

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6006732号
(P6006732)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl.	F I
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B
	H05B 33/22 D
	C09K 11/06 690

請求項の数 6 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2013-549189 (P2013-549189)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成24年11月22日 (2012. 11. 22)		新日鉄住金化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/080303		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02013/088934	(74) 代理人	100132230
(87) 国際公開日	平成25年6月20日 (2013. 6. 20)		弁理士 佐々木 一也
審査請求日	平成27年9月10日 (2015. 9. 10)	(74) 代理人	100082739
(31) 優先権主張番号	特願2011-271173 (P2011-271173)		弁理士 成瀬 勝夫
(32) 優先日	平成23年12月12日 (2011. 12. 12)	(74) 代理人	100087343
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	多田 匡志
			福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46
			-80 新日鉄住金化学株式会社内

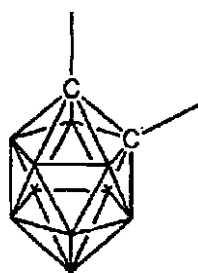
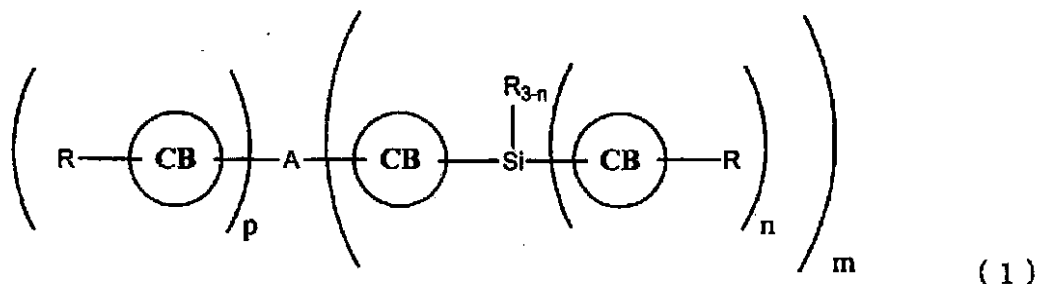
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及びそれを用いた有機電界発光素子

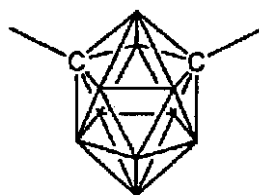
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

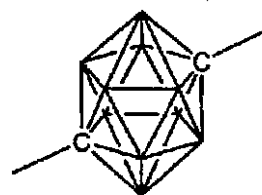
一般式(1)で表されるカルボラン化合物からなる有機電界発光素子用材料。



(a)



(b)



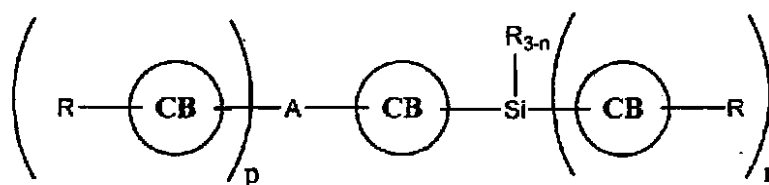
(c)

一般式(1)中、環CBは、式(a)、式(b)または式(c)の何れかで表わされる $-C_2B_{10}H_{10}-$ の2価のカルボラン基を示し、分子内に環CBが複数存在する場合は同一であっても異なってもよい。Rは、水素、置換または未置換の炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、置換または未置換の炭素数6~50の芳香族炭化水素基、置換または未置換の炭素数3~50の芳香族複素環基を表し、複数のRは同一であっても異なってもよい。Aは、直接結合、水素、 $Si(R)_d$ 基、置換または未置換の炭素数6~50の芳香族炭化水素基、置換または未置換の炭素数3~50の芳香族複素環基を表すが、 $p+m$ が1の場合以外は水素であることはなく、 $p+m$ が2の場合以外は直接結合であることはなく、水素及び直接結合以外の基である場合は、 $p+m$ 価の基であり、 $Si(R)_d$ 基のRは上記のRと同意であり、 d は $4-(p+m)$ の整数である。 p は0~3の整数、 m は1~4の整数、 n は0~3の整数を表し、 $p+m$ は1~4の整数を表す。

10

【請求項2】

一般式(2)で表わされるカルボラン化合物からなる請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。



(2)

20

一般式(2)中、環CB、R、Aは、一般式(1)の環CB、R、Aと同意であり、 p は0~3の整数、 n は0~3の整数を表す。

【請求項3】

一般式(1)において、 m が1で、環CBが式(b)で表わされる2価のカルボラン基である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項4】

一般式(1)において、 p が0である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項5】

基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、電子阻止層、及び正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層に請求項1~4のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含有させたことを特徴とする有機電界発光素子。

30

【請求項6】

発光層に、上記の有機電界発光素子用材料と燐光発光ドーパントを含有することを特徴とする請求項5記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な有機電界発光素子用材料及びそれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

一般に、有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

【0003】

近年、有機薄膜を用いた有機EL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率

50

を高めるため、電極からキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3という）からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用化を目指して進められてきた。

【0004】

また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用することにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3～4倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。また、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。近年では、特許文献1に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特表2003-515897号公報

【特許文献2】WO01/041512A

【特許文献3】特開2005-166574号公報

【0006】

高い発光効率を得るには、前記ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ピフェニル（以下、CBPという）が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)3という）に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)3からの発光効率が低下する。

30

【0007】

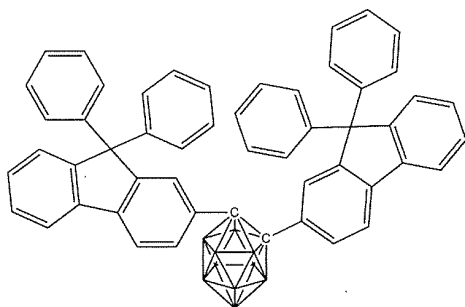
前述のように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷（正孔・電子）注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

【0008】

特許文献3においては、有機EL素子の電子輸送材料として以下に示すようなカルボラン化合物が開示されている。

【0009】

40



10

【 0 0 1 0 】

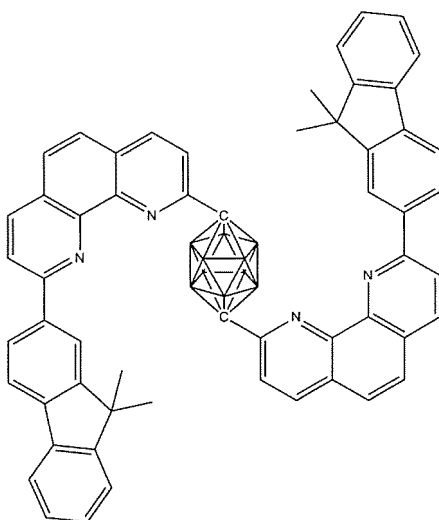
しかしながら、このカルボラン化合物はカルボランの炭素上に芳香族炭化水素基を有する化合物を開示するのみであり、カルボランの一方の炭素上にシリル基を有する化合物の有機EL素子用材料としての有用性を開示するものではない。

【 0 0 1 1 】

特許文献3においては、有機EL素子の電子輸送材料として以下に示すようなカルボラン化合物が開示されている。

【 0 0 1 2 】

20



30

【 0 0 1 3 】

しかしながら、このカルボラン化合物はカルボランの炭素上に芳香族複素環基を有する化合物を開示するのみであり、カルボランの一方の炭素上にシリル基を有する化合物の有機EL用材料としての有用性を開示するものではない。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 4 】

40

有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子及びそれに適する有機EL素子用材料を提供することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

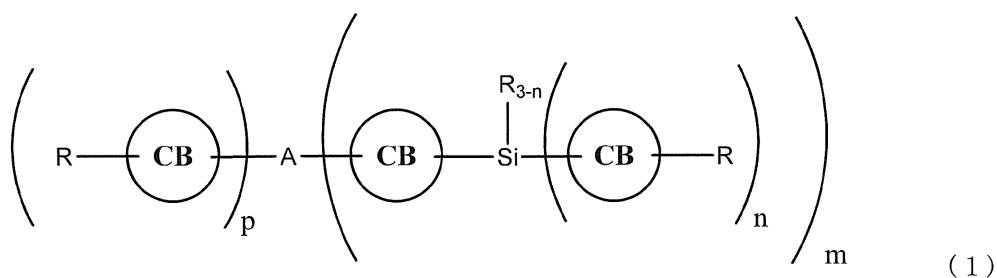
本発明者らは、鋭意検討した結果、カルボランの一方の炭素上にシリル基を有する化合物を有機EL素子用材料として用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 6 】

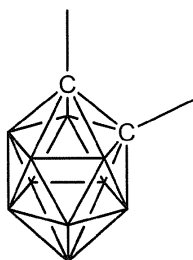
本発明は、一般式(1)で表されるカルボラン化合物からなる有機電界発光素子用材料

50

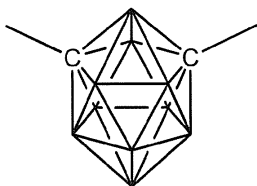
に関する。



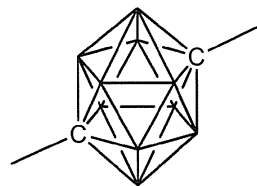
10



(a)



(b)



(c)

【0017】

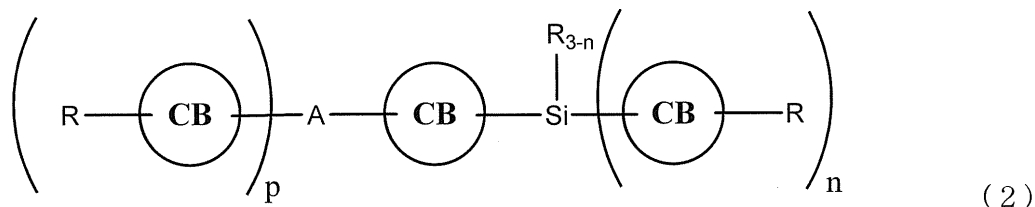
一般式(1)中、環CBは、式(a)、式(b)または式(c)の何れかで表わされる -C₂B₁₀H₁₀- の2価のカルボラン基を示し、分子内に環CBが複数存在する場合は同一であっても異なってもよい。Rは、水素、置換または未置換の炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、置換または未置換の炭素数6~50の芳香族炭化水素基、置換または未置換の炭素数3~50の芳香族複素環基を表し、複数のRは同一であっても異なってもよい。Aは、直接結合、水素、置換または未置換の炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、置換または未置換のSi(R)_d基、置換または未置換の炭素数6~50の芳香族炭化水素基、置換または未置換の炭素数3~50の芳香族複素環基を表すが、p+mが1の場合以外は水素であることはなく、p+mが2の場合以外は直接結合であることはなく、水素及び直接結合以外の基である場合は、p+m価の基であり、Si(R)_d基のRは上記のRと同意であり、dは4-(p+m)の整数である。pは0~3の整数、mは1~4の整数、nは0~3の整数を表し、p+mは1~4の整数を表す。

20

30

【0018】

一般式(1)で表されるカルボラン化合物としては、一般式(2)で表わされるカルボラン化合物が挙げられる。



40

一般式(2)中、環CB、R、Aは、一般式(1)の環CB、R、Aと同意であり、pは0~3の整数、nは0~3の整数を表す。

【0019】

一般式(1)において、環CBは式(b)で表わされる2価のカルボラン基であることが好ましく、mが1であること又はpが0であることも好ましい。

【0020】

また、本発明は、基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、電子阻止層、及び正孔阻止層からなる群れ

50

から選ばれる少なくとも一つの層に請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含有させたことを特徴とする有機電界発光素子である。ここで、上記有機電界発光素子用材料は、燐光発光ドーパントを含有する発光層中に存在することが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】有機 EL 素子の一構造例を示す断面図である。

【図 2】カルボラン化合物の¹H - NMR チャートを示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の有機 EL 素子用材料は前記一般式 (1) で表されるカルボラン化合物である。このカルボラン化合物は、式 (a)、(b) または (c) の何れかで表される構造の 2 個の炭素原子と 10 個のボラン原子からなる球状構造 (環 CB) を基本骨格として有する。例えば、一般式 (1) で示されるカルボラン化合物において、 $p = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 0$ の場合は、 $A - (\text{環 CB}) - SiR_3$ となり、すなわち $A - C_2H_{10}B_{10} - SiR_3$ の分子式で表わせる。2 価のカルボラン基は、式 (a)、(b) または (c) の何れかで表され、 $-C_2H_{10}B_{10}-$ の化学式を有する。以下、式 (a)、(b) または (c) で表される 2 価のカルボラン基を、カルボラン基 (a)、(b) または (c) ともいう。

【0023】

一般式 (1) において、 p は 0 ~ 3 の整数、 m は 1 ~ 4 の整数、 n は 0 ~ 3 の整数を表し、 $p + m$ は 1 ~ 4 の整数である。好ましくは、 p は 1 ~ 2 で m は 1、 p は 0 で m は 1 ~ 2、又は $p + m$ が 2 ~ 3 であることがよく、 n は 0 ~ 2 であることがよい。

【0024】

また、一般式 (1) の好ましい例として一般式 (2) が挙げられる。また、一般式 (1) の好ましい例として環 CB がカルボラン基 (b) である場合が挙げられる。

【0025】

一般式 (1) ~ (2) において、共通の記号は同じ意味を有する。R は水素、置換または未置換の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、置換または未置換の炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素基、置換または未置換の炭素数 3 ~ 50 芳香族複素環基を表し、R が複数存在する場合、同一であっても異なってもよい。

【0026】

R が脂肪族炭化水素基である場合、これらの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられ、直鎖であっても分岐していても、脂環式であっても構わない。好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0027】

上記脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、置換基の総数は 1 ~ 6 である。好ましくは 1 ~ 4 であり、より好ましくは 1 ~ 2 である。また置換基が 2 つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。また、上記脂肪族炭化水素基の炭素数の計算において、置換基を有する場合、その置換基の炭素数を含む。

【0028】

これらの好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は炭素数 3 ~ 18 のヘテロアリール基が挙げられる。より好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 3 ~ 12 のヘテロアリール基が挙げられ、具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、アセチル基、プロピオニル基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピペリジル基、トリアジル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等が例示できる。

【 0 0 2 9 】

次に、R が芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基である場合について説明する。

【 0 0 3 0 】

芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、炭素数 6 ~ 5 0 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 5 0 の芳香族複素環基である。その具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、インドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、カルバゾール、インドロカルバゾール、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、キサントレン、オキサントレン、フェノキサジン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、フェノチアジン、又はこれらが複数連結された芳香族化合物から 1 つの水素を除いて生じる 1 価の基が挙げられ、好ましくは、ベンゼン、ピリジン、トリアジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンから選ばれる芳香族化合物から 1 つの水素を除いて生じる 1 価の基であり、より好ましくは、ベンゼン、及びカルバゾールから選ばれる芳香族化合物、又はこれらが複数連結された芳香族化合物から 1 つの水素を除いて生じる 1 価の基である。上記芳香族化合物が複数連結される場合、それらは同一でも異なってもよい。芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基である場合、連結される数は 2 ~ 5 が好ましく、より好ましくは 2 又は 3 である。上記複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる基の具体例としては、ビフェニル、ターフェニル、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、ビピリジン、ジフェニルピリミジン、ジフェニルトリアジン、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン、ジフェニルフルオレン等が挙げられる。

10

20

【 0 0 3 1 】

上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換基を有する場合、置換基の総数は 1 ~ 1 0 である。好ましくは 1 ~ 6 であり、より好ましくは 1 ~ 4 である。また置換基が 2 つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。また、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の炭素数の計算において、置換基を有する場合、その置換基の炭素数を含む。

【 0 0 3 2 】

これらの好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアシル基、又は炭素数 1 2 ~ 2 4 のジアリアルアミノ基が挙げられる。より好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、又は炭素数 1 2 ~ 2 0 のジアリアルアミノ基が挙げられ、具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ジフェニルアミノ基等が例示できる。

30

【 0 0 3 3 】

一般式 (1) ~ (3) において、A は、直接結合、水素、 $p + m$ 価の置換または未置換の炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基、 $p + m$ 価の $S i (R)_d$ 基、 $p + m$ 価の置換または未置換の炭素数 6 ~ 5 0 の芳香族炭化水素基、 $p + m$ 価の置換または未置換の炭素数 3 ~ 5 0 の芳香族複素環基を表す。但し、 $p + m$ が 2 以上の整数の場合は、A は水素であることはなく、2 以外の整数の場合は直接結合であることはない。そして、 $p + m$ が 1 又は 2 であっても、水素及び直接結合以外の $p + m$ 価の基である場合がある。 $S i (R)_d$ 基の R は上記と同意であり、d は $4 - (p+m)$ で計算される整数である。

40

【 0 0 3 4 】

A が $p + m$ 価の置換または未置換の脂肪族炭化水素基である場合、これらの具体例としては、前記 R の説明における脂肪族炭化水素基から $p + m - 1$ 個の水素を除いたものと解され、置換基を有する場合の置換基は同様である。

【 0 0 3 5 】

A が $S i (R)_d$ 基である場合、その $S i$ 上の R の総数 d は $4 - (p + m)$ であり、R が

50

2 以上の場合、それらは同一でも異なってもよい。この R の具体例としては、前記一般式 (1) R の説明と同様であり、置換基を有する場合の置換基も同様である。

【0036】

S i (R)_d 基における好ましい R としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は炭素数 3 ~ 18 のヘテロアリール基が挙げられる。より好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の芳香族複素環基が挙げられ、具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピペリジル基、トリアジル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等が例示できる。

10

【0037】

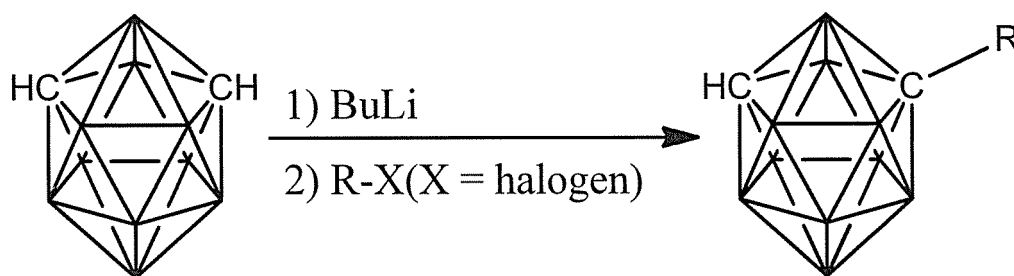
次に、A が p + m 個の置換または未置換の芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基である場合、前記 R の説明における芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基から p + m - 1 個の水素を除いたものと解され、置換基を有する場合の置換基は同様である。

【0038】

一般式 (1) ~ (2) で表わされる骨格のうち、カルボラン上の置換基がアルキル基で表される骨格は、J.Org.Chem. 1999, 64, 1045 に示される合成例を参考にして、以下の反応式により合成することができる。

20

【0039】

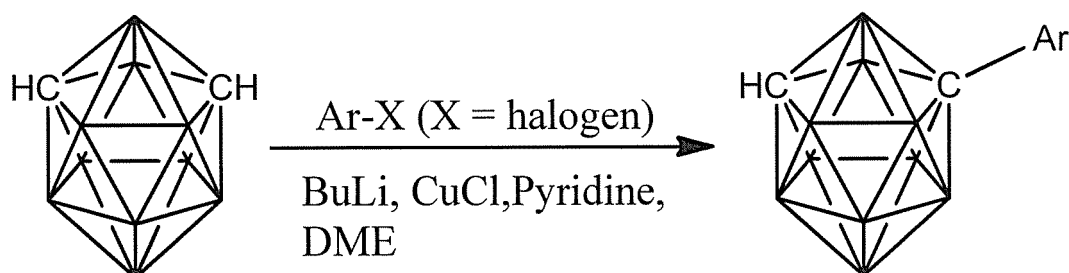


30

【0040】

一般式 (1) ~ (2) で表わされる骨格のうち、カルボラン上の置換基が芳香族炭化水素基または芳香族複素環基で表される骨格は、Inorg.Chem. 2011, 50, 5485 に示される合成例を参考にして、以下の反応式より合成することができる。

【0041】



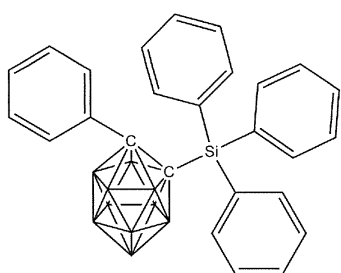
40

【0042】

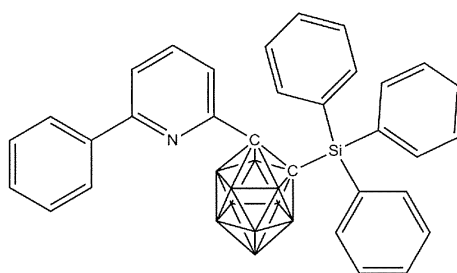
一般式 (1) ~ (2) で表される化合物の具体的な例を以下に示すが、これらの例示に限定されるものではない。

50

【 0 0 4 3 】

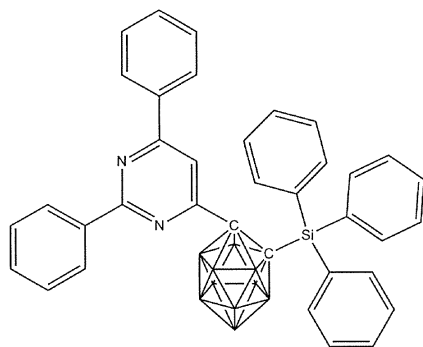


1

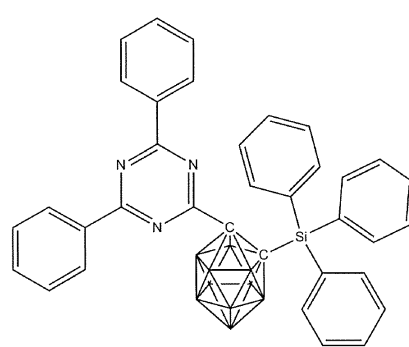


2

10

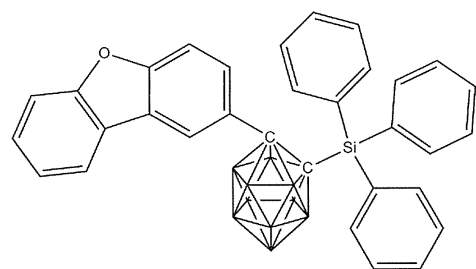


3

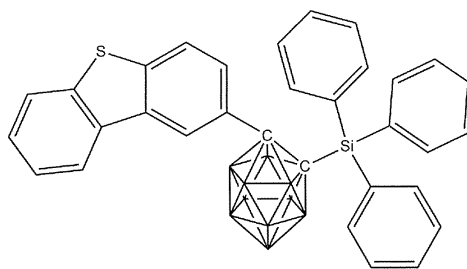


4

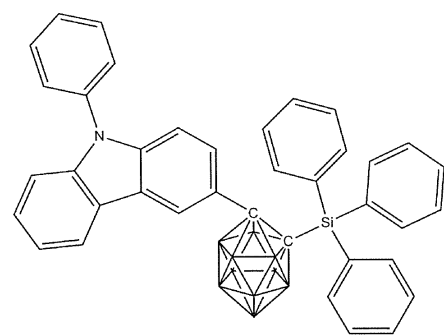
20



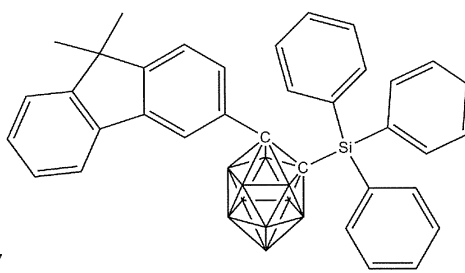
5



6

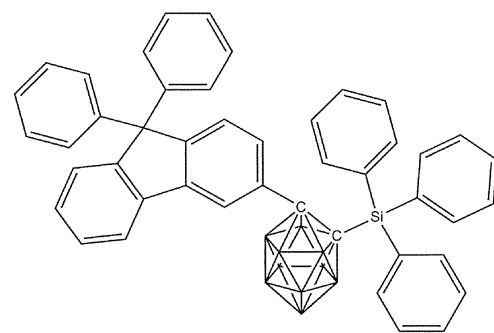


7

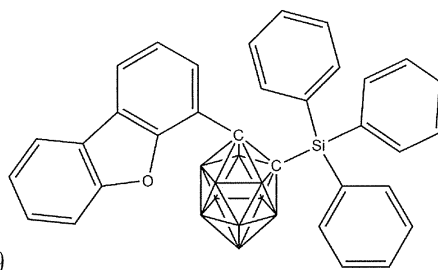


8

30

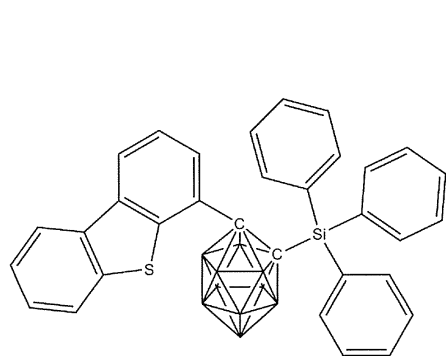


9

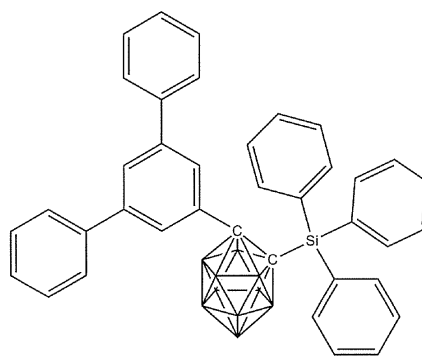


10

40

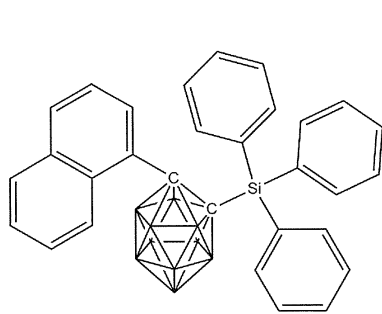


11

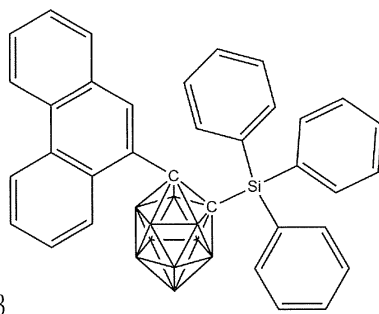


12

10

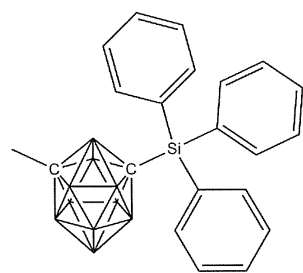


13

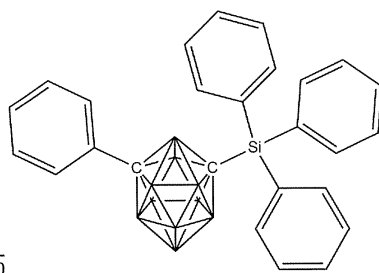


14

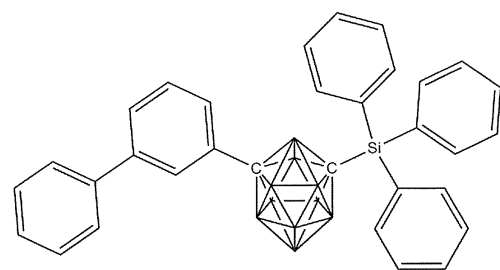
20



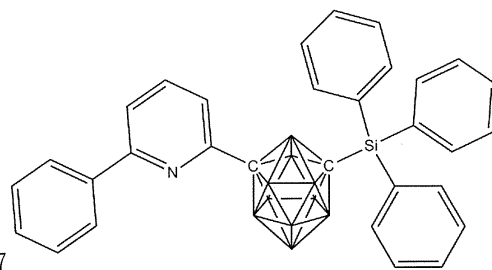
15



16

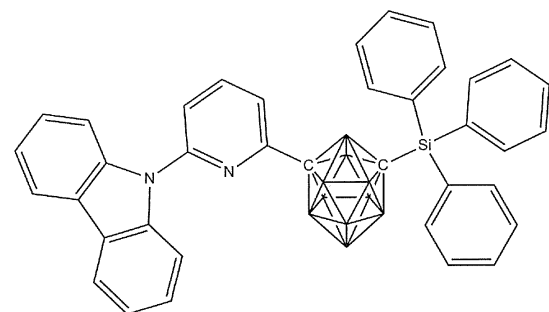


17



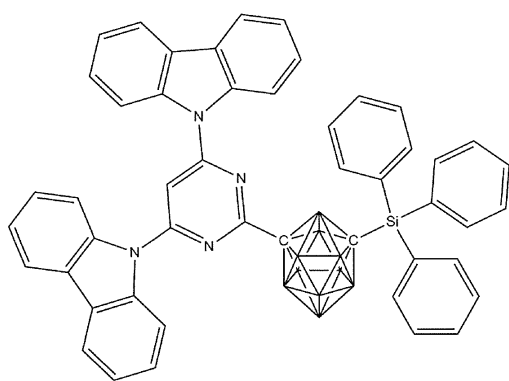
18

30

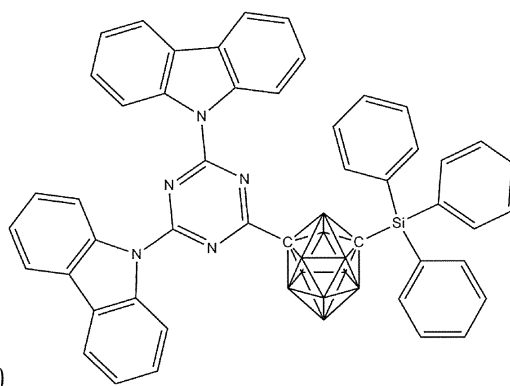


19

40

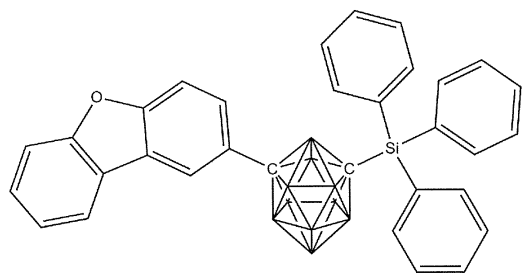


20

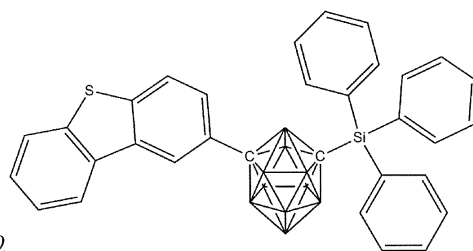


21

10

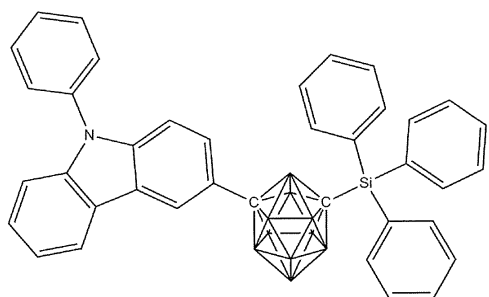


22

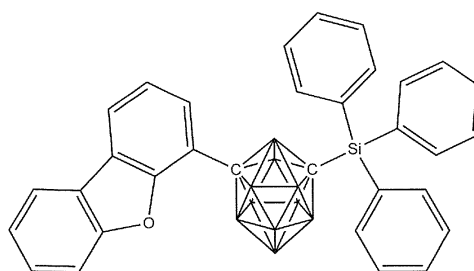


23

20

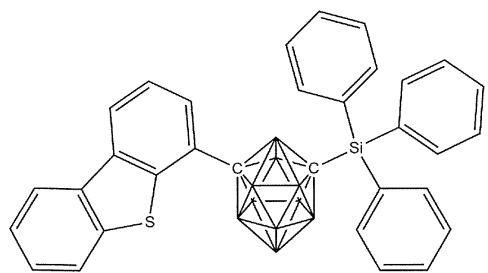


24

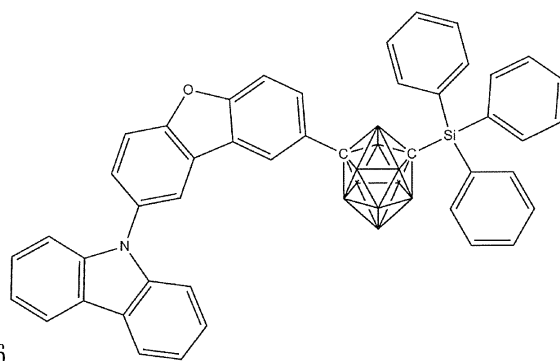


25

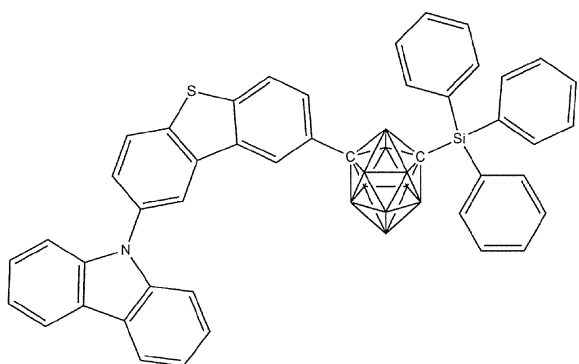
30



26

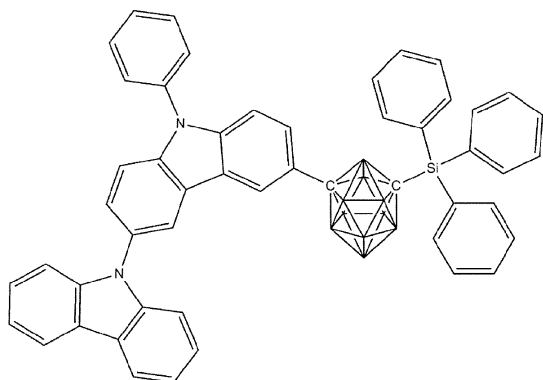


27

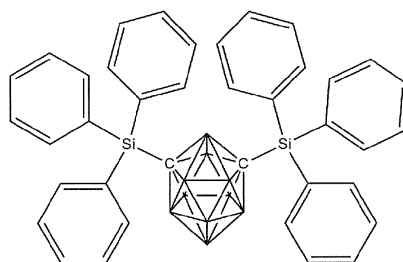


28

10

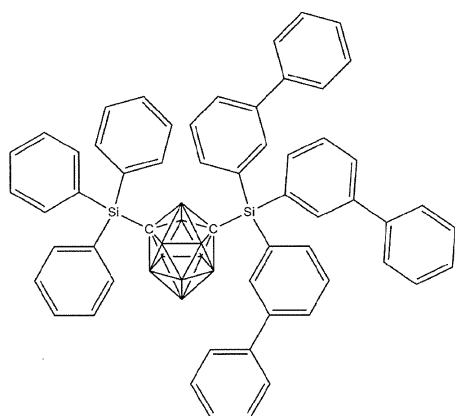


29

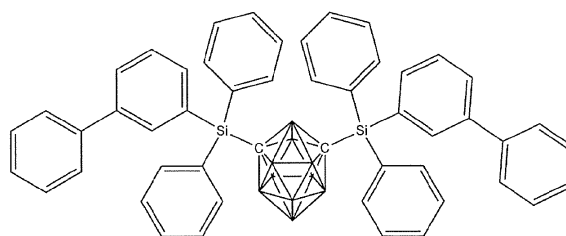


30

20

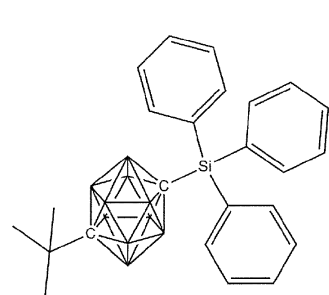


31

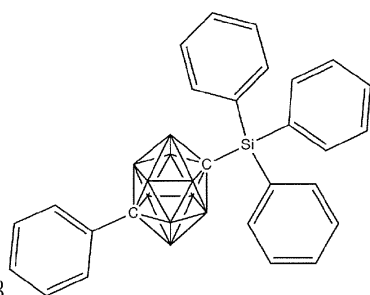


32

30

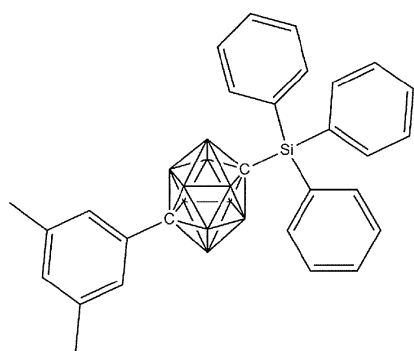


33

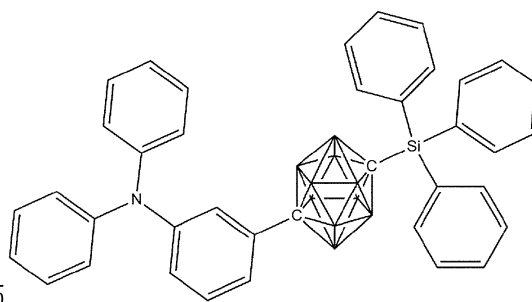


34

40

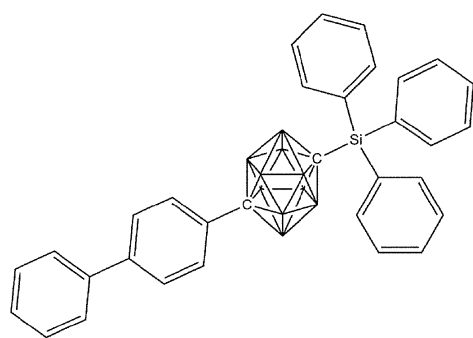


35

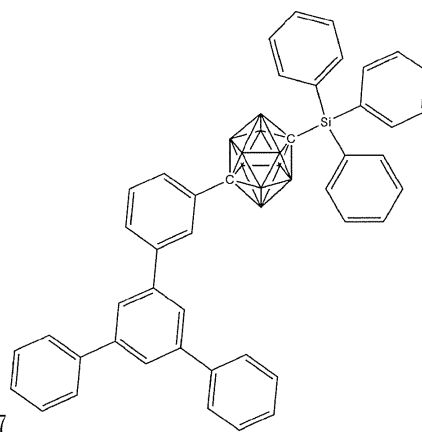


36

10

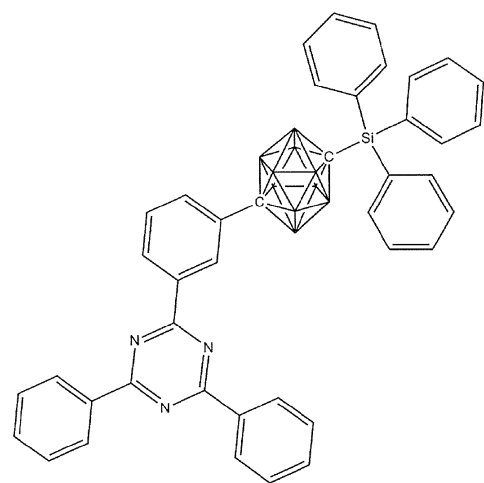


37

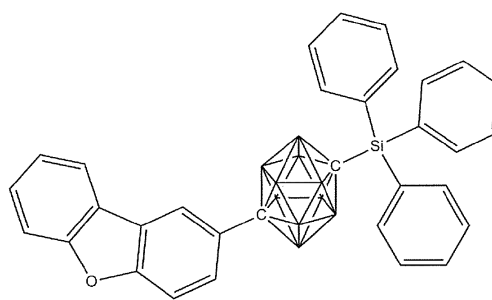


38

20

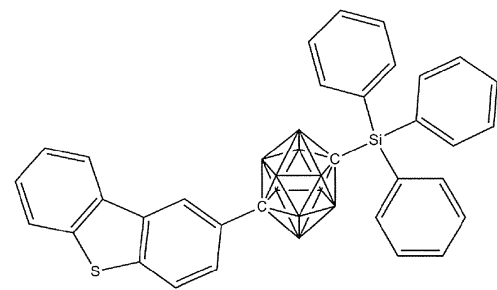


39



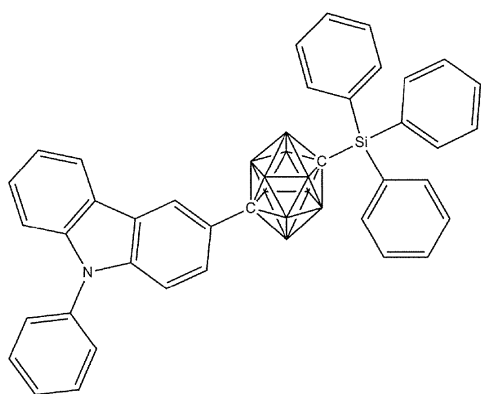
40

30

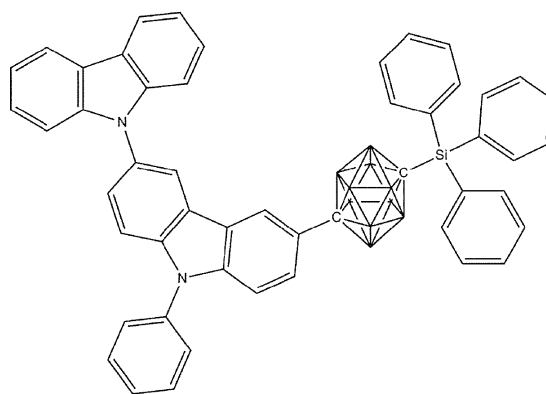


41

40

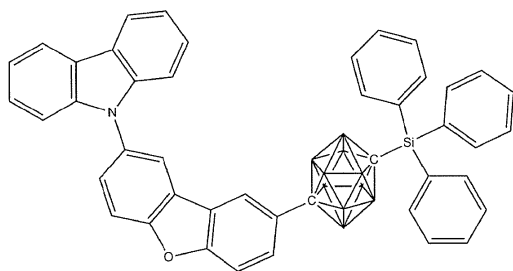


42

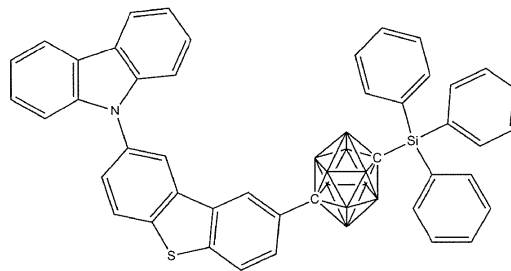


43

10

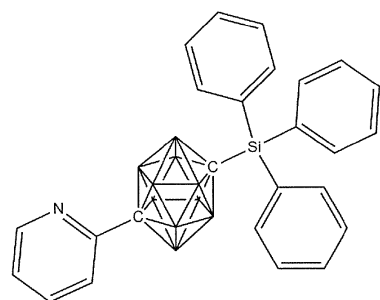


44

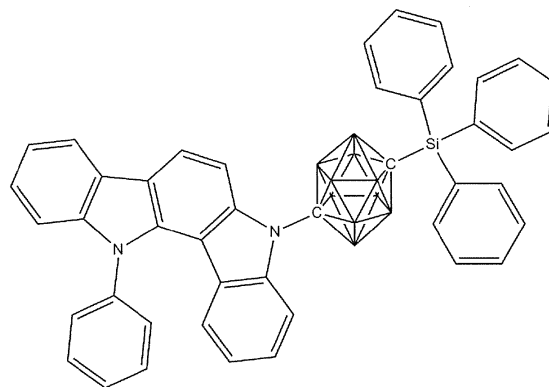


45

20

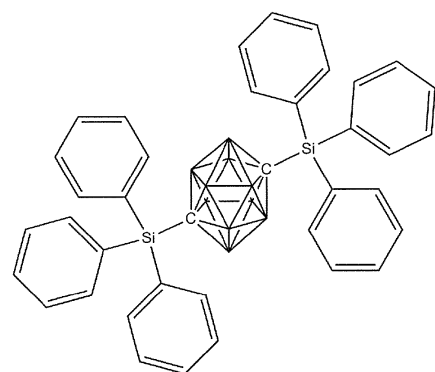


46

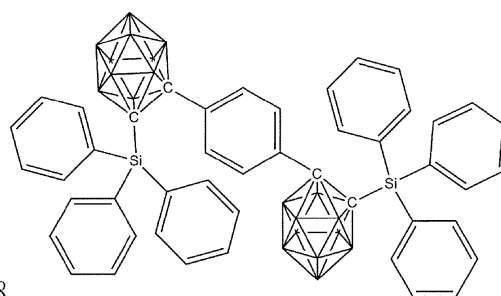


47

30



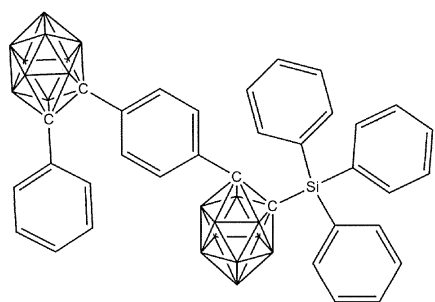
48



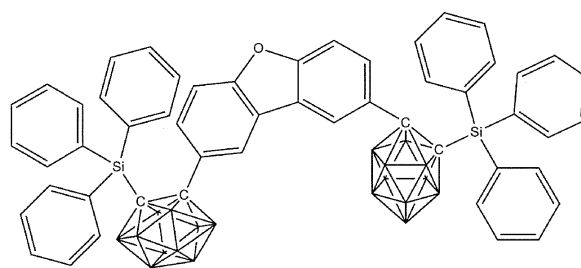
49

40

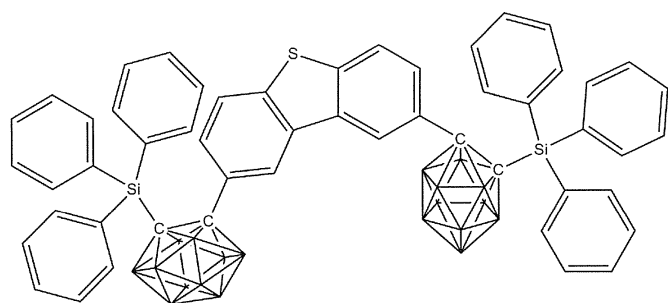
【 0 0 4 5 】



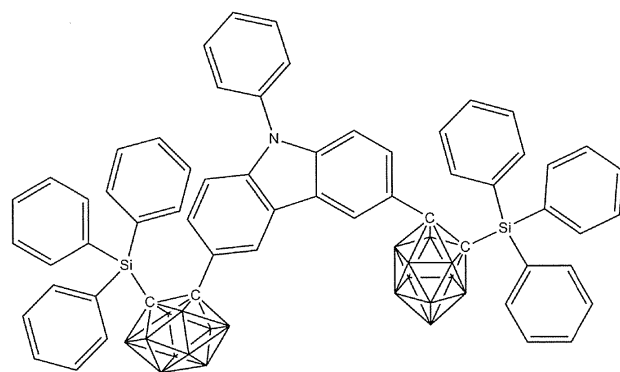
50



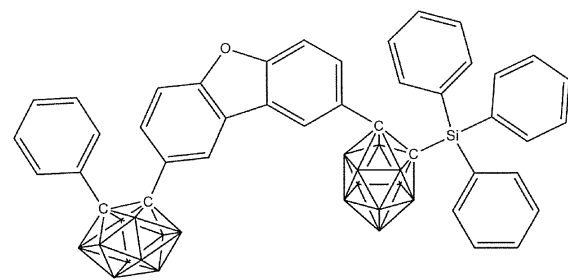
51



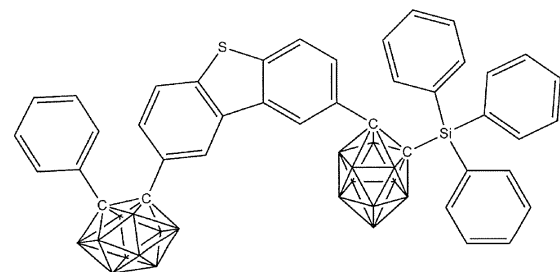
52



53



54



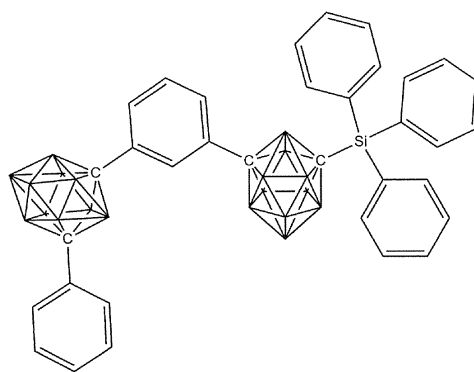
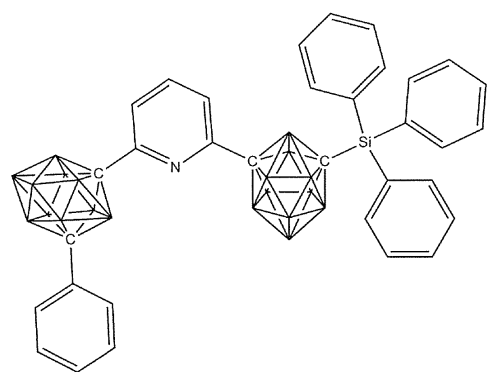
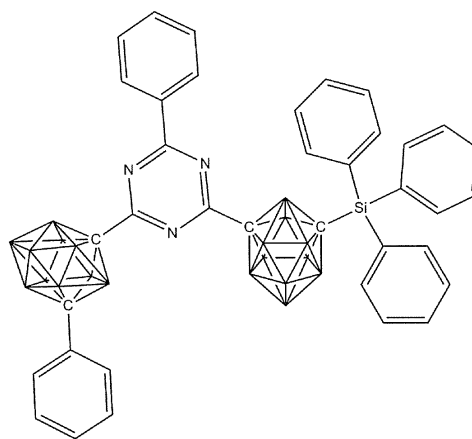
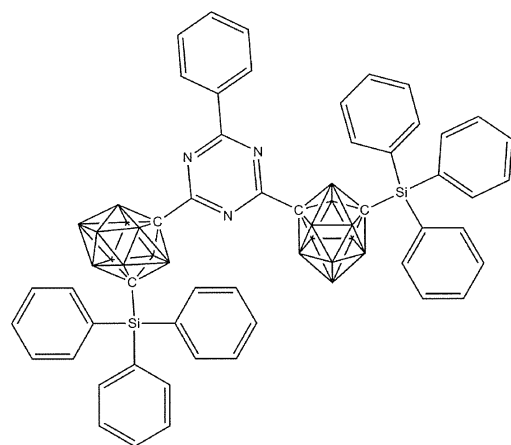
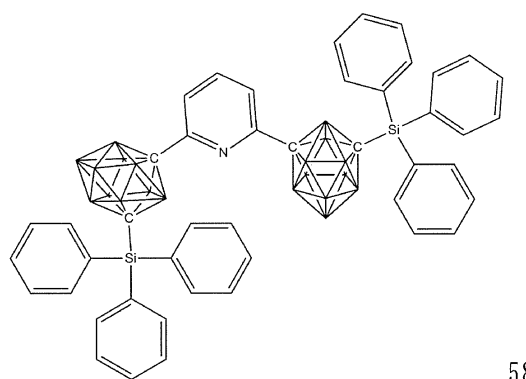
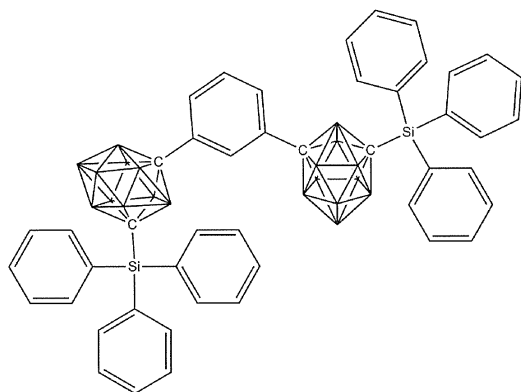
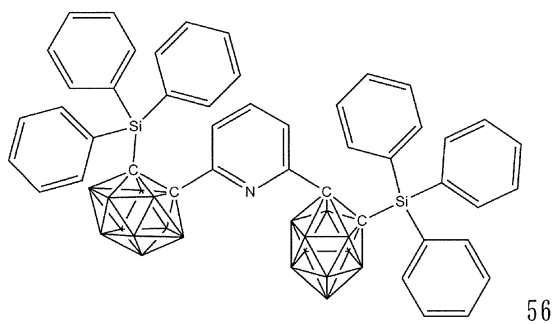
55

10

20

30

40

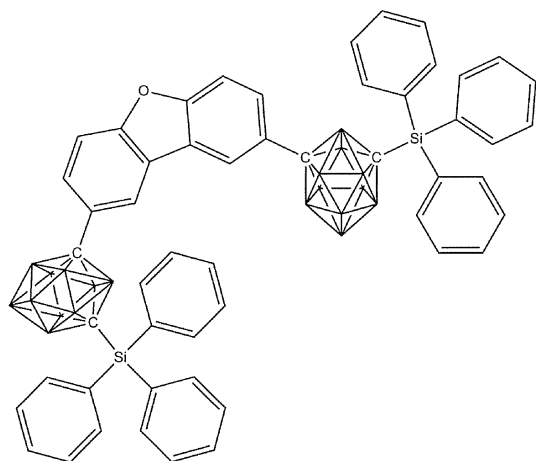


10

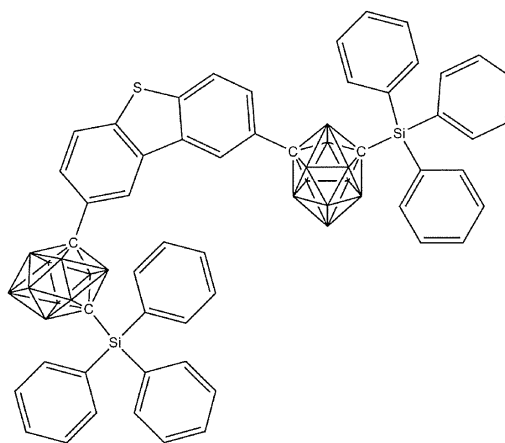
20

30

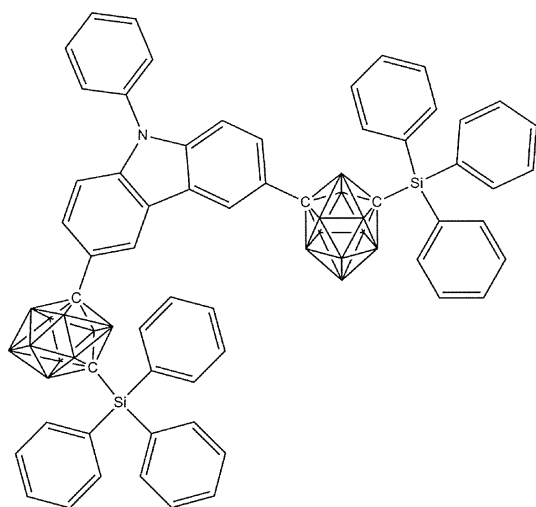
40



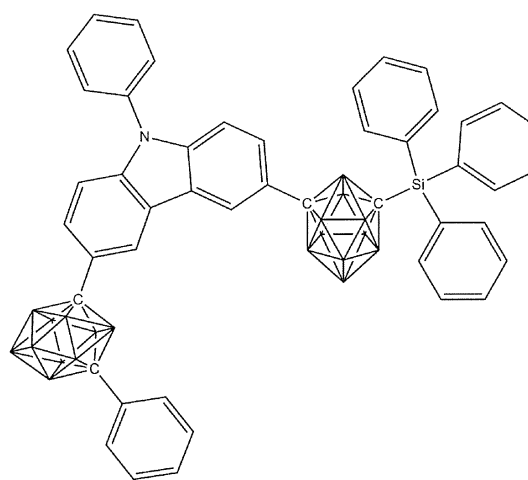
63



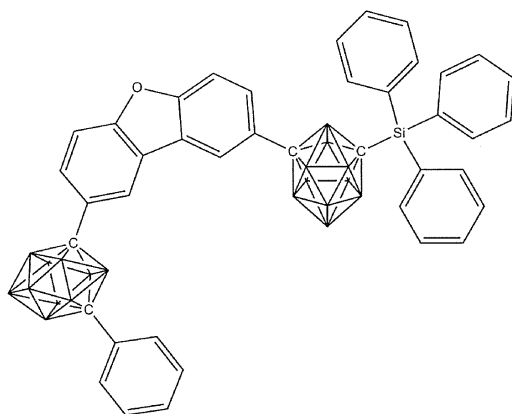
64



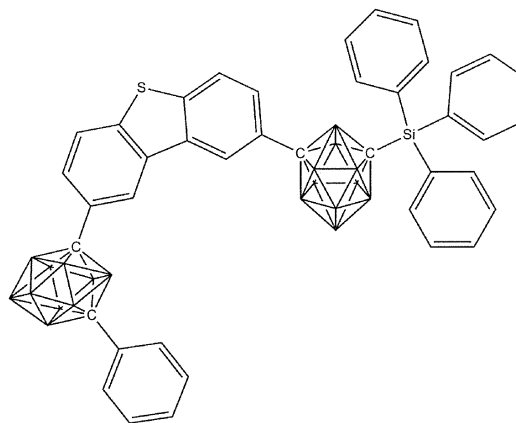
65



66



67



68

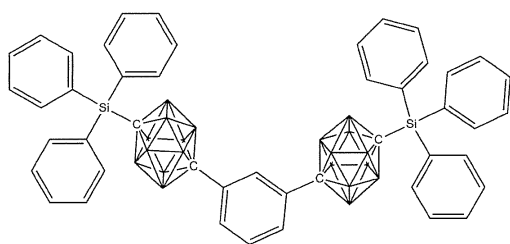
【 0 0 4 6 】

10

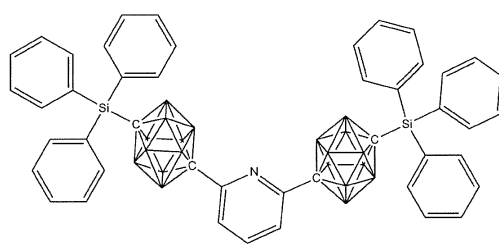
20

30

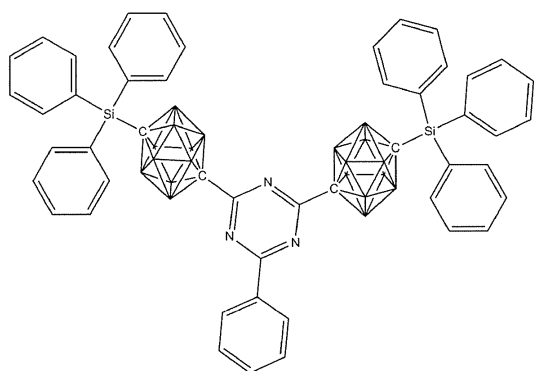
40



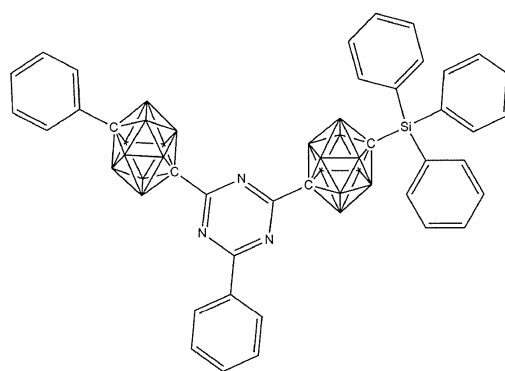
69



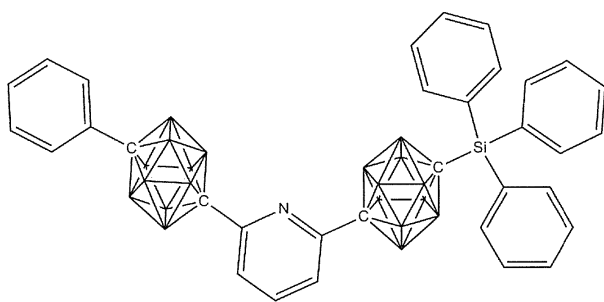
70



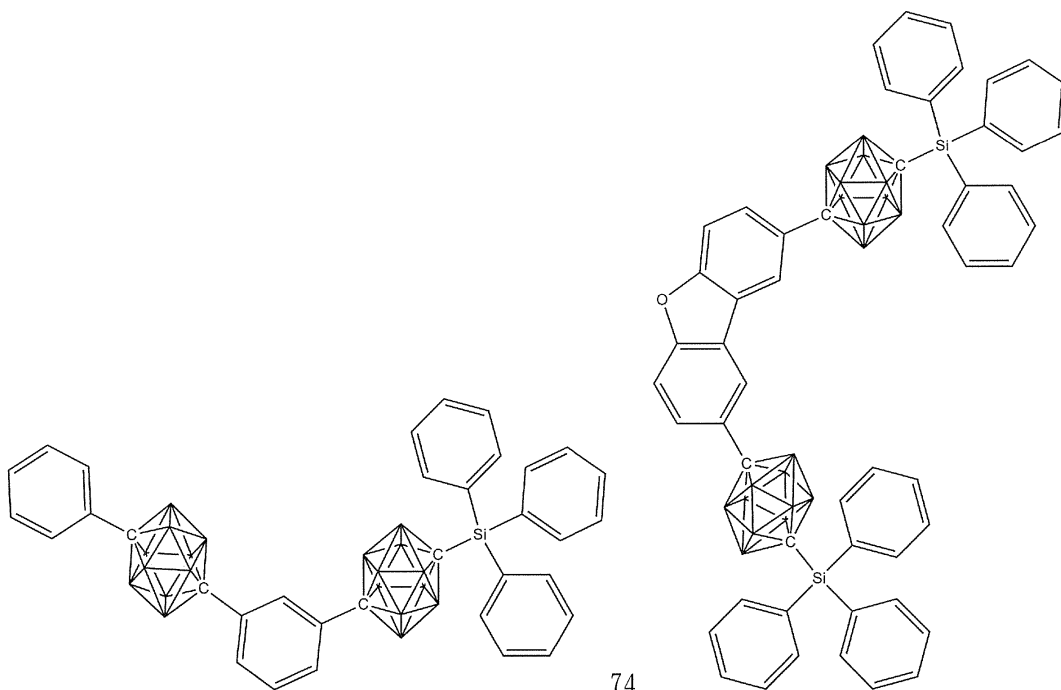
71



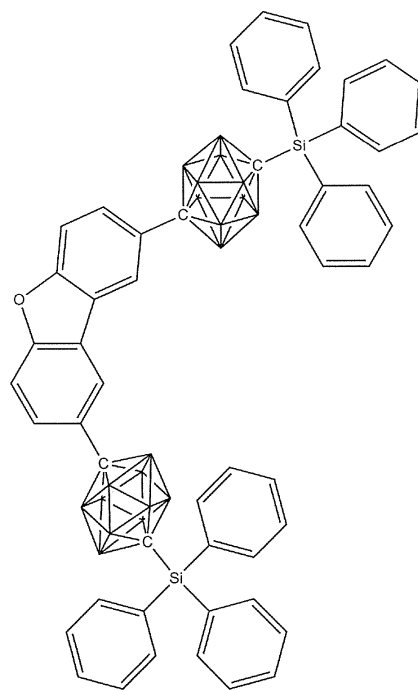
72



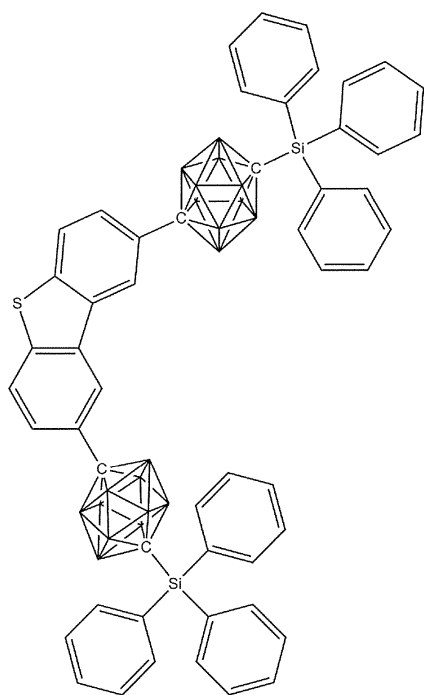
73



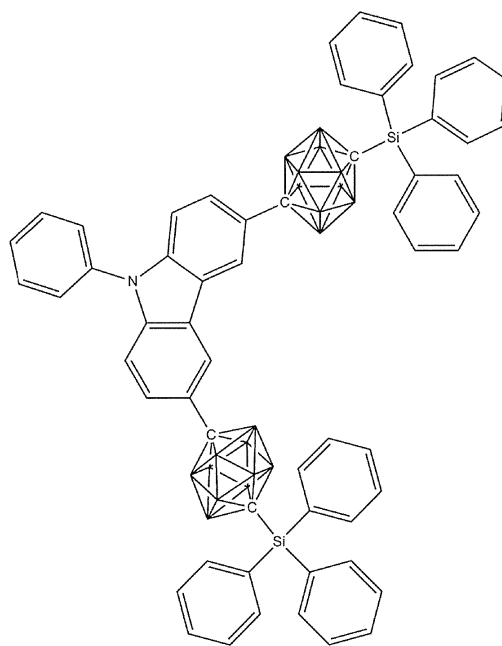
74



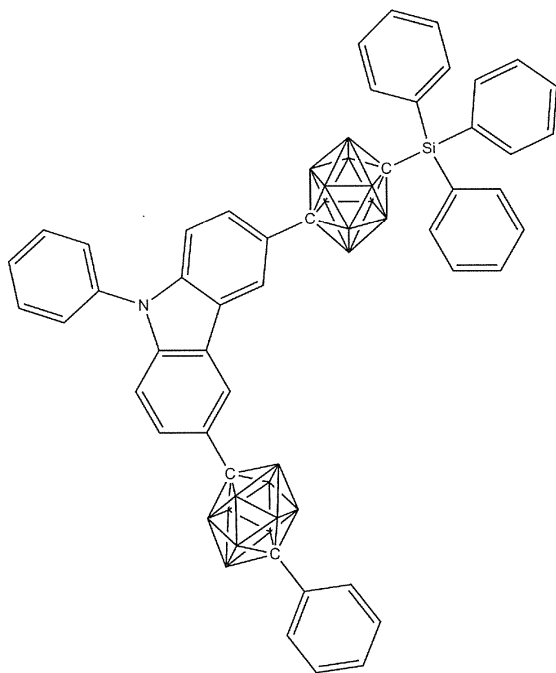
75



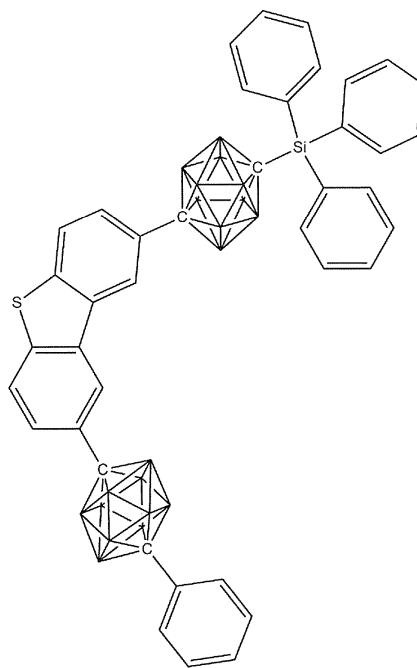
76



77



78

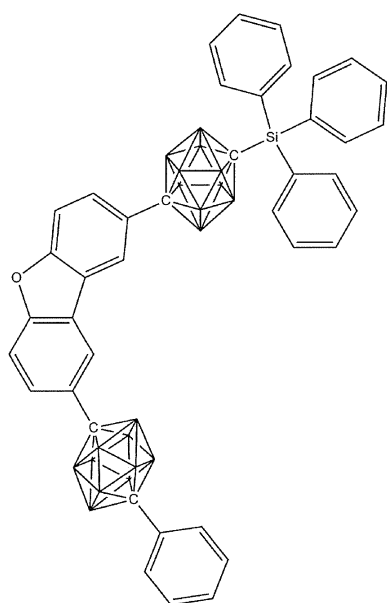


79

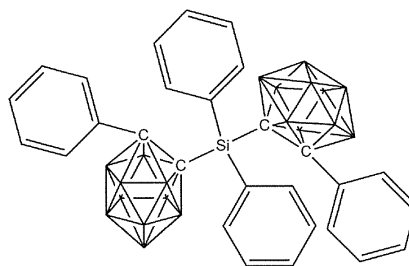
10

20

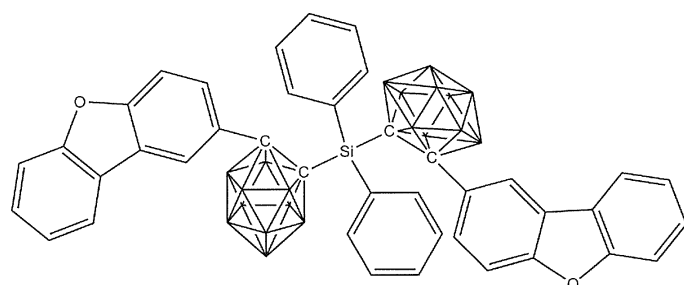
30



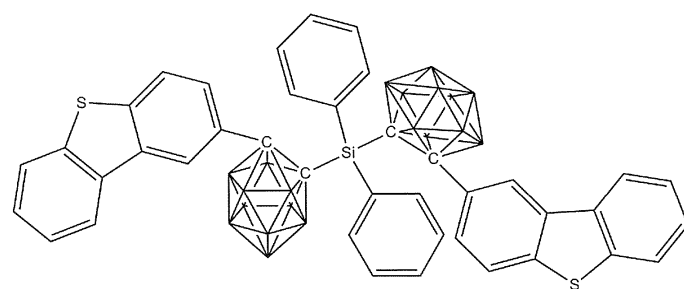
80



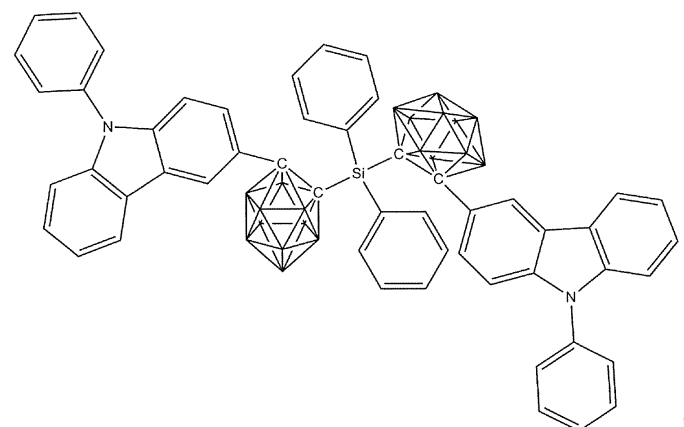
81



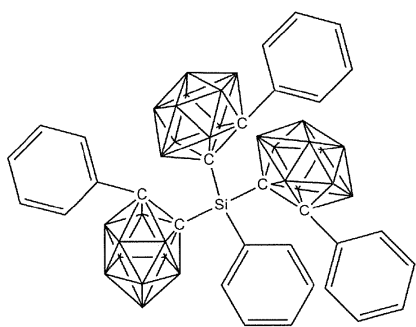
82



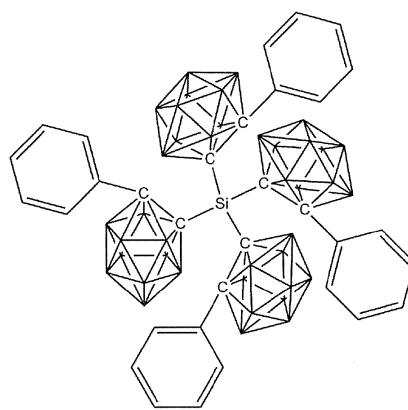
83



84

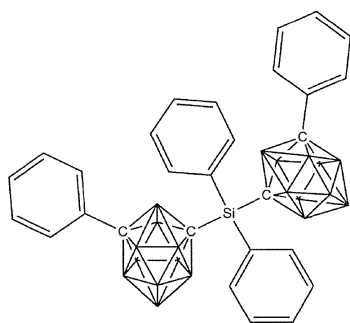


85

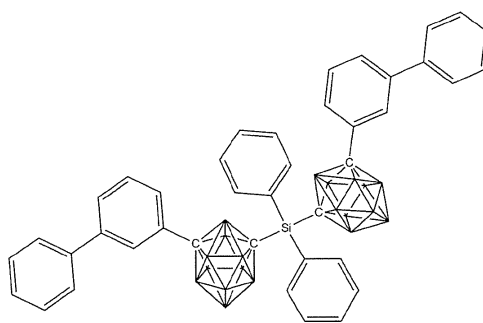


86

10

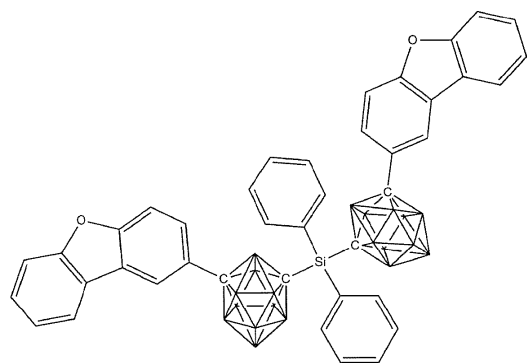


87

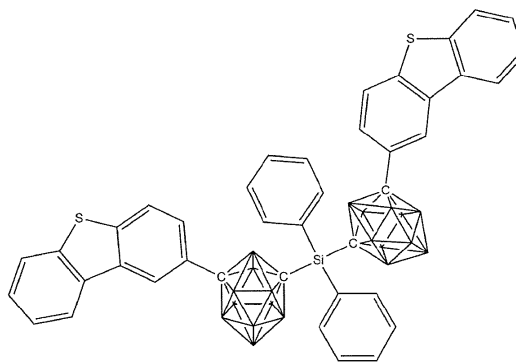


88

20

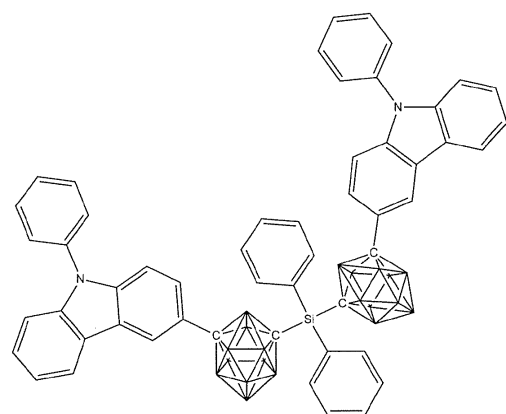


89

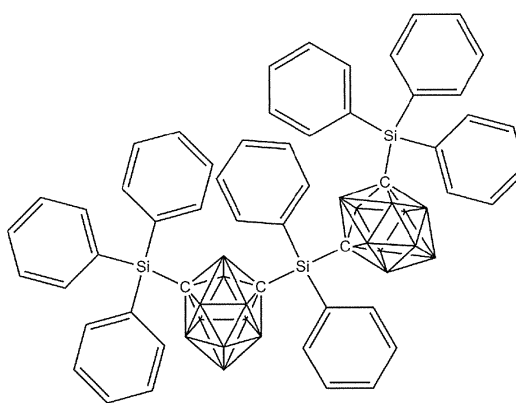


90

30

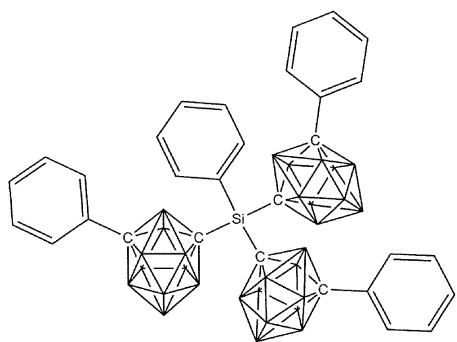


91

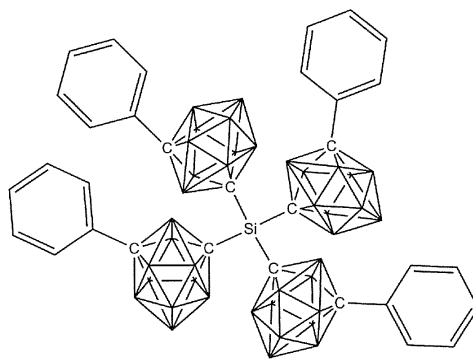


92

40

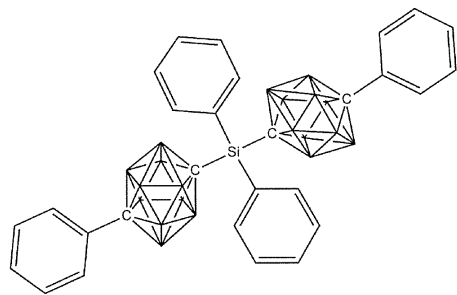


93

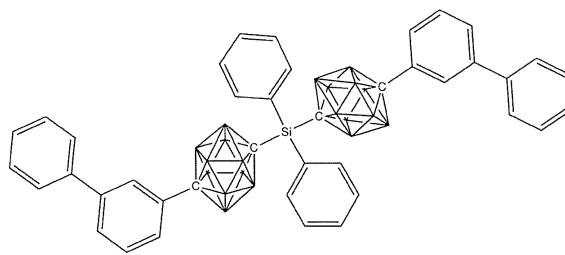


94

10

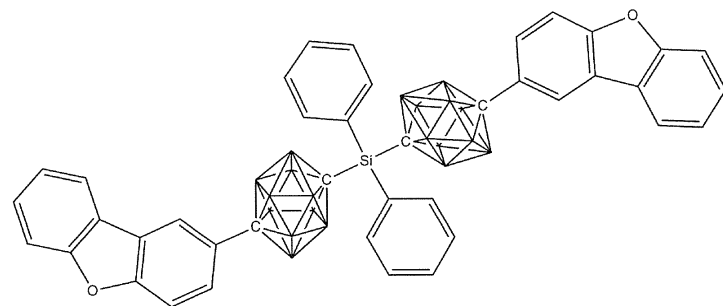


95

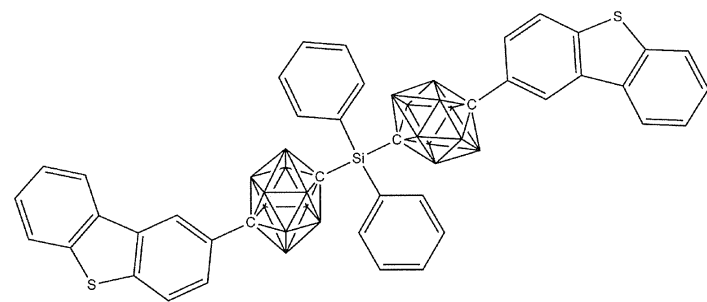


96

20

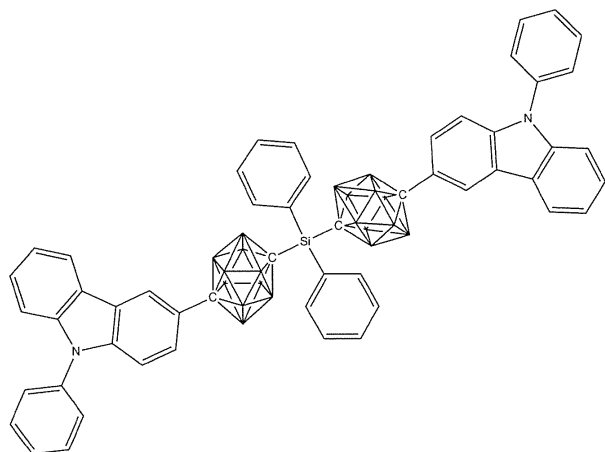


97



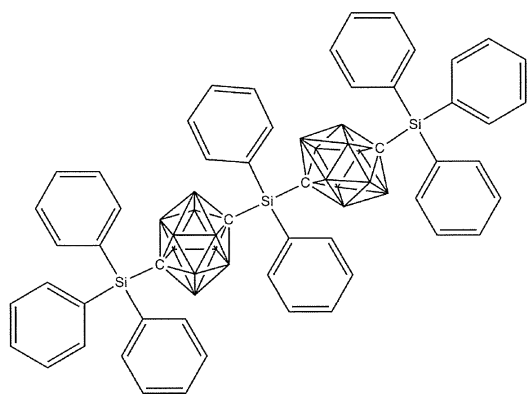
98

30

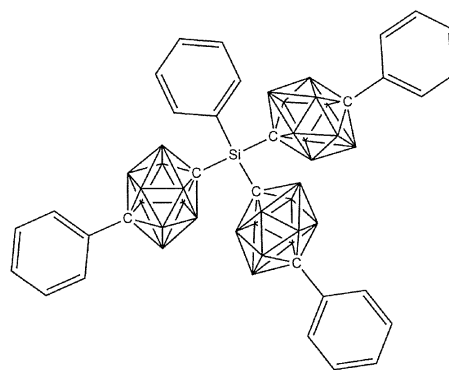


10

99

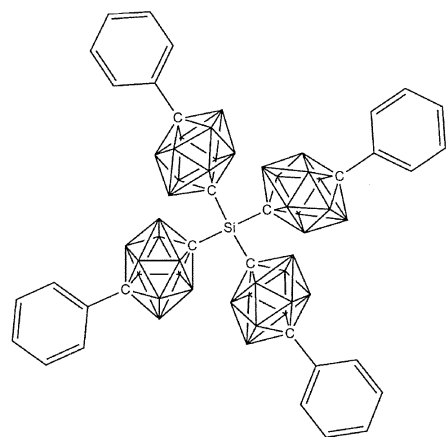


100



101

20



102

30

【 0 0 4 8 】

上記一般式（１）で表されるカルボラン化合物は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機ＥＬ素子の少なくとも１つの有機層に含有させることにより、優れた有機ＥＬ素子を与える。有機層は少なくとも発光層を有することが好ましく、その他に正孔輸送層、電子輸送層、正孔阻止層、又は電子阻止層を有することが好ましい。カルボラン化合物を含有させる有機層としては、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔阻止層、又は電子阻止層が適する。ここで、発光層に使用する場合は、蛍光発光、遅延蛍光発光又は燐光発光性のドーパントを含有する発光層のホスト材料として使用できるほか、このカルボラン化合物を蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用することができる。より好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

40

【 0 0 4 9 】

本発明の有機ＥＬ素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも一つの発光層を有する有機層を有し、且つ少なくとも一つの有機層は、上記カルボラン化合物を含む。有利には、燐光発光ドーパントと共に一般式（１）で表されるカルボラン化合物を発

50

光層中に含む。

【 0 0 5 0 】

次に、本発明の有機 E L 素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機 E L 素子の構造は図示のものに限定されるものではない。

【 0 0 5 1 】

図 1 は一般的な有機 E L 素子の構造例を示す断面図であり、1 は基板、2 は陽極、3 は正孔注入層、4 は正孔注入層、5 は発光層、6 は電子輸送層、7 は陰極を各々表わす。本発明の有機 E L 素子では、発光層と隣接して励起子阻止層を有しても良く、また、発光層と正孔輸送層の間に電子阻止層を有してもよい。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機 E L 素子では、基板、陽極、発光層、及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することが良く、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両方を意味する。

【 0 0 5 2 】

なお、図 1 とは逆の構造、すなわち、基板 1 上に陰極 7、電子輸送層 6、発光層 5、正孔輸送層 4、陰極の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【 0 0 5 3 】

—基板—

本発明の有機 E L 素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機 E L に慣用されているものであれば良く、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【 0 0 5 4 】

—陽極—

有機 E L 素子における陽極としては、仕事関数の大きい (4 eV 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては Au 等の金属、CuI、酸化インジウムスズ (ITO)、SnO₂、ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO (In₂O₃-ZnO) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を 1 0 % より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数 100 Ω / □ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常 10 ~ 1000 nm、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。

【 0 0 5 5 】

—陰極—

一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 eV) 以下) 金属 (電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム—カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al₂O₃) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数 1 0 0 Ω / □ 以下が好ましく、膜厚は通常 1 0 nm ~ 5 μ m、好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 nm の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 E L 素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し、好都合である。

【 0 0 5 6 】

また、陰極に上記金属を 1 ~ 2 0 nm の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【 0 0 5 7 】

- 発光層 -

発光層は、陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光層には有機発光材料とホスト材料を含むことが望ましい。

【 0 0 5 8 】

発光層が蛍光発光層である場合、発光層には蛍光発光材料を単独で使用することもできるが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を混合することが好ましい。

【 0 0 5 9 】

発光層における蛍光発光材料としては、一般式 (1) で表されるカルボラン化合物を用いることができるが、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、又はランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくはナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ペンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a,j]アントラセン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アントントレン、ナフト[2,1-f]イソキノリン、 α -ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6,5-f]キノリン、ベンゾチオフアントレン等が挙げられる。これらは置換基としてアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、又はジアリールアミノ基を有していてもよい。

【 0 0 6 0 】

発光層における蛍光ホスト材料としては、一般式 (1) で表されるカルボラン化合物を用いることができるが、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス (8 - キノリナート) アルミニウム (III) をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフエン誘導体等が使用できるが特に限定されるものではない。更にホスト材料を複数種類

10

20

30

40

50

併用してもよい。

【 0 0 6 1 】

前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲にあることがよい。

【 0 0 6 2 】

通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、一重項励起状態に励起されるのは25%であり、残り75%は三重項励起状態に励起されると言われている。Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.に示されているように、特定の蛍光発光物質は、項間交差等により三重項励起状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、一重項励起状態に逆項間交差され蛍光を放射し、熱活性化遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもよい。

10

【 0 0 6 3 】

発光層が遅延蛍光発光層である場合、発光層には遅延発光材料を単独で使用することもできるが、遅延発光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を混合することが好ましい。

20

【 0 0 6 4 】

発光層における遅延蛍光発光材料としては、一般式(1)で表されるカルボラン化合物を用いることができるが、公知の遅延蛍光発光材料から選択することもできる。例えば、スズ錯体、インドロカルバゾール誘導体、銅錯体、カルバゾール誘導体等が挙げられる。具体的には、以下の非特許文献、特許文献に記載されている化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 6 5 】

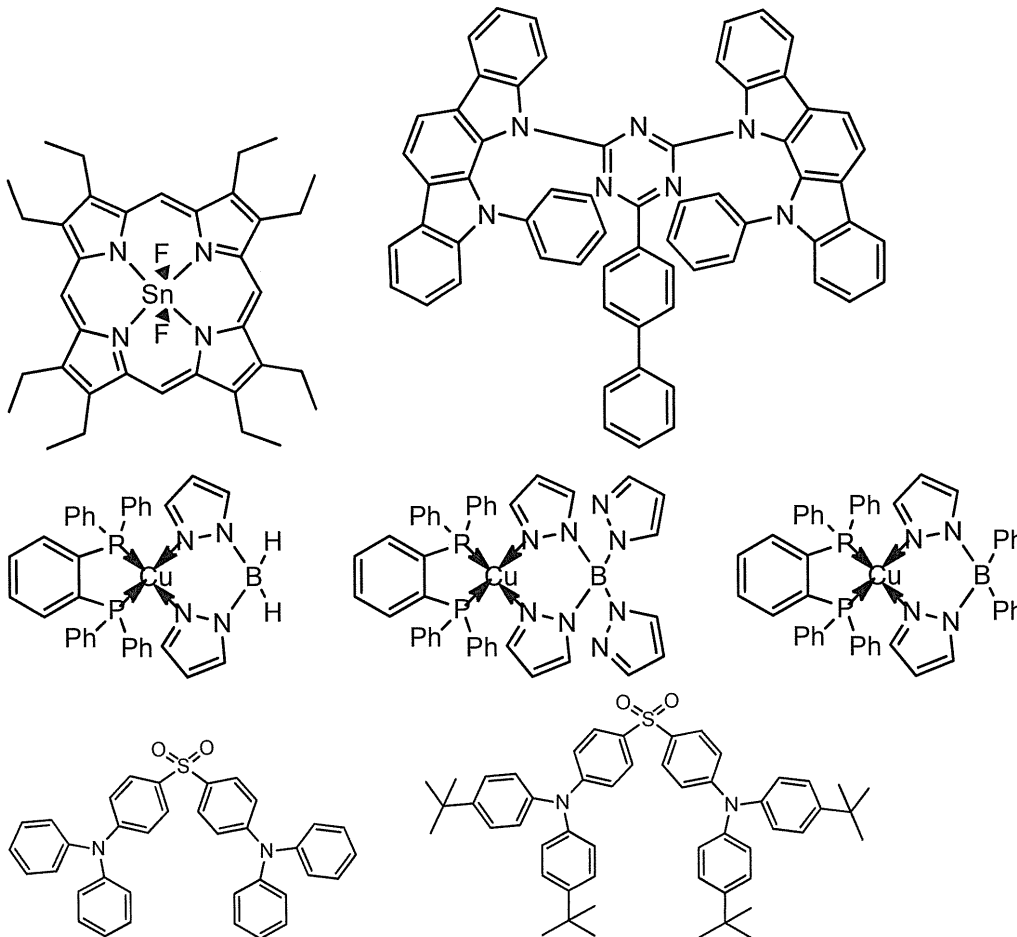
Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806、Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011)、特開2011-213643号公報、及びJ. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709。

【 0 0 6 6 】

遅延発光材料の具体例を下記に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

30

【 0 0 6 7 】



10

20

【 0 0 6 8 】

前記遅延蛍光発光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、遅延蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.01～10%の範囲にあることがよい。

30

【 0 0 6 9 】

発光層における遅延蛍光ホスト材料としては、一般式(1)で表されるカルボラン化合物を用いることができるが、カルボラン以外の化合物から選択することもできる。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体、アリールシラン誘導体等が使用できるが特に限定されるものではない。更にホスト材料は複数種類併用してもよい。

40

【 0 0 7 0 】

発光層が燐光発光層である場合、発光層は燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯

50

体を含有するものがよい。具体的には以下の特許文献類に記載されている化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されない。

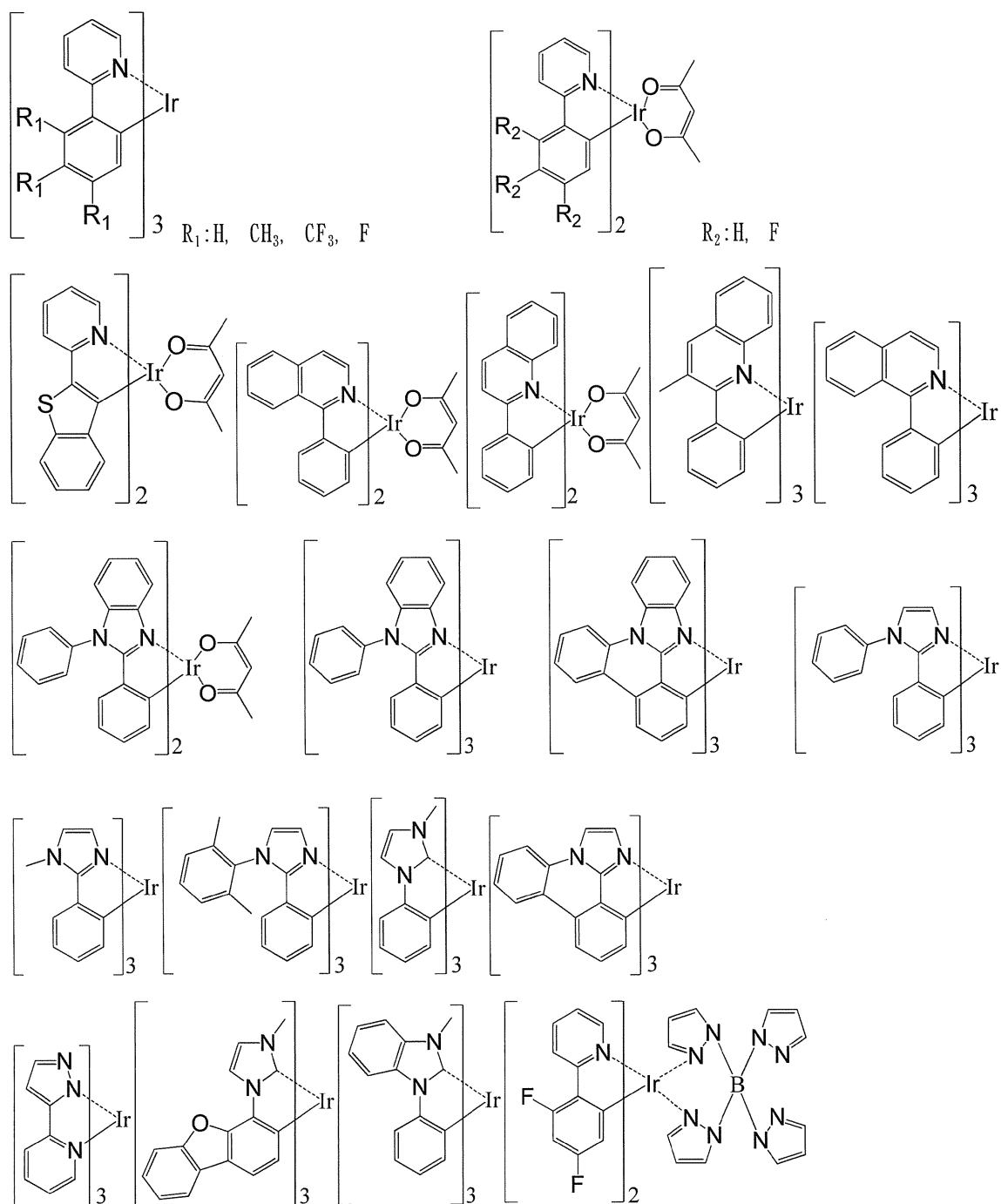
【 0 0 7 1 】

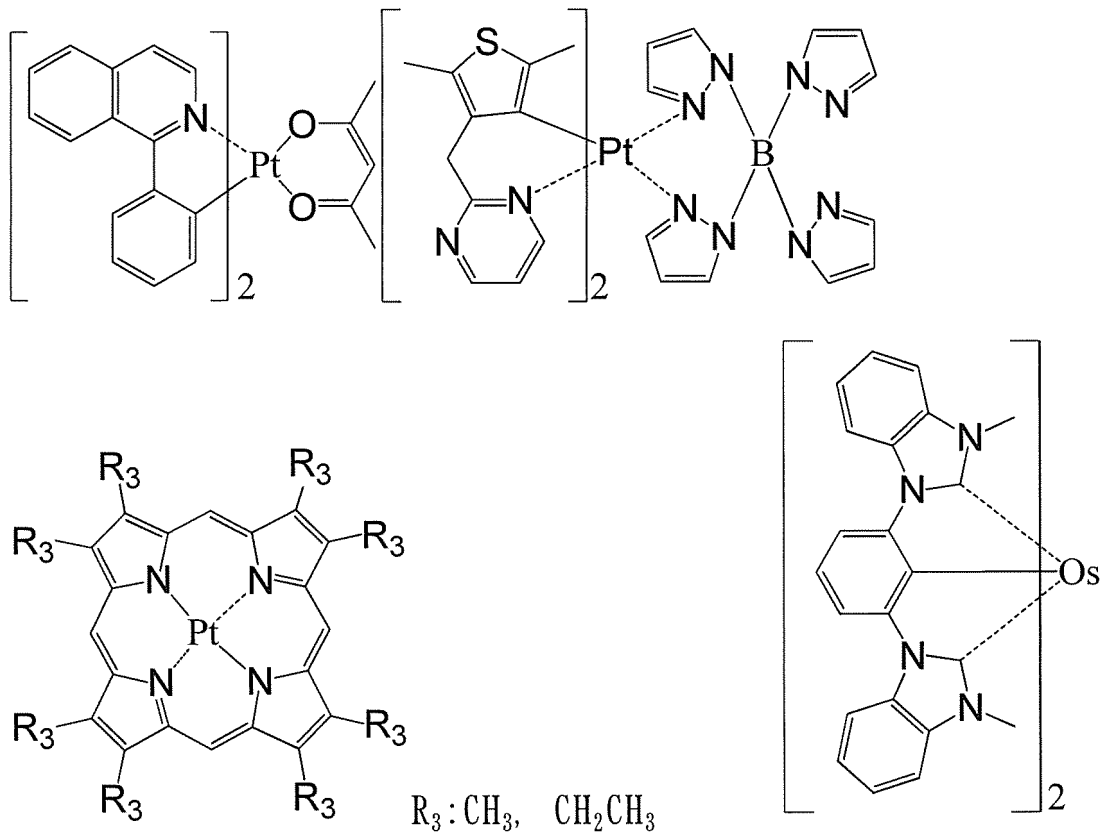
WO2009/073245号公報、WO2009/046266号公報、WO2007/095118号公報、WO2008/156879号公報、WO2008/140657号公報、US2008/261076号公報、特表2008-542203号公報、WO2008/054584号公報、特表2008-505925号公報、特表2007-522126号公報、特表2004-506305号公報、特表2006-513278号公報、特表2006-50596号公報、WO2006/046980号公報、WO2005/113704号公報、US2005/260449号公報、US2005/2260448号公報、US2005/214576号公報、WO2005/076380号公報、US2005/119485号公報、WO2004/045001号公報、WO2004/045000号公報、WO2006/100888号公報、WO2007/004380号公報、WO2007/023659号公報、WO2008/035664号公報、特開2003-272861号公報、特開2004-111193号公報、特開2004-319438号公報、特開2007-2080号公報、特開2007-9009号公報、特開2007-227948号公報、特開2008-91906号公報、特開2008-311607号公報、特開2009-19121号公報、特開2009-46601号公報、特開2009-114369号公報、特開2003-253128号公報、特開2003-253129号公報、特開2003-253145号公報、特開2005-38847号公報、特開2005-82598号公報、特開2005-139185号公報、特開2005-187473号公報、特開2005-220136号公報、特開2006-63080号公報、特開2006-104201号公報、特開2006-111623号公報、特開2006-213720号公報、特開2006-290891号公報、特開2006-298899号公報、特開2006-298900号公報、WO2007-018067号公報、WO2007/058080号公報、WO2007-058104号公報、特開2006-131561号公報、特開2008-239565号公報、特開2008-266163号公報、特開2009-57367号公報、特開2002-117978号公報、特開2003-123982号公報、特開2003-133074号公報、特開2006-93542号公報、特開2006-131524号公報、特開2006-261623号公報、特開2006-303383号公報、特開2006-303394号公報、特開2006-310479号公報、特開2007-88105号公報、特開2007-258550号公報、特開2007-324309号公報、特開2008-270737号公報、特開2009-96800号公報、特開2009-161524号公報、WO2008-050733号公報、特開2003-73387号公報、特開2004-59433号公報、特開2004-155709号公報、特開2006-104132号公報、特開2008-37848号公報、特開2008-133212号公報、特開2009-57304号公報、特開2009-286716号公報、特開2010-83852号公報、特表2009-532546号公報、特表2009-536681号公報、特表2009-542026号公報等。

【 0 0 7 2 】

好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(py)₃の錯体類、Ir(bt)₂・acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

【 0 0 7 3 】





10

20

【 0 0 7 4 】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.1～50重量%であることが好ましく、1～30重量%の範囲にあることがより好ましい。

【 0 0 7 5 】

発光層におけるホスト材料としては、前記一般式(1)～(3)で表わされるカルボラン化合物を用いることが好ましい。しかし、該カルボラン化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料はカルボラン化合物以外の他のホスト材料であってもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

30

【 0 0 7 6 】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているもので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物が挙げられる。

40

【 0 0 7 7 】

—注入層—

50

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0078】

—正孔阻止層—

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0079】

正孔阻止層には一般式(1)~(3)で表わされるカルボラン化合物を用いることが好ましいが、カルボラン化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止材料を用いてもよい。また正孔阻止材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【0080】

—電子阻止層—

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0081】

電子阻止層には一般式(1)~(3)で表わされるカルボラン化合物を用いることが好ましいが、カルボラン化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の電子阻止材料を用いてもよい。また電子阻止材料としては、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【0082】

—励起子阻止層—

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

【0083】

励起子阻止材料としては、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)やビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BALq)が挙げられる。

【0084】

—正孔輸送層—

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層を設けることができる。

【0085】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の阻止性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には一般式(1)~(3)で表わされるカルボラン化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー等が挙げられるが、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アリールアミン誘導体を用いることが好ましく、アリール

10

20

30

40

50

アミン誘導体を用いることがより好ましい。

【0086】

—電子輸送層—

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0087】

電子輸送材料としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有するものである。電子輸送層には一般式(1)～(3)で表わされるカルボラン化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、カルボジイミド誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアオキサジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

10

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

20

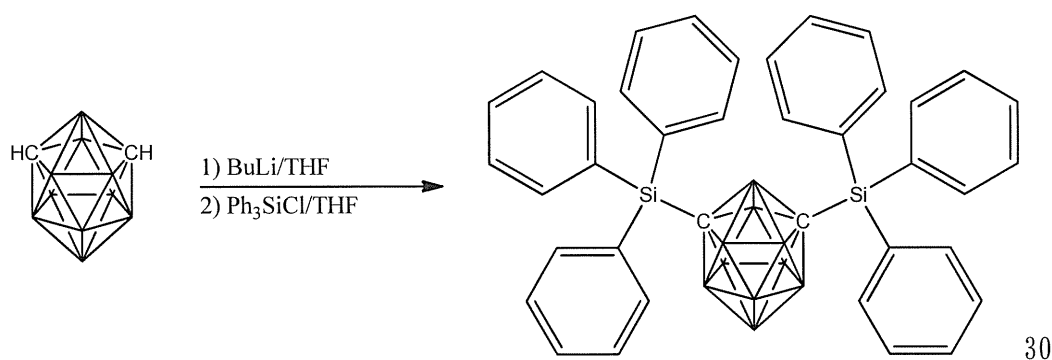
【0089】

以下に示すルートにより有機EL素子用材料となるカルボラン化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記化学式の番号に対応する。

【0090】

実施例1

化合物30の合成



30

【0091】

窒素雰囲気下、三口フラスコにm-カルボラン(5.00g, 0.0347 mol)と脱水THF(50 ml)を入れ、0℃まで冷却した。n-ブチルリチウム(51 ml, 0.0834mol)を30分間かけて滴下し、滴下終了後、30℃で1時間攪拌した。トリフェニルクロロシラン(28.66g, 0.0972mol)を溶解させたTHF溶液(250ml)を20分間かけて滴下し、滴下終了後、26℃で4時間攪拌した。水(50ml)を加え、ジクロロメタン(50ml×2)を用いて抽出した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した後、ろ液を濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶により精製することで白色固体として化合物30(5.3g, 収率23%)を得た。

40

FD-MS, m/z 660, ¹H-NMR 測定結果(測定溶媒: THF-d₈)を図2に示す。

【0092】

50

実施例 2

膜厚110nmのITO基板からなる陽極に形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-5} Paで積層させた。まず、ITO上にCuPcを20nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを20nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての化合物30とドーパントとしてのIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30nmの厚さに発光層を形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は10wt%であった。次に電子輸送層としてAlq3を40nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を70nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

【0093】

10

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1に示すような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率は、20mA/cm²での駆動時の値を示す。素子発光スペクトルの極大波長は540nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

【0094】

実施例 3 ~ 10

実施例1と同様に、化合物1、17、18、23、48、58、59、102を合成し、実施例2の発光層のホスト材料として、化合物30に変えて化合物1、17、18、23、48、58、59、102を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。各々の素子発光スペクトルの極大波長は540nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。各々の特性を表1に示す。

20

【0095】

例 11 (比較)

実施例2における発光層のホスト材料としてCBPを用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。素子発光スペクトルの極大波長は535nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。表1に発光特性を示す。

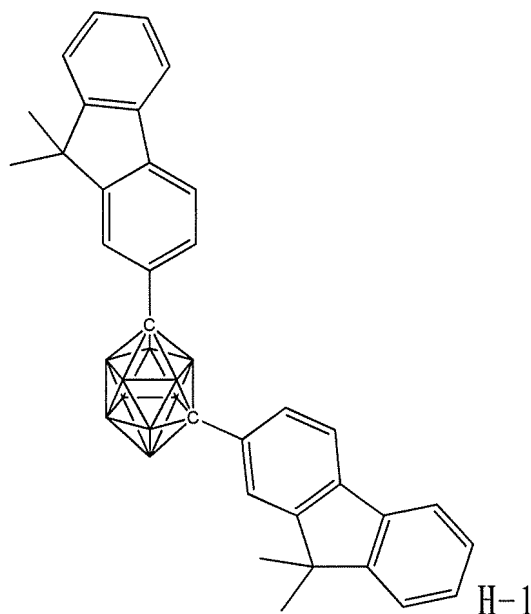
【0096】

例 12 (比較)

実施例における発光層のホスト材料として化合物H-1を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。素子発光スペクトルの極大波長は540nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。表1に発光特性を示す。

30

【0097】



40

50

【 0 0 9 8 】

【表 1】

実施例	ホスト材料 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
2	30	2630	9.0	4.6
3	1	1920	9.3	3.2
4	17	1880	9.2	3.2
5	18	2020	9.0	3.5
6	23	2400	8.9	4.2
7	48	2530	9.2	4.3
8	58	2660	8.8	4.7
9	59	2150	8.5	4.0
10	102	1960	8.6	3.6
11	CBP	1120	8.7	2.0
12	H-1	1340	8.2	2.6

10

20

【 0 0 9 9 】

実施例 2 は、比較である例 11 及び 12 に対して初期特性が向上している。これによりカルボランの一方の炭素上にシリル基を有する化合物を有機 EL 素子に使用することで、有機 EL 素子特性が改善することが分かる。同様に実施例 3 ~ 10 の EL 素子特性は良好であり、ここでも一般式 (1) で表わされるカルボラン化合物の優位性が示される。

【 0 1 0 0 】

実施例 13

30

膜厚110nmのITO基板からなる陽極に形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-5} Paで積層させた。まず、ITO上にCuPcを20nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを20nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としてのCBPとドーパントとしてのIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30nmの厚さに発光層を形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は10wt%であった。そして正孔阻止層として化合物58を10nmの厚さに形成した。次に電子輸送層としてAlq3を30nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を70nmの厚さに形成し、有機 EL 素子を作製した。

【 0 1 0 1 】

40

実施例 14 ~ 16

実施例 13 の正孔阻止層である化合物 58 に変えて化合物 27、28、又は 59 を用いた以外は実施例 13 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

【 0 1 0 2 】

例 17 (比較)

実施例 13 の正孔阻止層である化合物 58 に変えてBCP(Bathocuproine)を用いた以外は実施例 13 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

実施例 14 ~ 17 の素子発光スペクトルの極大波長は540nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。表 2 に発光特性として、初期特性(@20mA/cm²)を示す。

【 0 1 0 3 】

50

【表 2】

実施例	正孔阻止層 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
13	58	3300	8.0	6.5
14	59	3100	8.3	5.9
15	27	2500	7.9	5.0
16	28	2550	8.0	5.0
17	BCP	2300	7.7	4.7

10

【産業上の利用の可能性】

【0104】

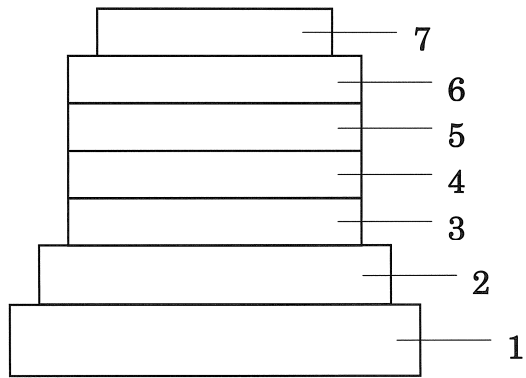
一般式(1)又は(2)で表されるカルボラン化合物は、カルボランの少なくとも一方の炭素上にシリル基を有することにより、高い三重項励起エネルギー(T1)を有し、かつもう一方の炭素上、及びシリル上に特定の置換基を有することにより、正孔、電子移動度の微調整、ならびにイオン化ポテンシャル(IP)、電子親和力(EA)の各種エネルギー値の制御が可能になると考えられる。また、該カルボラン化合物は酸化、還元、励起の各活性状態で安定性を向上させることが可能であると考えられ、同時に良好なアモルファス特性を有する。以上のことから寿命が長く、耐久性の高い有機EL素子を実現できる。

20

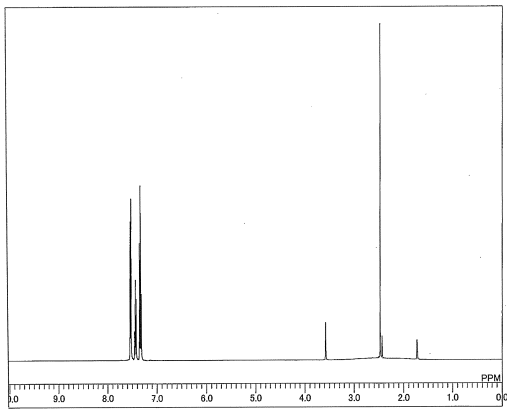
【0105】

本発明による有機EL素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ(携帯電話表示素子、車載表示素子、OAコンピュータ表示素子やテレビ等)、面発光体としての特徴を生かした光源(照明、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きいものである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 甲斐 孝弘
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 浅利 徹
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 小川 淳也
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 辻本 寛司

- (56)参考文献 特開2 0 0 5 - 1 6 6 5 7 4 (J P , A)
米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 1 4 7 7 2 2 (U S , A 1)
Yu-Man Wang, Nan-Yan Fu, Siu-Hin Chan, Hung-Kay Leea, Henry N.C. Wong , Synthesis, characterization, and reactions of 6,13-disubstituted 2,3,9,10-tetrakis(trimethylsilyl)pe , Tetrahedron , Elsevier Ltd. , 2 0 0 7 年 8 月 2 7 日 , Vol.63 , pp.8586-8597
Joseph J. Peterson, et al. , INVESTIGATING CARBORANES IN CONJUGATED POLYMERS , Polymer Preprints , 米国 , American Chemical Society , 2 0 1 0 年 8 月 2 1 日 , vol.51, No.2 , pp.545-546
Barada Prasanna Dash, Rashmirekha Satapathy, Elizabeth R. Gaillard, John A. Maguire and Narayan S. H , Synthesis and Properties of Carborane-Appended C3-Symmetrical Extended π Systems , Journal of American Chemical Society , 米国 , American Chemical Society , 2 0 1 0 年 3 月 4 日 , vol.132, No.18 , pp.6578-6587

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C 0 9 K 1 1 / 0 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

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	JP6006732B2	公开(公告)日	2016-10-12
申请号	JP2013549189	申请日	2012-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	多田 匡志 甲斐 孝弘 浅利 徹 小川 淳也		
发明人	多田 匡志 甲斐 孝弘 浅利 徹 小川 淳也		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F5/02 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0074 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5096 H05B33/14 H05B33/20		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.690		
代理人(译)	佐佐木 哉 佐野 荣一		
优先权	2011271173 2011-12-12 JP		
其他公开文献	JPWO2013088934A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种提高发光效率，充分确保驱动稳定性，结构简单的有机电致发光元件（有机EL元件）。有机电致发光器件包括层叠在基板上的阳极，有机层和阴极，其中选自由发光层，空穴传输层，电子传输层，电子阻挡层和空穴阻挡层包含具有至少一个在其碳上具有甲硅烷基的碳硼烷环的碳硼烷化合物。

