

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-100364

(P2016-100364A)

(43) 公開日 平成28年5月30日(2016.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0	4 C O 3 7
C O 7 D 307/91 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	
	C O 7 D 307/91	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 32 頁)

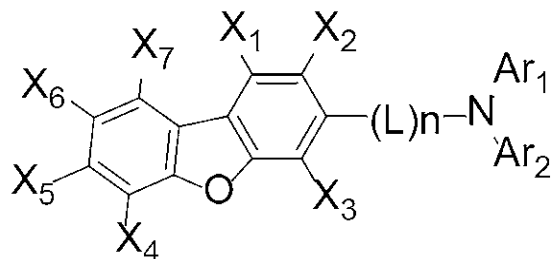
(21) 出願番号	特願2014-233980 (P2014-233980)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成26年11月18日 (2014.11.18)		三星ディスプレイ株式会社
			S a m s u n g D i s p l a y C o . , L t d .
			大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1
		(74) 代理人	110000408
			特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	淵脇 純太
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
			会社サムスン日本研究所内
		(72) 発明者	上野 雅嗣
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町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】 発光効率が高い有機 E L 素子用材料及びそれを用いた有機 E L 素子を提供する。

【解決手段】 有機 E L 素子用材料は式 (1) で表される。



(1)

式 (1) 中、X₁ ~ X₇ は独立に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 1 5 以下のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基であり、Ar₁ 及び Ar₂ は独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 1 2 以下のアリール基であり、L は置換若しくは無置換のアリーレン基であり、n は 1 以上 3 以下の整数であり、L のうち少なくとも一つは特定の式で表わされるフェニレン基である。

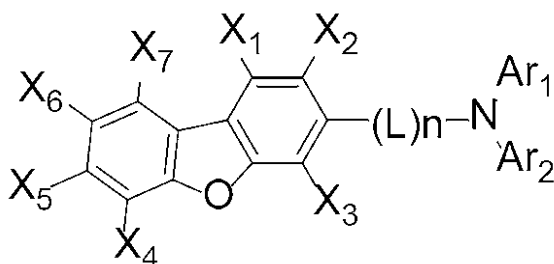
【選択図】 なし

【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

(1)

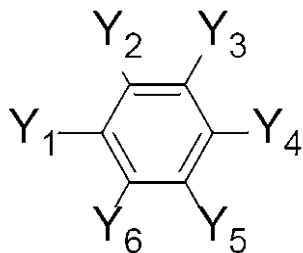
〔式（１）中、 $X_1 \sim X_7$ はそれぞれ独立に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基であり、

Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 12 以下のアリール基であり、

20

L は置換若しくは無置換のアリーレン基であり、且つ、 n は 1 以上 3 以下の整数であり、前記 L のうち少なくとも一つは下記一般式（２）に示すフェニレン基であり、

【化 2】



30

(2)

式（２）中、 $Y_1 \sim Y_6$ はそれぞれ独立に、単結合、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基、炭素数 2 以上 15 以下のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基であり、 $Y_1 \sim Y_6$ のうちの二つは隣接する基との単結合であり、少なくとも一つの前記フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ の少なくとも一つがアリール基である。]

40

【請求項 2】

前記フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ のうち、 Y_1 と Y_4 とが隣接基との単結合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】

前記フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ に置換される 1 以上のアリール基の環形成炭素数の和が 10 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

前記 Ar_1 及び Ar_2 がフェニル基、ビフェニル基及びナフチル基からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の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。

50

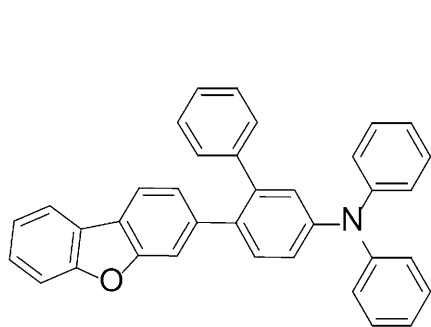
【請求項 5】

前記nが1であることを特徴とする請求項1乃至4の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。

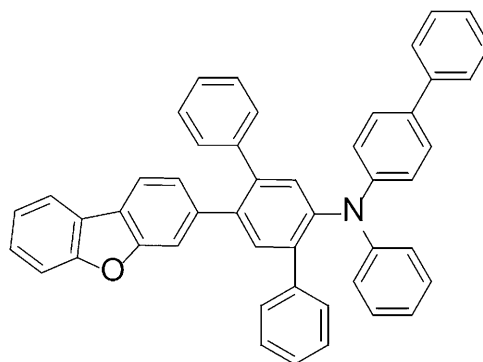
【請求項 6】

下記構造式1乃至32の何れかで表されることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

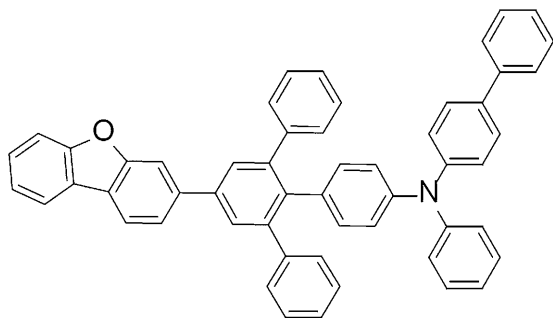
【化 3】



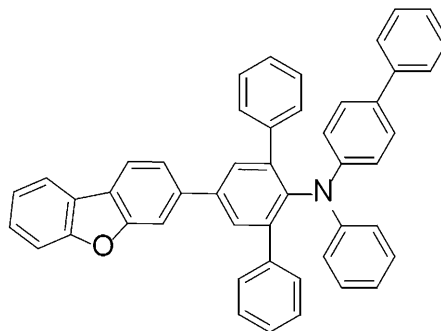
1



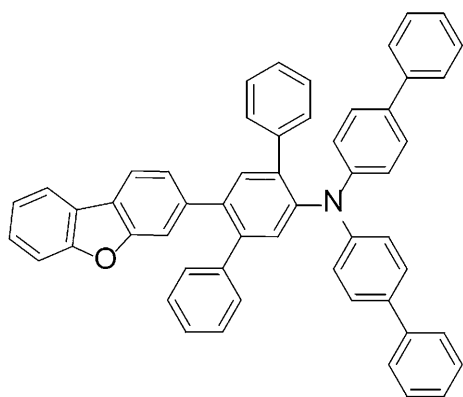
2



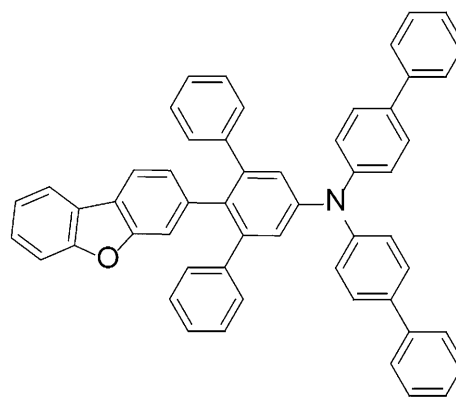
3



4



5



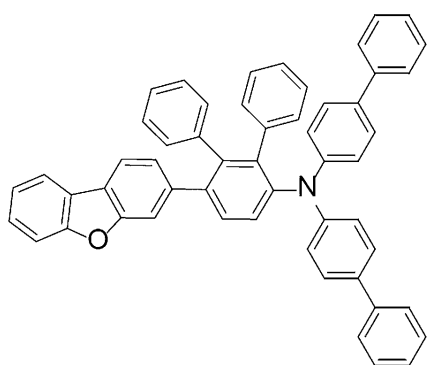
6

10

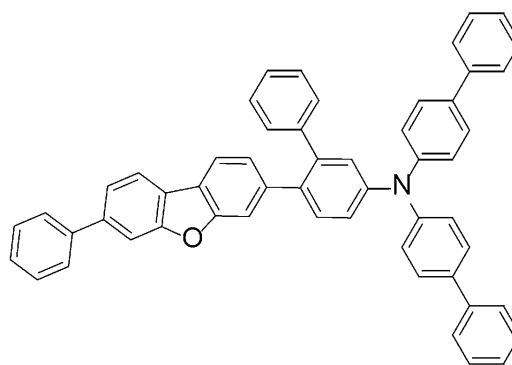
20

30

40

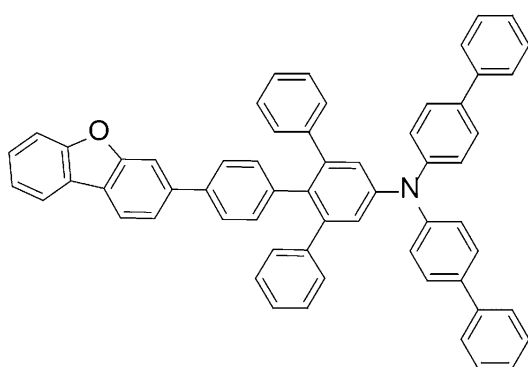


7

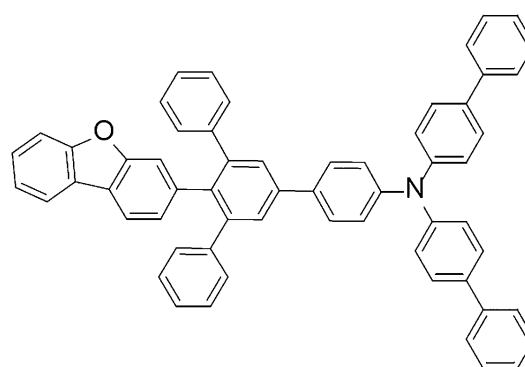


8

10

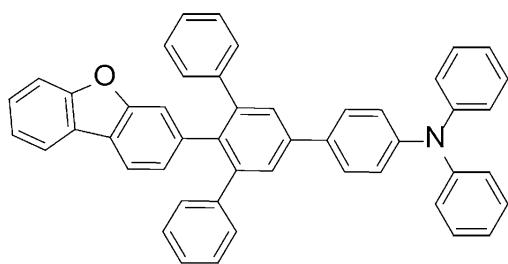


9

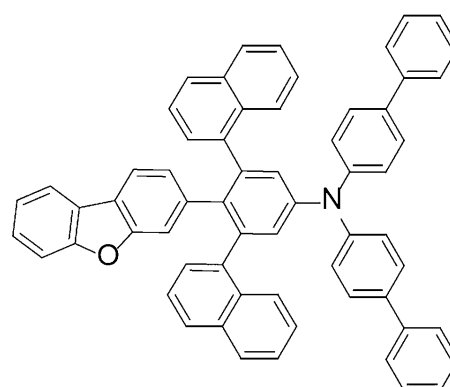


10

20

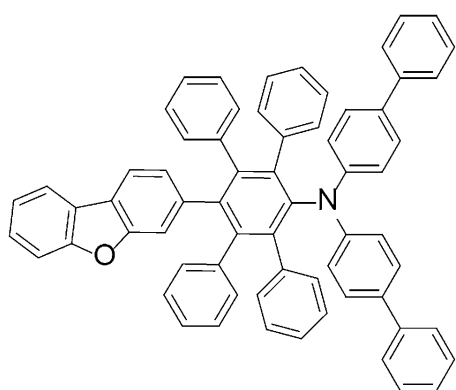


11

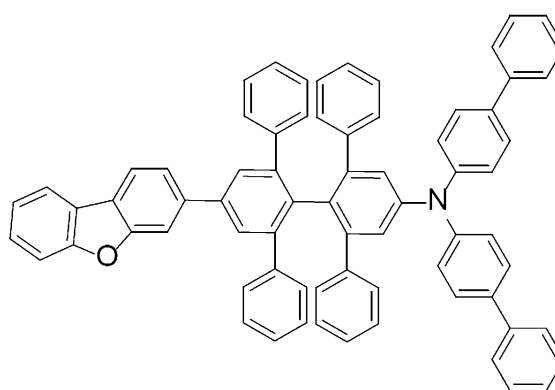


12

30

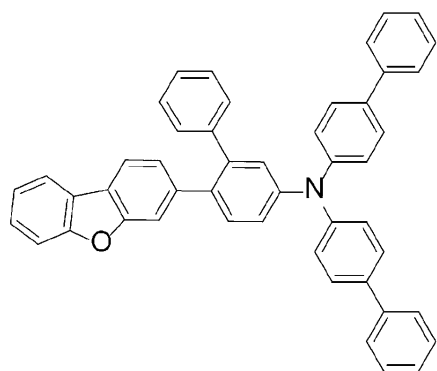


13

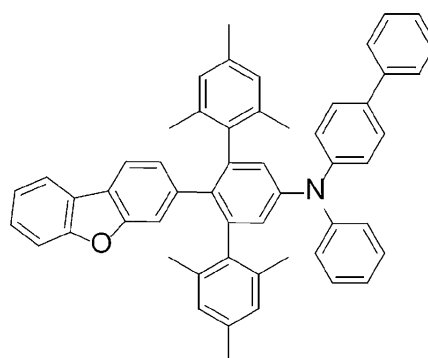


14

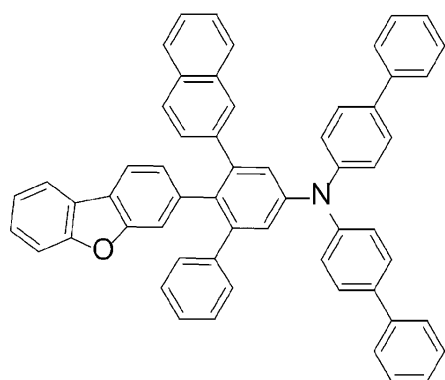
40



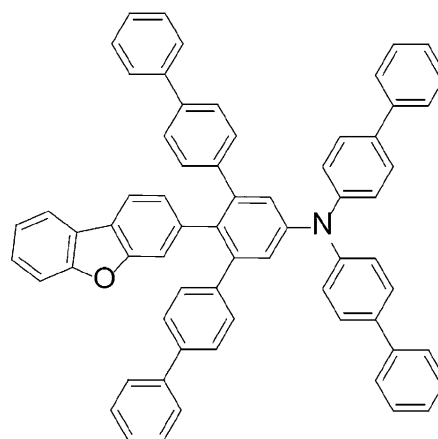
15



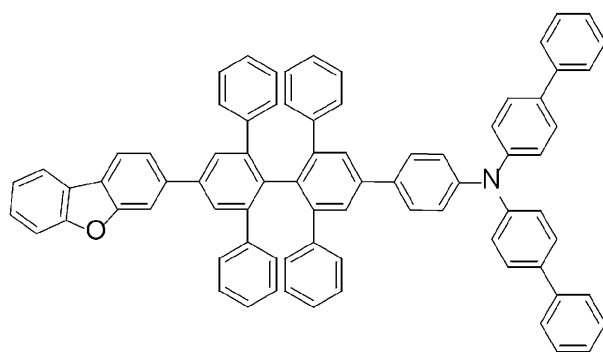
16



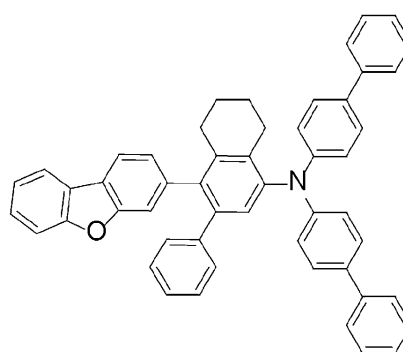
17



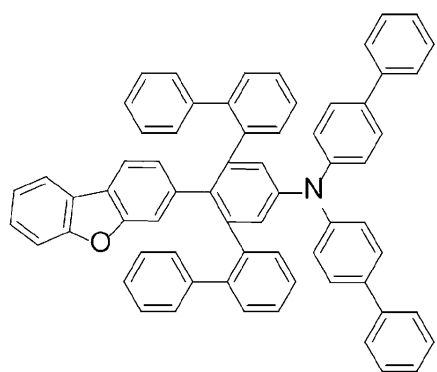
18



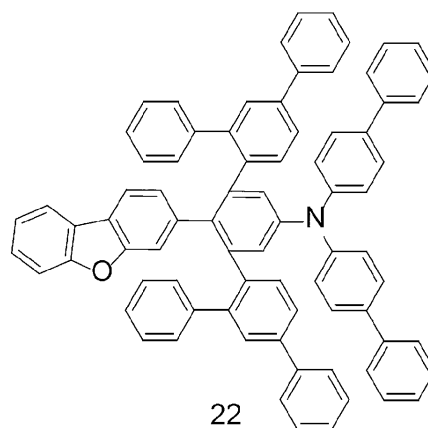
19



20



21



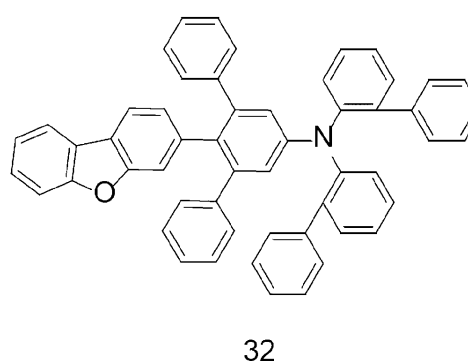
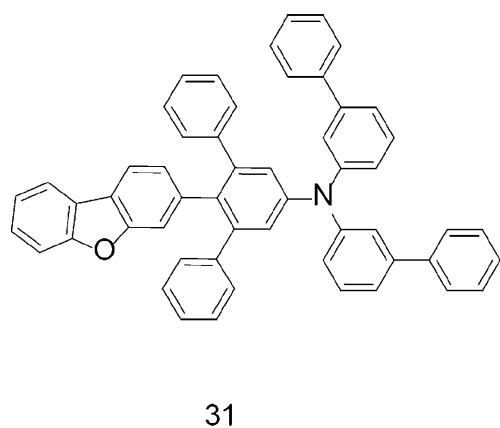
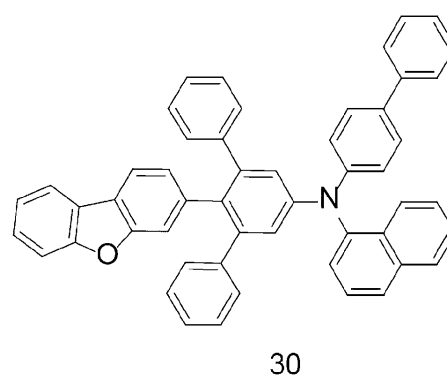
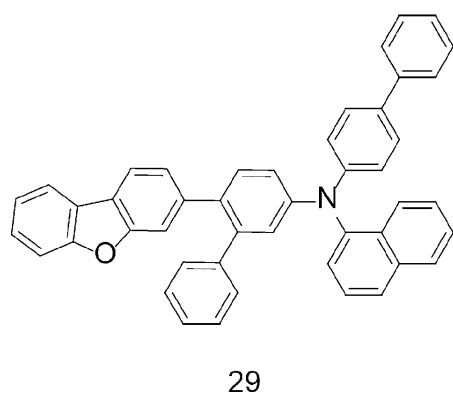
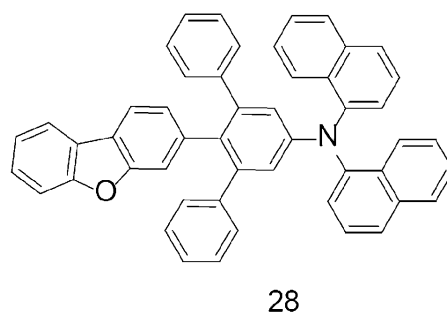
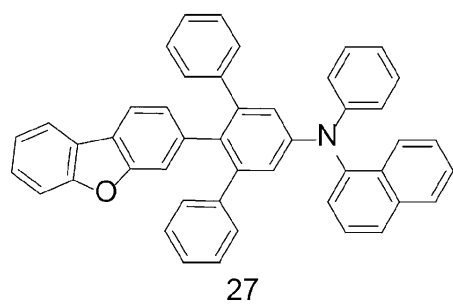
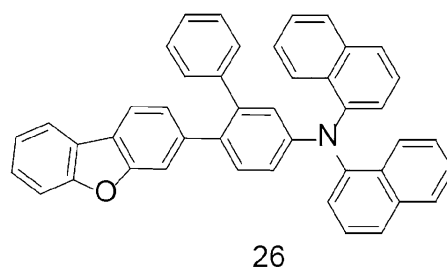
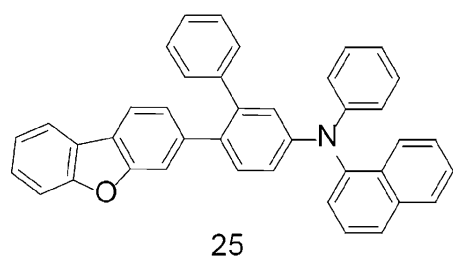
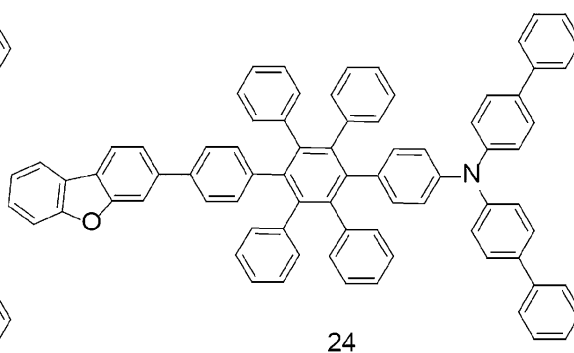
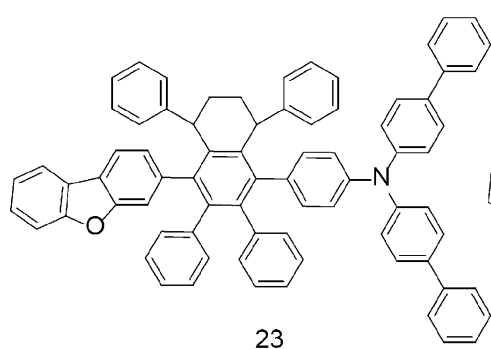
22

10

20

30

40



請求項 1 乃至 6 の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。

【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、発光層と陽極との間の層に用いた場合に、発光効率の高い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。

10

【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。

20

【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、カルバゾールやアミンを含む化合物が知られており、これらを組み合わせてジベンゾフランとアミンを有する化合物も知られている。例えば、特許文献1にはフルオレンとジベンゾフランを含むアミン化合物が記載されており、特許文献2にはターフェニル基とジベンゾフランを有するアミン化合物が記載されている。しかし、特許文献1及び2のようなターフェニル基またはフルオレン環構造を含む化合物は、蒸着温度の上昇による材料の熱分解を生じるため製造上望ましくない。また、これらの化合物は電子輸送性が高く、電子ブロック層に適用した場合、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が十分には改善されない。

30

【0005】

特許文献3にはジベンゾフランを有し、アミン部が2つ以上結合したポリアミン化合物が記載されている。また、特許文献4にはカルバゾールとジベンゾフランを有するアミン化合物が記載されている。特許文献5にはジベンゾフラン誘導体が記載されており、特許文献6にはジベンゾフランとアミンを置換基として有するアントラセン誘導体が記載されている。また、特許文献7にはジベンゾフラン上に直結したアミノ基を有する化合物が記載されており、特許文献8にはアミンを含む置換基を2位の位置に結合したジベンゾフランが記載されている。特許文献9には3-ジベンゾフラン基-フェニル基-アミンの順に連結した構造が記載されている。また、特許文献10にはフェニル基が重水素化されたアミン誘導体が記載されており、特許文献11にはジフェニル、又はトリフェニル化されたフェニル基とジベンゾフランを含むモノアミン材料が記載されている。さらに、特許文献12

40

50

には3位で結合したジベンゾフランを複数含むモノアミン材料、ならびに3位以外で結合したジベンゾフランを1つ含むモノアミン材料を、複数の発光層を有する有機EL素子の1つの発光層のホストに用いることが記載されている。特許文献13にはカルバゾールとジベンゾフランの3位に結合したモノアミン材料が記載されている。また、特許文献14にはジベンゾフランを含むアミン材料と特定のデバイス構造との組み合わせが記載されている。

【0006】

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効率を有しているとは言い難く、現在では一層、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2011/021520号

【特許文献2】国際公開第2009/145016号

【特許文献3】国際公開第2011/102112号

【特許文献4】国際公開第2010/061824号

【特許文献5】国際公開第2006/128800号

【特許文献6】特開2006-151844号公報

【特許文献7】特開2008-021687号公報

20

【特許文献8】国際公開第2013/036044号

【特許文献9】特開2012-186021号公報

【特許文献10】韓国特許出願公開第2012-0111670号明細書

【特許文献11】国際公開第2011/059099号

【特許文献12】米国特許出願公開第2012/0119197号明細書

【特許文献13】欧州特許出願公開第2484665号明細書

【特許文献14】国際公開第2010/114017号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

30

本発明は、上述の問題を解決するものであって、発光効率が高い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。

【0009】

特に、本発明は、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発光効率が高い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。

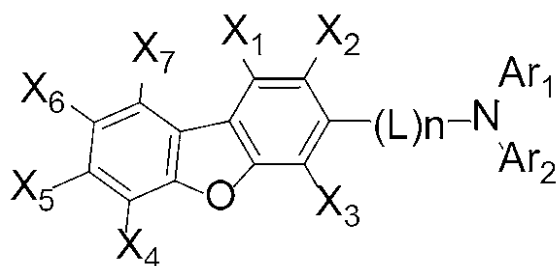
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一実施形態によると、下記一般式(1)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

40

【化 1】

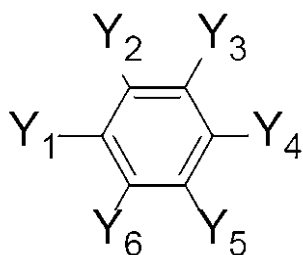


(1)

10

式(1)中、 $X_1 \sim X_7$ はそれぞれ独立に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、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アリール基であり、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上12以下のアリール基であり、 L は置換若しくは無置換のアリーレン基であり、且つ、 n は1以上3以下の整数であり、前記 L のうち少なくとも一つは下記一般式(2)に示すフェニレン基であり、

【化 2】



(2)

20

30

式(2)中、 $Y_1 \sim Y_6$ はそれぞれ独立に、単結合、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上15以下のアルキル基、炭素数2以上15以下のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基であり、 $Y_1 \sim Y_6$ のうち二つは隣接する基との単結合であり、少なくとも一つの前記フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ の少なくとも一つがアリール基である。

【0011】

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、高い正孔耐性と電子耐性を有するジベンゾフラニル基の3位の位置に、少なくとも一つのアリール基で置換された少なくとも一つの前記フェニレン基を含む連結基を介して結合したアミン化合物である。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、連結基の置換基の立体的効果により、ベンゼン環同士の間のねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となるため、従来多く報告されている2位の位置に結合したアミン化合物よりも、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である。

40

【0012】

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、前記フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ のうち、 Y_1 と Y_4 とが隣接基との単結合であってもよい。

【0013】

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、フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ のうち、 Y_1 と Y_4 とが隣接基との単結合を形成することにより、フェニレン基の置換基の立体的効果によるベンゼン環同士の間のねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となる。

50

【 0 0 1 4 】

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、前記フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ に置換される1以上のアリール基の環形成炭素数の和が10以上であってもよい。

【 0 0 1 5 】

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、フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ が、環形成炭素数が10以上のアリール基又は2つ以上のアリール基で置換されることにより、フェニレン基の置換基の立体的効果によるベンゼン環同士の間のねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となる。

【 0 0 1 6 】

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 Ar_1 及び Ar_2 がフェニル基、10
ビフェニル基及びナフチル基からなる群から選択されてもよい。

【 0 0 1 7 】

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 の環形成原子数を制限することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の層を蒸着により形成する場合にも熱分解を抑制することができる。

【 0 0 1 8 】

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 n が1であってもよい。

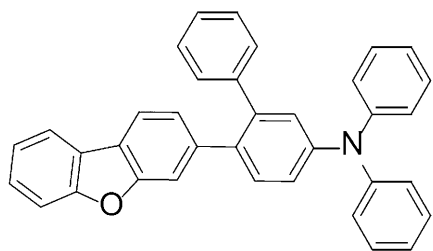
【 0 0 1 9 】

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、ジベンゾフラニル基の3位の位置に、少なくとも1つのアリール基で置換された1つのフェニレン基を含む連結基を介して結合したアミン化合物であることにより、フェニレン基の置換基の立体的効果によるベンゼン環同士の間のねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となる。 20

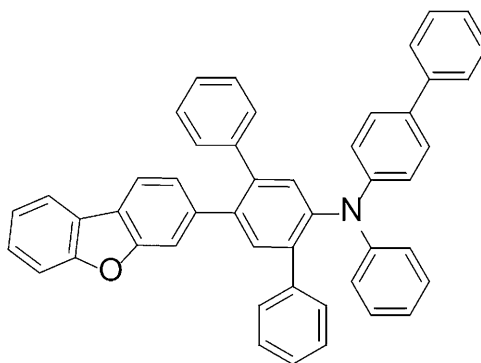
【 0 0 2 0 】

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、下記構造式1乃至32の何れかで表されてもよい。

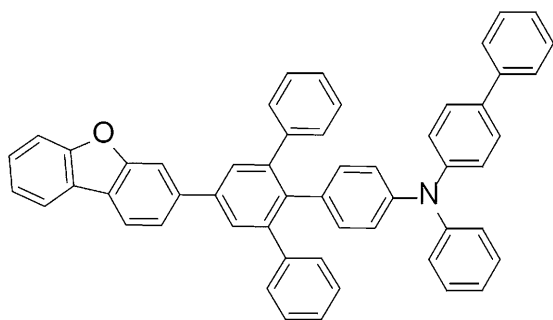
【化 3】



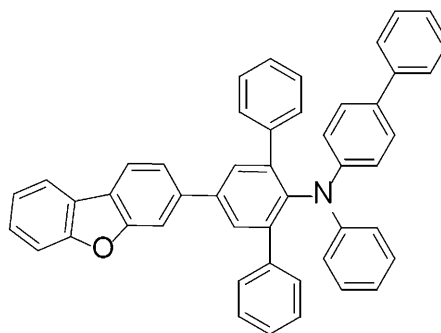
1



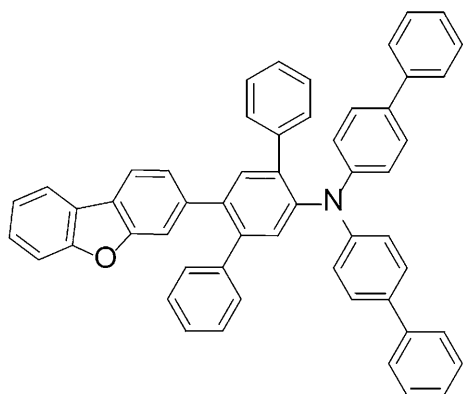
2



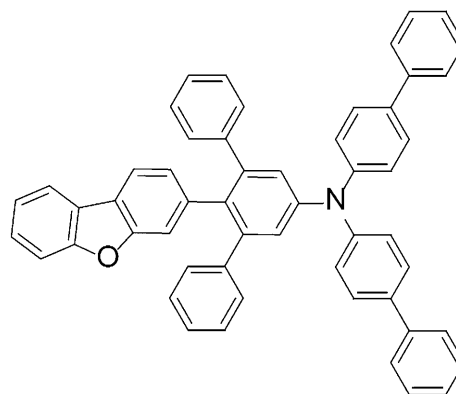
3



4



5

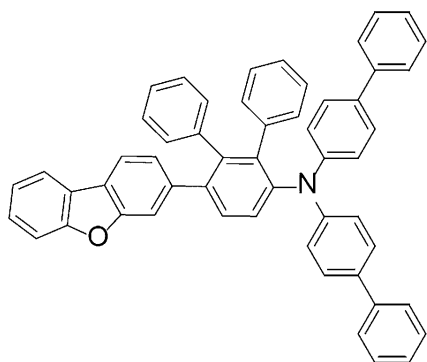


6

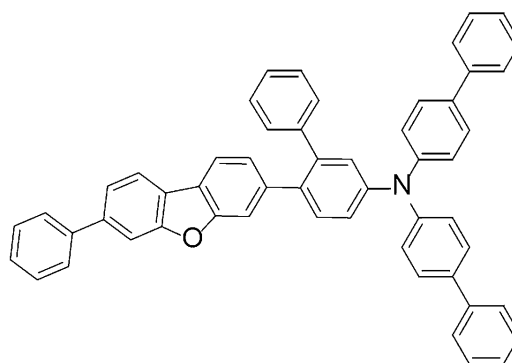
10

20

30

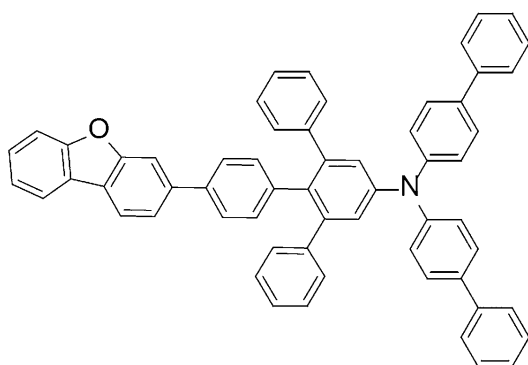


7

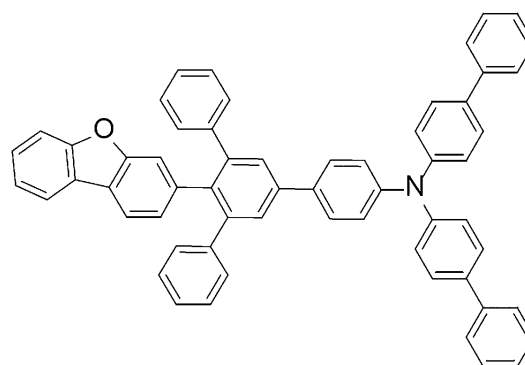


8

10

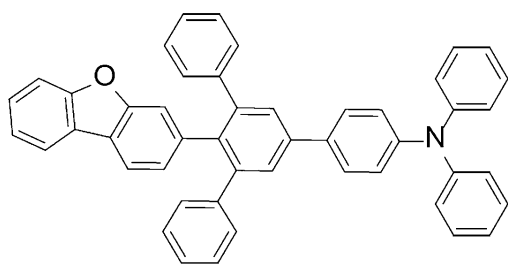


9

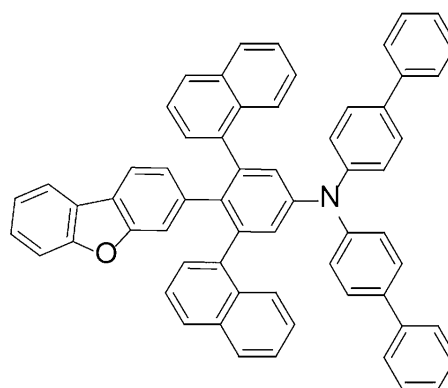


10

20

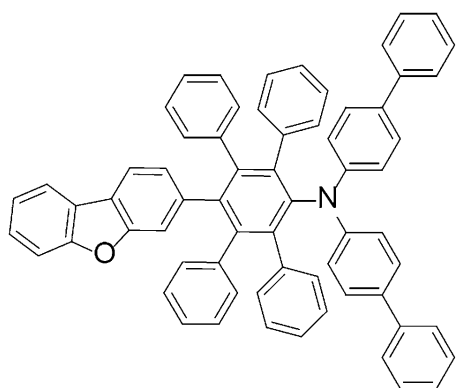


11

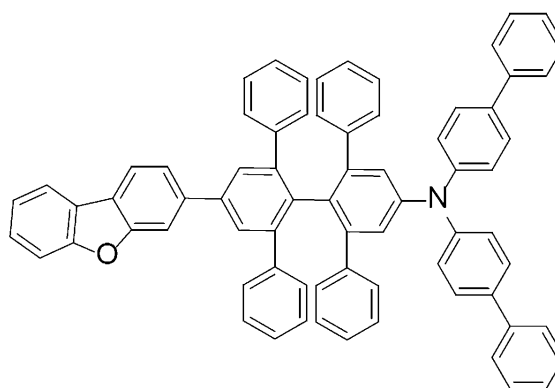


12

30

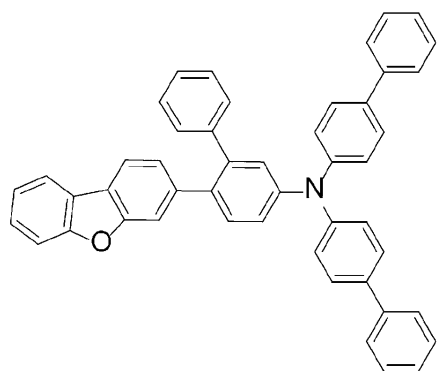


13

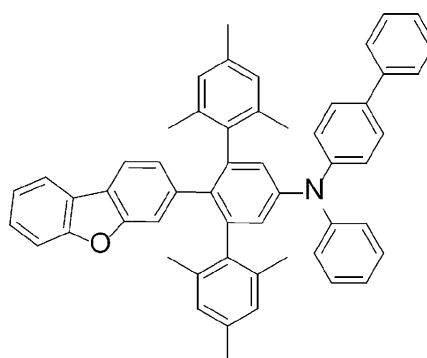


14

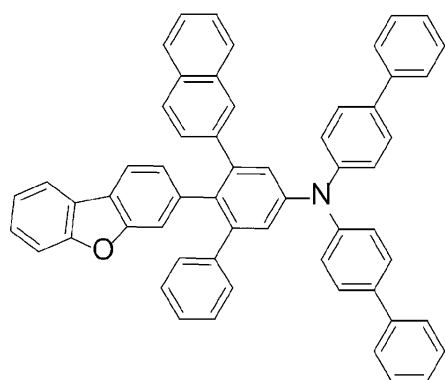
40



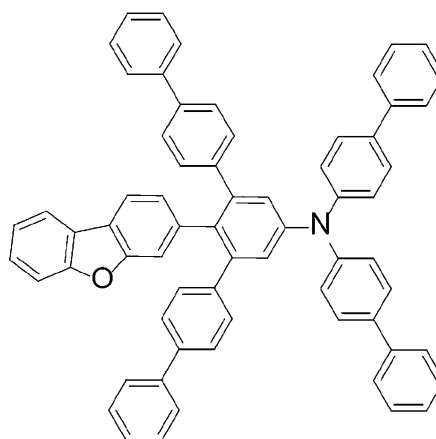
15



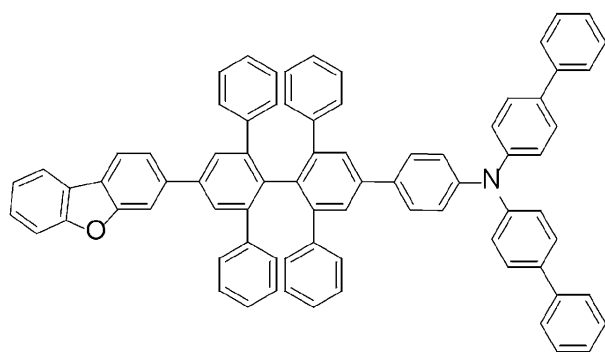
16



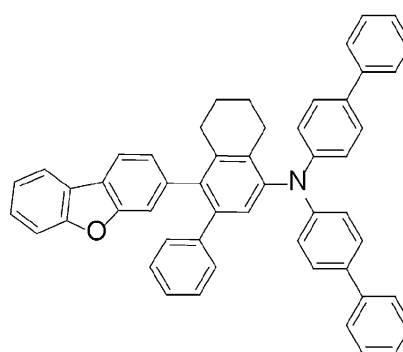
17



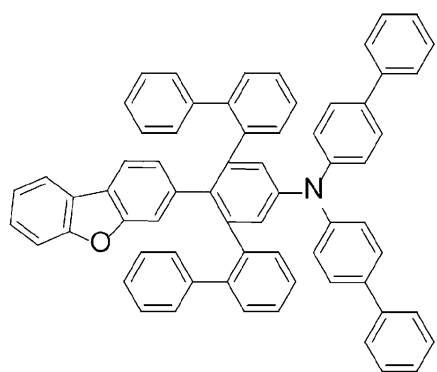
18



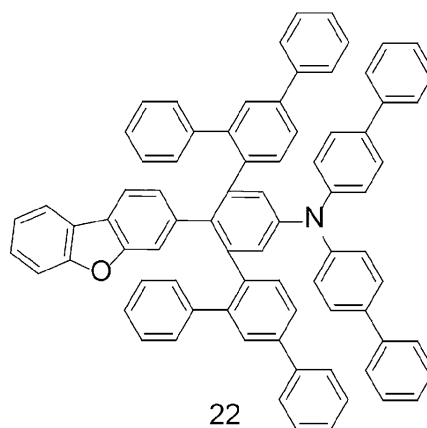
19



20



21



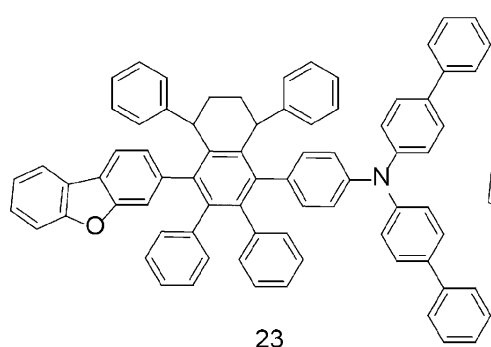
22

10

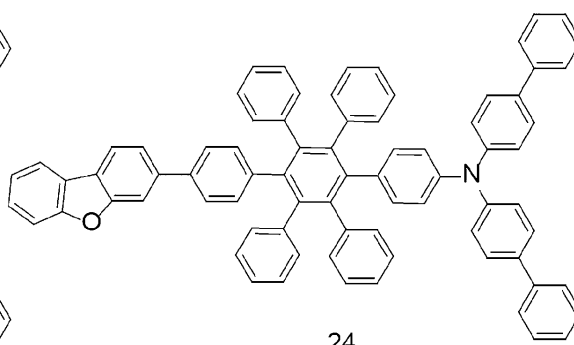
20

30

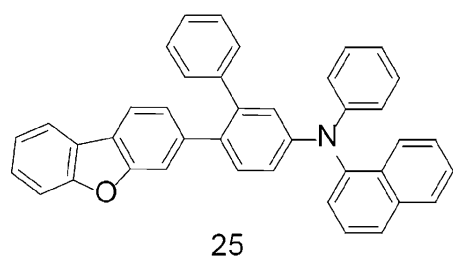
40



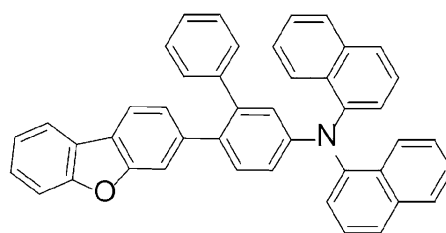
23



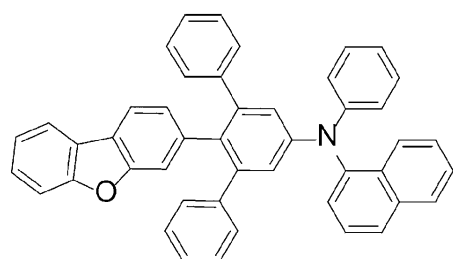
24



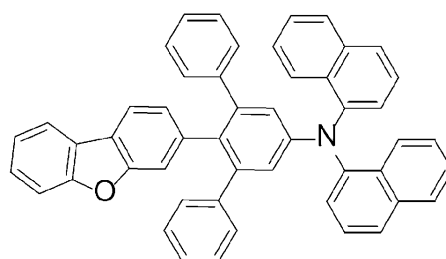
25



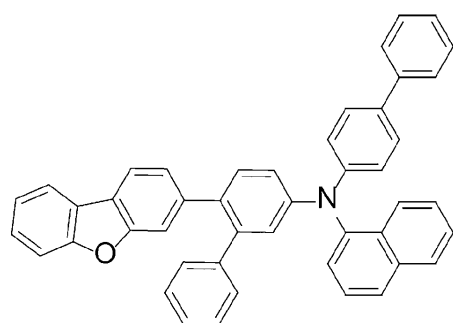
26



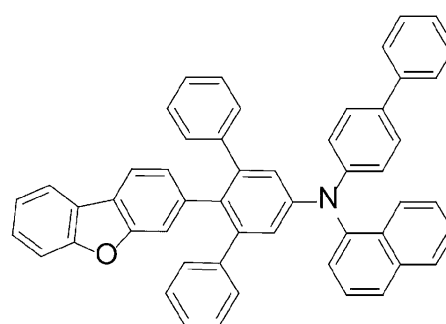
27



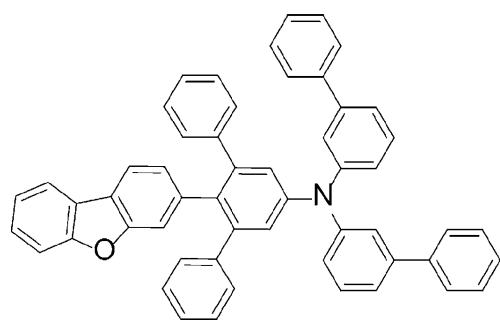
28



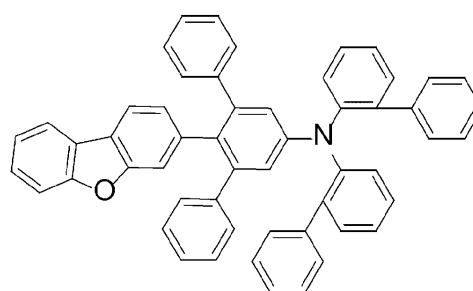
29



30



31



32

10

20

30

40

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、高い正孔耐性と電子耐性を有するジベンゾフラニル基の3位の位置に、少なくとも1つのアリール基で置換された少なくとも1つのフェニレン基を含む連結基を介して結合したアミン化合物であるため、連結基の置換基の立体的効果により、ベンゼン環同士の間ねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となるため、従来多く報告されている2位の位置に結合したアミン化合物よりも、発光効率を高めることができる。

【0022】

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。

10

【0023】

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、高い正孔耐性と電子耐性を有するジベンゾフラニル基の3位の位置に、少なくとも1つのアリール基で置換された少なくとも1つのフェニレン基を含む連結基を介して結合したアミン化合物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、連結基の置換基の立体的効果によるベンゼン環同士の間ねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となるため、従来に比して発光効率を高めることができる。

【発明の効果】

【0024】

本発明によると、発光効率が高い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、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た場合に、発光高効率が高い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。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

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

【発明を実施するための形態】

【0026】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、従来はジベンゾフラニル基の2位の位置に連結基を介して結合していたアミン化合物を、3位の位置に結合するとともに、少なくとも1つのアリール基で置換された少なくとも1つのフェニレン基を含む連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を達成することができることを見出した。

30

【0027】

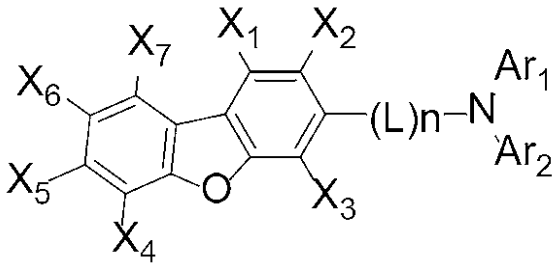
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

40

【0028】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(1)で示されるジベンゾフラニル基の3位の位置に、少なくとも1つのアリール基で置換された少なくとも1つのフェニレン基を含む連結基を介して結合したアミン化合物を含む。

【化 4】



(1)

10

【 0 0 2 9 】

式 (1) 中、 $X_1 \sim X_7$ はそれぞれ独立に水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、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アリール基である。ハロゲン原子としては、フッ素原子が特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

$X_1 \sim X_7$ として用いる炭素数 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、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1,2-ジブromoエチル基、1,3-ジブromoイソプロピル基、2,3-ジブromo-*t*-ブチル基、1,2,3-トリブromo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、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、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-トリアミノプロピル基、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、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

$X_1 \sim X_7$ として用いる置換若しくは無置換のアリール基としては、環形成炭素数 6 以上 18 以下のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、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、トルイル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、フルオロビフェニル基、ニトロビフェニル基、シアノビフェニル基、シアノナフチル基、ニトロナフチル基、フルオロナフチル基、フェナントリル基、ターフェニル基、フルオロターフェニル基などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

50

【 0 0 3 2 】

式 (1) 中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 12 以下のアリール基である。 Ar_1 及び Ar_2 の好ましい置換基としては、フルオロ基、クロロ基、炭素数が 12 以下のアルキル基、炭素数が 12 以下のフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アセチル基、アリールエーテル基、アリールスルフィド基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

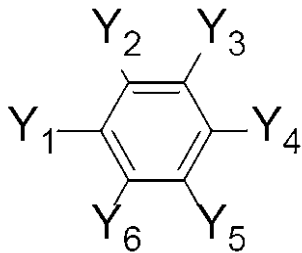
【 0 0 3 3 】

Ar_1 及び Ar_2 として用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 12 以下のアリール基としては、フェニル基、ピフェニリル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、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、トルイル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、フルオロピフェニリル基、ニトロピフェニリル基、シアノピフェニル基、シアノナフチル基、ニトロナフチル基、フルオロナフチル基などが挙げられるが特にこれに限定されるものではない。上記の中でフェニル基、又はピフェニリル基、ナフチル基、フルオロフェニル基が特に好ましく、フェニル基、ピフェニリル基、ナフチル基がさらに好ましい。 Ar_1 及び Ar_2 の環形成原子数を制限することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の層を蒸着により形成する場合にも熱分解を抑制することができる。

【 0 0 3 4 】

式 (1) 中、 L は置換若しくは無置換のアリーレン基であり、且つ、 n は 1 以上 3 以下の整数である。また、 n が 2 以上の場合、 L は同一のアリーレン基であってもよく、異なるアリーレン基であってもよい。 L のうち少なくとも一つは、下記一般式 (2) で表されるフェニレン基である。

【 化 5 】



(2)

【 0 0 3 5 】

式 (2) 中、 $Y_1 \sim Y_6$ はそれぞれ独立に、単結合、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基、炭素数 2 以上 15 以下のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基である。ここで、 $Y_1 \sim Y_6$ のうちの二つは隣接する基との単結合であり、少なくとも一つのフェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ の少なくとも一つがアリール基である。

【 0 0 3 6 】

一実施形態において、フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ のうち、 Y_1 と Y_4 とが隣接基との単結合であることが好ましい。フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ のうち、 Y_1 と Y_4 とが隣接基との単結合を形成し、 Y_2 、 Y_3 、 Y_5 、 Y_6 の少なくとも一つがアリール基で置換されることにより、フェニレン基の置換アリール基と隣接基の立体的効果により、フェニレン基と隣接基のベンゼン環同士の間ねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となる。

【 0 0 3 7 】

$Y_1 \sim Y_6$ として用いる炭素数 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、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソブチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、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、特にこれに限定されるものではない。

10

20

【0038】

また、 $Y_1 \sim Y_6$ として用いる炭素数2以上15以下のアルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、スチリル基等が挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

【0039】

また、 $Y_1 \sim Y_6$ として用いる置換若しくは無置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、2, 3 - ジフェニルフェニル基、2, 4 - ジフェニルフェニル基、2, 5 - ジフェニルフェニル基、3, 5 - ジフェニルフェニル基、3, 4, 5 - トリフェニルフェニル基、2, 4, 6 - トリフェニルフェニル基、トルイル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリトリメチルフェニル基、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフチル基、フルオレニル基、9, 9 - ジメチルフルオレニル基、9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、等が挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

30

【0040】

ここで、フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ に置換される1以上のアリール基の環形成炭素数の和が10以上であることが好ましく、12以上36以下であることがより好ましい。本明細書において、「1以上のアリール基の環形成炭素数の和」とは、フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ を1つ以上4つ以下のアリール基で置換することが可能であるため、置換したアリール基の環形成炭素数の和を示す。フェニレン基の $Y_1 \sim Y_6$ が、環形成炭素数が10以上の大きなアリール基又は2つ以上のアリール基で置換されることにより、フェニレン基の置換基の立体的効果によるベンゼン環同士の間のねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となる。

40

【0041】

また、 $Y_1 \sim Y_6$ のうち隣接する二つが共に単結合、水素原子、ハロゲン原子の何れかで無い場合は、それらの置換基同士は結合して環を形成してもよい。

【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、高い正孔耐性と電子耐性を有

50

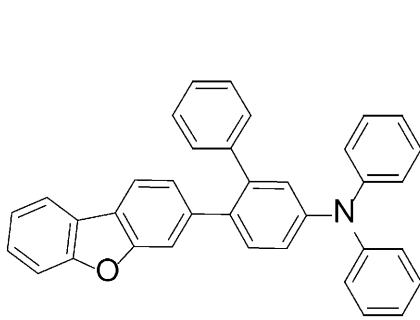
するジベンゾフラニル基の 3 位の位置に、少なくとも 1 つのアリール基で置換された少なくとも 1 つのフェニレン基を含む連結基を介して結合したアミン化合物である。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、連結基の置換基の立体的効果により、ベンゼン環同士の間のねじれ角が大きくなり、一重項励起エネルギーが高い分子となるため、従来多く報告されている 2 位の位置に結合したアミン化合物よりも、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である。

【 0 0 4 3 】

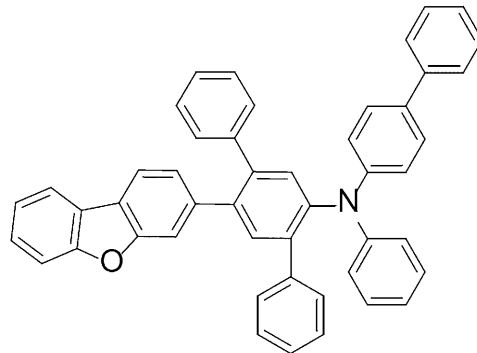
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【 化 6 】

10

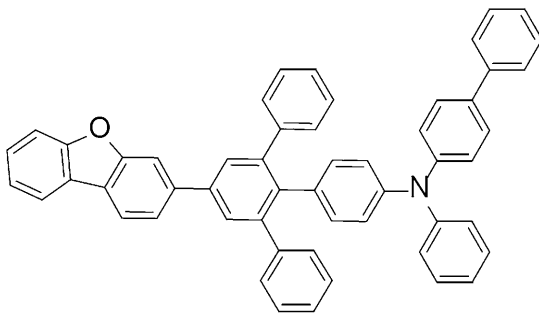


1

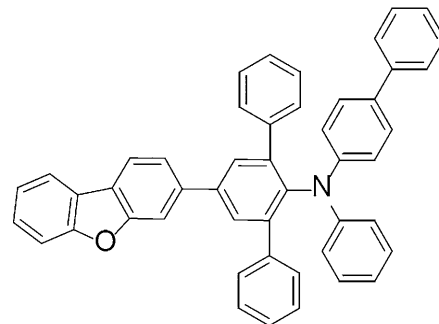


2

20

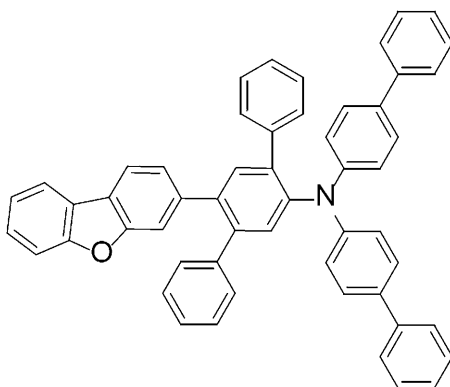


3

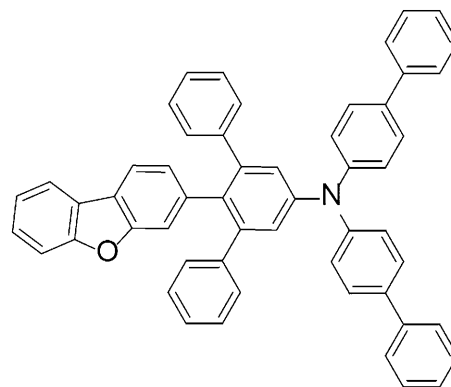


4

30



5



6

40

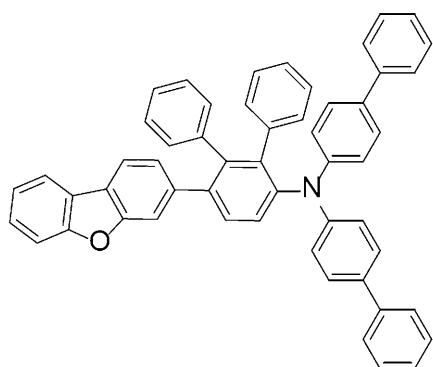
【 0 0 4 4 】

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は、一例として、以下の構造式に

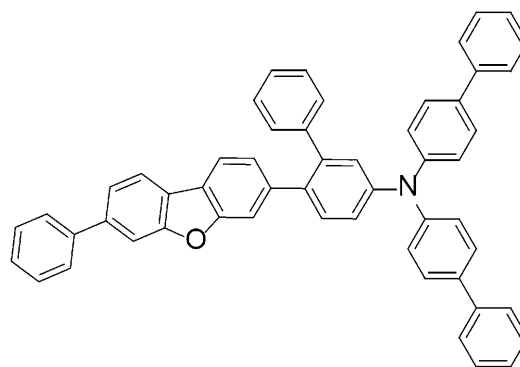
50

より示された物質である。

【化 7】

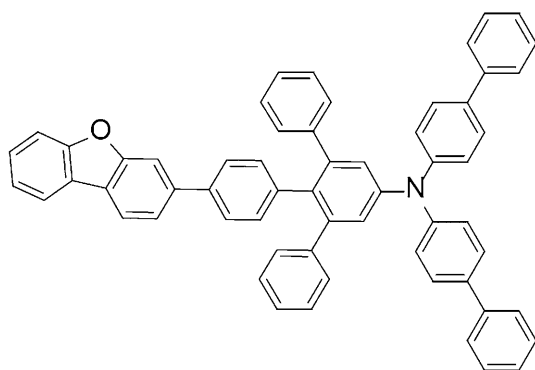


7

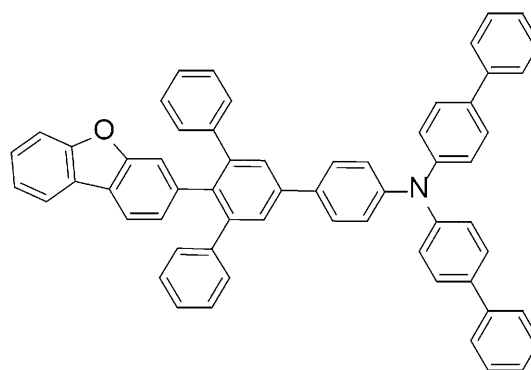


8

10

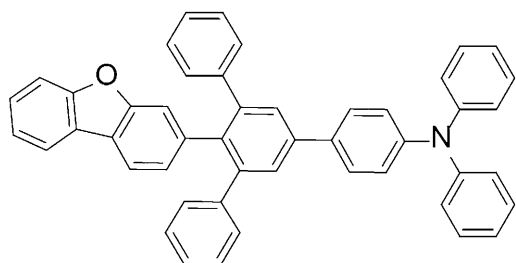


9

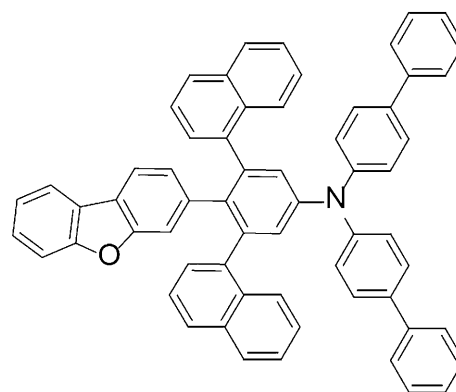


10

20



11



12

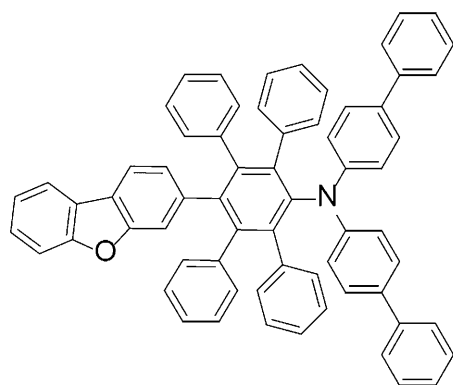
30

40

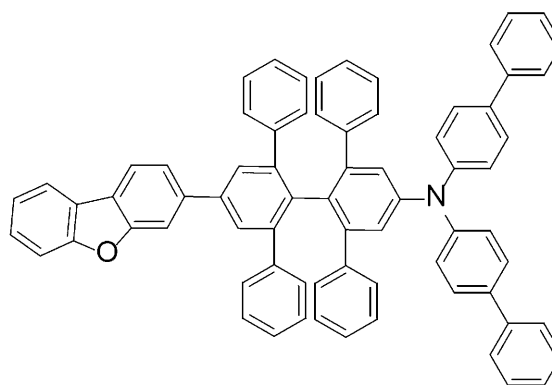
【 0 0 4 5 】

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。

【化 8】

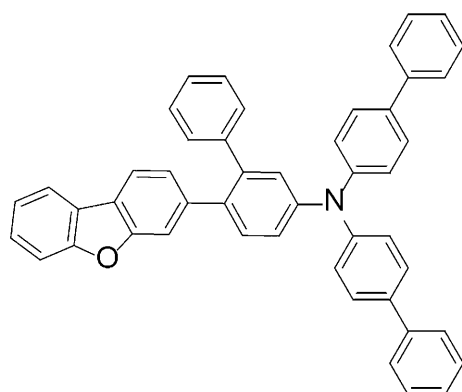


13

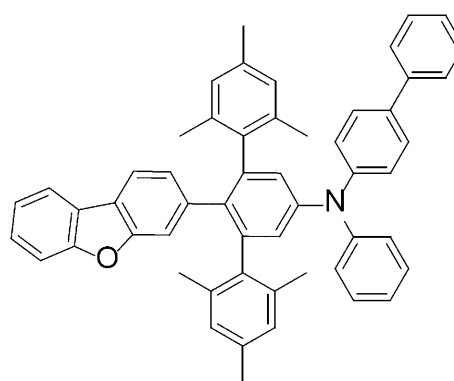


14

10

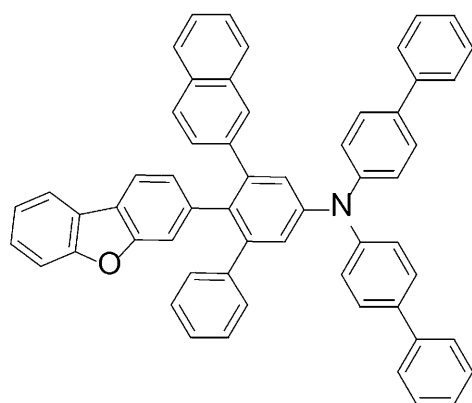


15

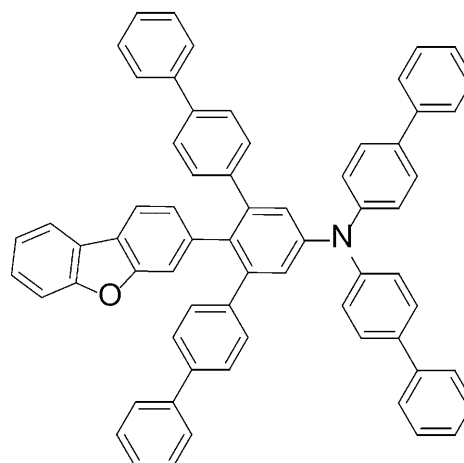


16

20



17



18

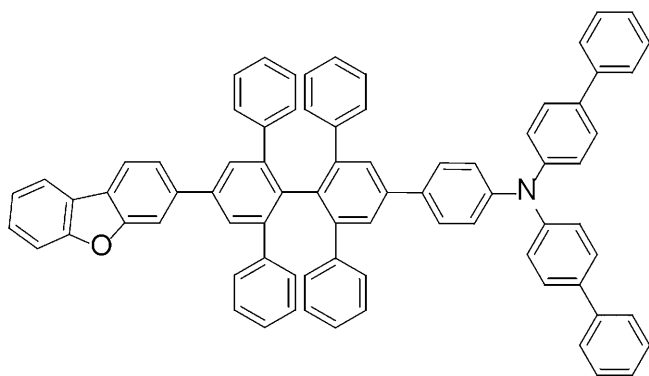
30

40

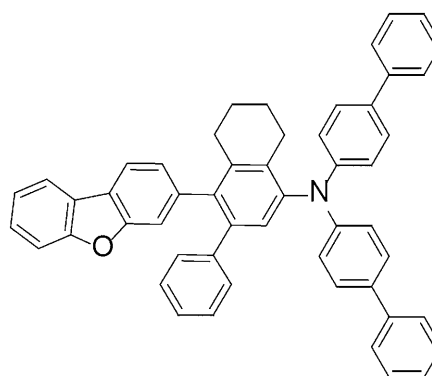
【 0 0 4 6 】

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。

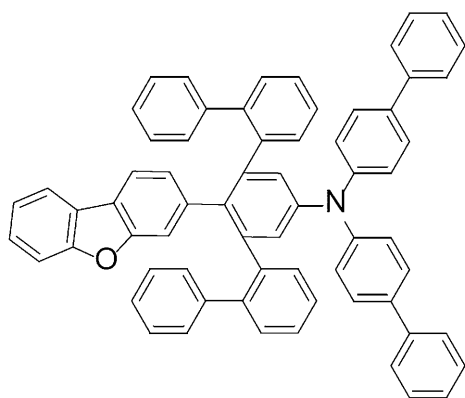
【化 9】



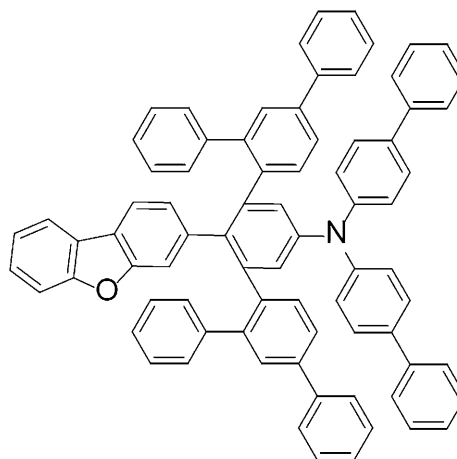
19



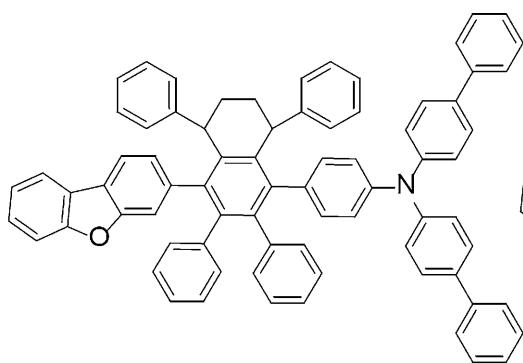
20



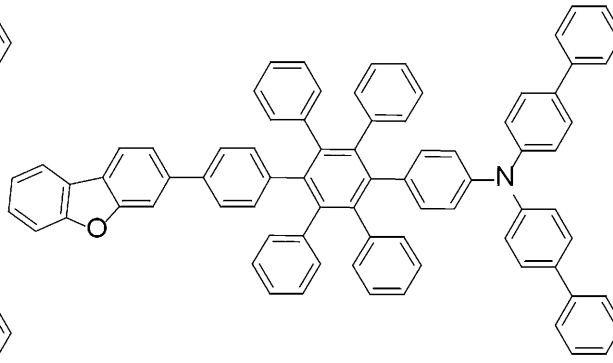
21



22



23



24

10

20

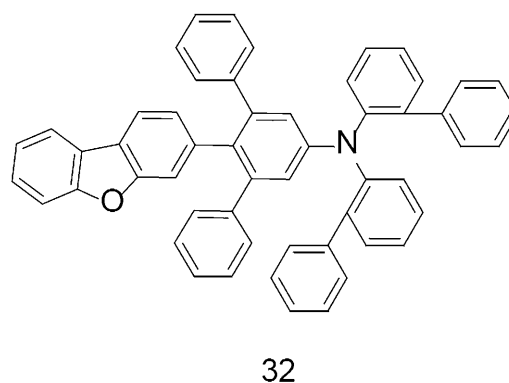
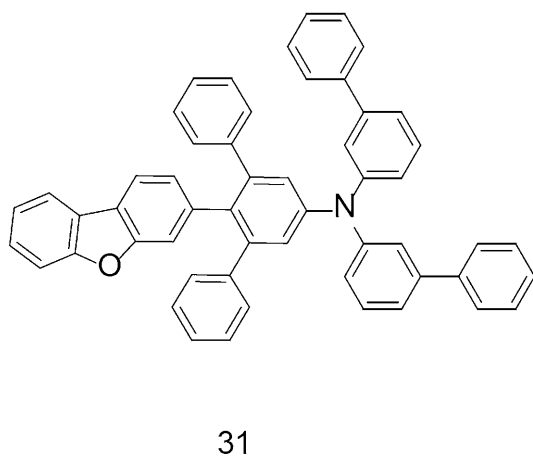
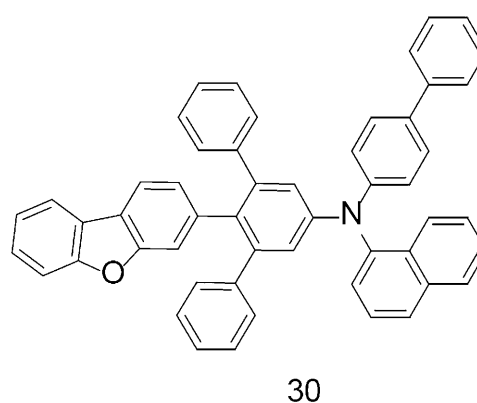
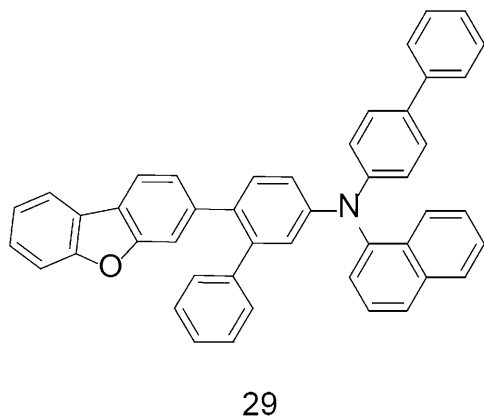
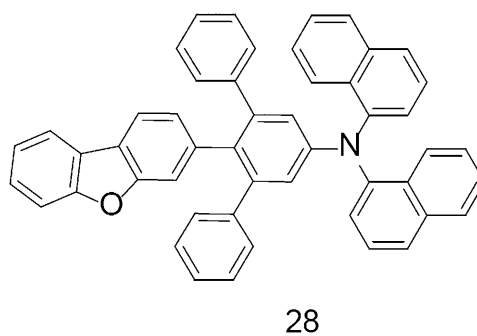
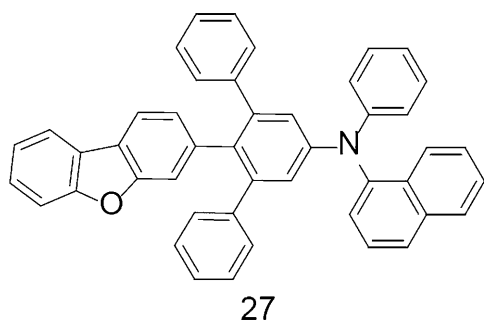
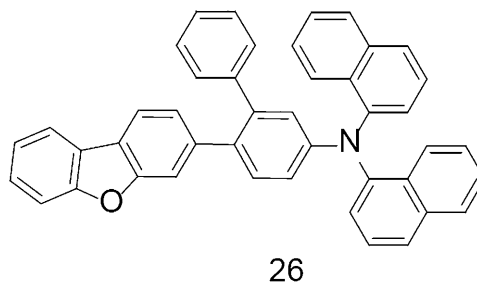
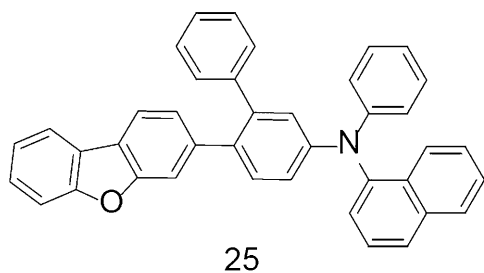
30

40

【 0 0 4 7 】

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】



【 0 0 4 8】

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何れか一層に用いることができる。こ

れにより、エネルギーギャップが大きくなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。

【 0 0 4 9 】

(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、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。

10

【 0 0 5 0 】

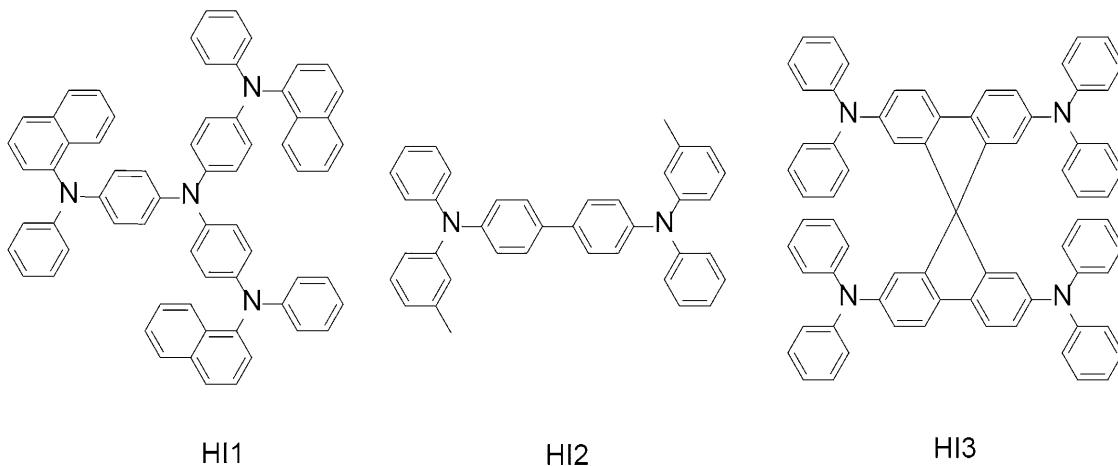
例えば、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送層 108 に用いる場合について説明する。基板 102 は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から成る半導体基板、樹脂等のフレキシブルな基板であってもよい。陽極 104 は、基板 102 上に配置され、酸化インジウムスズ (ITO) やインジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等を用いて形成することができる。

【 0 0 5 1 】

正孔注入層 106 は、陽極 104 上に配置され、例えば、下記式 HI 1 ~ HI 3 に示す化合物を含む。

20

【 化 1 1 】



30

【 0 0 5 2 】

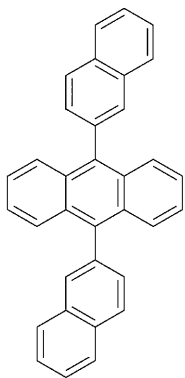
正孔輸送層 108 は、正孔注入層 106 上に配置され、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形成される。

【 0 0 5 3 】

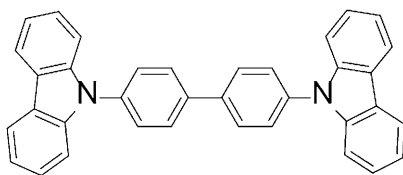
発光層 110 は、正孔輸送層 108 上に配置され、例えば、下記式 HO 1 ~ HO 4 に示すホスト材料を含み、発光材料をドーブして形成することができる。

40

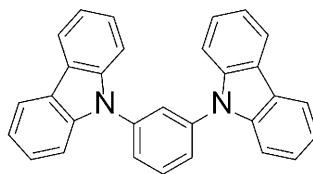
【化 1 2】



HO1

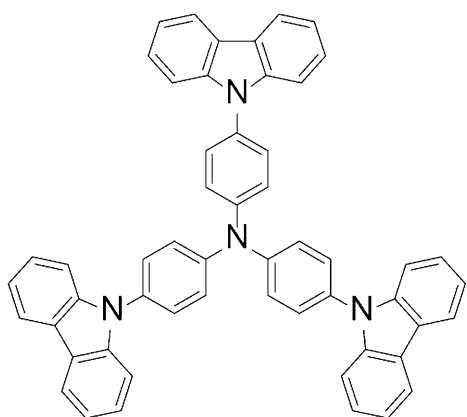


HO2



HO3

10



HO4

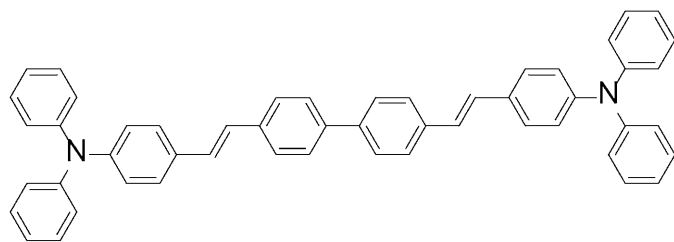
20

30

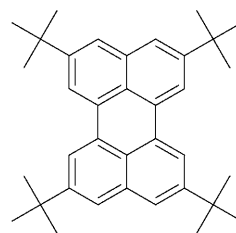
【 0 0 5 4】

発光層 1 1 0 にドーブする発光材料としては、例えば、下記式 D P 1 ~ D P 5 に示す化合物を用いることができる。なお、発光材料は、例えば、ホスト材料に対して 0 . 1 % ~ 5 0 % の割合でドーブする。

【化 1 3】

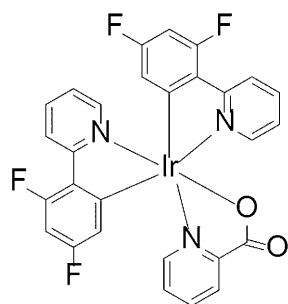


DP1

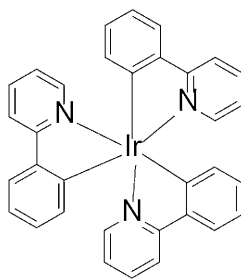


DP2

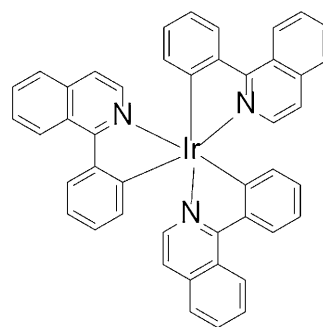
10



DP3



DP4



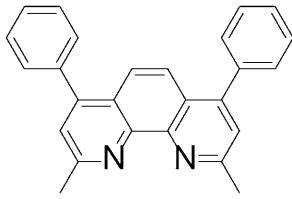
DP5

20

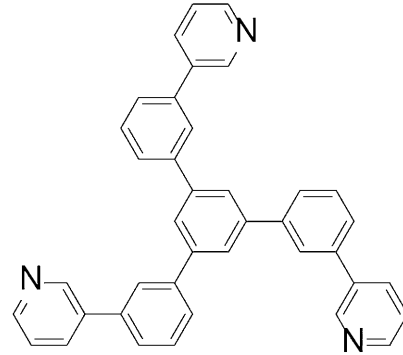
【 0 0 5 5】

電子輸送層 1 1 2 は、発光層 1 1 0 上に配置され、例えば、下記式 E T 1 ~ E T 4 に示す化合物を含む。

【化 1 4】

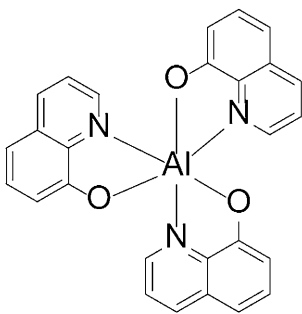


ET1

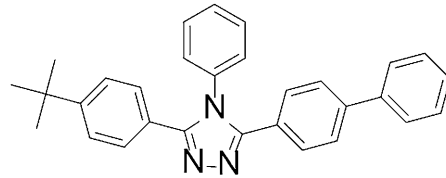


ET2

10



ET3



ET4

20

【 0 0 5 6】

電子注入層 1 1 4 は、電子輸送層 1 1 2 上に配置され、例えば、フッ化リチウム (LiF)、リチウム 8-キノリナート等を含む材料により形成される。陰極 1 1 6 は、電子注入層 1 1 4 上に配置され、Al、Ag、Ca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。

30

【 0 0 5 7】

本実施形態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を用いることにより、高発光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。

40

【 0 0 5 8】

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 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を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、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。

【実施例】

【 0 0 5 9】

(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、以下のように合成することができる。

50

【 0 0 6 0 】

(化合物 15 の合成)

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに、6-bromo-[1,1'-biphenyl]-3-amine を 3.0 g と 4-ヨードビフェニルを 31.4 g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)を 0.88 g、ナトリウム-t-ブトキシドを 3.49 g、乾燥トルエンを 70 mL、トリ(t-ブチル)ホスフィン 2 M トルエン溶液を 1.27 mL 加えた後、室温で 12 時間撹拌した。反応混合物に水を加えてジクロロメタンで抽出した有機層を蒸発乾固し、得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の中間体を 3.0 g (収率 50%) 得た。

【 0 0 6 1 】

アルゴン雰囲気下、200 mL の三口フラスコに、ジベンゾフラン-3-ボロン酸を 1.10 g、中間体を 2.87 g、トルエンを 40 mL、炭酸カリウムを 1.43 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニパラジウム(0)を 0.6 g、エタノールを 3 mL、水を 7 mL の順に加え、90 で 8 時間加熱還流した。反応混合物に水を加えてジクロロメタンで抽出した有機層を蒸発乾固し、得られた固体をフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物 15 を 2.0 g (収率 60%) 得た。

【 0 0 6 2 】

(化合物 15 の同定)

FAB-MS 測定により測定された化合物 15 の分子量は、639.8 であった。

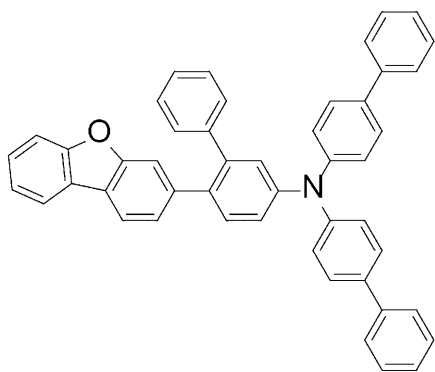
【 0 0 6 3 】

上述した化合物 15、11、17、6、30 及び 31 を正孔輸送材料として用いて、上述した製造方法により、実施例 1 ~ 6 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、下記に示す比較例化合物 1 及び 2 を正孔輸送材料として用いて、比較例 1 及び 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。

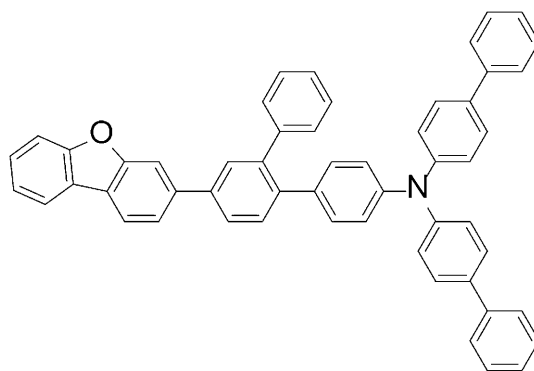
10

20

【化 1 5】

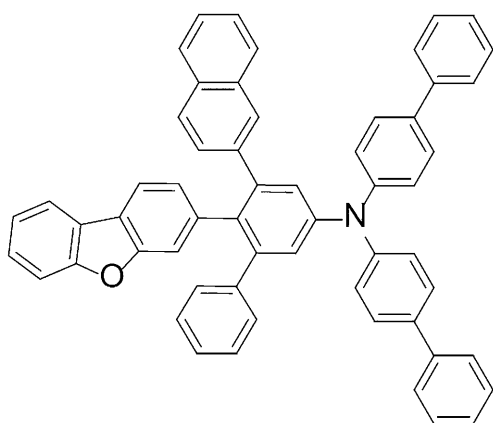


15

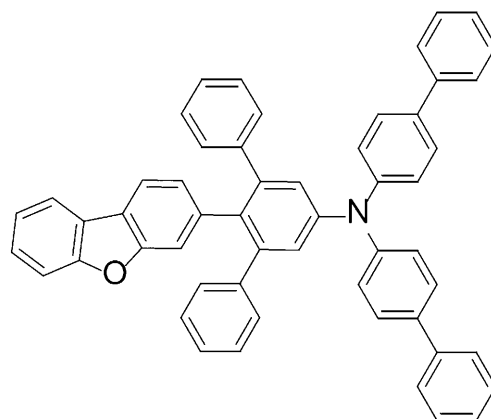


11

10

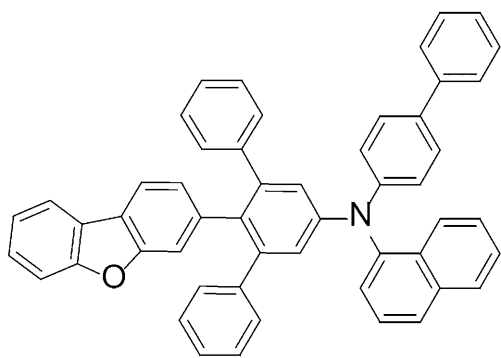


17

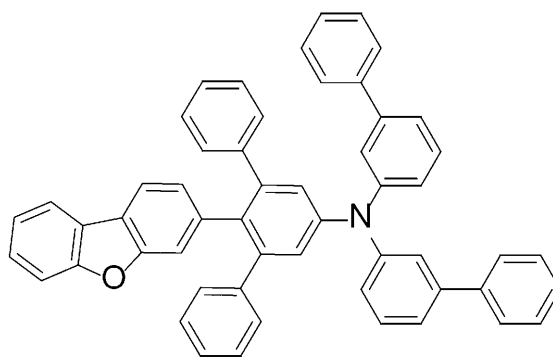


6

20



30

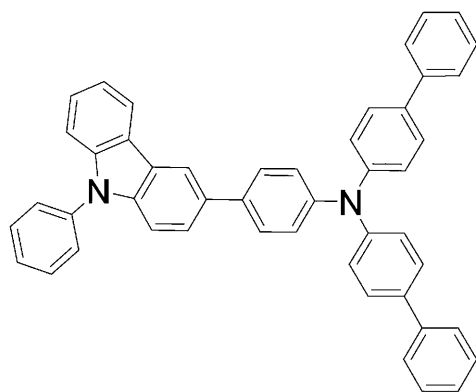


31

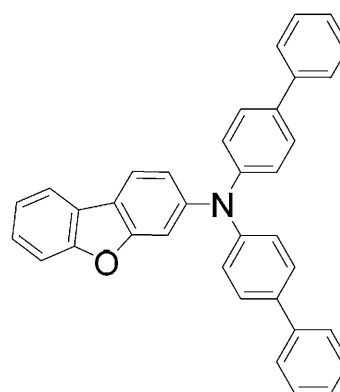
30

40

【化 1 6】



比較例化合物1



比較例化合物2

10

【0064】

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 2-TNATA (HI1) で正孔注入層 106 を形成し、実施例及び比較例の化合物を用いて 30 nm の膜厚の正孔輸送層 108 を形成し、ADN (HO1) に TBP (DP2) 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 (ET3) 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。

20

【0065】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧及び発光効率を評価した。なお、電流密度を 10 mA/cm^2 として評価した。

【表 1】

素子作成例	正孔輸送層	電流密度	電圧	発光効率
		(mA/cm^2)	(V)	(cd/A)
実施例1	実施例化合物15	10	7.5	8.9
実施例2	実施例化合物11	10	8.1	8.2
実施例3	実施例化合物17	10	8.3	8.2
実施例4	実施例化合物6	10	8.3	9.0
実施例5	実施例化合物30	10	8.6	9.0
実施例6	実施例化合物31	10	8.8	9.1
比較例1	比較例化合物1	10	7.5	5.2
比較例2	比較例化合物2	10	8.1	6.3

30

40

【0066】

表 1 に示した結果から、本発明の実施例 1 ~ 6 では、比較例に比して、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が高くなることが明らかとなった。3 位で置換したジベンゾフラン骨格を有する材料は非常に高い正孔耐性と電子耐性を有し、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発行効率化を計ることが可能である。また、本実施例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に適用した場合は、発光層からの電子の流入を阻止することによって既存の比較例化合物を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子に比べて、発光効率を大きく向上させることが可能である。

【0067】

50

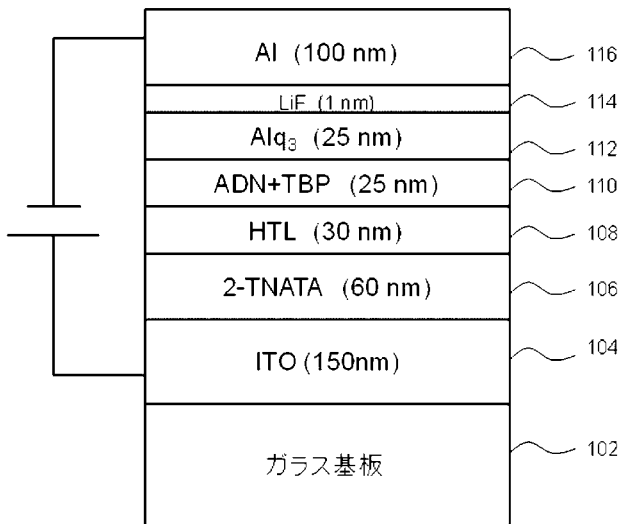
この効果は、アミンの窒素原子とジベンゾフラン部位が連結基を介して結合し、さらに、その連結基にフェニル基等の置換基を持つ場合に、特に顕著に発揮される。これは、連結基の置換基の立体的効果により、ベンゼン環同士の間ねじれ角を大きくすることで、高い一重項励起エネルギーの分子となることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高い発光効率が得られるものと推察される。

【符号の説明】

【 0 0 6 8 】

1 0 0 有機EL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

【 図 1 】



フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 DD50 DD53 DD59 DD68 DD71 DD78

4C037 SA10

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	JP2016100364A	公开(公告)日	2016-05-30
申请号	JP2014233980	申请日	2014-11-18
[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	渊脇純太 上野雅嗣 糸井裕亮		
发明人	渊脇 純太 上野 雅嗣 糸井 裕亮		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D307/91		
CPC分类号	H01L51/0061 C07D307/91 C09K11/06 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0073 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.A C07D307/91		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD50 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 4C037/SA10		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供具有高发光效率的有机EL器件材料和使用该材料的有机EL器件。用于有机EL器件的材料由式(1)表示。在式(1)中，X₁至X₇独立地为氢原子，氘原子，卤素原子，具有1至15个碳原子的烷基，取代或未取代的芳基和Ar₁和Ar₂是具有6至12个成环碳原子的独立取代或未取代的芳基，L为取代或未取代的亚芳基，n为1-3的整数 并且，L中的至少一个是由特定式表示的亚苯基。[选择图]无

