

(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2017-28217

(P2017-28217A)

(43) 公開日 平成29年2月2日 (2017. 2. 2)

(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 7 C 211/54 (2006.01)	C O 7 C 211/54	4 H O 0 6
	H O 5 B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)

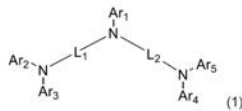
(21) 出願番号	特願2015-148426 (P2015-148426)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成27年7月28日 (2015. 7. 28)		三星ディスプレイ株式会社
			S a m s u n g D i s p l a y C o . , L t d .
			大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1
		(74) 代理人	110000408
			特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	淵脇 純太
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		(72) 発明者	糸井 裕亮
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		F ターム (参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC21
			DD71 DD78 FF18
			4H006 AA01 AA03 AB91 AB92

(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

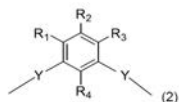
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い発光効の有機 E L 素子用材料及びそれを用いた有機 E L 素子の提供。

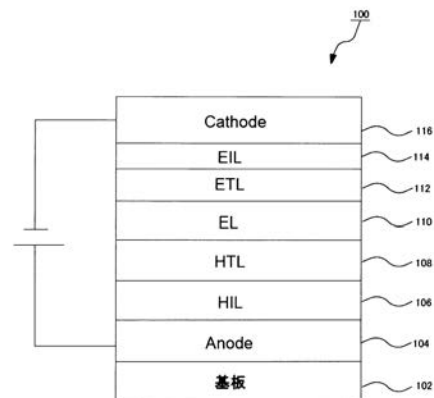
【解決手段】 下記 (1) で表される有機 E L 材料。



Ar₁~Ar₅は置換可能な環炭素数6~30のアリール基又は環炭素数4~30のヘテロアリール基を、L₁、L₂は連結基 (2) を表す。



Yは単結合又は置換可能な環炭素数6~30のアリーレン基を、R₁~R₄はH、D、ハロゲン、OH、CN、NO₂、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル又はアリール置換シリル基又はボリル基、置換可能なアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を表す。

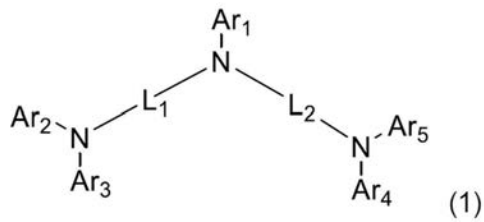


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式（１）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

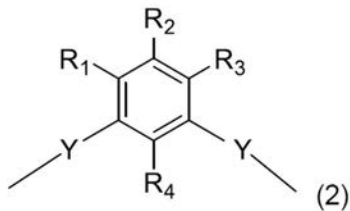
【化 1】



10

〔一般式（１）中、 $Ar_1 \sim Ar_5$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数６以上３０以下のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数４以上３０以下のヘテロアリール基であり、 L_1 、 L_2 は独立に以下の一般式（２）で表わされる連結基であり、

【化 2】



20

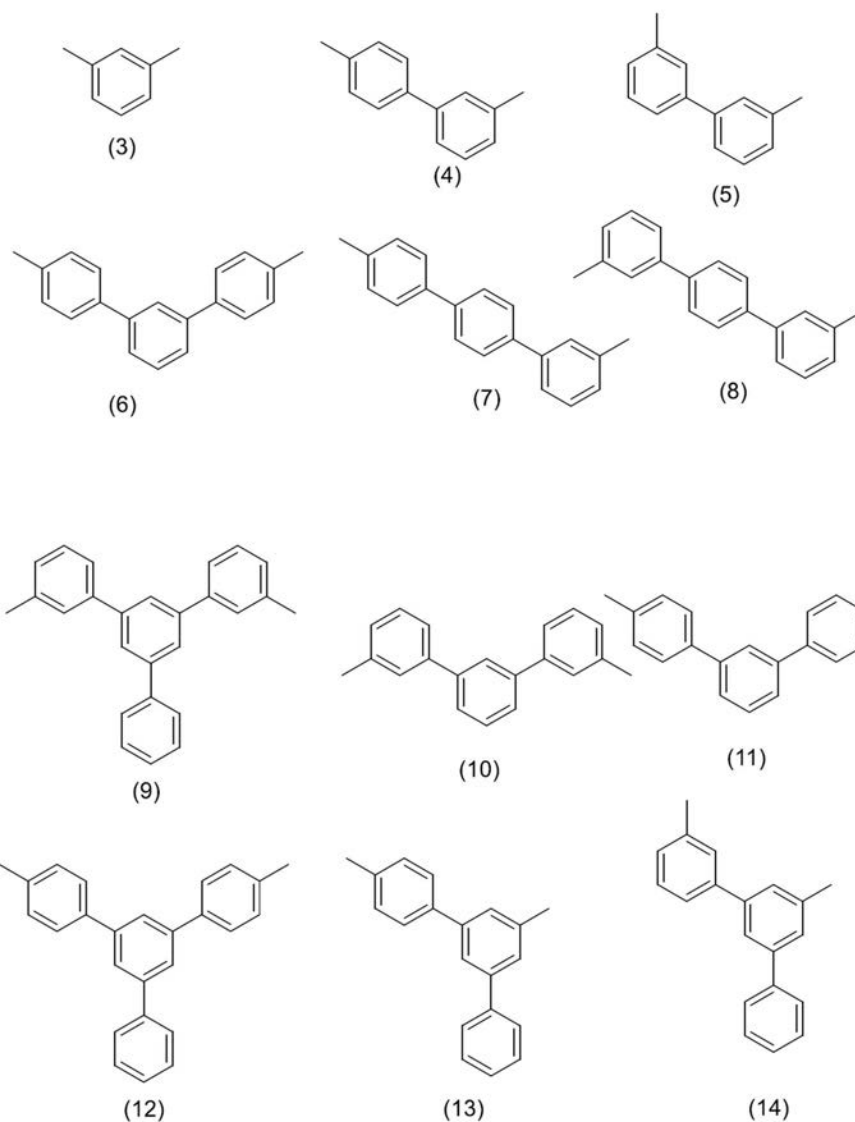
一般式（２）中、 Y は単結合又は置換若しくは無置換の環形成炭素数６以上３０以下のアリーレン基であり、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリール置換シリル基、アルキルもしくはアリール置換ボリル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。〕

【請求項 2】

前記前記 L_1 、 L_2 の少なくとも一方が以下の式（３）ないし（１４）で表わされるアリール基から選択される請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

30

【化 3】



10

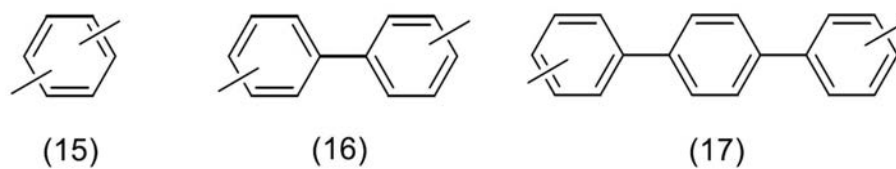
20

30

【請求項 3】

前記 L_1 、 L_2 のいずれか一方が以下の式(15)ないし(17)からなる群から選択される請求項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。

【化 4】

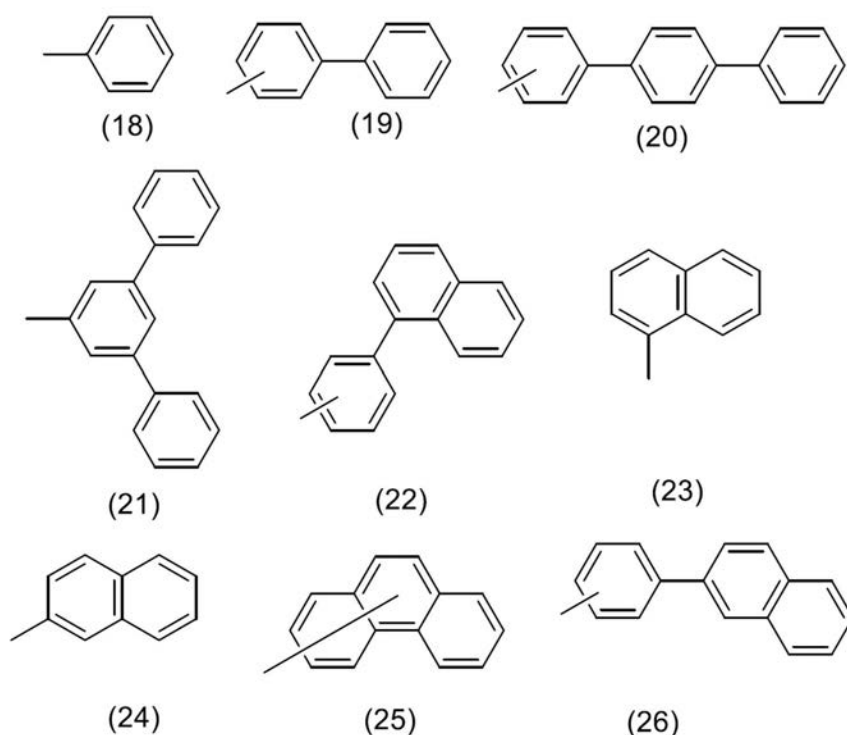


40

【請求項 4】

前記 Ar_1 ないし Ar_5 が以下の式(18)ないし(26)で表されるアリール基から選択される請求項1ないし3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 5】



10

20

【請求項 5】

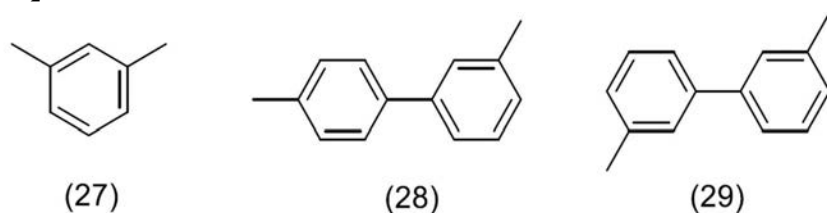
前記 R_1 ないし R_4 が水素原子、重水素原子、フェニル基、メチル基、フッ素原子、シアノ基のいずれかである請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 6】

前記 L_1 、 L_2 のいずれか一方が以下の式 (27) ないし (29) で表されるアリーレン基から選択される請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

30

【化 6】



【請求項 7】

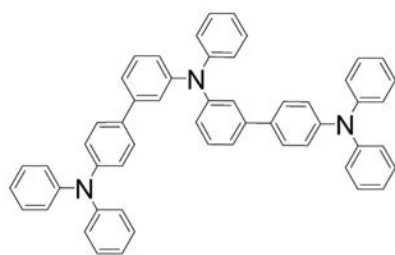
分子量が 500 以上 1000 以下である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

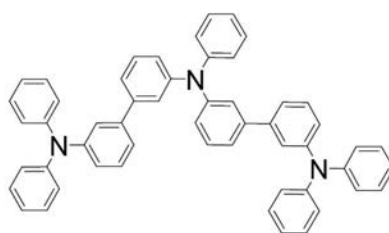
【請求項 8】

以下の式 (30) ~ (43) で表されるトリアミン誘導体である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 7】

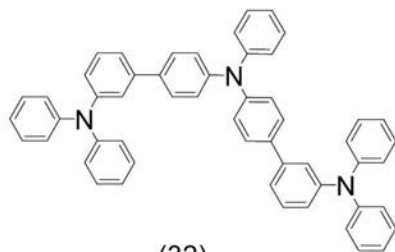


(30)

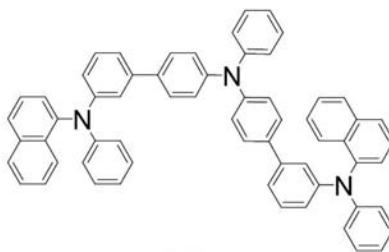


(31)

10

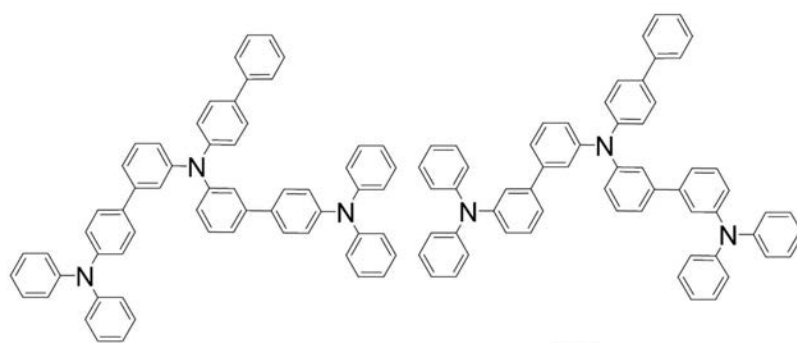


(32)

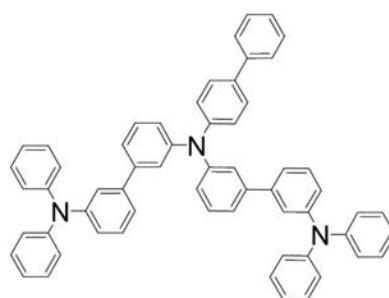


(33)

20



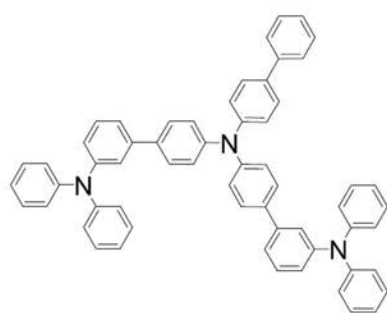
(34)



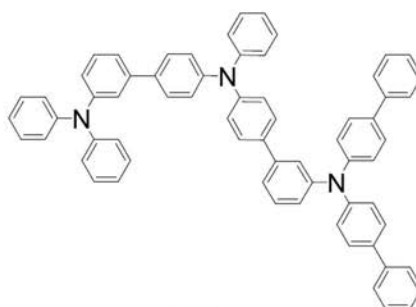
(35)

30

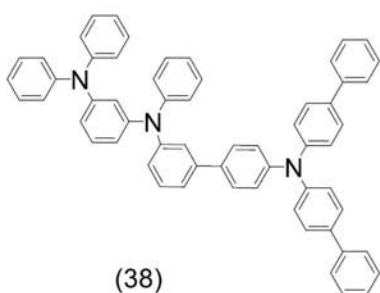
【化 8】



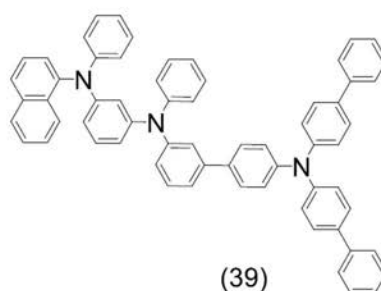
(36)



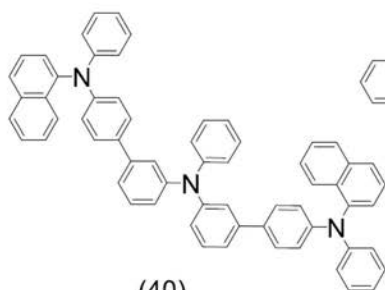
(37)



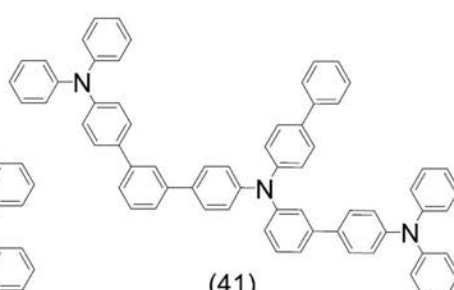
(38)



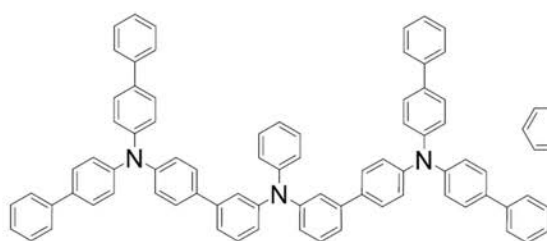
(39)



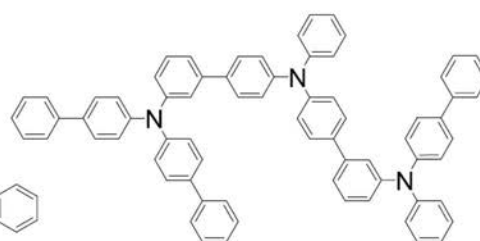
(40)



(41)



(42)



(43)

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 の何れか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 8 の何れか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

請求項 1 ないし 8 の何れか一項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隣接する層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

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及び長寿命化が求められている。特に、青色発光領域では、緑色発光領域及び赤色発光領域に比べて、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧が高く、発光効率が十分なものとは言い難い。有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化、耐久性の向上などが検討されている。

30

【0005】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、芳香族アミン系化合物等の様々な化合物が知られているが、発光効率に課題があった。青色発光領域における、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上に有利な材料として、例えば、特許文献 1 ではジアミン誘導体が提案されている。他方、特許文献 2、3 においては、アミン構造を三つ持つトリアミン誘導体が提案されているが、イオン化ポテンシャルが過度に小さいこと、エネルギーギャップが小さいことにより、ホール注入性の低下、再結合励起子の散逸等を起こすという問題があり、特に発光層に隣接する正孔輸送層として使用した場合には、発光層からの励起エネルギー移動による効率の低下を起こすため、従来は正孔輸送層として使用することが困難であった。そのため、現在では一層、高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2002-241352 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2009-139475 号公報

50

【特許文献 3】特開 2003-238501 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【0008】

特に、本発明は、青色発光領域において、高発光効率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少なくとも一層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

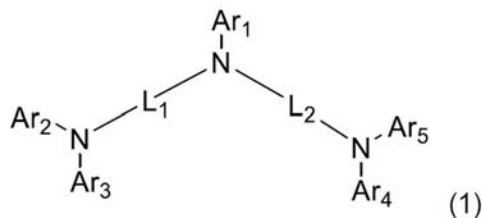
10

【課題を解決するための手段】

【0009】

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

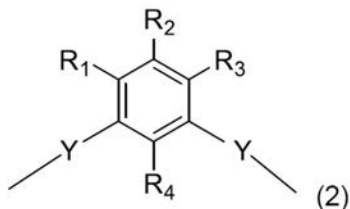
【化 1】



20

〔一般式（1）中、 $Ar_1 \sim Ar_5$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 4 以上 30 以下のヘテロアリール基であり、 L_1 、 L_2 は独立に以下の一般式（2）で表わされる連結基であり、

【化 2】



30

一般式（2）中、Yは単結合又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリーレン基であり、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリール置換シリル基、アルキルもしくはアリール置換ボリル基、置換もしくは無置換のアルキル基、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。]

【0010】

40

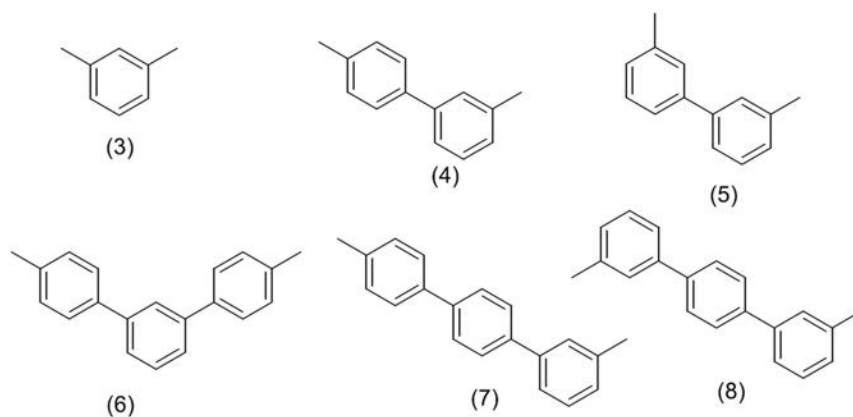
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、アミン構造を 3 個有することから正孔移動度が高く、また、 L_1 と L_2 とがアミンの窒素のメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上され、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。

【0011】

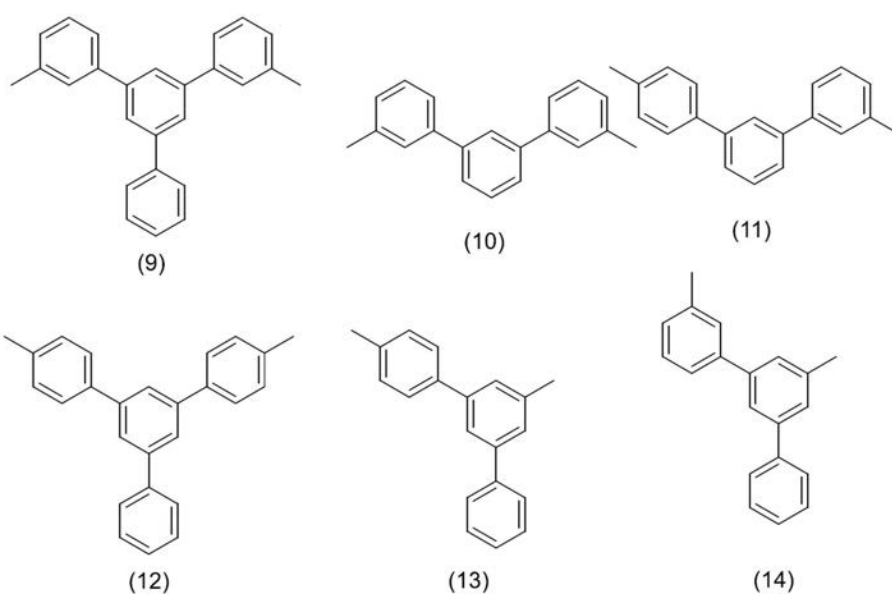
前記前記 L_1 、 L_2 の少なくとも一方が以下の式（3）ないし（14）で表わされるアリーレン基から選択されてもよい。

50

【化 3】



10



20

30

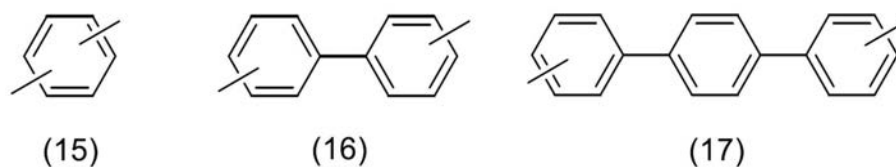
【0012】

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、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ことができる。

【0013】

前記 L_1 、 L_2 のいずれか一方は以下の式(15)ないし(17)で表わされるアリーレン基から選択されてもよい。

【化 4】



40

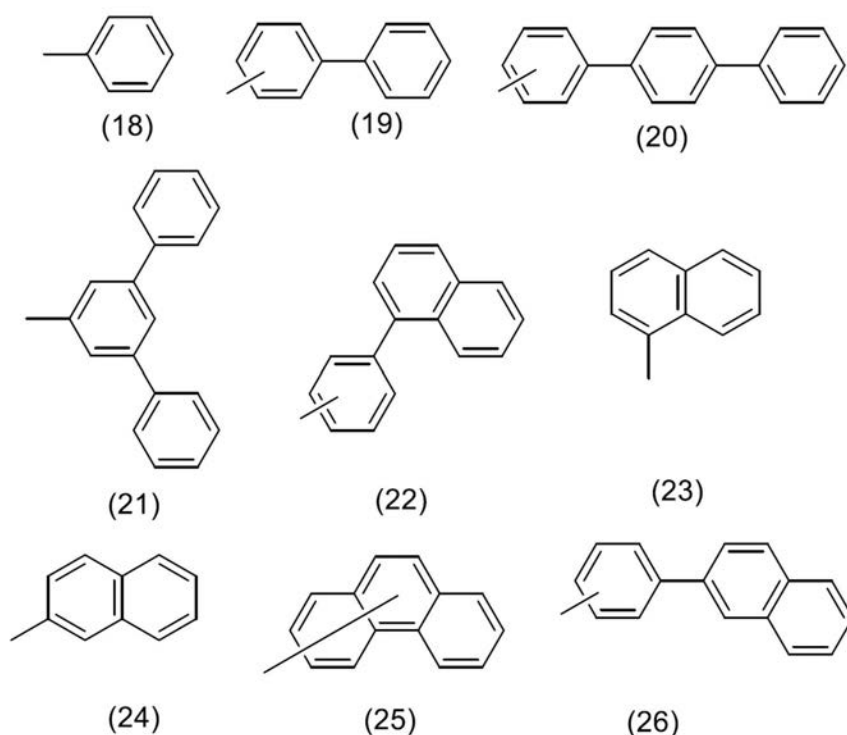
【0014】

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、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ことができる。

【0015】

前記 Ar_1 ないし Ar_5 がいずれも独立に以下式(18)ないし(26)の構造を含む置換または無置換のアリール基から選択されてもよい。

【化 5】



10

20

【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、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ことができる。

【0017】

前記 R_1 ないし R_4 が水素原子、重水素原子、フェニル基、メチル基、フッ素原子、シアノ基のいずれかであってもよい。

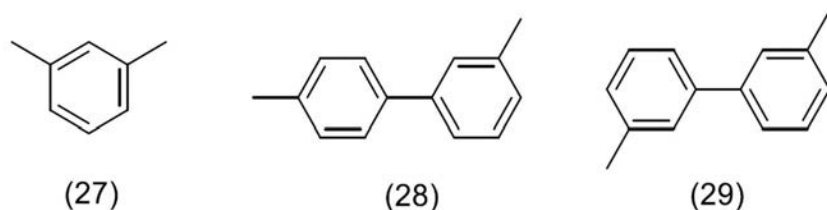
【0018】

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用材料は、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ことができる。

【0019】

前記 L_1 、 L_2 のいずれか一方が以下の式(27)ないし(29)で表されるアリーレン基から選択されてもよい。

【化 6】



30

40

【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用材料は、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ことができる。

【0021】

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、分子量が500以上1000以下であってもよい。

【0022】

50

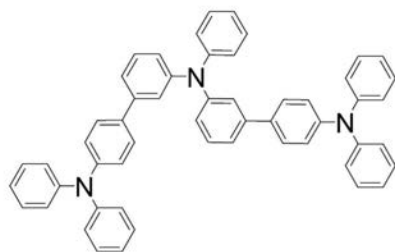
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化を実現することができる。

【 0 0 2 3 】

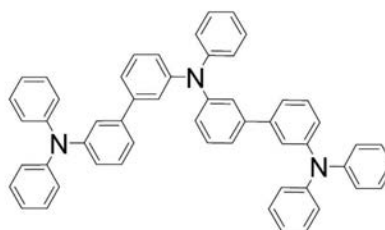
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、以下の式（ 3 0 ）～（ 4 3 ）で表されるトリアミン誘導体であってもよい。

【 0 0 2 4 】

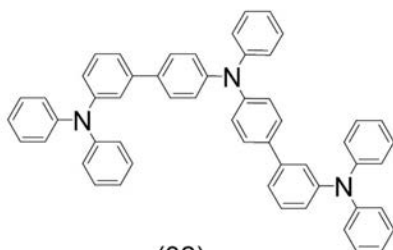
【化 7 】



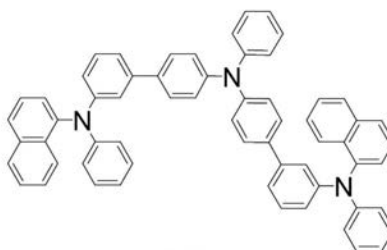
(30)



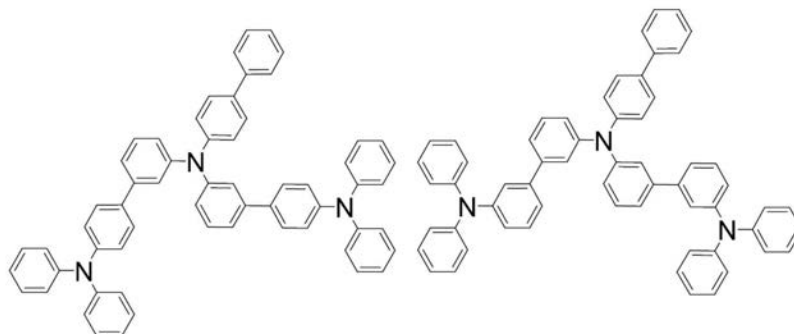
(31)



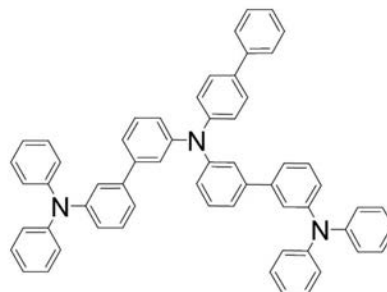
(32)



(33)



(34)



(35)

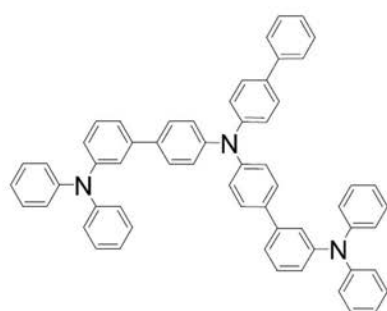
10

20

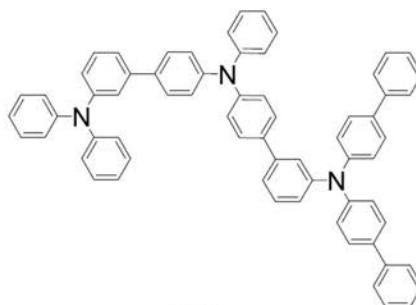
30

【 0 0 2 5 】

【化 8】

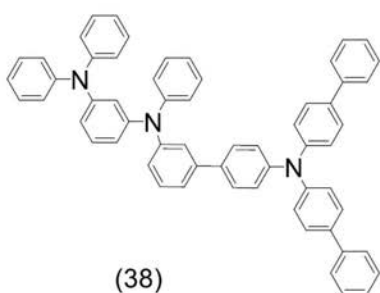


(36)

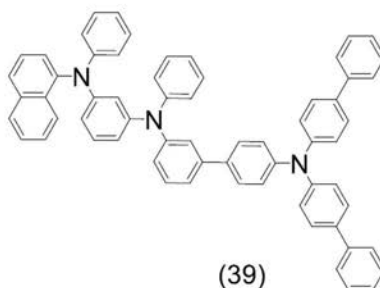


(37)

10

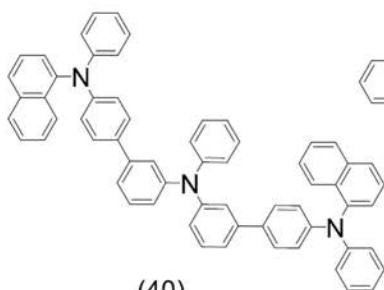


(38)

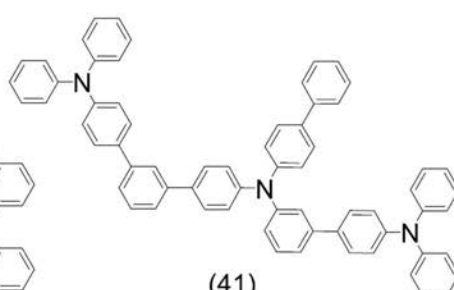


(39)

20

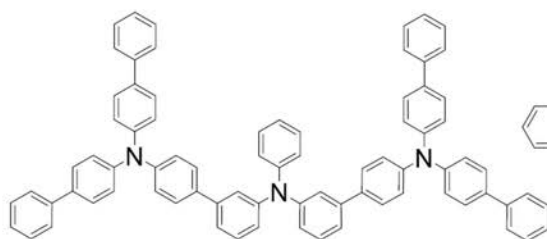


(40)

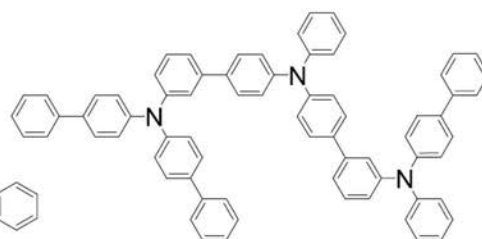


(41)

30



(42)



(43)

40

【0026】

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、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ことができる。

【0027】

本発明の一実施形態によると、前記何れか一の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0028】

50

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、少なくとも一層に前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い発光効率を実現することができる。

【0029】

前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含まれてもよい。

【0030】

前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に隣接する層に含まれてもよい。

10

【0031】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層と陽極との間に配置される積層膜のうちの少なくとも一層に前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い発光効率を実現することができる。

【0032】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層に隣接する層に前記何れかの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い発光効率を実現することができる。

【発明の効果】

【0033】

本発明によると、高発光効率を実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層に隣接する正孔輸送層として使用した場合に、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高く、また、 L_1 と L_2 とがアミンの窒素のメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上され、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。特に、青色発光領域において顕著な効果を得ることができる。

20

30

【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エレクトロルミネッセンス素子100を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子200を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、ジアミン誘導体をトリアミン誘導体にすることで一重項励起エネルギー準位が低下するが、本発明者らは、3つのアミンの中心に配置するアミンの窒素原子と、両側のアミンの窒素原子とを連結基であるアリーレン基に対してメタ位で連結させる分子構造を採用することで、一重項励起エネルギー準位の低下が抑制できることを見出した。これにより、該トリアミン化合物を用いる層の電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化を達成することができることを見出した。

40

【0036】

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

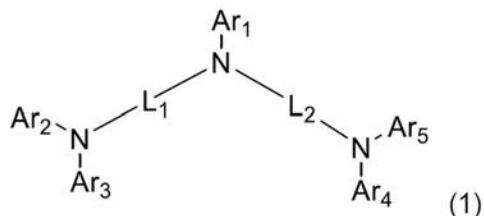
50

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。

【0037】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、以下の一般式(1)で表される、トリアミン化合物である。

【化9】

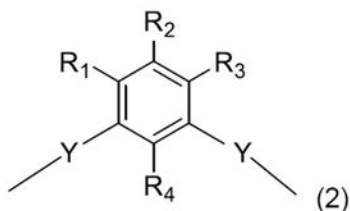


10

【0038】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、一般式(1)中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数4以上30以下のヘテロアリール基であり、 L_1 、 L_2 は独立に以下の一般式(2)で表わされる連結基であり、

【化10】



20

一般式(2)中、Yは単結合又は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、互いに独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリール置換シリル基、アルキルもしくはアリール置換ボリル基、置換もしくは無置換のアルキル基、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。]

30

【0039】

また、上述したように、一般式(1)における L_1 、 L_2 は一般式(2)で表わされる連結基であり、一般式(2)中、Yは単結合、または置換もしくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基である。

【0040】

前記Yに用いる環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基、フルオレニレン基、トリフェニレン基、ピレニレン基、ベンゾフルオランテニレン基、クリセニレン基、およびそれらを二つ以上連結した基が挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

【0041】

前記Yの置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリール置換シリル基、アルキルもしくはアリール置換ボリル基、置換もしくは無置換のアルキル基、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などがあげられるが、これに限定されるものではない。

【0042】

前記 R_1 ないし R_4 は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリール置換シリル基、アル

50

キルもしくはアリール置換ボリル基、置換もしくは無置換のアルキル基、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などであり、 R_1 ないし R_4 の具体例としては、水素原子、フェニル基、ビフェニル基、メチル基、フッ素原子、シアノ基が挙げられるが、これに限定されるものではない。 R_1 ないし R_4 としては特に水素原子、フェニル基、メチル基、フッ素原子が好ましい。

【0043】

L_1 、 L_2 としてはメタフェニレン基、(2,3')-ビフェニレン基、(3,3')-ビフェニレン基、(3,4')-ビフェニレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基が挙げられるが、これに限定されるものではない。 L_1 、 L_2 としては特にメタフェニレン基ないし(2,3')-ビフェニレン基が好ましい。

10

【0044】

一般式(1)における $Ar_1 \sim Ar_5$ に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ビフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。 $Ar_1 \sim Ar_5$ に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基が特に好ましい。

【0045】

また、 $Ar_1 \sim Ar_5$ に用いる環形成炭素数4以上30以下のヘテロアリール基としては、ピリジル基、キノリニル基、キノキサリニル基、フェナンスロリニル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、シロール基、ベンゾシロール基、ジベンゾシロール基等が挙げられる。

20

【0046】

また、 $Ar_1 \sim Ar_5$ の置換基としては、炭素数1以上24以下のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基等が挙げられる。炭素数1以上6以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 c -プロピル基、 c -ブチル基、 c -ペンチル基、 c -ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 n -ヘキソキシ基、 c -プロポキシ基、 c -ブトキシ基、 c -ペントキシ基、 c -ヘキソキシ基などが挙げられる。

30

【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、分子量が500以上1000以下であってもよい。分子量が500未満であるとガラス転移点が低く、有機エレクトロルミネッセンス素子が安定せず、他方、分子量が1000より大きいと蒸着による有機エレクトロルミネッセンス素子形成には好ましくない。

【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、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高い。また、3つのアミンの窒素原子が L_1 と L_2 とを介してメタ位で連結している構造であることから、HOMO(最高被占軌道)準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。

40

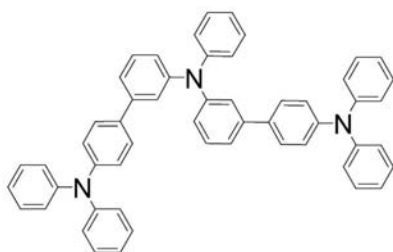
【0049】

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(30)~(43)により示された物質である。

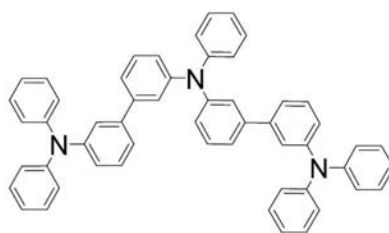
50

【 0 0 5 0 】

【 化 1 1 】

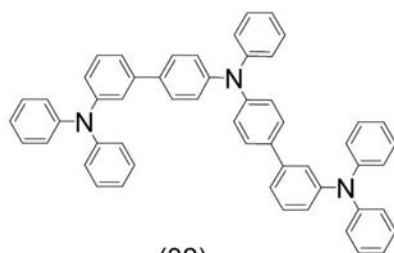


(30)

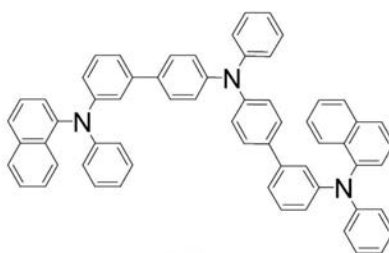


(31)

10

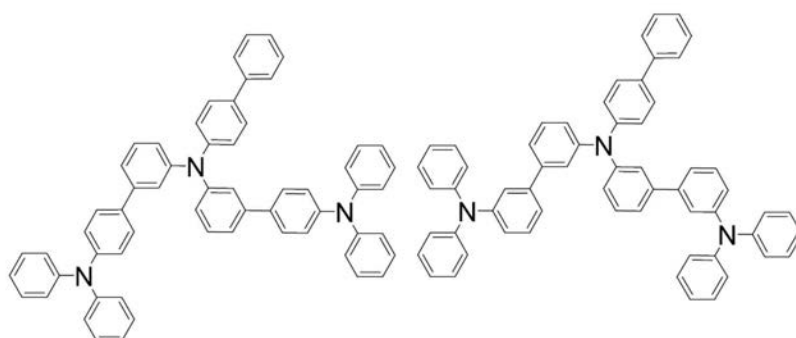


(32)

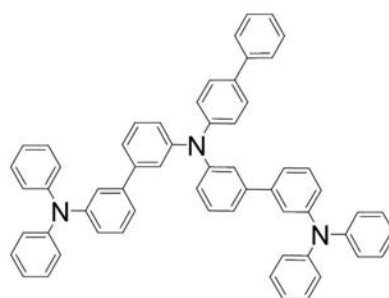


(33)

20



(34)

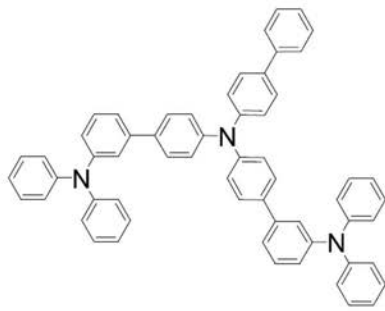


(35)

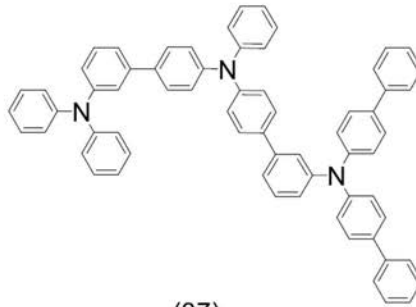
30

【 0 0 5 1 】

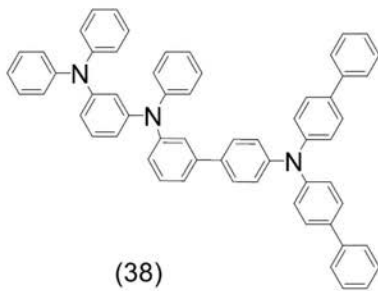
【化 1 2】



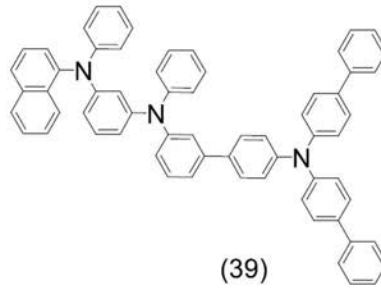
(36)



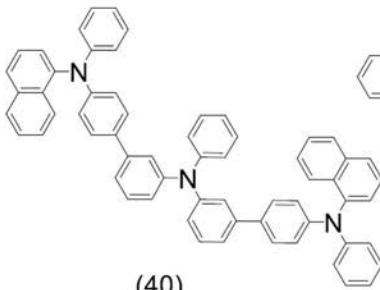
(37)



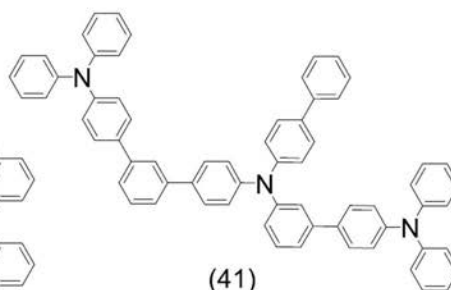
(38)



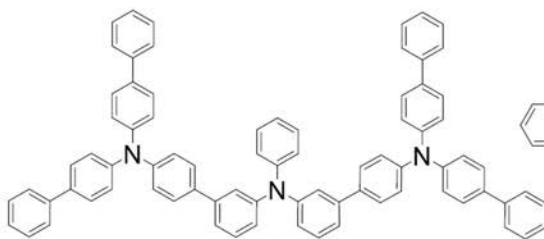
(39)



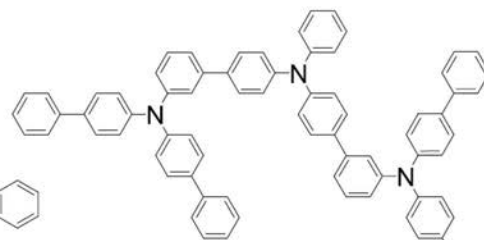
(40)



(41)



(42)



(43)

【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、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれてもよい。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に有意に含まれてもよい。

【0053】

上述したように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高い。また、3つのアミンの窒素原子が L_1 と L_2 とを

10

20

30

40

50

介してメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。

【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、とくに、発光層に隣接した層において、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高い。また、3つのアミンの窒素原子が L_1 と L_2 を介してメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。

【0055】

（有機エレクトロルミネッセンス素子）

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100を示す概略図である。有機エレクトロルミネッセンス素子100は、例えば、基板102、陽極104、正孔注入層106、正孔輸送層108、発光層110、電子輸送層112、電子注入層114及び陰極116を備える。一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に用いることができる。

【0056】

ここでは一例として、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。

【0057】

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。

【0058】

陽極（Anode）104は、基板102上に配置され、酸化インジウムスズ（ITO）やインジウム亜鉛酸化物（IZO）等を用いて形成することができる。

【0059】

正孔注入層（HIL）106は、陽極104上に10nm以上150nm以下の厚さで公知の材料を用いて形成することができる。例えば、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン（TPAPEK）、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート（PPBI）、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-[4-(フェニル-m-トリル-アミノ)-フェニル]-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（DNTPD）、銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、4, 4', 4"-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）、N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（NPB）、4, 4', 4"-トリス{N, N'-ジフェニルアミノ}トリフェニルアミン（TDATA）、4, 4', 4"-トリス（N, N'-2-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（2-TNATA）、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸（PANI/DBSA）、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリ（4-スチレンスルホネート）（PEDOT/PSS）、ポリアニリン/カンファースルホン酸（PANI/CSA）、又は、ポリアニリン/ポリ（4-スチレンスルホネート）（PANI/PSS）等を含んでもよい。

【0060】

正孔輸送層（HTL）108は、正孔注入層106上に、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて10nm以上150nm以下の厚さで形成される。

【0061】

尚、発光層 (EL) 110 のホスト材料に本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いる場合、正孔輸送層 108 は、公知の正孔輸送材料を用いて形成されてもよい。公知の正孔輸送材料として、例えば、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン (TAPC)、N-フェニルカルバゾール (N-Phenyl carbazole)、ポリビニルカルバゾール (Polyvinyl carbazole) などのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジアミン (TPD)、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン (TCTA)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン (NPB) 等を挙げることができる。また、公知の正孔輸送材料と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とを組み合わせることで正孔輸送層 108 を形成してもよい。

10

【0062】

発光層 (EL) 110 は、正孔輸送層 108 上に、公知のホスト材料を用いて厚さ10nm以上60nm以下で形成される。発光層 110 に用いられる公知のホスト材料として、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム (Alq₃)、4,4'-N,N'-ジカバゾール-ビフェニル (CBP)、ポリ(n-ビニルカルバゾール) (PVK)、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン (ADN)、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン (TCTA)、1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン (TPBI)、3-tert-ブチル-9,10-ジ(ナフト-2-イル)アントラセン (TBADN)、ジスチルアアリーレン (DSA)、4,4'-ビス(9-カルバゾール)-2,2'-ジメチル-ビフェニル (dmCBP) が挙げられる。

20

【0063】

発光層 110 はドーパント材料として、スチリル誘導体 (例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene (BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene (DPAVB)、N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalene-2-yl)vinyl)phenyl-N-phenylbenzenamine (N-BDAVB))、ペリレンおよびその誘導体 (例えば、2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene (TBPe)、ピレンおよびその誘導体 (例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene) 等のドーパントを含んでもよいが、これらに限定されるわけではない。

【0064】

電子輸送層 (ETL) 112 は、発光層 110 上に15nm以上50nm以下の厚さで、例えば、Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq₃) や含窒素芳香環を有する材料 (例えば、1,3,5-tris[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzeneといったピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazineといったトリアジン環を含む材料、2-(4-N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneといったイミダゾール誘導体を含む材料) を含む材料により形成される。

30

【0065】

電子注入層 (EIL) 114 は、電子輸送層 112 上に0.3nm以上9nm以下の厚さで、例えば、フッ化リチウム (LiF)、リチウム-8-キノリナート (LiQ) 等を含む材料により形成される。

【0066】

陰極 (Cathode) 116 は、電子注入層 114 上に配置され、アルミニウム (Al) や銀 (Ag)、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) 等の金属、これらの混合物、及び酸化インジウムスズ (ITO) 及びインジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等の透明材料により形成される。

40

【0067】

以上に述べた本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各電極及び各層は、真空蒸着、スパッタ、各種塗布など材料に応じた適切な成膜方法を選択することにより、形成することができる。

【0068】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 100 においては、上述した本発明に

50

係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化を実現可能な正孔輸送層を形成することができる。

【0069】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は正孔注入層の材料、又は発光層のホスト材料として用いられてもよい。上述したように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化を実現することができる。

【0070】

尚、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、TFTを用いたアクティブマトリクス有機エレクトロルミネッセンス発光装置にも適用することができる。

【0071】

(製造方法)

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

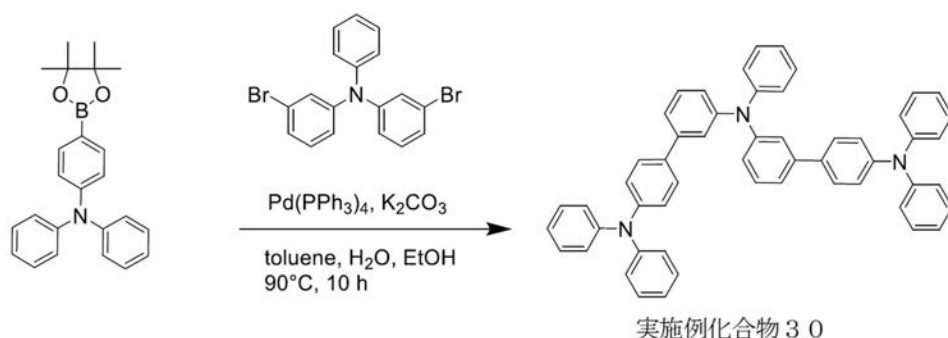
【0072】

化合物30の合成方法

[化合物30の合成]

アルゴン雰囲気下、500mLの三つ口フラスコに、トリフェニルアミン-4-ボロン酸5.3gとN,N-bis-(3-ブロモフェニル)アニリン3g、トルエン225mL、リン酸カリウム4.9g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.93g、エタノール18mL、水30mLを順に加え、90℃で10時間加熱還流した。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、目的物である白色固体の化合物1を4.8g(収率75%)得た。FAB-MS測定により測定された目的物の分子量は731であり、化学式は $C_{54}H_{41}N_3$ と推定され、目的物が化合物30であることが確認された。

【化13】



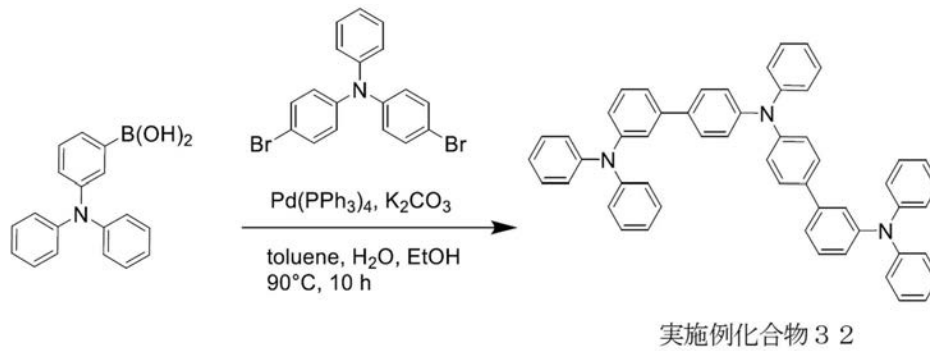
【0073】

化合物32の合成方法

[化合物32の合成]

アルゴン雰囲気下、500mLの三つ口フラスコに、トリフェニルアミン-3-ボロン酸5.3gとN,N-bis-(4-ブロモフェニル)アニリン3g、トルエン225mL、リン酸カリウム4.9g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.93g、エタノール18mL、水30mLを順に加え、90℃で10時間加熱還流した。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、目的物である白色固体の化合物1を5.3g(収率83%)得た。FAB-MS測定により測定された目的物の分子量は731であり、化学式は $C_{54}H_{41}N_3$ と推定され、目的物が化合物32であることが確認された。

【化 1 4】



10

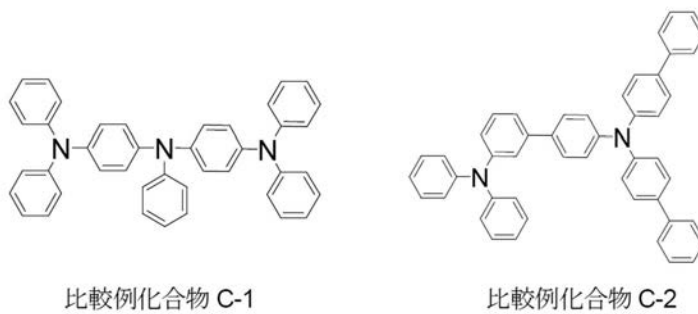
【0074】

上述した実施例化合物 3 0、実施例化合物 3 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、実施例 1、2 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0075】

また、比較例として、以下に示す比較例化合物 C 1～C 2 を正孔輸送材料として用いて、比較例 1 ないし 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【化 1 5】



20

【0076】

本実施例に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 を図 2 に示す。本実施例においては、基板 2 0 2 には透明ガラス基板を用い、150 nm の膜厚の IT0 で陽極 2 0 4 を形成し、60 nm の膜厚の 2-TNATA で正孔注入層 2 0 6 を形成し、30 nm の膜厚の正孔輸送層 2 0 8 を形成し、ADN に TBP を 3 % ドープした 25 nm の膜厚の発光層 2 1 0 を形成し、Alq₃ で 25 nm の膜厚の電子輸送層 2 1 2 を形成し、LiF で 1 nm の膜厚の電子注入層 2 1 4 を形成し、Al で 100 nm の膜厚の陰極 2 1 6 を形成した。

30

【0077】

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 について、発光効率を評価した。尚、発光効率は電流密度が 10 mA/cm² における値を示す。評価結果を表 1 に示す。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子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。

40

【0078】

【表 1】

素子作成例	HTL 化合物	電流密度	電圧	発光効率	寿命
		(mA/cm ²)	(V)	(cd/A)	LT50(h)
実施例 1	実施例化合物 30	10	7.1	6.9	1,900
実施例 2	実施例化合物 32	10	7.2	5.7	1,700
比較例 1	比較例化合物 C-1	10	7.5	3.2	800
比較例 2	比較例化合物 C-2	10	8.1	3.2	1,600

50

【0079】

表1の結果を参照すると、実施例1、2は、比較例1、2に比して高い発光効率を示した。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、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高い。また、3つのアミンの窒素原子が L_1 と L_2 とを介してメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。比較例1では、2つのアミンが、中心のアミンの窒素原子のパラ位で結合していることにより、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層より高くなる結果正孔輸送層208が正孔を集めてしまい、発光効率が低下し、また、反応性が高くなって寿命が短くなったものと考えられる。比較例2では、ジアミンであることから、電荷輸送性が低下し、発光効率が低下したものと考えられる。

10

【0080】

表1の結果から、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送材料として用いた場合、比較例の化合物に比して高効率を示すことが認められた。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料であるトリアミン化合物は、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高い。また、3つのアミンの窒素原子が L_1 と L_2 とを介してメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができることが分かる。

20

【0081】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、アミン構造を3個有することから正孔移動度が高い。また、3つのアミンの窒素原子が L_1 と L_2 とを介してメタ位で連結している構造であることから、HOMO（最高被占軌道）準位が発光層に比較的近くかつ高い一重項励起エネルギーを持つ結果、発光層から励起エネルギーが移動することが抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができる。また、電荷輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命をさらに向上させることができる。尚、本発明におけるに係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、広いエネルギーギャップを有しているため、赤色領域及び緑色領域への適用も可能である。

30

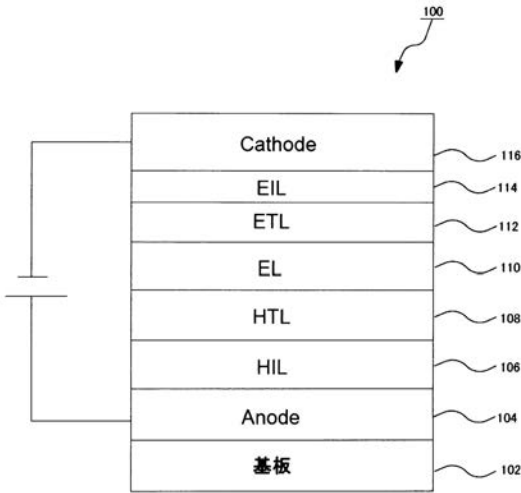
【符号の説明】

【0082】

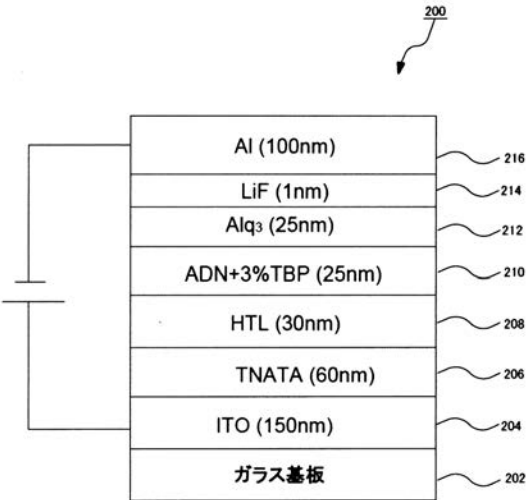
100 有機エレクトロルミネッセンス素子、102 基板、104 陽極、106 正孔注入層、108 正孔輸送層、110 発光層、112 電子輸送層、114 電子注入層、116 陰極、200 有機エレクトロルミネッセンス素子、202 基板、204 陽極、206 正孔注入層、208 正孔輸送層、210 発光層、212 電子輸送層、214 電子注入層、216 陰極

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】図1

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	JP2017028217A	公开(公告)日	2017-02-02
申请号	JP2015148426	申请日	2015-07-28
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	渊脇純太 糸井裕亮		
发明人	渊脇 純太 糸井 裕亮		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/54		
CPC分类号	H01L51/0059 C07C211/54 C07C211/58 H01L51/0081 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D C07C211/54 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF18 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H006/AB92		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于具有高发光效率的有机EL器件的材料以及使用该材料的有机EL器件。 解决方案：由以下（1）表示的有机EL材料。
 Ar1～Ar5是具有6至30个环碳原子的可取代芳基或具有4至30个环碳原子的杂芳基，L1，L2是连接基团（2）代表Y为具有6至30个环碳的单键或可取代的亚芳基，R1至R4为H，D，卤素，OH，CN，NO2，烷氧基和芳氧基。表示烷基或芳基取代的甲硅烷基或硼烷基，可取代的烷基，芳基或杂芳基。[选型图]图1

