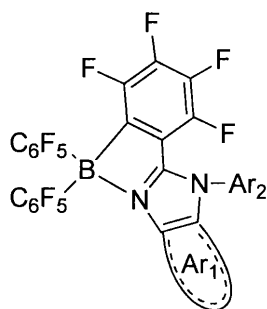
【請求項 3】

前記 Ar_1 は、置換基として、ハメットの置換基定数 σ が 0.07 より大きい電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有する、請求項 2 に記載の電荷発生材料。

【請求項 4】

下記一般式（２）で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料。

【化 2】



・・・一般式（２）

30

上記一般式（２）において、

Ar_1 および Ar_2 は、互いに独立して、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

40

【請求項 5】

前記 Ar_1 および Ar_2 の少なくともいずれか一方は、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有する、請求項 4 に記載の電荷発生材料。

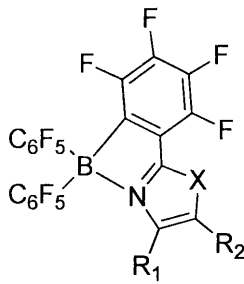
【請求項 6】

前記 Ar_1 および Ar_2 の少なくともいずれか一方は、置換基として、ハメットの置換基定数 σ が 0.07 より大きい電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有する、請求項 5 に記載の電荷発生材料。

【請求項 7】

下記一般式（３）で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料。

【化 3】



・・・一般式 (3)

10

上記一般式 (3) において、

X は、N-R₃ または S であり、

R₁ ~ R₃ は、互いに独立して、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【請求項 8】

前記 R₁ ~ R₃ の少なくともいずれか 1 つは、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有する、請求項 7 に記載の電荷発生材料。

【請求項 9】

前記 R₁ ~ R₃ の少なくともいずれか 1 つは、置換基として、ハメットの置換基定数 σ が 0.07 より大きい電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有する、請求項 8 に記載の電荷発生材料。

20

【請求項 10】

前記電子吸引基は、互いに独立して、ハロゲン原子、少なくとも 1 つ以上のハロゲン原子で置換されたメチル基、シアノ基、およびスルホン酸基からなる群より選択されたいずれかの官能基である、請求項 3、6 および 9 のいずれか一項に記載の電荷発生材料。

【請求項 11】

前記四配位ほう素化合物の LUMO 準位は、-6.0 eV 以上 -3.4 eV 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電荷発生材料。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電荷発生材料を電荷発生層に含む、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、電荷発生材料、および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、自発光型の発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子 (Organic Electroluminescence Diode) の開発が盛んに行われている。有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、有機 EL 素子という) は、陽極および陰極から注入された正孔および電子を発光層において再結合させることにより、発光層中の有機化合物を含む発光材料を発光させる素子である。

40

【0003】

一般的な有機 EL 素子は、発光層、ならびに発光層にキャリア (carrier) である正孔や電子を輸送する正孔輸送層および電子輸送層などの特性の異なる層を複数積層させた構成を備える。従来、有機 EL 素子では、発光特性の向上および長寿命化のために、各層の材料として様々な化合物が検討されてきた。

50

【0004】

例えば、特許文献1には、発光層のホスト（h o s t）材料として好適に用いられる四配位ほう素化合物が開示されている。

【0005】

一方、発光効率をさらに向上させるために、電荷発生層を介して複数の発光層を積層させるマルチスタック（m u l t i - s t a c k）型構造を備える有機EL素子が提案されている。このようなマルチスタック型の有機EL素子では、所定の電圧が印加された場合、各電荷発生層が素子の陰極方向に正孔を注入し、また、陽極方向に電子を注入することにより、各発光層を電氣的に直列接続しているように発光させ、発光効率を向上させている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-35791号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここで、従来、電荷発生材料として知られた化合物を電荷発生層に用いた有機EL素子では、発光効率や駆動電圧の低電圧化が十分ではないという問題点があった。そのため、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることが可能な電荷発生材料が求められていた。

20

【0008】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることが可能な、新規かつ改良された電荷発生材料、および該電荷発生材料を用いた有機EL素子を提供することにある。

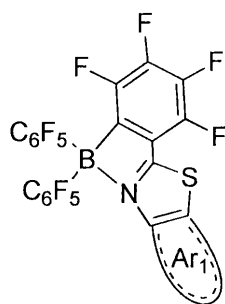
【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、下記一般式（1）で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料が提供される。

30

【化1】



・・・一般式（1）

40

上記一般式（1）において、

A r ₁ は、置換もしくは無置換のアリール（a r y l）基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール（h e t e r o a r y l）基である。

【0010】

この構成によれば、上記電荷発生材料を有機EL素子に用いることにより、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。

【0011】

前記A r ₁ は、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有しても

50

よい。

【0012】

この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機EL素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

【0013】

前記 Ar_1 は、置換基として、ハメット（Hammett）の置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有してもよい。

【0014】

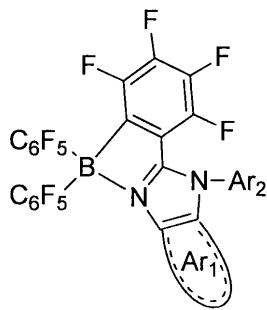
この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機EL素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

10

【0015】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、下記一般式（2）で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料が提供される。

【化2】



20

・・・一般式（2）

上記一般式（2）において、

Ar_1 および Ar_2 は、互いに独立して、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【0016】

この構成によれば、上記電荷発生材料を有機EL素子に用いることにより、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。

30

【0017】

前記 Ar_1 および Ar_2 の少なくともいずれか一方は、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有してもよい。

【0018】

この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機EL素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

【0019】

前記 Ar_1 および Ar_2 の少なくともいずれか一方は、置換基として、ハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有してもよい。

【0020】

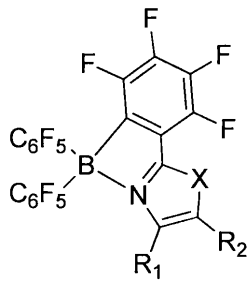
この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機EL素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

40

【0021】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、下記一般式（3）で表される四配位ほう素化合物を含む、電荷発生材料が提供される。

【化 3】



・・・一般式 (3)

10

上記一般式 (3) において、

X は、N-R₃ または S であり、

R₁ ~ R₃ は、互いに独立して、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【0022】

この構成によれば、上記電荷発生材料を有機 EL 素子に用いることにより、有機 EL 素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。

【0023】

前記 R₁ ~ R₃ の少なくともいずれか 1 つは、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有してもよい。

20

【0024】

この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機 EL 素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

【0025】

前記 R₁ ~ R₃ の少なくともいずれか 1 つは、置換基として、ハメットの置換基定数 σ が 0.07 より大きい電子吸引基を少なくとも 1 つ以上有してもよい。

【0026】

この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機 EL 素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

30

【0027】

前記電子吸引基は、互いに独立して、ハロゲン (halogen) 原子、少なくとも 1 つ以上のハロゲン原子で置換されたメチル (methyl) 基、シアノ (cyano) 基、およびスルホン酸 (sulfonic acid) 基からなる群より選択されたいずれかの官能基であってもよい。

【0028】

この構成によれば、上記電荷発生材料の電荷発生能が向上するため、有機 EL 素子の発光効率をさらに向上させ、駆動電圧をさらに低下させることができる。

【0029】

前記四配位ほう素化合物の LUMO 準位は、-6.0 eV 以上 -3.4 eV 以下であってもよい。

40

【0030】

この構成によれば、上記電荷発生材料を有機 EL 素子に用いることにより、有機 EL 素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。

【0031】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、上記電荷発生材料を電荷発生層に含む、有機 EL 素子が提供される。

【0032】

この構成によれば、有機 EL 素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。

50

【発明の効果】

【0033】

以上説明したように本発明によれば、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機EL素子の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る電荷発生材料を用いて作製した有機EL素子の概略図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0035】

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

【0036】

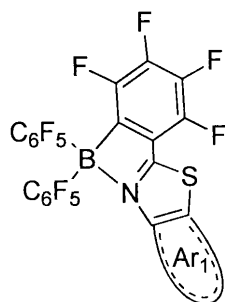
<本発明の一実施形態に係る電荷発生材料>

まず、本発明の一実施形態に係る電荷発生材料について説明する。本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、下記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物を含む。

【0037】

20

【化4】



・・・一般式(1)

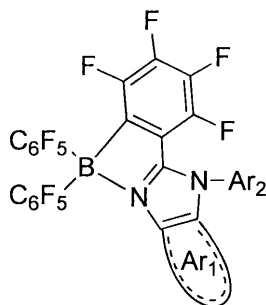
30

【0038】

上記一般式(1)において、 Ar_1 は、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【0039】

【化5】



・・・一般式(2)

40

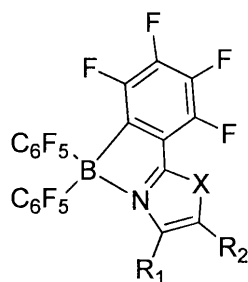
【0040】

上記一般式(2)において、 Ar_1 および Ar_2 は、互いに独立して、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

50

【0041】

【化6】



・・・一般式(3)

10

【0042】

上記一般式(3)において、Xは、N-R₃またはSであり、R₁～R₃は、互いに独立して、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【0043】

ここで、四配位ほう素化合物は、例えば、特許文献1に開示されるように、発光層のホスト材料として好適であることが知られている。具体的には、特許文献1では、四配位ほう素化合物に対してバイポーラ(bipolar)性を付与し、正孔輸送能および電子輸送能を備えさせることにより、陽極側および陰極側のそれぞれから正孔および電子が注入される発光層のホスト材料として好適な特性を付与している。

20

【0044】

しかし、特許文献1では、四配位ほう素化合物の他の好適な用途について、十分な検討がされていなかった。そこで、本発明者らは、四配位ほう素化合物が備える特性について詳細に検討した結果、四配位ほう素化合物にアクセプタ(acceptor)性を付与することにより、電荷発生材料として好適に用いることができることを見出した。

【0045】

ここで、電荷発生材料は、マルチスタック型の有機EL素子の電荷発生層に用いられ、該有機EL素子に所定の電圧が印加された場合、素子の陰極方向に正孔を注入し、陽極方向に電子を注入する機能を果たす。このため、電荷発生材料は、電子が欠乏し、電子のアクセプタ性が高い化合物を含むことが好ましい。より具体的には、電荷発生材料は、LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)の値が低い化合物を含むことが好ましい。

30

【0046】

上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、強い有機金属ルイス酸(Lewis acid)であるB(C₆F₅)₃を有するため、配位中心のほう素が強い電子欠乏状態となっている。したがって、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、強いアクセプタ性を有し、LUMOの値が低いため、上述した電荷発生材料として好適に用いることができる。

40

【0047】

また、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、置換基として、重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましい。

【0048】

具体的には、上記一般式(1)において、Ar₁は、置換基として重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましく、上記一般式(2)において、Ar₁およびAr₂の少なくともいずれか一方は、置換基として重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましく、上記一般式(3)において、R₁～R₃の少なくともいずれか1つは、置換基として重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましい。

50

【0049】

上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物が、置換基として重水素または電子吸引基を少なくとも1つ以上有する場合、配位中心のほう素はさらに電子欠乏状態となる。したがって、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、さらにアクセプタ性が強くなり、LUMOの値が低くなるため、電荷発生材料の電荷発生能をさらに向上させることができる。

【0050】

なお、本実施形態に係る四配位ほう素化合物において、置換基として有する重水素または電子吸引基の数が多いほど、四配位ほう素化合物の配位中心のほう素はより電子欠乏状態となる。したがって、本実施形態に係る四配位ほう素化合物は、置換基として有する重水素または電子吸引基の数が多い方がよりLUMOの値が低くなり、電荷発生材料の電荷発生能をさらに向上させることができるため、より好ましい。

10

【0051】

また、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、置換基として、ハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましい。

【0052】

具体的には、上記一般式(1)において、 Ar_1 は、置換基としてハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましく、上記一般式(2)において、 Ar_1 および Ar_2 の少なくともいずれか一方は、置換基としてハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましく、上記一般式(3)において、 $R_1 \sim R_3$ の少なくともいずれか1つは、置換基としてハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有することが好ましい。

20

【0053】

ここで、ハメット則とは、安息香酸に対する反応速度と、官能基で置換された安息香酸に対する反応速度との違いから、該官能基の電子吸引性および電子供与性の強度を示した指標である。具体的には、ハメット則では、ハメットの置換基定数 σ の値によって置換基の電子吸引性および電子供与性を評価しており、 $\sigma = 0$ を境界として、 σ の値が正側に大きくなるほど電子吸引性が強く、負側に大きくなるほど電子供与性が強いことを示す。

30

【0054】

なお、ハメットの置換基定数 σ は、置換基の位置によってパラ(para)効果とメタ(meta)効果との2通りが定義されるが、本明細書において「ハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい」とは、パラ効果およびメタ効果の両方において、ハメットの置換基定数 σ が0.07より大きいことを表す。

【0055】

上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、置換基としてハメットの置換基定数 σ が0.07より大きい電子吸引基を少なくとも1つ以上有することにより、配位中心のほう素をさらに電子欠乏状態にすることができる。したがって、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、さらにアクセプタ性が強くなり、LUMOの値が低くなるため、電荷発生材料の電荷発生能をさらに向上させることができる。

40

【0056】

ただし、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物が、電子吸引性が弱い電子吸引基で置換されている場合、配位中心のほう素の電子欠乏状態に対する影響が小さい。そのため、本実施形態に係る四配位ほう素化合物が置換基として有する電子吸引基は、配位中心のほう素の電子欠乏状態に大きく影響を与えるような強い電子吸引性を有することが好ましい。このような電子吸引基が有する電子吸引性の強さは、例えば、ハメットの置換基定数 σ において、 $\sigma > 0.07$ である。

【0057】

50

なお、本実施形態に係る四配位ほう素化合物において、置換基として有する電子吸引基の電子吸引性が強い（すなわち、ハメットの置換基定数 σ が大きい）ほど、配位中心のほう素はより電子欠乏状態となる。したがって、本実施形態に係る四配位ほう素化合物は、より電子吸引性が強い（すなわち、ハメットの置換基定数 σ がより大きい）電子吸引基を置換基として有する方が、よりLUMOの値が低くなり、電荷発生材料の電荷発生能をさらに向上させることができるため、好ましい。

【0058】

ここで、本実施形態に係る四配位ほう素化合物が置換基として有する電子吸引基は、具体的には、ハロゲン原子、少なくとも1つ以上のハロゲン原子で置換されたメチル基、シアノ基、およびスルホン酸基等であってもよい。本実施形態に係る四配位ほう素化合物は、置換基として、このような電子吸引性の高い電子吸引基を少なくとも1つ以上有することにより、LUMOの値を低くすることできるため、電荷発生材料の電荷発生能を向上させることができる。

10

【0059】

なお、上述した本実施形態に係る四配位ほう素化合物のLUMO準位は、具体的には、 -6.0 eV 以上 -3.4 eV 以下であることが好ましい。本実施形態に係る四配位ほう素化合物のLUMO準位が上述した範囲内である場合、本実施形態に係る四配位ほう素化合物は、電荷発生材料の電荷発生能をさらに向上させることができる。

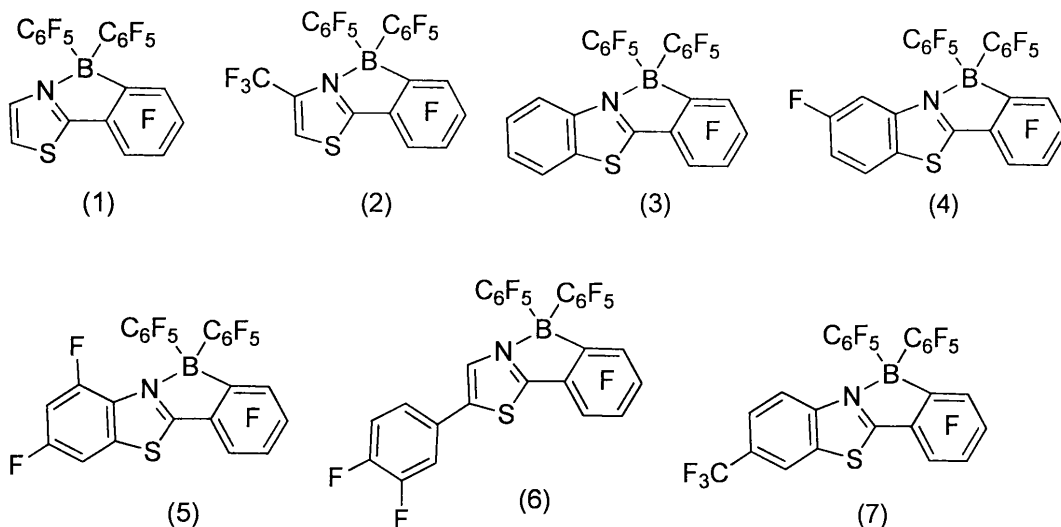
【0060】

以下において、上述した本実施形態に係る四配位ほう素化合物の具体的な例である化合物1～24の構造を示す。しかしながら、本実施形態に係る四配位ほう素化合物は、下記の化合物に限定されるものではない。

20

【0061】

【化7】

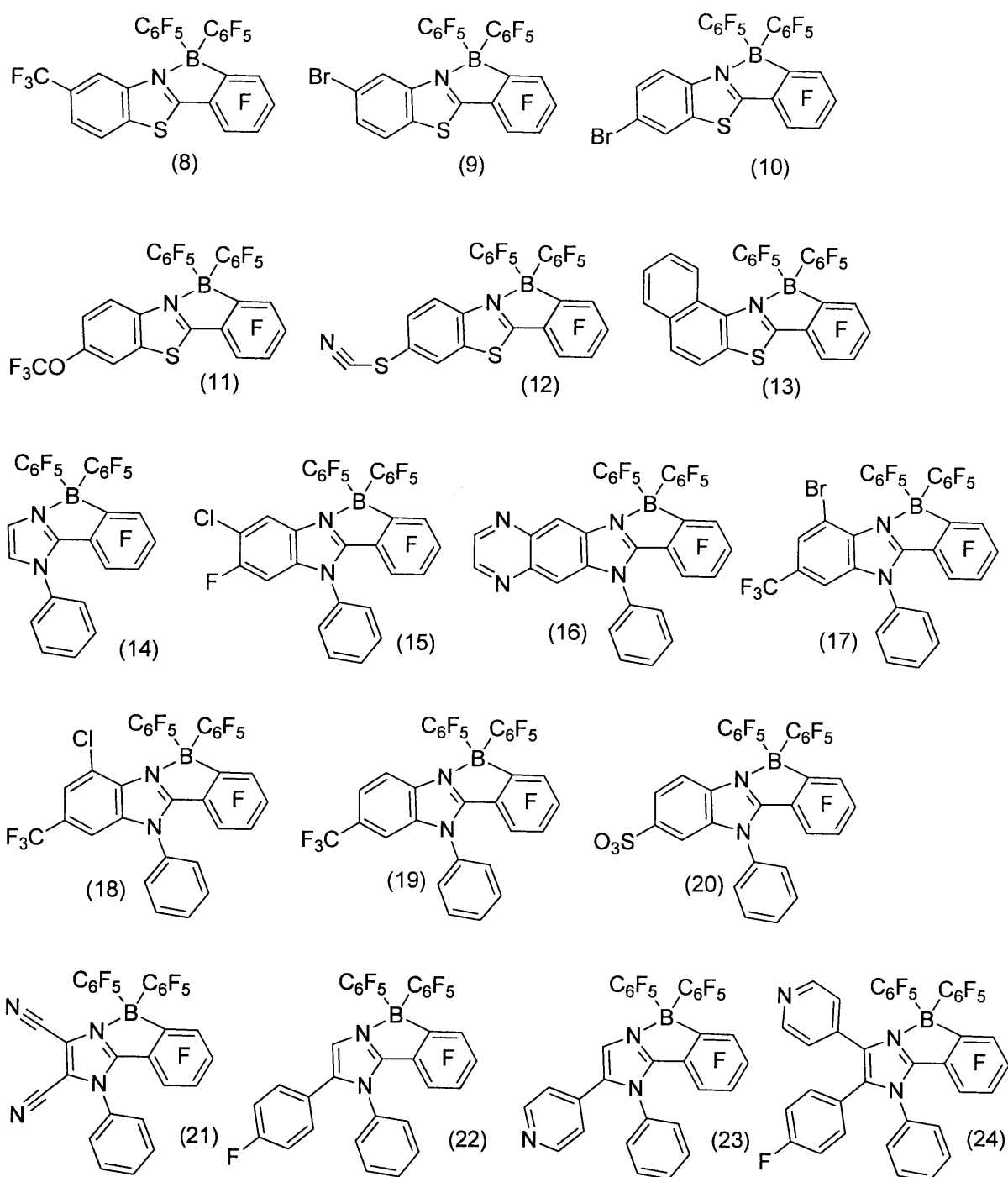


30

【0062】

40

【化 8】



10

20

30

40

【0063】

以上説明したように、本実施形態に係る電荷発生材料は、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物を含む。上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される四配位ほう素化合物は、強いアクセプタ性を有し、LUMOの値が低いため、電荷発生材料の電荷発生能を向上させることができる。したがって、本実施形態に係る電荷発生材料は、有機EL素子の電荷発生層に好適に用いることができ、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。

【0064】

<本発明の一実施形態に係る有機EL素子>

次に、図1を参照して、本発明の一実施形態に係る有機EL素子について説明する。図

50

1 は、本発明の一実施形態に係る有機 EL 素子の一例を示す概略図である。

【0065】

図 1 に示すように、本発明の一実施形態に係る有機 EL 素子 100 は、基板 101 と、基板 101 上に配置された陽極 103 と、陽極 103 上に配置された第 1 発光ユニット 110 と、第 1 発光ユニット (unit) 110 上に配置された電荷発生層 105 と、電荷発生層 105 上に配置された第 2 発光ユニット 120 と、第 2 発光ユニット上に配置された陰極 107 と、を備える。

【0066】

ここで、第 1 発光ユニット 110 は、陽極 103 上に配置された第 1 正孔注入層 111 と、第 1 正孔注入層 111 上に配置された第 1 正孔輸送層 113 と、第 1 正孔輸送層 113 上に配置された第 1 発光層 115 と、第 1 発光層 115 上に配置された第 1 電子輸送層 117 と、第 1 電子輸送層 117 上に配置された第 1 電子注入層 119 とを備える。

【0067】

また、第 2 発光ユニット 120 は、電荷発生層 105 上に配置された第 2 正孔注入層 121 と、第 2 正孔注入層 121 上に配置された第 2 正孔輸送層 123 と、第 2 正孔輸送層 123 上に配置された第 2 発光層 125 と、第 2 発光層 125 上に配置された第 2 電子輸送層 127 と、第 2 電子輸送層 127 上に配置された第 2 電子注入層 129 とを備える。

【0068】

なお、図 1 で示した有機 EL 素子 100 の構造は、あくまでも一例であって、本実施形態に係る有機 EL 素子は、図 1 の構造に限定されるものではない。例えば、有機 EL 素子 100 は、一部の層が省略されていてもよく、また他の層が追加されていてもよい。さらに、有機 EL 素子 100 の各層は、複数層で形成されていてもよい。

【0069】

また、本実施形態に係る有機 EL 素子 100 は、さらに複数の電荷発生層と、複数の発光ユニットと、を備えていてもよい。例えば、有機 EL 素子 100 は、第 2 発光ユニット 120 と陰極 107 との間に配置された第 3 発光ユニットと、第 2 発光ユニット 120 と第 3 発光ユニットとの間に挟持された電荷発生層とをさらに備えていてもよい。

【0070】

基板 101 は、例えば、透明ガラス (glass) 基板、シリコン (Si) 等の半導体基板、高分子化合物等の樹脂基板を使用することができる。

【0071】

陽極 103 は、基板 101 上に配置され、第 1 正孔注入層 111 に正孔を供給する。陽極 103 は、例えば、仕事関数が高い金属、合金、金属酸化物、および導電性化合物等によって形成することができ、具体的には、酸化インジウムスズ (ITO) やインジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等を用いて形成される。なお、陽極 103 の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、例えば、100 nm ~ 500 nm である。

【0072】

第 1 正孔注入層 111 は、陽極 103 上に配置され、陽極 103 から第 1 正孔輸送層 113 への正孔の注入を容易にする。第 1 正孔注入層 111 は、例えば、4, 4', 4''-Tris [2-naphthyl (phenyl) amino] triphenylamine (2-TNATA)、N, N, N', N'-Tetrakis (3-methylphenyl) -3, 3'-dimethylbenzidine (HMTPD)、Dipyrazino [2, 3-f: 2', 3'-h] quinoxaline-2, 3, 6, 7, 10, 11-hexacarbonitrile (HAT(CN)₆) 等を含んで形成される。なお、第 1 正孔注入層 111 の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、例えば、10 nm ~ 100 nm である。

【0073】

第 1 正孔輸送層 113 は、第 1 正孔注入層 111 上に配置され、陽極 103 から注入された正孔を第 1 発光層 115 に輸送する。第 1 正孔輸送層 113 は、例えば、N, N'-Bis (3-methylphenyl) -N, N'-diphenylbenzidi

10

20

30

40

50

ne (TPD)、4, 4', 4''-Tris (N-carbazolyl) triphenylamine (TCTA)、N, N'-Di (1-naphthyl) -N, N'-diphenylbenzidine (NPD) 等を含んで形成される。なお、第1正孔輸送層113の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、例えば、10nm~150nmである。

【0074】

第1発光層115は、第1正孔輸送層113上に配置され、正孔と電子との再結合の場を提供することで発光を行う層である。具体的には、第1発光層115は、ホスト材料中に発光材料であるドーパント (dopant) 材料を含有させることで形成される。なお、ドーパント材料は、公知の蛍光材料およびりん光材料を用いることが可能であり、例えば、第1発光層115は、ホスト材料として、9, 10-Di (2-naphthyl) anthracene (ADN) を含み、ドーパント材料として、2, 5, 8, 11-Tetra-*t*-butylperylene (TBP) を含んで形成される。なお、第1発光層115の膜厚は、特に限定されるものではないが、例えば、10nm~100nmである。

10

【0075】

第1電子輸送層117は、第1発光層115上に配置され、電荷発生層105から注入された電子を第1発光層115に輸送する。第1電子輸送層117は、例えば、Tris (8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq₃)、3-(4-Biphenyllyl) -4-phenyl-5-(4-*t*-butylphenyl) -4H-1, 2, 4-triazole (TAZ) 等を含んで形成される。なお、第1電子輸送層117の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、例えば、5nm~100nmである。

20

【0076】

第1電子注入層119は、第1電子輸送層117上に配置され、電荷発生層105から第1電子輸送層117への電子の注入を容易にする。第1電子注入層119は、例えば、フッ化リチウム (LiF)、塩化ナトリウム (NaCl)、フッ化セシウム (CsF)、酸化リチウム (Li₂O)、酸化バリウム (BaO) 等を含んで形成される。なお、第1電子注入層119の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、例えば、0.1nm~10nmである。

30

【0077】

電荷発生層105は、第1電子注入層119上に配置され、陽極103側の第1発光層115に電子を供給し、陰極107側の第2発光層125に正孔を供給する。具体的には、電荷発生層105は、第1電子注入層119上に形成された金属ドーピング (doping) 層と、金属ドーピング層上に配置されたアクセプタ層と、からなる。

【0078】

金属ドーピング層は、有機化合物と、電子供与性ドーパントとして機能する金属と、を含み、陽極103側の第1発光層115に電子を供給する。具体的には、金属ドーピング層は、アルカリ (alkali) 金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選択された1種以上の金属または該金属の化合物を含むことが好ましい。例えば、金属ドーピング層が含む金属は、リチウム (Li)、セシウム (Cs) 等であってもよい。なお、金属ドーピング層は、有機化合物を含まず、電子供与性ドーパントとして機能する金属からなる金属層として形成されてもよい。

40

【0079】

アクセプタ層は、本発明の一実施形態に係る電荷発生材料により形成され、陰極107側の第2発光層125に正孔を供給する。本発明の一実施形態に係る電荷発生材料が含む四配位ほう素化合物は、アクセプタ性が強く、LUMOの値が低いため、電荷発生層105は、高い電荷発生能を有することができる。したがって、本実施形態に係る有機EL素子100は、発光効率が向上し、駆動電圧が低下する。

【0080】

50

第2正孔注入層121は、電荷発生層105上に配置され、電荷発生層105から第2正孔輸送層123への正孔の注入を容易にする。第2正孔注入層121は、第1正孔注入層111と同様の材料および膜厚で形成することができる。なお、第1正孔注入層111および第2正孔注入層121は、同一の材料および膜厚で形成されてもよく、異なる材質および膜厚で形成されてもよい。

【0081】

第2正孔輸送層123は、第2正孔注入層121上に配置され、電荷発生層105から注入された正孔を第2発光層125に輸送する。第2正孔輸送層123は、第1正孔輸送層113と同様の材料および膜厚で形成することができる。なお、第1正孔輸送層113および第2正孔輸送層123は、同一の材料および膜厚で形成されてもよく、異なる材質および膜厚で形成されてもよい。

10

【0082】

第2発光層125は、第2正孔輸送層123上に配置され、正孔と電子との再結合の場を提供することで発光を行う層である。第2発光層125は、第1発光層115と同様の材料および膜厚で形成することができる。なお、第1発光層115および第2発光層125は、同一の材料および膜厚で形成されてもよく、異なる材質および膜厚で形成されてもよい。

【0083】

第2電子輸送層127は、第2発光層125上に配置され、陰極107から注入された電子を第2発光層125に輸送する。第2電子輸送層127は、第1電子輸送層117と同様の材料および膜厚で形成することができる。なお、第1電子輸送層117および第2電子輸送層127は、同一の材料および膜厚で形成されてもよく、異なる材質および膜厚で形成されてもよい。

20

【0084】

第2電子注入層129は、第2電子輸送層127上に配置され、陰極107から注入された電子を第2発光層125に輸送する。第2電子注入層129は、第1電子注入層119と同様の材料および膜厚で形成することができる。なお、第1電子注入層119および第2電子注入層129は、同一の材料および膜厚で形成されてもよく、異なる材質および膜厚で形成されてもよい。

【0085】

陰極107は、第2電子注入層129上に配置され、第2電子注入層129に電子を供給する。陰極107は、例えば、仕事関数が小さい金属、合金、金属酸化物、および導電性化合物等で形成される。具体的には、陰極107は、アルミニウム(Al)等の金属、および酸化インジウムスズ(ITO)や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。なお、陰極107の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、例えば、100nm~500nmである。

30

【0086】

なお、図1にて示した有機EL素子100の構造のうち、電荷発生層105のアクセプタ層を除いた各層を形成する材料については、特に限定されるものではなく、公知の有機EL素子用材料を利用することも可能である。

40

【0087】

ここで、上述した本発明の一実施形態に係る有機EL素子100の各層は、真空蒸着、スパッタ、各種塗布法など、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。

【0088】

例えば、陽極103および陰極107などの電極層は、電子ビーム蒸着(electron beam evaporation)法、熱フィラメント蒸着(hot filament evaporation)法および真空蒸着法を含む蒸着法、スパッタリング(sputtering)法、メッキ(plating)法(電気メッキ法および無電解メッキ法)などにより形成することができる。

50

【0089】

また、第1正孔注入層111、第1正孔輸送層113、第1発光層115、第1電子輸送層117、第1電子注入層119、電荷発生層105、第2正孔注入層121、第2正孔輸送層123、第2発光層125、第2電子輸送層127、および第2電子注入層129などの各層は、例えば、真空蒸着法等の物理的气相成長法（PVD法）、スクリーン印刷（screen printing）法およびインクジェット（ink jet）印刷法といった印刷法、レーザ（laser）転写法、およびスピコート（spin coat）法等の塗布法などにより形成することができる。

【0090】

以上にて、本実施形態に係る有機EL素子100の構成の一例について説明した。

10

【実施例】

【0091】

以下では、実施例及び比較例を参照しながら、本発明の一実施形態に係る電荷発生材料および該電荷発生材料を含む有機EL素子について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、あくまでも一例であって、本発明の一実施形態に係る電荷発生材料および有機EL素子が下記の例に限定されるものではない。

【0092】

〔四配位ほう素化合物の合成〕

まず、本実施形態に係る電荷発生材料が含む四配位ほう素化合物の合成方法について、上記化合物1～3、7および14の合成方法を例示して具体的に説明する。なお、以下に述べる合成方法はあくまでも一例であって、本実施形態に係る電荷発生材料が含む四配位ほう素化合物の合成方法が下記の例に限定されるものではない。

20

【0093】

（化合物3の合成）

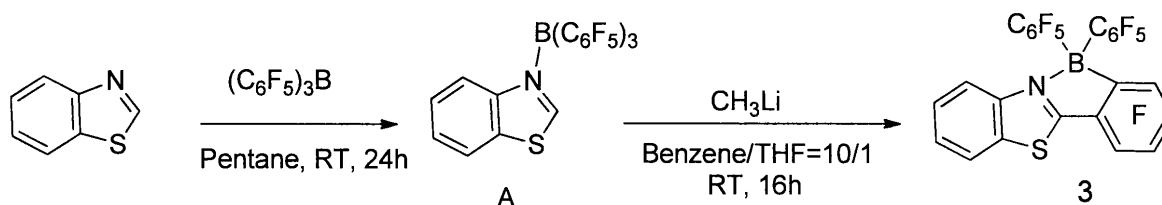
以下の反応式1によって、本実施形態に係る四配位ほう素化合物である化合物3を合成した。

【0094】

【化9】

（反応式1）

30



【0095】

0℃に設定したトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（Tris（pentafluorophenyl）borane）（5g，9.8mmol）のペンタン（Pentane）溶液（300ml）に、ベンゾチアゾール（Benzothiazole）（0.3ml，2.8mmol）を滴下した。滴下後、混合物を0℃で1時間攪拌し、さらに室温で24時間攪拌した。反応後、生成物をろ別し、ペンタンで洗浄した後、真空乾燥することにより化合物Aを（1.9g，収率95%）得た。

40

【0096】

合成した化合物Aに対して、NMR（Nuclear Magnetic Resonance）測定を行ったところ、¹H-NMR（400MHz，CDCl₃）測定で測定された化合物Aのケミカルシフト（chemical shift）値は、δ9.44（d，1H），δ8.03（m，2H），δ7.63（m，2H）であった。また、¹⁹F-NMR測定で測定された化合物Aのケミカルシフト値は、δ-133.9（t，6F）

50

, δ -155.4 (t, 3F)、 δ -163.4 (m, 6F)であった。さらに、合成した化合物Aに対して、HRMS (High-Resolution Mass Spectrometry) 測定を行ったところ、測定された化合物Aの分子量は646.9996であった。したがって、化合物Aは、 $C_{25}H_5BF_{15}NS$ (分子量646.9983) であると同定された。

【0097】

また、化合物A (1.2 g, 1.8 mmol) に、ベンゼン/テトラヒドロフラン (Benzene/Tetrahydrofuran) (体積比10/1にて200 ml) を加え、 $-10^{\circ}C$ まで冷却した。冷却後、混合物にメチルリチウム (Methyl lithium) (2 ml, 2.3 mmol) を滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を揮発させて濃縮し、アルミナカラム (Alumina column) にて生成を行い、化合物3を得た (750 mg, 収率66%)。

10

【0098】

合成した化合物3に対して、NMR測定を行ったところ、 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 測定で測定された化合物Aのケミカルシフト値は、 δ 8.06 (m, 1H), δ 7.89 (m, 1H)、 δ 6.39 (m, 2H)であった。また、 ^{19}F -NMR測定で測定された化合物3のケミカルシフト値は、 δ -130.8 (m, 1F), δ -131.8 (m, 4F)、 δ -137.5 (m, 1F)、 δ -144.4 (m, 1F)、 δ -154.9 (m, 1F)、 δ -155.7 (m, 2F)、 δ -162.5 (m, 4F)であった。さらに、合成した化合物3に対して、HRMS測定を行ったところ、測定された化合物3の分子量は626.9933であった。したがって、化合物3は、 $C_{25}H_4BF_{14}NS$ (626.9937) であると同定された。

20

【0099】

なお、上記のNMR測定には、BRUKER社製AVANCE III 300を用い、HRMS測定には、JEOL社製JMS-700を用いた。

【0100】

(化合物1の合成)

上記化合物3の合成において、ベンゾチアゾールをチアゾール (Thiazole) に変更した以外は、同様にして、化合物1を合成した。

【0101】

(化合物2の合成)

上記化合物3の合成において、ベンゾチアゾールを4-トリフルオロメチルチアゾール (4-(Trifluoromethyl)thiazole) に変更した以外は、同様にして、化合物2を合成した。

30

【0102】

(化合物7の合成)

上記化合物3の合成において、ベンゾチアゾールを6-トリフルオロメチルベンゾチアゾール (6-(Trifluoromethyl)benzothiazole) に変更した以外は、同様にして、化合物2を合成した。

【0103】

(化合物14の合成)

上記化合物3の合成において、ベンゾチアゾールを1-フェニルイミダゾール (1-Phenylimidazole) に変更した以外は、同様にして、化合物14を合成した。

40

【0104】

以上にて合成した化合物1~3、7および14は、それぞれNMR測定およびHRMS測定を行い、構造を同定した。NMR測定には、同様に、BRUKER社製AVANCE III 300を用い、HRMS測定には、JEOL社製JMS-700を用いた。なお、以上にて合成した化合物1~3、7および14の収率、分子量 (計算値) および分子量 (HRMS測定値) を表1にまとめて示す。

50

【0105】

【表1】

(表1)

	収率 (%)	分子量 (計算値)	分子量 (HRMS測定値)
化合物1	58	576.9777	576.9783
化合物2	42	644.9651	644.9657
化合物3	66	626.9933	626.9937
化合物7	54	694.9808	694.9817
化合物14	78	636.0479	636.0486

10

【0106】

表1に示す結果を参照すると、合成した化合物1～3、7および14は、計算上の分子量と、HRMS測定結果の分子量とが高い精度で一致しており、目的とする化合物1～3、7および14が合成できたことが分かる。

20

【0107】

[有機EL素子の作製]

次に、真空蒸着を用いて、以下の手順にて本発明の一実施形態に係る有機EL素子を作製した。なお、以下に述べる有機EL素子の構造および作製方法はあくまでも一例であって、本実施形態に係る有機EL素子の構造および作製方法が下記の例に限定されるものではない。

【0108】

(実施例1)

まず、あらかじめパターニング (patterning) して洗浄処理を施したITOーガラス基板にオゾン (Ozone) による表面処理を行った。なお、該ガラス基板におけるITO膜の膜厚は、130nmであった。オゾン処理後、直ちに正孔輸送材料として、N, N'-Di(1-naphthyl)-N, N'-diphenylbenzidine (NPD) を上記ITO膜上に膜厚70nmで成膜した。

30

【0109】

次に、発光材料としてTris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃) を膜厚50nmで成膜し、さらに、電子注入材料としてフッ化リチウム (LiF) を膜厚0.5nmで成膜した。続いて、アルミニウム (Al) を膜厚100nmで成膜した後、電荷発生材料 (charge generation material: CGM) として上記化合物1を膜厚10nmで成膜し、電荷発生層を形成した。

【0110】

次に、正孔輸送材料として、NPDを上記電荷発生層上に膜厚70nmで成膜した。次に、発光材料としてAlq₃を膜厚50nmで成膜し、さらに、電子注入材料としてフッ化リチウムを膜厚0.5nmで成膜した。その後、陰極としてアルミニウムを膜厚100nmで成膜し、有機EL素子200を作製した。

40

【0111】

(実施例2)

実施例1で用いた化合物1の代わりに化合物2を用いた以外は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0112】

(実施例3)

50

実施例 1 で用いた化合物 1 の代わりに化合物 3 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製した。

【0113】

(実施例 4)

実施例 1 で用いた化合物 1 の代わりに化合物 7 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製した。

【0114】

(実施例 5)

実施例 1 で用いた化合物 1 の代わりに化合物 14 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製した。

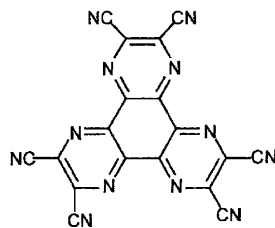
【0115】

(比較例)

実施例 1 で用いた化合物 1 の代わりに、以下で構造を示す H A T (C N) ₆ を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製した。なお、H A T (C N) ₆ は、一般的な電荷発生材料である。

【0116】

【化 10】



・・・H A T (C N) ₆

【0117】

作製した有機 E L 素子 200 の実施例 1 ～ 5、比較例の概略図を図 2 に示す。作製した有機 E L 素子 200 は、例えば、基板 201、基板 201 上に配置された陽極 203、陽極 203 上に配置された第 1 正孔輸送層 205、第 1 正孔輸送層 205 上に配置された第 1 発光層 207、第 1 発光層 207 上に配置された第 1 電子注入層 209、第 1 電子注入層 209 上に配置された電荷発生層 211、213、電荷発生層 211、213 上に配置された第 2 正孔輸送層 215、第 2 正孔輸送層 215 上に配置された第 2 発光層 217、第 2 発光層 217 上に配置された第 2 電子注入層 219、第 2 電子注入層 219 上に配置された陰極 221 から構成されている。

【0118】

[評価結果]

作製した実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 4 の有機 E L 素子 200 の評価結果を以下の表 2 に示す。なお、作製した有機 E L 素子 200 の発光特性の評価には、浜松ホトニクス製 C 9 9 2 0 - 1 1 輝度配向特性測定装置を用いた。また、下記の表 1 において、駆動電圧および発光効率の測定は、10 mA / cm² の電流密度にて行った。

【0119】

【表 2】

(表 2)

	電荷発生材料	駆動電圧 [V]	発光効率 [lm/W]
実施例1	化合物1	8.3	2.6
実施例2	化合物2	8.0	2.8
実施例3	化合物3	7.7	2.9
実施例4	化合物7	7.4	3.2
実施例5	化合物14	8.5	2.5
比較例	HAT-CN ₆	8.8	2.4

10

【0120】

表 2 に示す結果を参照すると、本実施形態に係る電荷発生材料（化合物 1 ～ 3、7 および 14）を用いた実施例 1 ～ 5 は、一般的な電荷発生材料（HAT-CN₆）を用いた比較例に対して、発光効率が向上し、駆動電圧が低下していることがわかる。

【0121】

また、電子吸引基（トリフルオロメチル基）を有する化合物 2 を電荷発生材料として用いた実施例 2 は、化合物 2 に対して電子吸引基（トリフルオロメチル基）を有していない点のみが異なる化合物 1 を用いた実施例 1 に対して、発光効率が向上し、駆動電圧が低下していることがわかる。同様に、電子吸引基（トリフルオロメチル基）を有する化合物 7 を電荷発生材料として用いた実施例 4 は、化合物 7 に対して電子吸引基（トリフルオロメチル基）を有していない点のみが異なる化合物 3 を用いた実施例 3 に対して、発光効率が向上し、駆動電圧が低下していることがわかる。したがって、本実施形態に係る四配位ほう素化合物は、電子吸引基を置換基として有することによりアクセプタ性が強くなり、電荷発生材料の電荷発生能を向上させるため、有機 EL 素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができることがわかる。

20

【0122】

なお、前述した実施例においては、本発明の一実施形態に係る電荷発生材料を用いた有機 EL 素子について説明したが、本発明は前述の実施例に限定されない。例えば、本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、その他の発光素子又は発光装置に利用することも可能である。また、図 1 および図 2 に示す有機 EL 素子は、パッシブ・マトリクス（passive-matrix）駆動方式の有機 EL ディスプレイ（display）に利用することができるが、アクティブ・マトリクス（active-matrix）駆動方式の有機 EL ディスプレイに利用することも可能である。

30

【0123】

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

40

【符号の説明】

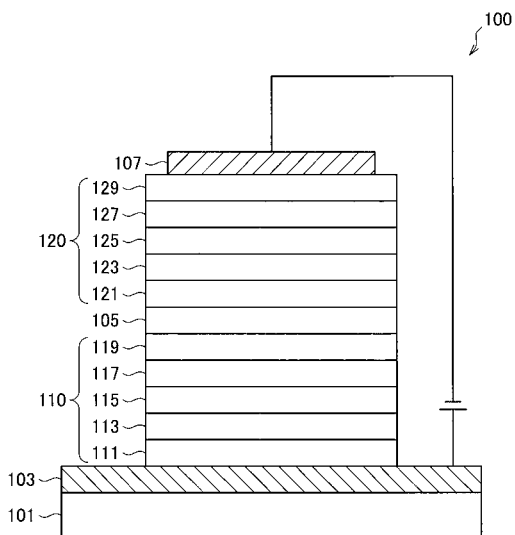
【0124】

- 100 有機 EL 素子
- 101 基板
- 103 陽極
- 105 電荷発生層
- 107 陰極

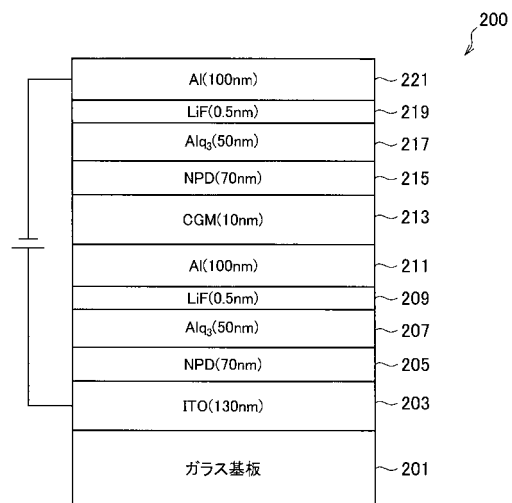
50

1 1 0	第 1 発光ユニット
1 1 1	第 1 正孔注入層
1 1 3	第 1 正孔輸送層
1 1 5	第 1 発光層
1 1 7	第 1 電子輸送層
1 1 9	第 1 電子注入層
1 2 0	第 2 発光ユニット
1 2 1	第 2 正孔注入層
1 2 3	第 2 正孔輸送層
1 2 5	第 2 発光層
1 2 7	第 2 電子輸送層
1 2 9	第 2 電子注入層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 城戸 淳二

山形県米沢市城南四丁目 3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

(72)発明者 笹部 久宏

山形県米沢市城南四丁目 3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC12 DD52 DD78 FF19

4H048 AA01 AA03 AB91 VA32 VA75 VB10

【要約の続き】

【選択図】図 1

专利名称(译)	电荷产生材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2015225794A	公开(公告)日	2015-12-14
申请号	JP2014110833	申请日	2014-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司 国立大学法人山形大学		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社 国立大学法人山形大学		
[标]发明人	金秀蘭 城戸淳二 笹部久宏		
发明人	金 秀蘭 城戸 淳二 笹部 久宏		
IPC分类号	H05B33/12 H01L51/50 C07F5/02		
FI分类号	H05B33/12.C H05B33/14.A C07F5/02.D H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/DD52 3K107/DD78 3K107/FF19 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB91 4H048/VA32 4H048/VA75 4H048/VB10		
其他公开文献	JP6327951B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够改善有机EL元件的发光效率并降低驱动电压的新型且改进的电荷产生材料，以及使用该电荷产生材料的有机电致发光元件。包含由以下通式(3)表示的四配位硼化合物的电荷产生材料。通式(3)中，X为NR₃或S，R₁～R₃分别独立地为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基。它是彼此连接形成稠环结构的基团或取代或未取代的芳基，或取代或未取代的杂芳基。[选型图]图1

(21) 出願番号	特願2014-110833 (P2014-110833)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成26年5月29日 (2014.5.29)		
		(71) 出願人	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
		(71) 出願人	304036754 国立大学法人山形大学 山形県山形市小白川町1丁目4-12
		(74) 代理人	110000981 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
		(72) 発明者	金 秀蘭 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