

(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2015-119055

(P2015-119055A)

(43) 公開日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C071
C07D 495/04 (2006.01)	H05B 33/14 B	
	C07D 495/04 103	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

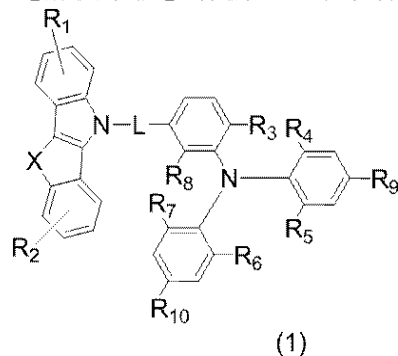
(21) 出願番号	特願2013-261648 (P2013-261648)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		三星ディスプレイ株式会社
			Samsung Display Co., Ltd.
			大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95
			95, Samsung 2 Ro, Giheung-Gu, Yongin-City
			, Gyeonggi-Do, Korea
		(74) 代理人	110000408
			特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	坂本 直也
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		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】 低電圧駆動・高効率・長寿命の有機EL素子およびその材料を提供する。

【解決手段】 有機EL素子材料は式(1)で表されるトリアリールアミン誘導体を含む。



式中、XはO又はSあり、 R_1 及び R_2 はH、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、-CN、ハロゲン原子、又はDであり、 $R_3 \sim R_{10}$ はH、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、-CN、ハロゲン原子、又はDであり、Lは2価のアリーレン基である。

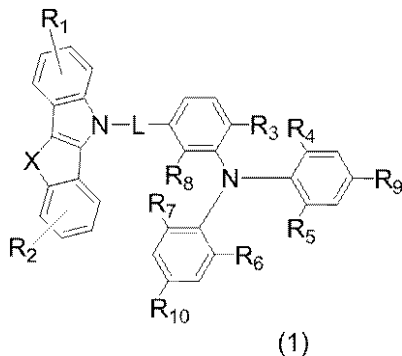
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるトリアリールアミン誘導体を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用材料。

【化 1】



10

[式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、

R₁及びR₂は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、

20

R₃～R₁₀は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、

Lは2価のアリーレン基である。]

【請求項 2】

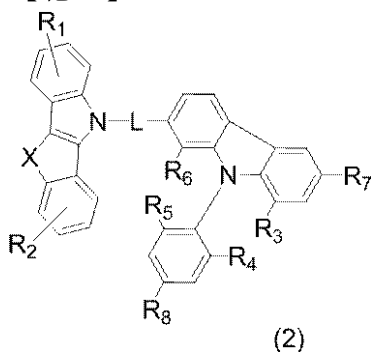
前記一般式（１）中、前記R₃～R₈は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

前記一般式（１）中、前記R₃と前記R₄とが互いに結合して、下記一般式（２）で表される化学構造を有す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。

30

【化 2】



40

[式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、

R₁及びR₂は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、

50

$R_3 \sim R_8$ は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、
Lは2価のアリーレン基である。]

【請求項4】

前記一般式(2)中、前記 $R_3 \sim R_6$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成す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5】

請求項1乃至4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る積層膜の一つの膜中に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項6】

請求項1乃至4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に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。特に、低電圧で駆動し、高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子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。

20

【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。

30

【0004】

有機エレクトロルミネッセンス素子を表示装置に応用するにあたり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と、高効率化が求められている。有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の低電圧化及び高効率化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化などが検討されている。正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、カルバゾール誘導体や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、素子の駆動電圧の更なる低電圧化と、高効率化を実現するためには、新たな材料の開発が必要である。

40

【0005】

一方、ホスト材料としてインドロベンゾチオフェンやインドロインドール誘導体が、素子の高効率化や長寿命化に有利な材料として近年提案されている(特許文献1、2、3)。しかしながら、これらの材料を用いた有機EL素子も十分な発光効率を有しているとは言い難く、現在では一層、低電圧駆動が可能で高効率な有機EL素子が望まれている。特に、赤

50

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EL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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2011/132866号

【特許文献2】国際公開第2012/050003号

【特許文献3】国際公開第2012/035934号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

特許文献1及び2に記載された材料は、更なる低電圧駆動と、高効率化及び長寿命化を実現するためには、更なる改良が必要である。また、ホスト材料として開発された特許文献1～3に記載された材料は、正孔輸送材料等の発光層と陽極との間に配置される積層膜の材料として用いるには、十分な材料ではない。

【0008】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子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。

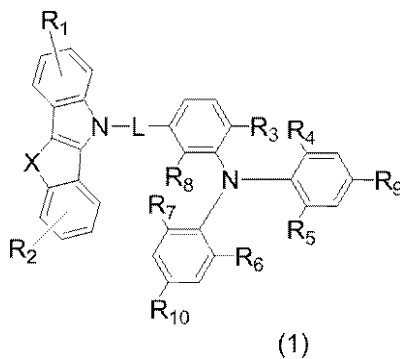
【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明の一実施形態によると、下記一般式(1)で表されるトリアリーールアミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化1】



30

式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、R₁及びR₂は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリーール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、R₃～R₁₀は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリーール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、Lは2価の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、正孔輸送性を示すインドールに対して、ベンゾチオフェンやベンゾフランを縮環することにより正孔輸送性が向上し、連結基を介してトリアリーールアミンと結合することによりHOMOの準位が調整され、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。青色発光領域においては、これらの素子の特性が特に向上する。

【0011】

50

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記一般式（１）中、前記 $R_3 \sim R_8$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。

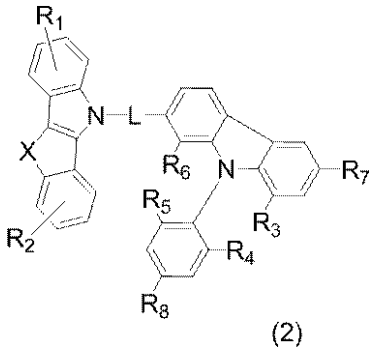
【００１２】

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、 $R_3 \sim R_8$ が互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成することにより、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。

【００１３】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記一般式（１）中、前記 R_3 と前記 R_4 とが互いに結合して、下記一般式（２）で表さる化学構造を有してもよい。

【化２】



式中、Xは酸素原子又は硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、 $R_3 \sim R_8$ は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子であり、Lは2価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、一般式（１）中の R_3 と R_4 とが互いに結合してカルバゾール部位を形成することにより、正孔輸送性が向上し、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。

【００１５】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記一般式（２）中、前記 $R_3 \sim R_6$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。

【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、 $R_3 \sim R_6$ が互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成することにより、低電圧駆動が可能で高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。

【００１７】

また、本発明の一実施形態によると、前記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る積層膜の一つの膜中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【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、トリアリールアミンにインドロベンゾフラン部位又はインドロベンゾチオフエン部位を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中に含むことにより、駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現することができる。

【0019】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層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、トリアリールアミンにインドロベンゾフラン部位又はインドロベンゾチオフエン部位を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いることにより、駆動電圧の低電圧化、高効率化及び長寿命化を実現することができる。

10

【発明の効果】

【0021】

本発明によると、低電圧駆動が可能で高効率かつ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ができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0023】

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、インドロベンゾピロール部位と、トリアリールアミン部位を組み合わせることにより、更なる低電圧駆動や高効率化及び長寿命化が期待できることを見出した。しかし、発光層だけではなく、発光層と陽極との間に配置される積層膜の材料として用いるには、更にHOMO準位を低く調整することが望ましく、検討の結果、インドロベンゾピロール部位に替えて、インドロベンゾフラン部位又はインドロベンゾチオフエン部位を導入することにより、格段の低電圧駆動や高効率化及び長寿命化を実現することができることを見出した。さらに、本発明者らは、インドロベンゾフラン部位又はインドロベンゾチオフエン部位と、トリアリールアミン部位とを単結合ではなく、連結基を用いて結合することが、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料のHOMOの準位を適正に調整するのに有効な手段であることを見出し、発明を完成させた。

30

【0024】

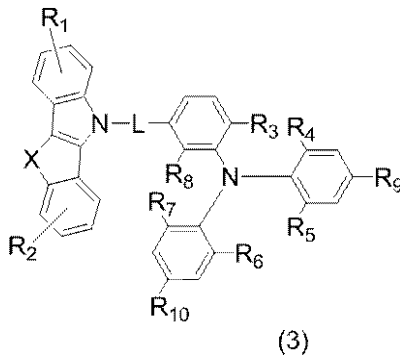
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0025】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(3)で示される複素環部位を有するトリアリールアミン誘導体を含む。

40

【化 3】



10

【0026】

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、式(3)中、Xは酸素原子又は硫黄原子である。つまり、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は、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基を有し、これにより、イオン化エネルギーが下がるため、正孔輸送材料として好適である。

【0027】

R₁及びR₂は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子である。また、R₁とR₂とは同じであってもよく、異なってもよい。

20

【0028】

ここで、R₁及びR₂は、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、フェニル基、トリイル基、ビフェニル基の何れかであるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

また、式(3)中、R₃～R₁₀は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子である。また、R₃～R₁₀はそれぞれ異なっていてよく、2以上置換基が同じであってもよい。

30

【0030】

ここで、R₃～R₁₀は、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、フェニル基、トリイル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ジフェニルフェニル基、トリフェニルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、ピリジル基、ピリジルフェニル基、キノリル基、トリメチルシリルフェニル基、トリフェニルシリルフェニル基の何れかであるが、これらに限定されるものではない。

40

【0031】

また、式(3)中、Lは2価のアリーレン基である。ここで、2価のアリーレン基としては、環形成炭素数6以上18以下のアリーレン基が好ましい。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、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基と、トリアリールアミン部位とを、連結基を用いて結合することにより、HOMOの準位を適正に調整することができる。

【0032】

ここで、Lは、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン

50

基、アントラセニレン基の何れかであるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

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、トリアリールアミンにインドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基を、連結基を介して結合することにより、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。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は、インドロベンゾピロール基に替えて、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基を導入することにより、従来報告されている材料に比してHOMO準位を低くすることができ、発光層のホスト材料、又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の材料、特に正孔輸送材料として好適である。青色発光領域においては、これらの素子の特性を特に向上させることができる。

10

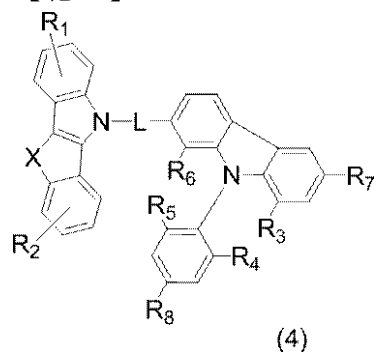
【0034】

また、式(3)中、 $R_1 \sim R_6$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。これにより、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。

【0035】

より具体的には、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式(3)中、 R_3 と R_4 とが互いに結合することが好ましい。好ましくは、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(4)で表される化学構造を有する。

【化4】



20

30

【0036】

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、式(4)中、Xは酸素原子又は硫黄原子である。 R_1 及び R_2 は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子である。 R_1 と R_2 とは同じであってもよく、異なってもよい。なお、 R_1 及び R_2 の具体例は上述したため、詳細な説明は省略する。

【0037】

また、式(4)中、 $R_3 \sim R_8$ は水素原子、置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3以上30以下のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数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、シアノ基、ハロゲン原子、又は重水素原子である。 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ異なってもよく、2以上の置換基が同じであってもよい。なお、 $R_3 \sim R_8$ の具体例は上述したため、詳細な説明は省略する。

40

【0038】

また、式(4)中、Lは2価のアリーレン基である。ここで、2価のアリーレン基としては、環形成炭素数6以上18以下のアリーレン基が好ましい。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、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェ

50

ニル基と、トリアリールアミン部位とを、連結基を用いて結合することにより、HOMOの準位を適正に調整することができる。なお、Lの具体例は上述したため、詳細な説明は省略する。

【0039】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式(3)中の R_3 と R_4 とが互いに結合することにより、カルバゾール部位を形成する。したがって、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、カルバゾリル基の9位の窒素にアリール基が結合するとともに、2位の炭素が2価の連結基を介して、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基と結合した構造を有する。

【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、カルバゾリル基を有することにより、正孔輸送性が向上する。また、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基を有することにより、イオン化エネルギーが下がるため、正孔輸送材料として好適である。さらに、インドロベンゾフラニル基又はインドロベンゾチオフェニル基とカルバゾリル基を、連結基を介して結合することにより、HOMOの準位を適正に調整することができる優れた材料である。したがって、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、従来報告されている材料に比してHOMO準位を低くすることができ、発光層のホスト材料、又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の材料、特に正孔輸送材料として好適である。これにより、低電圧駆動が可能で高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。青色発光領域においては、これらの素子の特性を特に向上させることができる。

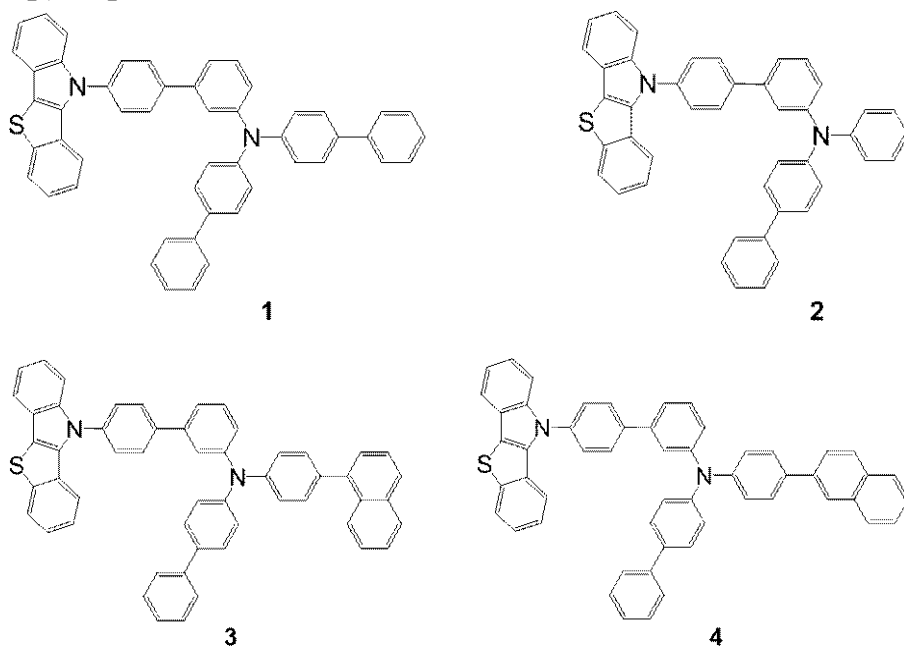
【0041】

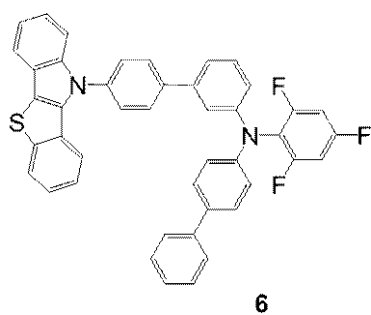
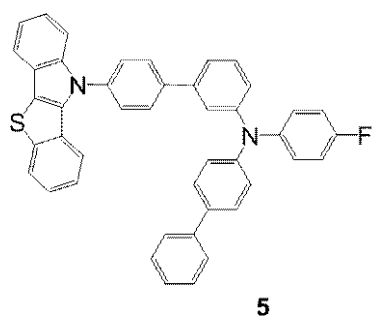
また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式(4)中、 $R_3 \sim R_6$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。 $R_3 \sim R_6$ が互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成することにより、低電圧駆動が可能で高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子を形成することができる。

【0042】

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

【化5】



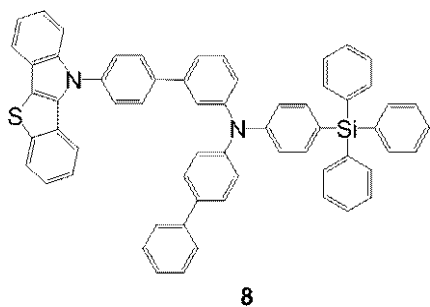
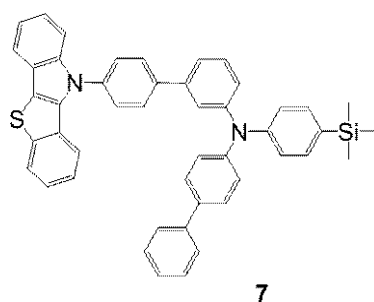


10

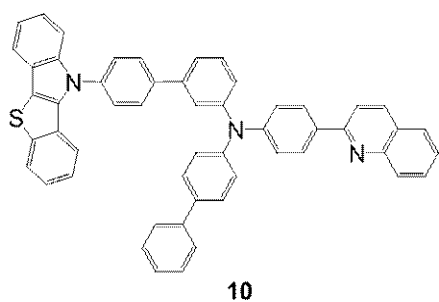
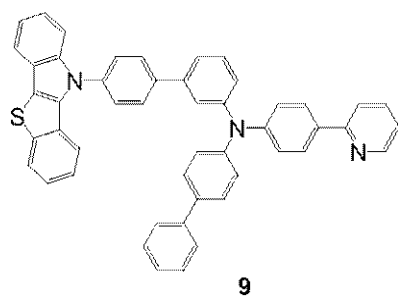
【0043】

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

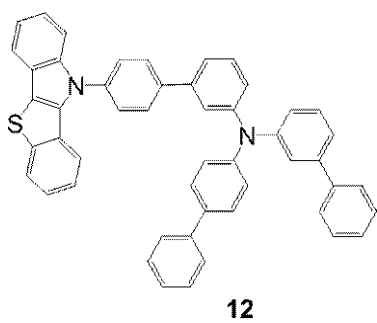
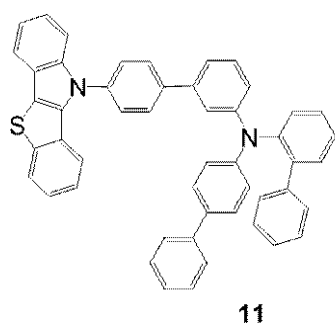
【化6】



20



30

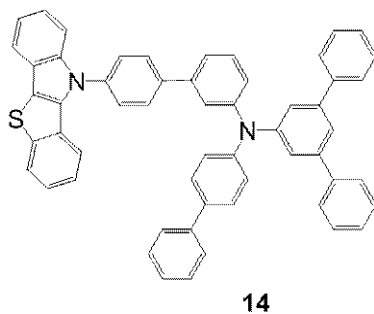
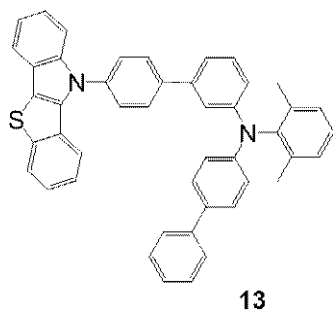


40

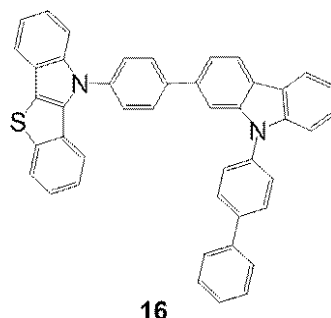
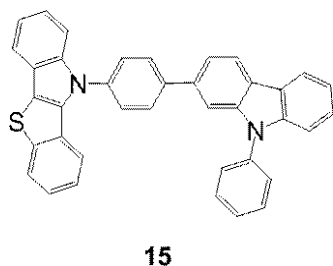
【0044】

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

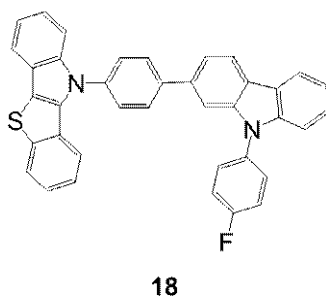
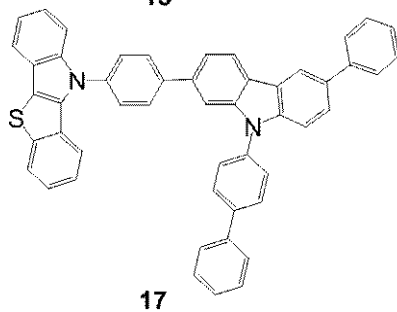
【化 7】



10



20

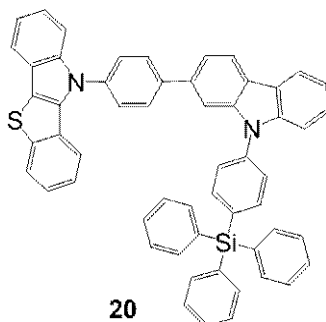
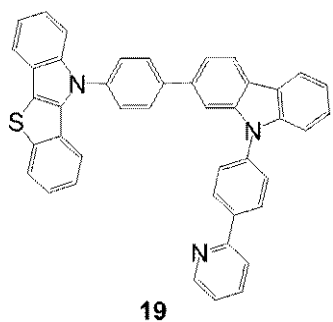


【 0 0 4 5】

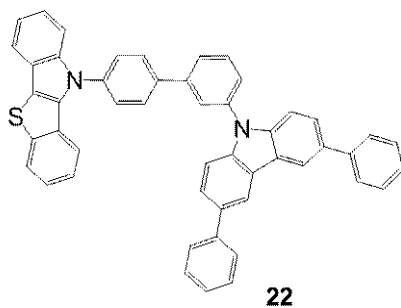
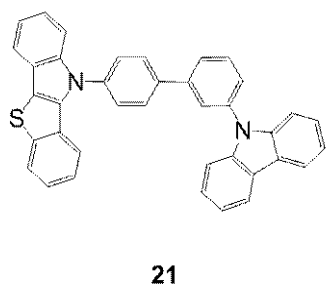
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

30

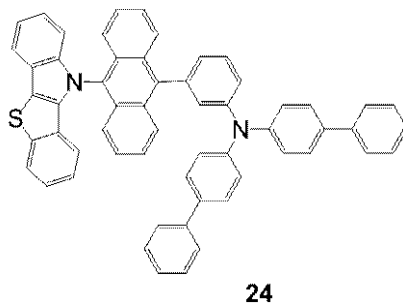
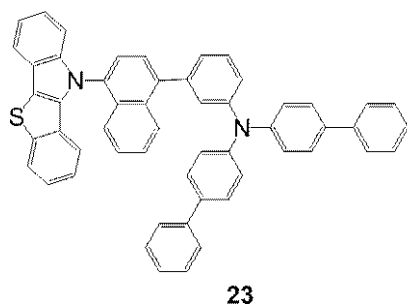
【化 8】



40



50

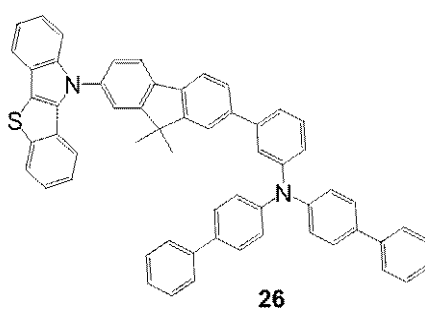
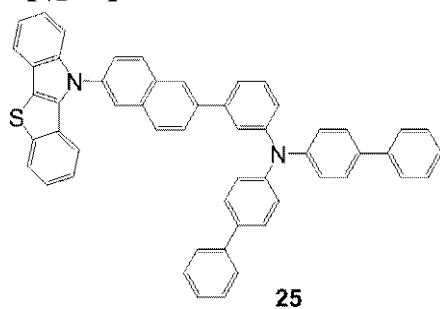


10

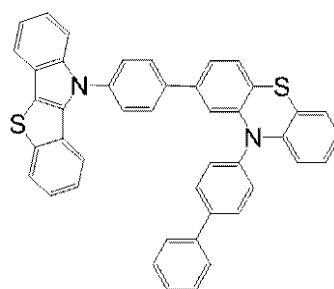
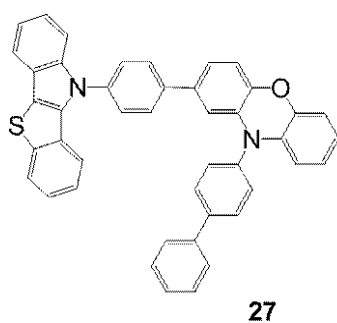
【0046】

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

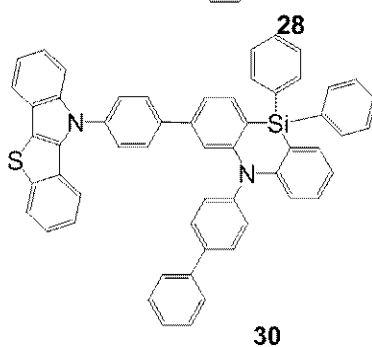
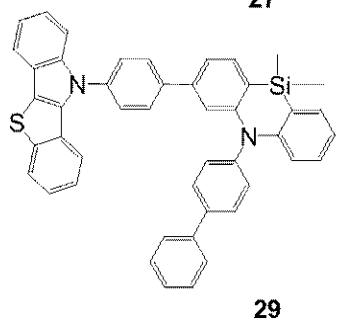
【化9】



20



30

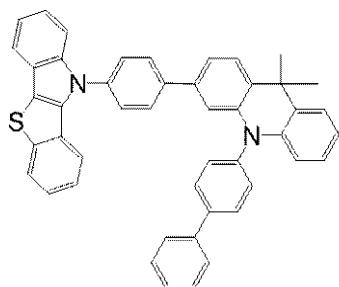


40

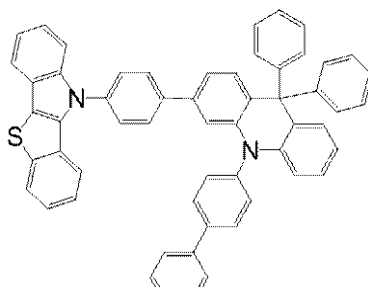
【0047】

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

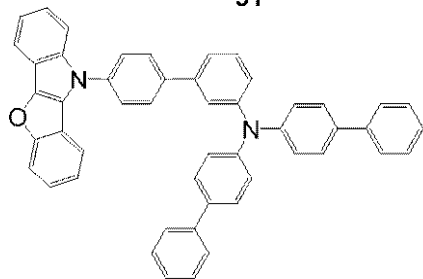
【化 1 0】



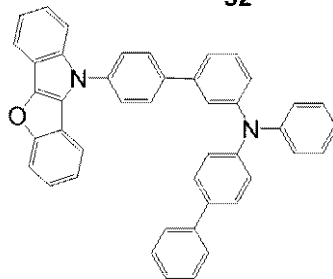
31



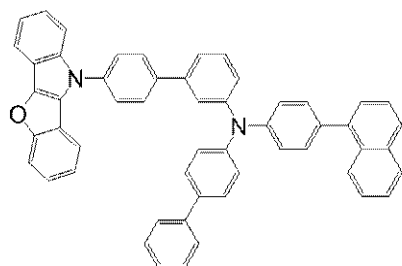
32



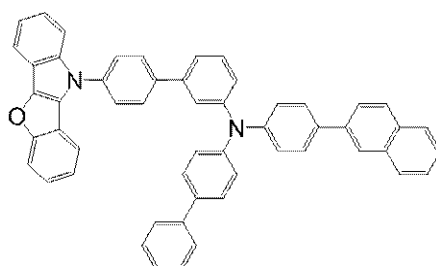
33



34



35

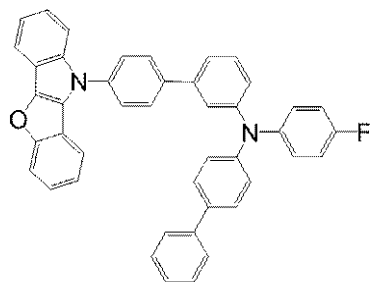


36

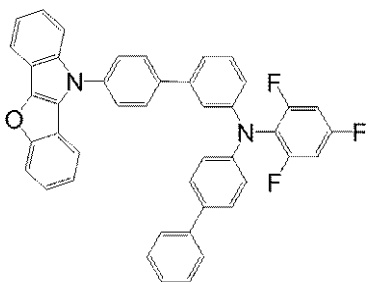
【0048】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

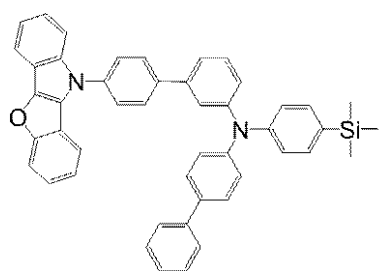
【化 1 1】



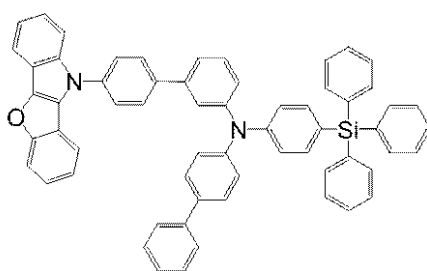
37



38



39



40

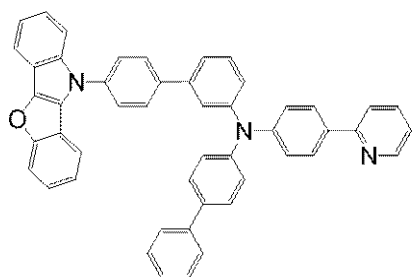
10

20

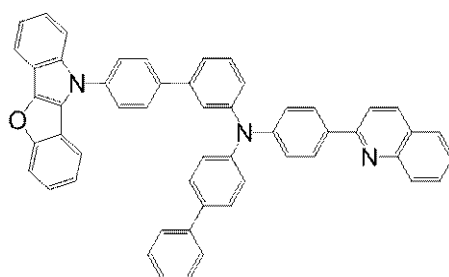
30

40

50



41



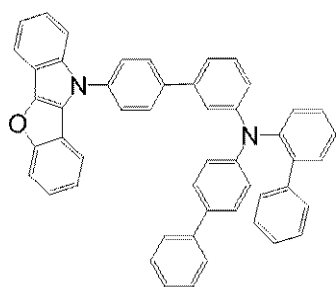
42

10

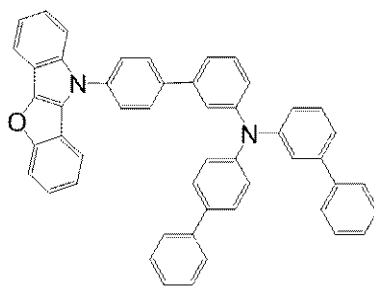
【0049】

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

【化12】

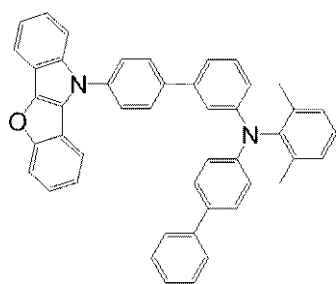


43

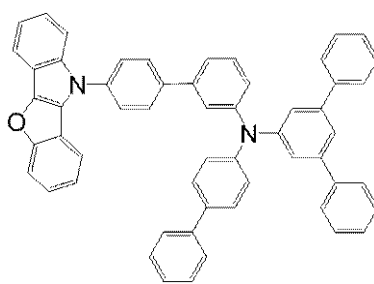


44

20

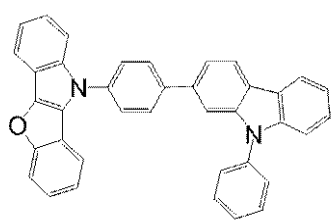


45

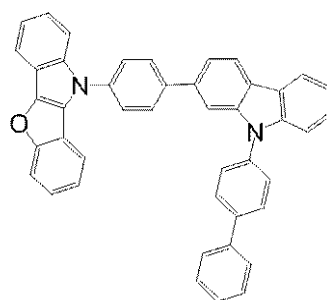


46

30



47



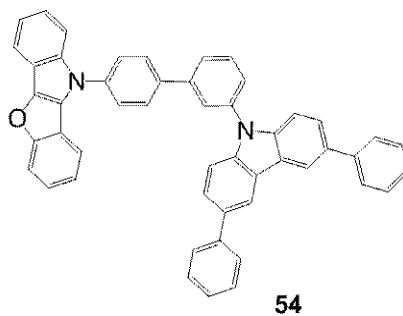
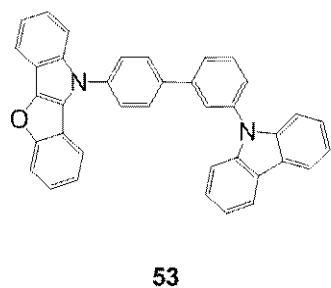
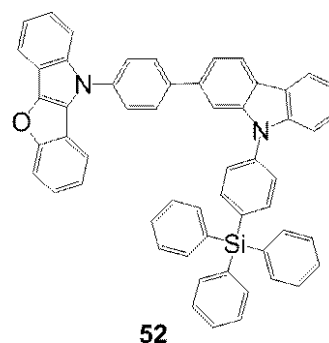
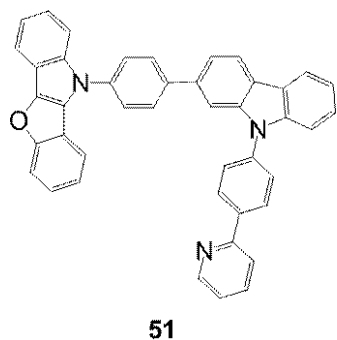
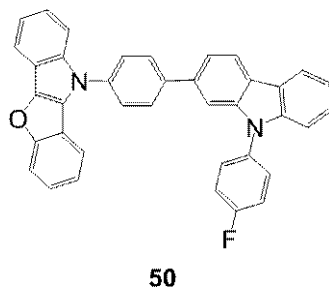
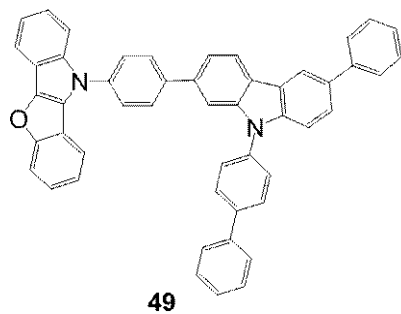
48

40

【0050】

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

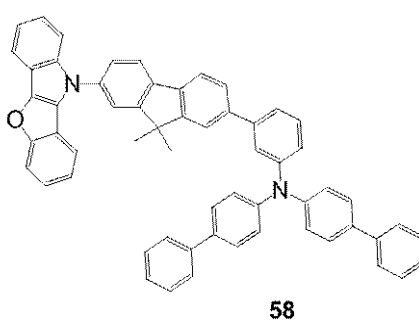
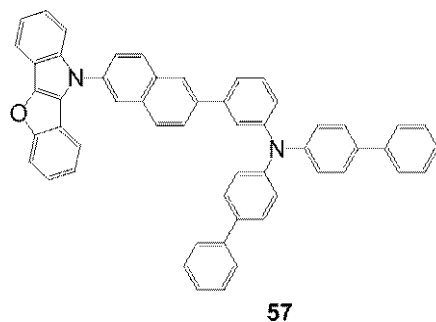
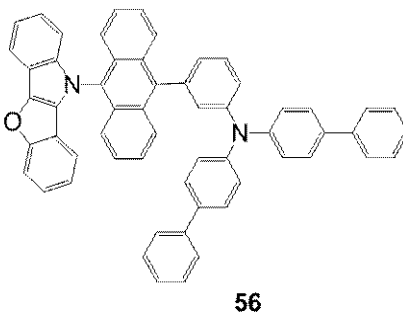
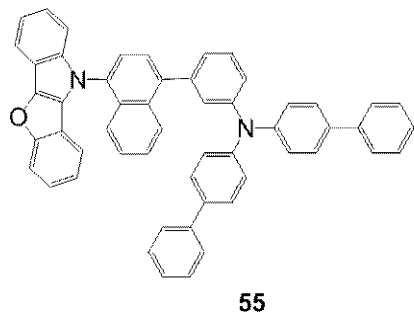
【化 1 3】

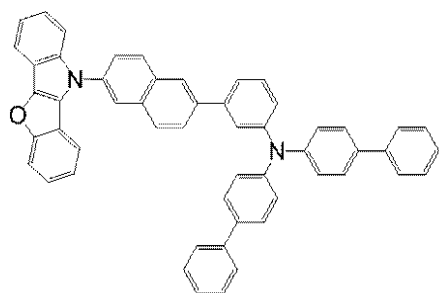


【0051】

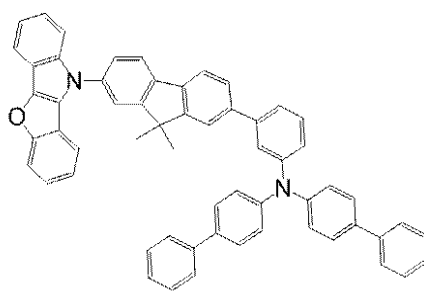
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 1 4】





57



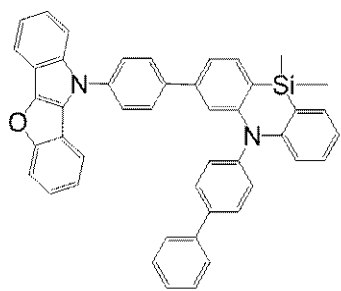
58

10

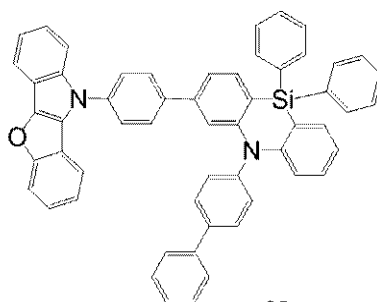
【0052】

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

【化15】

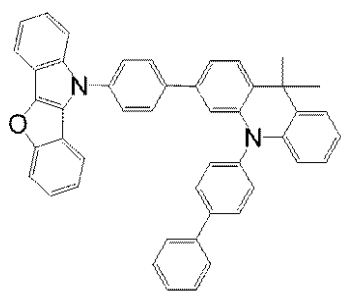


61

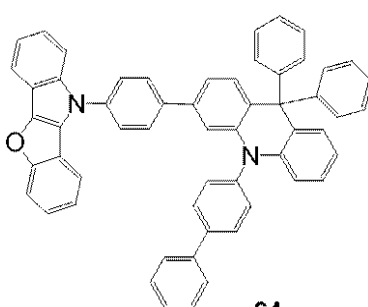


62

20

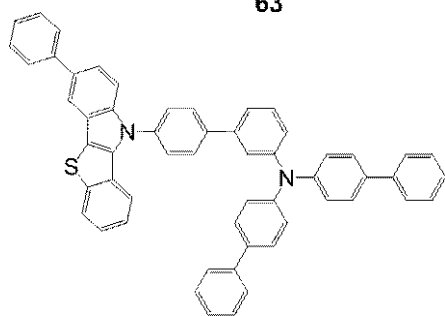


63

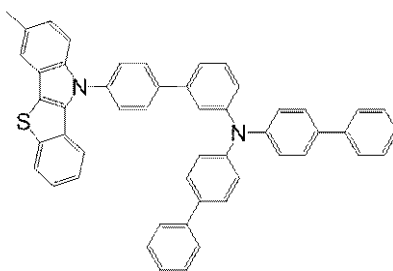


64

30



65



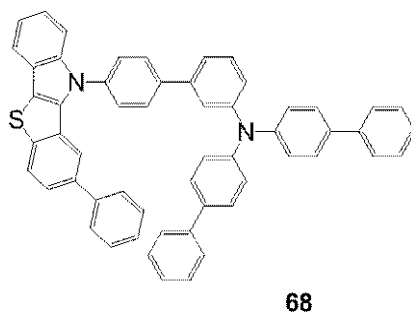
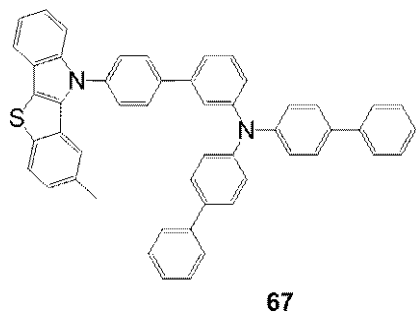
66

40

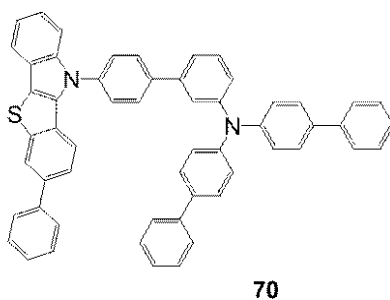
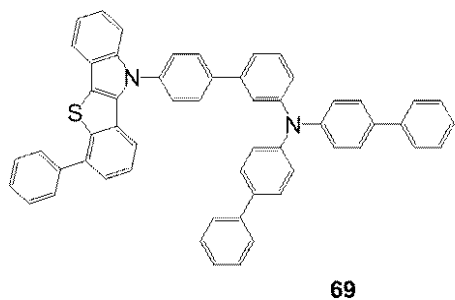
【0053】

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

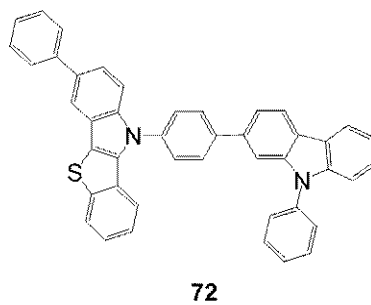
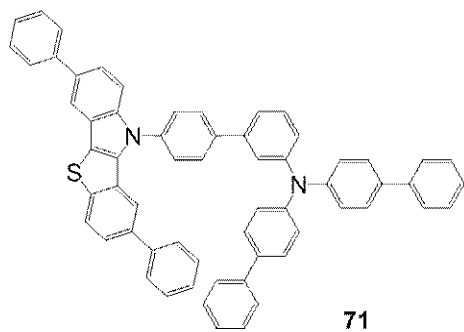
【化 1 6】



10



20

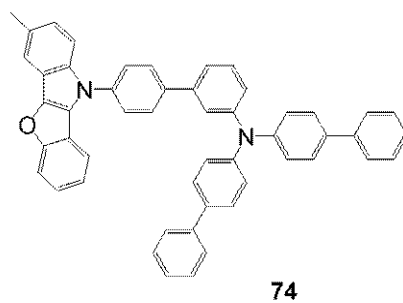
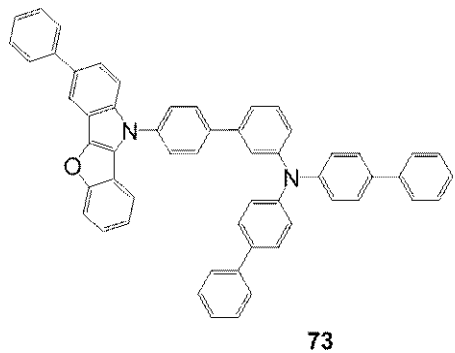


30

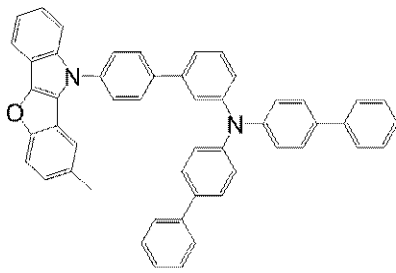
【0054】

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

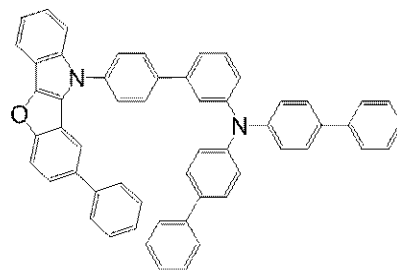
【化 1 7】



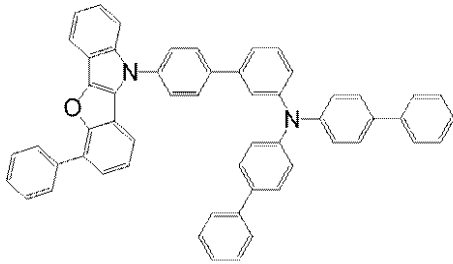
40



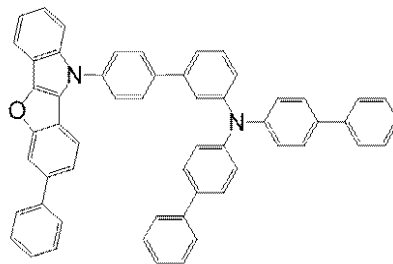
75



76



77

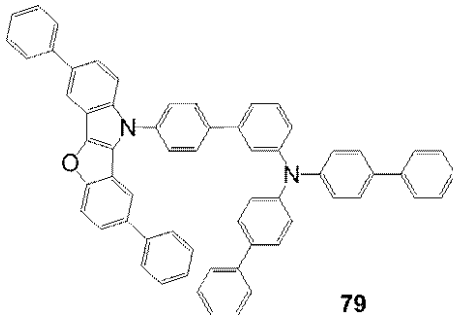


78

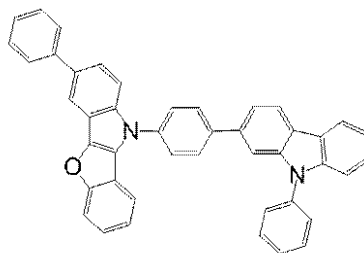
【0055】

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

【化18】



79



80

【0056】

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に好適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、発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。これにより、正孔輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の低電圧化と高効率化、長寿命化を実現することができる。

【0057】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100を示す模式図である。有機エレクトロルミネッセンス素子100は、例えば、基板102、陽極104、正孔注入層106、正孔輸送層108、発光層110、電子輸送層112、電子注入層114及び陰極116を備える。一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いることができる。また、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何れか一層に用いることができる。

【0058】

例えば、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。基板102は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から成る半導体基板樹脂等のフレキシブルな基板であってもよい。陽極104は、基板102上に配置され、酸化インジウムスズ（ITO）やインジウム亜鉛酸化物（IZO）等を用いて形成することができる。正孔注入層106は、陽極104上に配置され、例えば、4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine（2-TNATA）、N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine（HMTPD）等を含む。正孔輸送層108は、正孔注入層106上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形成される。発光層110は、正孔輸送層108上に配置され、例えば、9,10-Di(2-naphthyl)anthracene（ADN）を含むホスト材料に2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene（TBP）をドープして形成することができる。電子輸送層112は、発光層110上に配置され、例えば、Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium（Alq3）を含む材料により形成される。電子注入層114は、電子輸送層112上に配置され、例えば、フッ化リチウム（LiF）を含む材料により形成される。陰極116は、電子注入層114上に配置され、Al等の金属や酸化インジウムスズ（ITO）やインジウム亜鉛酸化物（IZO）等の透明材料により形成される。上記薄膜は、真空蒸着、スパッタ、各種塗布など材料に応じた適切な成膜方法を選択することにより、形成することができる。

【0059】

本実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現可能な正孔輸送層が形成される。なお、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、TFTを用いたアクティブマトリクス有機EL発光装置にも適用することができる。

【0060】

また、本実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層、又は発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることにより、駆動電圧の低電圧化と高効率化、長寿命化を実現することができる。

【実施例】

【0061】

（製造方法）

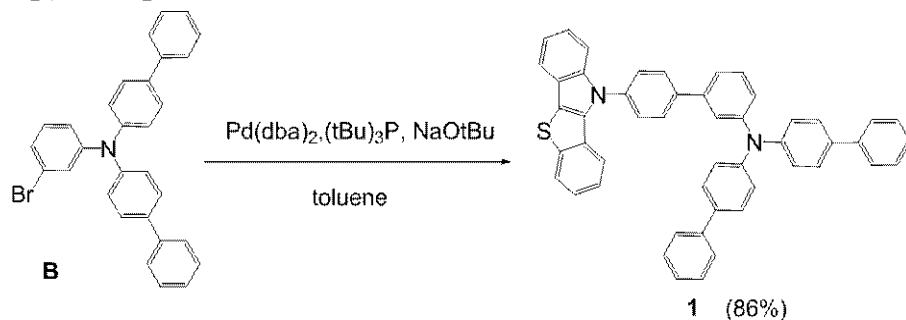
上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のよう

【0062】

（化合物1の合成）

アルゴン雰囲気下、100mLの三つ口フラスコに、化合物A 1.00gとB 2.13g、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）（Pd(dba)₂） 0.13g、トリ-tert-ブチルホスフィン（（t-Bu）₃P） 0.18g、ナトリウムtert-ブトキシド 0.65gを加えて、30mLのトルエン溶媒中で6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2.65g（収率86%）得た。

【化 19】



10

【0063】

(化合物 1 の同定)

$^1\text{H-NMR}$ 測定で測定された化合物 1 のケミカルシフト値は、7.90 (d, 1H), 7.86–7.83 (m, 2H), 7.75–7.58 (m, 12H), 7.50–7.39 (m, 5H), 7.35–7.22 (m, 14H) であった。また、FAB-MS 測定により測定された化合物 1 の分子量は、694 であった。

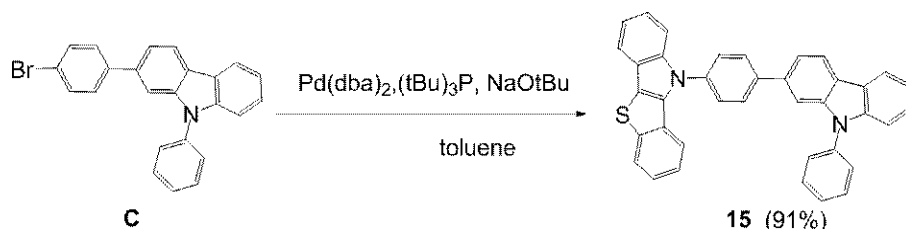
【0064】

(化合物 15 の合成)

アルゴン雰囲気下、100 mL の三つ口フラスコに、化合物 A 1.50 g と C 2.68 g、ピス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (Pd(dba)_2) 0.19 g、トリ-tert-ブチルホスフィン ($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 0.27 g、ナトリウム tert-ブトキシド 0.97 g を加えて、45 mL のトルエン溶媒中で 7 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 15 を 3.31 g (収率 91%) 得た。

20

【化 20】



30

【0065】

(化合物 15 の同定)

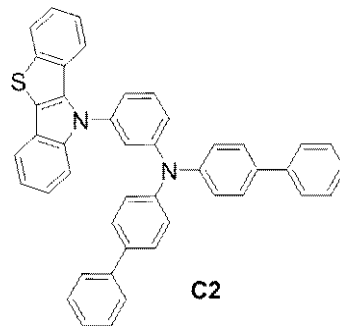
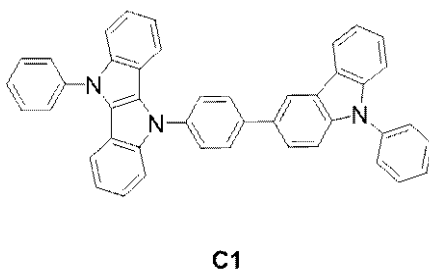
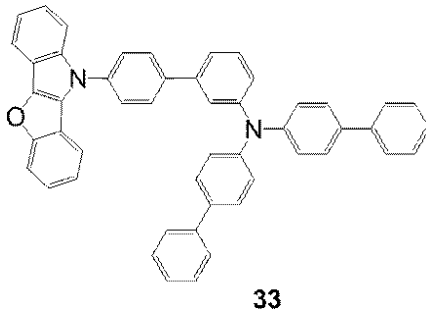
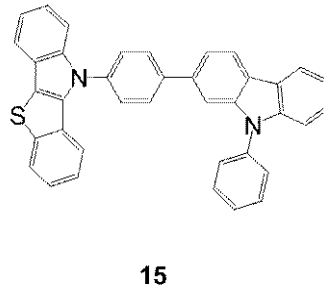
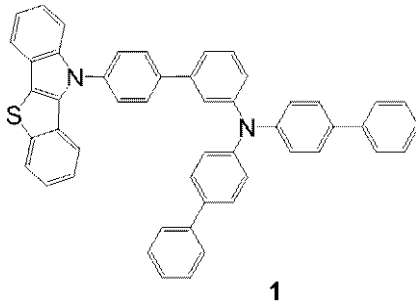
$^1\text{H-NMR}$ 測定で測定された化合物 15 のケミカルシフト値は、8.14–8.12 (m, 2H), 7.95–7.77 (m, 4H), 7.72–7.50 (m, 8H), 7.46–7.38 (m, 5H), 7.35–7.17 (m, 5H) であった。また、FAB-MS 測定により測定された化合物の分子量は、540 であった。

40

【0066】

上述した化合物 1、15 及び 33 を用いて、実施例 1～3 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。また、比較例として、化合物 C1 及び化合物 C2 を用いて、比較例 1 及び比較例 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。なお、化合物 C1 は、特許文献 1 に記載されたインドロベンゾピロール基とカルバゾリル基を有する化合物である。また、化合物 C2 は、特許文献 3 に記載されたインドロベンゾチオフェニル基とトリアリールアミンとが単結合した化合物である。

【化 2 1】



【0067】

実施例 1～3 及び比較例 1、2 を正孔輸送材料として用いて、上述した製造方法により、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。本実施例においては、基板 102 には透明ガラス基板を用い、150 nm の膜厚の ITO で陽極 104 を形成し、60 nm の膜厚の T NATA で正孔注入層 106 を形成し、30 nm の膜厚の正孔輸送層 108 を形成し、ADN に T BP を 3 % ドープした 25 nm の膜厚の発光層 110 を形成し、25 nm の膜厚の Alq3 で電子輸送層 112 を形成し、1 nm の膜厚の LiF で電子注入層 114 を形成し、100 nm の膜厚の Al で陰極 116 を形成した。

【0068】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧、電流効率及び半減寿命を評価した。なお、電流効率は 10 mA/cm^2 における値を示し、半減寿命 $1,000 \text{ cd/m}^2$ で測定して評価した。

10

20

30

40

【表 1】

	電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	寿命 (hr)
実施例 1	5.8	7.5	1,400
実施例 2	6.1	7.6	1,600
実施例 3	6.0	7.5	1,500
比較例 1	6.5	6.4	1,200
比較例 2	7.0	6.2	1,100

10

【0069】

表 1 から明らかなように、実施例 1～3 の化合物は、比較例 1 及び 2 の化合物に比して、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動させた。また、電流効率、半減寿命においても、実施例 1～3 の化合物は、比較例 1 及び 2 の化合物に比して優れた特性を有することが明らかとなった。実施例 1 の化合物と比較例 2 の化合物とを比較すると、連結基としてフェニレン基を導入した実施例 1 の化合物を用いることにより、格段の低電圧駆動と、高い電流効率を実現することが明らかである。また、実施例 1 の化合物と実施例 2 の化合物とを比較すると、式 (3) 中、 R_3 と R_4 とが互いに結合してカルバゾリル基を形成することにより、共役系の拡張により、正孔輸送性が向上して発光効率が向上することが明

20

【0070】

また、実施例 2 の化合物と比較例 1 の化合物とを比較すると、連結基としてフェニレン基を導入した点、カルバゾリル基を有する点について共通するものの、インドロベンゾチオフェニル基を有する実施例 2 の化合物は、インドロベンゾピロール基を有する比較例 1 の化合物に比して、有意に低電圧化及び高効率化を実現することが明らかとなった。また、このような効果は、インドロベンゾフラニル基を有する実施例 3 においても同様に得られることが明らかとなった。この結果は、インドロベンゾピロール基をインドロベンゾチオフェニル基又はインドロベンゾフラニル基にすることにより、格段の効果を得ることができることを示す。

30

【0071】

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、従来のインドロベンゾピロール部位に替えて、インドロベンゾフラン部位又はインドロベンゾチオフェン部位を有するとともに、連結基を介してトリアリールアミン部位と結合することにより、正孔輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子を低電圧で駆動させ、高い発光効率と長寿命化を実現することができる。

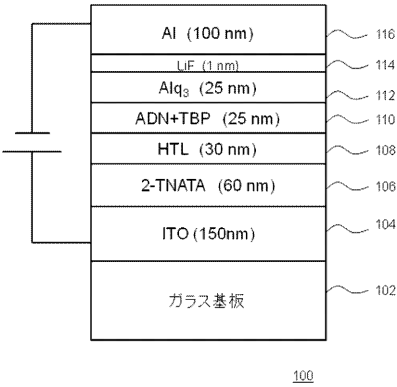
【符号の説明】

【0072】

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

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 宮田 康生

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC21 DD59 DD68 DD72 DD78

4C071 AA01 AA07 BB01 CC01 CC21 DD04 EE13 FF03 GG05 JJ01

LL05

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	JP2015119055A	公开(公告)日	2015-06-25
申请号	JP2013261648	申请日	2013-12-18
[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	坂本直也 宫田康生		
发明人	坂本 直也 宫田 康生		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D495/04		
CPC分类号	H01L51/5012 C07D305/14 C07D407/12 C07D495/04 C07F7/0812 C07F7/0816 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.B C07D495/04.103		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD72 3K107/DD78 4C071/AA01 4C071/AA07 4C071/BB01 4C071/CC01 4C071/CC21 4C071/DD04 4C071/EE13 4C071/FF03 4C071/GG05 4C071/JJ01 4C071/LL05		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种低电压驱动，高效率，长寿命的有机EL器件及其材料。有机EL器件材料包含由式(1)表示的三芳基胺衍生物。式中，X为O或S，R₁及R₂为H，取代或未取代的芳基，取代或未取代的杂芳基，取代或未取代的烷基，取代或未取代的烷氧基。取代的甲硅烷基，-CN，卤素原子或D，且R₃至R₁₀为H，取代或未取代的芳基，取代或未取代的杂芳基，取代或未取代的L为烷基，取代或未取代的甲硅烷基，-CN，卤原子或D，L为二价亚芳基。[选择图]无

