

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/146455

発行日 平成29年4月13日(2017. 4. 13)

(43) 国際公開日 平成27年10月1日(2015. 10. 1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 4 5	3 K 1 0 7
H01L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	4 C O 7 2
C07D 519/00 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	4 C 2 0 4
C07D 209/86 (2006.01)	C O 7 D 519/00 3 1 1	
	C O 7 D 209/86 C S P	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)		

出願番号	特願2016-510155 (P2016-510155)	(71) 出願人	000006644
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/055579		新日鉄住金化学株式会社
(22) 国際出願日	平成27年2月26日 (2015. 2. 26)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(31) 優先権主張番号	特願2014-59924 (P2014-59924)	(74) 代理人	100132230
(32) 優先日	平成26年3月24日 (2014. 3. 24)		弁理士 佐々木 一也
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100082739
			弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100100192
			弁理士 原 克己
		(74) 代理人	100198269
			弁理士 久本 秀治

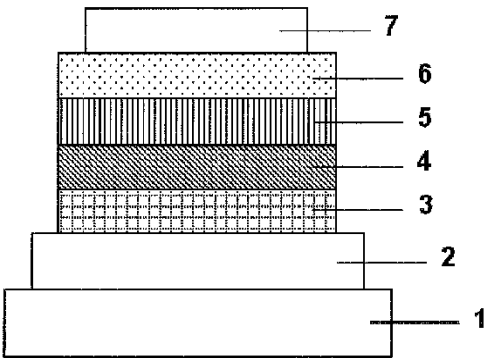
最終頁に続く

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

(57) 【要約】

発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子とそれに使用される材料を開示する。

カルボラン環に二つのインドロカルバゾール基が芳香族基を介して結合した構造を有するカルボラン環化合物からなる有機電界発光素子材料である。また、基板上に積層された陽極と陰極の間に、有機層を有する有機電界発光素子であって、この有機層の少なくとも1層に上記有機電界発光素子材料を含む有機電界発光素子である。この有機層が発光層である場合、燐光発光性ドーパントと上記有機電界発光素子材料をホスト材料として含有する。

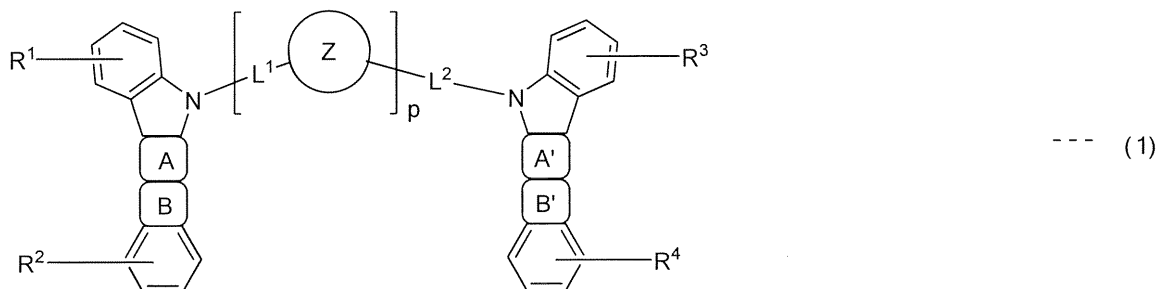


【特許請求の範囲】

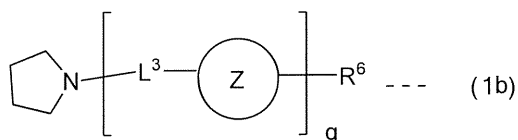
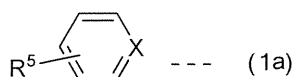
【請求項 1】

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。

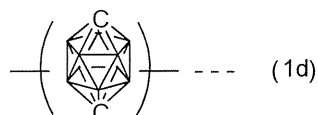
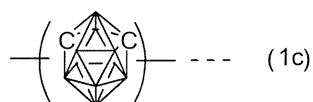
【化 1】



10



20



30

ここで、環 A、環 A' は隣接環と任意の位置で縮合する式 (1 a) で表される芳香族環を示し、環 B、環 B' は含窒素 5 員環が隣接環と任意の位置で縮合する式 (1 b) で表される複素環を表し、X はメチン又は窒素原子を表す。環 Z は式 (1 c) 又は式 (1 d) で表される $C_2B_{10}H_{10}$ の 2 価のカルボラン基を示し、分子内に環 Z が複数存在する場合は同一であっても異なってもよい。

p、q は繰り返し数を表し、0 ~ 5 の整数であり、p 及び 2 つの q の内少なくとも 1 つは 1 以上の整数である。また、同一分子内に存在する 2 つの式 (1 a) 又は式 (1 b) は同一であっても異なってもよい。

L^1 、 L^2 、 L^3 は各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 22 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 18 の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び該置換若しくは未置換の芳香族複素環基から選ばれる任意の芳香族基が 2 ~ 6 つ連結して構成される連結芳香族基を表し、連結芳香族基の場合は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 22 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 18 の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び該置換若しくは未置換の芳香族複素環基から選ばれる任意の芳香族基が 2 ~ 6 つ連結して構成される連結芳香族基を表し、連結芳香族基の場合は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

40

【請求項 2】

X がメチンである請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

環 Z が、式 (1 c) で表される 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】

L^1 、 L^2 、 L^3 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素

50

基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 18 の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基が 2 ~ 6 つ連結して構成されている連結芳香族基である請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 5】

L^1 、 L^2 、 L^3 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 18 の芳香族複素環基、又は該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基が 2 ~ 6 つ連結して構成されている連結芳香族基である請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 6】

$R^1 \sim R^5$ が水素である請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 7】

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、該有機層の少なくとも 1 層が請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含む有機層であることを特徴とする有機電界発光素子。

10

【請求項 8】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、電子輸送層、およ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である請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 10】

燐光発光ドーパントの発光波長が 600 nm 以下に発光極大波長を有する請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はカルボラン化合物を有機電界発光素子用材料として使用した有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物を含む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。

【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对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、陰極から電子が注入され、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。

30

【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の最適化を行い、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 (Alq_3) 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。

40

【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 Alq_3 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

50

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、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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO01/041512 A1

【特許文献2】特開2001-313178号公報

【特許文献3】特開2005-162709号公報

【特許文献4】特開2005-166574号公報

10

【特許文献5】WO2013/094834 A1

【特許文献6】US2009/0167162 A1

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17982-17990

【0007】

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(CBP)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($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)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 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光効率が低下する。

20

【0008】

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。

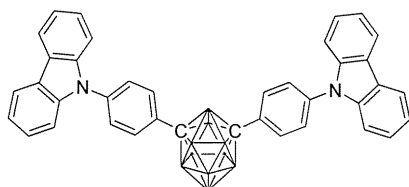
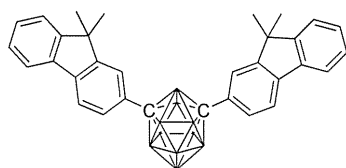
【0009】

特許文献3、4、5、6および非特許文献1においては、以下に示すようなカルボラン化合物が開示されている。

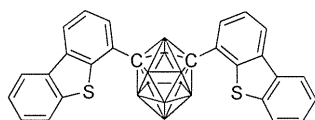
30

【0010】

【化1】



40



50

【発明の概要】

【0011】

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化合物を提供することを目的とする。

【0012】

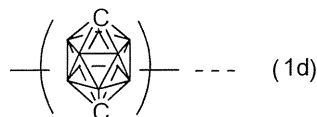
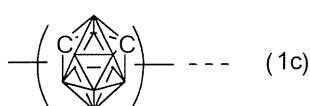
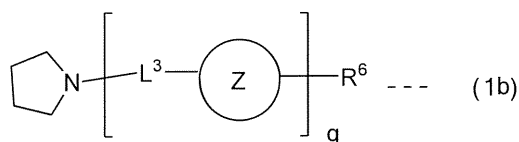
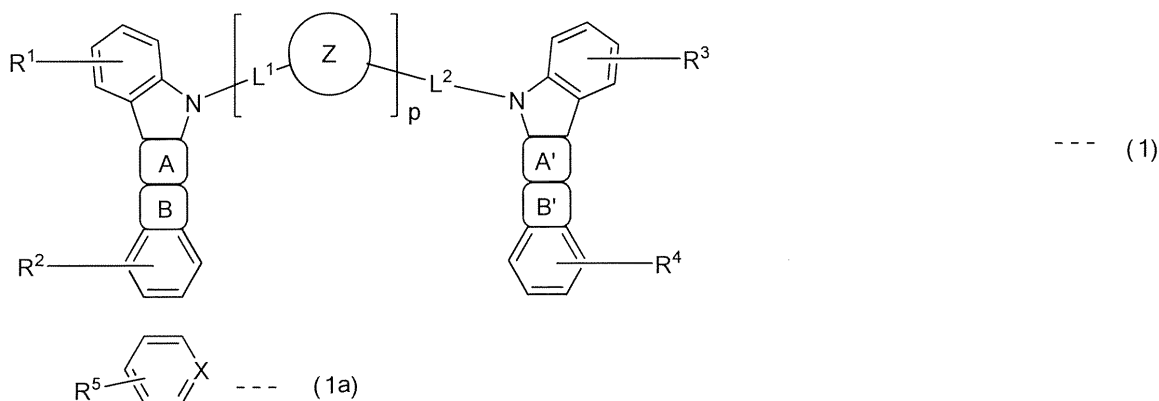
本発明者らは、鋭意検討した結果、インドロカルバゾール基上に少なくとも一つ以上のカルボラン基が結合し、かつ分子中にインドロカルバゾール基を2つ有する化合物を有機EL素子に用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0013】

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に関する。

【化2】



【0014】

ここで、環A、環A'は隣接環と任意の位置で縮合する式(1a)で表される芳香族環を示し、環B、環B'は含窒素5員環が隣接環と任意の位置で縮合する式(1b)で表される複素環を表し、Xはメチン又は窒素原子を表す。環Zは式(1c)又は式(1d)で表されるC₂B₁₀H₁₀の2価のカルボラン基を示し、分子内に環Zが複数存在する場合は

40

同一であっても異なってもよい。
p、qは繰り返し数を表し、0～5の整数であり、p及び2つのqの内少なくとも1つは1以上の整数である。また、同一分子内に存在する2つの式(1a)又は式(1b)は同一であっても異なってもよい。

L¹、L²、L³は各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～22の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び該置換若しくは未置換の芳香族複素環基から選ばれる任意の芳香族基が2～6つ連結して構成される連結芳香族基を表し、連結芳香族基の場合は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々独立に、水素、置換若しくは未置換の炭素数6～

50

22の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び該置換若しくは未置換の芳香族複素環基から選ばれる任意の芳香族基が2～6つ連結して構成される連結芳香族基を表し、連結芳香族基の場合は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0015】

一般式(1)において、Xがメチンであること、又は一般式(1)において、環Zが、式(1c)で表される $C_2B_{10}H_8$ の2価のカルボラン基であることが好ましい。

【0016】

一般式(1)中、 L^1 、 L^2 、 L^3 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基が2～6つ連結して構成されている連結芳香族基であることが好ましく、 L^1 、 L^2 、 L^3 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基、又は該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基が2～6つ連結して構成されている連結芳香族基であることがより好ましい。また、 $R^1 \sim R^5$ が水素であることが好ましい。

10

【0017】

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、上記の有機電界発光素子用材料を含む有機層を有する有機電界発光素子に関する。

【0018】

更に、上記有機電界発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有することが好ましい。そして、燐光発光ドーパントの発光波長が600nm以下に発光極大波長を有することが望ましい。

20

【0019】

本発明の有機電界発光素子用材料は、2つのインドロカルバゾール環と少なくとも一つ以上のカルボラン基を有する構造をとる。このような構造的特徴を有するカルボラン化合物は、電子注入輸送性に影響を与える最低空軌道(LUMO)がカルボラン基上に分布し、正孔注入輸送性に影響を与える最高被占軌道(HOMO)がインドロカルバゾール環上に各々分布する。故にカルボラン基の数、カルボラン基若しくはインドロカルバゾール環に結合する置換基の種類又は数を変えることで素子の電荷注入輸送性が高いレベルで制御できる。さらにドーパントの最低三重項励起エネルギー(T1エネルギー)を閉じ込めるのに十分高いT1エネルギーを有することから、ドーパントからの効率的な発光を可能とする。以上の特徴から、これを有機EL素子に使用することで素子の駆動電圧の低減ならびに高い発光効率を達成し得る。

30

また、本発明の有機電界発光素子用材料は、良好なアモルファス特性と高い熱安定性を示すと同時に励起状態で極めて安定であることから、これを用いた有機EL素子は駆動寿命が長く、実用レベルの耐久性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】有機EL素子の一構造例を示す断面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の有機電界発光素子用材料は、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、少なくとも一つ以上のカルボラン基と結合し、かつインドロカルバゾール基を2つ有することにより、優れた効果をもたらすと考えられる。

【0022】

一般式(1)において、 L^1 、 L^2 、 L^3 は各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～22の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基、又は連結芳香族基を表す。ここで、連結芳香族基は、上記未置換の炭素数6～22の芳香族炭化水素基、及び置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基から選ばれる芳

50

香族基の芳香族環が2～6つ連結して構成される鎖状に連結した芳香族基である。この連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、連結する芳香族環は同一であっても異なってもよい。

【0023】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ は、水素、又は置換若しくは未置換の炭素数6～22の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基、又は連結芳香族基を表す。ここで、連結芳香族基は、上記未置換の炭素数6～22の芳香族炭化水素基、及び置換若しくは未置換の炭素数3～18の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2～6つ連結して構成される鎖状に連結した芳香族基である。この連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、連結する芳香族環は同一であっても異な

10

【0024】

一般式(1)において、分子内に複数存在し得る基は、同一の記号であっても、それぞれ独立に変化してもよい。例えば、 L^1 、 L^3 、環Z、式(1a)、式(1b)及び式(1a)、(1b)中に存在するX、 R^5 、 R^6 、qは、同一の記号が分子内に複数存在し得るが、これらは同一であっても異なってもよい。

【0025】

未置換の芳香族炭化水素基の具体例としてはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、テトラフェニレン、フルオランテン、ピレン、クリセン等の芳香族炭化水素化合物、又はこれらが複数連結した芳香族炭化水素化合物から水素を除いて生じる基が挙げられ、好ましくはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、又はトリフェニレンから水素を除いて生じる基である。

20

【0026】

未置換の芳香族複素環基の具体例としてはピリジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、ナフチリジン、カルバゾール、アクリジン、アゼピン、トリベンゾアゼピン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾホスホール、ジベンゾボロール等の芳香族複素環化合物、又はこれらが複数連結した芳香族複素環化合物から水素を除いて生じる連結基が挙げられ、好ましくはピリジン、ピリミジン、トリアジン、カルバゾールから水素を除いて生じる基である。

【0027】

芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物が複数連結した芳香族化合物から水素を除いて生じる連結芳香族基は、芳香族環が2～6つ連結されて構成される基であり、連結される芳香族環は同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基と芳香族複素環基の両者が含まれてもよい。連結される芳香族環の数は2～4が好ましく、より好ましくは2又は3である。

30

【0028】

上記連結芳香族基の具体例としては、ビフェニル、ターフェニル、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン、フェニルアントラセン、ジフェニルアントラセン、ジフェニルフルオレン、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ビスカルバゾール、フェニルピリジン、フェニルピリミジン、フェニルトリアジン、フェニルカルバゾール、ジフェニルピリジン、ジフェニルトリアジン、ビスカルバゾリルベンゼン等から水素を除いて生じる基が挙げられる。

40

【0029】

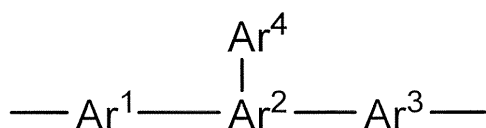
上記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又は連結芳香族基は、置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又はアセチル基である。より好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、又はアセチル基である。

【0030】

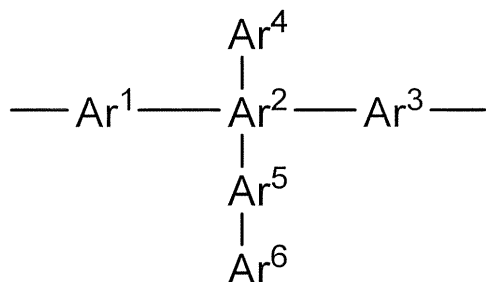
ここで、上記連結芳香族基は、2価の基の場合、例えば、下式で表わされ、直鎖状、又は分岐状で連結されてもよい。

50

【化 3】



10

(Ar¹ ~ Ar⁶は未置換の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環)

20

【0031】

一般式(1)において、p、qは、繰り返し数を表し、0 ~ 5の整数を表す。但し、式中には1個のpと2個のqが存在し得るが、少なくとも一つは1以上の整数である、好ましくは、全部のpとqの合計は1 ~ 3である。全部のpとqの合計は、分子内の環Zの数と等しい。

【0032】

環A、環A'は隣接環の任意の位置で縮合する式(1a)で表される芳香族環を示す。環B、環B'は隣接環の任意の位置で縮合する式(1b)で表される複素環を示し、窒素を含む5員環が隣接環と縮合する。

【0033】

30

式(1a)において、Xはメチン又は窒素原子を表し、好ましくはメチンである。

【0034】

環Zは式(1c)、又は(1d)で表される2価のカルボラン基(C₂B₁₀H₁₀)を示す。式(1c)、(1d)が有する2つの結合手はCから生じて、Bから生じて、Cから生じることが好ましい。

【0035】

式(1c)、(1d)で表されるカルボラン基の中でも、式(1c)で表されるカルボラン基が好ましい。

【0036】

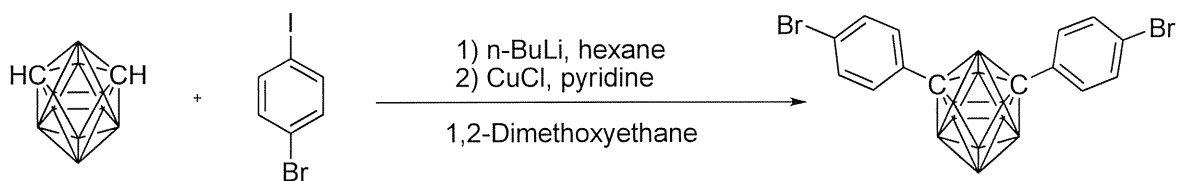
一般式(1)で表されるカルボラン化合物は、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

40

【0037】

Journal of Organometallic Chemistry, 1993, 462, p19 - 29に示される合成例を参考にして以下の反応式により(A-1)を合成することができる。

【化 4】



[A-1]

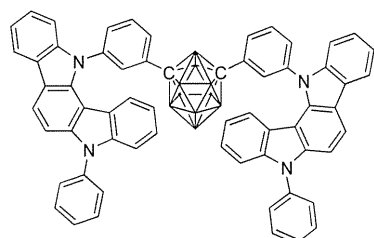
【 0 0 3 8 】

一般式(1)で表されるカルボラン化合物の具体例を以下に示すが、本発明の有機電界発光素子用材料はこれらに限定されない。

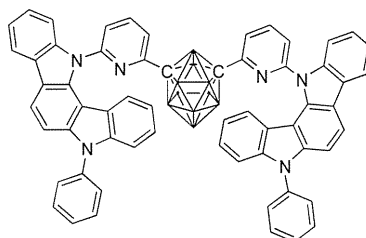
10

【 0 0 3 9 】

【化 5】

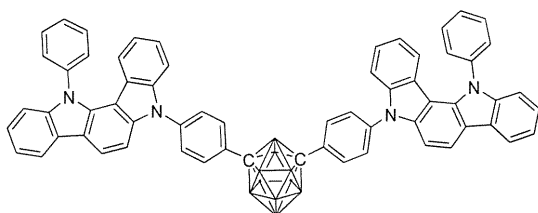


1

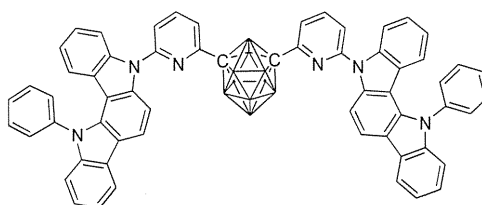


2

10

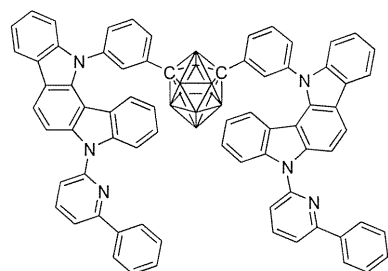


3

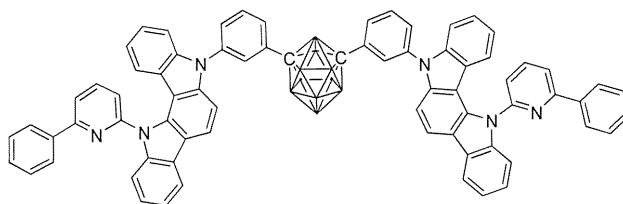


4

20

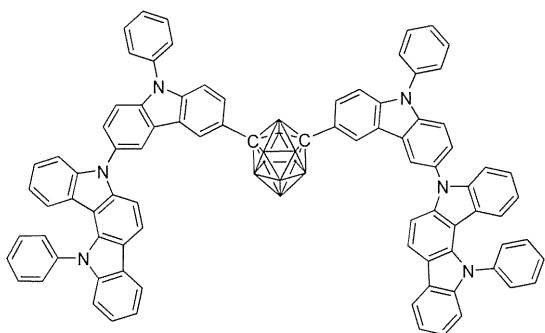


5

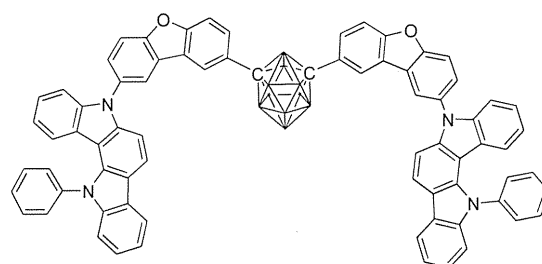


6

30

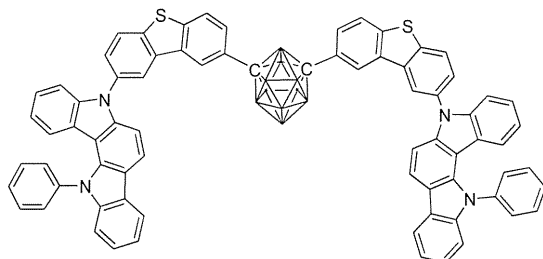


7

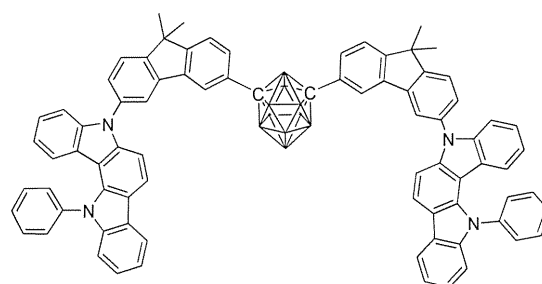


8

40

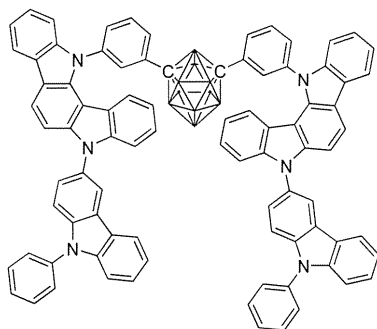


9

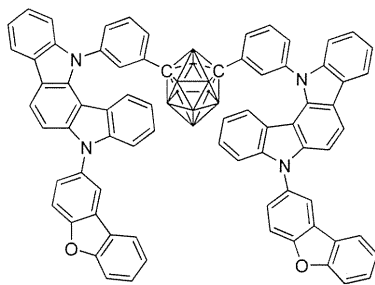


10

【化 6】

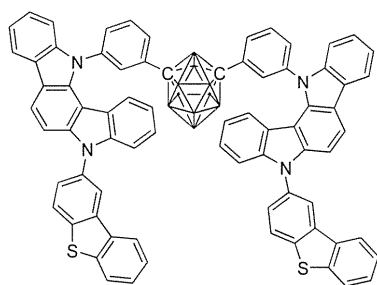


11

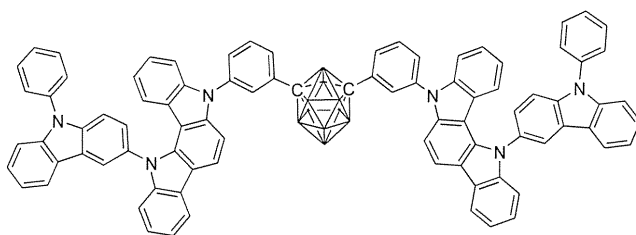


12

10

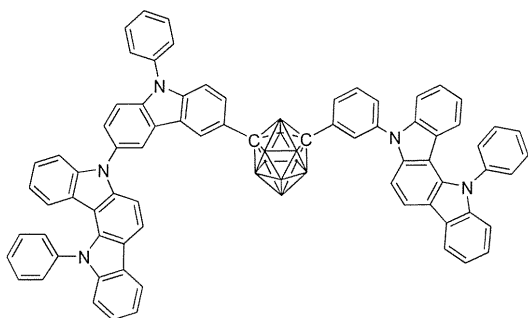


13

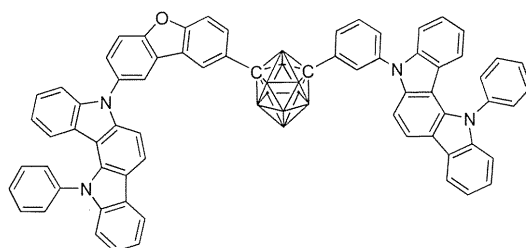


14

20

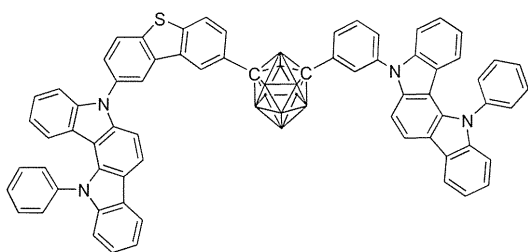


15

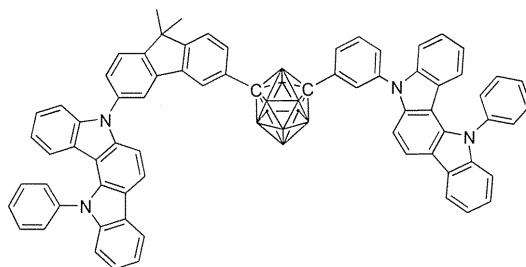


16

30



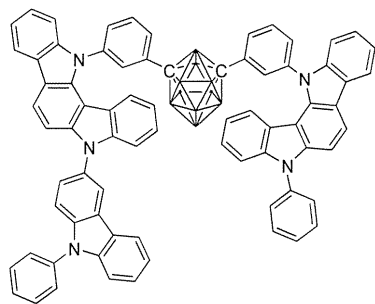
17



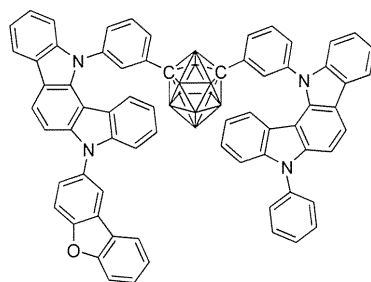
18

40

【化 7】

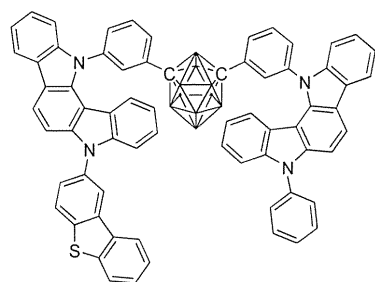


19

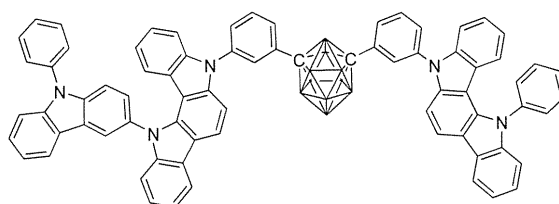


20

10

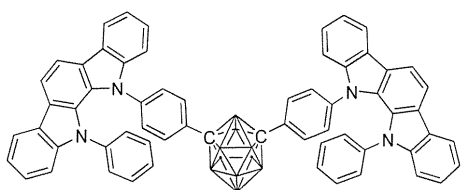


21

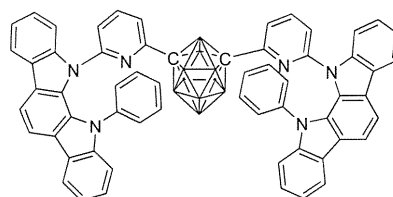


22

20

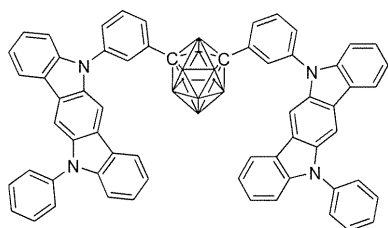


23

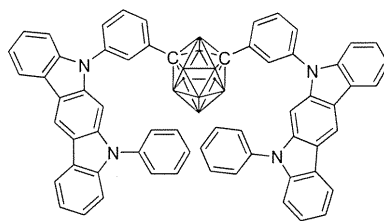


24

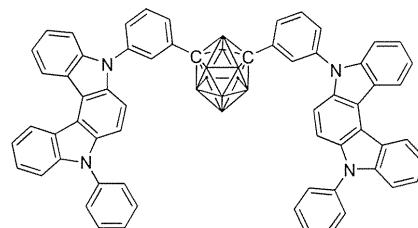
30



25

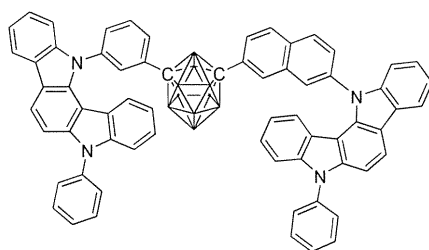


26

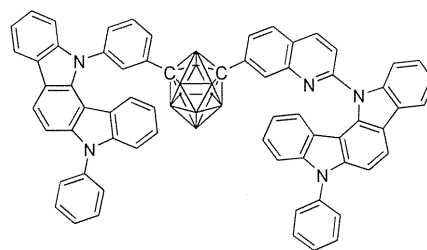


27

40

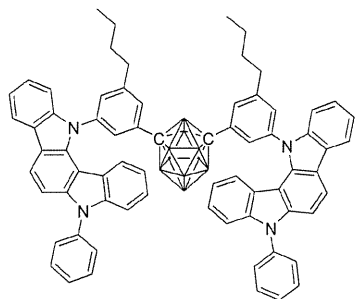


28

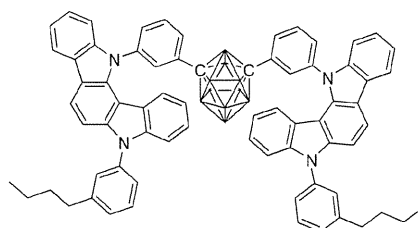


29

【化 8】

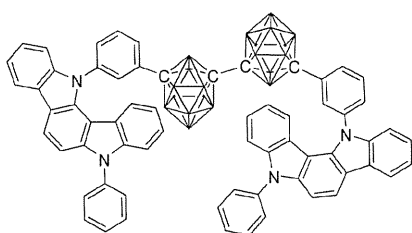


30

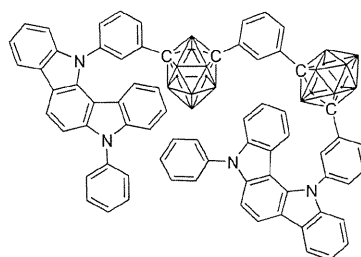


31

10

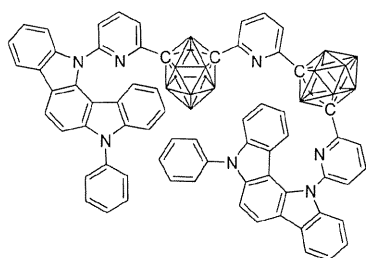


32

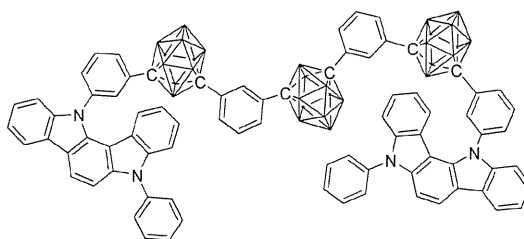


33

20

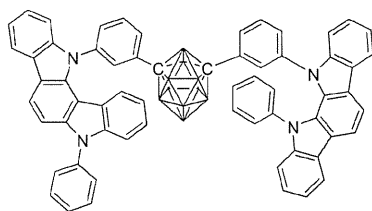


34

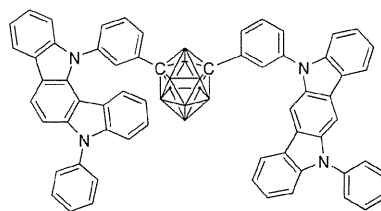


34-2

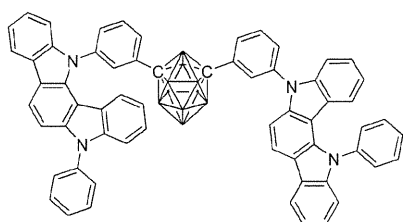
30



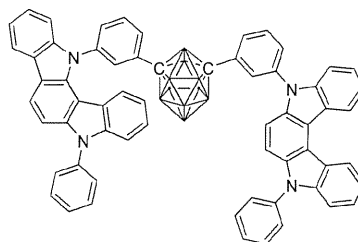
35



36



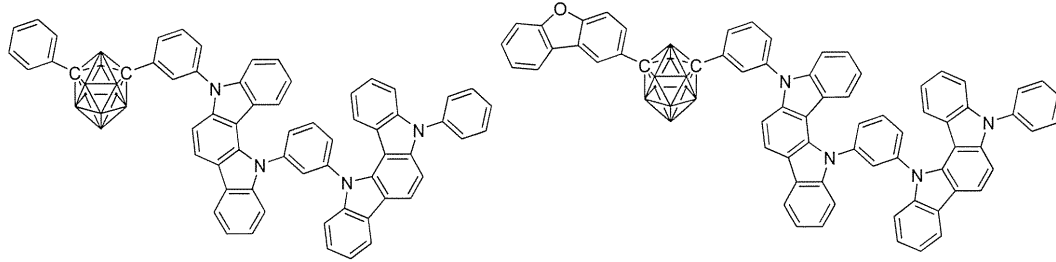
37



38

40

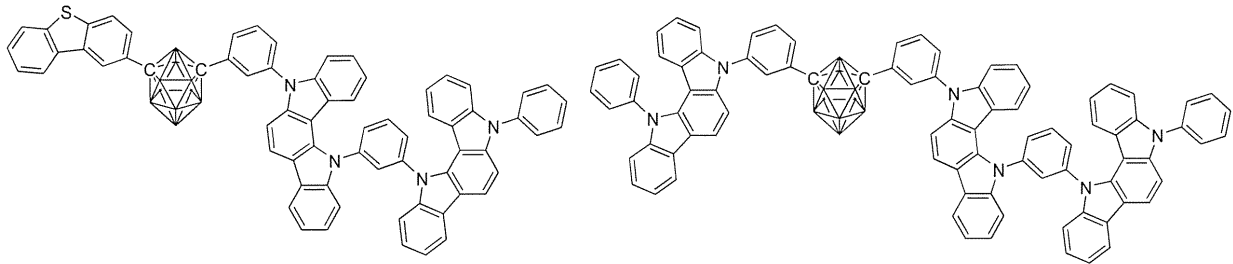
【化 9】



39

40

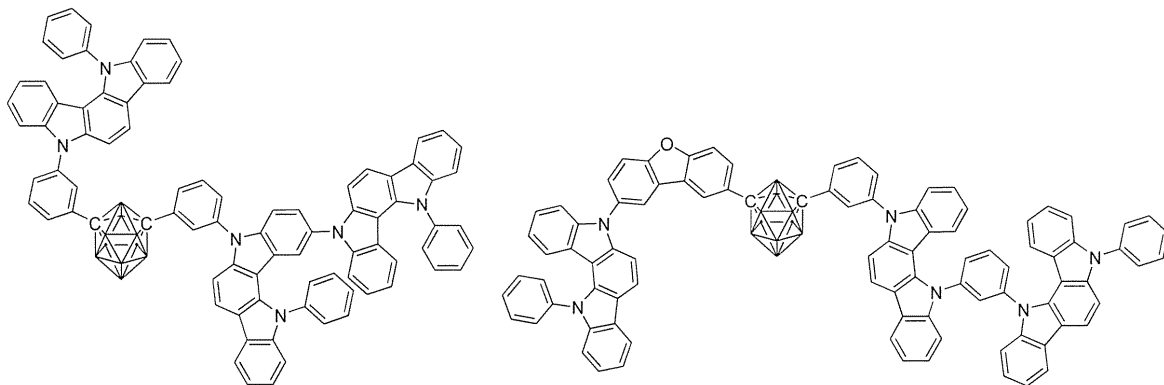
10



41

42

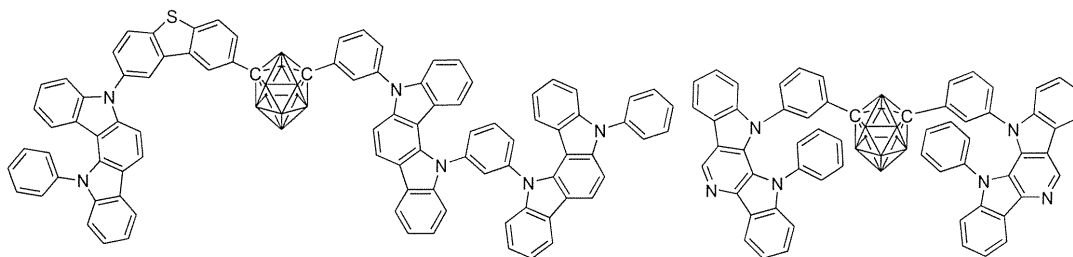
20



43

44

30



45

46

40

【 0 0 4 1 】

本発明の有機電界発光素子用材料は、一般式（１）で表されるカルボラン化合物からなる。そこで、本発明の有機電界発光素子用材料を、本発明のカルボラン化合物、一般式（１）で表される化合物、本発明の材料等ともいう。

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つの有機層に本発明の有機電界発光素子用材料を含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。含有させる有機層としては、発光層、電子輸送層又は正孔阻止層が適する。ここで、発光層に使用する場合、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することができるほか、本発明の化合物

50

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。蛍光および遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用する場合、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の化合物よりも高い値を有する他の有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。本発明の化合物は、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特に好ましい。

【0042】

次に、本発明の有機電界発光素子用材料を用いた有機EL素子について説明する。

【0043】

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、本発明の有機電界発光素子用材料を含む。有利には、燐光発光ドーパントと共に本発明の有機電界発光素子用材料を発光層中に含む。

10

【0044】

次に、本発明の有機EL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EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

【0045】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL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は正孔輸送層、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EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層と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EL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よく、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者を意味する。

20

【0046】

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、陽極2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。

30

【0047】

- 基板 -

本発明の有機EL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EL素子に慣用されているものであればよく、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。

【0048】

- 陽極 -

有機EL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、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO})$ 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く、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介して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10%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百 $\Omega/\square$ 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。

40

50

【 0 0 4 9 】

- 陰極 -

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V 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（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、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（ Al_2O_3 ）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百 $\Omega / \square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 5 μm 、好ましくは 50 ~ 200 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 EL 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。

10

【 0 0 5 0 】

また、陰極に上記金属を 1 ~ 20 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。

20

【 0 0 5 1 】

- 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。

発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも 1 種の蛍光発光材料を単独で使用しても構わないが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

30

【 0 0 5 2 】

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、ポリチオフェン、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、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、アンタントレン、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、ベンゾチオファ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、ジアリールアミノ基を有していてもよい

40

50

。

【 0 0 5 3 】

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、ポリチオフェ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。

10

【 0 0 5 4 】

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。

20

【 0 0 5 5 】

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。

30

【 0 0 5 6 】

発光層が遅延蛍光発光層である場合、遅延発光材料は少なくとも1種の遅延発光材料を単独で使用しても構わないが、遅延蛍光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

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。

40

【 0 0 5 8 】

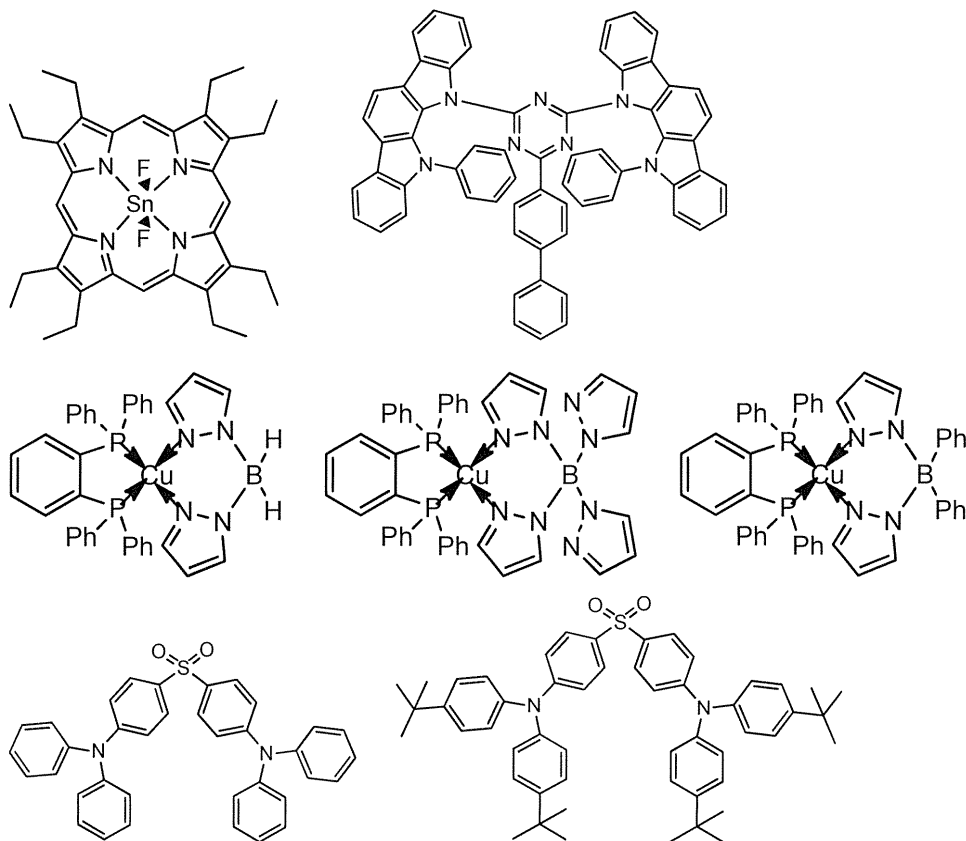
1) Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806、2) Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011)、3) 特開2011-213643号公報、4) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709。

【 0 0 5 9 】

遅延発光材料の具体的な例を示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

【 0 0 6 0 】

【化 10】



10

20

【0061】

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。

【0062】

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ア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、アリア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。

30

40

【0063】

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体を含有するものがよい。

【0064】

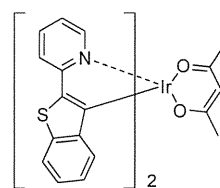
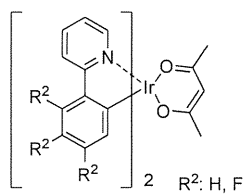
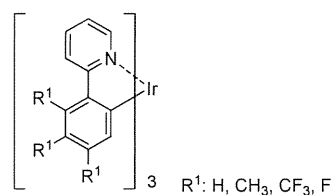
好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(p

50

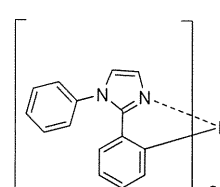
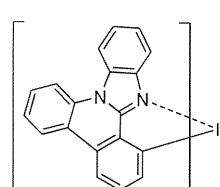
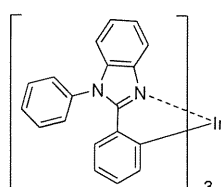
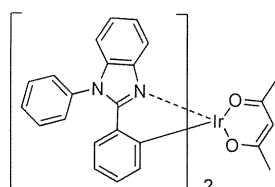
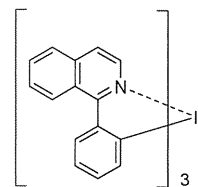
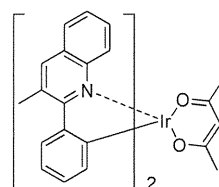
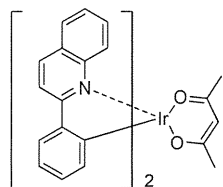
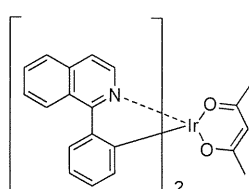
py)₃等の錯体類、Ir(bt)₂・acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

【 0 0 6 5 】

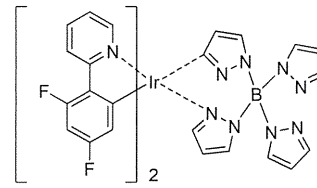
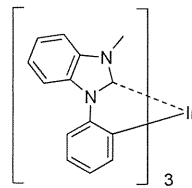
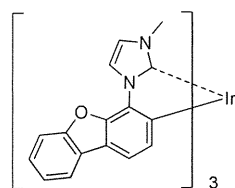
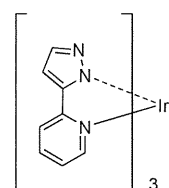
【 化 1 1 】



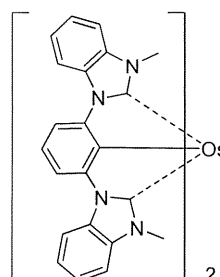
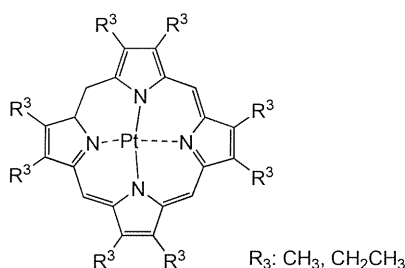
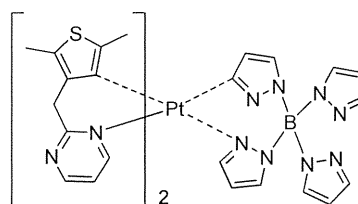
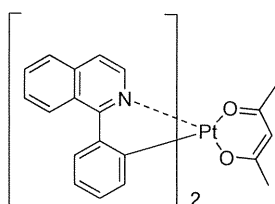
10



20



30



40

【 0 0 6 6 】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、2 ~ 40重量%、好ましくは5 ~ 30重量%の範囲にあることがよい。

【 0 0 6 7 】

発光層が燐光発光層である場合、発光層におけるホスト材料としては、本発明に係る一般式(1)で表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

50

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該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。また、該カルボラン化合物と他のホスト材料を併用してもよい。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。

【0068】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

【0069】

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、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、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、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、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、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン誘導体、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等が挙げられる。

10

20

【0070】

発光層は蛍光発光層、遅延蛍光発光層あるいは燐光発光層のいずれでもよいが、燐光発光層であることが好ましい。

【0071】

- 注入層 -

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。

30

【0072】

- 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。

【0073】

正孔阻止層には本発明に係る一般式(1)で表されるカルボラン化合物を用いることが好ましいが、該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、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、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。

40

【0074】

- 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成り、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。

【0075】

電子阻止層の材料としては、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。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30n

50

mである。

【0076】

- 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。

【0077】

励起子阻止層の材料としては、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、他の材料として、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)(BA1q)が挙げられる。

【0078】

- 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設けることができる。

【0079】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁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。使用できる公知の正孔輸送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、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、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、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体等の芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0080】

- 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。

【0081】

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)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していればよい。電子輸送層には本発明に係る一般式(1)で表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、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、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高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【実施例】

【0082】

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、その要旨を越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。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

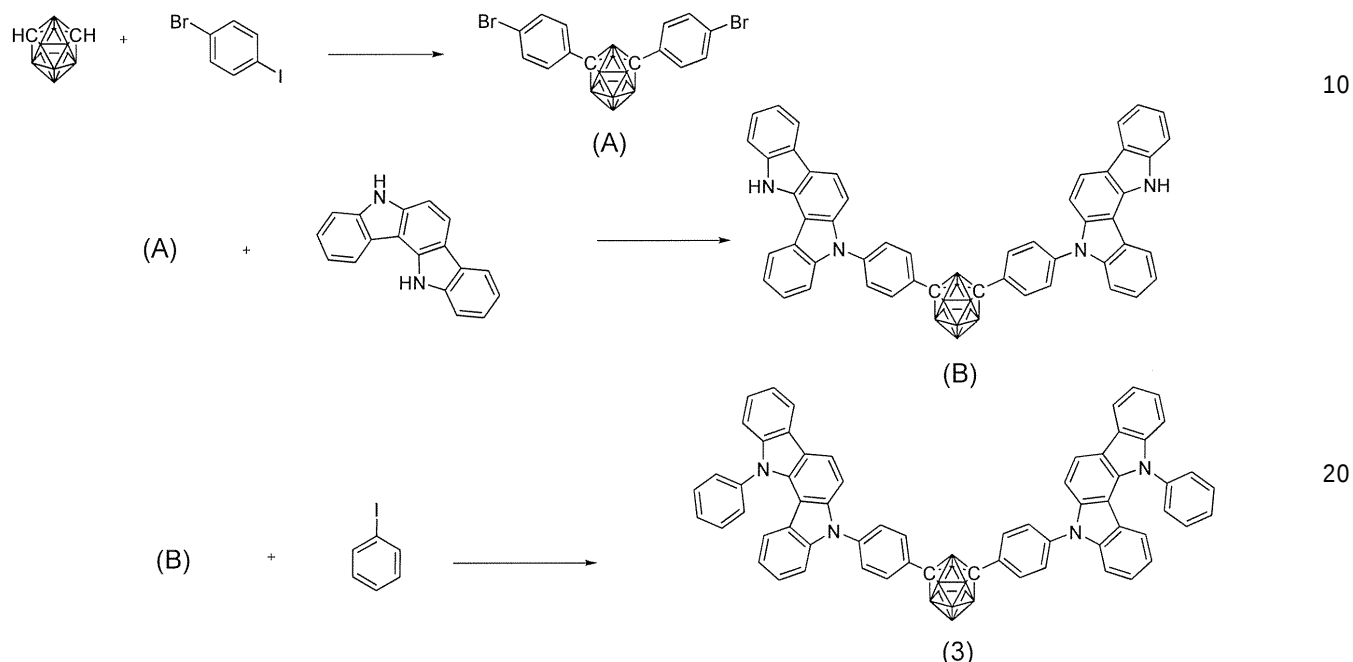
以下に示すルートにより有機電界発光素子用材料となるカルボラン化合物を合成した。
 なお、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

【 0 0 8 4 】

実施例 1

次の反応式に従い化合物 3 を合成する。

【 化 1 2 】



【 0 0 8 5 】

窒素雰囲気下、m - カルボラン 21.2 g (0.147 mol)、1, 2 - ジメトキシエタン (DME) を 210 mL 加え、得られた DME 溶液を 0℃ まで冷却した。2.65 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液を 118.7 mL 滴下し、氷冷下で 30 分撹拌した。ピリジン 80 mL を加え、室温で 30 分撹拌後、塩化銅 (I) を 90.2 g (0.911 mol) 加え、65℃ で 30 分撹拌した。その後、p - プロモヨードベンゼン 100 g (0.353 mol) を加え、95℃ で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、中間体 A を 38.0 g (83.7 mmol、収率 56.9%) 得た。

30

【 0 0 8 6 】

窒素雰囲気下、中間体 A 38.0 g (83.7 mmol)、インドロ [3 , 2 - a] カルバゾール 51.5 g (0.20 mol)、ヨウ化銅 3.19 g (16.7 mmol)、リン酸三カリウム 106 g (0.50 mol)、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミン 19.1 g (0.17 mol)、1, 4 - ジオキサンを 540 mL 加え、120℃ で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 B を 41.8 g (51.9 mmol、収率 62.0%) を得た。

40

【 0 0 8 7 】

窒素雰囲気下、中間体 B 20.0 g (24.8 mmol)、ヨードベンゼン 607 g (2.96 mol)、銅粉末 20.5 g (0.32 mol)、炭酸カリウム 75.4 g (0.55 mol) 加え、120℃ で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、化合物 3 を 7.4 g (7.73 mmol、収率 31.2%) 得た。(APCI-TOFMS, m/z 958 [M+H]⁺)

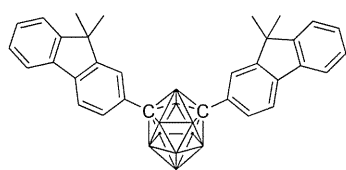
【 0 0 8 8 】

上記合成例及び明細書中に記載の合成方法に準じて、化合物 4、23、24 及び下記の化合物 H - 1、H - 2 を合成した。

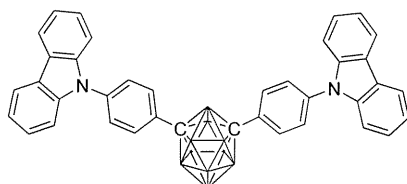
50

【 0 0 8 9 】

【 化 1 3 】



H-1



H-2

10

【 0 0 9 0 】

実施例 2

膜厚 70nm の 酸化インジウムスズ (ITO) からなる陽極が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 2.0×10^{-5} Pa で積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン (CuPC) を 30 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてジフェニルナフチルジアミン (NPD) を 15 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての化合物 3 とドーパントとしての青色燐光材料であるイリジウム錯体 [イリジウム (III) ビス (4,6-ジ-フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2'] ピコリネート] (Flrpic) とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30 nm の厚さに発光層を形成した。Flrpic の濃度は 20 % であった。次に、電子輸送層として Alq₃ を 25 nm 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 1.0 nm 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 70 nm 厚さに形成した。得られた有機 EL 素子は、図 1 に示す有機 EL 素子において、陰極と電子輸送層の間に、電子注入層が追加された層構成を有する。

20

【 0 0 9 1 】

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、 2.5 mA/cm^2 での値 (初期特性) を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は 475 nm であり、Flrpic からの発光が得られていることがわかった。

30

【 0 0 9 2 】

実施例 3 ~ 5

実施例 2 における発光層のホスト材料として、化合物 3 に代えて、化合物 4、23、又は 24 を用いた以外は実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 0 9 3 】

比較例 1

実施例 2 における発光層のホスト材料として、化合物 3 に代えて、mCP を用いた以外は実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

40

【 0 0 9 4 】

比較例 2 ~ 3

実施例 2 における発光層のホスト材料として、化合物 3 に代えて、化合物 H-1、又は H-2 を用いた以外は実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 0 9 5 】

実施例 3 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3 で得られた有機 EL 素子について、実施例 2 と同様にして評価したところ、表 1 に示すような発光特性を有することが確認された。なお、実施例 3 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3 で得られた有機 EL 素子の発光スペクトルの極大波長は 475 nm で

50

あり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。

【 0 0 9 6 】

【 表 1 】

	ホスト材料 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 2	3	220	7.3	3.8
実施例 3	4	220	7.1	3.9
実施例 4	23	190	7.6	3.2
実施例 5	24	190	7.1	3.4
比較例 1	mCP	140	8.7	2.0
比較例 2	H-1	100	7.7	1.6
比較例 3	H-2	140	7.5	2.3

10

【 0 0 9 7 】

実施例 6

膜厚 70nm の酸化インジウムスズ (ITO) からなる陽極が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 2.0×10^{-5} Pa で積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン (CuPC) を 30 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてジフェニルナフチルジアミン (NPD) を 15 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての化合物 3 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、30 nm の厚さに発光層を形成した。Ir(ppy)₃ の濃度は 10 % であった。次に、電子輸送層として Alq₃ を 25 nm 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 1 nm 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 70 nm の厚さに形成し、有機 EL 素子を作製した。

20

【 0 0 9 8 】

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 2 に示すような発光特性を有することが確認された。表 2 において、輝度、電圧及び発光効率は、20 mA/cm² の駆動時の値 (初期特性) を示す。素子発光スペクトルの極大波長は 530 nm 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。

30

【 0 0 9 9 】

実施例 7 ~ 9

実施例 6 における発光層のホスト材料として、化合物 3 に代えて、化合物 4、23、又は 24 を用いた以外は実施例 6 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 0 0 】

比較例 4 ~ 6

実施例 6 における発光層のホスト材料として化合物 3 に代えて、CBP、H-1、又は H-2 を用いた以外は実施例 6 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

40

【 0 1 0 1 】

実施例 7 ~ 9 及び比較例 4 ~ 6 で得られた有機 EL 素子について、実施例 6 と同様にして評価したところ、表 2 に示すような発光特性を有することが確認された。なお、実施例 7 ~ 9 及び比較例 4 ~ 6 で得られた有機 EL 素子の発光スペクトルの極大波長は 530 nm であり、Ir(ppy)₃ からの発光が得られていると同定された。

【 0 1 0 2 】

【表 2】

	ホスト材料 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 6	3	2100	8.8	3.7
実施例 7	4	2100	8.5	3.9
実施例 8	23	2000	9.1	3.4
実施例 9	24	1800	8.6	3.3
比較例 4	CBP	1120	8.7	2.0
比較例 5	H-1	1200	8.5	2.2
比較例 6	H-2	1000	8.3	1.9

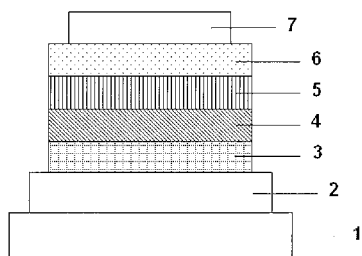
10

【符号の説明】

【 0 1 0 3 】

1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、
7 陰極

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/055579
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C07D519/00, C07F5/02, C09K11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/088934 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), entire text & US 2014/0332792 A & EP 2793280 A1	1-10
A	JP 2010-532399 A (Merck Patent GmbH), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text & US 2010/0176386 A1 & WO 2009/003700 A1 & EP 2173757 A	1-10
A	JP 2010-59128 A (Nagoya University), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text (Family: none)	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 May 2015 (01.05.15)		Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-505812 A (AZ Electronic Materials USA Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text & US 2008/0085463 A1 & WO 2008/041123 A1 & EP 2078028 A	1-10
A	JP 2005-166574 A (Canon Inc.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-162709 A (Canon Inc.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 5 5 7 9										
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50 (2006.01)i, C07D519/00 (2006.01)i, C07F5/02 (2006.01)i, C09K11/06 (2006.01)i												
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07D519/00, C07F5/02, C09K11/06												
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015年											
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus/REGISTRY (STN)												
C. 関連すると認められる文献												
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
A	WO 2013/088934 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2013.06.20, 全文 & US 2014/0332792 A & EP 2793280 A1	1-10										
A	JP 2010-532399 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2010.10.07, 全文 & US 2010/0176386 A1 & WO 2009/003700 A1 & EP 2173757 A	1-10										
A	JP 2010-59128 A (国立大学法人名古屋大学) 2010.03.18, 全文 (ファミリーなし)	1-10										
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。												
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献							
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 01.05.2015		国際調査報告の発送日 19.05.2015										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>20</td> <td>3310</td> </tr> <tr> <td>高松 大</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2">3271</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	20	3310	高松 大			電話番号 03-3581-1101 内線	3271	
特許庁審査官 (権限のある職員)	20	3310										
高松 大												
電話番号 03-3581-1101 内線	3271											

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 5 5 7 9
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-505812 A (エイゼット・エレクトロニック・マテリアルズ・ ユーエスエイ・コーポレーション) 2010.02.25, 全文 & US 2008/0085463 A1 & WO 2008/041123 A1 & EP 2078028 A	1-10
A	JP 2005-166574 A (キャノン株式会社) 2005.06.23, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-162709 A (キャノン株式会社) 2005.06.23, 全文 (ファミリーなし)	1-10

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(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

(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 上田 季子

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 多田 匡志

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 古森 正樹

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 山本 敏浩

東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 新日鉄住金化学株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 CC24 DD59 DD67 DD68 DD69 DD75

DD78 FF13

4C072 MM01 UU05

4C204 AB01 BB05 CB25 EB01 FB16 GB01

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

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	JPWO2015146455A1	公开(公告)日	2017-04-13
申请号	JP2016510155	申请日	2015-02-26
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
[标]发明人	小川 淳也 甲斐 孝弘 上田 季子 多田 匡志 古森 正樹 山本 敏浩		
发明人	小川 淳也 甲斐 孝弘 上田 季子 多田 匡志 古森 正樹 山本 敏浩		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D519/00 C07D209/86		
CPC分类号	C07D519/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/188 H01L51/0045 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 C09K11/025 C09K2211/185 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/56		
FI分类号	C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.B C07D519/00.311 C07D209/86.CSP		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/FF13 4C072/MM01 4C072/UU05 4C204/AB01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB16 4C204/GB01		
代理人(译)	佐佐木 哉 佐野 荣一 原 克己 修治Hisamoto		
优先权	2014059924 2014-03-24 JP		
其他公开文献	JP6402178B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种具有提高的发光效率，足够的驱动稳定性和简单的结构的有机电致发光器件及其使用的材料。它是一种有机电致发光器件材料，其包括碳硼烷环化合物，该化合物具有其中两个吡啶并咪唑基团经由芳族基团键合至碳硼烷环的结构。此外，它是一种有机电致发光器件，其在阳极和阴极之间层叠有有机层，该有机层层压在基板上，其中有机层的至少一层包含有机电致发光器件材料。当该有机层是发光层时，它包含磷光掺杂剂和上述有机电致发光元件材料作为主体材料。

