

(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2015-119054

(P2015-119054A)

(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	4C050
C07D 495/04 (2006.01)	C07D 495/04 103	4C071
C07D 491/048 (2006.01)	C07D 491/048	
	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2013-261647 (P2013-261647)
 (22) 出願日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(71) 出願人 512187343
 三星ディスプレイ株式会社
 Samsung Display Co., Ltd.
 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路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

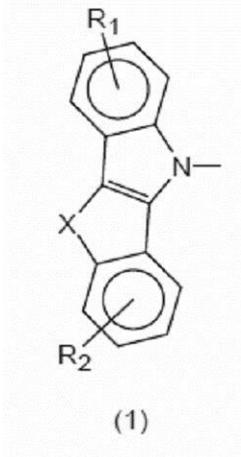
最終頁に続く

(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】 低電圧駆動が可能で高効率な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。

【解決手段】 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)で表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。



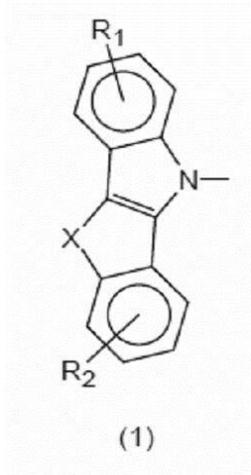
式中、Xは酸素原子または硫黄原子である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される複素環部位を有す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は酸素原子または硫黄原子であり、

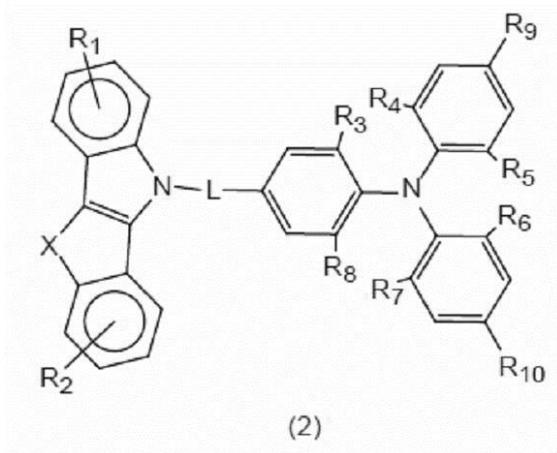
20

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、または重水素原子である。]

【請求項 2】

下記一般式(2)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 2】



30

[式中、Xは酸素原子または硫黄原子であり、

40

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、もしくは重水素原子であり、 $R_3 \sim R_{10}$ 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、または重水素原子であり、Lは2価のアリーレン基である。]

50

【請求項 3】

前記R₃～R₈は互いに結合し、飽和または不飽和の環を形成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。

【請求項 4】

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。

【請求項 5】

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。

10

【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。

【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。

20

【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】**

50

【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】

【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。

10

【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な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。

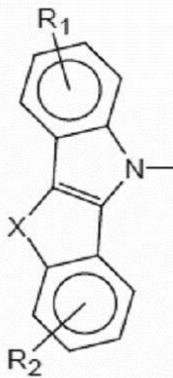
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施形態によると、下記一般式(1)で表される複素環部位を有するトリアリ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】

20



(1)

30

式中、Xは酸素原子または硫黄原子であり、

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、または重水素原子である。

【0010】

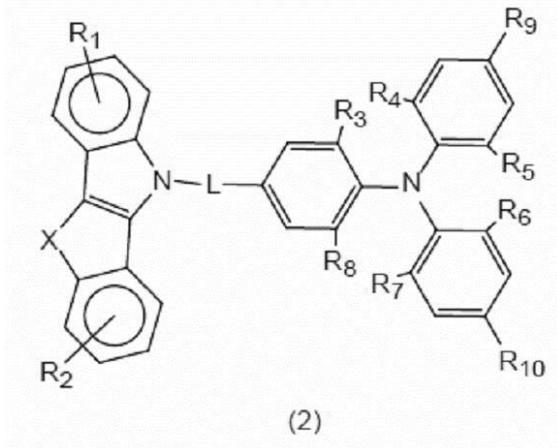
40

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、トリアリールアミンにインドロベンゾフラン部位またはインドロベンゾチオフェン部位を有することにより、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。

【0011】

また、本発明の一実施形態によると、下記一般式(2)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 2】



10

式中、Xは酸素原子または硫黄原子であり、 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、もしくは重水素原子であり、 $R_3 \sim R_{10}$ 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1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、または重水素原子であり、Lは2価のアリーレン基である。

20

【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、トリアリールアミンにインドロベンゾフラン部位またはインドロベンゾチオフェン部位を有することにより、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。また、インドロベンゾフラン部位またはインドロベンゾチオフェン部位とトリアリールアミン部位との間に共役可能な連結基を導入することで共役系が拡張し、長寿命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。

30

【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 $R_3 \sim R_8$ は互いに結合し、飽和または不飽和の環を形成してもよい。

【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、 $R_3 \sim R_8$ が互いに結合し、飽和また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。

【0015】

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。

40

【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は、トリアリールアミンにインドロベンゾフラン部位またはインドロベンゾチオフェ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。

【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。

50

【 0 0 1 8 】

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また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に用いることにより、駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現することができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明によると、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 】

【 0 0 2 0 】

【 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 1 0 0 を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

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また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を実現することができることを見出し、発明を完成させた。

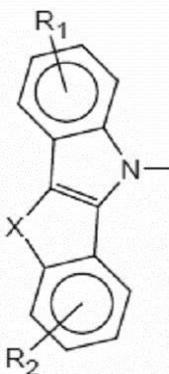
【 0 0 2 2 】

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

【 0 0 2 3 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、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。

【 化 3 】



(3)

【 0 0 2 4 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、式 (3) 中、Xは酸素

原子または硫黄原子であり、 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、または重水素原子である。また、 R_1 と R_2 とは同じであってもよく、異なってもよい。

【0025】

ここで、 R_1 及び R_2 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、トルイル基、ピ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。

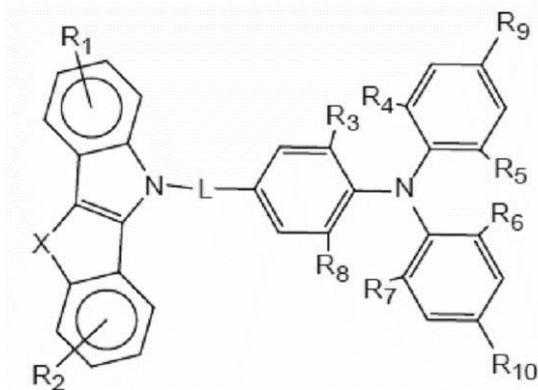
【0026】

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は、トリアリールアミンにインドロベンゾフラン部位またはインドロベンゾチオフェン部位を有することにより、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。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部位に替えて、インドロベンゾフラン部位またはインドロベンゾチオフェン部位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。

【0027】

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、より具体的には、下記一般式(4)で表されるトリアリールアミン誘導体である。

【化4】



(4)

【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において、式(4)中、Xは酸素原子または硫黄原子であり、 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、または重水素原子である。また、 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。

【0029】

また、式(4)中、 $R_3 \sim R_{10}$ 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、または重水素原子である。また、 $R_3 \sim R_{10}$ はそれぞれ異なっていてよく、2以上の置換基が同じであってもよい。

【 0 0 3 0 】

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。

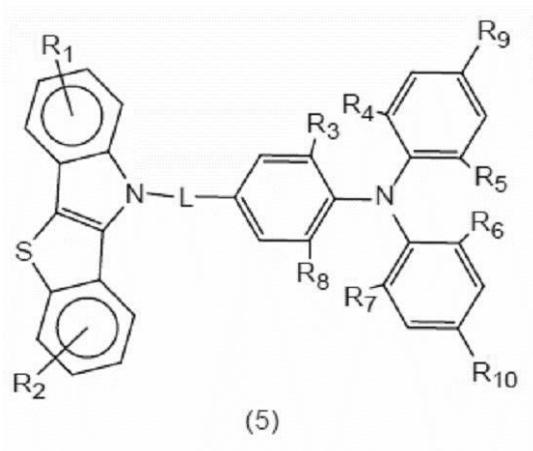
【 0 0 3 1 】

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、 $R_3 \sim R_8$ は互いに結合し、飽和または不飽和の環を形成してもよい。 $R_3 \sim R_8$ が互いに結合し、飽和また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。

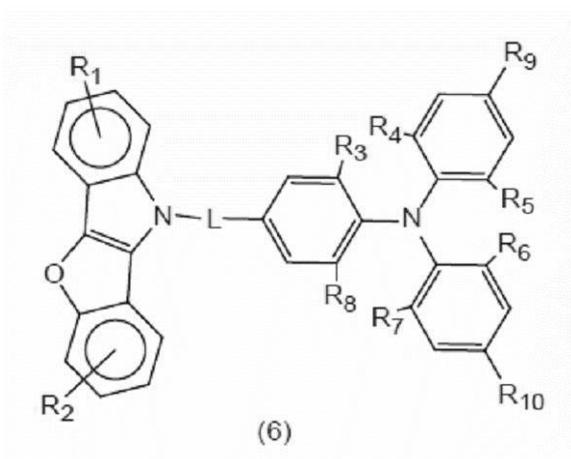
【 0 0 3 2 】

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、下記一般式(5)で表されるインドロベンゾフラン部位を有する構造、または(6)で表されるインドロベンゾチオフェン部位を有する構造を備える。

【化5】



【化6】



【 0 0 3 3 】

ここで、 $R_3 \sim R_{10}$ 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、トルイル基、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、ピフェニル基、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。

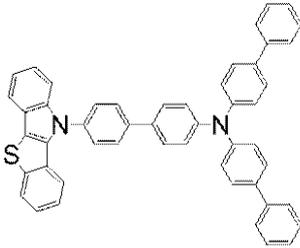
【0034】

また、Lは2価のアリーレン基として、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。

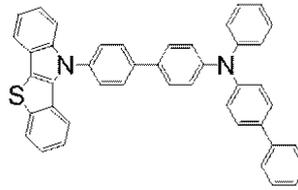
【0035】

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】

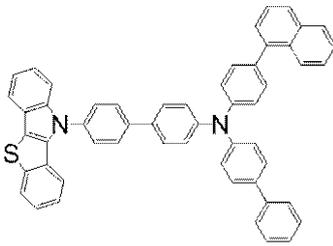


1

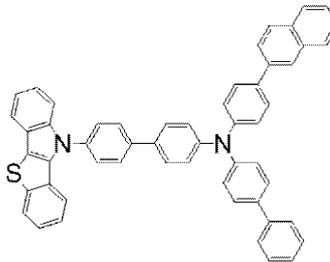


2

10

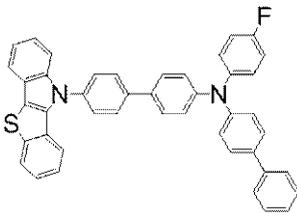


3

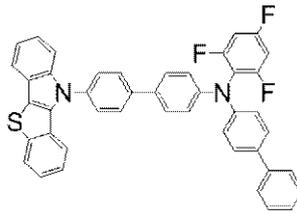


4

20



5



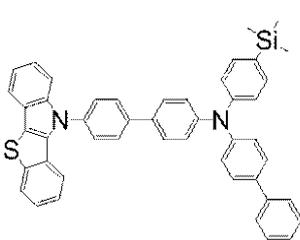
6

30

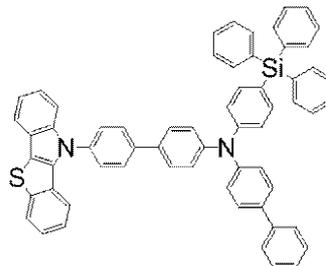
【0036】

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】

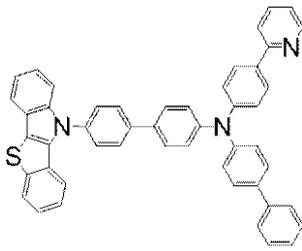


7

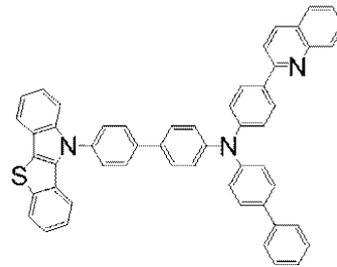


8

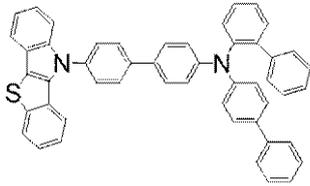
40



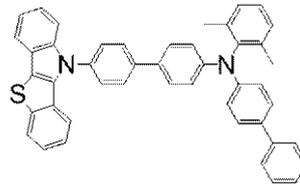
9



10



11

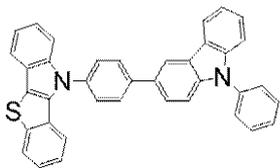


12

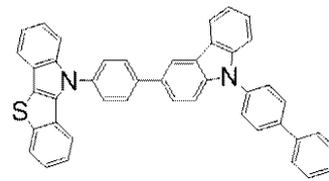
【 0 0 3 7 】

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。

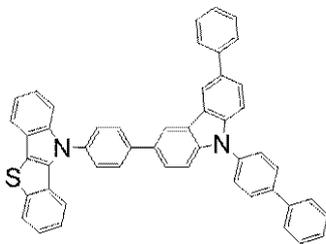
【化 9】



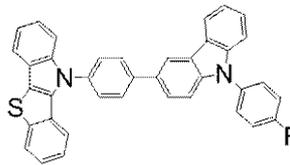
13



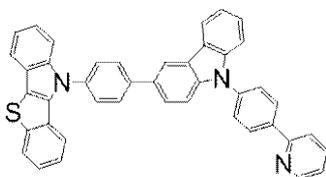
14



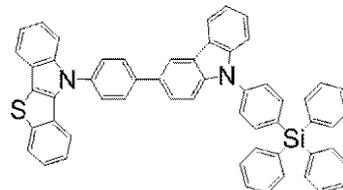
15



16



17



18

10

20

30

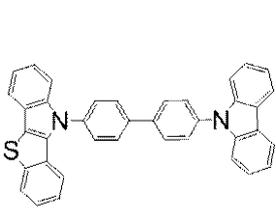
40

50

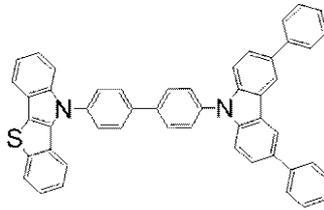
【 0 0 3 8 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

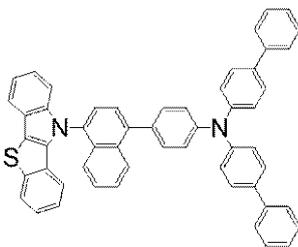
【化 1 0】



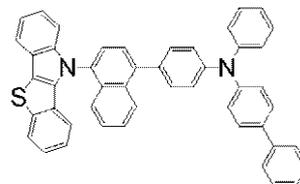
19



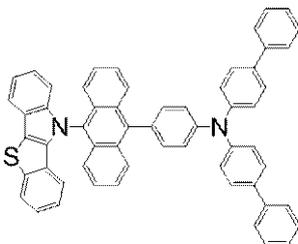
20



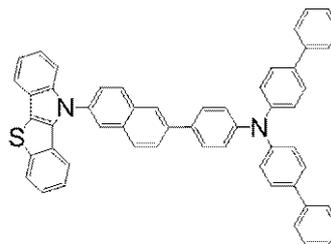
21



22



23

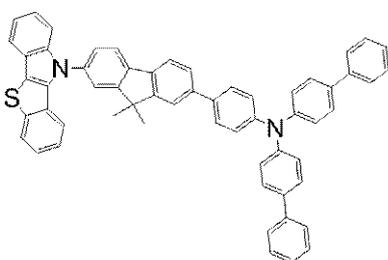


24

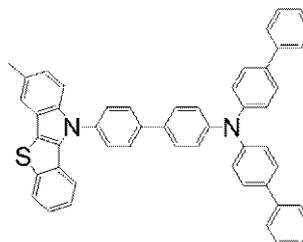
【 0 0 3 9 】

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】



25



26

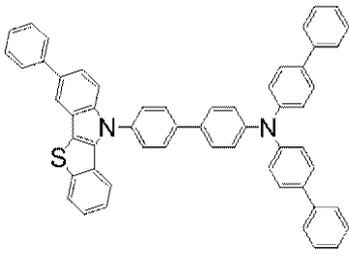
10

20

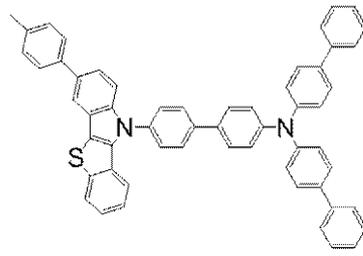
30

40

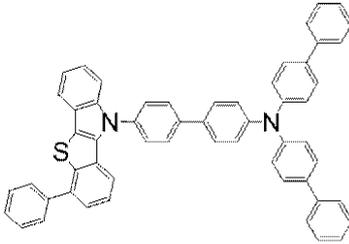
50



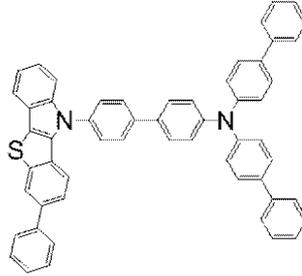
27



28



29



30

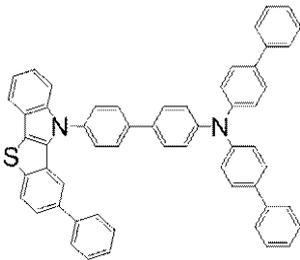
10

20

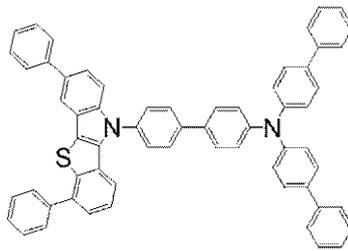
【 0 0 4 0 】

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 2 】

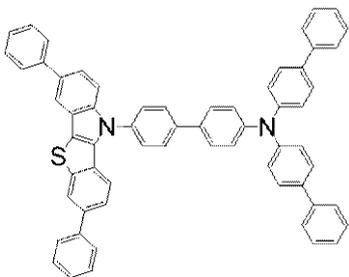


31

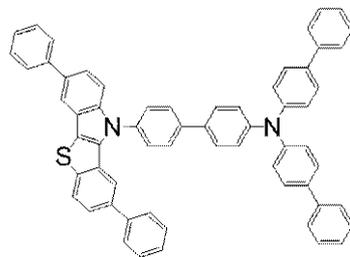


32

30



33



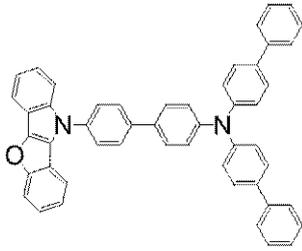
34

40

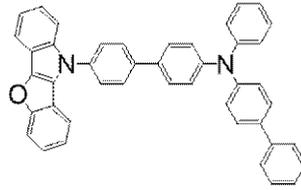
【 0 0 4 1 】

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。

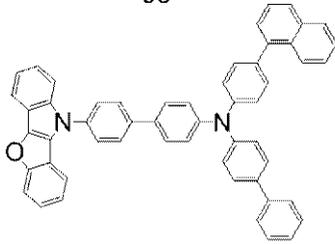
【化 1 3】



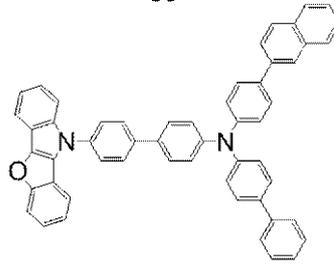
35



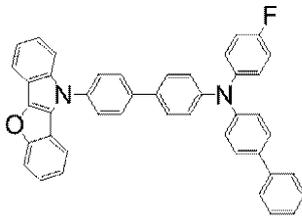
36



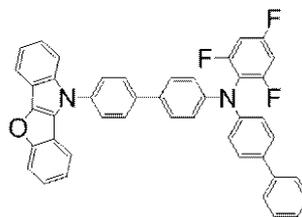
37



38



39

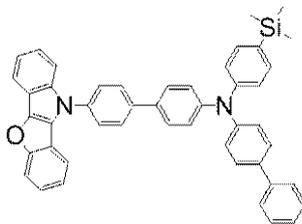


40

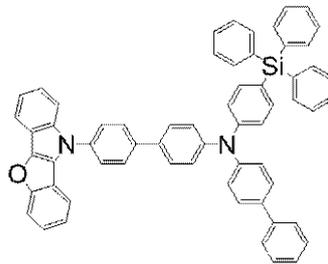
【 0 0 4 2】

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】



41



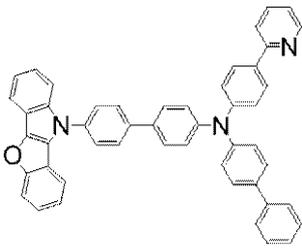
42

10

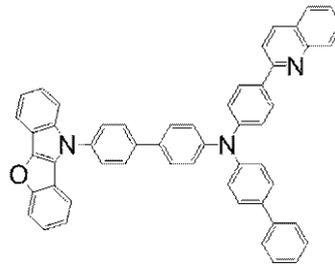
20

30

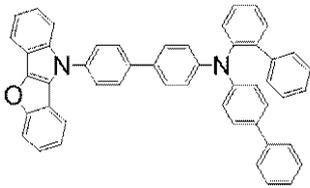
40



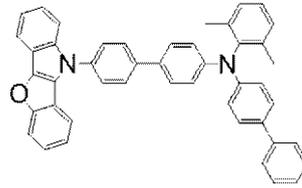
43



44



45



46

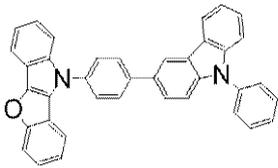
10

20

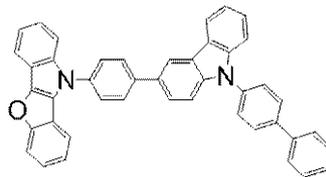
【 0 0 4 3 】

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 1 5 】

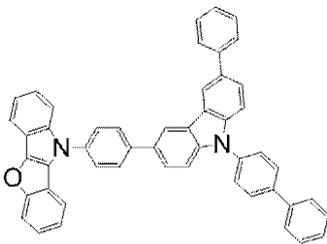


47

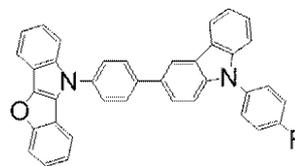


48

30

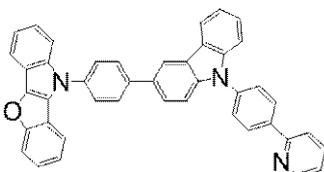


49

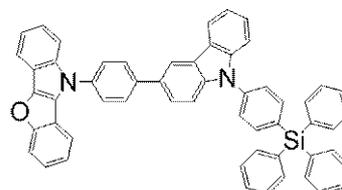


50

40



51



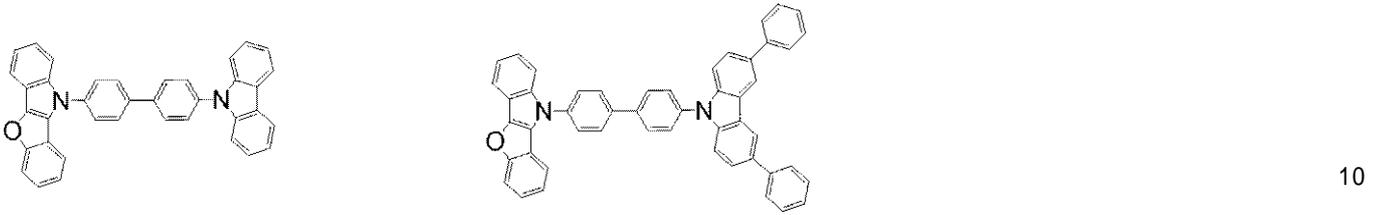
52

50

【 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、以下の構造式により示された物質である。

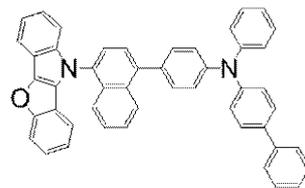
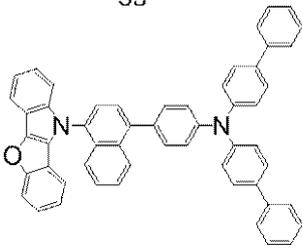
【化 1 6】



10

53

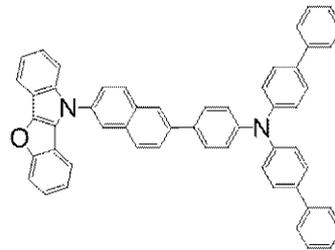
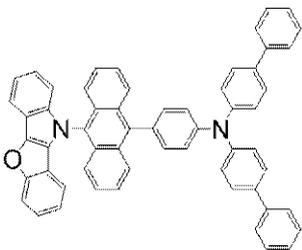
54



20

55

56



30

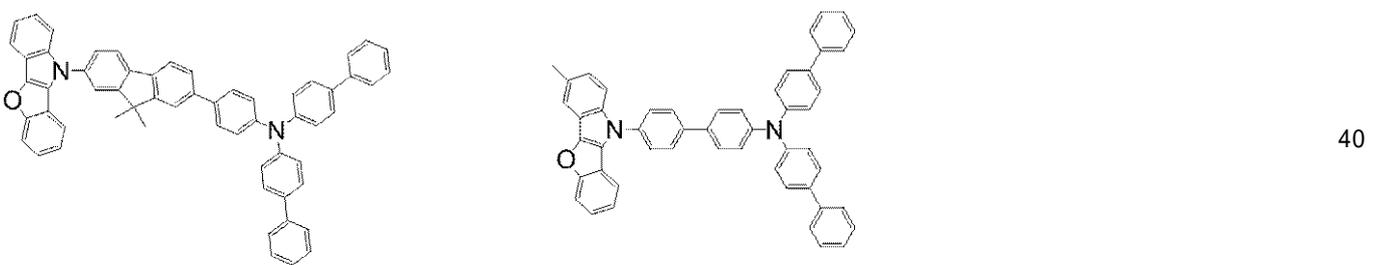
57

58

【 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。

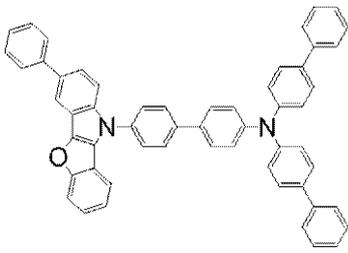
【化 1 7】



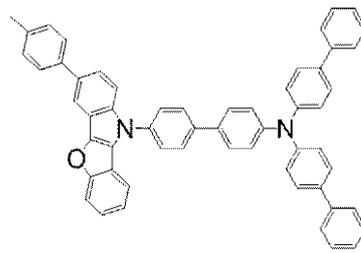
40

59

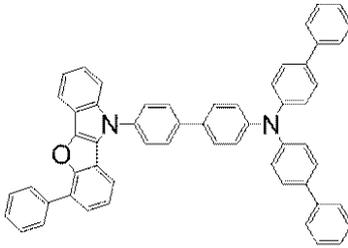
60



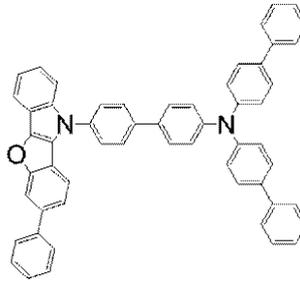
61



62



63



64

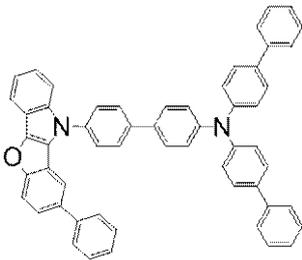
10

20

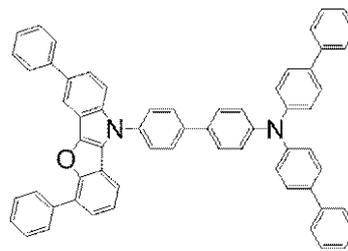
【 0 0 4 6 】

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 1 8 】

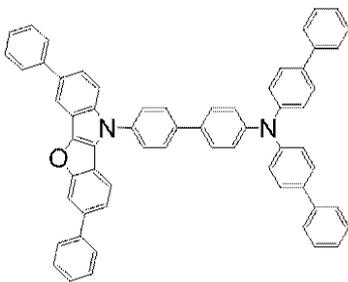


65

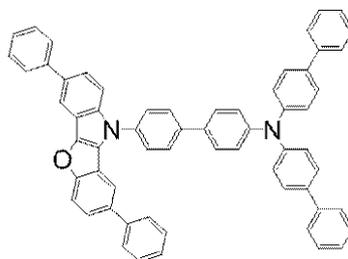


66

30



67



68

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、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を実現することができる。

50

【0048】

(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が一層に用いることができる。

10

【0049】

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-hydroxyquinolato)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。

20

【0050】

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。

30

【0051】

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、または発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れが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を実現することができる。

40

【実施例】

【0052】

(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。

【0053】

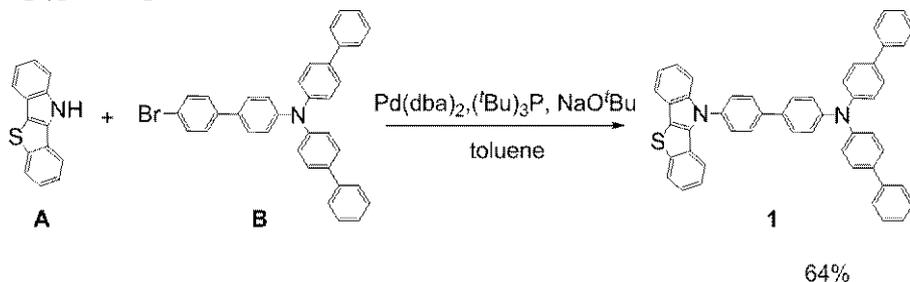
(化合物1の合成)

アルゴン雰囲気下、100 mLの三口フラスコに、化合物A 0.45 gと化合物B 1.82 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (Pd(dba)₂) 0.06 g、トリ-tert-ブチルホスフィン((t-Bu)₃P) 0.

50

0.9 g、ナトリウム *tert*-ブトキシド 0.31 g を加えて、30 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 1 を 1.16 g（収率 64%）得た。

【化 19】



10

【0054】

（化合物 1 の同定）

¹H-NMR 測定で測定された化合物 1 のケミカルシフト値は、7.91 (d, 1H), 7.87 - 7.82 (m, 2H), 7.69 - 7.54 (m, 12H), 7.49 - 7.38 (m, 5H), 7.37 - 7.20 (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。

20

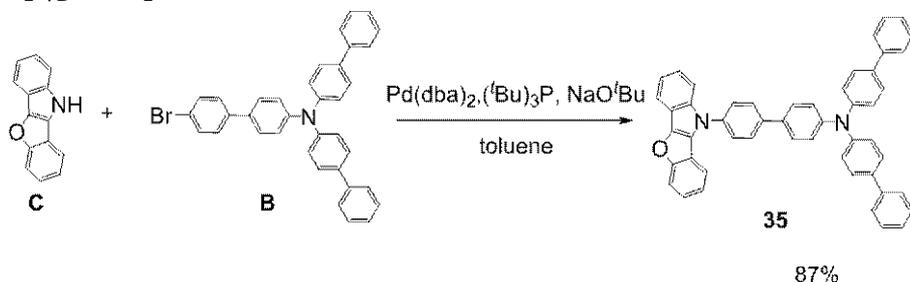
【0055】

（化合物 35 の合成）

アルゴン雰囲気下、100 mL の三口フラスコに、化合物 C 0.50 g と化合物 B 1.33 g、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）（Pd(dba)₂）0.07 g、トリ-*tert*-ブチルホスフィン（(t-Bu)₃P）0.10 g、ナトリウム *tert*-ブトキシド 0.35 g を加えて、15 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 35 を 1.42 g（収率 87%）得た。

30

【化 20】



40

【0056】

（化合物 35 の同定）

¹H-NMR 測定で測定された化合物 35 のケミカルシフト値は、7.88 (d, 1H), 7.85 - 7.80 (m, 2H), 7.70 - 7.56 (m, 12H), 7.50 - 7.38 (m, 5H), 7.35 - 7.21 (m, 14H) であった。また、FAB-MS 測定により測定された化合物 35 の分子量は、679 であった。

【0057】

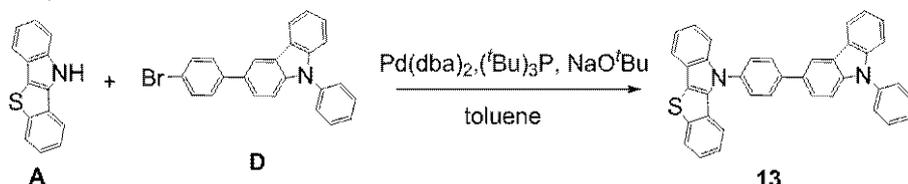
（化合物 13 の合成）

アルゴン雰囲気下、100 mL の三口フラスコに、化合物 A 0.71 g と D 1

50

・ 26 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) 0.09 g、トリ-tert-ブチルホスフィン($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 0.10 g、ナトリウムtert-ブトキシド 0.46 gを加えて、30 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13を1.58 g(収率93%)得た。

【化21】



10

93%

【0058】

(化合物13の同定)

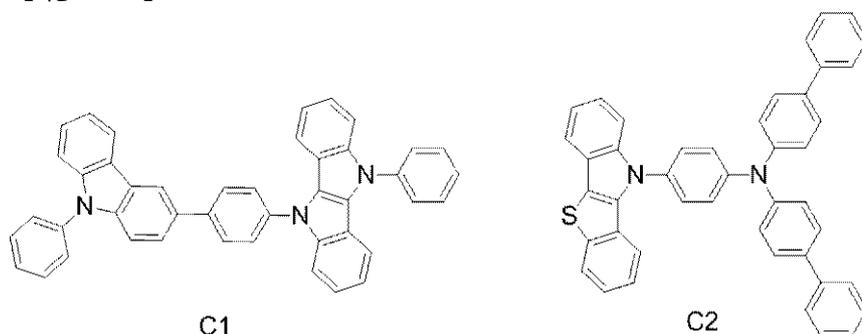
$^1\text{H-NMR}$ 測定で測定された化合物13のケミカルシフト値は、8.32(d, 1H), 8.20(d, 1H), 7.93-7.78(m, 4H), 7.70-7.56(m, 8H), 7.52-7.36(m, 5H), 7.35-7.19(m, 5H)であった。また、FAB-MS測定により測定された化合物13の分子量は、540であった。

20

【0059】

上述した化合物1、35及び13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部位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カルバゾールとが単結合した化合物である。

【化22】



30

40

【0060】

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、150nmの膜厚のITOで陽極104を形成し、60nmの膜厚のTNATAで正孔注入層106を形成し、30nmの膜厚の正孔輸送層108を形成し、ADNにTBPを3%ドーブした25nmの膜厚の発光層110を形成し、25nmの膜厚のAlq3で電子輸送層112を形成し、1nmの膜厚のLiFで電子注入層114を形成し、100nmの膜厚のAlで陰極116を形成した。

【0061】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧及び電流効率を評価した。な

50

お、電流効率は 10 mA/cm^2 における値を示す。

【表 1】

	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (hr)
実施例 1	5.9	7.1	1,400
実施例 2	6.0	7.0	1,500
実施例 3	6.0	6.5	1,600
比較例 1	6.5	6.4	1,200
比較例 2	6.5	6.3	1,000

10

【0062】

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、実施例 1 ~ 3 の化合物は、比較例 1 は比較例 2 に比べ高い電流効率を示した。特に、実施例 3 と比較例 1 とは、同じトリアリールアミン部位 (9 - フェニルカルバゾリル基) が共通するものの、実施例 2 は、低電圧駆動及び高発光効率を示した。この結果は、インドロベンゾピロール部位をインドロベンゾチオフェン部位にすることにより、格段の効果を得ることができることを示す。

20

【0063】

また、実施例 1 と比較例 2 とを比較すると、2 価の連結基としてフェニレン基を導入すると、連結基を導入しない場合よりも駆動電圧が低く、高発光効率となった。これは、共役系の拡張により、正孔輸送性が向上したためであると推察される。

【0064】

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またはインドロベンゾチオフェン部位を有するとともに、トリアリールアミン部位とを有することにより、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、高い発光効率を実現することができる。

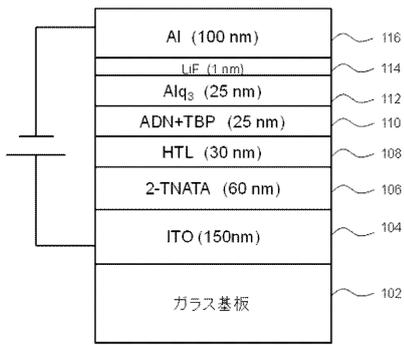
30

【符号の説明】

【0065】

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

【 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 CC06 CC12 DD59 DD71 DD78

4C050 AA01 AA07 BB04 CC16 EE01 FF01 GG01 HH01

4C071 AA01 AA07 BB01 CC01 CC21 EE13 FF03 JJ01 KK11 LL05

【要約の続き】

【選択図】なし