

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6883018号
(P6883018)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月11日(2021.5.11)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B 33/14	B
CO 7 D 209/86	(2006.01)	HO 5 B 33/22	D
CO 7 D 401/14	(2006.01)	HO 5 B 33/22	B
CO 7 D 409/14	(2006.01)	CO 7 D 209/86	
CO 7 D 405/14	(2006.01)	CO 7 D 401/14	

請求項の数 8 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-508845 (P2018-508845)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月2日(2017.3.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/008295
 (87) 国際公開番号 W02017/169497
 (87) 国際公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)
 審査請求日 令和2年2月3日(2020.2.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-64234 (P2016-64234)
 (32) 優先日 平成28年3月28日(2016.3.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006644
 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
 (74) 代理人 100132230
 弁理士 佐々木 一也
 (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
 (74) 代理人 100082739
 弁理士 成瀬 勝夫

最終頁に続く

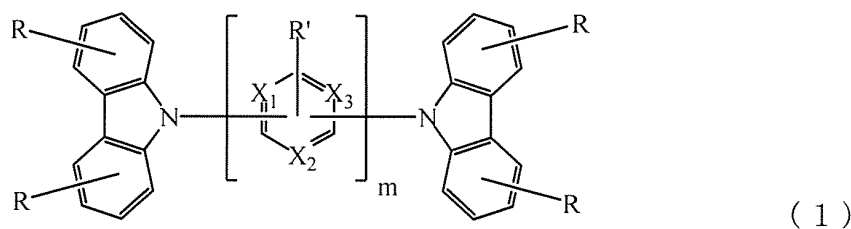
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、該有機層であって、発光性ドーパントを含有する発光層、電子阻止層及び正孔阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの同じ層に、(i) 下記一般式(1)で表される化合物と、(ii) 下記一般式(2)で表される化合物を含み、発光性ドーパントを含有する発光層に両化合物を含む場合、両化合物がホスト材料であることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



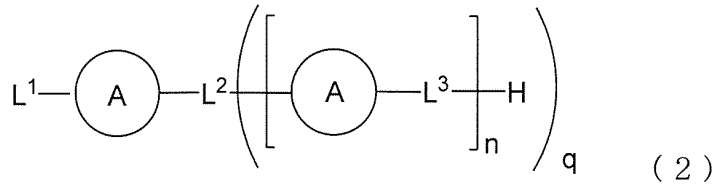
(ここで、Rは水素を示す。

R'はそれぞれ独立して水素、置換若しくは未置換の炭素数6の芳香族炭化水素基、置

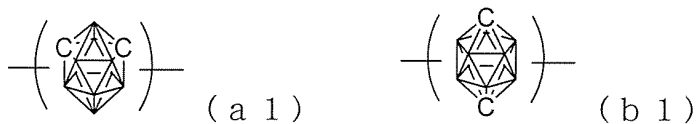
換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 1 2 の芳香族複素環基、これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の芳香族環が 2 ~ 4 つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基である。

m は繰り返し数を示し、1 ~ 3 の整数である。X₁ ~ X₃ は独立に、N、C - R' 又は C - を示す。)

【化 2】



10



(ここで、環 A は式 (a 1) 又は式 (b 1) で表される C₂B₁₀H₁₀ の 2 価のカルボラン基を示し、分子内に環 A が複数存在する場合は同一であっても異なってもよい。

q は置換数であり、1 の整数であり、n は繰り返し数であり、0 の整数である。

20

L¹ は、置換若しくは未置換の炭素数 6 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 1 2 の芳香族複素環基、又はこれら置換若しくは未置換の芳香族環が 2 ~ 4 つ連結して構成される連結芳香族基を表す。

L² は、q + 1 価の置換若しくは未置換の炭素数 6 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 1 2 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の芳香族環が 2 ~ 4 つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。)

【請求項 2】

一般式 (1) において、X₁ ~ X₃ が C - H、N 又は C - であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

30

【請求項 3】

一般式 (2) において、環 A が式 (a 1) で表される C₂B₁₀H₁₀ の 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。

【請求項 4】

一般式 (2) において、L¹ と L² の環 A に直接結合する芳香族環が同一である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

一般式 (2) において、L¹ 及び L² が、置換若しくは未置換のジベンゾフラニル基、又は置換若しくは未置換のジベンゾチオフェニル基である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項 6】

上記有機層が、発光性ドーパントを含有する発光層であって、一般式 (1) で表される化合物と、一般式 (2) で表される化合物をホスト材料として含有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

発光性ドーパントが遅延蛍光発光性ドーパントであることを特徴とする請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

発光性ドーパントが、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である

50

ことを特徴とする請求項 6 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】

本発明は有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子という）に関するものであり、詳しくは、複数の化合物を含む有機層を有する有機 EL 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子に電圧を印加することで、陽極から正孔が、陰極からは電子がそれぞれ発光層に注入される。そして発光層において、注入された正孔と電子が再結合し、励起子が生成される。この際、電子スピンの統計則により、一重項励起子及び三重項励起子が 1 : 3 の割合で生成する。一重項励起子による発光を用いる蛍光発光型の有機 EL 素子は、内部量子効率 25% が限界であるといわれている。一方で三重項励起子による発光を用いる燐光発光型の有機 EL 素子は、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には、内部量子効率が 100% まで高められることが知られている。

10

【0003】

また、近年では、遅延蛍光を利用した高効率の有機 EL 素子の開発がなされている。例えば特許文献 1 には、遅延蛍光のメカニズムの一つである TTF (Triplet-Triplet Fusion) 機構を利用した有機 EL 素子が開示され、特許文献 2 では、TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) 機構を利用した有機 EL 素子が開示されている。これらは、共に内部量子効率を高められる手法であるが、前記燐光発光型素子と同様に寿命特性の更なる改善が求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】WO 2010 / 134350 号

【特許文献 2】WO 2011 / 070963 号

【特許文献 3】特開 2005 - 162709 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 166574 号公報

【特許文献 5】US 2012 / 0319088 号

【特許文献 6】WO 2013 / 094834 号

【特許文献 7】US 2009 / 0167162 号

【特許文献 8】WO 2015 / 137202 号

30

【0005】

特許文献 3 ~ 8 は、カルボラン化合物をホスト材料として使用することを開示している。特許文献 8 には、特定のカルボラン化合物を遅延蛍光発光材料として、或いはビスカルバゾール化合物類を遅延蛍光発光材料として使用しカルボラン化合物をホスト材料として発光層に使用することを開示するが、カルボラン化合物と特定のカルバゾール化合物を混合して発光層以外の有機層や発光層のホスト材料として使用することを教えるものはない。

40

【発明の開示】

【0006】

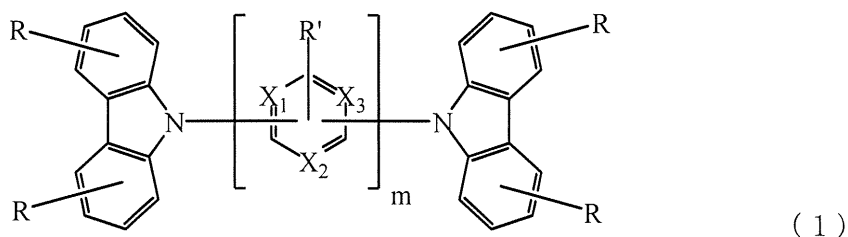
有機 EL 素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、低電圧でありながら高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機 EL 素子を提供することを目的とする。

【0007】

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、該有機層の少なくとも 1 層に、(i) 下記一般式 (1) で表される化合物と、(ii) 下記一般式 (2) で表される化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子に関する

50

【化1】



10

【0008】

一般式(1)中、Rはそれぞれ独立して水素、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30のカルバゾリル基以外の芳香族複素環基、これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の芳香族環が2～6つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数12～44のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、又はフルオロ基である。なお、アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状であってもよい。

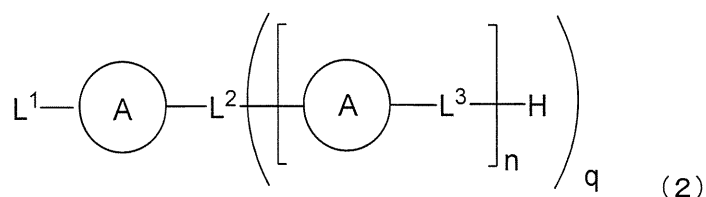
R'はそれぞれ独立して水素、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の芳香族環が2～6つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数12～44のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、又はフルオロ基を示す。なお、アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状であってもよい。

20

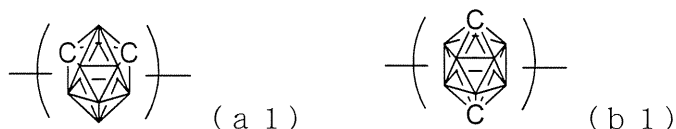
mは繰り返し数を示し、1～6の整数である。X₁～X₃は独立に、N、C-R'又はC-を示す。

【0009】

【化2】



30



40

【0010】

一般式(2)中、環Aは式(a1)又は式(b1)で表されるC₂B₁₀H₁₀の2価のカルボラン基を示し、分子内に環Aが複数存在する場合は同一であっても異なってもよい。qは置換数であり、1～4の整数であり、nは繰り返し数であり、0～2の整数である。

L¹は、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、又はこれら置換若しくは未置換の芳香族環が2～6つ連結して構成される1価の連結芳香族基を表す。

L²は、単結合、q+1価の置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、

50

置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基、又はこれら置換若しくは未置換の芳香族環が 2 ~ 6 つ連結して構成される $q + 1$ 価の連結芳香族基を表す。但し、 $q = 1$ かつ $n = 1$ の場合は、単結合、芳香族複素環基、又は少なくとも 1 つの芳香族複素環基を含む連結芳香族基である。

L^3 は独立に、単結合、2 価の置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、2 価の置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基、又はこれら置換若しくは未置換の芳香族環が 2 ~ 6 つ連結して構成される 2 価の連結芳香族基を表す。

【0011】

一般式(1)において、 $X_1 \sim X_3$ が C - H、N 又は C - であることが好ましい。

【0012】

一般式(2)において、環 A が、式(a1)で表される $C_2B_{10}H_{10}$ の 2 価のカルボラン基であること、又は L^1 及び L^2 が、置換若しくは未置換のジベンゾフラニル基、又は置換若しくは未置換のジベンゾチオフェニル基であることが好ましい。

【0013】

また、一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)で表される化合物を含む有機層が、発光性ドーパントを含有する発光層、電子阻止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ことが好ましく、有機層が発光性ドーパントを含有する発光層であって、これらの化合物をホスト材料として含有することがより好ましい。

【0014】

更に、発光性ドーパントが遅延蛍光発光性ドーパントであること、又はルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、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であることが好ましい。

【0015】

素子特性向上のためには、周辺層への励起子および電荷の漏れを抑えることが重要である。この電荷/励起子の漏れ抑制には発光層中における発光領域の偏りの改善が有効で、そのためには有機層を構成する材料の両電荷(電子/正孔)注入輸送量を好ましい範囲に制御することが必要である。

ここで、一般式(1)で表されるカルバゾール化合物は、骨格の安定性が高く、異性体や置換基によって電子/正孔注入輸送性のある程度制御することができるが単独では、上述のように両電荷注入量を好ましい範囲に制御するのは難しい。一方で、一般式(2)で表され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)が分子全体に広く分布していることから素子の電子注入輸送性が高いレベルで制御でき、加えてカルバゾール化合物と同様に骨格安定性が高いため、ビスカルバゾール化合物を混合して用いることで、有機層への電荷注入量を精密に調節することができる。特に、発光層又は電荷阻止層に使用した場合は、両電荷注入量のバランスを調整でき、遅延蛍光発光 EL 素子や燐光発光 EL 素子の場合にあっては、発光層で生成する励起エネルギーを閉じ込めるのに十分高い励起エネルギー(一重項および三重項)を両化合物の各々が有していることから、発光層内からのエネルギー流出がなく、低電圧で高効率かつ長寿命を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】有機 EL 素子の一例を示した模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の有機電界発光素子は、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、該有機層の少なくとも 1 層に、(i)一般式(1)で表される化合物と、(ii)一般式(2)で表される化合物を含む。なお、一般式(1)及び一般式(2)の化合物は、それぞれ 1 種であってもよく、両者又は一方が 2 種以上の化合物からなってもよい。これらの化合物は混合物として有機層中に存在する。一般式(1)で表される化合物の割合は、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物の

10

20

30

40

50

合計に対し、30wt%以上であることが望ましい。より好ましくは35～95wt%であり、更に好ましくは40～90wt%である。

【0018】

一般式(1)において、Rはそれぞれ独立して、水素、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30のカルバゾリル基以外の芳香族複素環基、これらの芳香族環(これら置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基の芳香族環を意味する。)が2～6つ連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数12～44のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、又はフルオロ基であり、好ましくは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3～17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が2～4つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基である。なお、アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状であってもよい。ここで、カルバゾリル基を除く場合のカルバゾリル基は、カルバゾール環を含有する基であると解される。

10

【0019】

R'は、芳香族複素環基がカルバゾリル基を含み得る他は、上記Rと同様な意味を有する。

【0020】

一般式(1)においてR及びR'が、未置換の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基である場合の具体例としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレリアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン等の芳香族炭化水素化合物、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、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、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフエン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、カルバゾール、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール等の芳香族複素環化合物、又はこれら芳香族化合物の芳香族環が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が挙げられる。但し、Rの場合はカルバゾールであることはない。

20

30

40

【0021】

なお、芳香族環が複数連結された連結芳香族基である場合、連結される数は2～6であり、好ましくは2～4であり、連結される芳香族環は同一であっても異なっても良い。

【0022】

連結芳香族基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ピピリミジン、ピトリアジン、ターピリジン、フェニルターフェニル、ピナフタレン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、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、カルバゾリルベンゼン、ビスカルバゾリルベンゼン、ビスカルバゾリルトリアジン、ジベン

50

ゾフラニルベンゼン、ビスジベンゾフラニルベンゼン、ジベンゾチオフェニルベンゼン、ビスジベンゾチオフェニルベンゼン等の芳香族化合物から水素を除いて生じる基が挙げられる。

【0023】

これら芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基が置換基を有する場合の置換基は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～38のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数12～44のジアリールアミノ基、炭素数14～76のジアラルキルアミノ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、又はトシル基であり、好ましくは炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数12～30のジアリールアミノ基、炭素数1～10のアルコキシ基、シアノ基、フルオロ基、又はトシル基である。なお、アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状であってもよい。

【0024】

上記置換基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル等のアルキル基、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルイコシル、ナフチルメチル、アントラニルメチル、フェナンスレニルメチル、ピレニルメチル等のアラルキル基、ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、デセニル、イコセニル等のアルケニル基、エチニル、プロパルギル、ブチニル、ペンチニル、デシニル、イコシニル等のアルキニル基、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジデシルアミノ、ジイコシルアミノ等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、ジアントラニルアミノ、ジフェナンスレニルアミノ、ジピレニルアミノ等のジアリールアミノ基、ジフェニルメチルアミノ、ジフェニルエチルアミノ、フェニルメチルフェニルエチルアミノ、ジナフチルメチルアミノ、ジアントラニルメチルアミノ、ジフェナンスレニルメチルアミノ等のジアラルキルアミノ基、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ベンゾイル等のアシル基、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、バレリルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、ノニロキシ、デカニロキシ等のアルコキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、プロポキシカルボニルオキシ、ブトキシカルボニルオキシ、ペントキシカルボニルオキシ等のアルコキシカルボニルオキシ基、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル等のアルキルスルホキシ基、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、トシル基等が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等の炭素数1～12のアルキル基、フェニルメチル、フェニルエチル、ナフチルメチル、アントラニルメチル、フェナンスレニルメチル、ピレニルメチル等の炭素数7～20のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、ノニロキシ、デカニロキシ等の炭素数1～10のアルコキシ基、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、ジアントラニルアミノ、ジフェナンスレニルアミノ等の炭素数6～15の芳香族炭化水素基を2つ有するジアリールアミノ基、シアノ基、フルオロ基、トシル基が挙げられる。

【0025】

なお、本明細書でいう連結芳香族基は、単環又は縮合環構造の芳香族化合物の芳香族環

10

20

30

40

50

(芳香族炭化水素環、芳香族複素環、又は両者をいう。)が複数連結された基である。芳香族環が連結するとは、芳香族基の芳香環が直接結合で結合して連結することを意味する。芳香族環が置換の芳香族環である場合、置換基が芳香族環であることはない。

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く、芳香族炭化水素環と芳香族複素環の一方又は両方を有してもよく、置換基を有してもよい。

【0026】

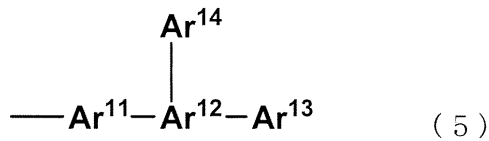
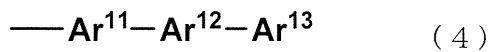
本明細書において、炭素数の計算は置換基の炭素数を含まないと理解される。しかし、置換基の炭素数を含む総炭素数が、上記炭素数の範囲にあることが好ましいと言える。連結芳香族基の炭素数は、連結する芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が有する炭素数の合計と理解される。

10

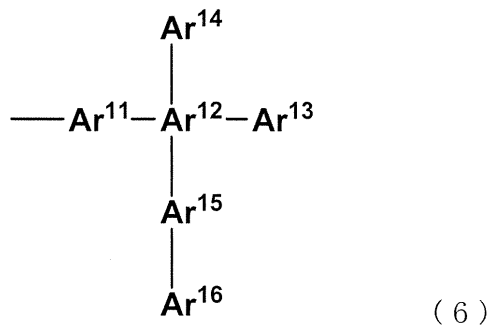
【0027】

連結芳香族基が1価の基である場合、例えば下記で示すような連結様式が挙げられる。

【化3】



20



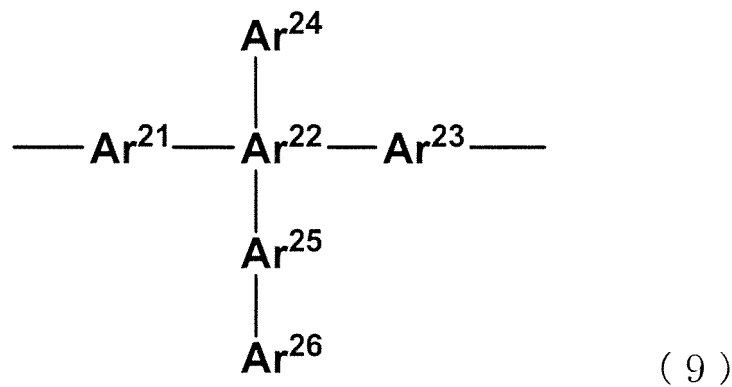
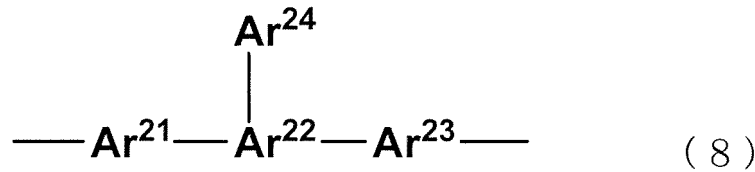
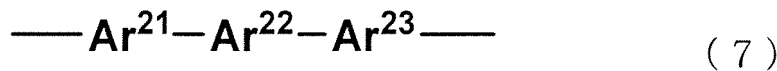
30

【0028】

連結芳香族基が2価の基である場合、例えば下記で示すような連結様式が挙げられる。3価以上の基である場合は、上記から理解される。

【0029】

【化4】



10

20

【0030】

式(4)～(9)中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{16}$ 、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{26}$ は置換または未置換の芳香族環(芳香族基)を示し、芳香族環の環構成原子が直接結合で結合する。また、結合手は芳香族環の環構成原子から出る。芳香族環(芳香族基)は芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基を意味し、1個以上の基であることができる。

30

【0031】

式(4)～(9)では、結合手は Ar^{11} 、 Ar^{21} 、又は Ar^{23} から出ているが、それ以外の芳香族環から出ることにも可能である。また、2個以上の基である場合、1つの芳香族環から2以上の結合手が出てよい。

【0032】

一般式(1)において、R及びR'が、炭素数1～12のアルキル基、炭素数12～44のジアリーールアミノ基である場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等のアルキル基、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、ジアントラニルアミノ、ジフェナンスレニルアミノ等のジアリーールアミノ基が挙げられる。

40

【0033】

一般式(1)において、 $X_1 \sim X_3$ は独立に、N、C-R'又はC-を示し、C-H、N又はC-であることが好ましい。

ここで、C-はカルバゾール環又は隣接環(mが2以上の場合)との連結部位を表し、R'は前記説明と同様である。

【0034】

一般式(1)において、mは繰り返し数を示し、1～6の整数であり、1～3の整数であることが好ましい。なお、m個のX含有環は、同一でも異なってもよい。

50

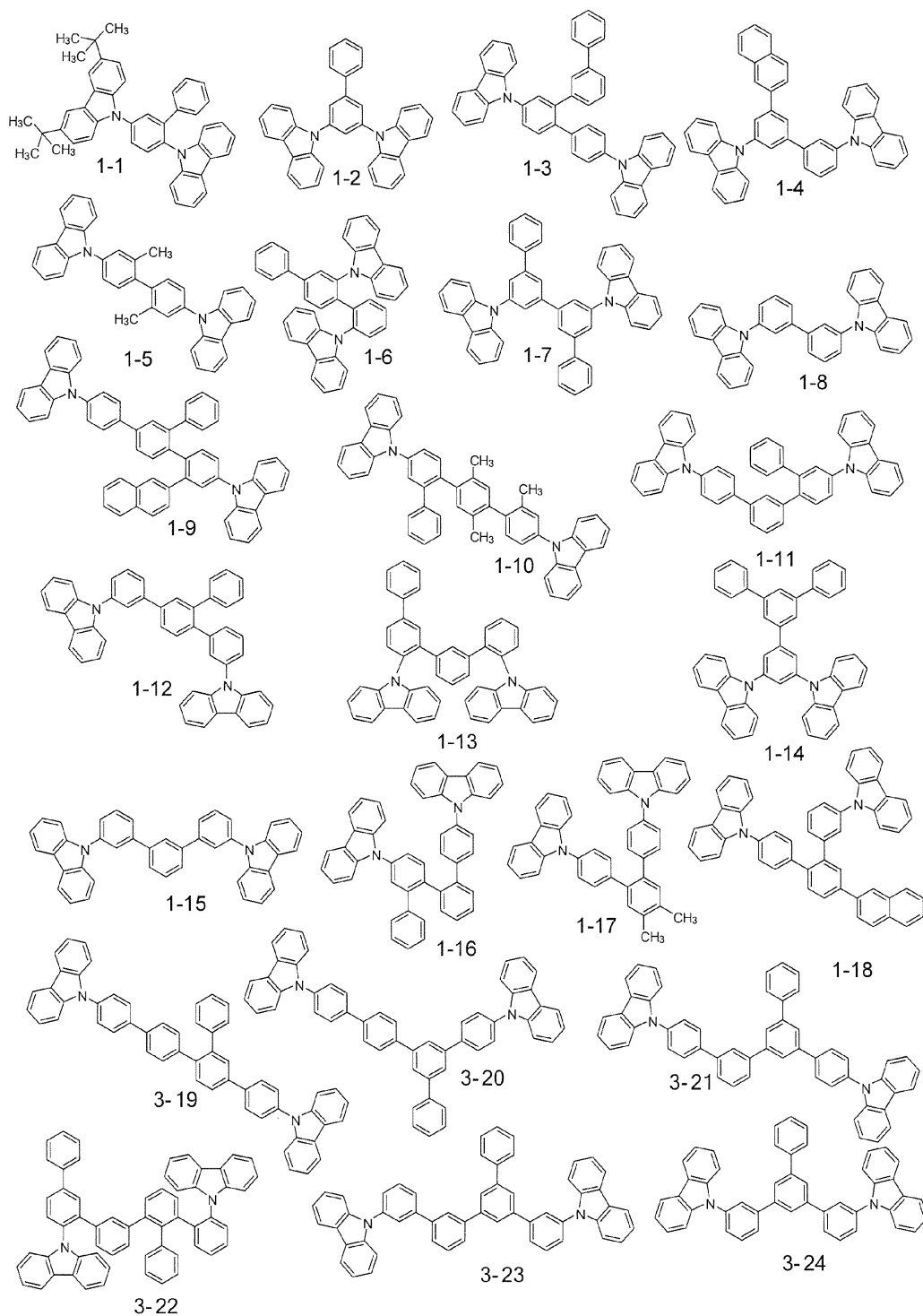
また、X含有環とカルバゾール環、又は複数のX含有環の連結位置は特に限定されるものではないが、m位又はp位であることが好ましい。

【0035】

一般式(1)表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0036】

【化5】



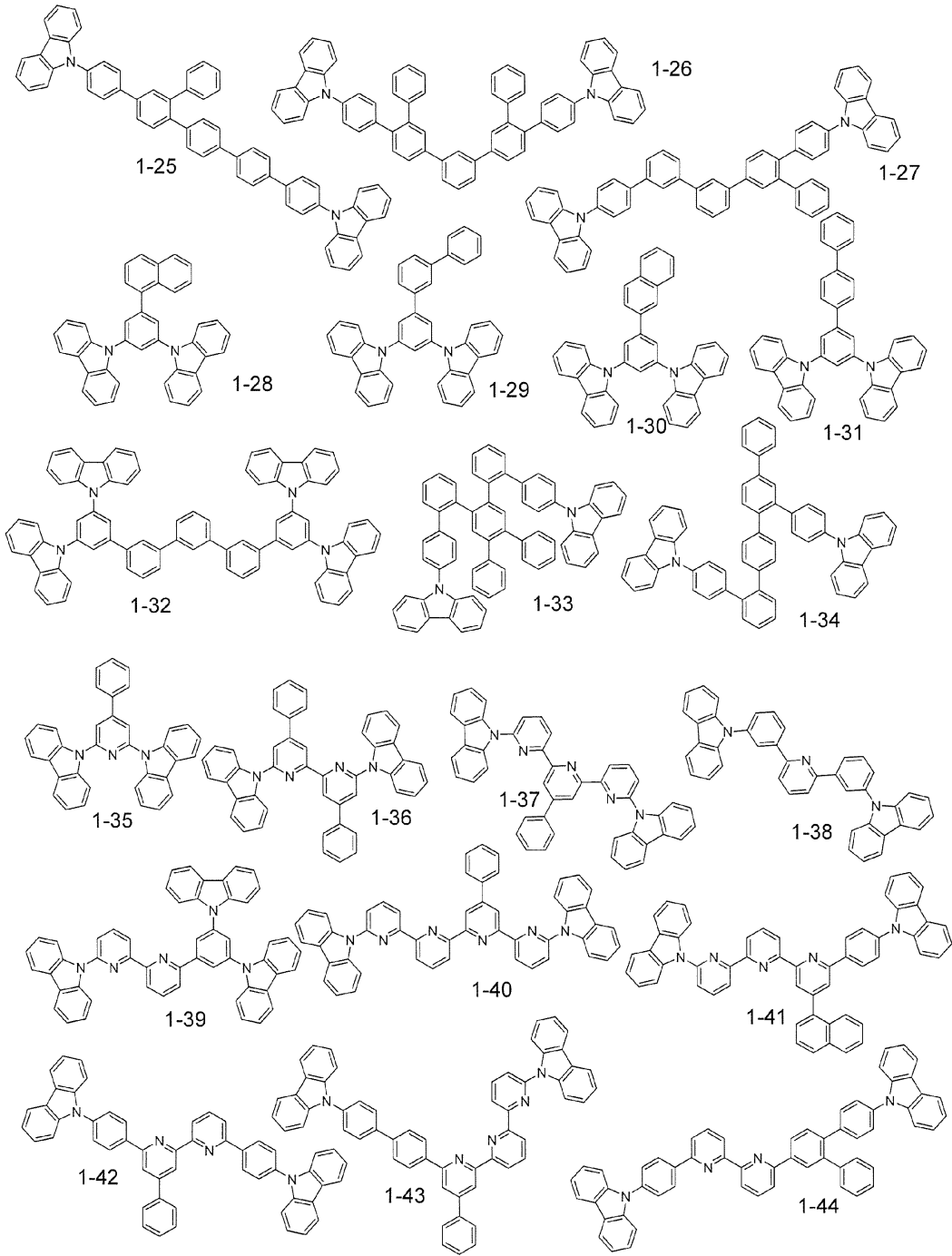
10

20

30

40

【化 6】

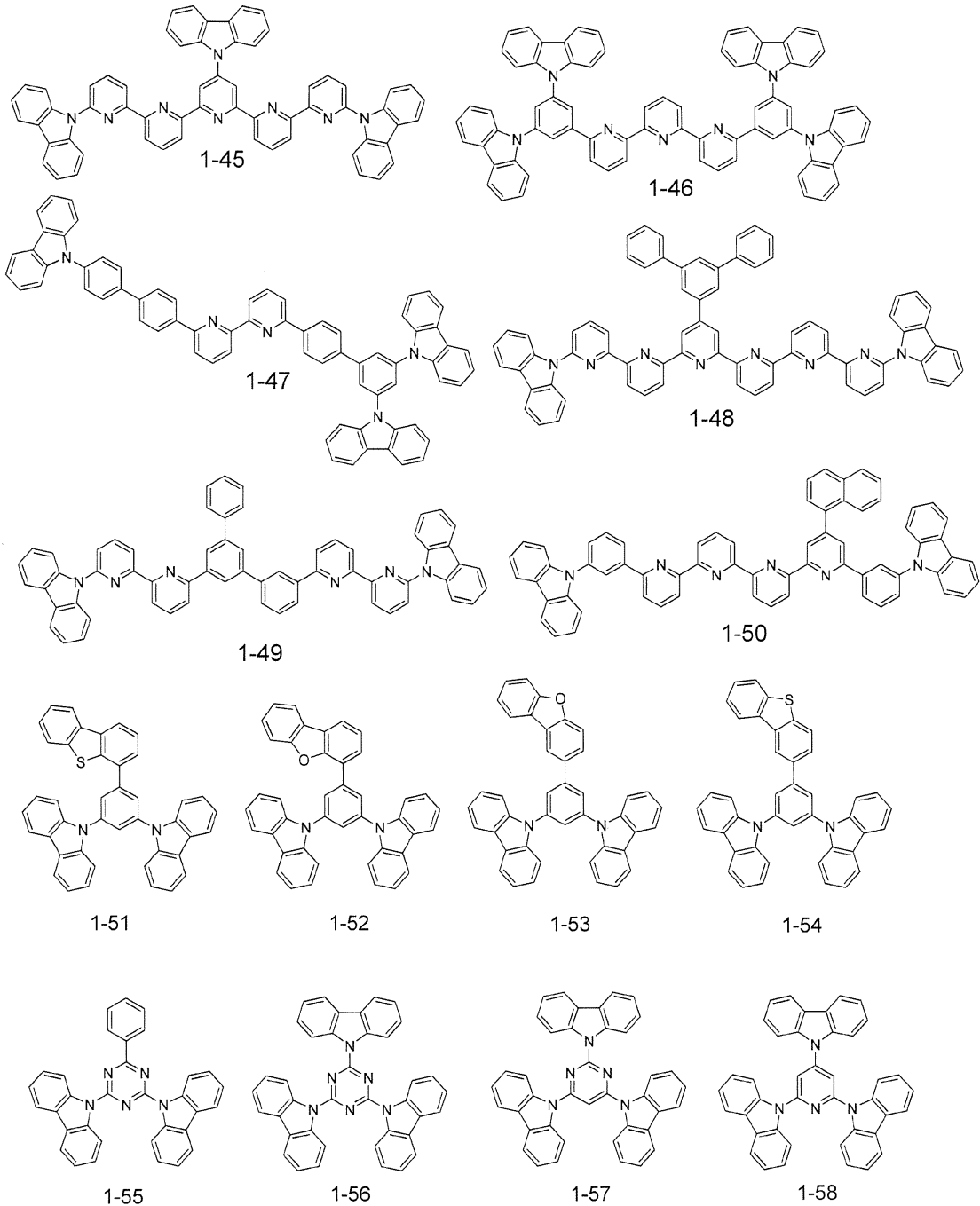


10

20

30

【化7】



10

20

30

【0037】

次に、一般式(2)で表される化合物(カルボラン化合物)について、説明する。環Aは式(a1)又は式(b1)で表される $C_2B_{10}H_{10}$ の2価のカルボラン基を示し、分子内の複数の環Aは同一であっても異なってもよいが、好ましくは全部の環Aが式(a1)で表されるカルボラン基である。

また、2価のカルボラン基が有する2つの結合手はCから生じても、Bから生じてもよいが、 L^1 、 L^2 と結合する結合手はCから生じることが好ましい。

【0038】

nは繰り返し数であり、0~2の整数を表し、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

qは置換数であり、1~4の整数を表し、好ましくは、1~2の整数であり、より好ま

40

50

しくは1である。

【0039】

L^1 は、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が2～6つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基である。好ましくは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3～17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が2～4つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基である。

【0040】

L^2 は、単結合、又は $q+1$ 個の基である。この $q+1$ 個の基は、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、又はこれら置換若しくは未置換の芳香族環が2～6つ連結して構成される $q+1$ 個の連結芳香族基である。好ましくは単結合、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3～17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が2～4つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基である。但し、 $q=1$ かつ $n=1$ の場合は、単結合、芳香族複素環基、又は少なくとも1つの芳香族複素環基を含む連結芳香族基である。

10

【0041】

L^3 は独立に、単結合、又は2個の基である。この2個の基は、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、又はこれら置換若しくは未置換の芳香族環が2～6つ連結して構成される連結芳香族基である。好ましくは単結合、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3～17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が2～4つ連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基である。

20

【0042】

一般式(2)において、 L^1 、 L^2 、 L^3 が芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又はこれら芳香族環が2～6つ連結して構成される連結芳香族基である場合の具体例としては、前記一般式(1)のR及びR'で説明したものと同様である。但し、 $q=1$ かつ $n=1$ の場合は、 L^2 は単結合、芳香族複素環基、又は少なくとも1つの芳香族複素環基を含む連結芳香族基である。

30

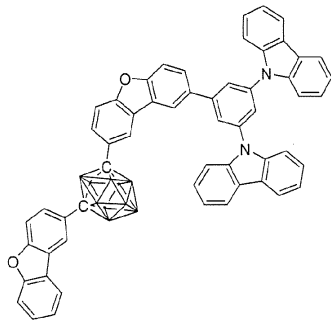
$n=0$ の場合は、 L^1 と L^2 が同一であること、又は L^1 と L^2 の環Aと結合する芳香族環が同一であることが好ましい。ここで、環Aと結合する芳香族環が同一であるとは、 L^1 が Ar^1-Ar^2 -で表され、 L^2 が $-Ar^3-Ar^4$ -で表される場合、環Aと直接結合する Ar^2 と Ar^4 が同一であることを意味する。ここで、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は置換基を有してもよい芳香族環である。また、 $n=0$ の場合、 $L^1 = L^2 - (H)_q$ であることが好ましい。

【0043】

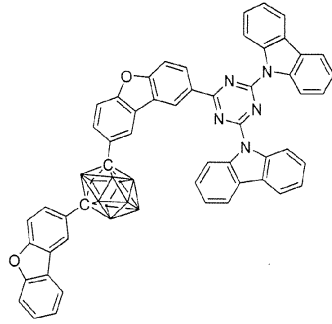
前記一般式(2)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0044】

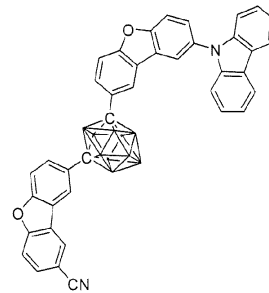
【化9】



2-15

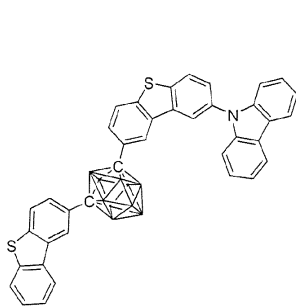


2-16

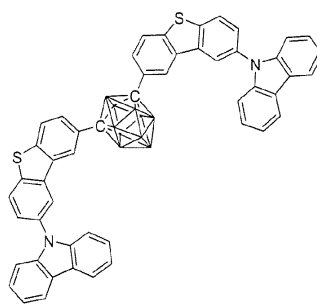


2-17

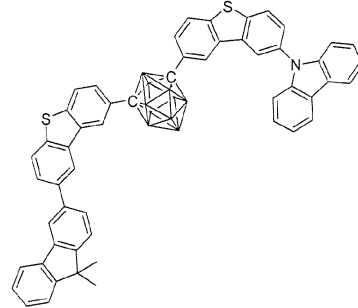
10



2-18

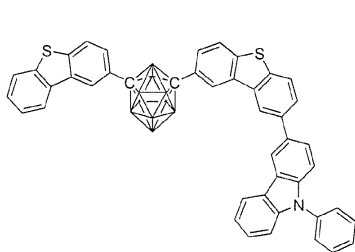


2-19

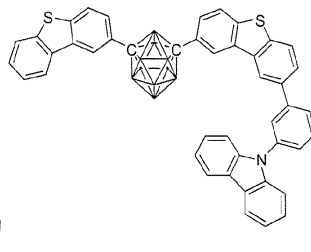


2-20

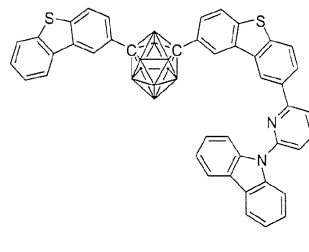
20



2-21

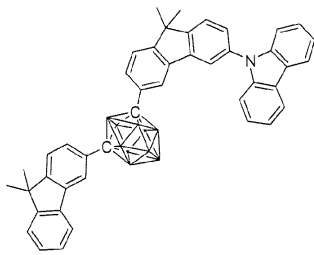


2-22

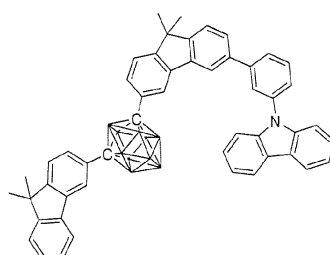


2-23

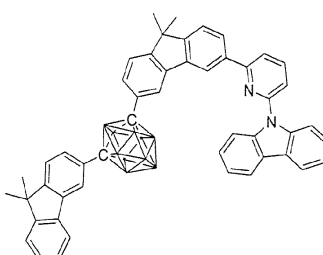
30



2-24



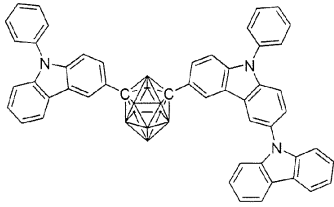
2-25



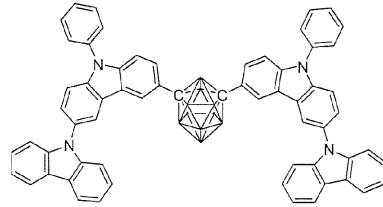
2-26

40

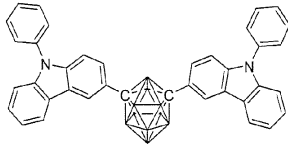
【化 1 0】



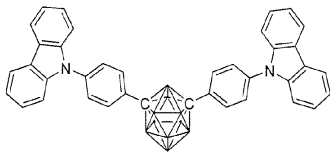
2-27



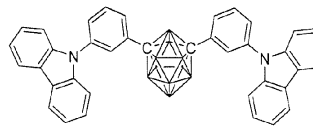
2-28



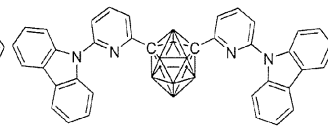
2-29



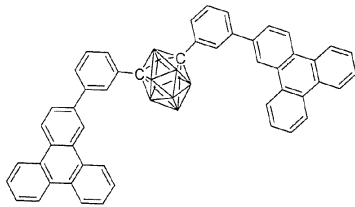
2-30



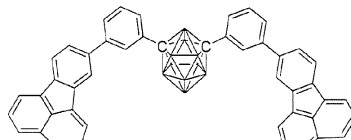
2-31



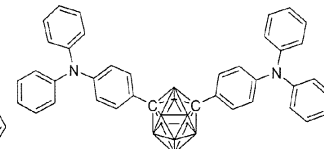
2-32



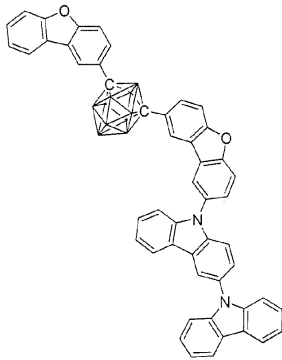
2-33



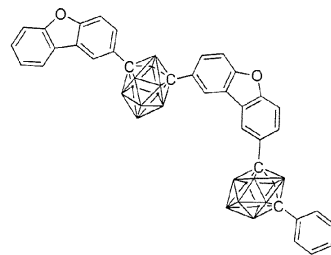
2-34



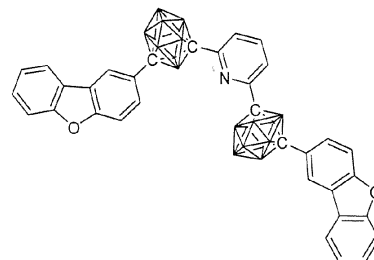
2-35



2-36



2-37



2-38

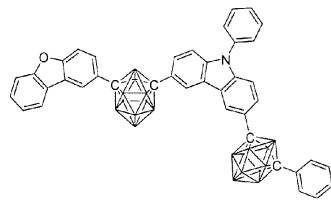
10

20

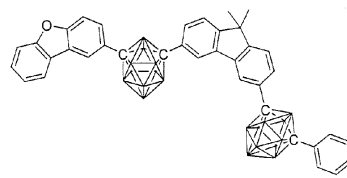
30

40

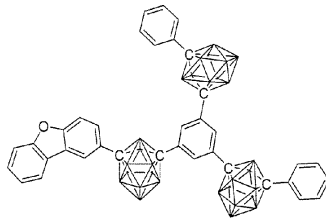
【化 1 1】



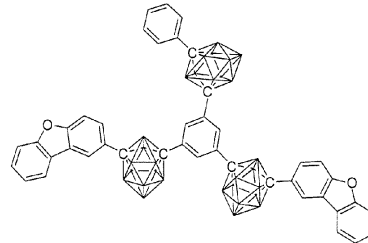
2-39



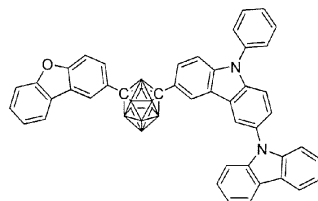
2-40



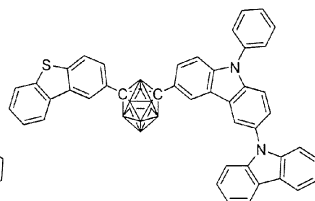
2-41



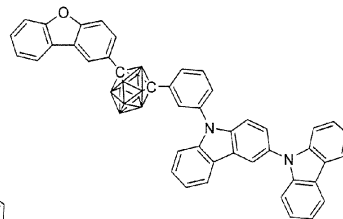
2-42



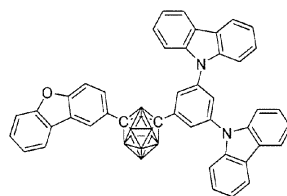
2-43



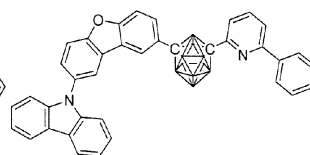
2-44



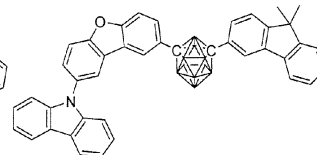
2-45



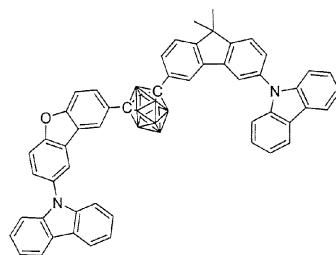
2-46



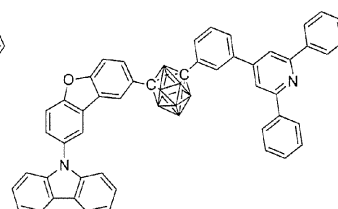
2-47



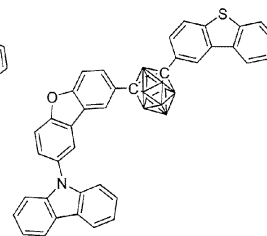
2-48



2-49



2-50



2-51

【0045】

本発明の有機EL素子は、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物の混合物を、有機EL素子の少なくとも1つの有機層に含有する。上記混合物は、電荷輸送性に優れることから、何れの有機層に使用しても構わないが、発光層、電子輸送層、及び正孔阻止層に含むことが好ましく、特に発光層に含むことが好ましい。

【0046】

発光層に使用する場合、上記混合物を発光性ドーパント材料として使用しても良いが、発光性ドーパント材料として他の燐光発光ドーパント材料、蛍光発光ドーパント材料又は熱活性化遅延蛍光発光ドーパント材料を使用し、上記混合物をホスト材料として使用する

10

20

30

40

50

ことが好ましい。特に、燐光発光ドーパント材料として、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であることが好ましい態様である。

【0047】

少なくとも2つの化合物は、素子を作成する前に混合して1つの蒸着源を用いて蒸着しても構わないし、複数の蒸着源を用いた共蒸着等の操作により素子を作成する時点で混合しても構わない。

【0048】

また、上記少なくとも2つの化合物は、蒸着源を使用したドライプロセスを用いず、スピコートやインクジェット等のウエットプロセスを用いて基板等に製膜して使用しても構わない。

10

【0049】

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。

【0050】

(1) 有機EL素子の構成

図1は一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、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は電子注入層、8は陰極を各々示す。本発明の有機EL素子では、陽極、発光層、電子輸送層及び陰極を必須の層として有するが、必要により他の層を設けてもよい。他の層とは、例えば正孔注入輸送層や電子阻止層及び正孔阻止層が挙げられるが、これらに限定されるものではない。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する。

20

【0051】

(2) 基板

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの平滑で透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

30

【0052】

(3) 陽極

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物、インジウム及び/又は亜鉛の酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合には、陽極は基板と同一でもよい。また、更には上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

40

【0053】

50

(4) 正孔輸送層

陽極2の上に正孔輸送層4が設けられる。両者の間には、正孔注入層3を設けることもできる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、Tgとして85以上の値を有する材料が望ましい。

10

【0054】

正孔輸送材料としては、一般式(1)及び一般式(2)の混合物を使用しても良いし、従来この層に用いられている公知の化合物を用いることができる。公知の化合物としては、例えば、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

また、上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリピニルトリフェニルアミン、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン等の高分子材料が挙げられる。

20

【0055】

正孔輸送層を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極上に塗布し、乾燥して正孔輸送層を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0056】

真空蒸着法で形成する場合は、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板上に正孔輸送層を形成させる。正孔輸送層の膜厚は、通常、1~300nm、好ましくは5~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

30

【0057】

(5) 正孔注入層

正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に正孔注入層3を挿入することも行われている。正孔注入層を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、ガラス転移温度が高く、ガラス転移温度としては100以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

40

【0058】

この目的のために、一般式(1)及び一般式(2)の混合物を使用しても良いし、これまでに公知の銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、

50

モリブデン酸化物等の金属酸化物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTCDA) やヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン (HAT) などのP型有機物を単独で用いてもよいし、必要に応じて、混合して用いてもよい。正孔注入層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される正孔注入層の膜厚は、通常、1 ~ 300 nm、好ましくは5 ~ 100 nmである。

【0059】

(6) 発光層

正孔輸送層4の上に発光層5が設けられる。発光層は、単一の発光層から形成されていてもよいし、複数の発光層を直接接するように積層して構成されていてもよい。発光層は、ホスト材料と発光性ドーパントとして構成され、発光性ドーパントとしては、蛍光発光材料、遅延蛍光発光材料及び燐光発光材料の場合がある。一般式(1)及び一般式(2)の化合物の混合物を発光性ドーパントとして使用しても構わないが、ホスト材料として使用することが好ましい。

10

【0060】

蛍光発光有機EL素子の場合、ホスト材料に添加する蛍光性発光材料としては、ペリレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、クマリン誘導体、ピロメテン(ジアザインダセン)誘導体、シアニン色素などが使用できる。

【0061】

遅延蛍光発光有機EL素子の場合、発光層における遅延蛍光発光材料としては、例えば、カルボラン誘導体、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。

20

【0062】

- 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。

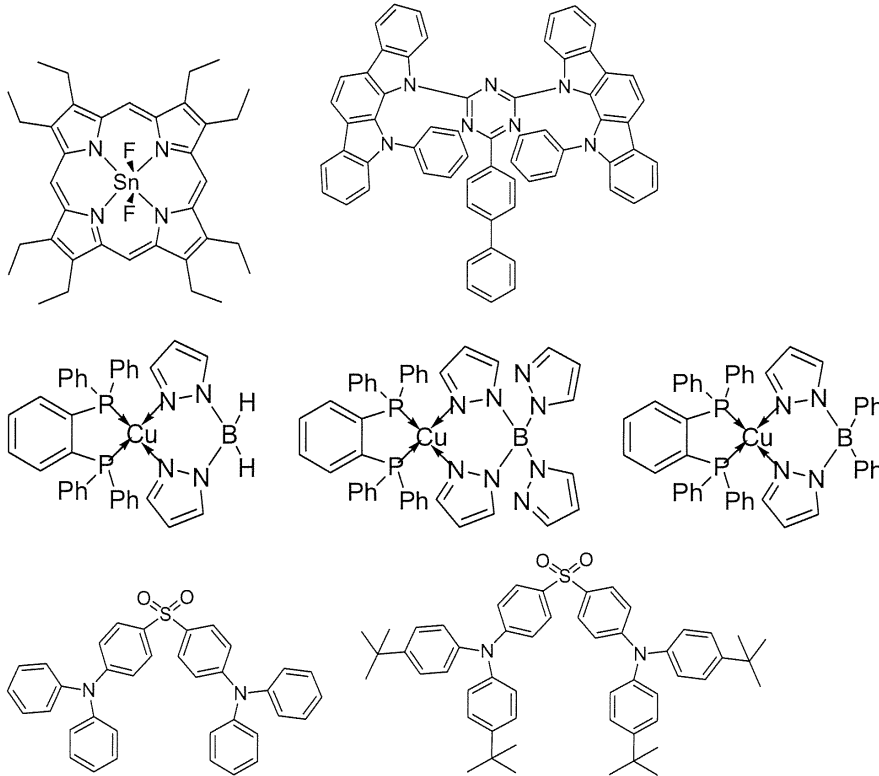
【0063】

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。

30

【0064】

【化12】



10

20

【0065】

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。

【0066】

燐光発光有機EL素子の場合、燐光性発光性ドーパントとしては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金など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。具体的には以下の特許公報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。

30

【0067】

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号公報等。

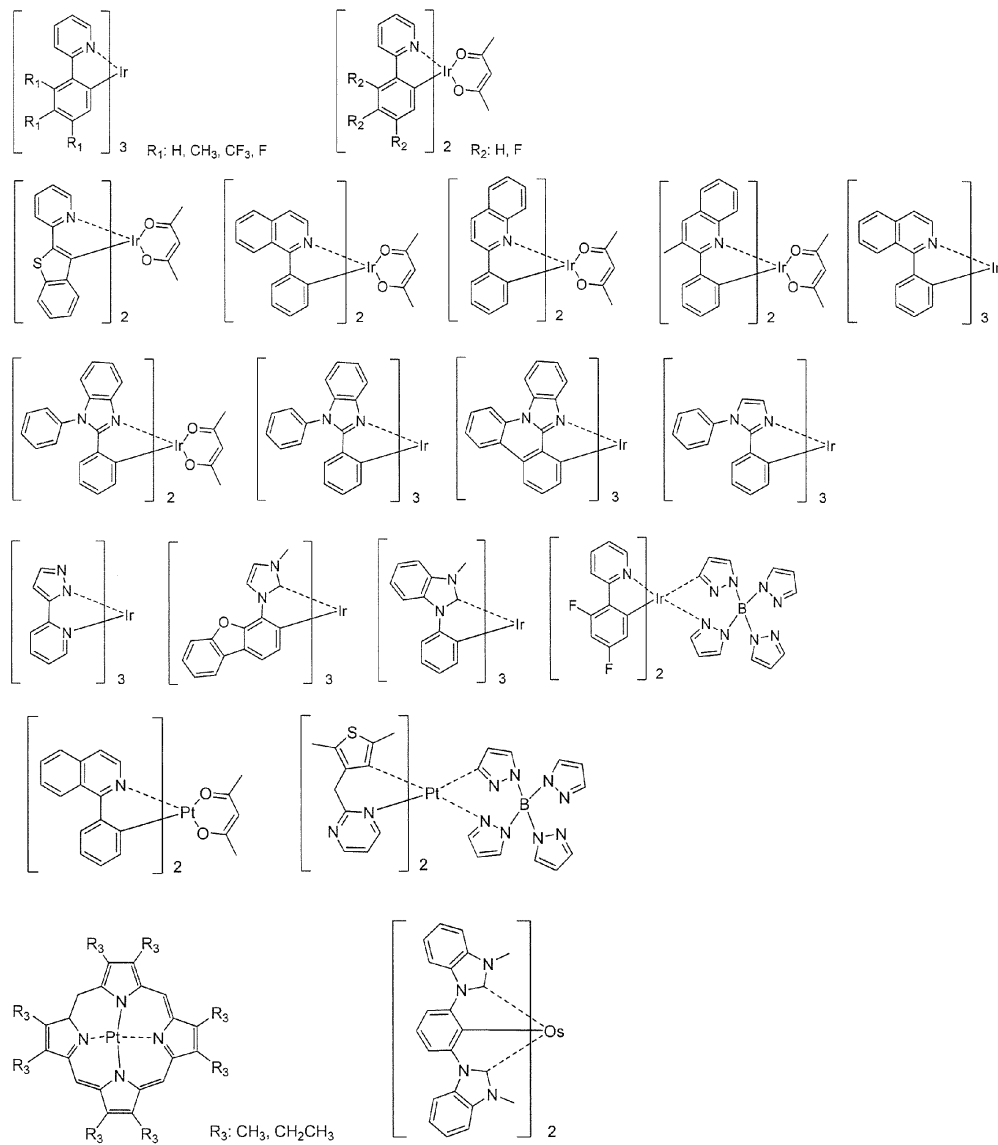
40

【0068】

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(ppy)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。

【0069】

【化 1 3】



10

20

30

【0070】

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。

【0071】

発光層の膜厚については特に制限はないが、通常、1～300nm、好ましくは5～1000nmであり、正孔輸送層と同様の方法にて薄膜形成される。

40

【0072】

- 阻止層 -

阻止層は、発光層中に存在する電荷（電子若しくは正孔）及び/又は励起子の発光層外への拡散を阻止することができる。電子阻止層は、発光層及び正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層及び電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層又は正孔阻止層は、一つの層で電荷（電子若しくは正孔）阻止層及び励起子阻止層の

50

機能を有する層を含む意味で使用される。

【0073】

- 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する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0074】

正孔阻止層の材料としては、一般式(1)及び一般式(2)の混合物を用いることが好ましく、後述する電子輸送層の材料も使用できる。本発明に関わる正孔阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

10

【0075】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での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。

【0076】

電子阻止層の材料としては、一般式(1)及び一般式(2)の混合物を用いることが好ましく、後述する正孔輸送層の材料も使用できる。本発明に係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5~30nmである。

【0077】

- 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。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接してこの層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接してこの層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。

20

30

【0078】

励起子阻止層の材料としては、一般式(1)及び一般式(2)の混合物を用いることが好ましく、一般的に使用される任意の材料を用いることもできる。

【0079】

使用できる公知の励起子阻止層用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)(BA1q)が挙げられる。

【0080】

(7) 電子輸送層

素子の発光効率を更に向上させることを目的として、発光層5と陰極8の間に、電子輸送層6が設けられる。電子輸送層としては、陰極からスムーズに電子を注入できる電子輸送性材料が好ましく、一般式(1)及び一般式(2)の混合物を使用しても良いし、一般的に使用される任意の材料を用いることができる。このような条件を満たす電子輸送材料としては、Alq₃などの金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン、キノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

40

50

【 0 0 8 1 】

電子輸送層の膜厚は、通常、1 ~ 300 nm、好ましくは5 ~ 100 nmである。電子輸送層は、正孔輸送層と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【 0 0 8 2 】

(8) 陰極

陰極8は、電子輸送層6に電子を注入する役割を果たす。陰極として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、アルミニウム - リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

10

陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

更に、電子注入層7として、陰極8と電子輸送層6の間にLiF、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜(0.1 ~ 5 nm)を挿入することも素子の効率を向上させる有効な方法である。

【 0 0 8 3 】

20

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極8、電子注入層7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。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 8 4 】

本発明の有機EL素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれでもあることができる。本発明の有機EL素子によれば、少なくとも1つの有機層に本発明の2つの化合物を使用すること、特に発光層の混合ホスト材料として使用することで、低い電圧であっても発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

30

【 0 0 8 5 】

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。なお、第一ホストおよび化合物Aは一般式(1)で表される化合物を意味し、第二ホストおよび化合物Bは一般式(2)で表される化合物を意味する。

【実施例】

【 0 0 8 6 】

実施例1

40

膜厚70 nm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4,4-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)を15 nmの厚さに形成した。次に発光層として、第一ホストとして化合物1-2を、第二ホストとして化合物2-1を、発光層ゲストとして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](Flpic)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。この時、第一ホストと第二ホストとFlpicの蒸着速度比(wt比)は、47:47:6であった。次に、電子輸送層としてAlq₃を25 n

50

m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1.0nm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。

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、いずれの有機EL素子からも極大波長475nmの発光スペクトルが観測され、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。表1に作製した有機EL素子の特性を示す。

【0087】

実施例2~21

実施例1において、発光層の第一ホストとして表1に記載した化合物を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した(実施例2~7)。

また、発光層の第二ホストとして化合物2-18、2-29を用いた以外は実施例1~7と同様にして有機EL素子を作製した(実施例8~21)。

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、いずれの有機EL素子からも極大波長475nmの発光スペクトルが観測され、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。表1に作製した有機EL素子の特性を示す。

【0088】

比較例1~10

実施例1において、発光層ホストとして表1に記載した化合物を単独で用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。なお、ホスト量は、実施例1における第1ホストと第2ホストの合計と同じ量とし、ゲスト量は同様とした。得られた有機EL素子に電源を接続し直流電圧を印加したところ、いずれの有機EL素子からも極大波長475nmの発光スペクトルが観測され、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。表2に作製した有機EL素子の特性を示す。

【0089】

表1、2において、輝度、電圧、及び発光効率は、駆動電流2.5mA/cm²時での値であり、輝度半減時間は、初期輝度1000cd/m²のときの値である。化合物No.は上記化学式に付した番号である。

【0090】

10

20

【表 1】

実施例	第一ホスト 化合物 No.	第二ホスト 化合物 No.	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光 効率 (lm/W)	輝度半減 時間 (h)
1	1-2	2-1	610	5.3	14.5	1800
2	1-7		600	5.4	14.1	1800
3	1-8		620	6.5	12.0	1800
4	1-15		610	5.4	14.2	3000
5	1-38		600	5.5	13.6	2100
6	1-51		600	5.6	13.5	2700
7	1-56		620	6.3	12.3	2100
8	1-2	2-18	610	5.7	13.4	1620
9	1-7		600	5.8	13.0	1620
10	1-8		610	6.5	11.8	1620
11	1-15		610	5.8	13.1	2700
12	1-38		590	5.8	12.9	1890
13	1-51		600	6.1	12.4	2430
14	1-56		600	5.9	12.9	1890
15	1-2	2-29	610	3.4	22.6	1440
16	1-7		600	4.8	15.7	1440
17	1-8		620	7.0	11.2	1440
18	1-15		610	5.3	14.4	2400
19	1-38		590	5.4	13.7	1680
20	1-51		600	6.4	11.8	2160
21	1-56		610	6.6	11.7	1680

10

20

30

【表 2】

比較例	第一ホスト 化合物 No.	第二ホスト 化合物 No.	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光 効率 (lm/W)	輝度半減 時間 (h)
1	1-2	—	410	7.5	6.9	350
2	1-7	—	400	6.3	7.9	350
3	1-8	—	520	9.4	7.0	300
4	1-15	—	410	6.6	7.8	630
5	1-38	—	400	6.5	7.8	630
6	1-51	—	400	8.1	6.2	350
7	1-56	—	420	8.6	6.2	420
8	—	2-1	410	5.9	8.7	700
9	—	2-18	410	6.0	8.6	630
10	—	2-29	410	7.6	6.8	560

40

50

【 0 0 9 1 】

表 1 と表 2 を比較すると、実施例 1 ~ 2 1 は、輝度及び寿命特性が向上し、良好な特性を示すことが分かる。

【 0 0 9 2 】

実施例 2 2

膜厚 1 5 0 n m の I T O 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 $4 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a で積層させた。まず、I T O 上に正孔注入層として C u P c を 2 0 n m の厚さに形成し、次に正孔輸送層として N P B を 2 0 n m の厚さに形成した。次に発光層として、第一ホストとして化合物 1 - 2 を、第二ホストとして化合物 2 - 1 を、発光層ゲストとしてトリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I I I) (I r (P P y) ₃) をそれぞれ異なる蒸着源から共蒸着し、3 0 n m の厚さに形成した。この時、第一ホストと第二ホストと I r (P P y) ₃ の蒸着速度比は、4 7 : 4 7 : 6 であった。次に、正孔阻止層としてアルミニウム (I I I) ビス (2 - メチル - 8 - キノリナト) 4 - フェニルフェノラート (B A l q) を 1 0 n m の厚さに形成した。次に、電子輸送層として A l q ₃ を 4 0 n m 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 L i F を 0 . 5 n m の厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、陰極として A l を 1 0 0 n m の厚さに形成し、有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、極大波長 5 1 7 n m の発光スペクトルが観測され、I r (P P y) ₃ からの発光が得られていることがわかった。表 3 に作製した有機 E L 素子の特性 (輝度、電圧、外部量子効率及び輝度半減時間) を示す。

【 0 0 9 3 】

実施例 2 3 ~ 4 2

実施例 2 2 において、発光層の第一ホストとして表 3 に記載した化合物を用いた以外は実施例 2 2 と同様にして有機 E L 素子を作製した (実施例 2 3 ~ 2 8) 。

また、発光層の第二ホストとして化合物 2 - 1 8 、 2 - 2 9 を用いた以外は実施例 2 2 ~ 2 8 と同様にして有機 E L 素子を作製した (実施例 2 9 ~ 4 2) 。

得られた有機 E L 素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、いずれの有機 E L 素子からも極大波長 5 1 7 n m の発光スペクトルが観測され、I r (P P y) ₃ からの発光が得られていることがわかった。表 3 に作製した有機 E L 素子の特性を示す。

【 0 0 9 4 】

比較例 1 1 ~ 2 0

実施例 2 2 において、発光層ホストとして表 3 に記載した化合物を単独で用いた以外は実施例 2 2 と同様にして有機 E L 素子を作製した。なお、ホスト量は、実施例 2 2 における第 1 ホストと第 2 ホストの合計と同じ量とし、ゲスト量は同様とした。得られた有機 E L 素子に電源を接続し直流電圧を印加したところ、いずれの有機 E L 素子からも極大波長 5 1 7 n m の発光スペクトルが観測され、I r (P P y) ₃ からの発光が得られていることがわかった。表 4 に作製した有機 E L 素子の特性を示す。

【 0 0 9 5 】

表 3、4 において、輝度、電圧、及び発光効率は、駆動電流 2 0 m A / c m ² 時での値であり、輝度半減時間は、初期輝度 1 0 0 0 c d / m ² のときの値である。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

【表 3】

実施例	第一ホスト 化合物 No.	第二ホスト 化合物 No.	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光 効率 (lm/W)	輝度半減 時間 (h)
22	1-2	2-1	8900	4.2	33.3	12000
23	1-7		9100	4.2	33.9	12000
24	1-8		8800	4.2	32.9	12000
25	1-15		8900	4.2	33.3	20000
26	1-38		9300	4.2	34.4	14000
27	1-51		9100	4.2	33.9	18000
28	1-56		8900	4.2	33.0	14000
29	1-2	2-18	8700	4.2	32.4	10800
30	1-7		8900	4.2	33.0	10800
31	1-8		8600	4.2	32.0	10800
32	1-15		8700	4.2	32.4	18000
33	1-38		9100	4.3	33.5	12600
34	1-51		8900	4.2	33.0	16200
35	1-56		8700	4.3	32.1	12600
36	1-2	2-29	9000	4.2	33.6	9600
37	1-7		9200	4.2	34.2	9600
38	1-8		8900	4.2	33.3	9600
39	1-15		9000	4.2	33.6	16000
40	1-38		9500	4.2	35.1	11200
41	1-51		9300	4.2	34.6	14400
42	1-56		9100	4.2	33.7	11200

10

20

30

【表 4】

比較例	第一ホスト 化合物 No.	第二ホスト 化合物 No.	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光 効率 (lm/W)	輝度半減 時間 (h)
11	1-2	—	7600	4.9	24.6	1510
12	1-7	—	7500	4.7	24.9	1510
13	1-8	—	7700	4.9	24.9	1510
14	1-15	—	7600	4.9	24.6	2700
15	1-38	—	7200	4.5	25.3	2700
16	1-51	—	7400	4.7	24.7	1500
17	1-56	—	7600	4.6	26.1	1800
18	—	2-1	7600	4.5	26.8	3000
19	—	2-18	7500	4.5	26.4	2700
20	—	2-29	7700	5.1	23.7	2400

40

50

【0097】

表3と表4を比較すると、実施例22～42は、輝度及び寿命特性が向上し、良好な特性を示すことが分かる。

【0098】

実施例43

膜厚70nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板の上に、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、CuPCを30nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPDを15nm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mCBPとドーパントとしてのFlrpic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。Flrpicの濃度は20wt%であった。次に、発光層上に正孔阻止層として化合物1-8(化合物A)と化合物2-1(化合物B)をそれぞれ異なる蒸着源から共蒸着し、5nmの厚さに形成した。この時、化合物1-8と化合物2-1の蒸着速度比は、50:50であった。次に電子輸送層としてAlq₃を20nm厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてLiFを1.0nm厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてAlを70nm厚さに形成した。

10

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、及び発光層と電子輸送層の間に、正孔阻止層が追加された層構成を有する。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、いずれの有機EL素子からも極大波長475nmの発光スペクトルが観測され、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。表3に作製した有機EL素子の特性を示す。

20

【0099】

実施例44～48

実施例43において、正孔阻止層の化合物Bとして化合物2-1に代えて化合物2-18、2-29を用いた以外は実施例43と同様にして有機EL素子を作製した(実施例44～45)。

また、正孔阻止層の化合物Aとして化合物1-8に代えて化合物1-15を用いた以外は実施例43～45と同様にして有機EL素子を作製した(実施例46～48)。

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、いずれの有機EL素子からも極大波長475nmの発光スペクトルが観測され、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。表5に作製した有機EL素子の特性を示す。

30

【0100】

比較例21

実施例43における電子輸送層としてのAlq₃の膜厚を25nmとし、正孔阻止層を設けないこと以外は、実施例43と同様にして有機EL素子を作成した。

【0101】

表5において、輝度、電圧、及び発光効率は、駆動電流 2.5 mA/cm^2 時での値であり、輝度半減時間は、初期輝度 1000 cd/m^2 のときの値である。

【0102】

40

【表 5】

	正孔阻止材料		輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光 効率 (lm/W)	輝度半減 時間 (h)
	化合物 A No.	化合物 B No.				
実施例 4 3	1 - 8	2 - 1	6 2 0	5. 9	1 3. 3	1 5 0 0
実施例 4 4		2 - 1 8	6 2 0	5. 9	1 3. 3	1 3 5 0
実施例 4 5		2 - 2 9	6 3 0	6. 3	1 2. 5	1 2 7 5
実施例 4 6	1 - 1 5	2 - 1	6 2 0	6. 6	1 1. 8	1 5 0 0
実施例 4 7		2 - 1 8	6 2 0	6. 6	1 1. 8	1 3 5 0
実施例 4 8		2 - 2 9	6 3 0	5. 6	1 4. 1	1 2 0 0
比較例 2 1	—	—	5 2 0	9. 4	7. 0	3 0 0

10

【 0 1 0 3 】

表 5 より、2 種類の化合物を正孔阻止層に用いた実施例 4 3 ~ 4 8 は、正孔阻止材料を用いない比較例 2 1 に比べ、良好な特性を示していることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 4 】

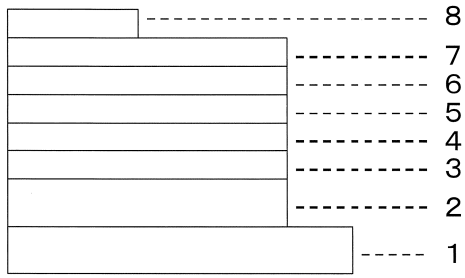
本発明の有機EL素子は、低駆動電圧で高発光効率、且つ長寿命であり、フルカラーやマルチカラーパネルへの応用に期待でき、携帯機器ディスプレイに利用できる他、TVや車載用等の有機ELディスプレイや有機EL照明にも利用できる可能性がある。

【符号の説明】

【 0 1 0 5 】

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 電子注入層 8 陰極

【 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 403/14	(2006.01)	C 0 7 D	409/14
C 0 7 D 307/91	(2006.01)	C 0 7 D	405/14
C 0 7 D 209/88	(2006.01)	C 0 7 D	403/14
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 7 D	307/91
		C 0 7 D	209/88
		C 0 9 K	11/06 6 9 0

- (72)発明者 小川 淳也
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 池永 裕士
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 上田 季子
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 多田 匡志
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 小久保 州洋

- (56)参考文献 国際公開第2015/137202(WO, A1)
特開2016-009824(JP, A)
特開2015-207657(JP, A)
国際公開第2015/020217(WO, A1)
国際公開第2013/146645(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC H01L 51/50 - 51/56
C07D 209/86
C07D 209/88
C07D 307/91
C07D 401/14
C07D 403/14
C07D 405/14
C07D 409/14
C09K 11/06
DB名 CAplus/REGISTRY(STN)