

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/018326 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071481
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 22 日(22.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-146543 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015) JP
特願 2015-250261 2015 年 12 月 22 日(22.12.2015) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飯島 貴之(IIJIMA, Takayuki). 北 弘志(KITA, Hiroshi).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-23-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

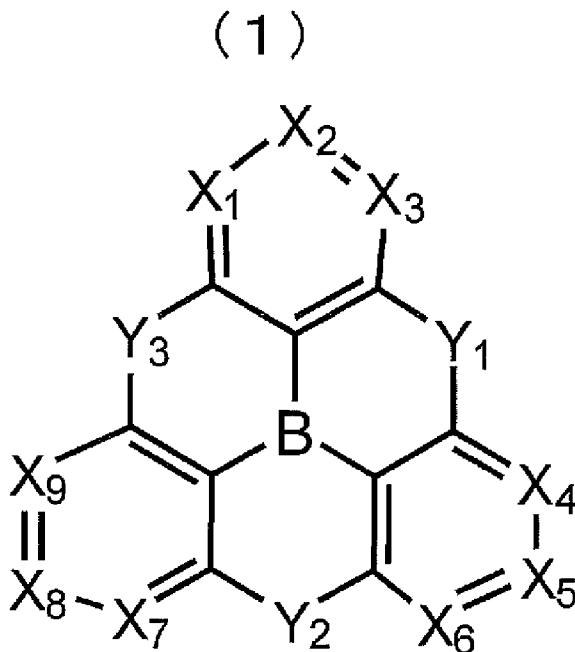
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE, AND ILLUMINATION DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an organic electroluminescent element having improved luminous efficiency and stability under high-temperature storage. The present invention is an organic electroluminescent element that has an anode, a cathode, and at least one light-emitting layer sandwiched between the anode and the cathode, and is characterized in that at least one of the light-emitting layers contains a π -conjugated boron compound having a structure represented by general formula (1). (In general formula (1), X_1 to X_9 each independently represents -CR or a nitrogen atom, R represents a hydrogen atom or a substituent, and Y_1 to Y_3 each independently represents an oxygen atom or a sulfur atom).

(57) 要約: 発光効率及び高温保存下での安定性が改良された有機エレクトロルミネッセンス素子の提供を目的とする。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極に挟持された少なくとも一つの発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層の少なくとも一つが、下記一般式(1)で表される構造を有する π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子である。(一般式(1)中、 $X_1 \sim X_9$ は、それぞれ独立に、-CRまたは窒素原子を表し、Rは水素原子または置換基を表し、 $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、酸素原子もしくは硫黄原子を表す。)

明 細 書

発明の名称：

有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、並びにその有機エレクトロルミネッセンス素子が具備された表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 有機材料のエレクトロルミネッセンス (E l e c t r o L u m i n e s c e n c e : 以下「E L」と略記する。) を利用した有機E L素子 (「有機電界発光素子」ともいう。) は、平面発光を可能とする新しい発光システムとして既に実用化されている技術である。有機E L素子は、電子ディスプレイはもとより、最近では照明機器にも適用され、その発展が期待されている。

[0003] 有機E L素子に電界をかけると、陽極と陰極からそれぞれ正孔と電子が注入され、発光層において再結合し励起子を生じる。このとき一重項励起子と三重項励起子とが25% : 75%の割合で生成するため、三重項励起子を利用するリン光発光の方が、蛍光発光に比べ、理論的に高い内部量子効率を得られることが知られている。しかしながら、リン光発光方式において実際に高い量子効率を得るためには、中心金属にイリジウムや白金などの希少金属を用いた錯体を用いる必要があり、将来的に希少金属の埋蔵量や金属自体の値段が産業上大きな問題となることが懸念される。

[0004] 一方で、蛍光発光型においても発光効率を向上させるために様々な開発がなされており、近年新しい動きが出てきた。例えば、特許文献1には、二つの三重項励起子の衝突により一重項励起子が生成する現象 (T r i p l e t - T r i p l e t A n n i h i l a t i o n : 以下、適宜「T T A」と略記する。また、T r i p l e t - T r i p l e t F u s i o n : 「T T F」ともいう。) に着目し、T T Aを効率的に起こして蛍光素子の高効率化を

図る技術が開示されている。この技術により蛍光発光性材料の発光効率は従来の蛍光発光性材料の2～3倍まで向上しているが、TTAにおける理論的な一重項励起子生成効率は40％程度にとどまるため、依然としてリン光発光に比べ高発光効率化の問題を有している。

[0005] さらに近年では、三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差（Reverse Intersystem Crossing：以下、適宜「RISC」と略記する。）が生じる現象を利用した現象（熱活性型遅延蛍光（「熱励起型遅延蛍光」ともいう：Thermally Activated Delayed Fluorescence：以下、適宜「TADF」と略記する。）を利用した蛍光発光性材料と、有機EL素子への利用の可能性が報告されている（例えば、特許文献2、非特許文献1、非特許文献2参照）。このTADF機構による遅延蛍光を利用すると、電界励起による蛍光発光においても、理論的にはリン光発光と同等の100％の内部量子効率が可能となる。

[0006] TADF現象発現のためには、室温又は発光素子中の発光層温度で電界励起により生じた75％の三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差が起こる必要がある。さらに、逆項間交差により生じた一重項励起子が、直接励起により生じた25％の一重項励起子と同様に蛍光発光することにより、100％の内部量子効率が理論上可能となる。この逆項間交差が起こるためには、最低励起一重項エネルギー準位（ S_1 ）と最低三重項励起エネルギー準位（ T_1 ）の差の絶対値（以降、 ΔE_{st} と呼ぶ。）が極めて小さいことが必須である。

[0007] 一方、ホスト材料と発光材料とを含む発光層に、TADF性を示す材料を第三成分（アシストドーパント材料）として発光層に含めると、高発光効率の発現に有効であることが知られている（非特許文献3参照）。アシストドーパント上に25％の一重項励起子と75％の三重項励起子を電界励起により発生させることによって、三重項励起子は逆項間交差（RISC）を伴って一重項励起子を生成することができる。一重項励起子のエネルギーは、発

光性化合物へ蛍光共鳴エネルギー移動 (Fluorescence resonance energy transfer: 以下、適宜、「FRET」と略記する。) し、発光性化合物が移動してきたエネルギーにより発光することが可能となる。従って、理論上100%の励起子エネルギーを利用して、発光性化合物を発光させることが可能となり、高発光効率が発現する。

[0008] ここで、有機化合物において ΔE_{st} を極小化するには、分子内の最高被占分子軌道 (HOMO) と最低空分子軌道 (LUMO) を混在させずに局在化させることが好ましいことが知られている。

[0009] 従来、HOMOとLUMOを明確に分離するために、分子内に強力な電子供与性基 (ドナー性ユニット) 又は電子吸引性基 (アクセプター性ユニット) を導入する技術が知られている。しかしながら、強力な電子供与性基又は電子吸引性基を導入すると、強い分子内電荷移動 (CT) 性の励起状態を形成するため、化合物の吸収スペクトルや発光スペクトルが長波長化 (ブロード化) する要因となり、発光波長の制御が困難であるという課題が生じている。さらに、強い電子吸引性基を有する π 共役系ホウ素化合物では、LUMO準位が低下することに伴って、HOMO準位も低くなってしまう。そのため、当該 π 共役系ホウ素化合物を発光材料等に適用すると、当該発光材料のHOMO準位やLUMO準位が低いため、ホスト材料の選択が難しく、EL駆動中のキャリアバランスが崩れるという問題があった。

[0010] TADF化合物のための電子求引性基として、 π 共役系ホウ素化合物が期待されている。 π 共役系ホウ素化合物は、シアノ基、スルホニル基及びトリアジニル基などの一般的に利用される電子求引性基と比べて、電子吸引性が強くなく、かつ優れた電子輸送性及び高発光性を示すことから、有機エレクトロルミネッセンス素子中の電子輸送層や発光層に利用されることもあるためである。

[0011] 例えば、非特許文献4には、10H-フェノキサボリンをアクセプターユニットに用いたTADF化合物が示されている。また非特許文献5では、トリメシチルボラン誘導体のTADF化合物が示されている。

[0012] 一方で、安定性の低さが課題である。第13族元素であるホウ素は、空のp軌道を有する電子欠損性の元素であることから、求核種による攻撃を受けやすい。したがって、ホウ素を有する化合物は一般的に不安定である。

[0013] π 共役系ホウ素化合物の熱力学的安定性を向上させるための様々な方法が報告されている。例えば、特許文献3及び特許文献5では、 π 共役系ホウ素化合物の熱力学的安定性向上手段として、前記フェノキサボリンにさらに酸素原子を追加して、2重のフェノキサボリン骨格を有する化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用する試みがなされている。また、特許文献4では、ホウ素周りの三方を、炭素原子で架橋することで完全に環化させた化合物が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：国際公開第2010/134350号

特許文献2：特開2013-116975号公報

特許文献3：特開2013-053253号公報

特許文献4：特開2013-056859号公報

特許文献5：国際公開第2015/102118号

非特許文献

[0015] 非特許文献1：H. Uoyama, et al., Nature, 2012, 492, 234-238

非特許文献2：Q. Zhang et al., Nature, Photonics, 2014, 8, 326-332

非特許文献3：H. Nakanotani, et al., Nature Communication, 2014, 5, 4016-4022.

非特許文献4：Yuichi Kitamoto, et al., J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 9122-9130.

非特許文献5：Katsuaki Suzuki, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 874-878.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 上述したように、種々の π 共役系ホウ素化合物が研究されているものの、安定性の高い化合物は未だ開発されていない。例えば、非特許文献4の10 H-フェノキサボリンをアクセプターユニットに用いたTADF化合物は、骨格内の酸素原子からホウ素原子への電子供与効果により、通常のトリフェニルボランよりも安定化されている。しかし、有機エレクトロルミネッセンス素子のように、電気化学的に過酷な利用方法においては、十分な耐久性があるとは言い難い。また非特許文献5のトリメシチルボラン誘導体においても、アルキル基の遮蔽効果だけでは、耐久性を向上させる手段にはなり得ていない。
- [0017] さらに特許文献3及び特許文献5では、前記フェノキサボリンにさらに酸素原子を追加した、2重のフェノキサボリン骨格を有する化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用する試みがなされている。これにより従来のホウ素化合物に比べ格段に熱力学的安定性が向上しているものの、発光材料としては酸化還元性が不十分であり、ホスト材料や電子輸送材料としても、電気化学的な耐久性が実用レベルには至っていない。また、特許文献4の化合物も、有機エレクトロルミネッセンス素子として許容される耐久性には至っていない。
- [0018] このように π 共役系ホウ素化合物は、立体遮蔽や電子供与の効果により熱力学的安定性及び耐久性が徐々に向上しているものの、有機エレクトロルミネッセンス素子のように、電気化学的に過酷な利用方法において十分な耐久性を示す化合物は得られていない。また、 π 共役系ホウ素化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置や照明装置を商品として実用化するためには、性能のさらなる向上が必要とされている。
- [0019] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、発光効率及び高温保存下での安定性が改良された新たな有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。また、当該有機エレクトロルミネ

ッセンス素子に用いられる π 共役系ホウ素化合物を含有する遅延蛍光材料、電荷輸送材料、並びに当該有機エレクトロルミネッセンス素子が具備された表示装置及び照明装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者は、上記のホウ素周りの三方を完全に環化し、且つ環構成原子中に酸素原子または硫黄原子を導入した構造を含む化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子中の発光層の少なくとも一つに含有させることで、発光効率と高温保存下での安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

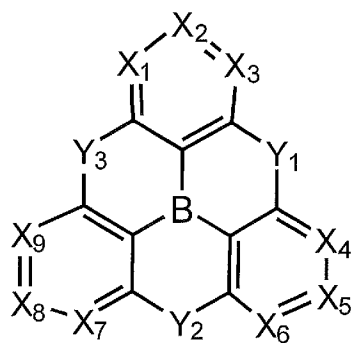
[0021] 上記課題に鑑み、本発明の第一は、有機エレクトロルミネッセンス素子に係わる。

[1] 陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極に挟持された少なくとも一つの有機層、を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機層の少なくとも一つが、下記一般式(1)で表される構造を有する π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(1)



(一般式(1)中、

$X_1 \sim X_9$ は、それぞれ独立に、 $-CW$ または窒素原子を表し、

W は、水素原子または置換基を表し、

$Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、酸素原子もしくは硫黄原子を表す。)

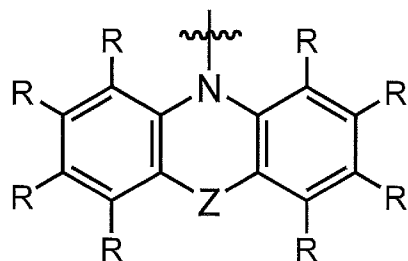
[2] 前記一般式(1)において、 $X_1 \sim X_9$ が-CWであり、かつ $Y_1 \sim Y_3$ が酸素原子であることを特徴とする、[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[3] 前記Wは、電子供与性基であることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[4] 前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式(2)で表されることを特徴とする、[3]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(2)



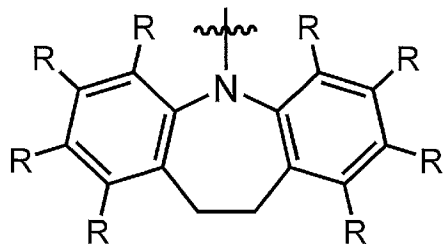
(一般式(2)中、

Zは、 CR_1R_2 、 SiR_3R_4 、酸素原子、硫黄原子または NR_5 を表し、 $R_1 \sim R_5$ 及びRは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[5] 前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式(3)で表されることを特徴とする、[3]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(3)



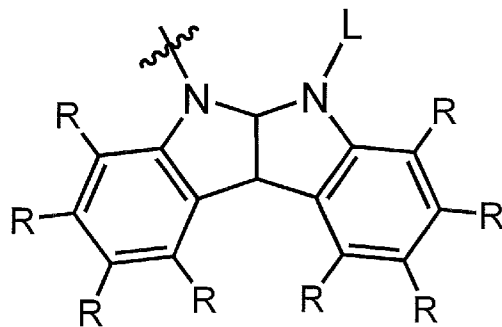
(一般式 (3) 中、

R はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[6] 前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式 (4) で表されることを特徴とする、[3] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]

一般式 (4)



(一般式 (4) 中、

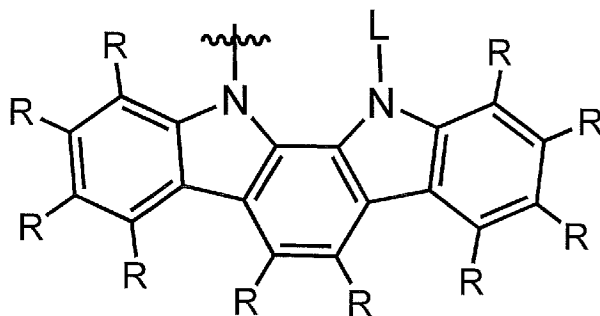
R はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

L は置換基を表す。)

[7] 前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式 (5) で表されることを特徴とする、[3] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化5]

一般式 (5)



(一般式 (5) 中、

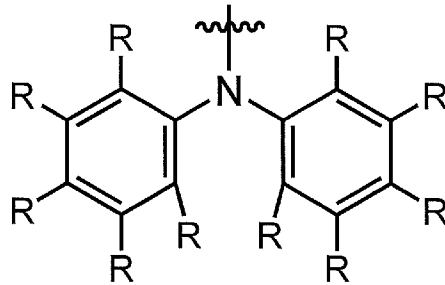
R はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

Lは置換基を表す。)

[8] 前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式(6)で表されることを特徴とする、[3]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化6]

一般式(6)



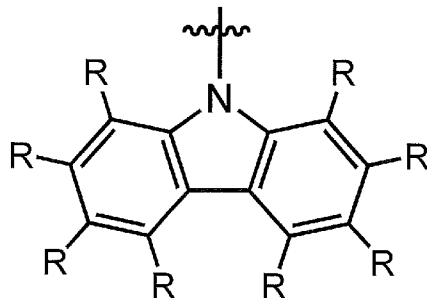
(一般式(6)中、

Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[9] 前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式(7)で表されることを特徴とする、[3]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]

一般式(7)



(一般式(7)中、

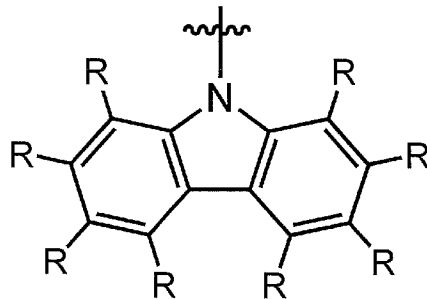
Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[10] 前記一般式(1)において、前記X₇~X₉は-CWであり、かつ前記Wは電子供与性基であることを特徴とする、[1]~[9]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔11〕 前記Wが、下記一般式（7）で表される電子供与性基であることを特徴とする、〔10〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化8]

一般式（7）



（一般式（7）中、

Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。）

〔12〕 前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物の最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位との差の絶対値 ΔE_{st} が0.50 eV以下であることを特徴とする、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔13〕 前記有機層は、発光層を含み、

前記発光層は、前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする、〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔14〕 前記発光層は、前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物と、蛍光発光性材料及びリン光発光性材料の少なくとも一方とを含むことを特徴とする、〔13〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔15〕 前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物を、電子輸送材料と併用することを特徴とする、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔16〕 前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物を、正孔輸送材料と併用することを特徴とする、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の

有機エレクトロルミネッセンス素子。

[17] 前記一般式(1)で表される π 共役系ホウ素化合物を含有する有機層が、陰極に隣接することを特徴とする、[1]～[14]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0022] 本発明の第二は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた、表示装置及び照明装置に係わる。

[18] [1]～[17]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする、表示装置。

[19] [1]～[17]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする、照明装置。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、 π 共役系ホウ素化合物を用いた、発光効率及び高温保存下での安定性が改良された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。また、当該有機エレクトロルミネッセンス素子が具備された表示装置及び照明装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] π 共役系ホウ素化合物がアシストドーパント材料として機能する場合のエネルギーダイアグラムを示した模式図である。

[図2] π 共役系ホウ素化合物がホスト材料として機能する場合のエネルギーダイアグラムを示した模式図である。

[図3]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

[図4]アクティブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

[図5]画素の回路を示した概略図である。

[図6]パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

[図7]照明装置の概略図である。

[図8]照明装置の模式図である。

[図9]TPDをモデルにした、正孔移動機構の模式図である。

[図10]ODX-7をモデルにした、電子移動機構の模式図である。

[図11]界面分極の模式図である。

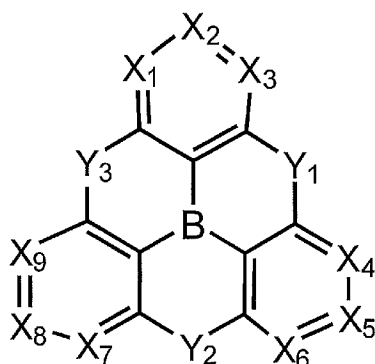
発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0026] 本発明者らは、下記一般式（１）で表される構造を有する π 共役系ホウ素化合物により、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率及び高温保存下での安定性が向上することを見出した。

[化9]

一般式（１）



（一般式（１）中、

$X_1 \sim X_9$ は、それぞれ独立に、 $-CW$ または窒素原子を表し、

R は、水素原子または置換基を表し、

$Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、酸素原子もしくは硫黄原子を表す。）

[0027] 本発明で使用する π 共役系ホウ素化合物は、上記一般式（１）から明らかなように、ホウ素を炭素骨格に組み込み、ホウ素周りの三方を完全に環化した構造であり、このホウ素周りの環には単結合の酸素原子もしくは硫黄原子が含まれている。このような化合物は、ホウ素由来の特性である電子輸送性と高発光率に優れており、更には非共有電子対を有する酸素原子もしくは硫黄原子の存在によって、アクセプター性が向上していると考えられる。また、従来の π 共役系ホウ素化合物の問題であった低い安定性は、ホウ素周りの

三方を完全に環化したことによって、ホウ素の電子輸送性や高発光率を損なうことなく、克服されている。

更に本発明で使用する π 共役系ホウ素化合物は、上記一般式(1)の $X_1 \sim X_9$ の少なくとも1つに、電子供与性の置換基が結合してもよい。

[0028] 本願は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極に挟持された少なくとも一つの有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、特定の π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子である。以下、本発明の技術思想と関連する、有機ELの発光方式及び発光材料について述べる。

[0029] <有機ELの発光方式>

有機ELの発光方式としては三重項励起状態から基底状態に戻る際に光を発する「リン光発光」と、一重項励起状態から基底状態に戻る際に光を発する「蛍光発光」の二通りがある。

[0030] 有機ELのような電界で励起する場合には、三重項励起子が75%の確率で、一重項励起子が25%の確率で生成する。そのため、「リン光発光」の方が蛍光発光に比べ発光効率を高くすることが可能で、低消費電力化を実現するには優れた方式である。

[0031] 一方、「蛍光発光」においても、75%の確率で生成してしまう、通常では、励起子のエネルギーが、無輻射失活により、熱にしかない三重項励起子を、高密度で存在させることによって、二つの三重項励起子から一つの一重項励起子を発生させて発光効率を向上させるTTA(Triplet-Triplet Annihilation、また、Triplet-Triplet Fusion:「TTF」と略記する。)機構を利用した方式が見つかっている。

[0032] さらに、近年では、安達らの発見により一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーギャップを小さくすることで、発光中のジュール熱及び／又は発光素子が置かれる環境温度によりエネルギー準位の低い三重項励起状態から一重項励起状態に逆項間交差がおこり、結果としてほぼ100%に近い蛍

光発光を可能とする現象（熱励起型遅延蛍光又は熱励起型遅延蛍光ともいう：「TADF」）とそれを可能にする蛍光物質が見いだされている（例えば、非特許文献1等参照。）。

[0033] <リン光発光性化合物>

前述のとおり、リン光発光は発光効率的には蛍光発光よりも理論的には3倍有利であるが、三重項励起状態から一重項基底状態へのエネルギー失活（＝リン光発光）は禁制遷移である。また同様に一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差も禁制遷移であるため、通常その速度定数は小さい。すなわち、遷移が起こりにくいため、励起子寿命はミリ秒から秒オーダーと長くなり、所望の発光を得ることが困難である。

[0034] ただし、イリジウムや白金などの重金属を用いた錯体が発光する場合には、中心金属の重原子効果によって、前記の禁制遷移の速度定数が3桁以上増大し、配位子の選択によっては、100%のリン光量子収率を得ることも可能となる。

[0035] <蛍光発光性化合物>

一般的な蛍光発光性化合物は、リン光発光性化合物のような重金属錯体である必要性は特になく、炭素、酸素、窒素及び水素などの一般的な元素の組み合わせから構成される、いわゆる有機化合物が適用できる。さらに、リンや硫黄、ケイ素などその他の非金属元素を用いることも可能で、また、アルミニウムや亜鉛などの典型金属の錯体も活用できるなど、その多様性はほぼ無限と言える。ただし、従来の蛍光化合物では前記のように励起子の25%しか発光に適用できないために、リン光発光のような高効率発光は望めない。

[0036] <遅延蛍光化合物>

[励起三重項－三重項消滅（TTA）遅延蛍光化合物]

蛍光発光性化合物の問題点を解決すべく登場したのが遅延蛍光を利用した発光方式である。三重項励起子同士の衝突を起源とするTTA方式は、下記のような一般式で記述できる。すなわち、従来、励起子のエネルギーが、無

輻射失活により、熱にしか変換されなかった三重項励起子の一部が、発光に寄与しうる一重項励起子に逆項間交差できるメリットがあり、実際の有機EL素子においても従来の蛍光発光素子の約2倍の外部取り出し量子効率を得ることができている。



(式中、 T^* は三重項励起子、 S^* は一重項励起子、 S は基底状態分子を表す。)

しかしながら、上式からもわかるように、二つの三重項励起子から発光に利用できる一重項励起子は一つしか生成しないため、この方式で100%の内部量子効率を得ることは原理上できない。

[0037] [熱活性型遅延蛍光 (TADF) 化合物]

もう一つの高効率蛍光発光であるTADF方式は、TTAの問題点を解決できる方式である。蛍光発光性化合物は前記のごとく無限に分子設計できる利点を持っている。すなわち、分子設計された化合物の中で、特異的に三重項励起状態と一重項励起状態のエネルギー準位差が極めて近接する化合物が存在する。

[0038] このような化合物は、分子内に重原子を持っていないにもかかわらず、 ΔE_{st} が小さいために通常では起こりえない三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差が起こる。さらに、一重項励起状態から基底状態への失活(=蛍光発光)の速度定数が極めて大きいことから、三重項励起子はそれ自体が基底状態に熱的に失活(無輻射失活)するよりも、一重項励起状態経由で蛍光を発しながら基底状態に戻る方が速度論的に有利である。そのため、TADFでは理論的には100%の蛍光発光が可能となる。

[0039] < ΔE_{st} に関する分子設計思想>

上記 ΔE_{st} を小さくするための分子設計について説明する。

ΔE_{st} を小さくするためには、原理上分子内の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)と最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecul

a r O r b i t a l : L U M O) の空間的な重なりを小さくすることが最も効果的である。

[0040] 一般に分子の電子軌道において、HOMOは電子供与性部位に、LUMOは電子吸引性部位に分布することが知られており、分子内に電子供与性と電子吸引性の骨格を導入することによって、HOMOとLUMOが存在する位置を遠ざけることが可能である。

[0041] 例えば、「実用化ステージを迎えた有機光エレクトロニクス」応用物理第82巻、第6号、2013年においては、シアノ基やトリアジンなどの電子吸引性の骨格と、カルバゾールやジフェニルアミノ基等の電子供与性の骨格とを導入することで、LUMOとHOMOとをそれぞれ局在化させている。

[0042] また、化合物の基底状態と三重項励起状態との分子構造変化を小さくすることも効果的である。構造変化を小さくする方法としては、例えば、化合物を剛直にすることなどが効果的である。ここで述べる剛直とは、例えば、分子内の環と環との結合における自由回転を抑制することや、 π 共役面の大きい縮合環を導入するなど、分子内において自由に動ける部位が少ないことを意味する。特に、発光に関与する部位を剛直にすることによって、励起状態における構造変化を小さくすることが可能である。

[0043] <TADF化合物が抱える一般的な問題>

TADF化合物は、その発光機構及び分子構造の面から種々の問題を抱えている。以下に、一般的にTADF化合物が抱える問題の一部について記載する。

TADF化合物においては、 ΔE_{st} を小さくするためにHOMOとLUMOの存在する部位をできるだけ離すことが必要であるが、このため、分子の電子状態はHOMO部位とLUMO部位が分離したドナー／アクセプター型の分子内CT（分子内電荷移動状態）に近い状態となってしまう。

[0044] このような分子は、複数存在すると一方の分子のドナー部分と他方の分子のアクセプター部分とを近接させると安定化が図られる。そのような安定化

状態は2分子間での形成に限らず、3分子間若しくは5分子間など、複数の分子間でも形成が可能であり、結果、広い分布を持った種々の安定化状態が存在することになり、吸収スペクトル及び発光スペクトルの形状はブロードとなる。また、2分子を超える多分子集合体を形成しない場合であっても、2つの分子の相互作用する方向や角度などの違いによって様々な存在状態を取り得るため、基本的にはやはり吸収スペクトル及び発光スペクトルの形状はブロードになる。

[0045] 発光スペクトルがブロードになることは二つの大きな問題を発生する。一つは、発光色の色純度が低くなってしまう問題である。照明用途に適用する場合にはそれほど大きな問題にはならないが、電子ディスプレイ用途に用いる場合には色再現域が小さくなり、また、純色の色再現性が低くなることから、実際に商品として適用するのは困難になる。

[0046] もう一つの問題は、発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長（「蛍光0-0バンド」と呼ぶ。）が短波長化、すなわち高 S_1 化（最低励起一重項エネルギー準位の高エネルギー化）してしまうことである。

当然、蛍光0-0バンドが短波長化すると、 S_1 よりもエネルギーの低い T_1 に由来するリン光0-0バンドも短波長化（ T_1 準位の上昇）してしまう。そのため、ホスト化合物に用いる化合物はドーパントからの逆エネルギー移動を起こさないようにするために、高い S_1 準位かつ高い T_1 準位を有する必要がある。生じてくる。

これは非常に大きな問題である。基本的に有機化合物からなるホスト化合物は、有機EL素子中で、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態及び励起状態という、複数の活性かつ不安定な化学種の状態を取るが、それら化学種は分子内の π 共役系を拡大することで比較的安定に存在させることができる。

[0047] しかしながら、高い S_1 準位かつ高い T_1 準位を分子に付与するには、分子内の π 共役系を縮小するか若しくは断ち切ることが必要となり、高い S_1 準位かつ高い T_1 準位と安定性とを両立させることが困難になって、結果的には発

光素子の寿命を短くしてしまうことになる。

[0048] また、重金属を含まないTADF化合物においては、三重項励起状態から基底状態に失活する遷移は禁制遷移であるため、三重項励起状態での存在時間（励起子寿命）は数百 μ 秒からミリ秒オーダーと極めて長い。そのため、仮にホスト化合物の T_1 エネルギー準位が蛍光発光性化合物のそれよりも高いエネルギーレベルであったとしても、その存在時間の長さから蛍光発光性化合物の三重項励起状態からホスト化合物へと逆エネルギー移動を起こす確率が増大してしまう。その結果、本来意図するTADF化合物の三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差が十分に起こらずに、ホスト化合物への好ましくない逆エネルギー移動が主流となって、十分な発光効率が得られないという不具合が生じてしまう。

[0049] 上記のような問題を解決するためには、TADF化合物の発光スペクトル形状をシャープ化し、発光極大波長と発光スペクトルの立ち上がり波長の差を小さくすることが必要となる。そのためには、基本的には一重項励起状態及び三重項励起状態の分子構造の変化を小さくすることにより達成することが可能である。

[0050] また、ホスト化合物への逆エネルギー移動を抑制するためには、TADF化合物の三重項励起状態の存在時間（励起子寿命）を短くすることが効果的である。それを実現するには、基底状態と三重項励起状態との分子構造変化を小さくすること及び禁制遷移をほどくのに好適な置換基や元素を導入することなどの対策を講じることで、問題点を解決することが可能である。

[0051] 以下に、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物に関する種々の測定方法について記載する。

[0052] [電子密度分布]

本発明に係る π 共役系ホウ素化合物は、 ΔE_{st} を小さくするという観点から、分子内においてHOMOとLUMOが実質的に分離していることが好ましい。これらHOMO及びLUMOの分布状態については、分子軌道計算により得られる構造最適化した際の電子密度分布から求めることができる。

[0053] 本発明における π 共役系ホウ素化合物の分子軌道計算による構造最適化及び電子密度分布の算出は、計算手法として、汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いた分子軌道計算用ソフトウェアを用いて算出することができ、ソフトウェアに特に限定はなく、いずれを用いても同様に求めることができる。

本発明においては、分子軌道計算用ソフトウェアとして、米国Gaussian社製のGaussian09 (Revision C.01, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., 2010.)を用いた。

[0054] また、「HOMOとLUMOが実質的に分離している」とは、上記分子計算により算出されたHOMO軌道分布及びLUMO軌道分布の中心部位が離れており、より好ましくはHOMO軌道の分布とLUMO軌道の分布がほぼ重なっていないことを意味する。

また、HOMOとLUMOの分離状態については、前述の汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いた構造最適化計算から、さらに時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent DFT) による励起状態計算を実施して S_1 、 T_1 のエネルギー準位 (それぞれ $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$) を求めて $\Delta E_{st} = |E(S_1) - E(T_1)|$ として算出することも可能である。算出された ΔE_{st} が小さいほど、HOMOとLUMOがより分離していることを示す。本発明においては、前述と同様の計算手法を用いて算出された ΔE_{st} が0.50 eV以下であり、好ましくは0.30 eV以下であり、より好ましくは0.10 eV以下である。

[0055] [最低励起一重項エネルギー準位 S_1]

本発明に係る π 共役系ホウ素化合物の最低励起一重項エネルギー準位 S_1 については、本発明においても通常的手法と同様にして算出されるもので定義される。すなわち、測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温 (300 K) でこの試料の吸収スペクトル (縦軸: 吸光度、横軸: 波長とする) を測定する。この吸収スペクトルの長波長側の立ち上がり

対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

[0056] ただし、本発明において使用する π 共役系ホウ素化合物の分子自体の凝集性が比較的高い場合、薄膜の測定においては凝集による誤差を生じる可能性がある。本発明の π 共役系ホウ素化合物はストークスシフトが比較的小さいこと、さらに励起状態と基底状態の構造変化が小さいことを考慮し、本発明における最低励起一重項エネルギー準位 S_1 は、室温（25℃）における π 共役系ホウ素化合物の溶液状態の最大発光波長のピーク値を近似値として用いた。

ここで、使用する溶媒は、 π 共役系ホウ素化合物の凝集状態に影響を与えない、すなわち溶媒効果の影響が小さい溶媒、例えばシクロヘキサンやトルエン等の非極性溶媒等を用いることができる。

[0057] [最低励起三重項エネルギー準位 T_1]

本発明に係る π 共役系ホウ素化合物の最低励起三重項エネルギー準位（ T_1 ）については、溶液若しくは薄膜のフォトルミネッセンス（PL）特性により算出する。例えば、薄膜における算出方法としては、希薄状態の π 共役系ホウ素化合物の分散物を薄膜にした後に、ストリークカメラを用い、過渡PL特性を測定することで、蛍光成分とリン光成分の分離を行い、そのエネルギー差の絶対値を ΔE_{st} として最低励起一重項エネルギー準位から最低励起三重項エネルギー準位を求めることができる。

[0058] 測定・評価にあたって、絶対PL量子収率の測定については、絶対PL量子収率測定装置C9920-02（浜松ホトニクス社製）を用いた。発光寿命は、ストリークカメラC4334（浜松ホトニクス社製）を用いて、サンプルをレーザー光で励起させながら測定した。

[0059] [HOMO及びLUMOのエネルギー準位]

本発明に係る π 共役系ホウ素化合物のLUMOのエネルギー準位は、 -1.8 eV 以上であり、好ましくは $-1.7\sim -0.6\text{ eV}$ 、さらに好ましくは $-1.5\sim -1.1\text{ eV}$ である。LUMOのエネルギー準位が -1.8 eV

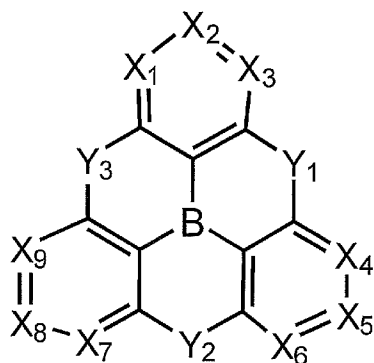
V以上であることは、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物に強力な電子吸引性基を有さない、つまりHOMOのエネルギー準位が過度に低くないことを示す。従来の強い電子吸引性基を有する π 共役系化合物では、LUMO準位が低下することに伴って、HOMO準位も低くなってしまふ。そのため、当該 π 共役系化合物を例えば発光材料とすると、当該発光材料のHOMO準位やLUMO準位が低いため、ホスト材料の選択が難しく、EL駆動中のキャリアバランスが崩れるという問題があった。これに対し、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物では、LUMO準位が比較的高いため、HOMO準位が過度に低くならず、当該 π 共役系ホウ素化合物上で励起子が生成しやすい、との効果が得られる。本発明に係る π 共役系ホウ素化合物のHOMOのエネルギー準位は -5.5 eV 以上であり、好ましくは $-5.3\sim-4.0\text{ eV}$ 、さらに好ましくは $-5.0\sim-4.5\text{ eV}$ である。HOMO及びLUMOのエネルギー準位は、汎関数にB3LYP、基底関数に6-31G(d)を用いた構造最適化計算により算出する。

[0060] [π 共役系ホウ素化合物の構造]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用する π 共役系ホウ素化合物は、下記一般式(1)で表される構造を有する π 共役系ホウ素化合物である。

[0061] [化10]

一般式(1)



[0062] 一般式(1)において、 $X_1\sim X_9$ は、それぞれ独立に、 $-\text{CW}$ または窒素

原子であるが、 $X_1 \sim X_9$ の内の少なくとも1つが-CWであることが好ましく、より好ましくは3～6、更に好ましくは $X_1 \sim X_9$ の全てが-CWである。-CWの数が多いと熱力学的安定性が向上するため好ましい。

[0063] -CWにおけるWは、水素原子または置換基を表す。Wで表される置換基としては、特に限定はないが、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい芳香族環基、置換されていてもよい芳香族複素環基などが挙げられる。

[0064] 置換基Wでありうる、「置換されていてもよいアルキル基」のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれの構造を有するアルキル基であってもよい。アルキル基の例には、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基が含まれる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-ヘキシルオクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルオクチル基が挙げられる。これらのアルキル基が有しうる置換基は、ハロゲン原子、後述の芳香族環、後述の芳香族複素環、後述のアミノ基などでありうる。

[0065] 置換基Wでありうる、「置換されていてもよいアルコキシ基」としては、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれの構造を有するアルコキシ基であってもよい。アルコキシ基の例には、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基が含まれる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブ

トキシ基、*n*－ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*－ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*－ヘプチルオキシ基、*n*－オクチルオキシ基、2－エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3，7－ジメチルオクチルオキシ基、*n*－ウンデシルオキシ基、*n*－ドデシルオキシ基、*n*－トリデシルオキシ基、*n*－テトラデシルオキシ基、2－*n*－ヘキシル－*n*－オクチルオキシ基、*n*－ペンタデシルオキシ基、*n*－ヘキサデシルオキシ基、*n*－ヘプタデシルオキシ基、*n*－オクタデシルオキシ基、*n*－ノナデシルオキシ基、*n*－イコシルオキシ基が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*－ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2－エチルヘキシルオキシ基、2－ヘキシルオクチルオキシ基が好ましい。これらのアルキル基が有しうる置換基は、ハロゲン原子、後述の芳香族環、後述の芳香族複素環、後述のアミノ基などでありうる。

[0066] 置換基Wでありうる、「置換されていてもよい芳香族環」の芳香族環の例には、ベンゼン環、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、クリセン環、ナフタセン環、ピレン環、ペンタレン環、アセアントリレン環、ヘプタレン環、トリフェニレン環、*a s*－インダセン環、クリセン環、*s*－インダセン環、プレイアデン環、フェナレン環、フルオランテン環、ペリレン環、アセフェナントリレン環、ビフェニル環、ターフェニル環、テトラフェニル環などが含まれる。これらの芳香族環が有しうる置換基は、ハロゲン原子、前述のアルキル基、前述のアルコキシ基、後述の芳香族複素環、後述のアミノ基などでありうる。

[0067] 置換基Wでありうる、「置換されていてもよい芳香族複素環」の芳香族複素環の例には、カルバゾール環、インドロインドール環、9，10－ジヒドロアクリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾフリルインドール環、ベンゾチエノインドール環、インドロカルバゾール環、ベンゾフリルカルバゾール環、ベンゾチエノカルバゾール環

、ベンゾチエノベンゾチオフエン環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ベンゾフリルベンゾフラン環、ジベンゾシロール環などが含まれる。芳香族複素環が有しうる置換基は、ハロゲン原子、前述のアルキル基、前述のアルコキシ基、前述の芳香族環、後述のアミノ基などでありうる。

これらのアルキル基が有しうる置換基は、ハロゲン原子、後述の芳香族環、後述の芳香族複素環、後述のアミノ基などでありうる。

[0068] 置換基Wでありうる、「置換されていてもよいアミノ基」の置換基としては、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、芳香族環または芳香族複素環などが挙げられる。アルキル基は、上記で具体的に示したものと同様でありうる。芳香族環または芳香族複素環としては、上記で具体的に示したものと同様でありうる。

[0069] ここで、本発明に用いられる π 共役系ホウ素化合物は、 $-CW$ のWとして、電子供与性基を含むことが好ましい。ホウ素化合物は電子付与性を有する、電子輸送性に優れた化合物である。そこに電子供与性の置換基を結合させることによって、広い π 共役面で電荷分離状態を安定化することが可能となり、遅延蛍光の放射を示すと推察される。

[0070] 前述の置換基Wとして例示した構造のうち、「電子供与性基」となりうるものは、カルバゾール環、インドロインドール環、9, 10-ジヒドロアクリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ジベンゾチオフエン環、ベンゾフリルインドール環、ベンゾチエノインドール環、インドロカルバゾール環、ベンゾフリルカルバゾール環、ベンゾチエノカルバゾール環、ベンゾチエノベンゾチオフエン環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾカルバゾール環、ベンゾフリルベンゾフラン環等の芳香族複素環；及び「電子供与性の基」で置換された前述の芳香族環でありうる。「電子供与性の基」の例には、前述のアルキル基やアルコキシ基、置換されていてもよいアミノ基等が含まれる。

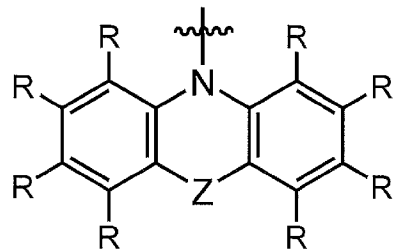
[0071] 電子供与性基としては、アリールアミンが好ましい。炭素原子と窒素原子

を結合させることで、両原子の電気陰性度の差異に基づき電荷分離が起こりやすくなるためである。このとき、アリールアミンは電子供与性基としてふるまいやすい。

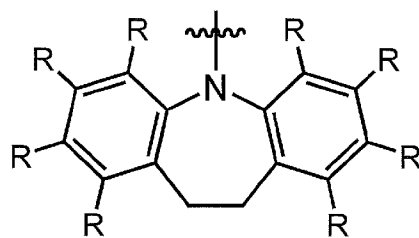
[0072] 更に本発明に用いられる π 共役系ホウ素化合物は、 $-CW$ の W として、下記一般式(2)～(7)のいずれかで表される電子供与性基を含んでいることが好ましい。

[化11]

一般式(2)

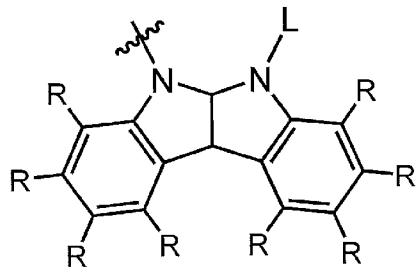


一般式(3)

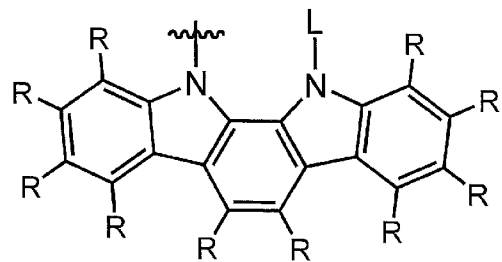


[0073] [化12]

一般式(4)

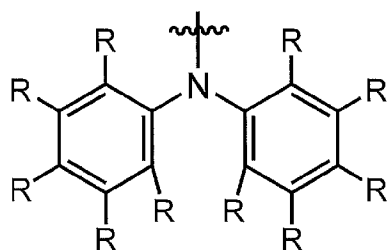


一般式(5)

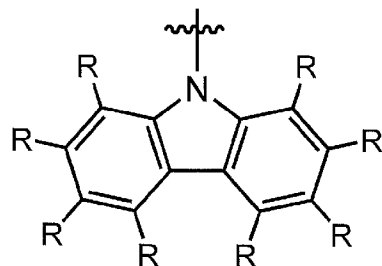


[0074] [化13]

一般式(6)



一般式(7)



[0075] 上記一般式(2)～(7)においては、

Zは、 $\text{C R}_1\text{R}_2$ 、 $\text{Si R}_3\text{R}_4$ 、酸素原子、硫黄原子または N R_5 を表し、

$\text{R}_1\sim\text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

Lは置換基を表す。

[0076] 一般式(2)～(7)において、 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 、R、およびLで表される置換基に特に限定はないが、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい芳香族環基、置換されていてもよい芳香族複素環基などが挙げられる。置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい芳香族環基、置換されていてもよい芳香族複素環基は、前述の置換基Wとして例示した、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい芳香族環基、置換されていてもよい芳香族複素環基と同義である。

[0077] 電子供与性基の数は、多い方が強いドナー性を有するために好ましいが、合成の難易度や溶解性の低下などの観点から、1～3個が好ましい。

[0078] 3個以上の電子供与性基を有する場合には、一般式(1)の $\text{X}_7\sim\text{X}_9$ が $-\text{CW}$ であり、かつWが電子供与性基であることが好ましい。 $\text{X}_7\sim\text{X}_9$ が $-\text{CW}$ であり、かつWが電子供与性基であると、3個の電子供与性基が連続して隣り合う位置で置換している構造となる。このような構造においては、2つの電子供与性基に挟まれた中央の電子供与性基(X_8 の $-\text{CW}$ の電子供与性基W)の回転運動が抑制され、化合物としての励起状態がより安定化されるため好ましい。同じ芳香環に結合する3個の電子供与性基は、同一であっても、異なってもよい。

[0079] 更に本発明に係る π 共役系ホウ素化合物としては、一般式(1)の $\text{X}_7\sim\text{X}_9$ が全て $-\text{CW}$ であり、Wが一般式(7)で表される電子供与性基であることが好ましい。一般式(7)で表されるカルバゾール構造は熱力学的安定性が

高いため、 π 共役系ホウ素化合物の熱安定性を高める上で好ましい。

[0080] 一般式(1)において、 $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、酸素原子もしくは硫黄原子を表す。 $Y_1 \sim Y_3$ が酸素原子もしくは硫黄原子であることによって、 π 共役系ホウ素化合物のアクセプター性を向上させることができる。さらに酸素原子は硫黄原子よりもアクセプター性が強いため、 $Y_1 \sim Y_3$ の内の少なくとも1つが酸素原子であることが好ましく、 $Y_1 \sim Y_3$ の全て酸素原子であることがより好ましい。

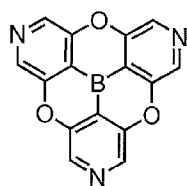
[0081] 本発明に用いる π 共役系ホウ素化合物としては、 $X_1 \sim X_9$ が全て-CWであり、かつ $Y_1 \sim Y_3$ が全て酸素原子である化合物が好ましい。このような化合物は、熱力学的安定性が高く、且つアクセプター性が強いため好ましい。

[0082] 本発明に用いる π 共役系ホウ素化合物は、1分子中に、一般式(1)で表される構造を1つだけ有してもよいし、2以上有してもよい。一般式(1)で表される構造が2以上含まれる場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

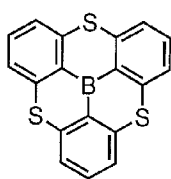
[0083] 以下に、本発明の π 共役系ホウ素化合物の好ましい具体例を挙げるが、これらの化合物はさらに置換基を有していてもよく、これらの構造異性体などであってもよく、本記述に限定されない。

[0084]

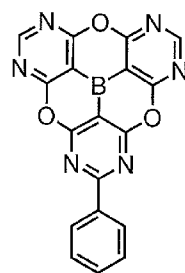
[化14]



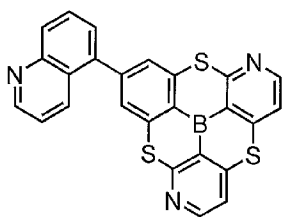
A - 1



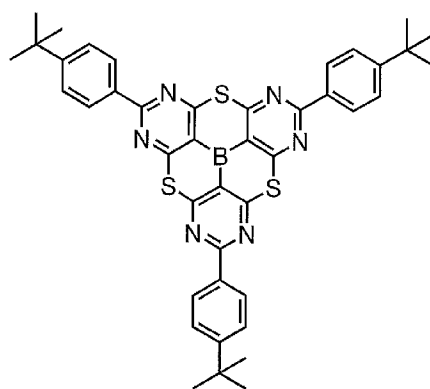
A - 2



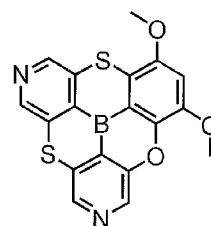
A - 3



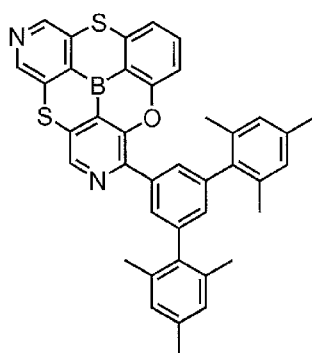
A - 4



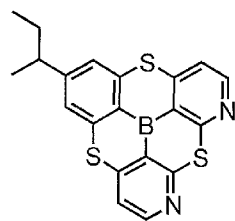
A - 5



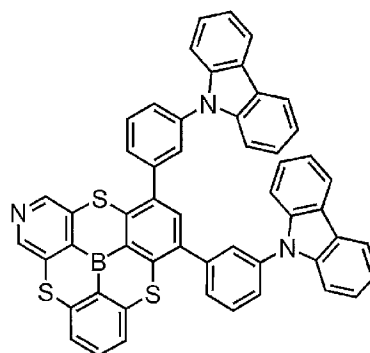
A - 6



A - 7



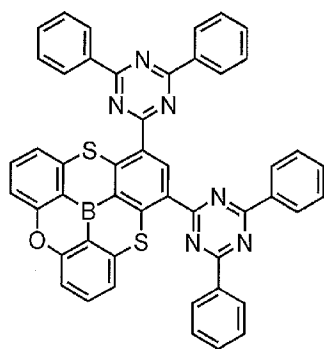
A - 8



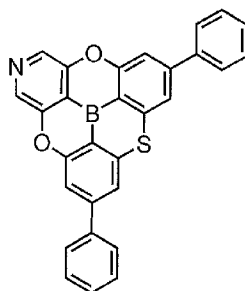
A - 9

[0085]

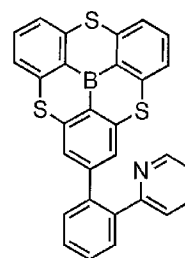
[化15]



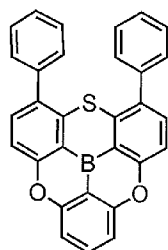
A-10



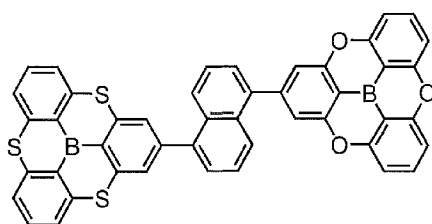
A-11



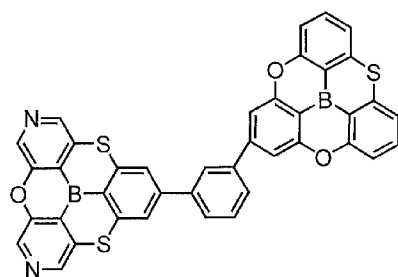
A-12



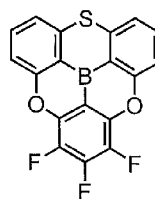
A-13



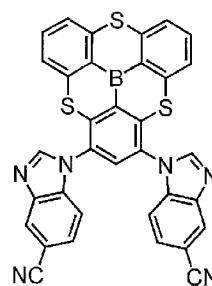
A-14



A-15



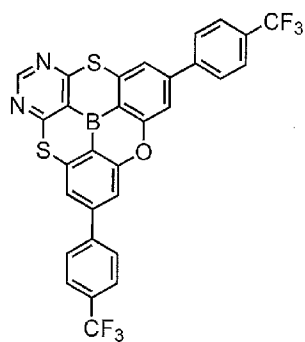
A-16



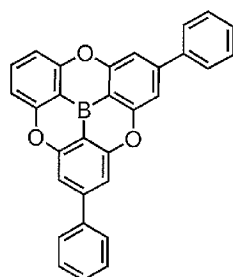
A-17

[0086]

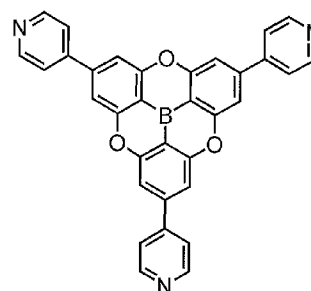
[化16]



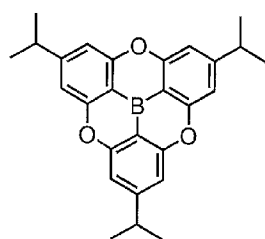
A - 1 8



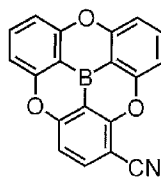
A - 1 9



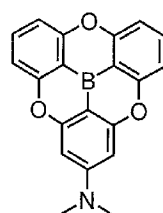
A - 2 0



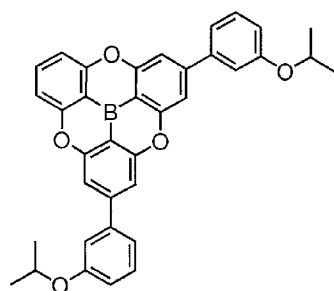
A - 2 1



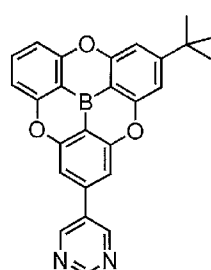
A - 2 2



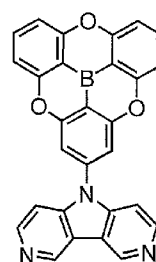
A - 2 3



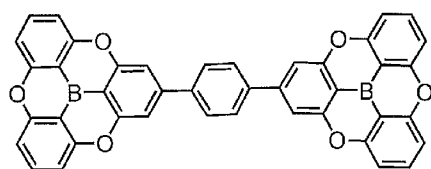
A - 2 4



A - 2 5



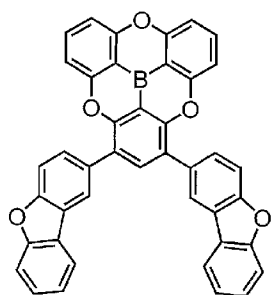
A - 2 6



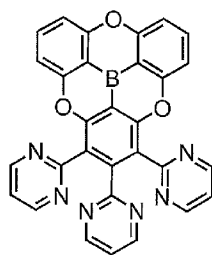
A - 2 7

[0087]

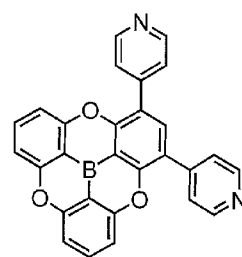
[化17]



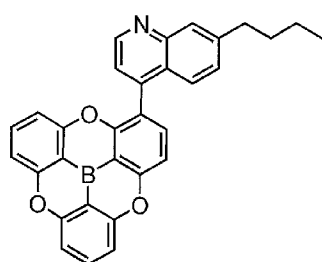
A-28



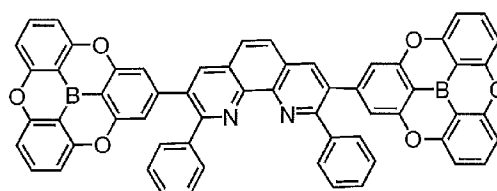
A-29



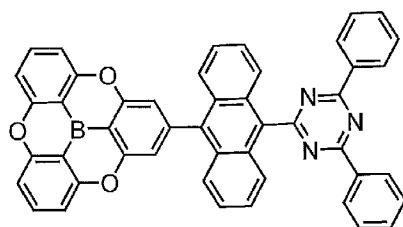
A-30



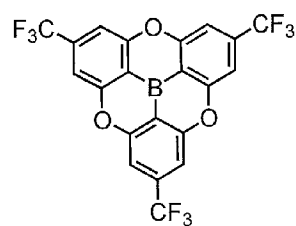
A-31



A-32



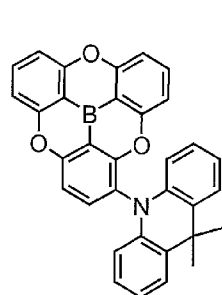
A-33



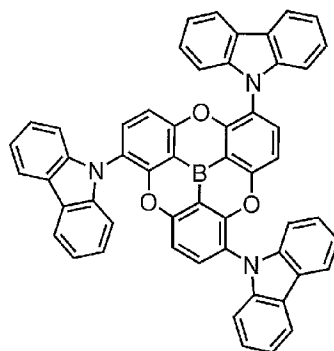
A-34

[0088]

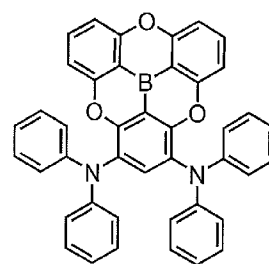
[化18]



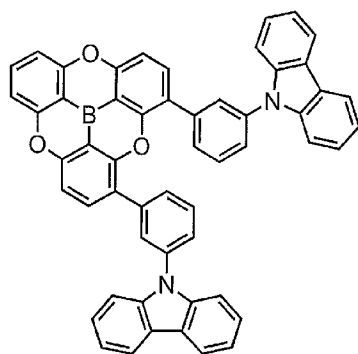
A-35



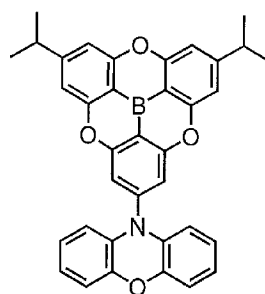
A-36



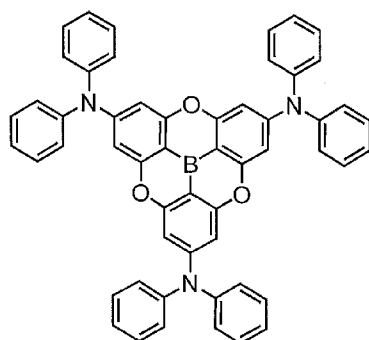
A-37



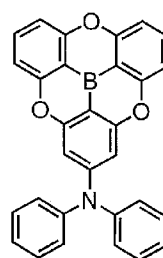
A-38



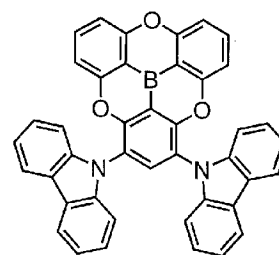
A-39



A-40



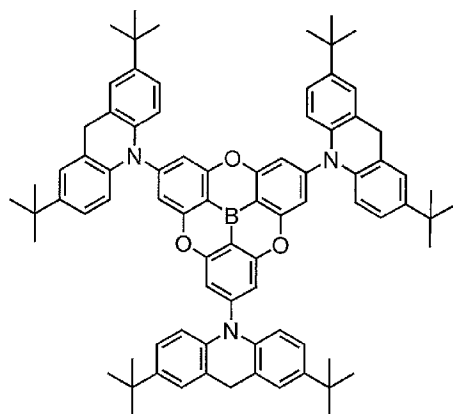
A-41



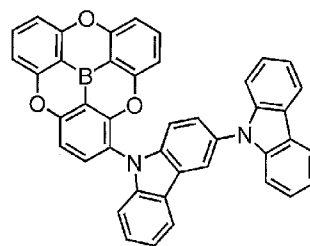
A-42

[0089]

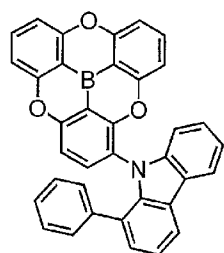
[化19]



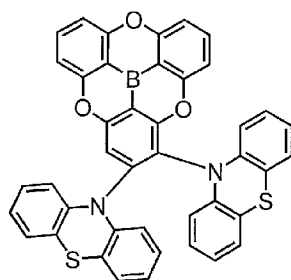
A-43



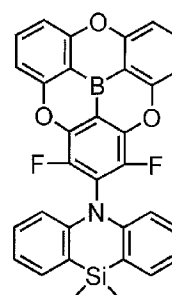
A-44



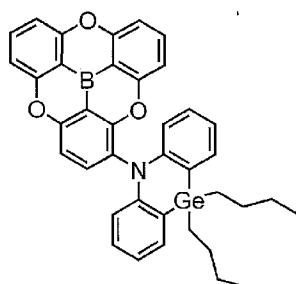
A-45



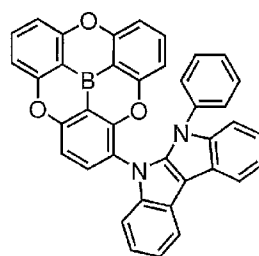
A-46



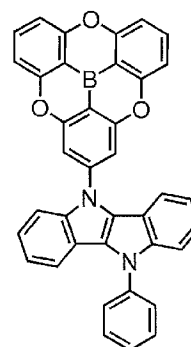
A-47



A-48



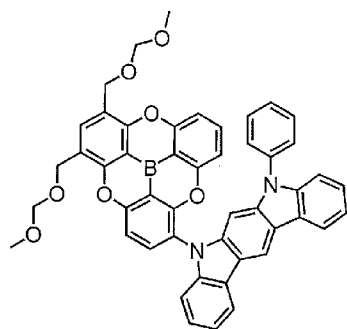
A-49



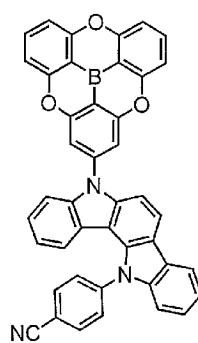
A-50

[0090]

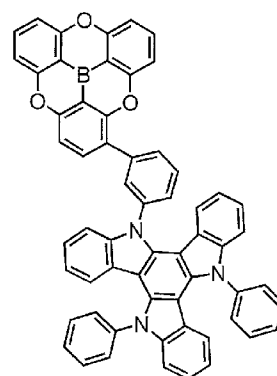
[化20]



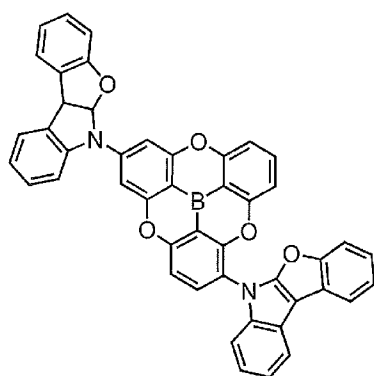
A-51



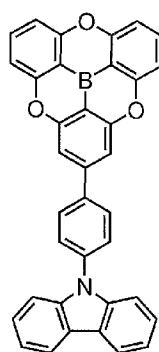
A-52



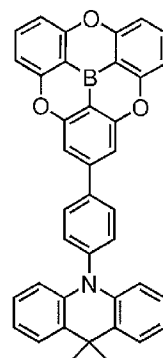
A-53



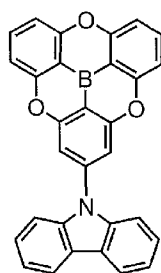
A-54



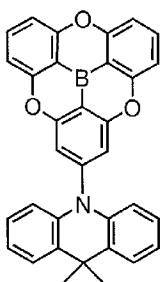
A-55



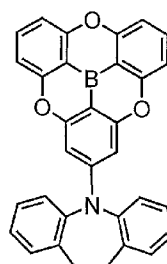
A-56



A-57



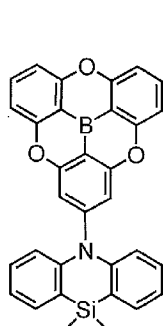
A-58



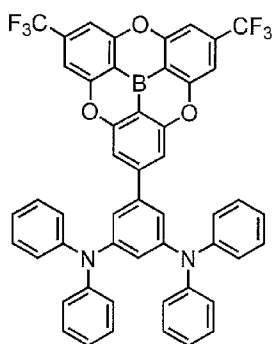
A-59

[0091]

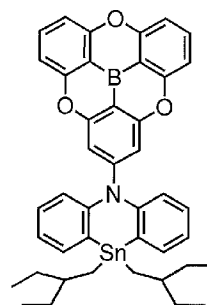
[化21]



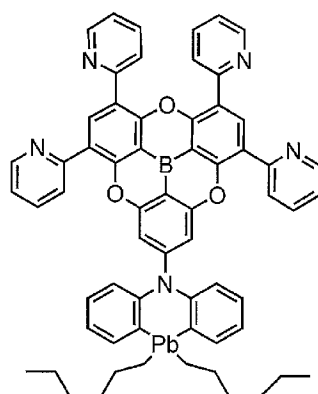
A-60



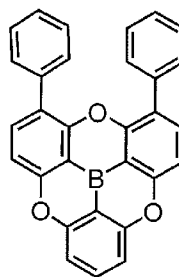
A-61



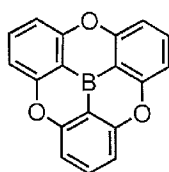
A-62



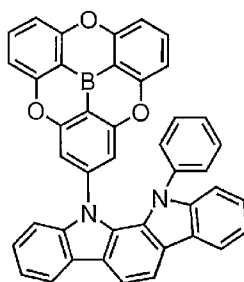
A-63



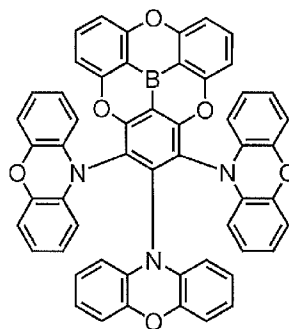
A-64



A-65



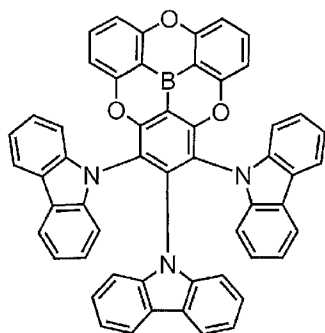
A-66



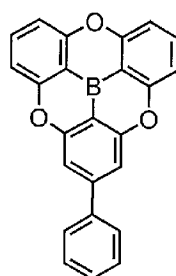
A-67

[0092]

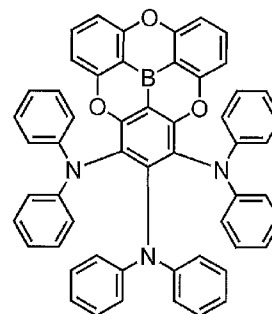
[化22]



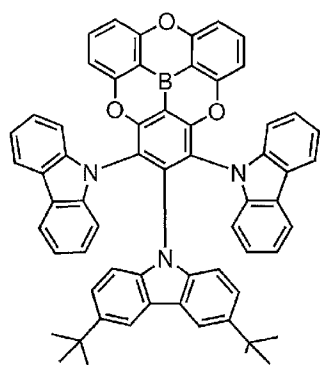
A-68



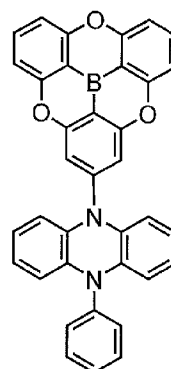
A-69



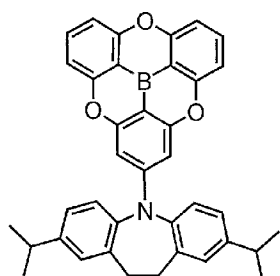
A-70



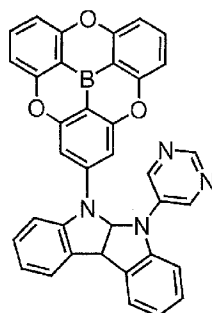
A-71



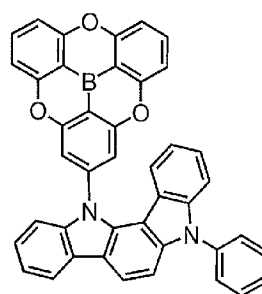
A-72



A-73



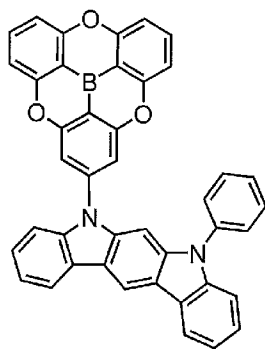
A-74



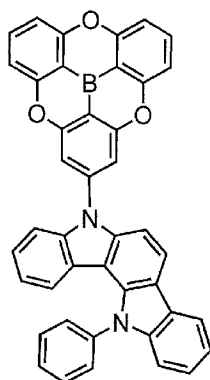
A-75

[0093]

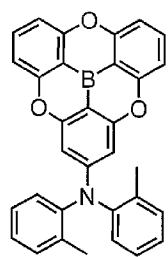
[化23]



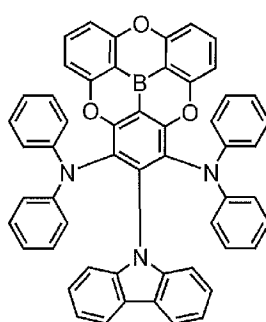
A-76



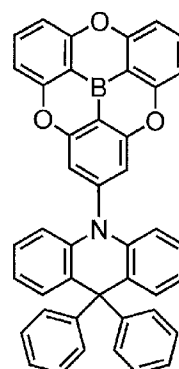
A-77



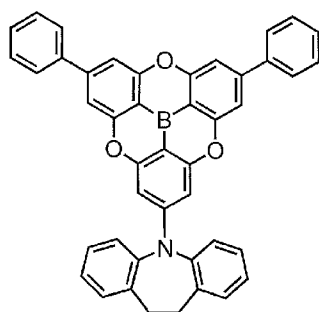
A-78



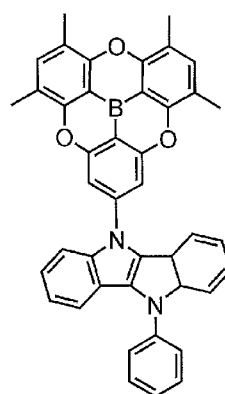
A-79



A-80



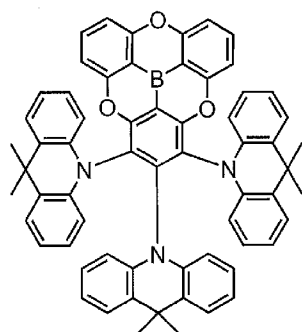
A-81



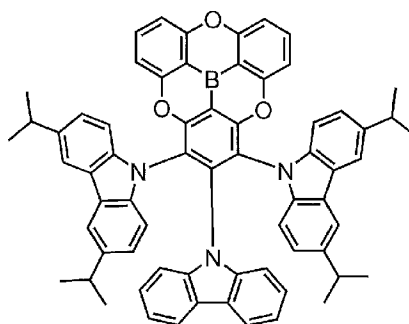
A-82

[0094]

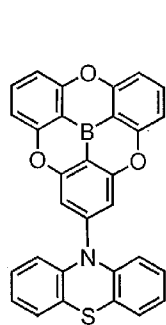
[化24]



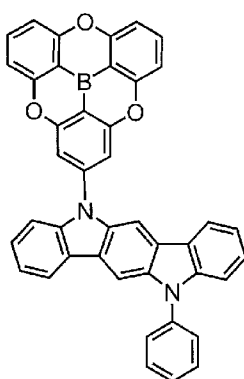
A-83



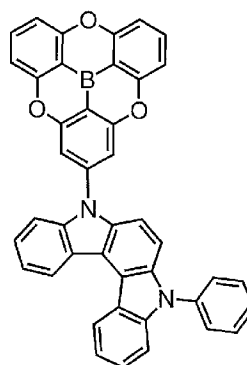
A-84



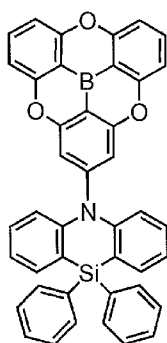
A-85



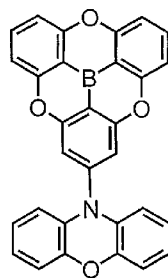
A-86



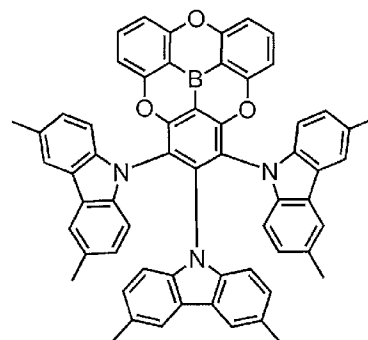
A-87



A-88



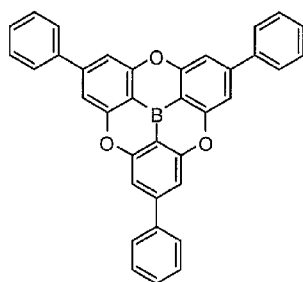
A-89



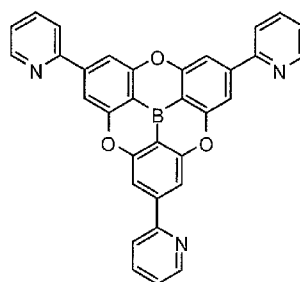
A-90

[0095]

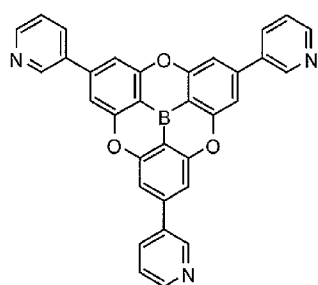
[化25]



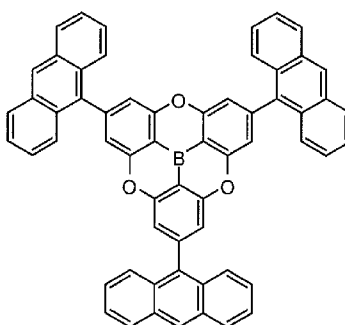
A - 9 1



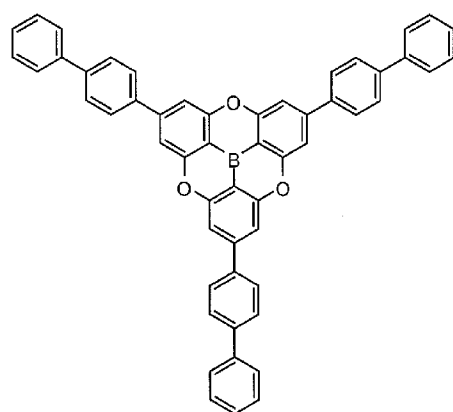
A - 9 2



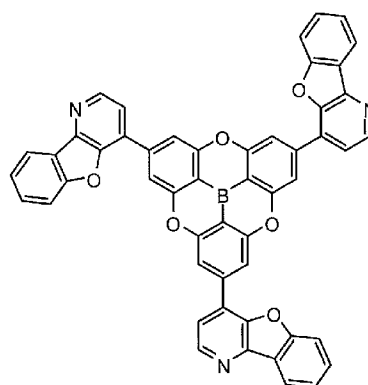
A - 9 3



A - 9 4



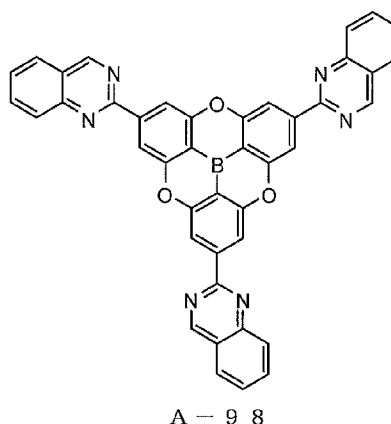
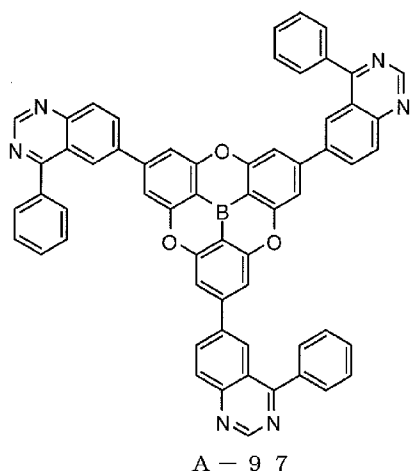
A - 9 5



A - 9 6

[0096]

[化26]



[0097] 本発明においては、 π 共役系化合物としてホウ素化合物を使用する。ホウ素化合物は元々ホウ素由来の特性である電子輸送性と高発光率に優れている。しかし、第13属元素であるホウ素は、空のp軌道を有する電子欠損性の元素であることから、求核種による攻撃を受けやすく、不安定である。ホウ素を炭素骨格に組み込み、その周りの三方を完全に環化することによって、ホウ素が分子から外れにくくなる。その結果、ホウ素の有する電子受容性を損なうことなく、高温下における熱安定性を高めることができる。このようなホウ素化合物は、電子輸送性と高発光率に優れている。

[0098] さらに、 π 共役系ホウ素化合物が電子供与性基を含むことで、広い π 共役面で電荷分離状態を安定化することが可能となり、遅延蛍光材料（TADF発光材料）のアクセプターユニットとして利用することができる。

[0099] 本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物は、有機EL素子において、前述の蛍光性化合物とすることができる。また、本発明の π 共役系ホウ素化合物は、有機EL素子のホスト化合物とすることもできる。この場合、発光層には、本発明の π 共役系ホウ素化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも1種を含有することが、高発光性の観点から好ましい。さらに、本発明の π 共役系ホウ素化合物は、有機EL素子において、前述のアシストドーパントとすることもでき、この場合、発光層には、本発明の π 共役系ホウ素化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち

少なくとも1種と、ホスト化合物とを含有することが、高発光性の観点から、好ましい。

[0100] また、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物は、前述の ΔE_{st} の絶対値が0.50 eV以下であり、TADF性を示しやすい。したがって、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物は、遅延蛍光体として、各種用途に使用することができる。

[0101] さらに、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物は、バイポーラー性を有し、様々なエネルギー準位に対応できることから、蛍光性化合物、発光ホスト、アシストドーパントとして使用できるのみならず、正孔輸送、電子輸送にも適した化合物として使用することができる。したがって、本発明の π 共役系ホウ素化合物は、有機EL素子の発光層における使用に限定されず、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、中間層などに用いることができる。

[0102] 本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物は、上記一般式(1)から明らかなように、ホウ素を炭素骨格に組み込み、ホウ素周りの三方を完全に環化した構造であり、このホウ素周りの環には単結合の酸素原子もしくは硫黄原子が含まれている、トリアリールボランである。従来のトリアリールボランは、ホウ素を取り囲むように大きな立体障害基がないと安定に存在できなかったが、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物においては、円盤状の形状と、3つの酸素原子もしくは硫黄原子、好ましくは酸素原子、からの電子注入とにより、全くの平面でありながら、非常に安定であり、空气中で加熱しても分解しない化合物となった。本発明においては、当該 π 共役系ホウ素化合物の全くの平面であり、且つ、電子欠乏性の空軌道を持つという特徴に基づく、トリアリールアミンに代表される3級アミンや、ピリジンに代表される含窒素芳香族複素環との相互作用に着目した。この相互作用を利用し、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物を正孔輸送材料と併用することによって、正孔移動を向上させることができる。また、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物を電子輸送材料と併用することによって、電子移動が向上することも見出

した。

[0103] 本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物を正孔輸送材料と併用することで正孔移動が向上する機構は、次のように考えられる。代表的な正孔輸送材料であるTPDをモデルにした、正孔移動機構の模式図を図9に示す。図9に示したように、通常、正孔輸送は、HOMOが存在するアミン部分を分子間ホッピングして移動する事で正孔が輸送される。これに本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物（以下、しばしば、「プラナーボラン」とも称する）を加えた系について考えてみると、正孔輸送材料のアミン部分とプラナーボランとが相互作用する。具体的には、（電界を与えない状態でも）アミン部分からプラナーボランへの電子移動が生じることによって、アミン部分を分子間ホッピングする単純な系に比べると、圧倒的な斥力が働き、正孔輸送性が向上する。

[0104] 次に、電子輸送向上機構について説明する。代表的な電子輸送材料であるODX-7をモデルにした、電子移動機構の模式図を図10に示す。図10に示したように、通常、電子輸送は、LUMOが存在する芳香族複素環（ODX-7では、オキサゾール部分）を分子間ホッピングして移動することで電子が輸送される。これにプラナーボランを加えた系について考えてみると、オキサゾール部分とプラナーボランが相互作用する。具体的には、（電界を与えない状態でも）オキサゾール部分からプラナーボランへの電子移動が生じることによって、オキサゾール部分を分子間ホッピングする単純な系に比べると、圧倒的な斥力が働き、電子輸送性が向上する。

[0105] また、プラナーボランは、アミン化合物や含窒素芳香族複素環と相互作用するのみならず、陰極に用いられる金属とも相互作用する。陰極に用いられるのは、仕事関数の小さい金属であるが（下記陰極の説明を参照）、特に、有機EL素子用陰極としては、アルミ、銀、マグネシウム銀合金がよく用いられている。これら金属とも、プラナーボランは相互作用するため、 π 共役系ホウ素化合物を含有する有機層が、陰極に隣接すると、陰極と隣接層との界面で、相互作用に起因する界面分極が生じる（図11を参照）。これによ

り、金属の仕事関数の低下を引き起こして、電子注入を加速することができる。

[0106] また、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物は、当該 π 共役系ホウ素化合物を含有する発光性薄膜として用いることもできる。

[0107] 1. 有機EL素子について

《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極の間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層の少なくとも1層が、前述の π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする。本発明の有機EL素子は、照明装置及び表示装置に好適に具備され得る。

本発明の有機EL素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- (1) 陽極／発光層／／陰極
- (2) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- (3) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- (4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の中で（7）の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

本発明に用いられる発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

[0108] 必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう）や電子注入層（陰極バッファ層ともいう）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層（陽極バッファ層ともいう）を設けてもよい。

本発明に用いられる電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

本発明に用いられる正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」ともいう。

[0109] (タンデム構造)

また、本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

陽極／第1発光ユニット／中間層／第2発光ユニット／中間層／第3発光ユニット／陰極

ここで、上記第1発光ユニット、第2発光ユニット及び第3発光ユニットは全て同じであっても、異なってもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なってもよい。

複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

[0110] 中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウムスズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 ZnO_2 、TiN、ZrN、HfN、 TiO_x 、 VO_x 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 LaB_6 、 RuO_2 、Al等の導電性無機化合物層や、Au／ Bi_2O_3 等の2層膜や、 SnO_2 ／Ag／ SnO_2 、ZnO／Ag／ZnO

、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrN}/\text{TiO}_2$ 等の多層膜、また C_{60} 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば、上記の代表的な素子構成で挙げた(1)～(7)の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0111] タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第6337492号、米国特許第7420203号、米国特許第7473923号、米国特許第6872472号、米国特許第6107734号、米国特許第6337492号、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号公報、特開2006-24791号公報、特開2006-49393号公報、特開2006-49394号公報、特開2006-49396号公報、特開2011-96679号公報、特開2005-340187号公報、特許第4711424号、特許第3496681号、特許第3884564号、特許第4213169号、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、特開2003-272860号公報、特開2003-045676号公報、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0112] 以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0113] 《発光層》

本発明に用いられる発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。本発明に用いられる発光層は、本発明で規定する要件を満たしていれば

、その構成に特に制限はない。

発光層の層厚の総和は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、 $2\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 500\text{ nm}$ の範囲に調整され、更に好ましくは $5 \sim 200\text{ nm}$ の範囲に調整される。

また、本発明に用いられる個々の発光層の層厚としては、 $2\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 200\text{ nm}$ の範囲に調整され、更に好ましくは $3 \sim 150\text{ nm}$ の範囲に調整される。

本発明に用いられる発光層に一層でもよいし、複数の層から構成されてもよい。本発明の π 共役系ホウ素化合物を発光層に用いる場合、単独で用いてもよいし、後述のホスト材料、蛍光発光性材料、りん光発光性材料などと混合して用いてもよい。発光層の少なくとも一層が、発光ドーパント（発光性化合物、発光性ドーパント、単にドーパントともいう。）を含有し、さらにホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）を含有することが好ましい。本発明の π 共役系ホウ素化合物は、発光層の少なくとも一層が、本発明の π 共役系ホウ素化合物と、ホスト化合物とを含有すると、発光効率が向上するため好ましい。発光層の少なくとも一層が、本発明の π 共役系ホウ素化合物と、蛍光発光性化合物及びりん光発光性化合物のうち少なくとも1種類とを含有すると、発光効率が向上するため好ましい。発光層の少なくとも一層が、本発明の π 共役系ホウ素化合物と、蛍光発光性化合物及びりん光発光性化合物のうち少なくとも1種類と、ホスト化合物とを含有すると、発光効率が向上するため好ましい。

[0114] (1. 1) 発光ドーパント

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光発光性化合物、蛍光ドーパントともいう。）と、りん光発光性ドーパント（りん光発光性化合物、りん光ドーパントともいう。）が好ましく用いられる。本発明においては、発光層が、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物を蛍光発光性化合物又は

アシストドーパントとして、0.1～50質量%の範囲内で含有し、特に、1～30質量%の範囲内で含有することが好ましい。

[0115] 本発明においては、発光層が発光性化合物を0.1～50質量%の範囲内で含有し、特に、1～30質量%の範囲内で含有することが好ましい。

発光層中の発光性化合物の濃度については、使用される特定の発光性化合物及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

また、本発明で用いられる発光性化合物は、複数種を併用してもよく、構造の異なる蛍光発光性化合物同士の組み合わせや、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物とを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

[0116] 最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位の差の絶対値 (ΔE_{st}) が、0.50 eV以下である本発明に係る π 共役系ホウ素化合物と、発光性化合物と、ホスト化合物を発光層に含有する場合、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物はアシストドーパントとして作用する。一方、発光層が、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物と発光性化合物を含有し、ホスト化合物を含有しない場合、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物はホスト化合物として作用する。発光層が、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物のみを含有する場合、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物はホスト化合物兼発光性化合物として作用する。

効果が発現する機構としては、いずれの場合も同様であり、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物上に生成した三重項励起子を逆項間交差 (RISC) で一重項励起子へと変換する点にある。

これにより、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物上に生成した理論上すべての励起子エネルギーを発光性化合物に蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) することができ、高発光効率の発現を可能にする。

したがって、発光層が、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物、発光性化合

物及びホスト化合物の3成分を含有する場合は、 π 共役系ホウ素化合物の S_1 と T_1 のエネルギー準位は、ホスト化合物の S_1 と T_1 のエネルギー準位よりも低く、発光性化合物の S_1 と T_1 のエネルギー準位よりも高い方が好ましい。

同様に、発光層が、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物と発光性化合物の2成分を含有する場合は、 π 共役系ホウ素化合物の S_1 と T_1 のエネルギー準位は、発光性化合物の S_1 と T_1 のエネルギー準位よりも高い方が好ましい。

[0117] 図1及び図2に、本発明の π 共役系ホウ素化合物がそれぞれアシストドーパント及びホスト化合物として作用する場合の模式図を示す。図1及び図2は一例であって、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物上に生成する三重項励起子の生成過程は電界励起のみに限定されず、発光層内又は周辺層界面からのエネルギー移動や電子移動等も含まれる。

さらに、図1及び図2では、発光材料として蛍光発光性化合物を用いて示しているが、これに限定されず、リン光発光性化合物を用いてもよいし、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物の両者を用いてもよい。

[0118] 本発明に係る π 共役系ホウ素化合物をアシストドーパントとして用いる場合、発光層は、 π 共役系ホウ素化合物に対し質量比で100%以上のホスト化合物を含有し、蛍光発光性化合物及び／又はリン光発光性化合物が π 共役系ホウ素化合物に対して質量比0.1～50%の範囲内で含有していることが好ましい。

[0119] 本発明に係る π 共役系ホウ素化合物をホスト化合物として用いる場合、発光層は、蛍光発光性化合物及び／又はリン光発光性化合物を π 共役系ホウ素化合物に対して質量比0.1～50%の範囲内で含有することが好ましい。

[0120] 本発明に係る π 共役系ホウ素化合物をアシストドーパント又はホスト化合物として用いる場合、本発明に係る π 共役系ホウ素化合物の発光スペクトルと発光性化合物の吸収スペクトルが重なることが好ましい。

[0121] 本発明の有機EL素子や本発明に用いられる化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図3.16において、分光放射輝度計CS-1000（コニカ

ミノルタ（株）製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

本発明の有機EL素子における白色とは、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

[0122] (1. 2) 蛍光発光性ドーパント

蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント）は、本発明の π 共役系ホウ素化合物を用いてもよいし、有機EL素子の発光層に使用される公知の蛍光ドーパントや遅延蛍光ドーパントの中から適宜選択して用いてもよい。

[0123] 本発明に使用できる公知の蛍光ドーパントの具体例としては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。また、近年では遅延蛍光を利用した発光ドーパントも開発されており、これらを用いてもよい。遅延蛍光を利用した発光ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号公報、特開2010-93181号公報、特許5366106号公報等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0124] (1. 3) リン光発光性ドーパント

本発明に用いられるリン光発光性ドーパントについて説明する。

本発明に用いられるリン光発光性ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光11の398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

[0125] リン光ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許出願公開第2006/835469号明細書、米国特許出願公開第2006/0202194号明細書、米国特許出願公開第2007/0087321号明細書、米国特許出願公開第2005/0244673号明細書、Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42,

1 2 4 8 (2 0 0 3) 、 国 際 公 開 第 2 0 0 9 / 0 5 0 2 9 0 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 2 / 0 1 5 6 4 5 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 9 / 0 0 0 6 7 3 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 2 / 0 0 3 4 6 5 6 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 7 3 3 2 2 3 2 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 9 / 0 1 0 8 7 3 7 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 9 / 0 0 3 9 7 7 6 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 6 9 2 1 9 1 5 号、 米 国 特 許 第 6 6 8 7 2 6 6 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 7 / 0 1 9 0 3 5 9 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 0 0 0 8 6 7 0 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 9 / 0 1 6 5 8 4 6 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 8 / 0 0 1 5 3 5 5 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 7 2 5 0 2 2 6 号、 米 国 特 許 第 7 3 9 6 5 9 8 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 0 2 6 3 6 3 5 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 3 / 0 1 3 8 6 5 7 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 3 / 0 1 5 2 8 0 2 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 7 0 9 0 9 2 8 号、 *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1 (2008)、 *Chem. Mater.* 18, 5119 (2006)、 *Inorg. Chem.* 46, 4308 (2007)、 *Organometallics* 23, 3745 (2004)、 *Appl. Phys. Lett.* 74, 1361 (1999)、 国 際 公 開 第 2 0 0 2 / 0 0 2 7 1 4 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 6 / 0 0 9 0 2 4 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 6 / 0 5 6 4 1 8 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 1 2 3 8 7 3 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 1 2 3 8 7 3 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 7 / 0 0 4 3 8 0 号、 国 際 公 開 第 2 0 0 6 / 0 8 2 7 4 2 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 0 2 5 1 9 2 3 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 5 / 0 2 6 0 4 4 1 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 7 3 9 3 5 9 9 号、 米 国 特 許 第 7 5 3 4 5 0 5 号、 米 国 特 許 第 7 4 4 5 8 5 5 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 7 / 0 1 9 0 3 5 9 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 8 / 0 2 9 7 0 3 3 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 7 3 3 8 7 2 2 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 2 / 0 1 3 4 9 8 4 号 明 細 書、 米 国 特 許 第 7 2 7 9 7 0 4 号、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 0 9 8 1 2 0 号 明 細 書、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 1 0 3 8 7 4 号 明 細 書、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 0

76380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、米国特許出願公開第2012/228583号明細書、米国特許出願公開第2012/212126号明細書、特開2012-069737号公報、特開2012-195554号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0126] (2) ホスト化合物

本発明に用いられるホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

ホスト化合物は、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用してもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機エレクトロルミネッセンス素子を高効率化することができる。

以下に、本発明において好ましく用いられるホスト化合物について述べる。

[0127] ホスト化合物としては、上述のように本発明の π 共役系ホウ素化合物を用いてもよいが、特に制限はない。逆エネルギー移動の観点から、ドーパント

の励起一重項エネルギーより大きな励起エネルギーをもつものが好ましく、さらにドーパントの励起三重項エネルギーより大きな励起三重項エネルギーをもつものがより好ましい。

ホスト化合物は、発光層内においてキャリアの輸送及び励起子の生成を担う。そのため、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態、及び励起状態の全ての活性種の状態において安定に存在でき、分解や付加反応などの化学変化を起こさないこと、さらに、層中において通電経時でホスト分子がオングストロームレベルで移動しないことが好ましい。

[0128] また、特に併用する発光ドーパントがTADF発光を示す場合には、TADF化合物の三重項励起状態の存在時間が長いことから、ホスト化合物自体の T_1 エネルギー準位が高いこと、さらにホスト化合物同士が会合した状態で低 T_1 状態を作らないこと、TADF化合物とホスト化合物とがエキサイプレックスを形成しないこと、ホスト化合物が電界によりエレクトロマーを形成しないことなど、ホスト化合物が低 T_1 化しないような分子構造の適切な設計が必要となる。

このような要件を満たすためには、ホスト化合物自体が電子のホッピング移動性が高いこと、かつ、正孔のホッピング移動が高いこと、三重項励起状態となったときの構造変化が小さいことが必要である。このような要件を満たすホスト化合物の代表格としてカルバゾール骨格、アザカルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフエン骨格又はアザジベンゾフラン骨格などの、高 T_1 エネルギー準位を有するものが好ましく挙げられる。

[0129] また、ホスト化合物は、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機エレクトロルミネッセンス素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度(T_g)を有することが好ましい。好ましくは T_g が90℃以上であり、より好ましくは120℃以上である。

ここで、ガラス転移点(T_g)とは、DSC(Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量法)を用いて

、J I S K 7 1 2 1 - 2 0 1 2 に準拠した方法により求められる値である。

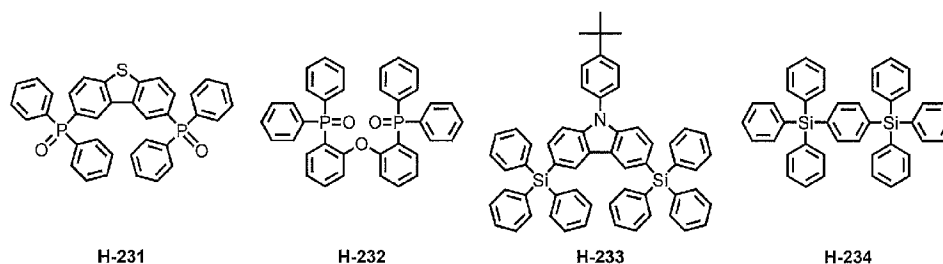
[0130] また、本発明に用いられるホスト化合物としては、上述のように本発明に係る π 共役系ホウ素化合物を用いることも好適である。本発明に係る π 共役系ホウ素化合物は、高い T_1 を有しており、発光波長の短い（すなわち T_1 及び S_1 のエネルギー準位が高い）発光材料に対しても好適に用いることができるためである。

[0131] 本発明の有機E L素子に公知のホスト化合物を用いる場合、その具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第2003/0175553号、米国特許公開第2006/0280965号、米国特許公開第2005/0112407号、米国特許公開第2009/0017330号、米国特許公開第2009/0030202号、米国特許公開第2005/0238919号、国際公開第2001

／039234号、国際公開第2009／021126号、国際公開第2008／056746号、国際公開第2004／093207号、国際公開第2005／089025号、国際公開第2007／063796号、国際公開第2007／063754号、国際公開第2004／107822号、国際公開第2005／030900号、国際公開第2006／114966号、国際公開第2009／086028号、国際公開第2009／003898号、国際公開第2012／023947号、特開2008－074939号、特開2007－254297号、EP2034538号、国際公開第2011／055933号、国際公開第2012／035853号等である。

以下に、本発明に用いられるホスト化合物として、具体的な化合物例には、特開2015－38941号公報の明細書段落[0255]～[0293]に記載のH-1～H230で示される化合物や以下の化学式H-231またはH-234で表される化合物が含まれるが、ホスト化合物は、これらに限定されるものではない。

[0132] [化27]



[0133] 《電子輸送層》

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、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。

本発明に係る電子輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は2 nm～5 μmの範囲であり、より好ましくは2～500 nmであり、さらに好ましくは5～200 nmである。

また、有機EL素子においては発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極

によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総層厚を数 nm～数 μ m の間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

一方で、電子輸送層の層厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に層厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

[0134] 例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン誘導体等）等が挙げられる。

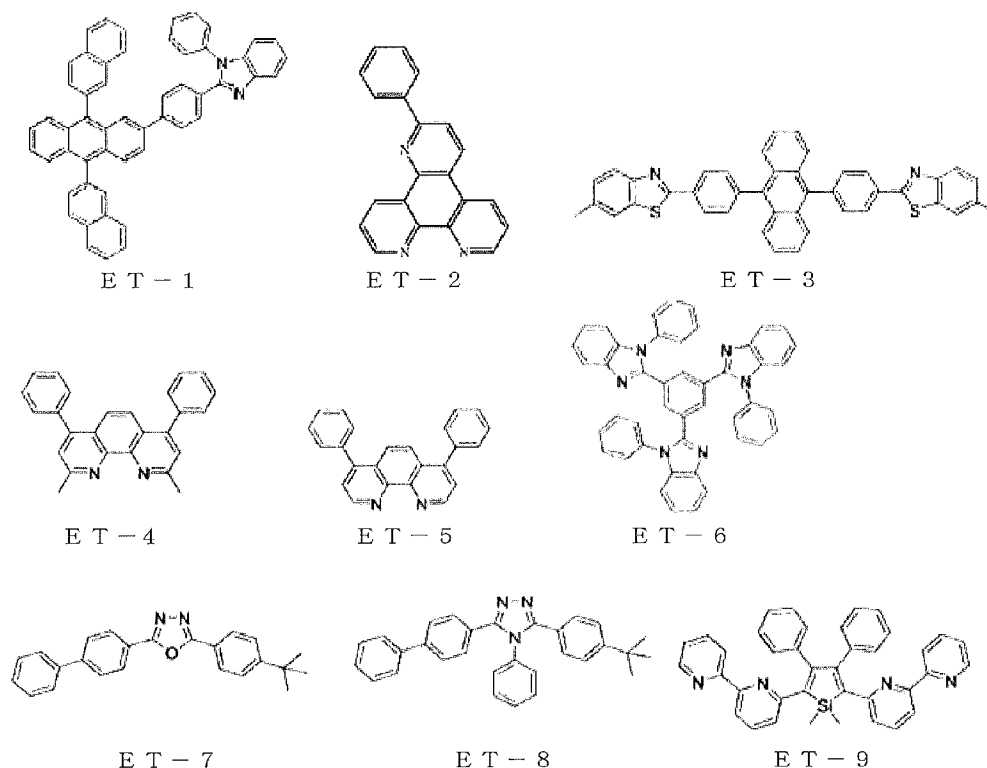
[0135] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に n 型-Si、 n 型-SiC 等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

また、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。

[0136] 尚、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物と併用する上で好ましい電子輸送材料としては、下記式で表される化合物を例示することができる。

[化28]



[0137] 本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、 n 性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等の n 型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例

えば、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等の文献に記載されたものが挙げられる。

[0138] 本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

米国特許第6528187号、米国特許第7230107号、米国特許出願公開第2005/0025993号明細書、米国特許出願公開第2004/0036077号明細書、米国特許出願公開第2009/0115316号明細書、米国特許出願公開第2009/0101870号明細書、米国特許出願公開第2009/0179554号明細書、国際公開第2003/060956号、国際公開第2008/132085号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号、米国特許出願公開第2009/030202号明細書、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、EP2311826号、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-124114号公報、特開2008-277810号公報、特開2006-156445号公報、特開2005-340122号公報、特開2003-45662号

公報、特開 2003-31367 号公報、特開 2003-282270 号公報、国際公開第 2012/115034 号等である。

[0139] 本発明におけるより好ましい公知の電子輸送材料としては、少なくとも一つの窒素原子を含む芳香族複素環化合物や、リン原子を含む化合物が挙げられ、例えばピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、アザジベンゾフラン誘導体、アザジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、アリーールホスフィンオキサイド誘導体などが挙げられる。

電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用してもよい。

[0140] 《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層であり、好ましくは電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が小さい材料からなり、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。

また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

本発明の有機 EL 素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

本発明に係る正孔阻止層の層厚としては、好ましくは 3～100 nm の範囲であり、更に好ましくは 5～30 nm の範囲である。

正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0141] 《電子注入層》

本発明に係る電子注入層（「陰極バッファ層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティ

一・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されている。

本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記のごとく陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその層厚は0.1～5 nmの範囲が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な層（膜）であってもよい。

[0142] 電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、8-ヒドロキシキノリネートリチウム(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

[0143] 《正孔輸送層》

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

本発明に係る正孔輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲であり、より好ましくは2～500 nmであり、さらに好ましくは5～200 nmである。

正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導

体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えばPEDOT/PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

[0144] トリアリールアミン誘導体としては、 α -NPD（4，4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル）に代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

さらに不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0145] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(ppy)₃に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ア

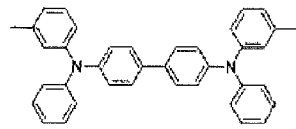
ザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0146] 本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

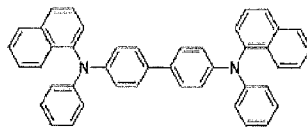
例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chem. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許出願公開第2003/0162053号明細書、米国特許出願公開第2002/0158242号明細書、米国特許出願公開第2006/0240279号明細書、米国特許出願公開第2008/0220265号明細書、米国特許第5061569号、国際公開第2007/002683号、国際公開第2009/018009号、EP650955号、米国特許出願公開第2008/0124572号明細書、米国特許出願公開第2007/0278938号明細書、米国特許出願公開第2008/0106190号明細書、米国特許出願公開第2008/0018221号明細書、国際公開第2012/115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号公報、米国特許出願番号13/585981号等である。

[0147] 尚、本発明に係わる π 共役系ホウ素化合物と併用する上で好ましい正孔輸送材料としては、下記式で表される化合物を例示することができる。

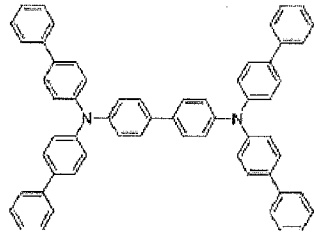
[化29]



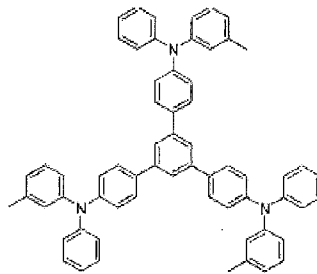
HT-1



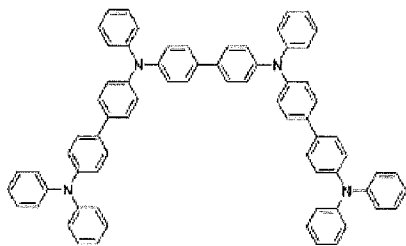
HT-2



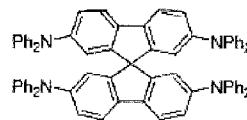
HT-3



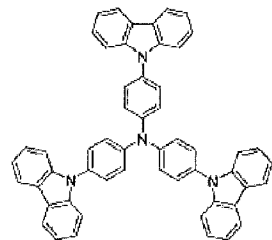
HT-4



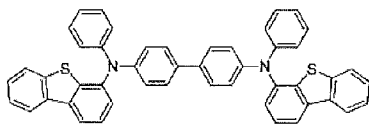
HT-5



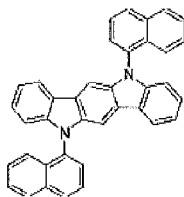
HT-6



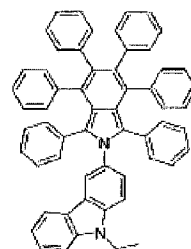
HT-7



HT-8



HT-9



HT-10

[0148] 正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用してもよい。

[0149] 《電子阻止層》

電子阻止層とは、広い意味では正孔輸送層の機能を有する層であり、好ましく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の再結合確率を向上させることができる。

また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止

層として用いることができる。

本発明の有機EL素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

本発明に係る電子阻止層の層厚としては、好ましくは3～100nmの範囲内であり、更に好ましくは5～30nmの範囲内である。

電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物も電子阻止層に好ましく用いられる。

[0150] 《正孔注入層》

本発明に係る正孔注入層（「陽極バッファ層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されている。

本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、上記のごとく陽極と発光層又は陽極と正孔輸送層との間に存在させてもよい。

正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を

併用してもよい。

[0151] 《添加物》

前述した本発明における有機層は、更に他の添加物が含まれていてもよい。

添加物としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、P d、C a、N a等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

添加物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1 0 0 0 p p m以下であることが好ましく、より好ましくは5 0 0 p p m以下であり、さらに好ましくは5 0 p p m以下である。

ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

[0152] 《有機層の形成方法》

本発明に係る有機層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、中間層等）の形成方法について説明する。

本発明に係る有機層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0153] 本発明に用いられる有機EL材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類

、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMO等の有機溶媒を用いることができる。

また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

更に層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim300^{\circ}\text{C}$ 、層（膜）厚 $0.1\text{nm}\sim5\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim200\text{nm}$ の範囲内で適宜選ぶことが望ましい。

本発明に係る有機層の形成は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0154] 《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（ 4eV 以上、好ましくは 4.5eV 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、インジウムスズ酸化物（ITO）、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ）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ー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余り必要としない場合は（ $100\mu\text{m}$ 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。

陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 μ m、好ましくは10～200nmの範囲内で選ばれる。

[0155] 《陰極》

陰極としては、仕事関数の小さい（4eV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、アルミニウム、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。

[0156] 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で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10nm～5 μ m、好ましくは50～200nm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。

また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げる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。

[0157] [支持基板]

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基板（以下、基板、基材等ともいう。）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0158] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン（商品名、JSR社製）あるいはアペル（商品名、三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0159] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の高バリア性フィルムであること

が好ましい。

[0160] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0161] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

本発明の有機EL素子の発光の室温（25℃）における外部取り出し量子効率、1%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

ここで、外部取り出し量子効率（%）＝有機EL素子外部に発光した光子数／有機EL素子に流した電子数×100である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を、蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

[0162] [封止]

本発明の有機EL素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されていればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる１種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

- [0163] 本発明においては、有機ＥＬ素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムはＪＩＳ Ｋ ７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下、ＪＩＳ Ｋ ７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\%$ ）が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のものであることが好ましい。

封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

- [0164] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、２－シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

なお、有機ＥＬ素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から 80°C までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を

分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

- [0165] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

- [0166] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0167] [保護膜、保護板]

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0168] [光取り出し向上技術]

有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0169] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）などが挙げられる。

[0170] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

[0171] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚さで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が上がる。

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度の範囲内であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。またさらに1.35以下であることが好ましい。

また、低屈折率媒質の厚さは、媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚さが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0172] 全反射を起こす界面又は、いずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が1次の回折や、2次の回折といった、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間若しくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0173] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい

。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間、若しくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0174] [集光シート]

本発明の有機EL素子は、支持基板（基板）の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設ける加工や、いわゆる集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

集光シートとしては、例えば液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）などを用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角 90 度、ピッチ $50 \mu\text{m}$ の△状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

また、有機EL素子からの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)などを用いることができる。

[0175] 2. 有機EL素子の用途

本発明の有機EL素子は、電子機器、例えば、表示装置、ディスプレイ、各種発光装置として用いることができる。

発光装置として、例えば、照明装置(家庭用照明、車内照明)、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

[0176] <表示装置>

本発明の有機EL素子を具備する表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは多色表示装置について説明する。

[0177] 多色表示装置の場合は発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法又は印刷法等で膜を形成できる。

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、スピンコート法及び印刷法である。

[0178] 表示装置に具備される有機EL素子の構成は、必要に応じて上記の有機EL素子の構成例の中から選択される。

[0179] また、有機EL素子の製造方法は、上記の本発明の有機EL素子の製造の一態様に示したとおりである。

[0180] このようにして得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧 2 ～ 4 0 V 程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0181] 多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ又は各種発光光源として用いることができる。表示デバイス又はディスプレイにおいて、青、赤及び緑発光の 3 種の有機 EL 素子を用いることによりフルカラーの表示が可能となる。

[0182] 表示デバイス又はディスプレイとしては、テレビ、パソコン、モバイル機器、AV 機器、文字放送表示及び自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。

[0183] 発光装置としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0184] 以下、本発明の有機 EL 素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

図 3 は有機 EL 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機 EL 素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

[0185] ディスプレイ 1 は複数の画素を有する表示部 A、画像情報に基づいて表示部 A の画像走査を行う制御部 B、表示部 A と制御部 B とを電氣的に接続する配線部 C 等を有する。

制御部 B は表示部 A と配線部 C を介して電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、

走査信号により走査線ごとの画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部 A に表示する。

[0186] 図 4 はアクティブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

表示部 A は基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部 C と複数の画素 3 等とを有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。

図 4 においては、画素 3 の発光した光が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

[0187] 配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示していない）。

画素 3 は走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0188] 次に、画素の発光プロセスを説明する。図 5 は画素の回路を示した概略図である。

画素は、有機 EL 素子 10、スイッチングトランジスタ 11、駆動トランジスタ 12、コンデンサー 13 等を備えている。複数の画素に有機 EL 素子 10 として、赤色、緑色及び青色発光の有機 EL 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

[0189] 図 5 において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 11 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスタ 11 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサー 13 と駆動トランジスタ 12 のゲートに伝達される。

[0190] 画像データ信号の伝達により、コンデンサー 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 12 の駆動がオンする。駆

動トランジスタ 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 10 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

[0191] 制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサ 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 12 が駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

すなわち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

[0192] ここで、有機 EL 素子 10 の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサ 13 の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 EL 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

[0193] 図 6 は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図 6 において、複数の走査線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

順次走査により走査線 5 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線

5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

本発明の有機EL素子を用いることにより、発光効率が向上した表示装置が得られた。

[0194] <照明装置>

本発明の有機EL素子は、照明装置に用いることもできる。

本発明の有機EL素子は、共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

また、本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。

動画再生用の表示装置として使用する場合は、パッシブマトリクス方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。又は、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0195] また、本発明に用いられる π 共役系ホウ素化合物は、実質的に白色の発光を生じる有機EL素子を具備する照明装置に適用できる。例えば、複数の発光材料を用いる場合、複数の発光色を同時に発光させて、混色することで白色発光を得ることができる。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色及び青色の3原色の三つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した二つの発光極大波長を含有したものでもよい。

[0196] また、本発明の有機EL素子の形成方法は、発光層、正孔輸送層あるいは

電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよい。他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法及び印刷法等で、例えば、電極膜を形成でき、生産性も向上する。

この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機ＥＬ装置と異なり、素子自体が白色発光である。

[0197] [本発明の照明装置の一態様]

本発明の有機ＥＬ素子を具備した、本発明の照明装置の一態様について説明する。

本発明の有機ＥＬ素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ３００μmのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止し、図７及び図８に示すような照明装置を形成することができる。

図７は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機ＥＬ素子（照明装置内の有機ＥＬ素子１０１）はガラスカバー１０２で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、照明装置内の有機ＥＬ素子１０１を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度９９．９９９％以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った）。

図８は、照明装置の断面図を示し、１０５は陰極、１０６は有機層、１０７は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー１０２内には窒素ガス１０８が充填され、捕水剤１０９が設けられている。

本発明の有機ＥＬ素子を用いることにより、発光効率が向上した照明装置が得られる。

[0198] ＜発光性薄膜＞

本発明に係る発光性薄膜は、上述の本発明に係るπ共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とし、前記有機層の形成方法と同様に作製することがで

きる。

本発明の発光性薄膜及は、前記有機層の形成方法と同様に作製することができる。

[0199] 本発明の発光性薄膜の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0200] 本発明に用いられる発光材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

[0201] また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

更に層毎に異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度を50～450℃の範囲内、真空度を 10^{-6} ～ 10^{-2} Paの範囲内、蒸着速度0.01～50nm/秒の範囲内、基板温度－50～300℃の範囲内、層厚0.1nm～5μmの範囲内、好ましくは5～200nmの範囲内で適宜選ぶことが望ましい。

また、成膜にスピコート法を採用する場合、スピコーターを100～1000rpmの範囲内、10～120秒の範囲内で、乾燥不活性ガス雰囲気

気下で行うことが好ましい。

実施例

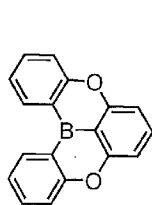
[0202] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0203] [実施例 1]

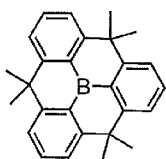
1. 有機 EL 素子の作製

以下の化合物を電子輸送層材料として使用し、有機 EL 素子を作製した。

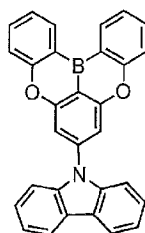
[0204] [化30]



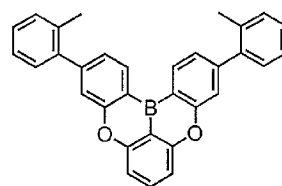
比較化合物 1



比較化合物 3

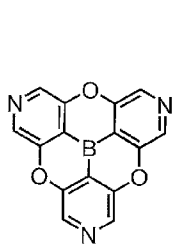


比較化合物 8

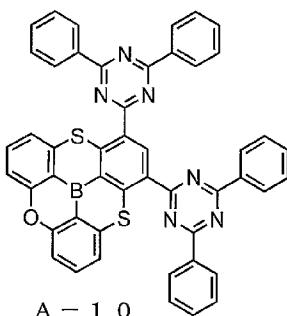


比較化合物 11

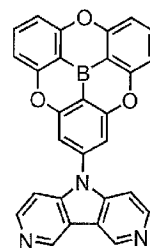
[0205] [化31]



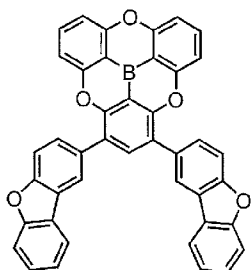
A - 1



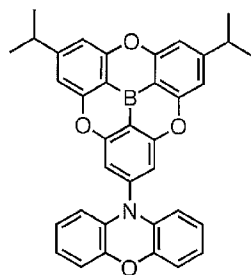
A - 10



A - 26



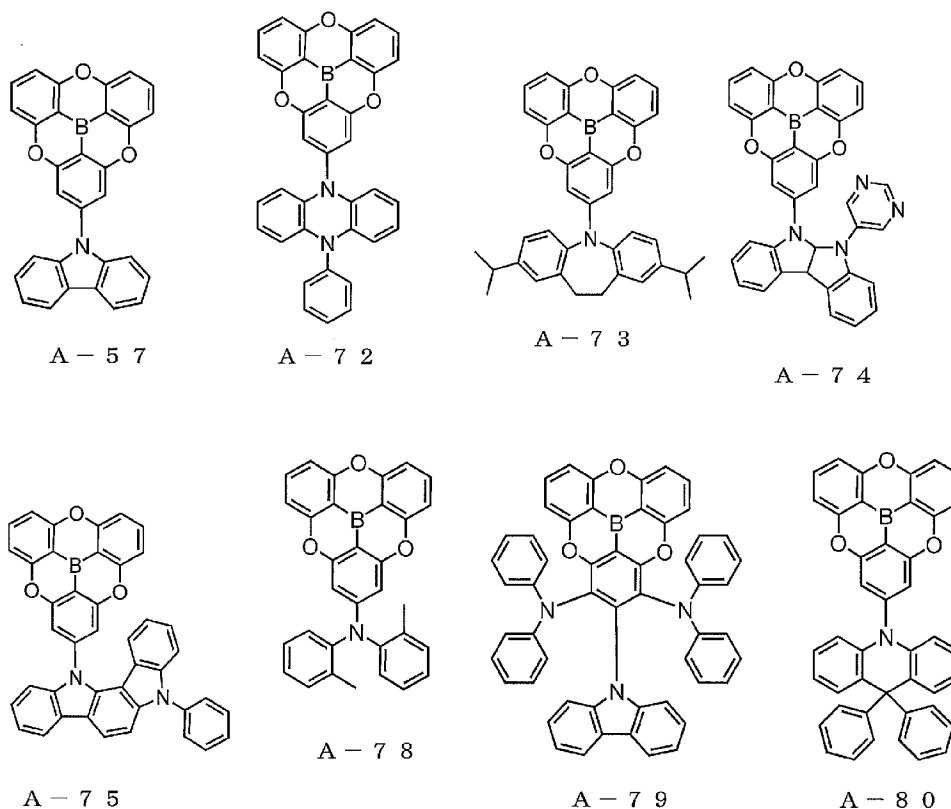
A - 28



A - 39

[0206]

[化32]



[0207] (有機EL素子1-1の作製)

100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、陽極としてITO (Indium Tin Oxide) を100nm製膜した基板 (AvanStrate (株) 製、NA-45) にパターニングを行った。その後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥して、UVオゾン洗浄を5分間行った。

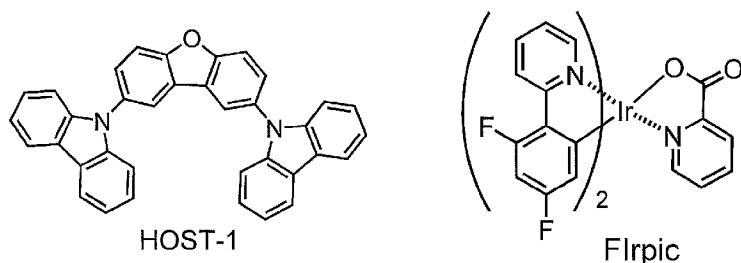
[0208] この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) - ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS (正孔輸送材料1)、Bayer (株) 製、Baytron PA14083) を純水で70%に希釈した溶液を用い、スピンコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの第1正孔輸送層を設けた。

[0209] この第1正孔輸送層上に、正孔輸送材料としてポリ[N, N' -ビス(4-ブチルフェニル) - N, N' -ジフェニルベンジジン] (America

n Dye Source (株) 製、ADS-254) (正孔輸送材料2) のクロロベンゼン溶液を用い、スピコート法により薄膜を形成した。150℃で1時間加熱乾燥し、膜厚40nmの第2正孔輸送層を設けた。

[0210] この透明支持基板を、真空蒸着装置に取付け、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した。次いで、第2正孔輸送層上に、ホスト化合物としてのHOST-1及びドーパントとしてのBis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- C^2, N](picolinato)iridium(III) (FIrpic)を、HOST-1:FIrpic=100:6の割合でそれぞれ蒸着速度0.1nm/秒、0.010nm/秒で第2正孔輸送層上に共蒸着し、厚み30nmの発光層を設けた。

[0211] [化33]



[0212] 次いで、この発光層上に、電子輸送材料として、比較化合物1を30nm蒸着して電子輸送層を設けた。

[0213] 次いで、電子注入層としてフッ化リチウムを1.0nm、陰極としてアルミニウムを110nmそれぞれ蒸着し、有機EL素子1-1を作製した。

[0214] 《有機EL素子1-2～1-17の作製》

電子輸送材料を表1に示す化合物に変更した以外は有機EL素子1-1の作製方法と同様にして、有機EL素子1-2～1-17を各々作製した。

[0215] (1) 相対駆動電圧の測定

作製した各有機EL素子について、各有機EL素子の透明電極側（すなわち透明基板側）と、対向電極側（すなわち陰極側）との両側での正面輝度を測定し、その和が 1000 cd/m^2 となるときの電圧を駆動電圧(V)として測定した。なお、輝度の測定には、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング社製）を用いた。

上記で得られた駆動電圧を下記式に当てはめて、有機EL素子1-1の駆動電圧に対する、各有機EL素子の相対駆動電圧を求めた。

相対駆動電圧(%) = (各有機EL素子の駆動電圧 / 有機EL素子1-1の駆動電圧) × 100

得られた数値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。

[0216] (2) 高温保存による相対発光輝度変化量の測定

作製した各有機EL素子を、温度100℃で、2.5 mA/cm²の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度と、開始100時間後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

得られた高温保存前と保存後の発光輝度を比較して、発光輝度の変化量（高温保存前の発光輝度から高温保存後の発光輝度を差し引いた値）を求めた。

上記で得られた発光輝度の変化量を下記式に当てはめて、有機EL素子1-1の発光輝度変化量に対する、各有機EL素子の発光輝度変化量の相対値を求めた。

高温保存による相対発光輝度変化量(%) = (各有機EL素子の発光輝度変化量 / 有機EL素子1-1の発光輝度変化量) × 100

[0217] 上記(1)と(2)で得られた測定結果を表1に示す。

[0218]

[表1]

素子番号	電子輸送層材料	相対 駆動電圧 (%)	高温保存による 相対発光輝度変化量 (%)	備考
1-1	比較化合物 1	100	100	比較例
1-2	比較化合物 3	96	92	比較例
1-3	比較化合物 11	95	90	比較例
1-4	比較化合物 8	98	85	比較例
1-5	A - 1	89	58	本発明
1-6	A - 10	88	53	本発明
1-7	A - 26	81	41	本発明
1-8	A - 28	83	39	本発明
1-9	A - 39	75	32	本発明
1-10	A - 72	77	34	本発明
1-11	A - 73	74	35	本発明
1-12	A - 74	70	30	本発明
1-13	A - 75	73	31	本発明
1-14	A - 78	75	33	本発明
1-15	A - 57	71	32	本発明
1-16	A - 79	76	29	本発明
1-17	A - 80	72	28	本発明

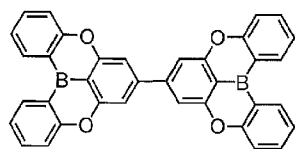
[0219] 表1から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を有機EL素子の電子輸送層に用いた本発明の発光素子1-5～1-17は、いずれも相対駆動電圧が89以下であり、かつ高温保存による相対発光輝度の変化が58以下に抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物1、比較化合物11、比較化合物8や、一般式(1)のYが酸素原子または硫黄原子ではなく炭素である比較化合物3よりも、相対駆動電圧が低く、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

[0220] [実施例2]

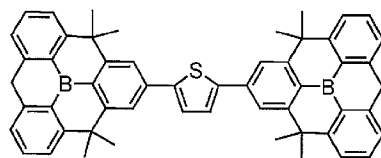
以下の化合物をホスト材料として使用し、有機EL素子を作製した。

[0221]

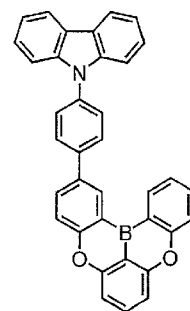
[化34]



比較化合物 2

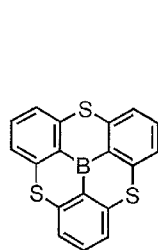


比較化合物 4

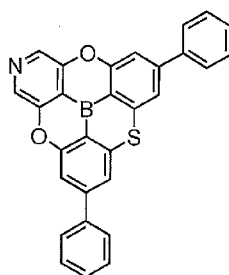


比較化合物 12

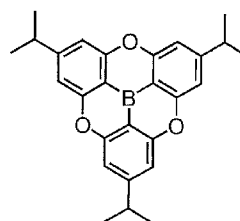
[0222] [化35]



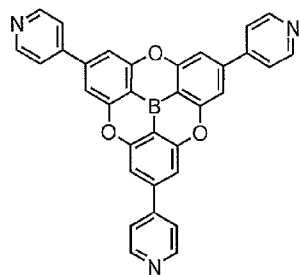
A - 2



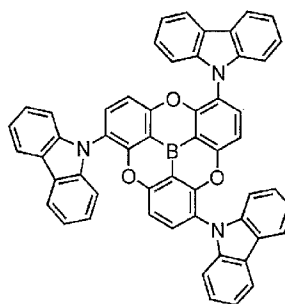
A - 1 1



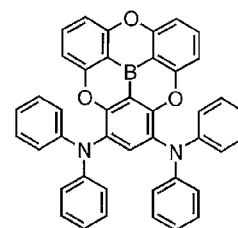
A - 2 1



A - 2 0



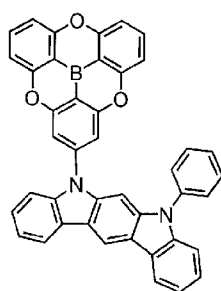
A - 3 6



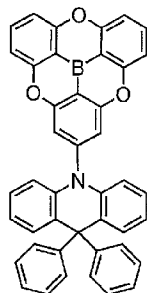
A - 3 7

[0223]

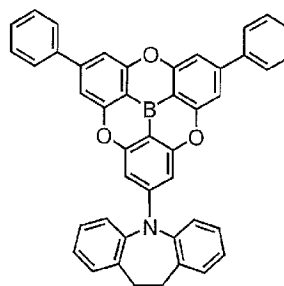
[化36]



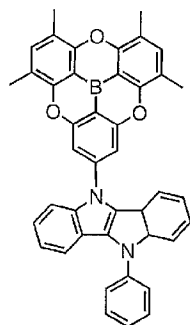
A-76



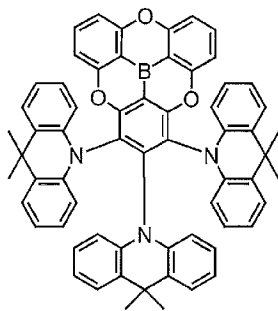
A-80



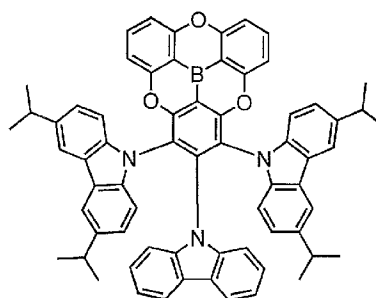
A-81



A-82



A-83



A-84

[0224] (有機EL素子2-1の作製)

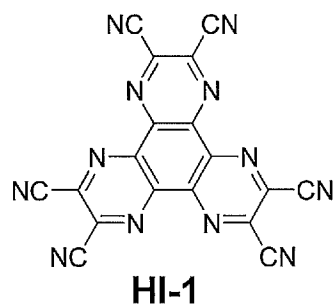
50mm×50mm×厚さ0.7mmのガラス基板上に、ITO（インジウム・スズ酸化物）を150nmの厚さで成膜した後、パターニングを行い、陽極であるITO透明電極を形成した。このITO透明電極が設けられた透明基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥した後、UVオゾン洗浄を5分間行った。得られた透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0225] 真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0226] 真空蒸着装置内を真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、H1-1の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒でITO透明電極上に蒸着し、厚み15nmの正孔注入層を形成した。

[0227]

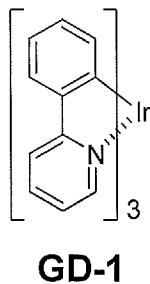
[化37]



[0228] 次いで、 α -NPD（4，4′-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル）である正孔輸送材料1を、蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、厚み30nmの正孔輸送層を形成した。

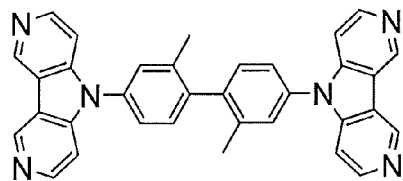
[0229] 次いで、ホスト材料として比較化合物2と、発光性化合物としてGD-1とが入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/秒、0.010nm/秒で正孔輸送層上に共蒸着し、厚み40nmの発光層を形成した。

[化38]



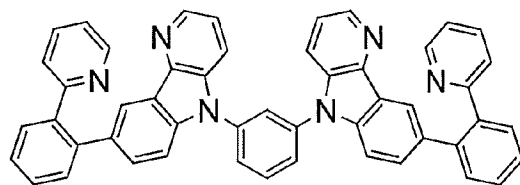
[0230] 次いで、HB-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、厚み5nmの第一電子輸送層を形成した。

[化39]

**HB-1**

[0231] さらに、その上に、下記構造の電子輸送材料を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、厚み 45 nm の第二電子輸送層を形成した。

[化40]



[0232] その後、フッ化リチウムを厚み 0.5 nm になるよう蒸着した後、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成し、有機EL素子2-1を作製した。

[0233] (有機EL素子2-2～2-15の作製)

ホスト材料を表2に示されるように変更した以外は有機EL素子2-1と同様にして発光層を形成し、有機EL素子2-2～2-15を作製した。

[0234] (1) 相対発光効率の測定

得られた有機EL素子を、室温(約 25°C)、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下で発光させた。そして、発光開始直後の有機EL素子の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて測定し、発光効率を算出した。

得られた発光効率を下記式に当てはめて、有機EL素子2-1の発光効率に対する相対発光効率を求めた。

$$\text{相対発光効率}(\%) = (\text{各有機EL素子の発光効率} / \text{有機EL素子2-1})$$

の発光効率輝度) × 100

得られた数値が大きいほど、好ましい結果であることを表す。

[0235] (2) 高温保存による相対発光輝度変化量の測定

作製した各有機EL素子を、温度100℃で、2.5 mA/cm²の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度と、開始100時間後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

得られた高温保存前と保存後の発光輝度を比較して、発光輝度の変化量（高温保存前の発光輝度から高温保存後の発光輝度を差し引いた値）を求めた。

上記で得られた発光輝度の変化量を下記式に当てはめて、有機EL素子2-1の発光輝度変化量に対する、各有機EL素子の発光輝度変化量の相対値を求めた。

高温保存による相対発光輝度変化量(%) = (各有機EL素子の発光輝度変化量 / 有機EL素子2-1の発光輝度変化量) × 100

[0236] 上記(1)と(2)で得られた測定結果を表2に示す。

[0237] [表2]

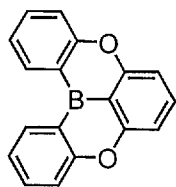
素子番号	ホスト材料	相対 発光効率 (%)	高温保存による 相対発光輝度変化量 (%)	備考
2-1	比較化合物 2	100	100	比較例
2-2	比較化合物 4	103	90	比較例
2-3	比較化合物 12	105	83	比較例
2-4	A-2	110	65	本発明
2-5	A-11	112	62	本発明
2-6	A-21	118	50	本発明
2-7	A-20	120	46	本発明
2-8	A-36	129	34	本発明
2-9	A-37	127	31	本発明
2-10	A-80	123	37	本発明
2-11	A-81	124	35	本発明
2-12	A-82	126	32	本発明
2-13	A-76	124	33	本発明
2-14	A-83	134	26	本発明
2-15	A-84	139	20	本発明

[0238] 表2から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を有機EL素子の発光層中のホストに用いた本発明の発光素子2-4～2-15は、いずれも相対発光輝度が110以上であり、かつ高温保存による発光輝度の変化が65以下に抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物1や比較化合物12、一般式(1)のYが酸素原子または硫黄原子ではなく炭素原子である比較化合物4よりも、発光効率が高く、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

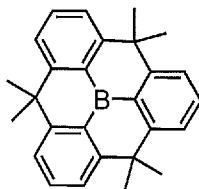
[0239] [実施例3]

以下の化合物を発光性化合物として使用し、有機EL素子を作製した。

[0240] [化41]



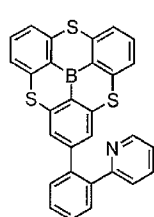
比較化合物1



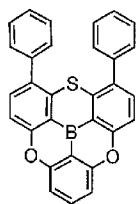
比較化合物3

[0241]

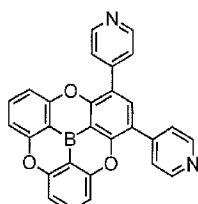
[化42]



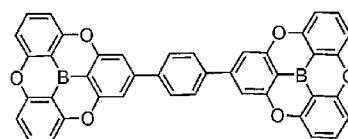
A - 1 2



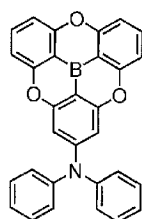
A - 1 3



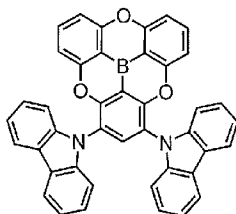
A - 3 0



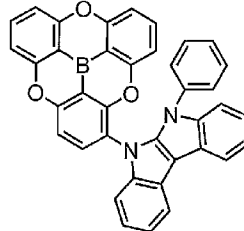
A - 2 7



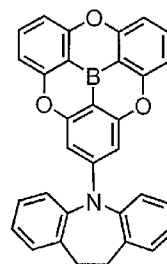
A - 4 1



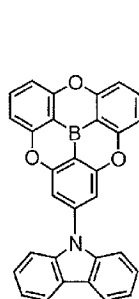
A - 4 2



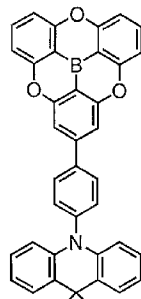
A - 4 9



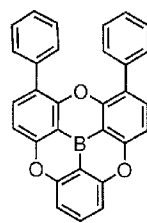
A - 5 9



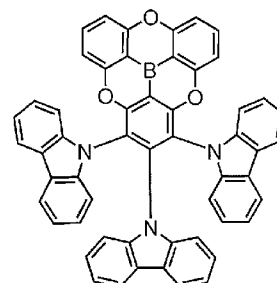
A - 5 7



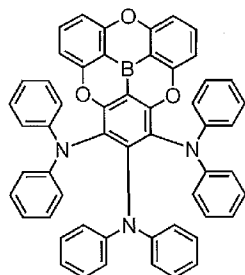
A - 5 6



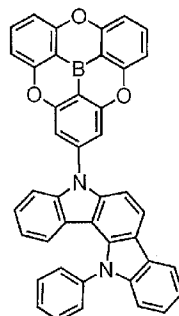
A - 6 4



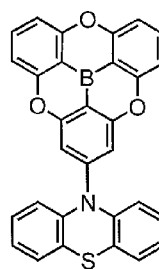
A - 6 8



A - 7 0



A - 7 7



A - 8 5

[0242] 上記化合物の ΔE_{st} を、以下の方法で計算して求めた。

[0243] (ΔE_{st} の算出)

汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いて分子軌道計算用ソフトウェアにて構造最適化計算を行った。分子軌道計算用ソフトウェアとして、米国Gaussian社製のGaussian09(Re

vision C. 01, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., 2010.) を用いた。さらに、時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent DFT) による励起状態計算を行った。それにより、各化合物のエネルギー準位 $E(S1)$ 、 $E(T1)$ を求めた。得られた値を、下記式に当てはめて、 ΔE_{st} を算出した。

$$\Delta E_{st} = |E(S1) - E(T1)|$$

[0244] (有機EL素子3-1の作製)

50mm×50mm×厚さ0.7mmのガラス基板上に、ITO（インジウム・スズ酸化物）を150nmの厚さで成膜した後、パターニングを行い、陽極であるITO透明電極を形成した。このITO透明電極が設けられた透明基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥した後、UVオゾン洗浄を5分間行った。得られた透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0245] 真空蒸着装置内の蒸着用つばの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用つばは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0246] 真空蒸着装置内を真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、HAT-CN (1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル) の入った蒸着用つばに通電して加熱し、HAT-CNを蒸着速度0.1nm/秒でITO透明電極上に蒸着し、厚み10nmの正孔注入輸送層を形成した。

[0247] 次いで、 α -NPD (4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル) を蒸着速度0.1nm/秒で前記正孔注入層上に蒸着し、厚み40nmの正孔輸送層を形成した。

[0248] ホスト材料としてmCP (1, 3-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン) と、発光性化合物として比較化合物1とを、それぞれ94%、6%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、厚み30nmの発光層を形成した。

[0249] その後、BCP（2，9－ジメチル－4，7－ジフェニル－1，10－フェナントリン）を蒸着速度0.1 nm/秒で蒸着し、厚み30 nmの電子輸送層を形成した。

[0250] さらに、フッ化リチウムを厚み0.5 nmで蒸着した後、アルミニウム100 nmをさらに蒸着して陰極を形成した。

[0251] 得られた素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子3-1を作製した。

[0252] （有機EL素子3-2～3-17の作製）

発光性化合物を表3に示されるように変更した以外は有機EL素子3-1と同様にして有機EL素子3-2～3-17を作製した。

[0253] （1）相対発光効率の測定

得られた有機EL素子を、室温（約25℃）、2.5 mA/cm²の定電流条件下で発光させた。そして、発光開始直後の有機EL素子の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定し、得られた発光輝度を下記式に当てはめて、有機EL素子3-1の発光輝度に対する相対発光輝度を求めた。

相対発光効率（%）＝（各有機EL素子の発光効率／有機EL素子3-1の発光効率）×100

得られた数値が大きいほど、好ましい結果である。

[0254] （2）高温保存による相対発光輝度変化量の測定

上記作製した各有機EL素子を、温度100℃で、2.5 mA/cm²の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度と、開始100時間後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

得られた高温保存前と保存後の発光輝度を比較して、発光輝度の変化量（高温保存前の発光輝度から高温保存後の発光輝度を差し引いた値）を求めた。

上記で得られた発光輝度の変化量を下記式に当てはめて、有機EL素子3-1の発光輝度変化量に対する、各有機EL素子の発光輝度変化量の相対値を求めた。

高温保存による相対発光輝度変化量(%) = (各有機EL素子の発光輝度変化量 / 有機EL素子2-1の発光輝度変化量) × 100

[0255] 上記(1)と(2)で得られた測定結果を、発光性化合物の ΔE_{st} と共に表3に示す。

[0256] [表3]

素子番号	発光性化合物	ΔE_{st} (eV)	相対 発光効率 (%)	高温保存による 相対発光輝度変化 量 (%)	備考
3-1	比較化合物 1	0.52	100	100	比較例
3-2	比較化合物 3	0.76	106	94	比較例
3-3	A-12	0.54	115	68	本発明
3-4	A-13	0.51	118	69	本発明
3-5	A-30	0.64	127	55	本発明
3-6	A-64	0.51	125	47	本発明
3-7	A-27	0.59	132	48	本発明
3-8	A-41	0.51	140	45	本発明
3-9	A-42	0.20	148	33	本発明
3-10	A-57	0.01	152	38	本発明
3-11	A-56	0.30	153	36	本発明
3-12	A-85	0.02	139	44	本発明
3-13	A-59	0.12	143	42	本発明
3-14	A-49	0.48	140	34	本発明
3-15	A-77	1.17	145	36	本発明
3-16	A-70	0.28	154	25	本発明
3-17	A-68	0.15	158	22	本発明

[0257] 表3から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を有機EL素子の発光層中の発光性化合物として用いた本発明の発光素子3-3~3-17は、いずれも相対発光効率が115以上であり、かつ高温保存による相対発光輝度の変化が69以下に抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物1や、一般式(1)のYが酸素原子または硫黄原子ではなく炭素である比較化合物3よりも、発光効率が高く、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

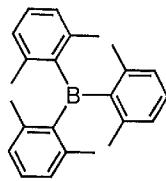
また、一般式(1)のYが全て酸素原子である化合物A-64を発光性化

化合物として用いた有機EL素子3-6の方が、同様の構造で、Yの1つを硫黄原子で置換した化合物A-13を発光性化合物として用いた有機EL素子3-4よりも、発光効率がよく、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

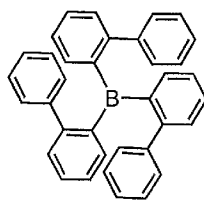
[0258] [実施例4]

以下の化合物を電子輸送層材料として使用し、エレクトロンオンリーデバイスを作製した。

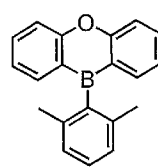
[0259] [化43]



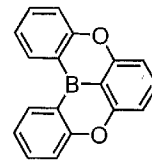
比較化合物5



比較化合物6

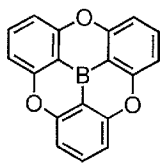


比較化合物7

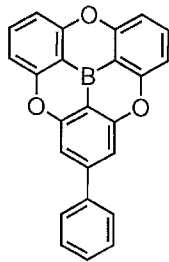


比較化合物1

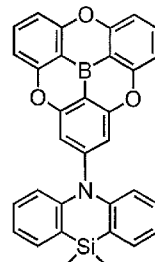
[0260] [化44]



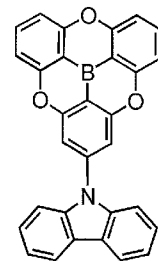
A-65



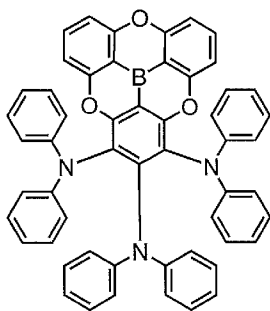
A-69



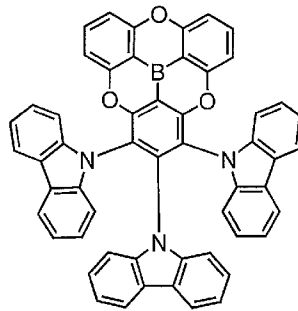
A-60



A-57



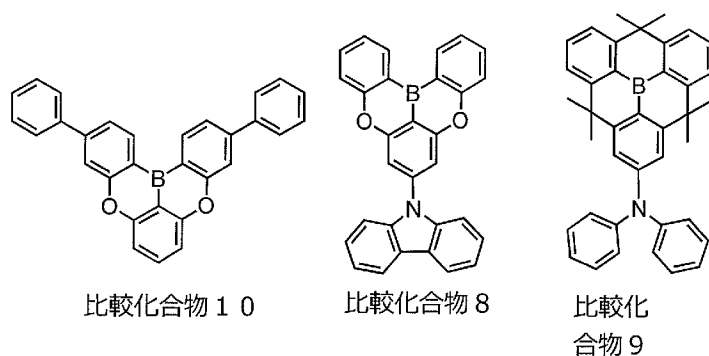
A-70



A-68

[0261]

[化45]



[0262] (有機EL素子4-1の作製)

50 mm×50 mm×厚さ0.7 mmのガラス基板上に、ITO（インジウム・スズ酸化物）を150 nmの厚さで成膜した後、パターニングを行い、陽極であるITO透明電極を形成した。このITO透明電極が設けられた透明基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥した後、UVオゾン洗浄を5分間行った。得られた透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0263] 真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0264] 真空蒸着装置内を真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、カルシウムの入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、ITO透明電極上に蒸着して厚み5.0 nmのカルシウムからなる層を形成した。

[0265] 次に、この発光層上に、電子輸送材料として、比較化合物5を120 nm蒸着して電子輸送層を設けた。

[0266] 次に、電子注入層としてフッ化リチウムを0.5 nm、陰極としてアルミニウムを100 nmそれぞれ蒸着し、有機EL素子4-1を作製した。

[0267] 《有機EL素子4-2～4-10の作製》

電子輸送材料を表4に示す化合物に変更した以外は有機EL素子4-1の作製方法と同様にして、有機EL素子4-2～4-10を各々作製した。

[0268] (1) 相対駆動電圧の測定

作製した各エレクトロンオンリーデバイスについて、各エレクトロンオンリーデバイスの透明電極側（すなわち透明基板側）と、対向電極側（すなわち陰極側）との両側での正面輝度を測定し、その和が 1000 cd/m^2 となるときの電圧を駆動電圧（V）として測定した。なお、輝度の測定には、分光放射輝度計 CS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。

上記で得られた駆動電圧を下記式に当てはめて、有機 EL 素子 4-1 の駆動電圧に対する、各エレクトロンオンリーデバイスの相対駆動電圧を求めた。

相対駆動電圧（％）＝（各エレクトロンオンリーデバイスの駆動電圧／エレクトロンオンリーデバイス 4-1 の駆動電圧）× 100

得られた数値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。

[0269] （２）高温保存による相対発光輝度変化量の測定

上記作製した各エレクトロンオンリーデバイスを、温度 80°C で、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度と、開始 100 時間後の発光輝度を、分光放射輝度計 CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

得られた高温保存前と保存後の発光輝度を比較して、発光輝度の変化量（高温保存前の発光輝度から高温保存後の発光輝度を差し引いた値）を求めた。

上記で得られた発光輝度の変化量を下記式に当てはめて、有機 EL 素子 4-1 の発光輝度変化量に対する、各エレクトロンオンリーデバイスの発光輝度変化量の相対値を求めた。

高温保存による相対発光輝度変化量（％）＝（各エレクトロンオンリーデバイスの発光輝度変化量／エレクトロンオンリーデバイス 4-1 の発光輝度変化量）× 100

[0270] 上記（１）と（２）で得られた測定結果を表 4 に示す。

[0271]

[表4]

素子番号	電子輸送層材料	相対 駆動電圧 (%)	高温保存下での 駆動電圧変化 (%)	備考
4-1	比較化合物 5	100	302	比較例
4-2	比較化合物 6	52	84	比較例
4-3	比較化合物 7	33	53	比較例
4-4	比較化合物 1	25	31	比較例
4-5	A-65	18	20	本発明
4-6	A-69	14	17	本発明
4-7	A-60	11	16	本発明
4-8	A-57	13	15	本発明
4-9	A-70	7	9	本発明
4-10	A-68	5	6	本発明

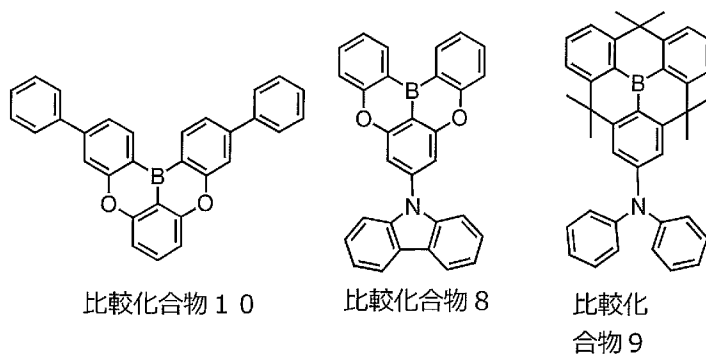
[0272] 表4から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物をエレクトロノンリーデバイスの電子輸送層に用いた本発明の発光素子4-5～4-10は、いずれも相対駆動電圧が18以下であり、かつ高温保存による相対発光輝度の変化が20以下に抑えられている。

これらの結果から、本発明の π 共役系ホウ素化合物は、ホウ素周りのアリール基にメチル基、フェニル基を導入して遮蔽効果を付与した比較化合物5及び比較化合物6、ホウ素周りの一方を酸素原子で架橋させたフェノキサボリン誘導体である比較化合物7、ホウ素周りを二重のフェノキサボリン骨格とした比較化合物1よりも、相対駆動電圧が低く、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

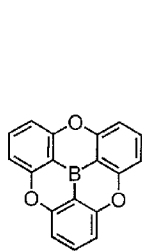
[0273] [実施例5]

以下の化合物をホスト材料として使用し、有機EL素子を作製した。

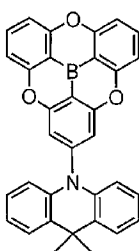
[0274] [化46]



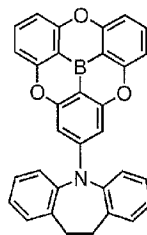
[0275] [化47]



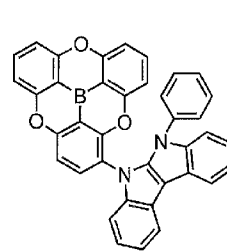
A - 6 5



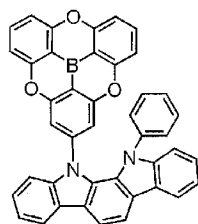
A - 5 8



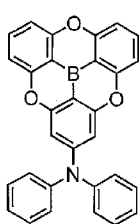
A - 5 9



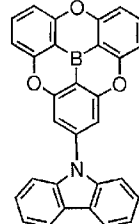
A - 4 9



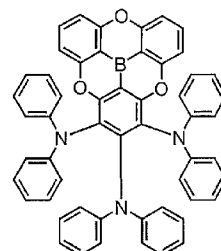
A - 6 6



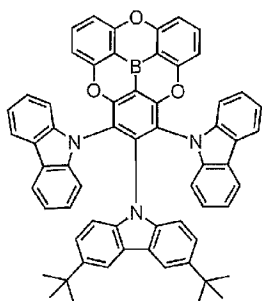
A - 4 1



A - 5 7



A - 7 0



A - 7 1

[0276] (有機EL素子5-1の作製)

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板上に、陽極としてITO（インジウム・スズ酸化物）を150nmの厚さで製膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0277] 真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0278] 真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、HAT-CNの入った抵抗加熱ボ

ートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒でITO透明電極上に蒸着し、層厚10nmの正孔注入層を形成した。

[0279] 次いで、 α -NPDを蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚25nmの正孔輸送層を形成した。

[0280] 次いで、比較用ホスト化合物である比較化合物8とFirpicの入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/秒、0.010nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着し、層厚35nmの発光層を形成した。

[0281] 次いで、HB-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚5nmの第一電子輸送層を形成した。

[0282] さらにその上に、電子輸送材料を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚40nmの第二電子輸送層を形成した。

[0283] その後、フッ化リチウムを厚さ0.5nmになるよう蒸着した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子5-1を作製した。

[0284] (有機EL素子5-2、5-3、5-5、5-7、5-9~5-12、5-14、5-16、5-18の作製)

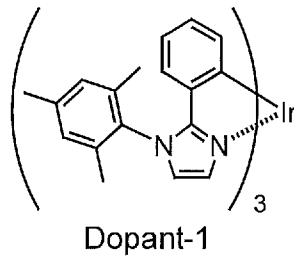
ホスト材料を比較化合物8から表5に示すように変えた以外は有機EL素子5-1と同様の方法で有機EL素子5-2、5-3、5-5、5-7、5-9~5-12、5-14、5-16、5-18を作製した。

[0285] (有機EL素子5-4、5-6、5-8、5-13、5-15、5-17、5-19の作製)

ホスト化合物を表5に示すように変え、FirpicをDopant-1に変えた以外は有機EL素子5-1と同様の方法で有機EL素子5-4、5-6、5-8、5-13、5-15、5-17、5-19を作製した。

[0286]

[化48]



[0287] [表5]

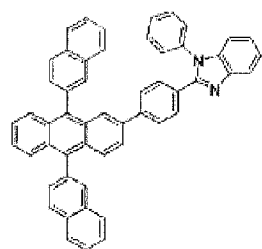
素子番号	ホスト材料	ドーパント材料	相対 発光輝度 (%)	高温保存下での 発光輝度変化 (%)	備考
5-1	比較化合物 8	Firpic	100	100	比較例
5-2	比較化合物 10	Firpic	95	98	比較例
5-3	比較化合物 9	Firpic	105	97	比較例
5-4	比較化合物 9	Dopant-1	108	93	比較例
5-5	A-65	Firpic	116	89	本発明
5-6	A-65	Dopant-1	121	87	本発明
5-7	A-58	Firpic	125	78	本発明
5-8	A-58	Dopant-1	128	70	本発明
5-9	A-59	Firpic	120	65	本発明
5-10	A-49	Firpic	122	52	本発明
5-11	A-66	Firpic	121	51	本発明
5-12	A-41	Firpic	128	40	本発明
5-13	A-41	Dopant-1	129	33	本発明
5-14	A-57	Firpic	131	39	本発明
5-15	A-57	Dopant-1	139	31	本発明
5-16	A-70	Firpic	145	32	本発明
5-17	A-70	Dopant-1	149	30	本発明
5-18	A-71	Firpic	154	28	本発明
5-19	A-71	Dopant-1	155	25	本発明

[0288] 表5から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を有機EL素子の発光層中のホスト材料として用いた本発明の発光素子5-5～5-19は、いずれも相対発光効率が116以上であり、かつ高温保存による相対発光輝度の変化が89以下に抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物8及び比較化合物10や、一般式(1)のYが酸素原子または硫黄原子ではなく炭素である比較化合物9よりも、相対駆動電圧が低く、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

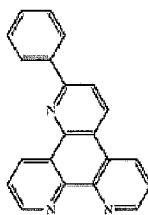
[0289] [実施例6]

以下の化合物を電子輸送層に使用し、有機EL素子を作製した。

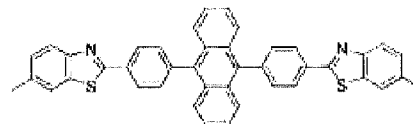
[化49]



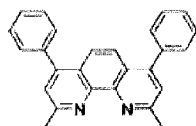
ET-1



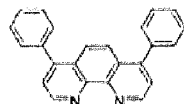
ET-2



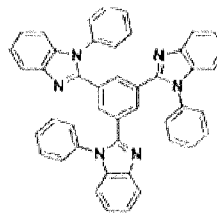
ET-3



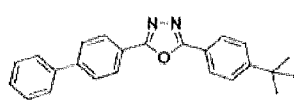
ET-4



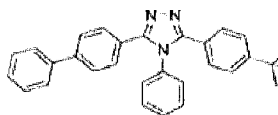
ET-5



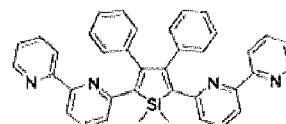
ET-6



ET-7

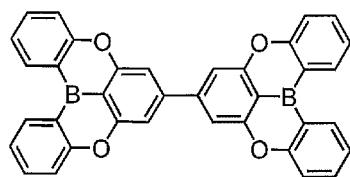


ET-8

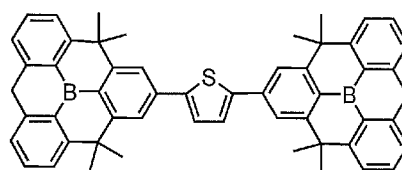


ET-9

[0290] [化50]



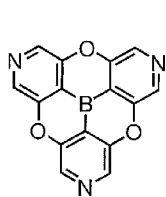
比較化合物 2



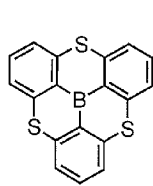
比較化合物 4

[0291]

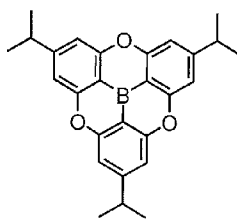
[化51]



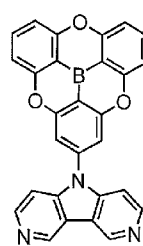
A - 1



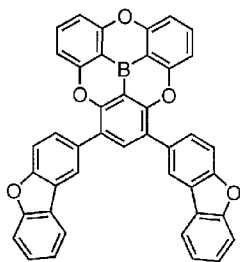
A - 2



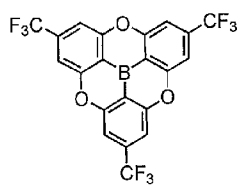
A - 2 1



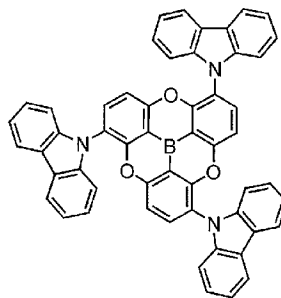
A - 2 6



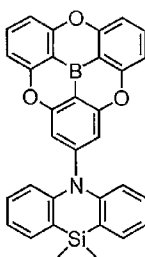
A - 2 8



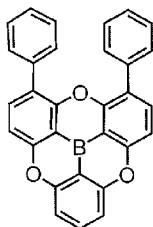
A - 3 4



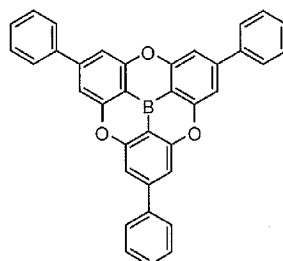
A - 3 6



A - 6 0



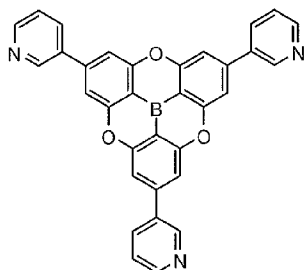
A - 6 4



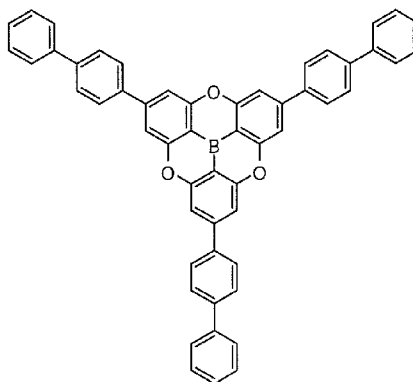
A - 9 1

[0292]

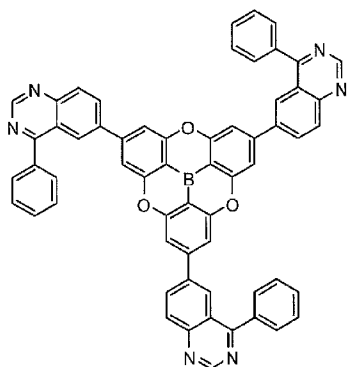
[化52]



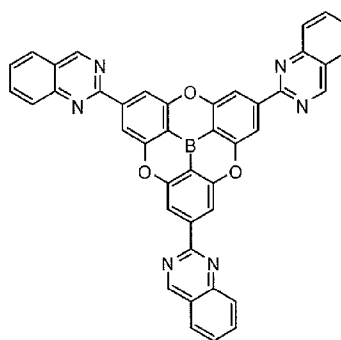
A - 9 3



A - 9 5



A - 9 7



A - 9 8

[0293] 《有機EL素子6-1～6-18の作製》

電子輸送材料を表6に示す化合物に変更した以外は有機EL素子1-1の作製方法と同様にして、有機EL素子6-1～6-18を各々作製した。

[0294] (1) 相対駆動電圧の測定

作製した各有機EL素子について、各有機EL素子の透明電極側（すなわち透明基板側）と、対向電極側（すなわち陰極側）との両側での正面輝度を測定し、その和が1000cd/m²となるときの電圧を駆動電圧（V）として測定した。なお、輝度の測定には、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。

上記で得られた駆動電圧を下記式に当てはめて、有機EL素子6-1の駆動電圧に対する、各有機EL素子の相対駆動電圧を求めた。

$$\text{相対駆動電圧 (\%)} = (\text{各有機EL素子の駆動電圧} / \text{有機EL素子6-1})$$

の駆動電圧) × 100

得られた数値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。

[0295] (2) 色づれ

作製した各有機EL素子について、初期の発光スペクトルを測定して、CIE色度座標のx値y値を求めた。更に、駆動後（輝度が50%となった時の）発光スペクトルから、x値y値を求めた。この初期と駆動後のx、y値の差を、色度座標上の距離から求めて、有機EL素子6-1の距離を100として、相対値で評価した。

[0296] [表6]

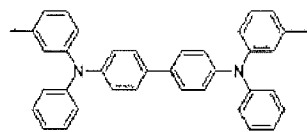
素子番号	電子輸送層		相対駆動電圧 (%)	色づれ (%)	備考
	電子輸送材料	π 共役系化合物			
6-1	ET-1	—	100	100	比較例
6-2	ET-7	—	103	90	比較例
6-3	ET-1	A-28	75	80	本発明
6-4	ET-1	A-1	69	77	本発明
6-5	ET-2	A-2	70	75	本発明
6-6	ET-3	A-21	71	78	本発明
6-7	ET-4	A-26	68	79	本発明
6-8	ET-5	A-34	67	75	本発明
6-9	ET-5	A-36	70	74	本発明
6-10	ET-6	A-60	70	77	本発明
6-11	ET-6	A-64	69	80	本発明
6-12	ET-7	A-91	68	75	本発明
6-13	ET-7	A-93	69	72	本発明
6-14	ET-8	A-95	71	79	本発明
6-15	ET-9	A-97	72	77	本発明
6-16	ET-9	A-98	69	77	本発明
6-17	ET-1	比較化合物2	90	117	比較例
6-18	ET-7	比較化合物4	88	110	比較例

[0297] 表6から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を電子輸送材料と共に有機EL素子の電子輸送層に用いた本発明の有機EL素子6-3～6-16は、いずれも相対駆動電圧が75以下であり、且つ色づれが抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物2や、一般式(1)のYが酸素原子または硫黄原子ではなく炭素原子である比較化合物4よりも、相対駆動電圧が低く、且つ色づれが少ないことがわかる。

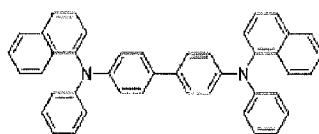
[0298] [実施例 7]

以下の化合物を正孔輸送層に使用し、有機 EL 素子を作製した。

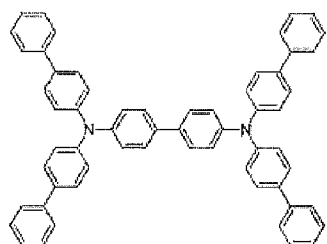
[化53]



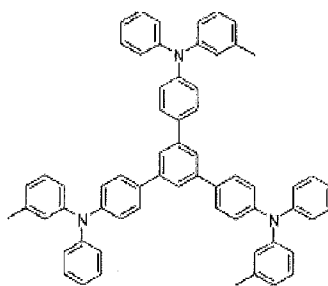
HT-1



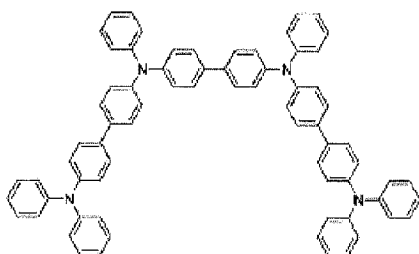
HT-2



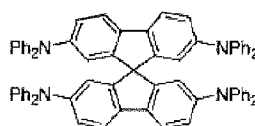
HT-3



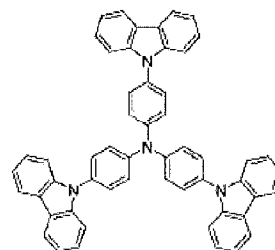
HT-4



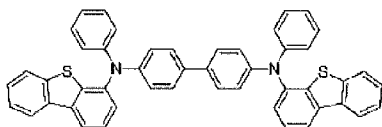
HT-5



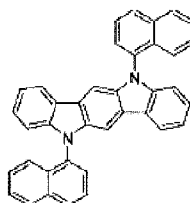
HT-6



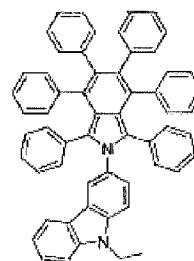
HT-7



HT-8



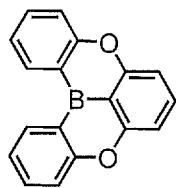
HT-9



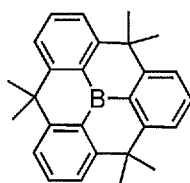
HT-10

[0299]

[化54]

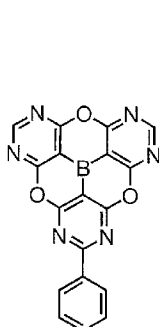


比較化合物 1

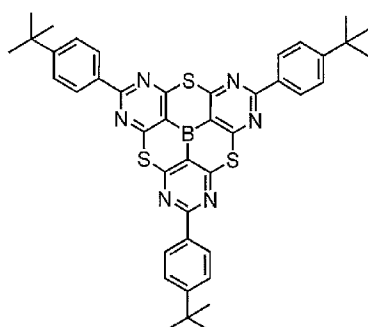


比較化合物 3

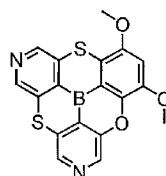
[0300] [化55]



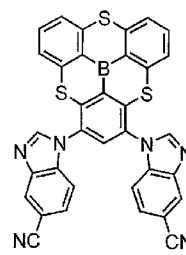
A-3



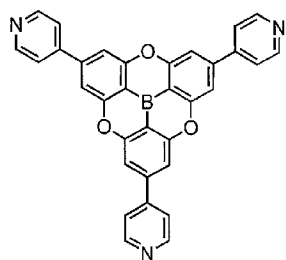
A-5



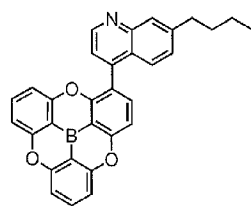
A-6



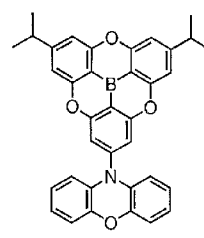
A-17



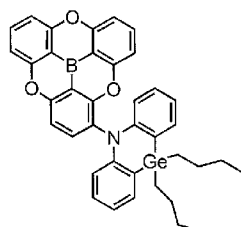
A-20



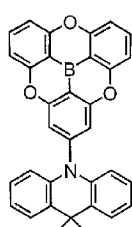
A-31



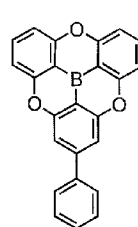
A-39



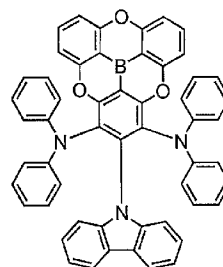
A-48



A-58



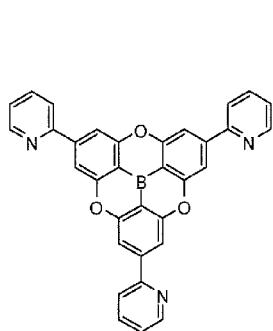
A-69



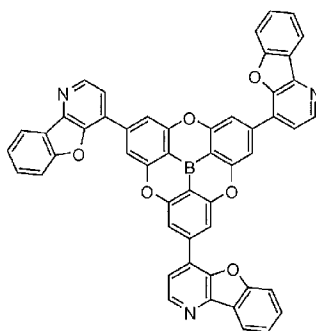
A-79

[0301]

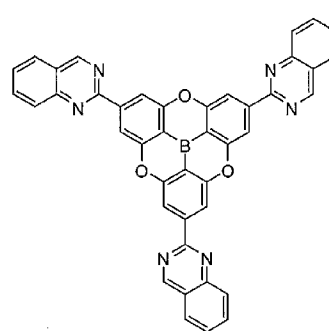
[化56]



A - 9 2



A - 9 6



A - 9 8

[0302] 《有機EL素子7-1～7-18の作製》

正孔輸送材料を表7に示す化合物に変更した以外は有機EL素子1-1の作製方法と同様にして、有機EL素子7-1～7-18を各々作製した。

[0303] (1) 相对駆動電圧の測定

作製した各有機EL素子について、各有機EL素子の透明電極側（すなわち透明基板側）と、対向電極側（すなわち陰極側）との両側での正面輝度を測定し、その和が1000 cd/m²となるときの電圧を駆動電圧（V）として測定した。なお、輝度の測定には、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。

上記で得られた駆動電圧を下記式に当てはめて、有機EL素子7-1の駆動電圧に対する、各有機EL素子の相对駆動電圧を求めた。

相对駆動電圧（％）＝（各有機EL素子の駆動電圧／有機EL素子7-1の駆動電圧）×100

得られた数値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。

[0304] (2) 色づれ

作製した各有機EL素子について、初期の発光スペクトルを測定して、CIE色度座標のx値y値を求めた。更に、駆動後（輝度が50%となった時の）発光スペクトルから、x値y値を求めた。この初期と駆動後のx、y値の差を、色度座標上の距離から求めて、有機EL素子7-1の距離を100として相対値で示した。

[0305] [表7]

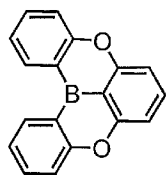
素子番号	正孔輸送層		相対駆動電圧 (%)	色づれ (%)	備考
	正孔輸送材料	π 共役系化合物			
7-1	HT-2	-	100	100	比較例
7-2	HT-5	-	105	102	比較例
7-3	HT-1	A-3	80	77	本発明
7-4	HT-1	A-5	81	79	本発明
7-5	HT-2	A-6	83	75	本発明
7-6	HT-2	A-17	79	74	本発明
7-7	HT-3	A-20	81	76	本発明
7-8	HT-4	A-31	82	75	本発明
7-9	HT-5	A-39	78	75	本発明
7-10	HT-5	A-48	75	78	本発明
7-11	HT-6	A-58	77	81	本発明
7-12	HT-7	A-69	79	75	本発明
7-13	HT-8	A-79	81	77	本発明
7-14	HT-9	A-92	80	81	本発明
7-15	HT-10	A-96	81	76	本発明
7-16	HT-9	A-98	81	79	本発明
7-17	HT-2	比較化合物1	95	120	比較例
7-18	HT-5	比較化合物3	94	118	比較例

[0306] 表7から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を正孔輸送材料と共に有機EL素子の正孔輸送層に用いた本発明の有機EL素子7-3～7-16は、いずれも相対駆動電圧が75以下であり、且つ色づれが抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物1や、一般式(1)のYが酸素原子または硫黄原子ではなく炭素原子である比較化合物3よりも、相対駆動電圧が低く、且つ色づれが少ないことがわかる。

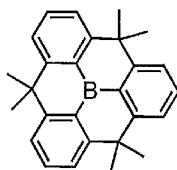
[0307] [実施例8]

以下の化合物を電子注入層として使用し、有機EL素子を作製した。

[化57]



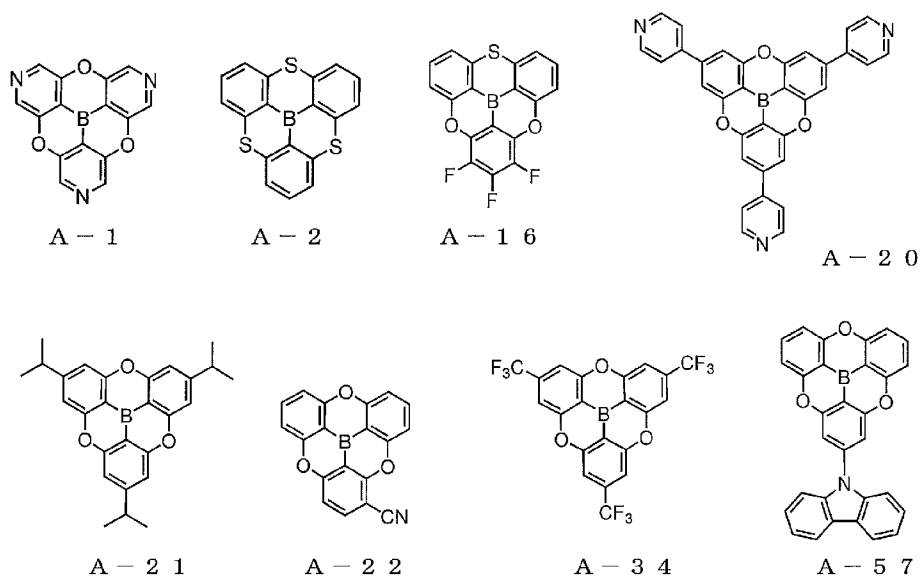
比較化合物1



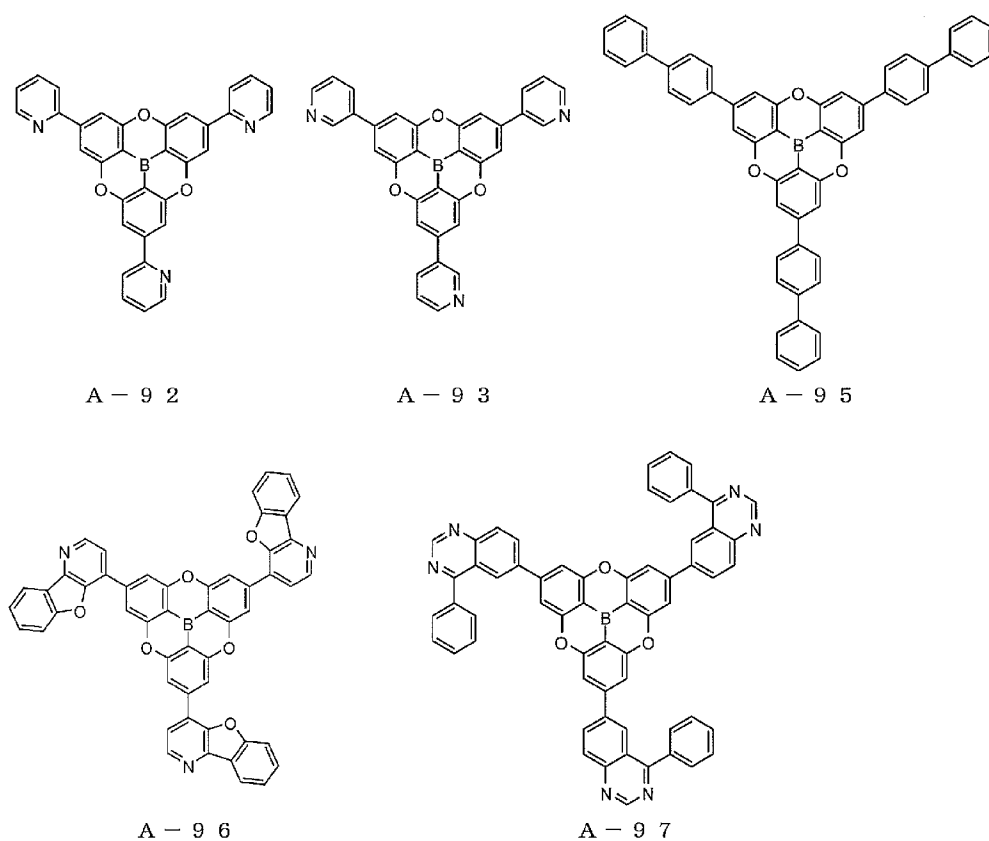
比較化合物3

[0308]

[化58]



[0309] [化59]



[0310] 《有機EL素子8-1～8-16の作製》

電子注入層と陰極を表8に示す化合物に変更した以外は有機EL素子1-

1の作製方法と同様にして、有機EL素子8-1～8-16を各々作製した。

[0311] (1) 相対駆動電圧の測定

作製した各有機EL素子について、各有機EL素子の透明電極側（すなわち透明基板側）と、対向電極側（すなわち陰極側）との両側での正面輝度を測定し、その和が 1000 cd/m^2 となるときの電圧を駆動電圧（V）として測定した。なお、輝度の測定には、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。

上記で得られた駆動電圧を下記式に当てはめて、有機EL素子8-1の駆動電圧に対する、各有機EL素子の相対駆動電圧を求めた。

相対駆動電圧（％）＝（各有機EL素子の駆動電圧／有機EL素子8-1の駆動電圧）×100

得られた数値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。

[0312] (2) 高温保存による相対発光輝度変化量の測定

作製した各有機EL素子を、温度 100°C で、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度と、開始100時間後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

得られた高温保存前と保存後の発光輝度を比較して、発光輝度の変化量（高温保存前の発光輝度から高温保存後の発光輝度を差し引いた値）を求めた。

上記で得られた発光輝度の変化量を下記式に当てはめて、有機EL素子8-1の発光輝度変化量に対する、各有機EL素子の発光輝度変化量の相対値を求めた。

高温保存による相対発光輝度変化量（％）＝（各有機EL素子の発光輝度変化量／有機EL素子8-1の発光輝度変化量）×100

[0313]

[表8]

素子番号	電子注入層	陰極	相対駆動電圧 (%)	高温保存による 相対発光輝度 変化量 (%)	備考
8-1	比較化合物 1	A l	100	100	比較例
8-2	比較化合物 3	A g	105	90	比較例
8-3	A-1	A l	78	50	本発明
8-4	A-2	A l	74	58	本発明
8-5	A-9 2	A l	73	61	本発明
8-6	A-9 5	A l	70	55	本発明
8-7	A-2 1	A g	80	46	本発明
8-8	A-5 7	A g	75	40	本発明
8-9	A-9 6	A g	76	42	本発明
8-10	A-9 3	A g	73	41	本発明
8-11	A-2 2	A g	71	50	本発明
8-12	A-2 0	A g	80	51	本発明
8-13	A-1 6	M g A g	77	42	本発明
8-14	A-3 4	M g A g	75	55	本発明
8-15	A-9 7	M g A g	74	50	本発明
8-16	A-9 3	M g A g	77	43	本発明

[0314] 表 8 から明らかなように、本発明の π 共役系ホウ素化合物を電子注入層に用いた本発明の有機 EL 素子 8-3～8-16 は、いずれも相対駆動電圧が 80 以下であり、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が 61 以下に抑えられている。これにより、ホウ素周りの一部が環化されていない比較化合物 1 や、一般式 (1) の Y が酸素原子または硫黄原子ではなく炭素原子である比較化合物 3 よりも、相対駆動電圧が低く、且つ高温保存による相対発光輝度の変化が少ないことがわかる。

[0315] 本出願は、2015 年 7 月 24 日出願の特願 2015-146543 および 2015 年 12 月 22 日出願の特願 2015-250261 に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0316] 本発明によれば、発光効率及び高温保存下での安定性が改良された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

符号の説明

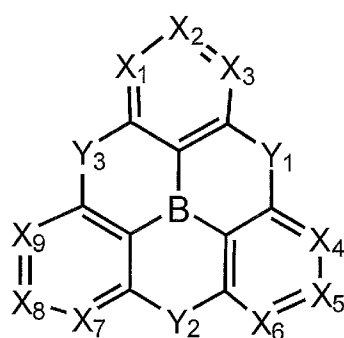
- [0317] 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサー
- 101 照明装置内の有機EL素子
- 102 ガラスカバー
- 105 陰極
- 106 有機層
- 107 透明電極付きガラス基板
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤
- A 表示部
- B 制御部
- C 配線部

請求の範囲

- [請求項1] 陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極に挟持された少なくとも一つの有機層、を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
前記有機層の少なくとも一つが、下記一般式（１）で表される構造を有する π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式（１）



（一般式（１）中、

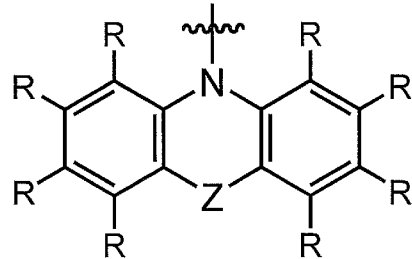
$X_1 \sim X_9$ は、それぞれ独立に、 $-CW$ または窒素原子を表し、
 W は、水素原子または置換基を表し、

$Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、酸素原子もしくは硫黄原子を表す。
。）

- [請求項2] 前記一般式（１）において、 $X_1 \sim X_9$ が $-CW$ であり、かつ $Y_1 \sim Y_3$ が酸素原子であることを特徴とする、請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記 W は、電子供与性基であることを特徴とする、請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記 W で表される電子供与性基が、下記一般式（２）で表されることを特徴とする、請求項３に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式 (2)



(一般式 (2) 中、

Zは、 $\text{C R}_1 \text{R}_2$ 、 $\text{Si R}_3 \text{R}_4$ 、酸素原子、硫黄原子または N R_5 を表し、

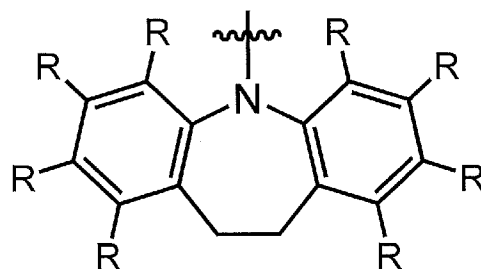
$\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 及びRは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[請求項5]

前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式 (3) で表されることを特徴とする、請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式 (3)



(一般式 (3) 中、

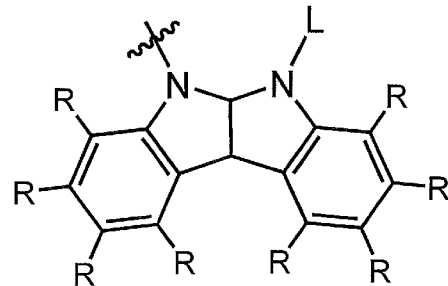
Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[請求項6]

前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式 (4) で表されることを特徴とする、請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]

一般式（４）



（一般式（４）中、

Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

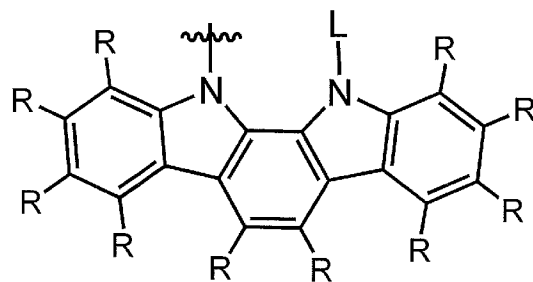
Lは置換基を表す。）

[請求項7]

前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式（５）で表されることを特徴とする、請求項３に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化5]

一般式（５）



（一般式（５）中、

Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

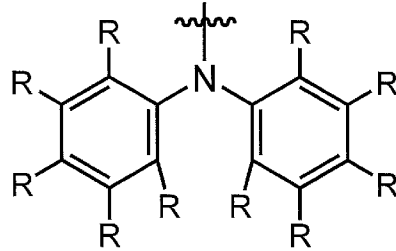
Lは置換基を表す。）

[請求項8]

前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式（６）で表されることを特徴とする、請求項３に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化6]

一般式 (6)



(一般式 (6) 中、

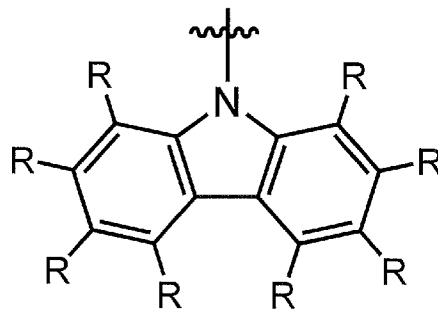
Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[請求項9]

前記Wで表される電子供与性基が、下記一般式 (7) で表されることを特徴とする、請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]

一般式 (7)



(一般式 (7) 中、

Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[請求項10]

前記一般式 (1) において、前記X₇~X₉は-CWであり、かつ前記Wは電子供与性基であることを特徴とする、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

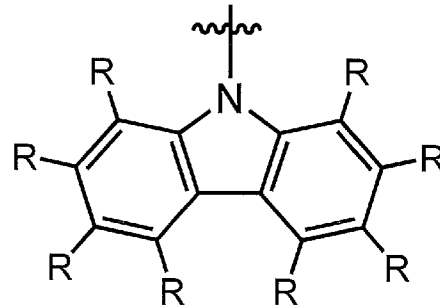
[請求項11]

前記Wが、下記一般式 (7) で表される電子供与性基であることを特徴とする、請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

。

[化8]

一般式（7）



（一般式（7）中、

Rはそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。）

[請求項12] 前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物の最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位との差の絶対値 ΔE_{st} が0.50eV以下であることを特徴とする、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項13] 前記有機層は、発光層を含み、
前記発光層は、前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物を含有することを特徴とする、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項14] 前記発光層は、前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物と、蛍光発光性材料及びリン光発光性材料の少なくとも一方を含むことを特徴とする、請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項15] 前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物を、電子輸送材料と併用することを特徴とする、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項16] 前記一般式（1）で表される π 共役系ホウ素化合物を、正孔輸送材料と併用することを特徴とする、請求項1に記載の有機エレクトロル

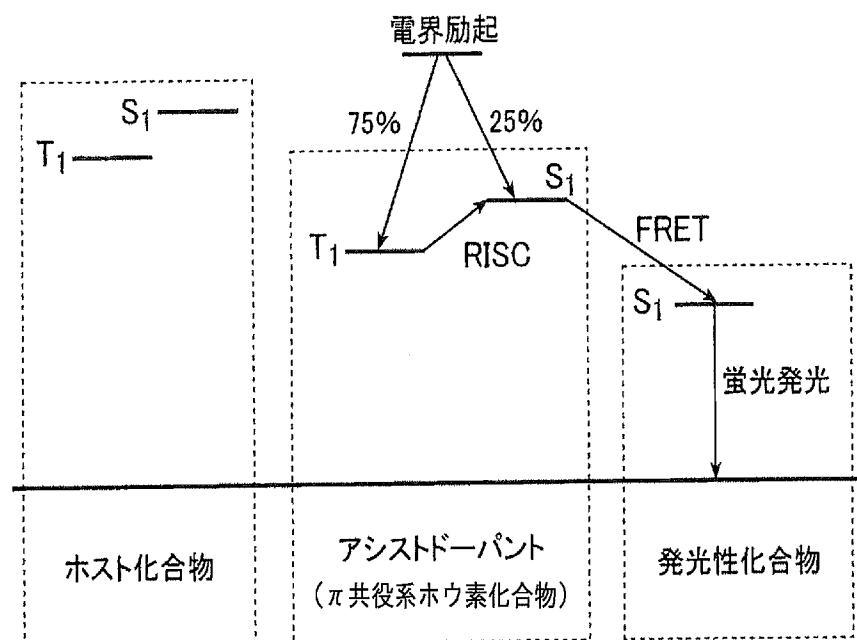
ミネッセンス素子。

[請求項17] 前記一般式（１）で表される π 共役系ホウ素化合物を含有する有機層が、陰極に隣接する層であることを特徴とする、請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

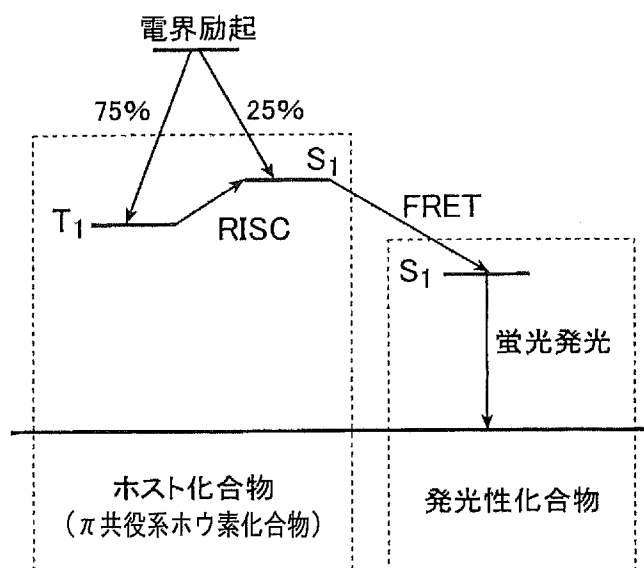
[請求項18] 請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする、表示装置。

[請求項19] 請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする、照明装置。

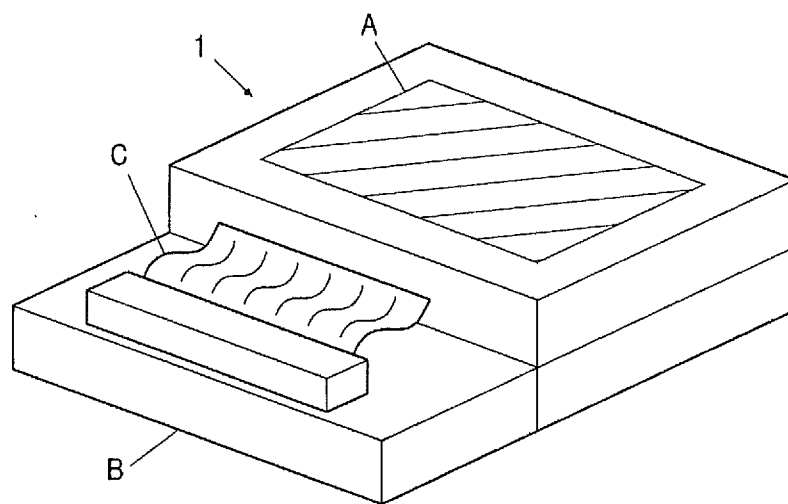
[図1]



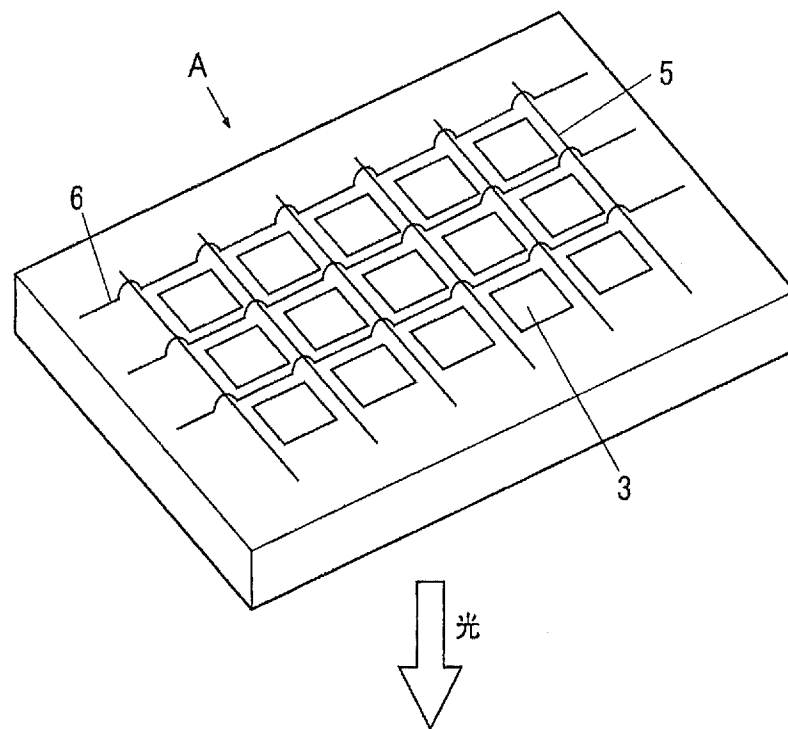
[図2]



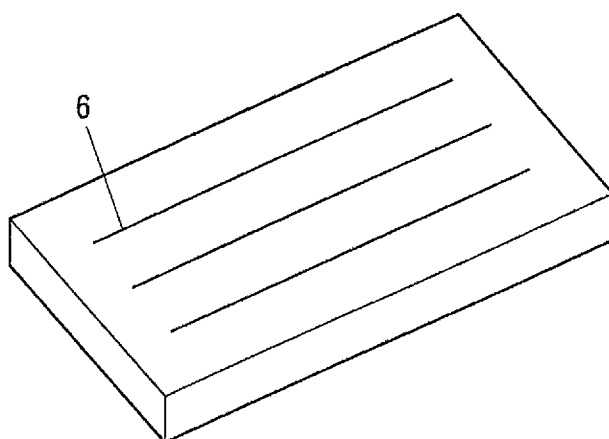
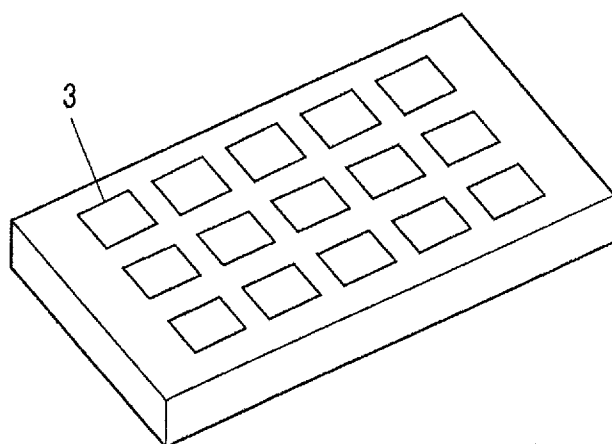
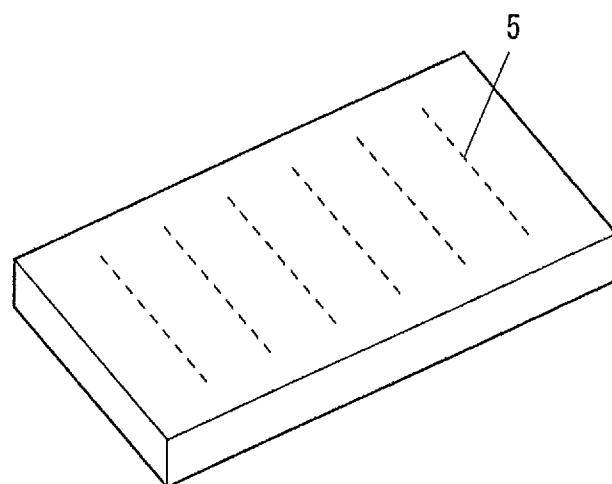
[図3]



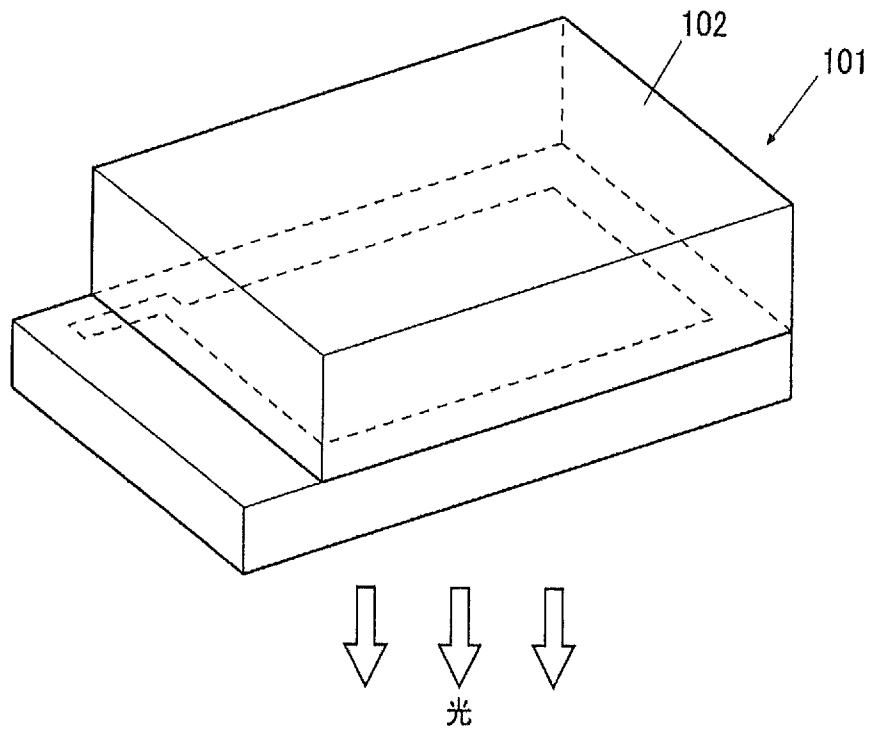
[図4]



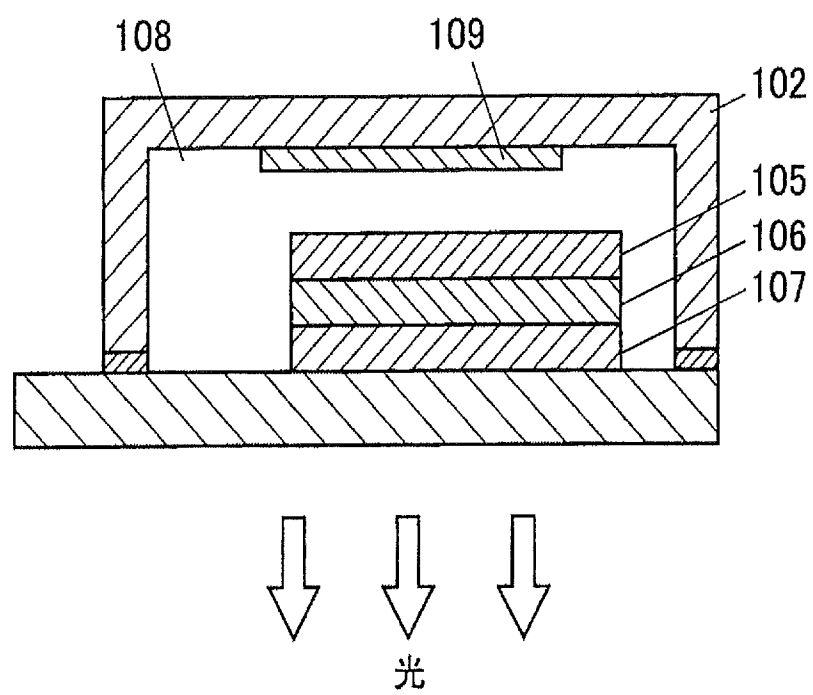
[図6]



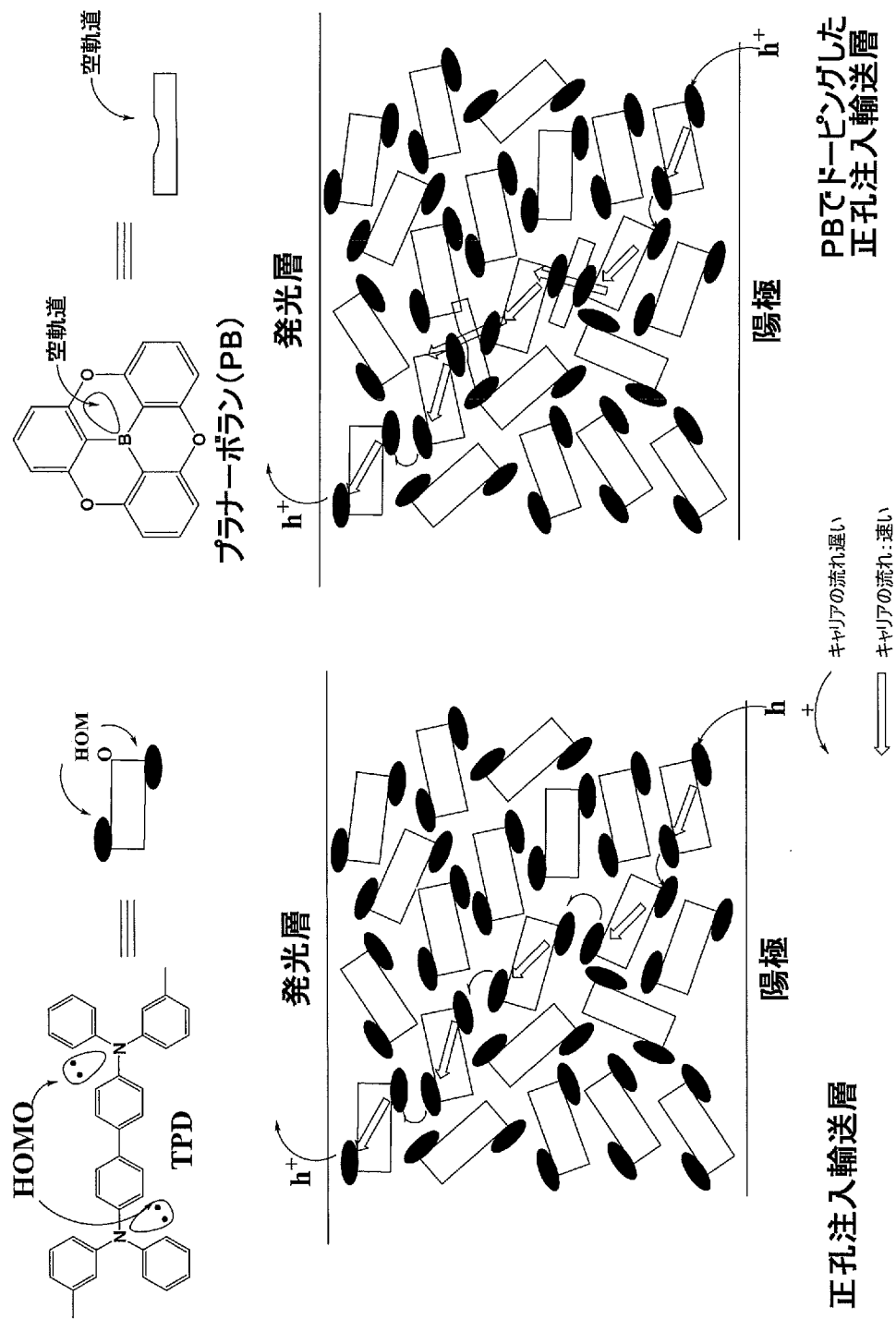
[図7]



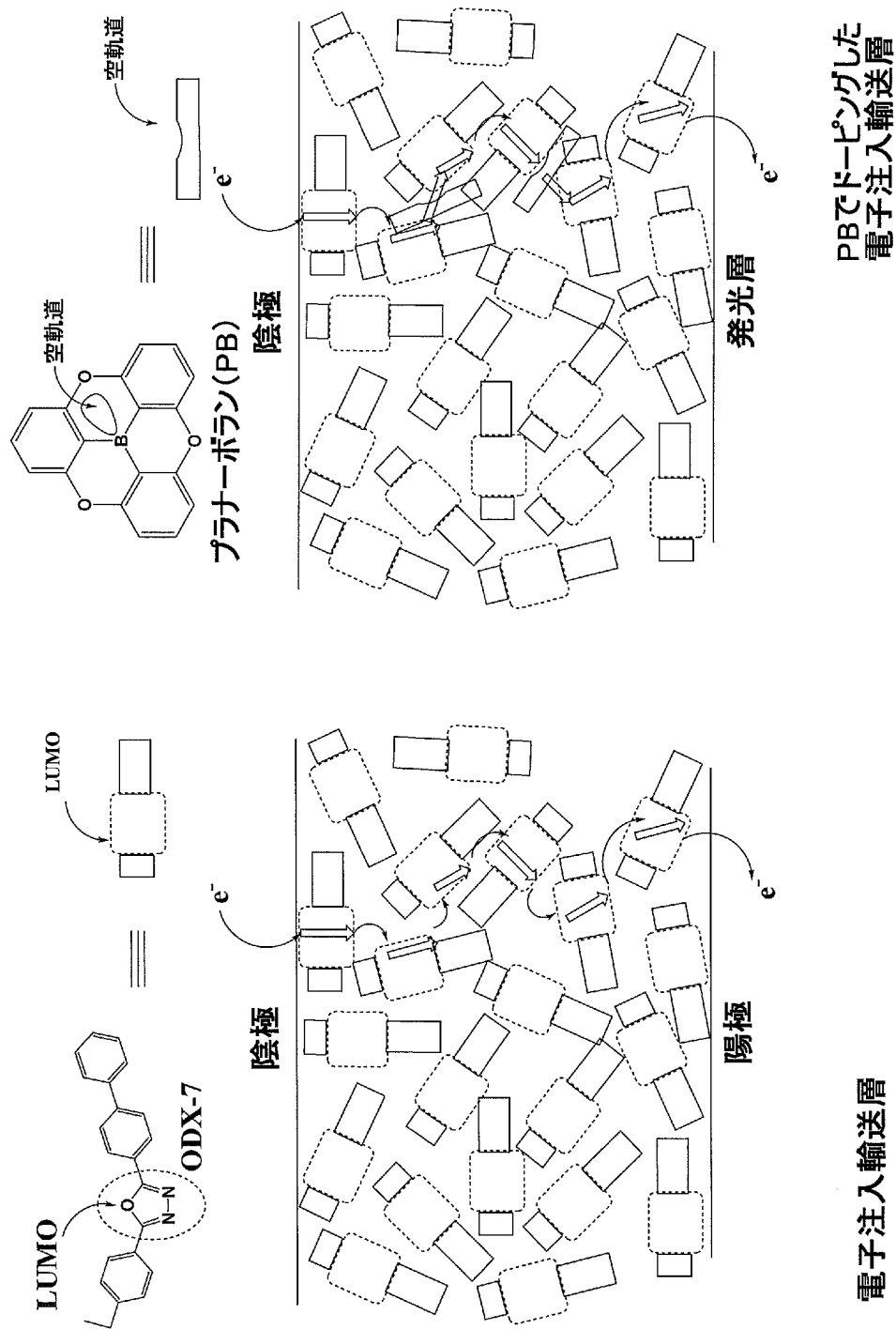
[図8]



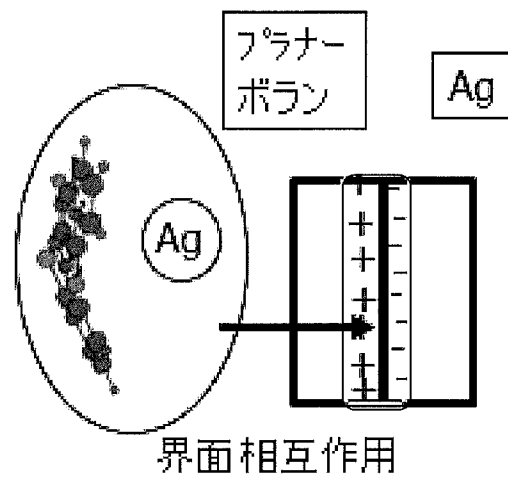
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y A	TAI, Truong Ba et al., Theoretical Design of π -Conjugated Heteropolycyclic Compounds Containing a Tricoordinated Boron Center, Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(29), 14999-15008	1-2, 12 13-19 3-11
Y	WO 2015/102118 A1 (KWANSEI GAKUIN UNIVERSITY), 09 July 2015 (09.07.2015), paragraphs [0765] to [0933]; claims 1 to 24 & US 2015/0236274 A1 paragraphs [0550] to [0619]; claims 1 to 17 & JP 5935199 B & CN 105431439 A & TW 201538513 A	13-19

☒ 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
02 September 2016 (02.09.16)

Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)

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/JP2016/071481

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 2011-151407 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text (Family: none)	1-19
A	WO 2010/134350 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text & JP 5208270 B & US 2010/0295444 A1 & EP 2434558 A1 & CN 102428588 A & TW 201103968 A & KR 10-2012-0029397 A	1-19
A	JP 2007-531315 A (Eastman Kodak Co.), 01 November 2007 (01.11.2007), entire text & US 2005/0221120 A1 & WO 2005/100507 A1 & EP 1730250 A & KR 10-2006-0135007 A	1-19

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

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

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/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
X Y A	TAI, Truong Ba et al., Theoretical Design of π -Conjugated Heteropolycyclic Compounds Containing a Tricoordinated Boron Center, Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(29), 14999-15008	1-2, 12 13-19 3-11
Y	W0 2015/102118 A1 (学校法人関西学院) 2015.07.09, [0765]-[0933], [請求項 1]-[請求項 24] & US 2015/0236274 A1 ([0550]-[0619], Claims 1-17) & JP 5935199 B & CN 105431439 A & TW 201538513 A	13-19

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。

* 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

02.09.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

高松 大

20

3310

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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 2011-151407 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.08.04, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2010/134350 A1 (出光興産株式会社) 2010.11.25, 全文 & JP 5208270 B & US 2010/0295444 A1 & EP 2434558 A1 & CN 102428588 A & TW 201103968 A & KR 10-2012-0029397 A	1-19
A	JP 2007-531315 A (イーストマン コダック カンパニー) 2007.11.01, 全文 & US 2005/0221120 A1 & WO 2005/100507 A1 & EP 1730250 A & KR 10-2006-0135007 A	1-19