



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202323497 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：111133671

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

H05B33/22 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

C07C211/54 (2006.01)

C07C211/61 (2006.01)

(30)優先權：2021/09/07

日本

2021-145744

(71)申請人：日商保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：平山雄太 HIRAYAMA, YUTA (JP)；加瀬幸喜 KASE, KOUKI (JP)；千葉絵里子

CHIBA, ERIKO (JP)；林秀一 HAYASHI, SHUICHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 33 頁

(54)名稱

有機電致發光元件

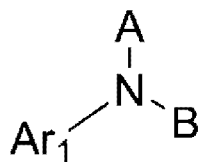
(57)摘要

本發明之課題在於藉由將電洞之注入/輸送性能優越的有機 EL 元件用之各種材料組合而使各種材料所具有之特性有效發揮，而提供高效率、低驅動電壓、壽命長之有機 EL 元件。

本發明係著眼於藉由將具有特定移動度之電洞輸送層之材料組合使用，則可效率佳地輸送由陽極側注入之電洞、且電子阻止性高，將特定胺化合物使用於電洞輸送層，製作高效率、低驅動電壓、壽命長的有機 EL 元件，遂完成本發明。

特徵化學式：

[化1]



(1)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機電致發光元件

【中文】

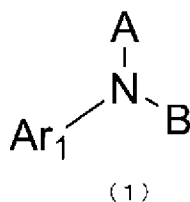
本發明之課題在於藉由將電洞之注入/輸送性能優越的有機EL元件用之各種材料組合而使各種材料所具有之特性有效發揮，而提供高效率、低驅動電壓、壽命長之有機EL元件。

本發明係著眼於藉由將具有特定移動度之電洞輸送層之材料組合使用，則可效率佳地輸送由陽極側注入之電洞、且電子阻止性高，將特定胺化合物使用於電洞輸送層，製作高效率、低驅動電壓、壽命長的有機EL元件，遂完成本發明。

【指定代表圖】 無

【特徵化學式】

[化1]



【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機電致發光元件

【技術領域】

【0001】 本發明係關於各種顯示裝置適用之屬於自發光性元件的有機電致發光元件，更詳言之，係關於使用了具有特定移動度之化合物的有機電致發光元件(以下簡稱為有機EL元件)。

【先前技術】

【0002】 有機EL元件由於為自發光性元件，故較液晶元件明亮而辨視性優越，可進行鮮明顯示，故已被積極研究。

【0003】 於1987年伊士曼柯達公司之C.W.Tang等人係藉由開發出將各種角色分配至各材料之積層構元件，而將使用了有機材料之有機EL元件實用化。C.W.Tang等人係將可輸送電子之螢光體與可輸送電洞之有機物積層，將兩者之電荷注入至螢光體之層中使其發光，藉此依10V以下之電壓獲得1000cd/m²以上的高輝度(例如參照專利文獻1及專利文獻2)。

【0004】 目前為止，為了有機EL元件之實用化已進行了許多改良，將積層構造之各種角色進一步細分化，對於在基板上依序設置了陽極、電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極的電場發光元件而言，藉由由底部發光之底部發光構造的發光元件，可達成高效率與耐久性(例如參照非專利文獻1)。

【0005】 近年來，開始使用將具有較高功函數的金屬使用於陽極、從頂部發光的頂部發光構造的發光元件。在從具有像素電路的底部出光的底部發光構造中，發光部的面積受到限制，相對於此，在頂部發光構造的發光元件中，由於從上部出光而不致被像素電路遮蔽，因此具有可使發光部較廣的優點。

【0006】 於有機EL元件中，由兩電極所注入之電荷於發光層再結合而獲得發光，重要的是電洞、電子之兩電荷如何有效率地交送至發光層，必須作成為載體平衡優越的元件。又，為了提高發光效率，藉由提高電洞注入性、提高阻擋由陰極所注入之電子的電子阻止性，而使電洞與電子再結合的機率提升，進而將發光層內所生成之激子封閉，而可得到高發光效率。

【0007】 作為迄今有機EL元件所使用之電洞輸送材料，已知有N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺(NPD)或各種芳香族胺衍生物(例如參照專利文獻1及專利文獻2)。NPD雖具有良好之電洞輸送能力，但成為耐熱性指標之玻璃轉移點(T_g)低至96℃，於高溫條件下因結晶化而元件特性降低(例如參照非專利文獻3)。又，上述專利文獻記載之芳香族胺衍生物中，已知有電洞移動度為 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上之具有優越移動度的化合物(例如參照專利文獻1及專利文獻2)，但由於電子阻止性不足，故一部分電子穿透發光層，無法期待發光效率提升等，故為了更加高效率化，而要求電子阻止性更高、薄膜更穩定且耐熱性高之材料。因此，使用於電洞輸送層與發光層之間加入了高電子阻止性之電洞輸送層的元件構造的有機EL元件。

【0008】 作為改良了耐熱性或電洞注入性等特性的化合物，已提案了具有取代咪唑構造之芳香胺化合物(例如參照專利文獻3及專利文獻4)，但將此等化合物使用於電洞注入層或電洞輸送層的元件，雖然改良了耐熱性或發光效率等，但仍無法調為充分，而要求更加低驅動電壓化、或更加高發光效率化。

【0009】 為了有機EL元件之元件特性改善或元件製作之產率提升，而要求藉由組合電洞及電子之注入/輸送性能、薄膜之穩定性或耐久性優越的材料，電洞及電子可依高效率再結合、發光效率高、驅動電壓低、壽命長之元件。

【0010】 又，為了改善有機EL元件之元件特性，而要求藉由組合電洞及電子之注入/輸送性能、薄膜之穩定性或耐久性優越的材料，可得到載體平衡佳之高效率、低驅動電壓、壽命長之元件。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

專利文獻1：美國專利US5792557

專利文獻2：美國專利US5639914

專利文獻3：美國專利US8021764 B2

專利文獻4：美國專利US8394510 B2

專利文獻5：國際專利公開第2014/009310號

專利文獻6：美國專利US2019/0006596 A1

專利文獻7：美國專利US2016/0118591 A1

第3頁，共 27 頁(發明說明書)

專利文獻8：美國專利US2017/0179398 A1

[非專利文獻]

【0012】

非專利文獻1：應用物理學會第9回講習會預稿集第55~61頁(2001)

非專利文獻2：Appl. Phys. Let., 98, 083302(2011)

非專利文獻3：有機EL討論會第三回例會預稿集第13~14頁(2006)

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0013】 本發明之目的在於藉由將電洞之注入/輸送性能優越的有機EL元件用之各種材料組合而使各種材料所具有之特性有效發揮，進而提供高效率、低驅動電壓、壽命長之有機EL元件。

【0014】 本發明所欲提供之有機EL元件應具備的物理特性，係(1)發光效率及電子效率高、(2)實用驅動電壓低、(3)壽命長。

(解決問題之技術手段)

【0015】 因此，本案發明人等為了達成上述目的，發現了藉由將具有特定移動度之電洞輸送層之材料組合使用，則可效率佳地輸送由陽極側注入之電洞、且電子阻止性高，故可得到高效率、低驅動電壓、壽命長的有機EL元件。其結果，遂完成本發明。

【0016】 亦即，本發明為以下之有機EL元件。

【0017】 1)一種有機電致發光元件，係至少依序具有陽極、第一電洞輸送層、第二電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極者，其中，

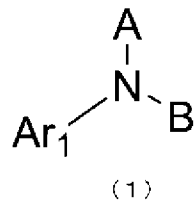
於上述第二電洞輸送層中含有下述一般式(1)或一般式(2)所示胺化合物；

上述第一電洞輸送層之移動度 μ_1 及上述第二電洞輸送層之移動度 μ_2 係同時滿足下式(A)及式(B)；

$$\mu_2 > 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (\text{A})$$

$$\mu_2 / \mu_1 > 1.5 \quad (\text{B})$$

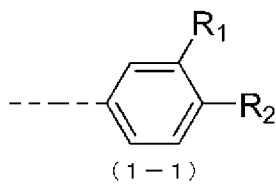
【0018】 [化1]



式(1)中，A及B彼此可為相同或相異，表示由下述一般式(1-1)所示1價基；

Ar₁表示取代或無取代之芳香族烴基或者取代或無取代之縮合多環芳香族基；

【0019】 [化2]



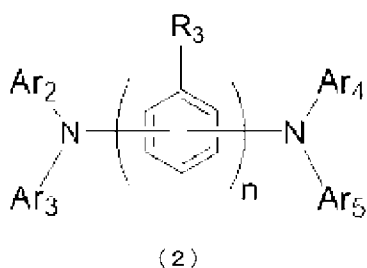
式(1-1)中，虛線表示鍵結部位；

R₁及R₂彼此可為相同或相異，表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、亦可具有取代基之碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷基、亦可具有取代基之碳原子數5~10之環烷基、亦可具有取代基之碳原

子數2~6之直鏈狀或分枝狀之烯基、亦可具有取代基之碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5~10之環烷氧基、取代或無取代之芳香族烴基、取代或無取代之縮合多環芳香族基或者取代或無取代之芳氧基；

R_1 及 R_2 亦可經由單鍵、取代或無取代之亞甲基、氧原子或者硫原子而相互鍵結形成環；

【0020】 [化3]



式(2)中， Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及 Ar_5 彼此可為相同或相異，表示取代或無取代之芳香族烴基或者取代或無取代之縮合多環芳香族基；

R_3 於複數存在時彼此可為相同或相異，表示氫原子、取代或無取代之芳香族烴基或者取代或無取代之縮合多環芳香族基；

n 表示1至5之整數。

【0021】 2)如1)之有機電致發光元件，其中，上述一般式(1-1)所示1價基中， R_1 及 R_2 彼此可為相同或相異，為氫原子、取代或無取代之碳數6~30之芳香族烴基或者取代或無取代之碳數6~30之縮合多環芳香族基。

【0022】 3)如1)之有機電致發光元件，其中，上述一般式(1)及一般式(2)所示胺化合物中， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及 Ar_5 彼此可為相同或

相異，為取代或無取代之碳數6~30之芳香族烴基或者取代或無取代之碳數6~30之縮合多環芳香族基。

【0023】 4)如1)至3)中任一項之有機電致發光元件，其中，上述第一電洞輸送層之移動度 μ_1 為 $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下。

【0024】 5)如1)至4)中任一項之有機電致發光元件，其中，上述第二電洞輸送層之移動度 μ_2 為 $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。

【0025】 6)如1)至5)中任一項之有機電致發光元件，其中，上述第一電洞輸送層之膜厚為超過30nm且未滿200nm，且上述第二電洞輸送層之膜厚為超過3nm且未滿20nm。

【0026】 一般式(1)中之 Ar_1 所示之「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」中之「芳香族烴基」或「縮合多環芳香族基」，具體而言可選自苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、萸基、螺二萸基、茛基、芘基、芘基、丙二烯合萸基及聯伸三苯基等碳數6~30之芳基，較佳為苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、萸基、螺二萸基；經此等取代基所取代之苯環或同一苯環上所複數取代的取代基彼此亦可經由單鍵、取代或無取代之亞甲基、取代或無取代之胺基、氧原子或硫原子而相互鍵結形成環。

【0027】 一般式(1)中之 Ar_1 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」中之「取代基」，具體可舉例如氖原子、氦基、硝基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三甲基矽基、三苯基矽基等之矽基；甲基、乙基、丙基等碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳原子數1~6之直鏈

狀或支鏈狀之烷氧基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯氧基、甲苯氧基等芳氧基；苄氧基、苯乙氧基等芳基烷氧基；苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、萸基、螺二萸基、茛基、芘基、芘基、丙二烯合萸基、聯伸三苯基等芳香族烴基或縮合多環芳香族基；吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基等之芳香族雜環基；此等取代基亦可進一步經上述例示之取代基所取代。又，經此等取代基所取代之苯環或同一苯環上所複數取代的取代基彼此亦可經由單鍵、取代或無取代之亞甲基、取代或無取代之胺基、氧原子或硫原子而相互鍵結形成環。

【0028】 一般式(1)中， Ar_1 較佳為苯基或聯苯基。

【0029】 一般式(1-1)中之 R_1 及 R_2 所示「亦可具有取代基之碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5~10之環烷基」或「亦可具有取代基之碳原子數2~6之直鏈狀或分枝狀之烯基」中的「碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷基」、「碳原子數5~10之環烷基」或「碳原子數2~6之直鏈狀或分枝狀之烯基」，具體可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基及2-丁烯基等；經此等取代基所取代之苯環或同一苯環上所複數取代的取代基彼此亦可經由單鍵、取代或無取代之亞甲基、取代或無取代之胺基、氧原子或硫原子而相互鍵結形成環。

【0030】 一般式(1-1)中之 R_1 及 R_2 所示「亦可具有取代基之碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷氧基」或「亦可具有取代基之碳原子數5~10之環烷氧基」中之「碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷氧基」或「碳原子數5~10之環烷氧基」，具體可舉例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、1-金剛烷氧基、2-金剛烷氧基等；經此等取代基所取代之苯環或同一苯環上被取代的複數取代基彼此亦可經由單鍵、取代或無取代之亞甲基、取代或無取代之胺基、氧原子或硫原子而相互鍵結形成環。

【0031】 一般式(1-1)中之 R_1 及 R_2 所示「取代或無取代之芳氧基」中之「芳氧基」，具體可舉例如苯氧基、聯苯氧基、聯三苯氧基、蔡氧基、蔥氧基、菲氧基、萸氧基、茛氧基、芘氧基、芘氧基等。

【0032】 一般式(1-1)中之 R_1 及 R_2 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」，係與上述一般式(1)中之 Ar_1 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」相同。

【0033】 一般式(1-1)中， R_1 及 R_2 彼此可為相同或相異，較佳為取代或無取代之芳香族烴基或取代或無取代之縮合多環芳香族基，更佳為取代或無取代之芳香族烴基，又更佳為苯基。

又，較佳係 R_1 及 R_2 之一者為亦可具有取代基之甲基，另一者為苯基，此等經由單鍵彼此鍵結而形成五元環。

【0034】 一般式(2)中之 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及 Ar_5 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」，係與上述一般式(1)中之 Ar_1 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」相同。

【0035】 一般式(2)中之 R_3 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」係與上述一般式(1)中之 Ar_1 所示「取代或無取代之芳香族烴基」或「取代或無取代之縮合多環芳香族基」相同。

【0036】 一般式(2)中， Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及 Ar_5 彼此可為相同或相異，較佳為取代或無取代之芳香族烴基，更佳為苯基或聯苯基。

【0037】 一般式(2)中， R_3 為複數存在時係彼此可為相同或相異，較佳為氫原子或取代或無取代之芳香族烴基，更佳為氫原子或苯基。

【0038】 一般式(2)中， n 表示1~5之整數， n 較佳為2、3、4或5，特佳為3。

(對照先前技術之功效)

【0039】 本發明之有機EL元件係第一電洞輸送層與第二電洞輸送層之移動度同時滿足上述式(A)及式(B)，而顯示(1)電洞之注入特性佳、(2)顯示高發光效率、(3)壽命長等特性。本發明之第一電洞輸送層與第二電洞輸送層的組合係適合於有機EL元件。

【0040】 本發明中，藉由使用第二電洞輸送層之移動度相對於第一電洞輸送層之移動度的比超過1.5的化合物，可提高對發光層中之載體輸送，減低第二電洞輸送層與發光層之界面中因載體蓄積所造成的載

體與激子的消光作用，可得到高效率之發光效率。又，可防止因載體與激子蓄積於第二電洞輸送層與發光層之界面而造成之化合物之分解所引起的劣化及消光，可得到壽命長之元件。

【0041】 本發明中，藉由將電洞輸送層作成為第一電洞輸送層與第二電洞輸送層之2層構造，使位於發光層鄰接側之第二電洞輸送層含有上述一般式(1)或上述一般式(2)所示芳香胺化合物，則可最大限地活用該化合物所具有之電子阻止性能，可實現更高效率且壽命長之有機EL元件。

【0042】 再者，本發明中，藉由使用同時滿足上式(A)及式(B)、移動度差較大之化合物作為2層構造之電洞輸送層之構成材料，由於發揮優越的電洞注入特性/電洞輸送性，故可實現低驅動電壓之有機EL元件。

【圖式簡單說明】

【0043】

圖1為表示作為一般式(1)所示芳香胺化合物之例示，化合物(1-1)~(1-12)之構造式的圖。

圖2為表示作為一般式(2)所示芳香胺化合物之例示，化合物(2-1)~(2-12)之構造式的圖。

圖3為表示本發明有機EL元件構成一例的圖。

【實施方式】

【0044】 本發明之有機EL元件所適合使用之上述一般式(1)所示芳香胺化合物中，較佳之化合物之具體例如圖1所示；上述一般式(2)

所示芳香胺化合物中，較佳化合物之具體例如圖2所示；但並不限定於此等化合物。

【0045】 一般式(1)及一般式(2)所示芳香胺化合物的精製可藉由利用管柱層析之精製；利用矽膠、活性碳、活性白土等之吸附精製；利用溶媒之再結晶精製法或晶析精製法、昇華精製法等進行。化合物之鑑定可藉由NMR分析進行。作為物性值，較佳係進行移動度的測定。移動度係成為電洞輸送性或電洞阻止性的指標。本發明之有機EL元件所使用的化合物較佳係使用：藉由利用管柱層析之精製，利用矽膠、活性碳、活性白土等之吸附精製，利用溶媒之再結晶精製法或晶析精製法、昇華精製法等進行精製後，最後再藉由昇華精製法進行了精製者(例如參照專利文獻6、專利文獻7及專利文獻8)。

【0046】 移動度係可使用高感度載體移動度測定裝置(住友重機械工業股份有限公司製，TOF-401)，藉由飛行時間(Time of flight)法進行測定。飛行時間法係對以ITO等透明陽極與Al等陰極挾持了數 μm 之有機半導體材料之薄膜的元件施加電場，依脈衝雷射於透明電極附近產生片狀之載體，並由載體藉由所施加之電壓到達陰極為止的時間計算移動度的方法。移動度係由下式(C)所示。

$$\mu = L/(tE) \quad (C)$$

μ 表示移動度(cm^2/Vs)，L表示薄膜之膜厚(cm)，t表示到達陰極為止的時間(s)，E表示電場(V/cm)。本發明之移動度為電場強度250,000(V/cm)時之數值。

【0047】 本發明之有機EL元件係至少於基板上依序具有陽極、第一電洞輸送層、第二電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極者。本發明之有機EL元件亦可為於陽極與第一電洞輸送層之間具有電洞注入層者、於發光層與電子輸送層之間具有電洞阻止層者、於電子輸送層與陰極之間具有電子注入層者。又，亦可作為例如具有兼為電洞注入層與第一電洞輸送層之層的構成、具有兼為電子注入層與電子輸送層之層的構成等。再者，亦可作為將第一電洞輸送層積層2層之構成、將第二電洞輸送層積層2層之構成、將發光層積層2層之構成、將電子輸送層積層2層之構成等。本發明之有機EL元件中，較佳係第二電洞輸送層與發光層鄰接，具有作為電子阻止層的機能。

【0048】 作為本發明之有機EL元件的陽極，可使用ITO或如金般之功函數較大的電極材料。作為本發明之有機EL元件的電洞注入層，可使用星爆型之三苯胺衍生物、各種三苯基胺四聚物等之材料；以銅酞菁為代表之卟啉化合物；如六氰基氮雜三仲苯基般之受體性的雜環化合物，或塗佈型之高分子材料等。此等材料係除了蒸鍍法之外，尚可藉由旋塗法或噴墨法等公知方法進行薄膜形成。

【0049】 作為本發明之有機EL元件的第一電洞輸送層可使用的電洞輸送性材料，若為可滿足上述式(A)者即可，可舉例如N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)-聯苯胺(以下簡稱為TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)-聯苯胺(以下簡稱為NPD)及N,N,N',N'-四聯苯基聯苯胺等聯苯胺衍生物，1,1-雙[4-(二-4-甲基胺基)苯基]環己烷(以下簡稱為TAPC)等，特佳係使用於分子中具有2個三苯基胺構造、並使此等藉由單

鍵或不含雜原子之2價基所連結之構造的芳香胺化合物，例如N,N,N',N'-四聯苯基聯苯胺等。又，分子中具有3個以上三苯基胺構造、並使此等藉由單鍵或不含雜原子之2價基所連結之構造的芳香胺化合物，較佳例如可使用各種三苯基胺三聚物及四聚物等。又，此等可單獨成膜，亦可與其他材料一起混合經成膜為單層而使用。此等材料係除了蒸鍍法之外，尚可藉由旋塗法或噴墨法等公知方法進行薄膜形成。

【0050】 又，亦可使用對電洞注入層或第一電洞輸送層通常所使用之材料以參溴苯基胺六氯銻、軸烯衍生物(例如參照專利文獻5)等經P摻雜者；或於其部分構造具有TPD等聯苯胺衍生物之構造的高分子化合物等。

【0051】 作為本發明之有機EL元件之第二電洞輸送層的材料，可使用上述一般式(1)或上述一般式(2)所示芳香胺化合物。作為可與上述一般式(1)或上述一般式(2)所示芳香胺化合物混合或同時使用的電洞輸送性的材料，可舉例如4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA)、9,9-雙[4-(咔唑-9-基)苯基]萘、1,3-雙(咔唑-9-基)苯(mCP)及2,2-雙(4-咔唑-9-基苯基)金剛烷(Ad-Cz)等咔唑衍生物，以9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基矽烷基)苯基]-9H-萘為代表的具有三苯基矽基與三芳基胺構造之化合物等。此等可單獨成膜，亦可與其他材料一起混合經成膜為單層而使用。此等材料係除了蒸鍍法之外，尚可藉由旋塗法或噴墨法等公知方法進行薄膜形成。

【0052】 作為上述第一電洞輸送層之構成材料所列舉的化合物的移動度 μ_1 ，較佳為 $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下、更佳為 $1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下。

【0053】 作為上述第二電洞輸送層之構成材料所列舉的化合物的移動度 μ_2 ，較佳為超過 $1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、更佳為 $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。

【0054】 本發明之第二電洞輸送層之移動度 μ_2 及第一電洞輸送層之移動度 μ_1 的比 (μ_2/μ_1) 較佳為超過 1.5、更佳為超過 2.0、又更佳為超過 3.0。

【0055】 作為本發明之有機EL元件的發光層，可使用以 Alq_3 為首的喹啉酚衍生物之金屬錯合物、其他各種金屬錯合物、蔥衍生物、雙苯乙烯基苯衍生物、芘衍生物、嘔唑衍生物、聚對伸苯基伸乙烯基衍生物等。又，發光層可由主體材料與摻雜劑材料構成，較佳係使用蔥衍生物作為主體材料；此外，上述發光材料之外，亦可使用具有吡啶環作為縮合環之部分構造之雜環化合物、具有呋喃環作為縮合環之部分構造之雜環化合物、呋喃衍生物、噻吩衍生物、苯并咪唑衍生物及聚二烷基萘衍生物等。又，作為摻雜劑材料，較佳係使用芘衍生物等，其他可使用喹吖酮、香豆素、紅螢烯、芘及此等之衍生物、苯并吡喃衍生物、茚并菲衍生物、若丹明衍生物、胺基苯乙烯基衍生物等。此等可單獨成膜，亦可與其他材料一起混合成膜為單層而使用，或可作為單獨成膜之層彼此的積層構造、或混合成膜之層彼此的積層構造、或單獨成膜之層及混合成膜之層的積層構造。

【0056】 又，亦可使用磷光發光體作為發光材料。作為磷光發光體，可使用銦或鉑等金屬錯合物之磷光發光體。可舉例如 Ir(ppy)_3 等綠色之磷光發光體、 FIrpic 、 FIr6 等藍色之磷光發光體、 $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$ 等紅色之磷光發光體等。作為此時之主體材料，電洞注入/輸送性的主體材料可

使用4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(以下簡稱為CBP)、TCTA及mCP等咔唑衍生物等。作為電子輸送性之主體材料，可使用對-雙(三苯基矽基)苯(以下簡稱為UGH2)或2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)-參(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以下簡稱為TPBI)等，可製作高性能之有機EL元件。

【0057】 磷光性之發光材料對於主體材料的摻雜，係為了避免濃度淬滅，較佳係依相對於發光層整體為1~30重量%之範圍，藉由共蒸鍍進行摻雜。

【0058】 再者，作為發光材料亦可使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等之CDCB衍生物等放射出延遲螢光的材料(例如參照非專利文獻2)。

【0059】 此等材料係除了蒸鍍法之外，尚可藉由旋塗法或噴墨法等公知方法進行薄膜形成。

【0060】 作為本發明之有機EL元件的電洞阻止層，可使用浴銅靈(BCP)等啡啉衍生物、雙(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯酚鋁(III)(以下簡稱為BALq)等喹啉酚衍生物之金屬錯合物、其他各種稀土族錯合物、三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物等具有電洞阻止作用的化合物。此等材料亦可兼為電子輸送層之材料。此等可單獨成膜，亦可與其他材料一起混合成膜為單層而使用，或可作為單獨成膜之層彼此的積層構造、或混合成膜之層彼此的積層構造、或單獨成膜之層及混合成膜之層的積層構造。此等材料係除了蒸鍍法之外，尚可藉由旋塗法或噴墨法等公知方法進行薄膜形成。

【0061】 作為本發明之有機EL元件的電子輸送層，可使用以Alq₃、BAIq為首之喹啉酚衍生物的金屬錯合物、其他各種金屬錯合物、三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物、吡啶衍生物、噻吩衍生物、苯并咪唑衍生物、噻二唑衍生物、噻吩衍生物、噻二亞胺衍生物、喹啉衍生物、吡啶并吡啶衍生物、啡啉衍生物、矽咯衍生物等。此等可單獨成膜，亦可與其他材料一起混合成膜為單層而使用，或可作為單獨成膜之層彼此的積層構造、或混合成膜之層彼此的積層構造、或單獨成膜之層及混合成膜之層的積層構造。此等材料係除了蒸鍍法之外，尚可藉由旋塗法或噴墨法等公知方法進行薄膜形成。

【0062】 作為本發明之有機EL元件的電子注入層，可使用氟化鋰、氟化銫等鹼金屬鹽、氟化鎂等鹼土族金屬鹽、鋰喹啉酚等喹啉酚衍生物的金屬錯合物、氧化鋁等金屬氧化物、或鐿(Yb)、釷(Sm)、鈣(Ca)、銦(Sr)及銫(Cs)等金屬等，但藉由電子輸送層與陰極的較佳選擇，可省略此等。

【0063】 進而，可使用對於電子注入層或電子輸送層中通常使用之材料N摻雜了銫等金屬者。

【0064】 作為本發明之有機EL元件的陰極，可使用鋁般之功函數低之電極材料，或鎂銀合金、鎂銦合金、鋁鎂合金般之功函數更低的合金作為電極材料。

[實施例]

【0065】 以下藉由實施例具體說明本發明之實施形態，但在不超過其要旨之前提下，本發明並不限定於以下實施例。

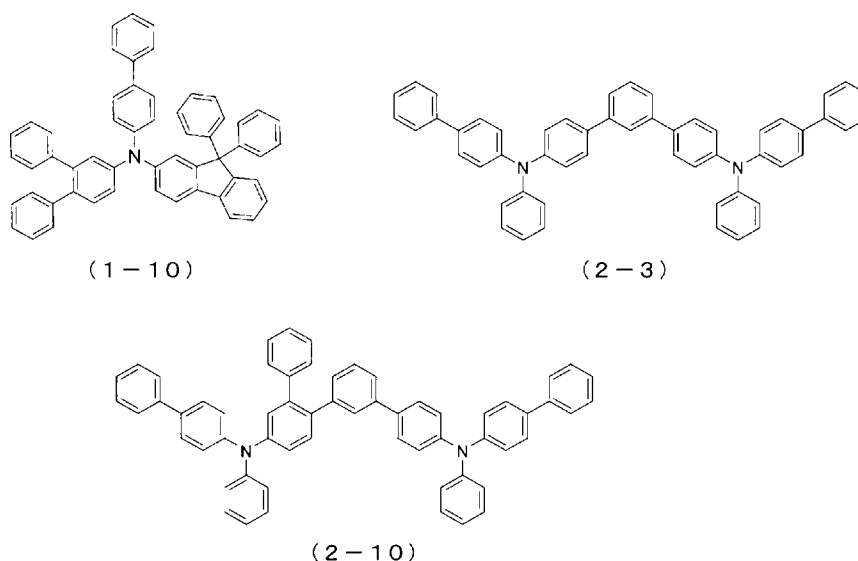
【0066】

[移動度測定]

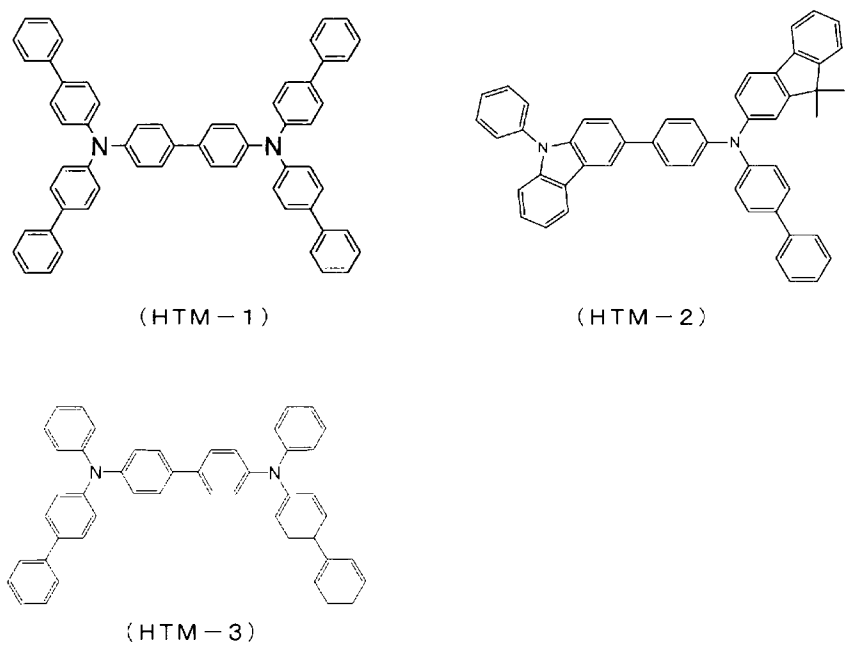
如以下般進行實施例及比較例所使用之化合物的移動度測定。

對已成膜膜厚50nm之ITO的底基板，將使用為第二電洞輸送層構成材料的下述化合物(1-10)、(2-3)、(2-10)分別依4 μ m厚度蒸鍍，於其上形成膜厚100nm之鋁作為陰極而製作元件，使用高感度載體移動度測定裝置(住友重機械工業股份有限公司製，TOF-401)測定移動度。又，對於使用為第一電洞輸送層構成材料之下述化合物(HTM-1)及(HTM-2)亦進行測定。進而為了比較，對下述化合物(HTM-3)亦進行測定，結果整合表示如下。

【0067】 [化4]



【0068】 [化5]



【0069】 各化合物之移動度(cm^2/Vs)如以下。

化合物(1-10)： 2.63×10^{-3}

化合物(2-3)： 5.61×10^{-3}

化合物(2-10)： 3.70×10^{-3}

化合物(HTM-1)： 8.41×10^{-4}

化合物(HTM-2)： 5.75×10^{-4}

化合物(HTM-3)： 8.06×10^{-4}

【0070】

[實施例1]

使用上述化合物製作有機EL元件，評價特性。

有機EL元件係如圖3所示，於玻璃基板1上事先形成了作為透明陽極2之反射ITO電極，並於其上依序蒸鍍電洞注入層3、第一電洞輸送層4、

第二電洞輸送層5、發光層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極9、覆蓋層10而製作。

【0071】 具體而言，將依序成膜有膜厚50nm之ITO、膜厚100nm之銀合金之反射膜、膜厚5nm之ITO的玻璃基板1，於異丙醇中進行超音波洗淨20分鐘後，於加熱至250℃之加熱板上進行10分鐘乾燥。然後，進行UV臭氧處理15分鐘後，將此具有ITO之玻璃基板安裝在真空蒸鍍機內，減壓至0.001Pa以下。接著，將下述構造式的電子受體(Acceptor-1)與化合物(HTM-1)依蒸鍍速度比成為Acceptor-1：化合物(HTM-1)=3：97的蒸鍍速度進行二元蒸鍍，以被覆透明陽極2之方式形成膜厚10nm之電洞注入層3。

在此電洞注入層3上，形成膜厚140nm之化合物(HTM-1)作為第一電洞輸送層4。

在此第一電洞輸送層4上，形成膜厚5nm之化合物(1-10)作為第二電洞輸送層5。

於此第二電洞輸送層5之上，將下述構造式之化合物(EMD-1)與下述構造式的化合物(EMH-1)以蒸鍍速度比成為(EMD-1)：(EMH-1)=5：95之蒸鍍速度進行二元蒸鍍，形成為膜厚20nm之發光層6。

於此發光層6上，將下述構造式之化合物(ETM-1)與下述構造式之化合物(ETM-2)依蒸鍍速度比成為(ETM-1)：(ETM-2)=50：50之蒸鍍速度進行二元蒸鍍，形成為膜厚30nm之電子輸送層7。

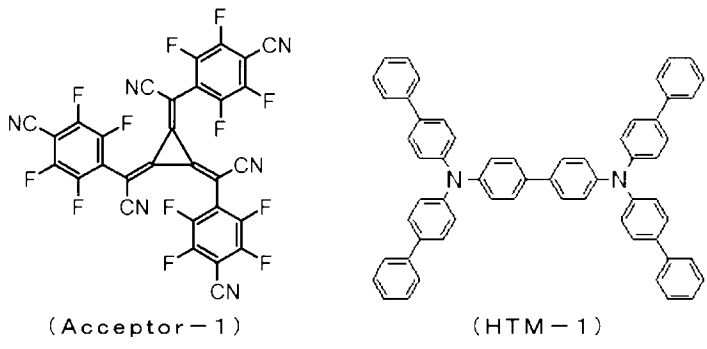
於此電子輸送層7上，形成膜厚1nm之氟化鋰作為電子注入層8。

於此電子注入層8上，形成膜厚12nm之鎂銀合金作為陰極9。

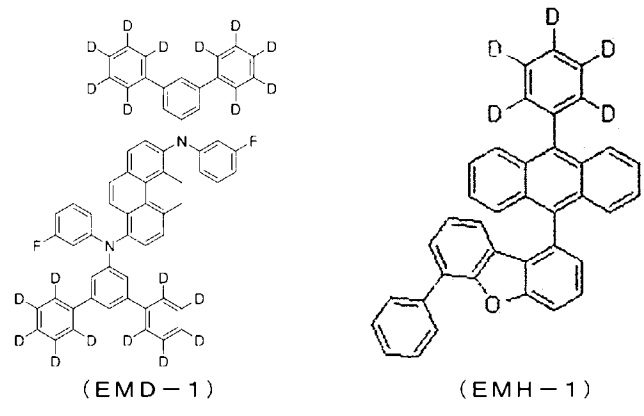
最後，形成膜厚60nm之下述構造式之化合物(CPL-1)作為覆蓋層10。

針對所製作之有機EL元件，依據上述「移動度測定」之值測定第二電洞輸送層之移動度($\mu 2$)及第一電洞輸送層之移動度($\mu 1$)，並計算第二電洞輸送層之移動度與第一電洞輸送層之移動度的比($\mu 2/\mu 1$)，結果整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

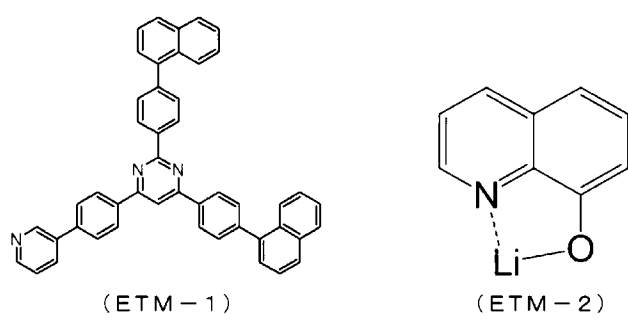
【0072】 [化6]



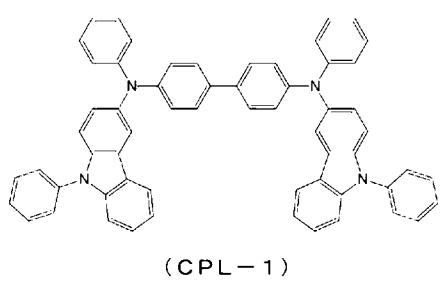
【0073】 [化7]



【0074】 [化8]



【0075】 [化9]



【0076】

[實施例2]

於實施例1中，除了使用化合物(2-3)取代化合物(1-10)作為第二電洞輸送層5之材料以外，其餘以同樣條件製作有機EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(2-3)與第一電洞輸送層之化合物(HTM-1)的移動度的比($\mu 2/\mu 1$)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0077】

[實施例3]

於實施例1中，除了使用化合物(2-10)取代化合物(1-10)作為第二電洞輸送層5之材料以外，其餘以同樣條件製作有機EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(2-10)與第一電洞輸送層之

化合物(HTM-1)的移動度的比(μ_2/μ_1)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0078】

[實施例4]

於實施例1中，除了使用化合物(HTM-2)取代化合物(HTM-1)作為電洞注入層3及第一電洞輸送層4之材料以外，其餘以同樣條件製作有機EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(1-10)與第一電洞輸送層之化合物(HTM-2)的移動度的比(μ_2/μ_1)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0079】

[實施例5]

於實施例2中，除了使用化合物(HTM-2)取代化合物(HTM-1)作為電洞注入層3及第一電洞輸送層4之材料以外，其餘以同樣條件製作有機EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(2-3)與第一電洞輸送層之化合物(HTM-2)的移動度的比(μ_2/μ_1)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0080】

[實施例6]

於實施例3中，除了使用化合物(HTM-2)取代化合物(HTM-1)作為電洞注入層3及第一電洞輸送層4之材料以外，其餘以同樣條件製作有機

EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(2-10)與第一電洞輸送層之化合物(HTM-2)的移動度的比(μ_2/μ_1)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0081】

[比較例1]

為了比較，於實施例1中，除了使用化合物(HTM-3)取代化合物(1-10)作為第二電洞輸送層5之材料以外，其餘以同樣條件製作有機EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(HTM-3)與第一電洞輸送層之化合物(HTM-1)的移動度的比(μ_2/μ_1)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0082】

[比較例2]

為了比較，於實施例4中，除了使用化合物(HTM-3)取代化合物(1-10)作為第二電洞輸送層5之材料以外，其餘以同樣條件製作有機EL元件。對於所製作之有機EL元件，將第二電洞輸送層之化合物(HTM-3)與第一電洞輸送層之化合物(HTM-2)的移動度的比(μ_2/μ_1)整合表示於表1。又，將大氣中、於常溫施加直流電壓之發光特性的測定結果整合表示於表2。

【0083】 [表1]

	第一電洞輸送層	第二電洞輸送層	$\mu 1$ (cm^2/Vs)	$\mu 2$ (cm^2/Vs)	$\mu 2/\mu 1$
實施例1	化合物(HTM-1)	化合物(1-10)	8.41×10^{-4}	2.63×10^{-3}	3.1
實施例2	化合物(HTM-1)	化合物(2-3)	8.41×10^{-4}	5.61×10^{-3}	6.7
實施例3	化合物(HTM-1)	化合物(2-10)	8.41×10^{-4}	3.70×10^{-3}	4.4
實施例4	化合物(HTM-2)	化合物(1-10)	5.75×10^{-4}	2.63×10^{-3}	4.6
實施例5	化合物(HTM-2)	化合物(2-3)	5.75×10^{-4}	5.61×10^{-3}	9.8
實施例6	化合物(HTM-2)	化合物(2-10)	5.75×10^{-4}	3.70×10^{-3}	6.4
比較例1	化合物(HTM-1)	化合物(HTM-3)	8.41×10^{-4}	8.06×10^{-4}	1.0
比較例2	化合物(HTM-2)	化合物(HTM-3)	5.75×10^{-4}	8.06×10^{-4}	1.4

【0084】 如表1所示，可知實施例1~6之元件中之電洞輸送層中，第二電洞輸送層之化合物的移動度為 $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上，滿足一般式(A)，第二電洞輸送層之移動度與第一電洞輸送層之移動度的比($\mu 2/\mu 1$)大於3.0，滿足一般式(B)。另一方面，比較例1~2之元件中之電洞輸送層中，第二電洞輸送層之化合物的移動度為 $1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下，第二電洞輸送層之移動度與第一電洞輸送層之移動度的比($\mu 2/\mu 1$)小於1.5，未滿足一般式(A)及一般式(B)。

【0085】 表2整合表示之電壓、輝度、發光效率、電力效率係於大氣中、常溫下流通電流密度 $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流時的值。又，元件壽命係依發光開始時之發光輝度(初期輝度設為100%)成為 $2000 \text{cd}/\text{m}^2$ 的電流進行恆定電流驅動時，發光輝度衰減為 $1900 \text{cd}/\text{m}^2$ (相當於初期輝度之95%：95%衰減)為止的時間。

【0086】 [表2]

	電壓 (V)	輝度 (cd/m ²)	發光效率 (cd/A)	電力效率 (lm/W)	元件壽命 (h)
實施例1	3.48	829	8.29	7.50	440
實施例2	3.50	832	8.32	7.48	453
實施例3	3.51	840	8.40	7.52	429
實施例4	3.41	820	8.20	7.55	383
實施例5	3.44	869	8.67	7.90	398
實施例6	3.46	838	8.39	7.63	371
比較例1	3.67	767	7.66	6.56	263
比較例2	3.59	794	7.94	6.94	279

【0087】 如表2所示，關於流通了電流密度10mA/cm²之電流時的電壓，比較例1~2之元件為3.59~3.67V，相對地，實施例1~6之元件為3.41~3.51V、明顯為較低電壓。關於流通了電流密度10mA/cm²之電流時的發光效率，比較例1~2之元件為7.66~7.94cd/A，相對地，實施例1~6之元件為8.20~8.67cd/A、明顯為較高效率。關於電力效率，比較例1~2之元件為6.56~6.94lm / W，相對地，實施例1~6之元件為7.48~7.90lm / W、明顯為較高效率。進而，在元件壽命(95%衰減)方面，比較例1~2之元件為263~279小時，相對地，實施例1~6之元件為371~453小時、壽命係相當長。

【0088】 由以上結果可明顯得知，相較於未滿足一般式(A)及一般式(B)的比較例之習知有機EL元件，將具有一般式(1)或一般式(2)所示特定構造的芳香胺化合物使用於第二電洞輸送層，進而滿足一般式(A)及一般式(B)的本發明的有機EL元件，係低驅動電壓、高發光效率，且為壽命長之有機EL元件。

(產業上之可利用性)

【0089】 本發明之有機EL元件係藉由將電洞輸送層設為2層構造之特定構造的芳香胺化合物使用於第二電洞輸送層中，並且滿足一般式(A)及一般式(B)，則相較於習知有機EL元件之下，可提升發光效率，同時改善耐久性，故可實現例如朝家電化製品或照明用途的發展。

【符號說明】

【0090】

- 1:玻璃基板
- 2:透明陽極
- 3:電洞注入層
- 4:第一電洞輸送層
- 5:第二電洞輸送層
- 6:發光層
- 7:電子輸送層
- 8:電子注入層
- 9:陰極
- 10:覆蓋層

【發明申請專利範圍】

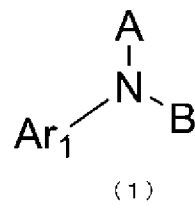
【請求項1】 一種有機電致發光元件，係至少依序具有陽極、第一電洞輸送層、第二電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極者，其中，
於上述第二電洞輸送層中含有下述一般式(1)或一般式(2)所示胺化合物；

上述第一電洞輸送層之移動度 μ_1 及上述第二電洞輸送層之移動度 μ_2 係同時滿足下式(A)及式(B)；

$$\mu_2 > 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (\text{A})$$

$$\mu_2 / \mu_1 > 1.5 \quad (\text{B})$$

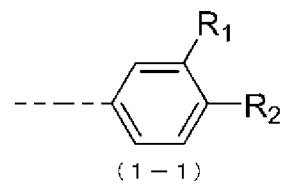
[化1]



式(1)中，A及B彼此可為相同或相異，表示由下述一般式(1-1)所示1價基；

Ar₁表示取代或無取代之芳香族烴基或者取代或無取代之縮合多環芳香族基；

[化2]

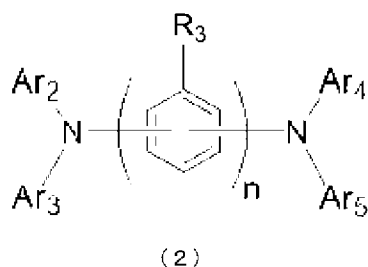


式(1-1)中，虛線表示鍵結部位；

R_1 及 R_2 彼此可為相同或相異，表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、亦可具有取代基之碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷基、亦可具有取代基之碳原子數5~10之環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2~6之直鏈狀或分枝狀之烯基、亦可具有取代基之碳原子數1~6之直鏈狀或分枝狀之烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5~10之環烷氧基、取代或無取代之芳香族烴基、取代或無取代之縮合多環芳香族基或者取代或無取代之芳氧基；

R_1 及 R_2 亦可經由單鍵、取代或無取代之亞甲基、氧原子或者硫原子而相互鍵結形成環；

[化3]



式(2)中， Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及 Ar_5 彼此可為相同或相異，表示取代或無取代之芳香族烴基或者取代或無取代之縮合多環芳香族基；

R_3 於複數存在時彼此可為相同或相異，表示氫原子、取代或無取代之芳香族烴基或者取代或無取代之縮合多環芳香族基；

n 表示1至5之整數。

【請求項2】 如請求項1之有機電致發光元件，其中，上述一般式(1-1)所示1價基中， R_1 及 R_2 彼此可為相同或相異，為氫原子、取代或無取代

之碳數6~30之芳香族烴基或者取代或無取代之碳數6~30之縮合多環芳香族基。

【請求項3】 如請求項1之有機電致發光元件，其中，上述一般式(1)及一般式(2)所示胺化合物中， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及 Ar_5 彼此可為相同或相異，為取代或無取代之碳數6~30之芳香族烴基或者取代或無取代之碳數6~30之縮合多環芳香族基。

【請求項4】 如請求項1之有機電致發光元件，其中，上述第一電洞輸送層之移動度 μ_1 為 $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下。

【請求項5】 如請求項1之有機電致發光元件，其中，上述第二電洞輸送層之移動度 μ_2 為 $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之有機電致發光元件，其中，上述第一電洞輸送層之膜厚為超過30nm且未滿200nm，且上述第二電洞輸送層之膜厚為超過3nm且未滿20nm。

(發明圖式)

圖10

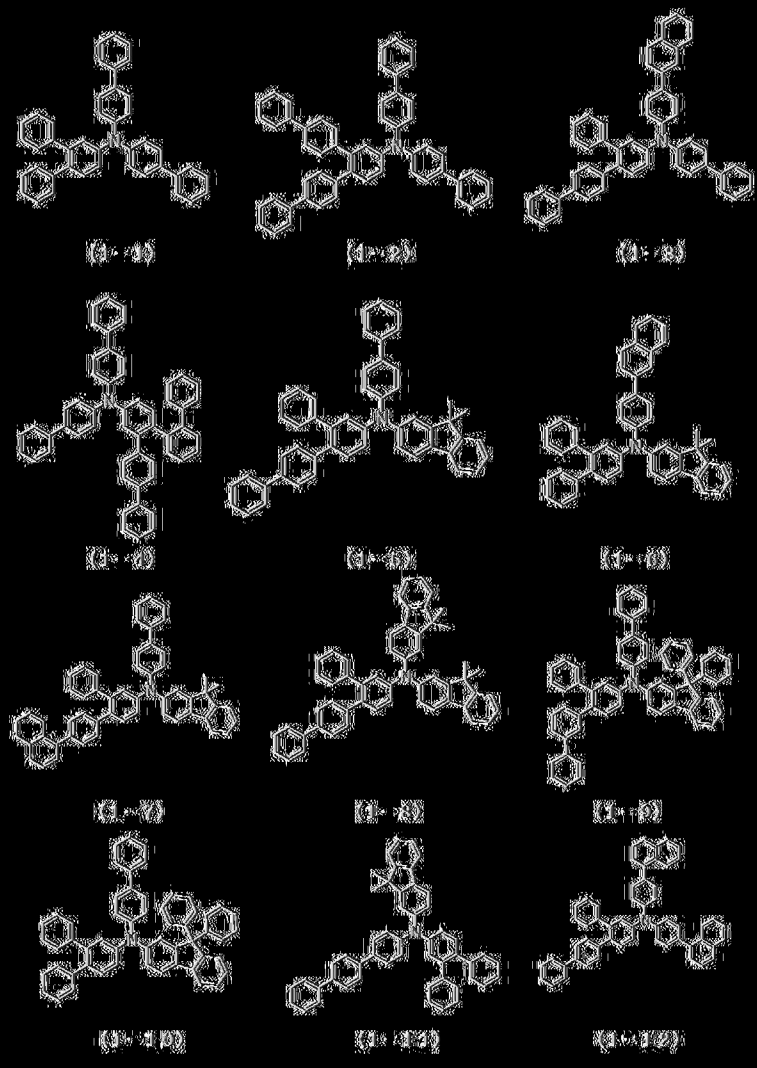


圖 20

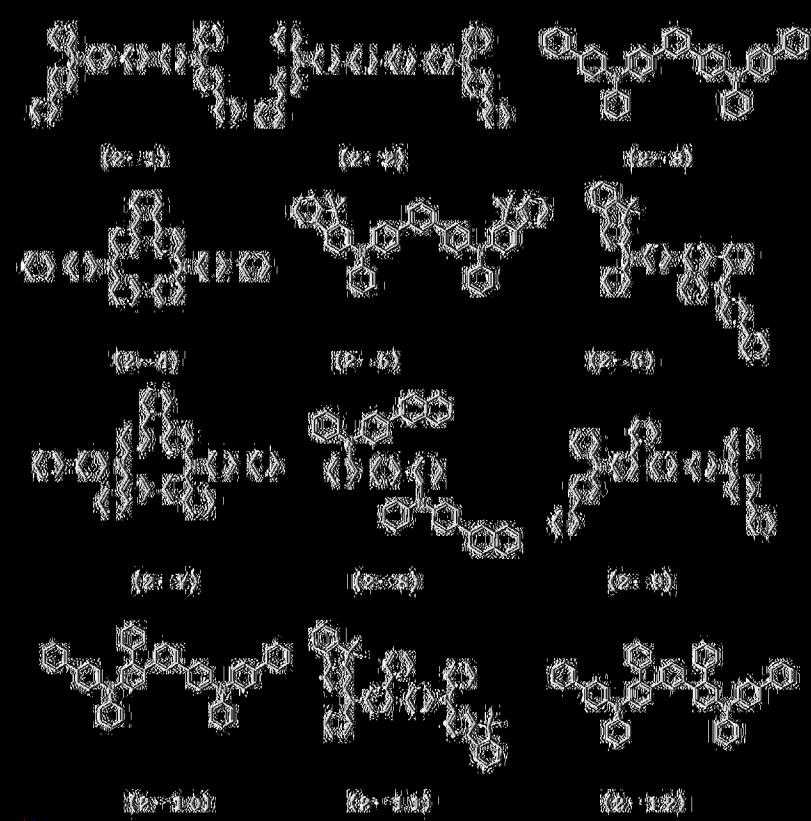


圖 30

