



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111066167 A

(43)申请公布日 2020.04.24

(21)申请号 201880054372.9

小袁刚

(22)申请日 2018.07.24

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

(30)优先权数据

2017-161660 2017.08.24 JP

2018-116173 2018.06.19 JP

代理人 于洁 褚瑶杨

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.21

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/027757 2018.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/039174 JA 2019.02.28

(71)申请人 国立大学法人九州大学

地址 日本福冈县

(72)发明人 松岛敏则 安达千波矢 秦川江

S·D·A·桑达纳亚卡 F·本切克

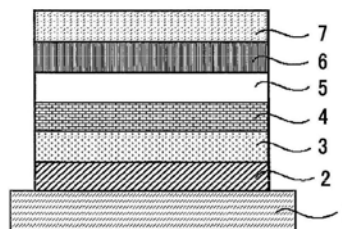
权利要求书1页 说明书35页 附图13页

(54)发明名称

主体材料、膜及有机发光元件

(57)摘要

本发明能够提供一种通过使用钙钛矿型化合物而载流子迁移率高且廉价的主体材料。并且,只要使用钙钛矿型化合物的主体材料,则能够实现廉价且发光效率高的有机发光元件。



1. 一种主体材料,其包含钙钛矿型化合物。
2. 根据权利要求1所述的主体材料,其中,所述钙钛矿型化合物的载流子迁移率为 $10^{-2} \sim 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的主体材料,其中,所述钙钛矿型化合物由下述通式(4)表示,
$$\text{A}^3\text{BX}_3 \quad (4)$$
通式(4)中,A³表示有机阳离子,B表示2价的金属离子,X表示卤素离子,3个X彼此可以相同也可以不同。
4. 一种膜,其包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。
5. 根据权利要求4所述的膜,其中,所述钙钛矿型化合物由下述通式(4)表示,
$$\text{A}^3\text{BX}_3 \quad (4)$$
通式(4)中,A³表示有机阳离子,B表示2价的金属离子,X表示卤素离子,3个X彼此可以相同也可以不同。
6. 根据权利要求4或5所述的膜,其中,所述有机发光材料通过从所述钙钛矿型化合物传递的能量而发光。
7. 根据权利要求4至6中任一项所述的膜,其中,所述有机发光材料为具有香豆素骨架的化合物。
8. 根据权利要求4至7中任一项所述的膜,其中,在横轴上取激发光强度的常用对数、在纵轴上取光致发光量子产率的半对数图的斜率为正。
9. 一种有机发光元件,其具有发光层,所述发光层包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。
10. 根据权利要求9所述的有机发光元件,其中,所述发光层为权利要求4至8中任一项所述的膜。
11. 根据权利要求9或10所述的有机发光元件,其为有机电致发光元件。

主体材料、膜及有机发光元件

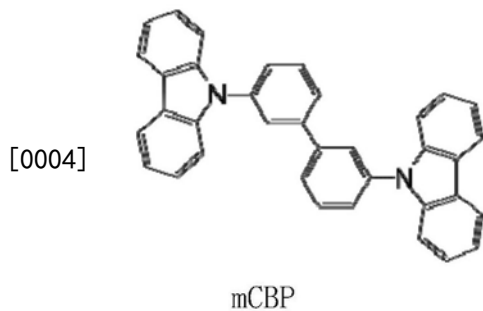
技术领域

[0001] 本发明涉及一种能够用于有机发光元件的发光层的材料的主体材料。

背景技术

[0002] 提高有机电致发光元件(有机EL元件)等有机发光元件的发光效率的研究正在积极地进行。尤其,对有机电致发光元件的发光层的材料进行了深入研究的结果,开发了能够用于发光层的各种有机化合物。在此,有机发光元件的发光层通常包括用于发光的掺杂剂材料及用于发挥电子及空穴的载流子传输或激发能量的授受的功能的主体材料,并且掺杂剂均匀地分散于主体材料中而构成。因此,在有机发光元件的器件特性中,除了发光材料的特性以外,也对主体材料的载流子迁移率等的特性带来较大的影响。从这种观点考虑,作为主体材料,提出有由下述式表示的mCBP等具有载流子传输能力的各种有机化合物(例如,参考非专利文献1)。

[0003] [化学式1]



[0005] 以往技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:时任静士、安达千波矢、村田英幸共著“有机EL显示器”(Ohmsha, Ltd.)

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 迄今为止提出的主体材料具有载流子迁移率低并且未将有机发光元件的发光效率提升到高水准等课题。并且,迄今为止的主体材料由于化学结构比较复杂且合成时花费时间,因此还存在一定很昂贵等缺点。

[0010] 因此,本发明人等为了解决这种以往技术的课题,以提供载流子迁移率高且廉价的主体材料为目的进行了深入研究。并且,以实现廉价且发光效率高的有机发光元件为目的进行了深入研究。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 进行了深入研究的结果,本发明人等得到了如下见解:钙钛矿型化合物具有高的载流子迁移率,并且容易产生从激发三重态到激发单重态的反向系间窜越,能够有效地产

成单重态激子。而且,发现了通过将这种钙钛矿化合物用作发光层的主体材料,能够提供驱动电压低、发光效率高且运行稳定性优异的有机发光元件。并且,发现了钙钛矿型化合物为包括化学结构比较简单的有机阳离子、2价的金属离子及卤素离子的离子化合物,能够在如后述简单的工序中合成,因此能够实现廉价的主体材料。本发明根据这些见解而提出,具体具有以下结构。

[0013] [1]一种主体材料,其包含钙钛矿型化合物。

[0014] [2]根据[1]所述的主体材料,其中,

[0015] 所述钙钛矿型化合物的载流子迁移率为 $10^{-2} \sim 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的主体材料,其中,

[0017] 所述钙钛矿型化合物由下述通式(4)表示。

[0018] A^3BX_3 (4)

[0019] [通式(4)中, A^3 表示有机阳离子,B表示2价的金属离子,X表示卤素离子。3个X彼此可以相同也可以不同。]

[0020] [4]一种膜,其包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。

[0021] [5]根据[4]所述的膜,其中,

[0022] 所述钙钛矿型化合物由下述通式(4)表示。

[0023] A^3BX_3 (4)

[0024] [通式(4)中, A^3 表示有机阳离子,B表示2价的金属离子,X表示卤素离子。3个X彼此可以相同也可以不同。]

[0025] [6]根据[4]或[5]所述的膜,其中,

[0026] 所述有机发光材料通过从所述钙钛矿型化合物传递的能量而发光。

[0027] [7]根据[4]至[6]中任一项所述的膜,其中,

[0028] 所述有机发光材料为具有香豆素骨架的化合物。

[0029] [8]根据[4]至[7]中任一项所述的膜,其中,

[0030] 在横轴上取激发光强度的常用对数、在纵轴上取光致发光量子产率的半对数图的斜率为正。

[0031] [9]一种有机发光元件,其具有发光层,所述发光层包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。

[0032] [10]根据[9]所述的有机发光元件,其中,

[0033] 所述发光层为[4]至[8]中任一项所述的膜。

[0034] [11]根据[9]或[10]所述的有机发光元件,其为有机电致发光元件。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的主体材料的载流子迁移率高且廉价。通过使用本发明的主体材料及有机发光材料来构成发光层,能够实现驱动电压低、发光效率高且运行稳定性优异的有机发光元件,并且能够减少有机发光元件的材料成本。

附图说明

[0037] 图1是表示有机电致发光元件的层构成例的示意性剖视图。

[0038] 图2是在实施例1、比较例1及比较例2中所形成的各薄膜的发射光谱。

- [0039] 图3是在实施例1、比较例1及比较例2中所形成的各薄膜的发射的瞬态衰减曲线。
- [0040] 图4是表示在实施例1及比较例1中所形成的各薄膜的PL量子产率的激发光强度依赖性的图表。
- [0041] 图5是表示将钙钛矿型化合物作为主体材料的薄膜与将mCBP作为主体材料的薄膜的低激发光强度(10^{-4} mW/cm²)中的PL量子产率的香豆素153浓度依赖性的图表。
- [0042] 图6是表示空穴传输器件及电子传输器件的电流密度-电压特性的图表。
- [0043] 图7是在实施例2及比较例3中所制作的各有机电致发光元件的发射光谱。
- [0044] 图8是针对在实施例2中所制作的有机电致发光元件改变电流密度来测定的发射光谱。
- [0045] 图9是表示在实施例2及比较例3中所制作的各有机电致发光元件的电流密度-电压特性的图表。
- [0046] 图10是表示在实施例2及比较例3中所制作的各有机电致发光元件的亮度-电压特性的图表。
- [0047] 图11是表示在实施例2及比较例3中所制作的各有机电致发光元件的外量子效率-电流密度特性的图表。
- [0048] 图12是表示在实施例2及比较例3中所制作的各有机电致发光元件的连续驱动时的发光强度的经时变化的图表。
- [0049] 图13是在实施例3及实施例4中所制作的各有机电致发光元件的发射光谱。
- [0050] 图14是表示在实施例3及实施例4中所制作的各有机电致发光元件的电流密度-电压特性的图表。
- [0051] 图15是表示在实施例3及实施例4中所制作的各有机电致发光元件的外量子效率-电流密度特性的图表。

具体实施方式

[0052] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下中所记载的构成要件的说明有时根据本发明的代表性实施方式或具体例而完成,但是本发明并不限于这种实施方式或具体例。另外,本说明书中使用“~”来表示的数值范围是指作为下限值及上限值包含“~”的前后所记载的数值的范围。并且,本说明书中,称为“主成分”时,是指其结构成分中含量最大的成分。并且,存在于本发明中所使用的化合物的分子内的氢原子的同位素种类并无特别限定,例如分子内的氢原子全部为¹H,也可以一部分或全部为²H[氘(Deuterium) D]。

[0053] <主体材料>

[0054] 本发明的主体材料的特征在于,其包含钙钛矿型化合物。

[0055] 本发明中的“钙钛矿型化合物”是指由有机阳离子、2价的金属离子及卤素离子组成的离子化合物,并且能够形成钙钛矿型晶体结构。主体材料可以仅由钙钛矿型化合物构成,也可以包含其他成分,但是优选将钙钛矿型化合物作为主材料来构成。在此,“将钙钛矿型化合物作为主材料而构成”是指主体材料的51重量%以上是由钙钛矿型化合物构成的。

[0056] 钙钛矿型化合物的带隙比较宽,因此具有载流子容易扩散的倾向,并且具有高的载流子迁移率。因此,通过将钙钛矿型化合物用作发光层的主体材料,能够实现驱动电压低并且发光效率(电流效率)高的有机发光元件。

[0057] 并且,钙钛矿型化合物中,最低激发单重态能级 S_1 与最低激发三重态能级 T_1 极近而过渡到激发三重态时,容易产生从激发三重态到激发单重态的反向系间窜越。因此,通过将钙钛矿型化合物用作发光层的主体材料,在主体材料中有效地生成单重态激子,其激发单重态能量用于有机发光元件的发光,从而能够得到更高的发光效率。

[0058] 另外,与由有机化合物组成的主体材料相比,钙钛矿型化合物能够用简单的方法合成,因此为廉价。因此,通过将钙钛矿型化合物用作发光层的主体材料,能够降低有机发光元件的材料成本。

[0059] 此外,因如下方面而作为主体材料具有高可用性:钙钛矿型化合物的吸收发射光谱因种类不同而不同,因此通过选择适当的种类而能够用作在所期望的波长范围内具有吸收发光的主体材料;具有钙钛矿型化合物的透明性高而使来自与其组合的发光材料的发光下降的可能性也小之类的优点。

[0060] 并且,在本发明中,未将钙钛矿型化合物作为发光材料,而是用作主体材料,由此可得到有机发光元件的连续驱动时的运行稳定化之类的效果。其推测为基于以下的理由。

[0061] 即,与本发明不同,将钙钛矿型化合物用于发光材料时,观察到在连续驱动时发光强度急速下降的现象。推测这是因为钙钛矿型化合物在高电场下成为不稳定的激发状态而引起的。相对于此,在本发明中,由于将钙钛矿型化合物用作主体材料,因此钙钛矿型化合物成为不稳定的激发状态时,其激发能量转移到发光材料而钙钛矿化合物的不稳定的激发状态立即被湮灭。由此,推测为改善有机发光元件的运行稳定性。

[0062] [钙钛矿型化合物]

[0063] 本发明的主体材料所包含的钙钛矿型化合物为由有机阳离子、2价的金属离子及卤素离子组成的离子化合物,并且能够形成钙钛矿型晶体结构。本发明中所使用的钙钛矿型化合物可以为各离子形成钙钛矿型结构并在三维方向上有规律地配置的三维钙钛矿,也可以为形成交替地层叠有相当于钙钛矿型结构的八面体部分的无机骨架二维排列而成的无机层及由经取向的有机阳离子组成的有机层的层状结构的二维钙钛矿。作为该钙钛矿型化合物,能够举出由下述通式(1)~(4)表示的化合物。其中,由通式(1)~(3)表示的化合物为能够形成二维钙钛矿结构的化合物,由通式(4)表示的化合物为能够形成三维钙钛矿结构的化合物。

[0064] (由通式(1)表示的化合物)

[0065] A_2BX_4 (1)

[0066] 通式(1)中,A表示有机阳离子,B表示2价的金属离子,X表示卤素离子。2个A彼此及4个X彼此可以相同也可以不同。

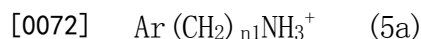
[0067] 由通式(1)表示的化合物能够形成交替地层叠有相当于钙钛矿型结构的八面体部分的无机骨架 BX_4 二维排列而成的无机层及经取向的有机阳离子 A_2 二维排列而成的有机层的层状结构。在此,无机骨架 BX_4 具有在将卤素离子X设为顶点的八面体的中心配置有二价的金属离子B的结构,在相邻的八面体彼此共用顶点。有机阳离子A朝向无机层侧取向阳离子性基团。而且,将各八面体的上下各自4个阳离子性基团设为立方晶的顶点,将各八面体的顶点设为立方晶的面心而构成钙钛矿型结构。

[0068] 由A表示的有机阳离子优选为由下述通式(5)表示的铵基。

[0069] R_4N^+ (5)

[0070] 通式(5)中,R表示氢原子或取代基,4个R中的至少一个为碳原子数为2以上的取代基。4个R中,碳原子数为2以上的取代基的数优选1或2个,更优选为1个。并且,构成铵的4个R中,优选其中1个为碳原子数2以上的取代基,剩余部分为氢原子。R中的2个以上为取代基时,多个取代基彼此可以相同也可以不同。作为碳原子数为2以上的取代基及其他取代基并无特别限定,但是能够举出烷基、芳基、杂芳基等,这些取代基还可以被烷基、芳基、杂芳基、卤等取代。碳原子数为2以上的取代基的碳原子数在烷基中优选为2~30,更优选为2~10,进一步优选为2~5。在芳基中优选为6~20,更优选为6~18,进一步优选为8~10。在杂芳基中优选为5~19,更优选为5~17,进一步优选为7~9。作为杂芳基所具有的杂原子,能够举出氮原子、氧原子、硫原子等。有机层的厚度根据由R表示的取代基的长轴长度(例如,烷基的链长度)控制,由此能够控制通过该化合物构成的功能层的特性。

[0071] 并且,由A表示的有机阳离子优选具有亚烷基及芳香环中的至少一个,优选具有亚烷基及芳香环这两个,更优选具有连接亚烷基与芳香环的结构,进一步优选为由下述通式(5a)表示的铵。



[0073] 通式(5a)中,Ar表示芳香环。 $n1$ 为1~20的整数。

[0074] 有机阳离子所具有的芳香环可以为芳香族烃,也可以为芳香族杂环,但是优选为芳香族烃。作为芳香族杂环的杂原子,能够举出氮原子、氧原子、硫原子等。作为芳香族烃,优选为具有苯环及多个苯环进行稠合的结构的多环系烃,优选为苯环、萘环、菲环、蒽环、屈环、并四苯环、茈环,优选为苯环、萘环,进一步优选为苯环。作为芳香族杂环,优选为吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、吡咯环、噻吩环、呋喃环、咪唑环、三嗪环,更优选为吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环,进一步优选为吡啶环。有机阳离子所具有的芳香环例如也可以具有烷基、芳基、卤素原子(优选氟原子)等取代基,并且存在于与芳香环或芳香环键合的取代基的氢原子也可以为氘原子。

[0075] 通式(5a)的 $n1$ 为1~20的整数,优选为2~10的整数。

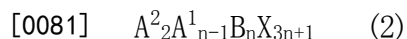
[0076] 作为由A表示的有机阳离子,除了铵以外,也能够使用甲脒、铯等。

[0077] 作为由B表示的2价的金属离子,能够举出 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 等,优选为 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} ,更优选为 Sn^{2+} 。

[0078] 作为由X表示的卤素离子,能够举出氟、氯、溴、碘的各离子。3个X所表示的卤素离子可以全部相同,也可以为2或3种卤素离子的组合。优选3个X全部为相同的卤素离子的情况,更优选3个X全部为碘离子。

[0079] 作为由通式(1)表示的钙钛矿型化合物的优选的具体例,能够举出 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n2}\text{NH}_3]_2\text{SnI}_4$ ($n2=2\sim 17$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n3}(\text{CH}_3)\text{CHNH}_3)_2\text{SnI}_4$ [$n3=5\sim 8$]、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 及 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_4$ 等锡系钙钛矿、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n2}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ ($n2=2\sim 17$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n3}(\text{CH}_3)\text{CHNH}_3)_2\text{PbI}_4$ [$n3=5\sim 8$]、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 及 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 等铅系钙钛矿。但是,能够在本发明中使用的钙钛矿型化合物不应被这些化合物限制性地解释。

[0080] (由通式(2)表示的化合物)



[0082] 通式(2)的 A^2 表示碳原子数大于 A^1 的有机阳离子。通式(2)的B及X分别为与通式(1)

的B及X相同的含义,通式(2)的A²为与通式(1)的A相同的含义。关于通式(2)的A²、B、X的优选的范围及具体例,能够分别参考通式(1)的A、B、X的优选的范围及具体例。在此,2个A²彼此及多个X彼此可以相同也可以不同。A¹及B分别存在多个时,A¹彼此及B彼此可以分别彼此相同也可以不同。

[0083] 由A¹表示的有机阳离子为碳原子数小于A²的有机阳离子,优选为由下述通式(6)表示的铵。

[0084] 通式(6)

[0085] $R^{11}{}_4N^+$

[0086] 通式(6)中,R¹¹表示氢原子或取代基,4个R¹¹中的至少一个为取代基。4个R¹¹中的取代基的数优选为1或2个,更优选为1个。即,构成铵的4个R¹¹中,其1个为取代基,剩余部分优选为氢原子。R¹¹中的2个以上为取代基时,多个取代基彼此可以相同也可以不同。作为取代基并无特别限定,但是能够举出烷基或芳基(苯基、萘基等),这些取代基还可以被烷基或芳基等取代。取代基的碳原子数在烷基中优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~10。在芳基中优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。

[0087] 作为由A¹及A²表示的有机阳离子,除了铵以外,也能够使用甲脒、铯等。

[0088] 由通式(2)表示的化合物形成交替地层叠有通过呈八面体的无机骨架B_nX_{3n+1}构成的无机层及通过有机阳离子A²构成的有机层的层状结构。n与各无机层中的八面体的层叠数对应,为1~100的整数。n为2以上时,在与各八面体之间的立方晶的顶点对应的位置配置有机阳离子A¹。

[0089] 作为由通式(2)表示的有机无机钙钛矿型化合物的优选的具体例,能够举出由下述通式(2a)表示的化合物。

[0090] $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ (2a)

[0091] 通式(2a)中,n为1~100的整数,优选为1~5的整数。具体而言,能够举出(C₄H₉NH₃)₂SnI₄、(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)₁SnI₇、(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)₂Sn₃I₁₀、(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)₃Sn₄I₁₃、(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)₄Sn₅I₁₆。并且,作为由通式(2)表示的有机无机钙钛矿型化合物的优选的具体例,也能够举出(CH₃(CH₂)_nNH₃)₂PbI₄(n=2~17)、(C₄H₉C₂H₄NH₃)₂PbI₄、(CH₃(CH₂)_n(CH₃)CHNH₃)₂PbI₄[n=5~8]、(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄、(C₁₀H₇CH₂NH₃)₂PbI₄及(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄等。但是,能够在本发明中使用的钙钛矿型化合物不应被这些化合物限制性地解释。

[0092] (由通式(3)表示的化合物)

[0093] $A^2{}_2A^1{}_mB_mX_{3m+2}$ (3)

[0094] 通式(3)的A²表示碳原子数大于A¹的有机阳离子。通式(3)的B及X分别为与通式(1)的B及X相同的含义。关于通式(3)的B、X的优选的范围及具体例,能够分别参考通式(1)的B、X的优选的范围及具体例。通式(3)的A¹为与通式(2)的A¹相同的含义。关于通式(3)的A¹的优选的范围及具体例,能够参考通式(2)的A¹的优选的范围及具体例。

[0095] 在此,2个A²彼此及多个X彼此可以相同也可以不同。A¹及B分别存在多个时,A¹彼此及B彼此可以分别彼此相同也可以不同。

[0096] 由通式(3)表示的化合物形成交替地层叠有通过无机骨架B_mX_{3m+2}构成的无机层及通过有机阳离子A²构成的有机层的层状结构。m与各无机层中的层叠数对应,为1~100的整数。

[0097] 由 A^2 表示的有机阳离子为碳原子数大于 A^1 的有机阳离子,优选为由上述通式(6)表示的铵,更优选为由下述通式(7)表示的铵。

[0098] 通式(7)

[0099] $(R^{12}{}_2C=NR^{13}{}_2)^+$

[0100] 通式(7)中, R^{12} 及 R^{13} 分别独立地表示氢原子或取代基,各 R^{12} 可以相同也可以不同,并且,各 R^{13} 可以相同也可以不同。作为取代基并无特别限定,但是能够举出烷基、芳基、氨基、卤素原子等,在此所谓的烷基、芳基、氨基还可以被烷基、芳基、氨基、卤素原子等取代。取代基的碳原子数在烷基中优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~10。在芳基中优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。有机层的厚度根据由 R^{12} 表示的取代基的长轴长度(例如,烷基的链长度)控制,由此,能够控制通过该混合物构成的功能层的特性。作为 R^{12} 及 R^{13} 的组合,例如能够选择氨基或卤素原子作为 R^{12} 、选择氢原子或烷基作为 R^{13} 而组合。或者,能够选择氨基或卤素原子作为 R^{12} 、选择氢原子作为 R^{13} 而组合。

[0101] 作为由 A^2 表示的有机阳离子,除了铵以外,也能够使用甲脒、铯等。

[0102] 作为由通式(3)表示的有机无机钙钛矿型化合物的优选的具体例,能够举出由下述通式(3a)表示的化合物。

[0103] $[NH_2C(I)=NH_2]_2(CH_3NH_3)_mSn_mI_{3m+2}$ (3a)

[0104] 通式(3a)中, m 为2~100的整数,优选为2~5的整数。具体而言,能够举出 $[NH_2C(I)=NH_2]_2(CH_3NH_3)_2Sn_2I_8$ 、 $[NH_2C(I)=NH_2]_2(CH_3NH_3)_3Sn_3I_{11}$ 、 $[NH_2C(I)=NH_2]_2(CH_3NH_3)_4Sn_4I_{14}$ 。但是,能够在本发明中使用的钙钛矿型化合物不应被这些化合物限制性地解释。

[0105] 由通式(1)~(3)表示的化合物所形成的无机层及有机层的合计层数优选为1~100,更优选为1~50,进一步优选为5~20。

[0106] (由通式(4)表示的化合物)

[0107] A^3BX_3 (4)

[0108] 通式(4)中, A^3 表示有机阳离子。通式(4)的B及X分别为与通式(1)的B及X相同的含义。关于通式(4)的B、X的优选的范围及具体例,能够分别参考通式(1)的B、X的优选的范围及具体例。另外,由通式(4)表示的化合物的B优选为氟离子,也优选碘离子与氟离子的组合。关于通式(4)的 A^3 的优选的范围及具体例,能够参考通式(2)的 A^1 的优选的范围及具体例。3个X彼此可以相同也可以不同。

[0109] 由通式(4)表示的化合物具有立方晶系晶胞,形成在立方晶的各顶点配置有机阳离子A、在体心配置有金属离子B且在立方晶的各面心配置有卤素离子X的立方晶钙钛矿结构。在此,通过金属离子B与卤素离子X的无机骨架形成八面体。

[0110] 作为由通式(4)表示的钙钛矿型化合物的优选的具体例,能够举出 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_qF_{3-q}$ (其中, q 为0~2的整数)、 $CH_3NH_3SnCl_3$ 、 $CH_3NH_3SnBr_3$ 、 $(NH_2)_2CHSnI_3$,优选 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_qF_{3-q}$ 、 $(NH_2)_2CHSnI_3$ 。但是,能够在本发明中使用的钙钛矿型化合物不应被这些化合物限制性地解释。

[0111] 以上举出的钙钛矿型化合物中优选的是,作为2价的金属离子包含 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 中的至少1种,作为有机阳离子包含甲基铵、甲脒、铯中的至少1种,作为卤素离子包含 Cl^- 、 I^- 、 F^- 中的至少1种。并且,在由通式(1)~通式(4)表示的化合物中,优选由通式(4)表示的化合物,更优选 $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_3$,最优选 $CH_3NH_3PbCl_3$ 。

[0112] 并且,钙钛矿型化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。作为优选的组合,能够举出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_q\text{F}_{3-q}$ (其中,q为0~2的整数)中的2种以上的组合。

[0113] [钙钛矿型化合物的载流子迁移率]

[0114] 本发明的主体材料所包含的钙钛矿型化合物中,优选其载流子迁移率为 $10^{-2} \sim 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,更优选为 $10^{-1} \sim 10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,进一步优选为 $10^{-1} \sim 10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。由此,能够确实地实现有机发光元件的驱动电压的降低及发光效率的提高。

[0115] 钙钛矿型化合物的载流子迁移率能够通过以下方法来进行测定。

[0116] 首先,准备依次层叠玻璃基板、膜厚100nm的由铟锡氧化物(ITO)组成的阳极及膜厚10nm的由氧化钼(MoO_x)组成的膜而成的层叠体,在该层叠体的由氧化钼组成的膜上将作为载流子迁移率的测定对象的钙钛矿型化合物的膜以1000~5000nm的厚度形成。在该钙钛矿型化合物的膜上依次层叠膜厚10nm的由氧化钼组成的膜及膜厚100nm的由铝组成的阴极,制得空穴传输器件。

[0117] 并且,代替由氧化钼组成的膜,在阳极与由钙钛矿型化合物组成的膜之间及由钙钛矿型化合物组成的膜与阴极之间形成膜厚0.5nm的由铯组成的膜,除此以外,与空穴传输器件的制作工序相同的方式制作电子传输器件。

[0118] 针对所制作的空穴传输器件及电子传输器件,测定电流密度-电压特性而形成双对数图,利用由此获取的电流密度及施加电压以及下述空间电荷限制电流式分别求出钙钛矿层的空穴迁移率 μ_h 、电子迁移率 μ_e 。

[0119] [数式1]

$$[0120] \quad J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}$$

[0121] 式中,J表示电流密度, ε_r 表示介电常数, ε_0 表示真空的介电常数, μ 表示载流子迁移率,L表示膜厚,V表示施加电压。介电常数 ε_r 中使用作为文献值的23.9。关于空穴迁移率 μ_h 及电子迁移率 μ_e 的详细内容,能够参考M.A.Lampert,P.Mark,Current injection in solids Academic,New York,1970。

[0122] 在此,将使用通过空穴传输器件测定的电流密度及施加电压来算出的载流子迁移率 μ 设为空穴迁移率 μ_h ,将使用通过电子传输器件测定的电流密度及施加电压来算出的载流子迁移率 μ 设为电子迁移率 μ_e 。

[0123] [钙钛矿型化合物的光吸收特性]

[0124] 本发明的主体材料所包含的钙钛矿型化合物优选在与该主体材料组合而使用的有机发光材料的发光波长区域中不具有200~750nm处的最大吸收波长,更优选不具有200~2000nm处的最大吸收波长。由此,能够提高来自有机发光元件的光提取效率。在此,发光材料的发光波长区域是指将存在于380~750nm的可见光区域的发光材料的极大发光波长设为 λ_{max} 时 $\lambda_{\text{max}} \pm 100 \text{nm}$ 范围的波长区域。

[0125] <膜>

[0126] 接着,对本发明的膜进行说明。

[0127] 本发明的膜的特征在于,包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。该膜能够有效地用作有机发光元件的发光层。

[0128] 关于钙钛矿型化合物的说明、优选的范围及具体例,能够参考关于上述的主体材

料所包含的钙钛矿型化合物的记载。

[0129] 关于能够用于膜的有机发光材料的种类及具体例、有机发光材料的含量,能够参考关于后述有机发光元件的发光层中所使用的有机发光材料的记载。

[0130] 本发明的膜优选在横轴上取激发光强度的常用对数、在纵轴上取光致发光量子产率的半对数图的斜率为正。该等膜中,认为即使通过高能量的供给高密度地生成激子的情况下也不易产生激子-激子湮灭,并且激子的激发能量可有效地用于发光。

[0131] [膜的形成方法]

[0132] 本发明的膜的形成方法并无特别限定,可以为真空蒸镀法等干法工艺,也可以为溶液涂布法等湿法工艺。在此,只要使用溶液涂布法,则可用简单的装置在短时间进行成膜,因此有控制成本且容易进行大量生产之类的优点。并且,只要使用真空蒸镀法,则有能够形成表面状态更良好的膜的优点。

[0133] 例如,使用真空蒸镀法形成由钙钛矿型化合物 A^3BX_3 及有机发光材料组成的膜时,能够使用从不同的蒸镀源对由有机阳离子及卤素离子组成的化合物 A^3X 、金属卤化物 BX_2 及有机发光材料进行共蒸镀的共蒸镀法。并且,包含由其他通式表示的钙钛矿型化合物及有机发光材料的膜也能够通过应用该方法对由有机阳离子及卤素离子组成的化合物、金属卤化物及有机发光材料进行共蒸镀来形成。

[0134] 并且,使用溶液涂布法形成由钙钛矿型化合物 A^3BX_3 组成的钙钛矿层时,在溶剂中使由有机阳离子及卤素离子组成的化合物 A^3X 和金属卤化物 BX_2 进行反应来合成钙钛矿型化合物,并且将含有该钙钛矿型化合物及有机发光材料的涂布液涂布于支撑体表面使其干燥,由此形成膜。包含由其他通式表示的钙钛矿型化合物及有机发光材料的膜也应用该方法,能够在溶剂中合成钙钛矿型化合物,并且将含有该钙钛矿化合物及有机发光材料的涂布液涂布于支撑体表面使其干燥来形成。

[0135] 作为涂布液的涂布方法,并无特别限制,能够使用凹版涂布法、棒涂布法、印刷法、喷涂法、旋转涂布法、浸渍法、模涂法等以往公知的涂布方法,从能够均匀地形成厚度比较薄的涂膜的观点考虑,优选使用旋转涂布法。

[0136] 涂布液的溶剂只要为能够溶解钙钛矿型化合物的溶剂即可,并无特别限定。具体而言,能够举出酯类(甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯等)、酮类(γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等)、醚类(二乙醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等)、醇类(甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等)、二醇醚(溶纤剂)类(乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等)、酰胺系溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等)、腈系溶剂(乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等)、碳酸酯系溶剂(乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等)、卤化烃(二氯甲烷(methylene chloride)、二氯甲烷(dichloromethane)、氯仿等)、烃(正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等)、二甲基亚砜等。除此以外,也可以具有2个以上的酯类、酮类、醚类及醇类的官能团(即,-O-、-CO-、-COO-、-OH)中的任一个,也可以为酯类、酮类、醚类及醇类的烃部分中的氢原子被卤素原子(尤其为氟原子)取代的溶剂。

[0137] 涂布液中的钙钛矿型化合物的含量相对于涂布液总量优选为1~50质量%，更优选为2~30质量%，进一步优选为5~20质量%。涂布液中的有机发光材料的含量相对于钙钛矿化合物及有机发光材料的合计量优选为0.001质量%以上且小于50质量%。

[0138] 并且，涂布于支承体表面的涂布液的干燥优选在被氮气等不活性气体取代的气氛下通过自然干燥或加热干燥来进行。

[0139] <有机发光元件>

[0140] 接着，对本发明的有机发光元件进行说明。

[0141] 本发明的有机发光元件具有发光层，所述发光层包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。

[0142] 如上所述，钙钛矿型化合物的载流子迁移率高，因此通过发光层包含钙钛矿型化合物，能够降低有机发光元件的驱动电压并且提高发光效率。并且，钙钛矿型化合物容易产生从激发三重态到激发单重态的反向系间窜越，能够有效地生成单重态激子。因此，通过发光层包含钙钛矿化合物及有机发光材料，激发单重态能量有效地供给到有机发光材料而用于发光，因此能够得到更高的发光效率。另外，通过钙钛矿型化合物的激发能量供给到有机发光材料，即使在钙钛矿型化合物成为不稳定的激发状态，其激发状态也立即被湮灭。由此，可得到有机发光元件的运行稳定化之类的效果。

[0143] 此外，由于钙钛矿型化合物廉价，因此通过将其用作发光层的材料，能够降低有机发光元件的材料成本。

[0144] [有机发光元件的层结构]

[0145] 应用本发明的有机发光元件可以为有机光致发光元件(有机PL元件)，也可以为机电致发光元件(有机EL元件)。有机光致发光元件具有在基板上至少形成有发光层的结构。并且，机电致发光元件具有至少在阳极、阴极及阳极与阴极之间形成有有机层的结构，有机层至少包含发光层。本发明中，这些有机发光元件中的尤其应用于机电致发光元件的情况下，与以往的构成相比，可得到发光效率显著提高之类的效果。这是由于以下原因。

[0146] 即，在机电致发光元件中，通过来自阳极及阴极的载流子注入到发光层中并进行再结合，在发光层中以25%:75%的几率生成单重态激子与三重态激子。此时，钙钛矿型化合物容易产生反向系间窜越，因此在发光层的载流子再结合区域中的由钙钛矿化合物构成的区域中，以75%的几率生成的三重态激子有效地转换成单重态激子，其结果以远高于25%的比率生成单重态激子。因此，与使用以往的主体材料的情况相比，激发单重态能量有效地转移到有机发光材料而用于发光，因此能够显著提高有机发光元件的发光效率。

[0147] 如上所述，机电致发光元件具有至少在阳极、阴极及阳极与阴极之间形成有有机层的结构。有机层至少包含发光层，可以仅由发光层组成，除了发光层以外也可以具有1层以上的有机层。作为这种其他有机层，能够举出空穴传输层、空穴注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡层等。空穴传输层可以为具有空穴注入功能的空穴注入传输层，电子传输层可以为具有电子注入功能的电子注入传输层。在图1中示出具体的机电致发光元件的结构例。图1中，1表示基板，2表示阳极，3表示空穴注入层，4表示空穴传输层，5表示发光层，6表示电子传输层，7表示阴极。

[0148] 以下，对机电致发光元件的各部件及各层进行说明。另外，基板及发光层的说明

也相当于有机光致发光元件的基板及发光层。

[0149] (基板)

[0150] 本发明的有机电致发光元件优选支撑于基板。针对该基板并没有特别限制,只要为一直以来通常用于有机电致发光元件的基板即可,例如能够使用包括玻璃、透明塑料、石英、硅等的基板。

[0151] (阳极)

[0152] 作为有机电致发光元件中的阳极,优选将功函数大的(4eV以上)金属、合金、导电性化合物及这些混合物用作电极材料。作为这种电极材料的具体例,可举出Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。并且,可以使用能够由IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶质制作透明导电膜的材料。关于阳极,通过蒸镀或溅射等方法将这些电极材料形成薄膜,也可以通过光刻法形成所期望的形状的图案,或者在不需要图案精度的情况下(100μm以上左右),上述电极材料的蒸镀或溅射时隔着所期望的形状的掩模也可以形成图案。或者,如有机导电性化合物那样使用能够涂布的材料的情况下,也能够使用印刷方式、涂层方式等湿式成膜法。从该阳极输出发光的情况下,期望透射率大于10%,并且优选作为阳极的表面电阻为数百Ω/□以下。另外,膜厚取决于材料,但是通常在10~1000nm、优选在10~200nm的范围内选择。

[0153] (阴极)

[0154] 另一方面,作为阴极,将功函数小的(4eV以下)金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及这些混合物用作电极材料。作为这种电极材料的具体例,可举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al₂O₃)混合物、铟、锂/铝混合物、稀土类金属等。这些之中,从电子注入性及对氧化等的耐久性的观点考虑,优选电子注入性金属与作为功函数的值比其大且稳定的金属的第二金属的混合物、例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al₂O₃)混合物、锂/铝混合物、铝等。通过蒸镀或溅射等方法将这些电极材料形成薄膜,由此能够制作阴极。并且,作为阴极的表面电阻优选数百Ω/□以下,膜厚通常在10nm~5μm、优选在50~200nm的范围内选择。另外,为了使发光的光透射,只要有机电致发光元件的阳极或阴极中的任一个为透明或半透明,则发光亮度提高且为良好的情况。

[0155] 并且,通过将阳极的说明中所举出的导电性透明材料用于阴极,能够制作透明或半透明的阴极,并且能够通过应用该材料来制作阳极与阴极这两者具有透射性的元件。

[0156] (发光层)

[0157] 发光层为通过分别从阳极与阴极注入的空穴及电子再结合来生成激子之后发光的层,至少包含钙钛矿型化合物及有机发光材料。有机发光材料可以为荧光发光材料、延迟荧光材料、磷光发光材料中的任一种,但是优选为荧光发光材料、延迟荧光材料,更优选为荧光发光材料。关于荧光发光材料,由于来自激发单重态的辐射弛豫发生的可能性高,因此能够有效地将从钙钛矿型化合物接收的激发单重态能量用于发光。在此,延迟荧光材料是指在25℃下观察发光时观察到发光寿命短的荧光与发光寿命长的荧光(延迟荧光)这两者,荧光发光材料是指观察到发光寿命短的荧光但是未观察到发光寿命长的荧光(延迟荧光)。在此,延迟荧光为通过来自激发三重态的反向系间窜越产生的激发单重态弛豫到基底状态时辐射的荧光,通常比来自外部的能量提供或来自直接通过载流子再结合而产生的激发单

重态的荧光(通常荧光)较晚观察到。

[0158] 为了本发明的有机电致发光元件及有机光致发光元件显现高发光效率,重要的是将在有机发光材料中生成的单重态激子及三重态激子封入有机发光材料中。因此,用于发光层的钙钛矿型化合物优选激发单重态能量、激发三重态能量中的至少任一种具有比有机发光材料高的值。其结果,能够将在有机发光材料中生成的单重态激子及三重态激子封入有机发光材料的分子中,并且能够充分引出其发光效率。本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光产生自包含于发光层中的有机发光材料。该发光可以为荧光发光、延迟荧光发光、磷光发光中的任一种,也可以包含这些2种以上的发光。并且,发光的一部分或部分为来自钙钛矿型化合物的发光。

[0159] 发光层中的有机发光材料的含量相对于发光层的总质量,优选为0.001质量%以上且小于50质量%。发光层中的有机发光材料的含量相对于发光层的总质量,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,更进一步优选为1质量%以上,也可以为5质量%以上。并且,发光层中的有机发光材料的含量相对于发光层的总质量,更优选小于40质量%,进一步优选小于30质量%,更进一步优选小于20质量%。

[0160] (注入层)

[0161] 注入层是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置于电极与有机层之间的层,具有空穴注入层和电子注入层,还可以存在于阳极与发光层或空穴传输层之间及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层能够根据需要来设置。

[0162] (阻挡层)

[0163] 阻挡层是能够阻挡存在于发光层中的电荷(电子或空穴)和/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层能够配置于发光层及空穴传输层之间,并阻挡电子穿过发光层而朝向空穴传输层。同样地,空穴阻挡层能够配置于发光层及电子传输层之间,并能够阻挡空穴穿过发光层而朝向电子传输层。并且,阻挡层能够用于阻挡激子向发光层的外侧扩散。即,电子阻挡层、空穴阻挡层还分别能够兼备作为激子阻挡层的功能。本说明书中所说的电子阻挡层或激子阻挡层以在一个层中包括具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层的含义使用。

[0164] (空穴阻挡层)

[0165] 空穴阻挡层在广义上具有电子传输层的功能。空穴阻挡层具有传输电子,并且阻挡空穴到达电子传输层的作用,由此能够提高发光层中的电子与空穴的重组概率。作为空穴阻挡层的材料,能够根据需要使用后述电子传输层的材料。

[0166] (电子阻挡层)

[0167] 电子阻挡层在广义上具有传输空穴的功能。电子阻挡层具有传输空穴,并且阻挡电子到达空穴传输层的作用,由此能够提高发光层中的电子与空穴的重组概率。

[0168] (激子阻挡层)

[0169] 激子阻挡层是用于阻挡通过在发光层内空穴与电子的重组而生成的激子向电荷传输层扩散的层,通过插入本层能够将激子有效地封在发光层内,并能够提高元件的发光效率。激子阻挡层能够与发光层相邻地插入于阳极侧、阴极侧中的任一侧,还能够同时插入于两者。即,在阳极侧具有激子阻挡层时,能够在空穴传输层与发光层之间,与发光层相邻地插入该层,插入于阴极侧时,能够在发光层与阴极之间,与发光层相邻地插入该层。并且,

能够在阳极与和发光层的阳极侧相邻的激子阻挡层之间具有空穴注入层或电子阻挡层等，并能够在阴极与和发光层的阴极侧相邻的激子阻挡层之间具有电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层等。配置阻挡层时，用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量中的至少任一个优选高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0170] (空穴传输层)

[0171] 空穴传输层由具有传输空穴的功能的空穴传输材料构成，空穴传输层能够设置单层或多层。

[0172] 作为空穴传输材料，具有空穴的注入或传输、电子的阻挡性中的任一种，可以为有机物、无机物中的任一种。作为能够使用的公知的空穴传输材料，例如可举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡啶衍生物及吡啶酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、茈衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物及导电性高分子低聚物、尤其为噻吩低聚物等，优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物，更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0173] (电子传输层)

[0174] 电子传输层由具有传输电子的功能的材料构成，电子传输层能够设置单层或多层。

[0175] 作为电子传输材料(有时兼作空穴阻挡材料)，只要具有将从阴极注入的电子传输到发光层的功能即可。作为能够使用的电子传输层，例如可举出硝取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。另外，在上述噁二唑衍生物中，将噁二唑环的氧原子取代之为硫原子的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团已知的喹啉环的喹啉衍生物也能够用作电子传输材料。进而，还能够使用将这些材料导入到高分子链的高分子材料或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0176] 有机电致发光元件中也可以将钙钛矿型化合物用于除了发光层以外的层。例如，也能够将钙钛矿型化合物用于上述空穴传输层或电子传输层等。在这种情况下，用于发光层的钙钛矿型化合物与用于除了发光层以外的层的钙钛矿型化合物可以相同也可以不同。

[0177] 为了制作有机电致发光元件，将构成有机电致发光元件的各有机层在基板上依次制膜。这些层的制膜方法并无特别限定，可以通过干法工艺、湿法工艺中的任一工艺制作。关于发光层的形成方法，能够参考上述[膜的形成方法]的项的内容。

[0178] 以下，具体例示出能够用于有机电致发光元件的优选材料。但是，能够在本发明中使用的材料不应被以下例示化合物限制性地解释。并且，即使是作为具有特定功能的材料而例示的化合物，也能够转用为具有其他功能的材料。

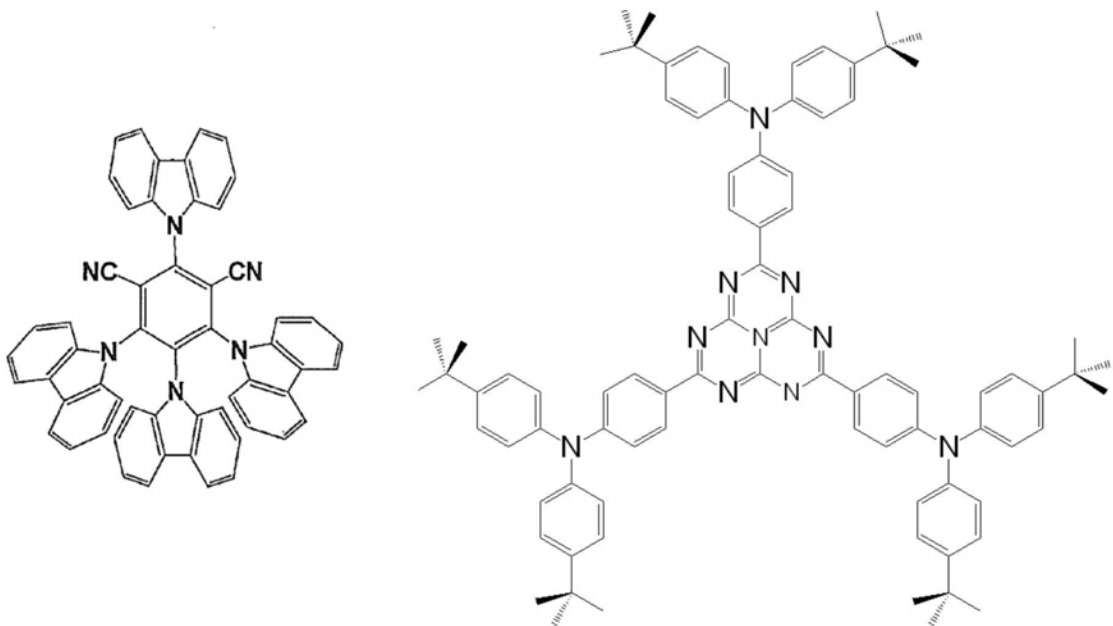
[0179] 发光层中所使用的有机发光材料只要为发光性有机化合物即可，优选为除了有机金属络合物以外的有机发光材料，更优选为具有香豆素骨架的发光材料。作为具有香豆素骨架的发光材料，能够优选使用后述实施例中所使用的香豆素153，另外，能够举出在香豆素环的7位上具有供电子性取代基的衍生物。作为在香豆素环的7位上具有氨基的发光材料，能够举出3-(2'-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素(香豆素6)、3-(2'-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素(香豆素7)、3-(2'-N-甲基苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素

(香豆素30)或2,3,5,6-1H,4H-四氢-8-三氟甲基喹啉(9,9a,1-gh)香豆素(香豆素153)等的香豆素系色素、Basic Yellow 51等的香豆素色素系染料。并且,作为在香豆素环的7位上具有羟基的发光材料,能够举出7-羟基香豆素、3-氰基-7-羟基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、7-二甲基氨基环五[c]-香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-8-甲基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、7-氨基-4-三氟甲基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-氰基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-羰基叔丁氧基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、7-乙基氨基-6-甲基-4-三氟甲基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-羰基乙氧基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、7-二乙基氨基-3-(1-甲基苯并咪唑)香豆素、7-二甲基氨基-4-三氟甲基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-羧基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-乙酰基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、3-(2-苯并咪唑)-7-N,N-二乙基氨基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-8-三氟甲基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹啉-10-酮、3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素、7-二乙基氨基香豆素、7-二乙基氨基-4-三氟甲基香豆素、2,3,6,7-四氢-9-(三氟甲基)-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹啉-11-酮、7-氨基-4-甲基香豆素、4,6-二甲基-7-乙基氨基香豆素等。

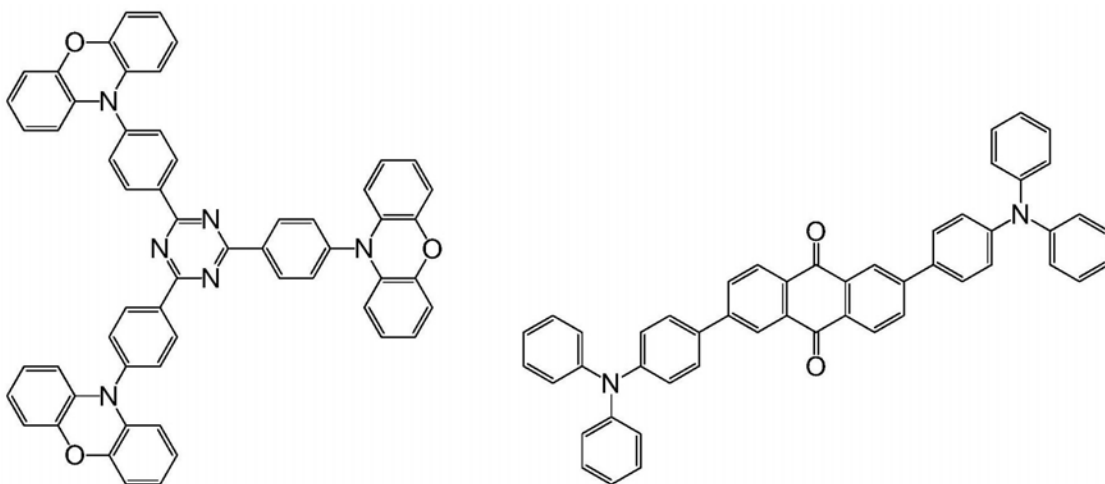
[0180] 并且,有机发光材料中也能够使用延迟荧光材料。举出能够用作延迟荧光材料的优选的化合物例。

[0181] [化学式2-1]

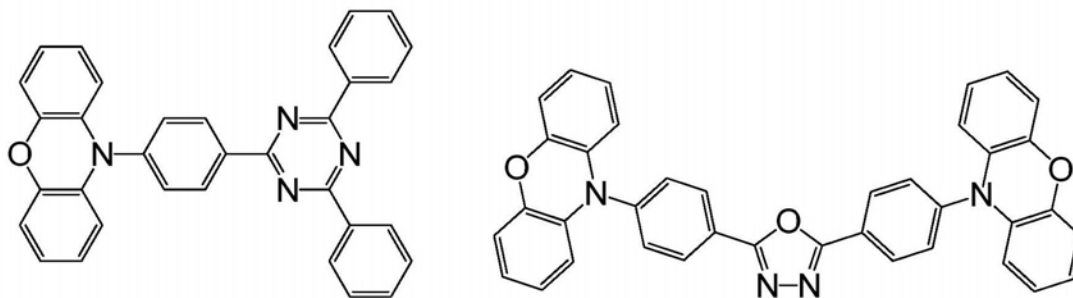
[0182]



[0183]

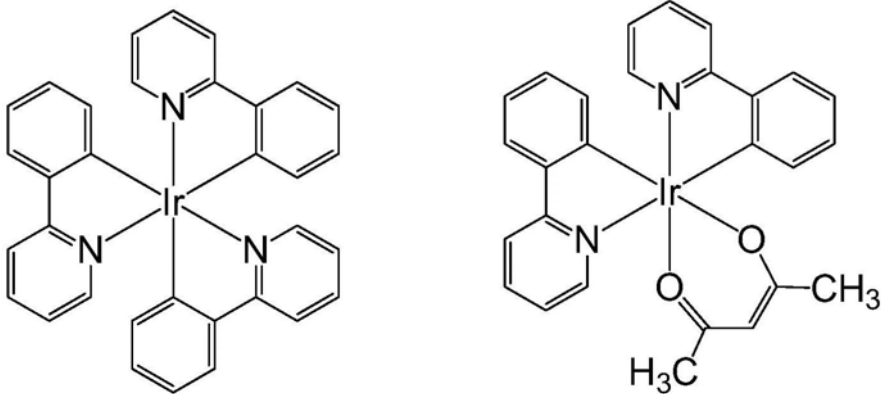
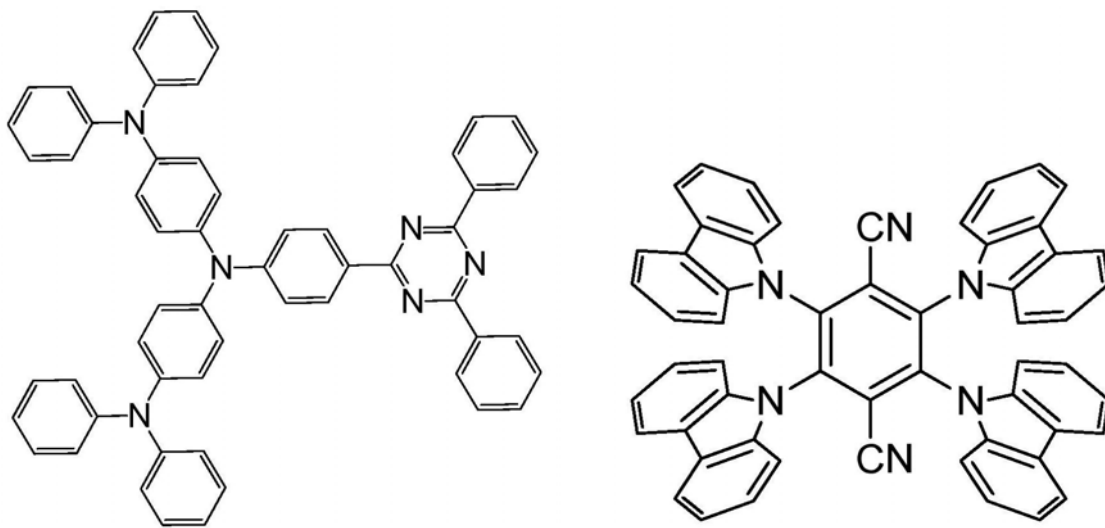


[0184]

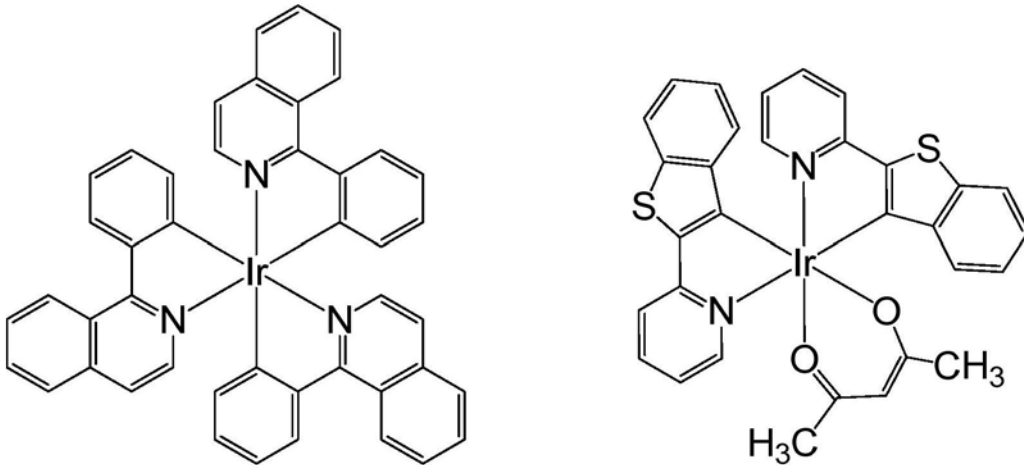


[化学式2-2]

[0185]



[0186]

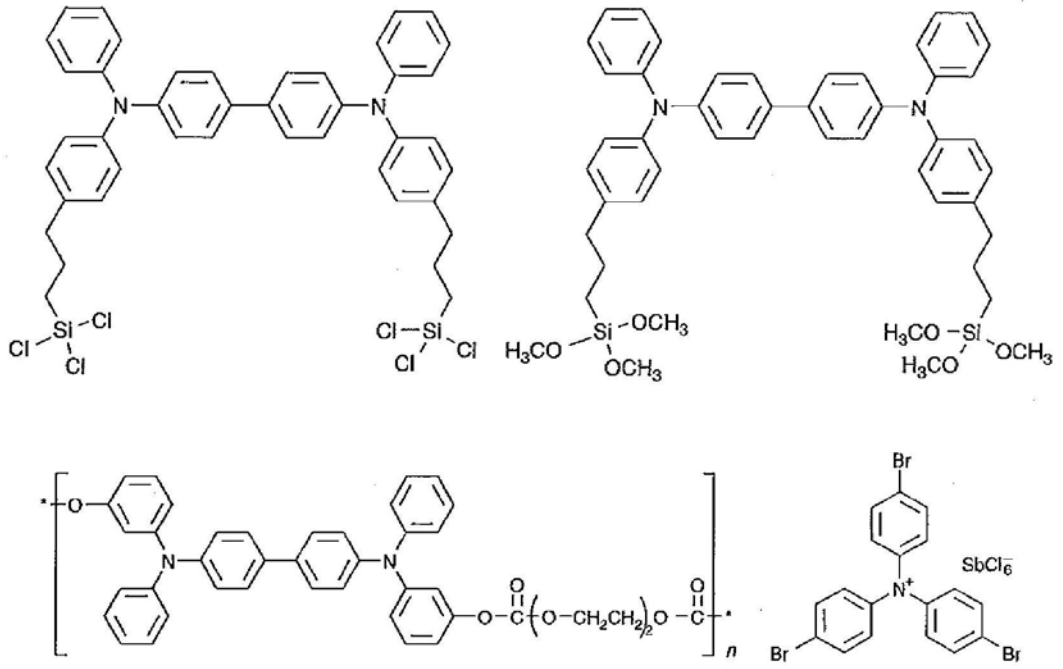


[0187] 作为优选的延迟荧光材料,能够举出W02013/154064号公报的0008~0048段及0095~0133段、W02013/011954号公报的0007~0047段及0073~0085段、W02013/011955号公报的0007~0033段及0059~0066段、W02013/081088号公报的0008~0071段及0118~0133段、日本特开2013-256490号公报的0009~0046段及0093~0134段、日本特开2013-116975号公报的0008~0020段及0038~0040段、W02013/133359号公报的0007~0032段及0079~0084段、W02013/161437号公报的0008~0054段及0101~0121段、日本特开2014-9352号公报的0007~0041段及0060~0069段、日本特开2014-9224号公报的0008~0048段及0067~0076段中所记载的通式中包含的化合物、尤其为例示化合物,并且发出延迟荧光的化合物。并且,能够优选采用日本特开2013-253121号公报、W02013/133359号公报、W02014/034535号公报、W02014/115743号公报、W02014/122895号公报、W02014/126200号公报、W02014/136758号公报、W02014/133121号公报、W02014/136860号公报、W02014/196585号公报、W02014/189122号公报、W02014/168101号公报、W02015/008580号公报、W02014/203840号公报、W02015/002213号公报、W02015/016200号公报、W02015/019725号公报、W02015/072470号公报、W02015/108049号公报、W02015/080182号公报、W02015/072537号公报、W02015/080183号公报、日本特开2015-129240号公报、W02015/129714号公报、W02015/129715号公报、W02015/133501号公报、W02015/136880号公报、W02015/137244号公报、W02015/137202号公报、W02015/137136号公报、W02015/146541号公报、W02015/159541号公报中所记载的发光材料,并且发出延迟荧光的化合物。另外,该段中所记载的上述公报作为本说明书的一部分引用于此。

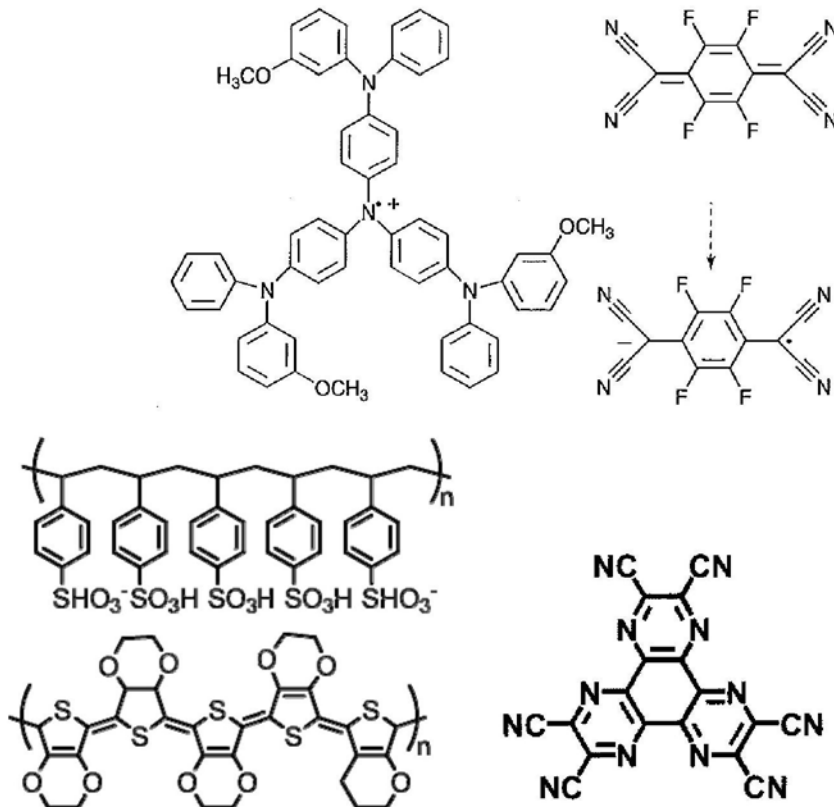
[0188] 接着,举出能够用作空穴注入材料的优选的化合物例。

[0189] [化学式3]

[0190] MoO_x (x为1.5~3.0)

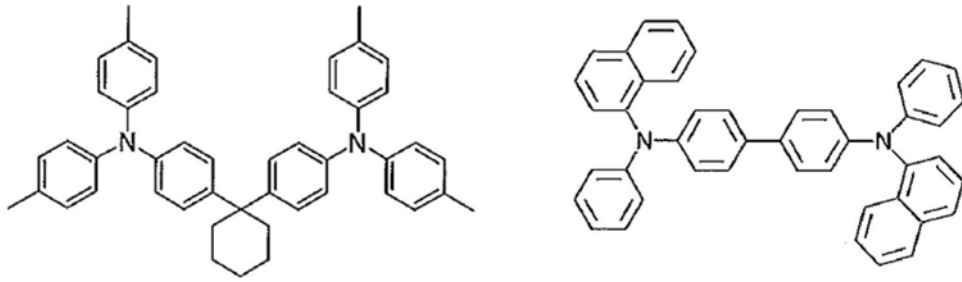


[0191]

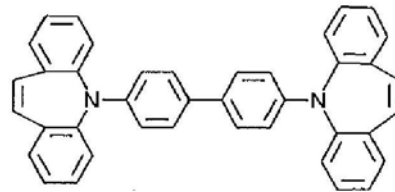
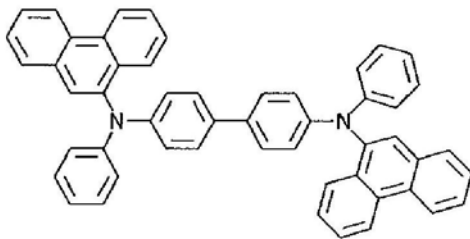
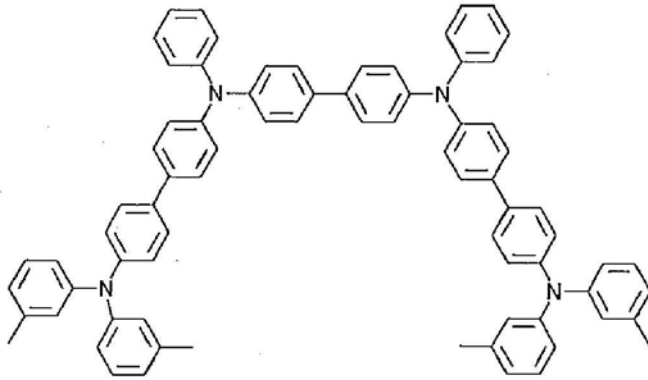


[0192] 接着,举出能够用作空穴传输材料的优选的化合物例。

[0193] [化学式4]

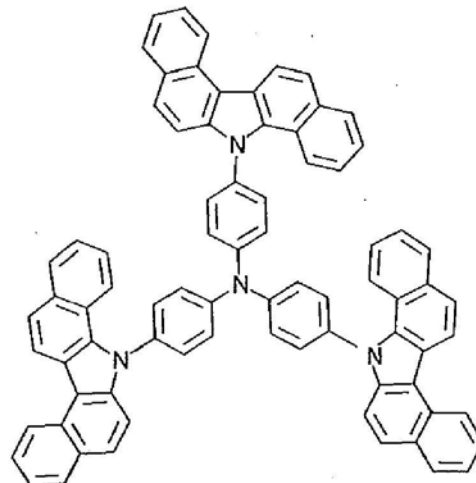
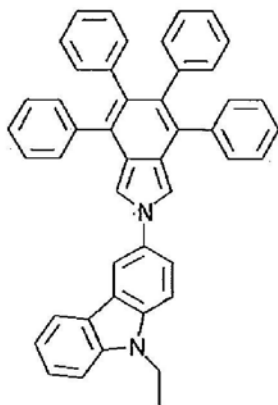


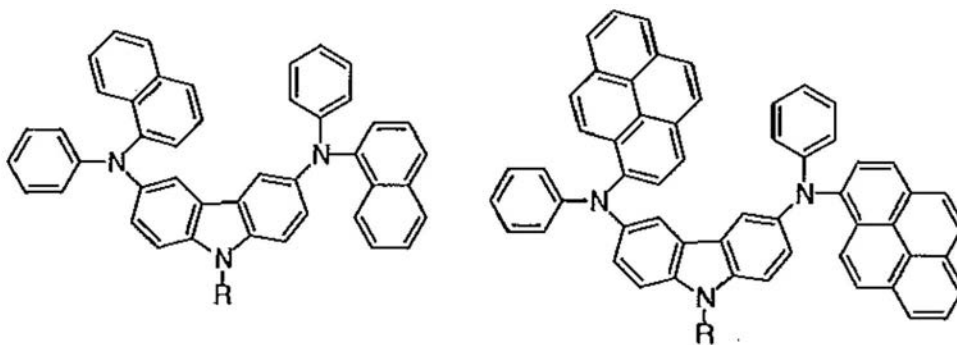
[0194]



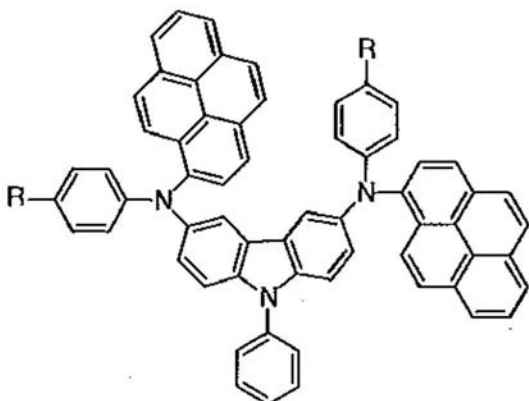
[0195] [化学式5-1]

[0196]



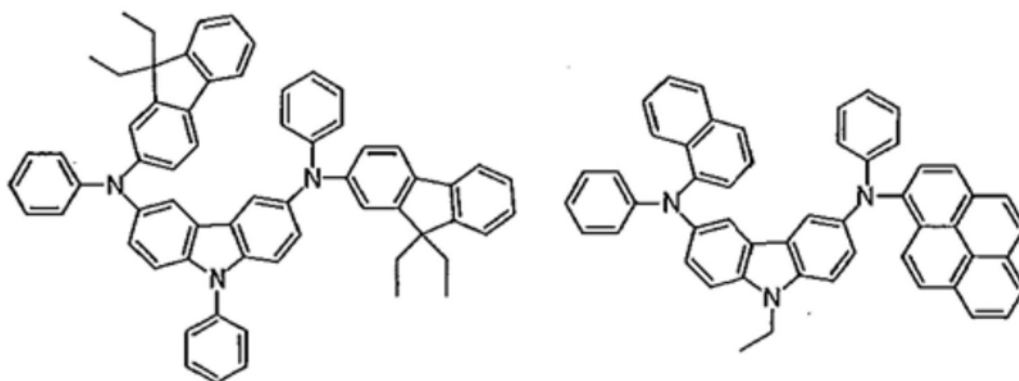


[0197]

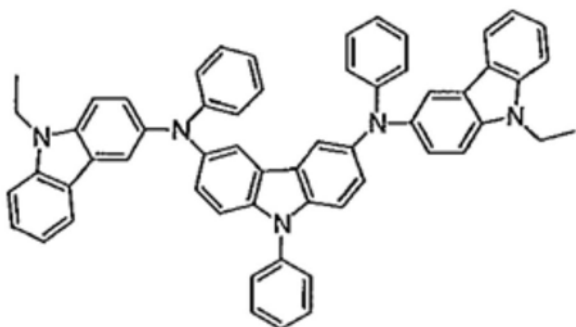


R=烷基, 芳基, 烷氧基, 芳氧基,
9,9'-二烷基芴

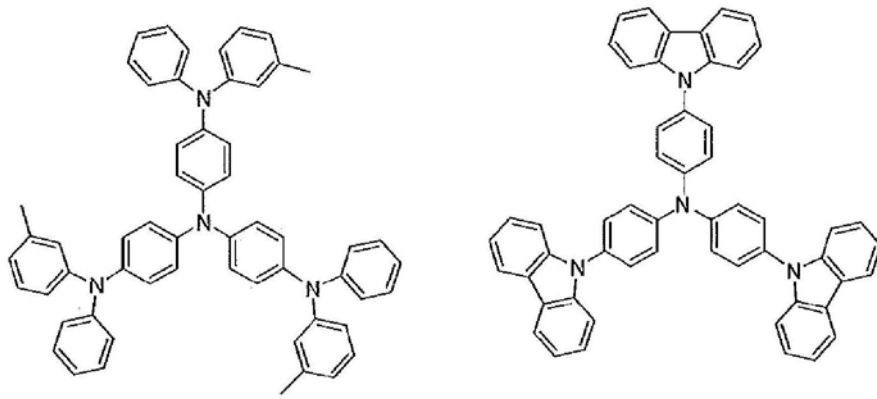
[0198] [化学式5-2]



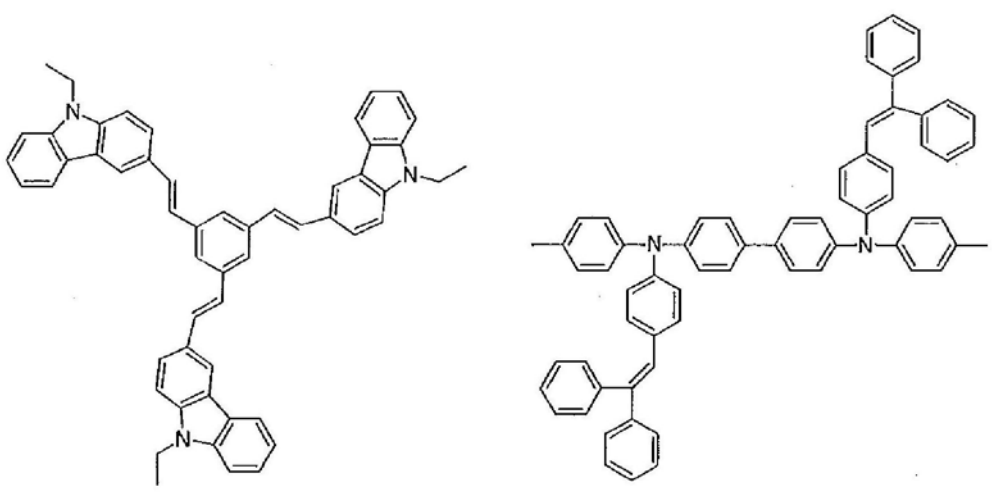
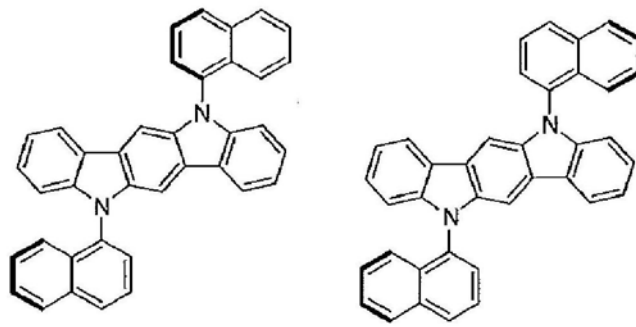
[0199]



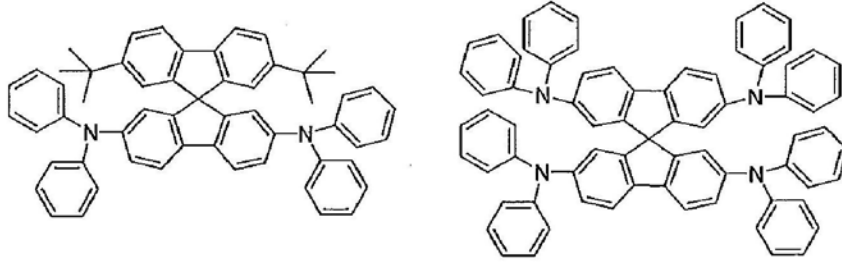
[0200] [化学式6]



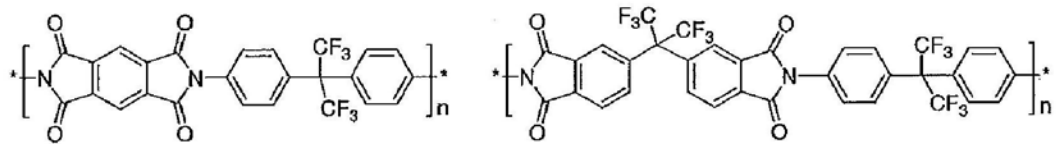
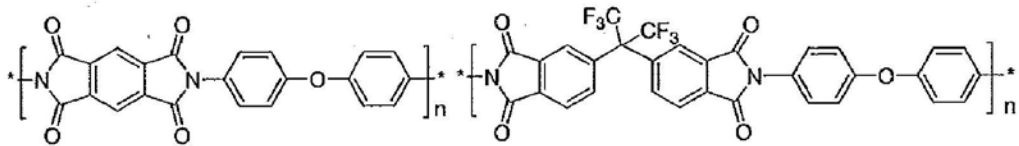
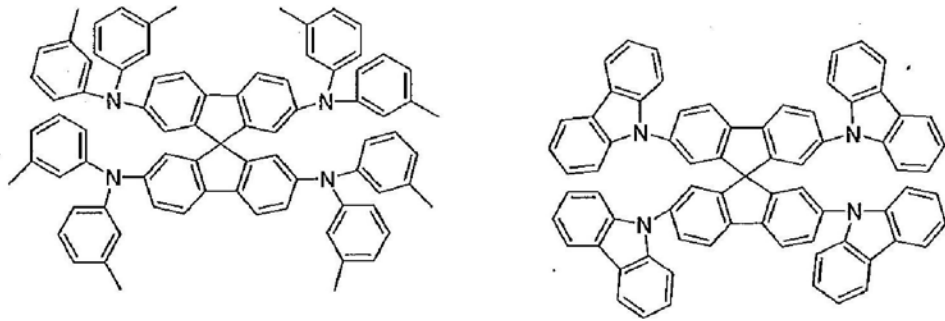
[0201]



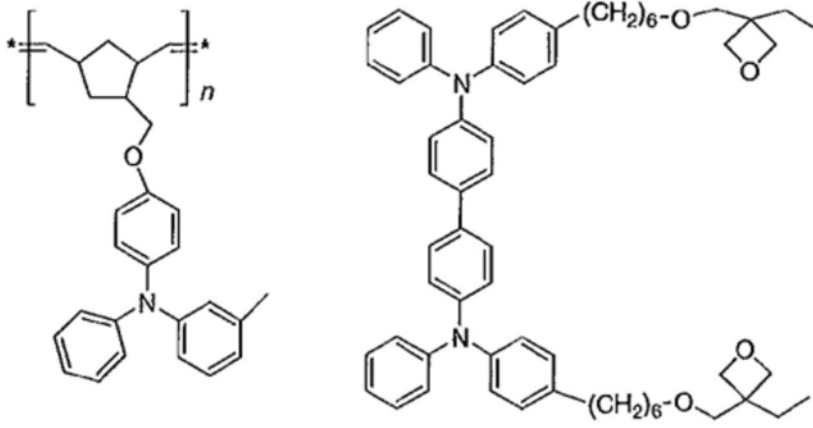
[0202] [化学式7]



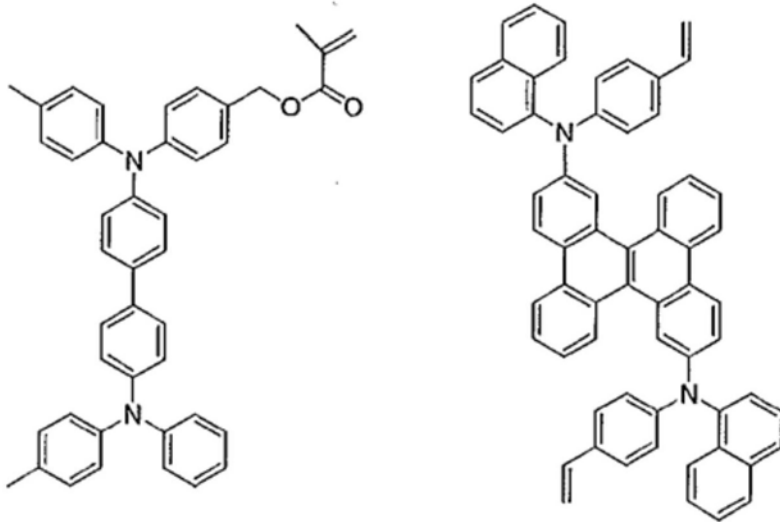
[0203]



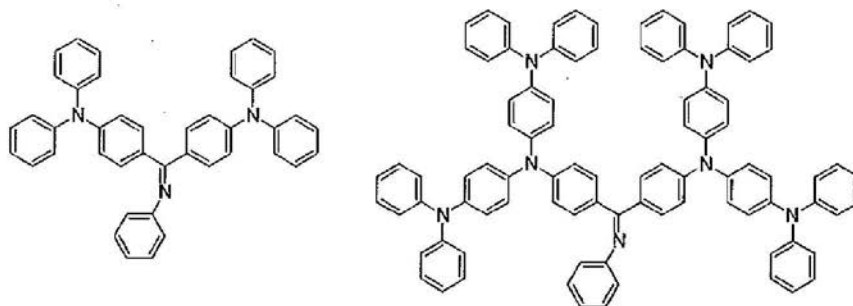
[0204] [化学式8]



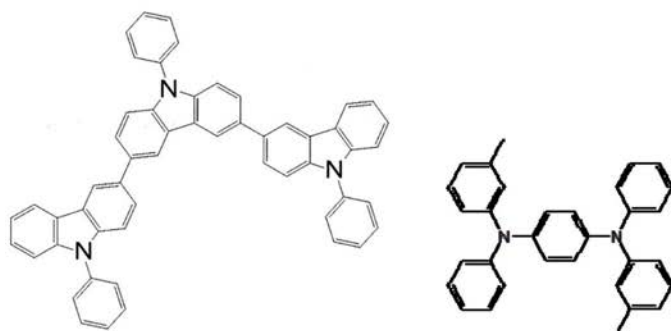
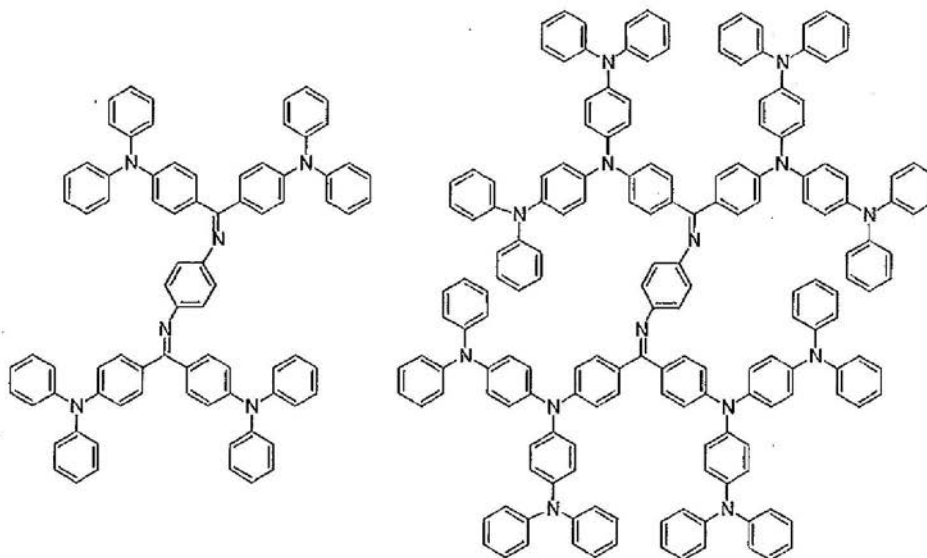
[0205]



[0206] [化学式9]

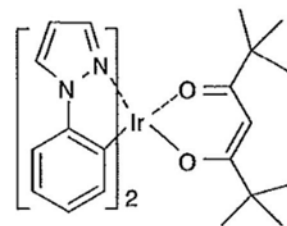
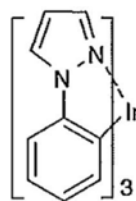
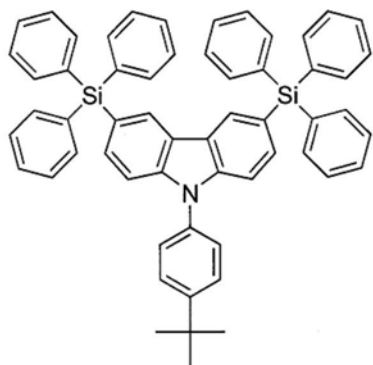


[0207]

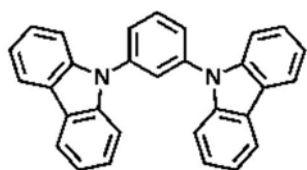
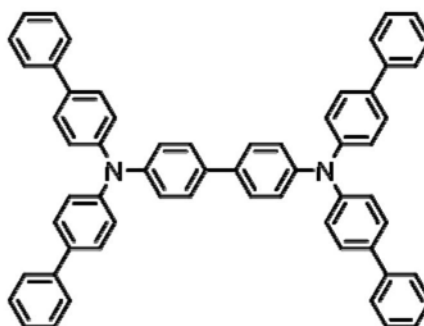
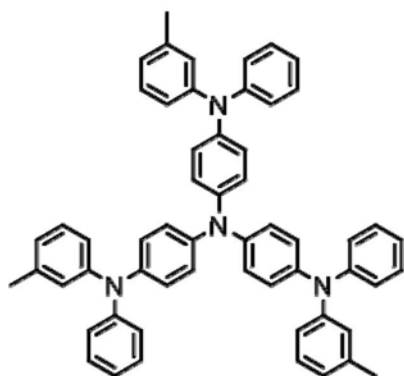
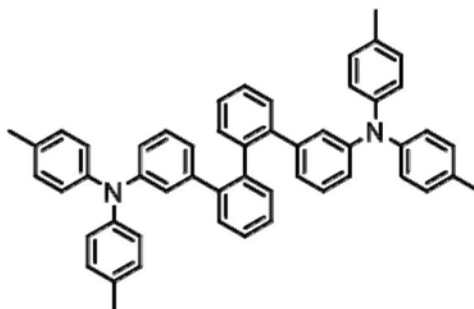
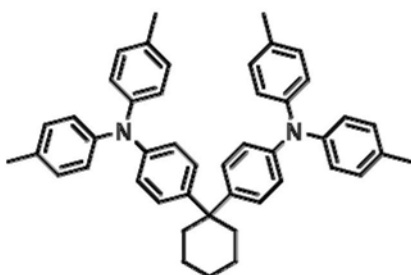


[0208] 接着,举出能够用作电子阻挡材料的优选的化合物例。

[0209] [化学式10]

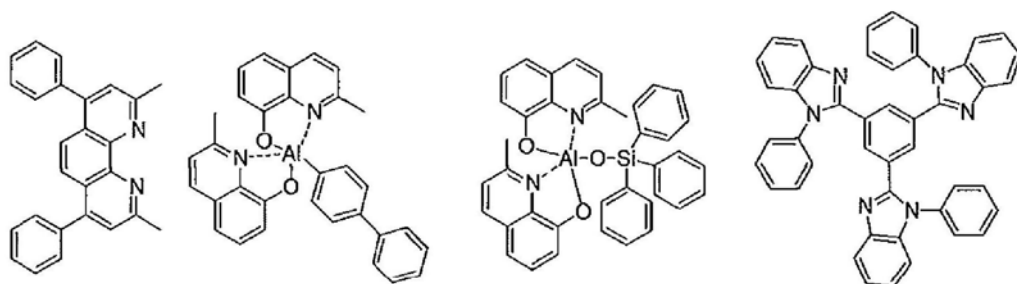


[0210]

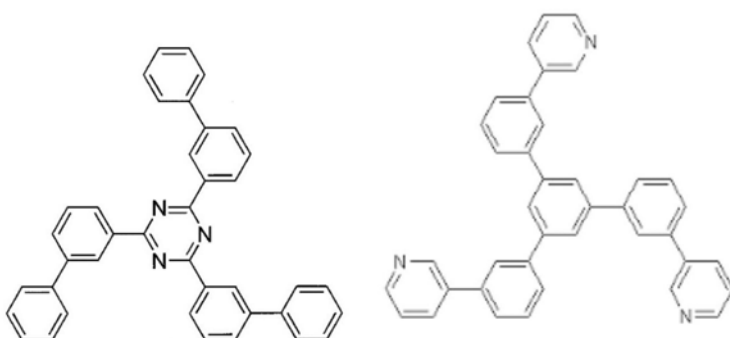
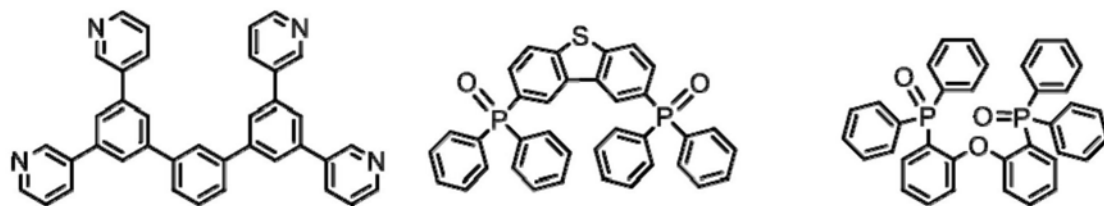
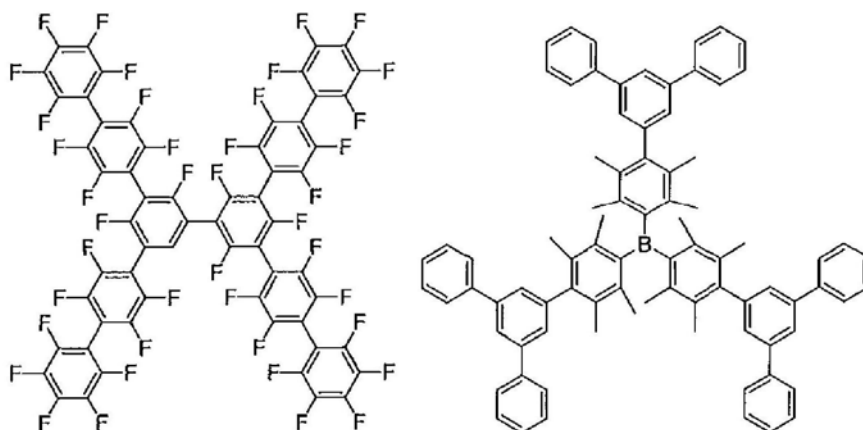


[0211] 接着,举出能够用作空穴阻挡材料的优选的化合物例。

[0212] [化学式11]



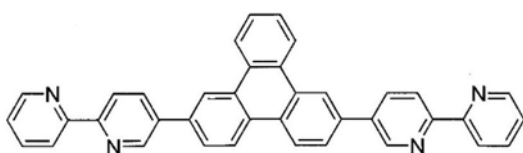
[0213]

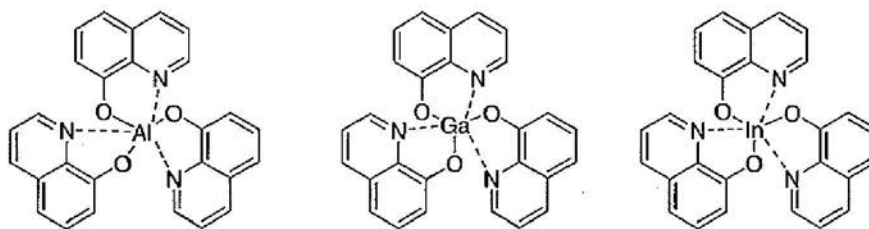
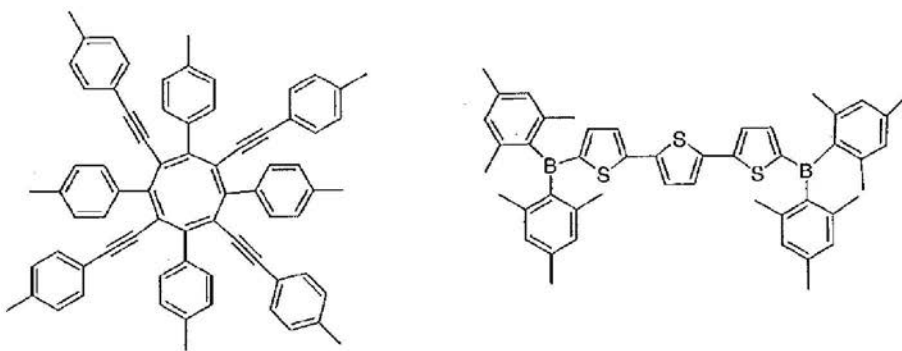


[0214] 接着,举出能够用作电子传输材料的优选的化合物例。

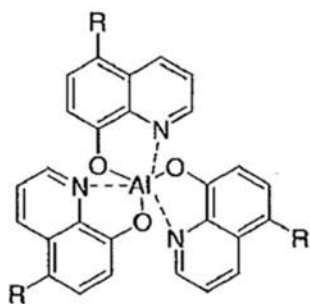
[0215] [化学式12-1]

[0216]

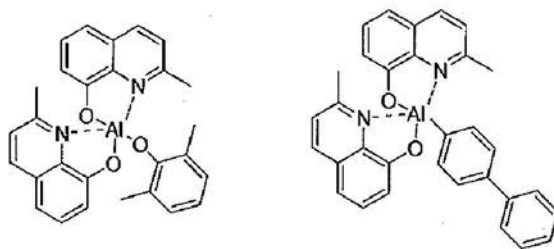




[0217]

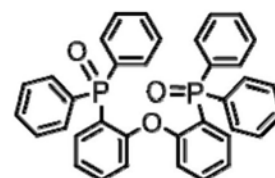
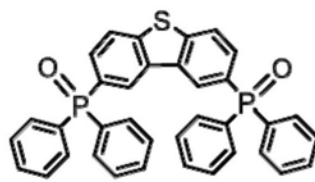
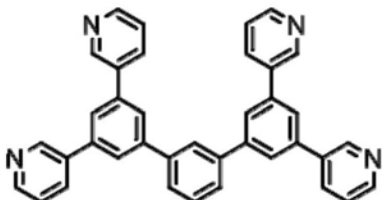


R=H, 烷基, 芳基,
杂芳基

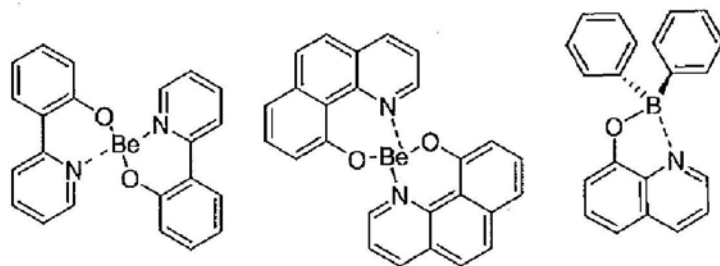
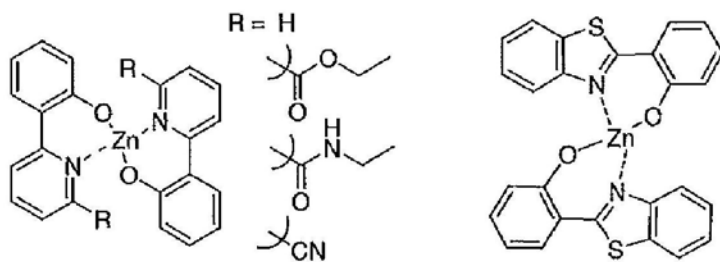


[0218] [化学式12-2]

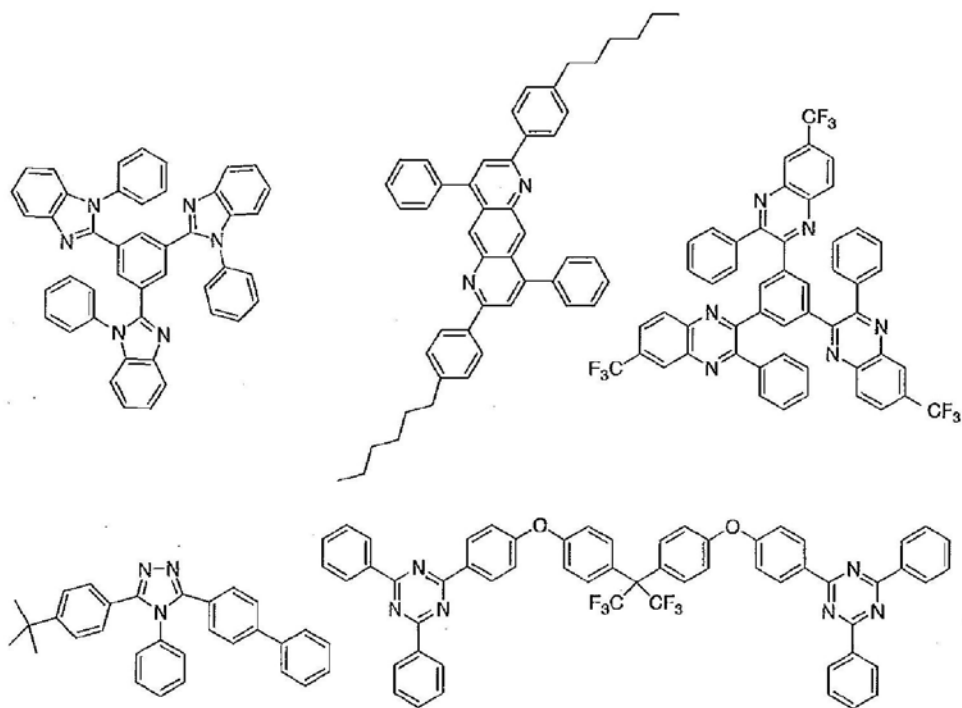
[0219]



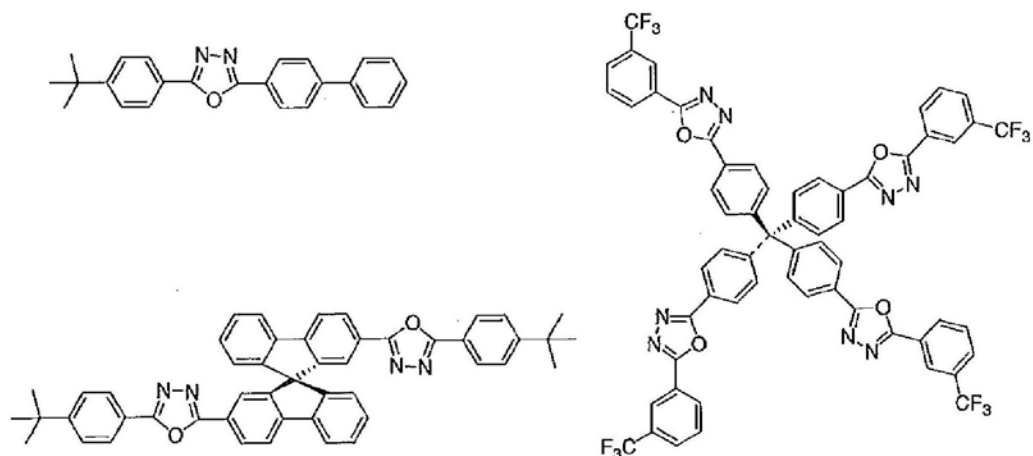
[0220] [化学式13]



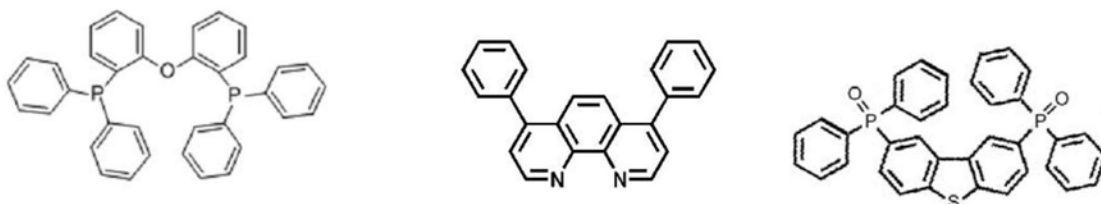
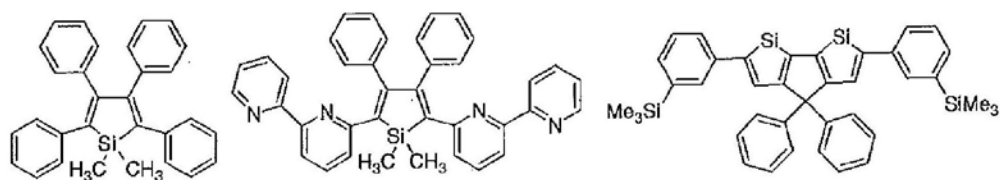
[0221]



[0222] [化学式14]



[0223]

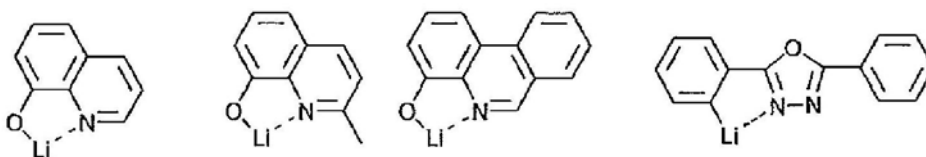


[0224] 接着,举出能够用作电子注入材料的优选的化合物例。

[0225] [化学式15]

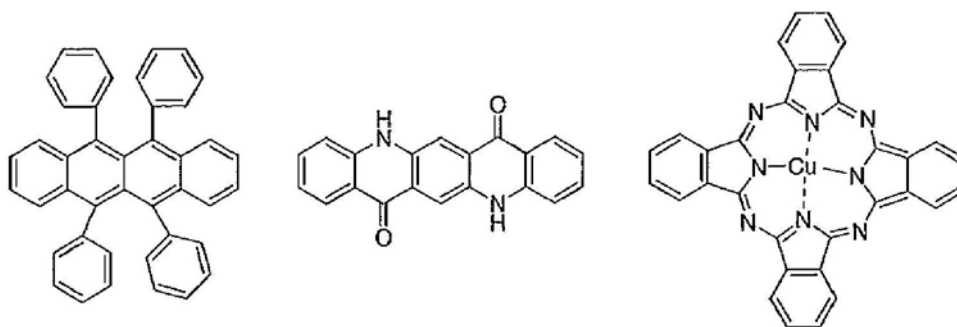
[0226] LiF, CsF, Cs

[0227]

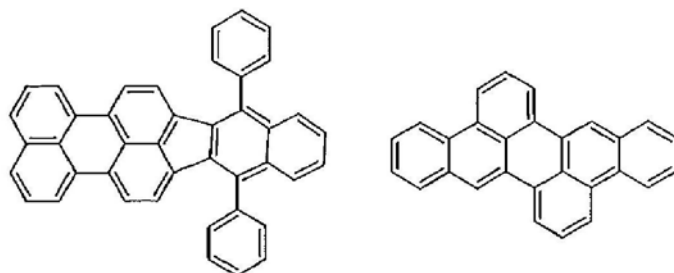


[0228] 另外,举出作为能够添加的材料优选的化合物例。例如,可考虑到作为稳定化材料添加等。

[0229] [化学式16]



[0230]



[0231] 利用上述方法制作的有机电致发光元件通过所获得的元件的阳极与阴极之间施加电场而发光。此时,若为基于激发单重态能量的发光,则可确认到与该能级相对应的波长的光为荧光发光及延迟荧光发光。并且,若为基于激发三重态能量的发光,则可确认到与该能级相对应的波长为磷光。由于通常的荧光的荧光寿命比延迟荧光发光的荧光寿命短,因此能够在荧光和延迟荧光中区分发光寿命。

[0232] 另一方面,关于磷光,在如本发明的化合物那样的通常的有机化合物中,由于激发三重态能量不稳定而转变为热等,并且寿命短而立即失活,因此在室温下几乎无法观察。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,能够通过观察超低温的条件下的发光而测定。

[0233] 本发明的有机电致发光元件还能够适用于单个元件、由以阵列状配置的结构构成的元件、阳极和阴极以X-Y矩阵状配置的结构中的任一个。根据本发明,空穴传输层或电子传输层由厚度为50nm以上的钙钛矿层构成,从而能够避免驱动电压低且具有高功率效率并且电极之间的短路及电流泄漏。本发明的有机电致发光元件等有机发光元件能够进一步应用于各种用途。例如,能够使用本发明的有机电致发光元件来制造有机电致发光显示装置,详细而言,能够参考时任静士、安达千波矢、村田英幸共著“有机EL显示器”(Ohmsha,Ltd.)。并且,尤其,本发明的有机电致发光元件还能够应用于需求大的有机电致发光明或背光。

[0234] 实施例

[0235] 以下,举出实施例进一步对本发明的特征进行具体说明。以下所示的材料、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的宗旨,则能够进行适当变更。因此,本发明的范围不应通过以下所示的具体例而被限定地解释。另外,X射线衍射分析利用X射线衍射仪(Rigaku Corporation制:Ultima IV)进行,吸收光谱的测定利用紫外可见近红外分光光度计(PerkinElmer Co.,Ltd.制:LAMBDA950)进行,发光特性的评价利用荧光分光光度计(HORIBA,Ltd.制:FluoroMax-4)进行,有机EL特性的评价利用外量子效率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制:C9920-12)和有机EL耐久性评价装置(系统工程师制:EAS-26B)进行。

[0236] PL量子产率的激发光强度依赖性的测定能够通过如下来进行：用紫外线LED从基板的法线方向以各种强度照射365nm的连续激发光，并且用多通道光检测器 (Hamamatsu Photonics K.K. 制：PMA-12) 从45°的角度检测其发光。在此，PL量子产率以PL量子产率为20%的三(8-羟基喹啉基)铝(Alq_3)膜的吸收光谱及发射光谱为基准来求出。

[0237] 并且，本实施例中，通过真空蒸镀法成膜时的真空度设定为 10^{-4} Pa。

[0238] (实施例1) 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作钙钛矿型化合物(主体材料)、将香豆素153用作发光材料的有机光致发光元件的制作

[0239] 在石英基板上，将氯化甲基铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)、氯化铅(II) (PbCl_2) 及香豆素153从不同的蒸镀源进行共蒸镀而形成厚度50nm的薄膜(添加香豆素的钙钛矿膜)，从而制成有机光致发光元件。此时，氯化甲基铵与氯化铅(II)的摩尔比设为1:1，香豆素153的浓度设为1重量%。

[0240] 并且，与此不同的是，除了将薄膜中的香豆素153的浓度变更为0.2~1.3重量%的范围以外以相同的方式制作了有机光致发光元件。

[0241] (比较例1) 将mCBP用作主体材料、将香豆素153用作发光材料的有机光致发光元件的制作

[0242] 在石英基板上，将mCBP及香豆素153从不同的蒸镀源进行共蒸镀而形成厚度50nm的薄膜(添加香豆素的mCBP膜)，从而制成有机光致发光元件。此时，香豆素153的浓度设为1重量%。

[0243] 并且，与此不同的是，除了将薄膜中的香豆素153的浓度变更为0.2~1.3重量%的范围以外以相同的方式制作了有机光致发光元件。

[0244] (比较例2) 使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的有机光致发光元件的制作

[0245] 在石英基板上，将氯化甲基铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)及氯化铅(II) (PbCl_2) 从不同的蒸镀源进行共蒸镀而形成厚度50nm的薄膜(未添加香豆素的钙钛矿膜)，从而制成有机光致发光元件。此时，氯化甲基铵与氯化铅(II)的摩尔比设为1:1。

[0246] 分别对实施例1中所形成的薄膜及比较例2中所形成的薄膜测定了X射线衍射光谱的结果，在与已知的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶的X射线衍射光谱相同的位置确认到衍射峰值。并且，XPS(X射线光电子分光)测定的结果，Cl/Pb比、N/Pb比、F/Pb比均为接近理论值的值。从该结果能够确认到，实施例1及比较例2中所形成的薄膜为均具有由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 组成的钙钛矿型晶体结构。并且，在实施例1中所形成的薄膜及比较例2中所形成的薄膜中，X射线衍射图案的形状几乎相同，因此确认到实施例1中所形成的薄膜的香豆素153分子大部分存在于构成多晶体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的各晶体内部或晶界中。并且，实施例1中所形成的薄膜的算术平均粗糙度Ra为6.9nm，比较例2中所形成的薄膜的算术平均粗糙度Ra为10.0nm。

[0247] 图2中示出实施例1、比较例1、2中所形成的薄膜的基于300nm激发光的发射光谱，图3中示出发光的瞬态衰减曲线，图4中示出光致发光量子产率(PL量子产率)的激发光强度依赖性，图5中示出低激发光强度($10^{-4}\text{mW}/\text{cm}^2$)中的光致发光量子产率(PL量子产率)相对于香豆素153浓度的依赖性。

[0248] 如图2所示，在未掺杂香豆素153的比较例2的薄膜(未添加香豆素的钙钛矿膜)中在402nm处确认到发光峰值，与此相对，在掺杂香豆素153的实施例1的薄膜(添加香豆素的钙钛矿膜)中，在402nm处的发光峰值消失，在与比较例1的薄膜(添加香豆素的mCBP膜)大致

相同的位置确认到发光峰值。由此可知,在实施例1的薄膜中,由钙钛矿型化合物产生的激发能量未用于钙钛矿型化合物本身的发光,而是转移到作为发光材料的香豆素153而用于该发光材料的发射。另外,对实施例1的薄膜及比较例2的薄膜测定光吸收光谱的结果,这些吸收图案很一致。

[0249] 并且,从图3确认到具有如下倾向:在将mCBP用作主体材料的比较例1的薄膜中,发光强度以直线状衰减,与此相对,在将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作主体材料的实施例1的薄膜中,发光强度以多指数函数的方式衰减。实施例1的薄膜中发光强度以多指数函数的方式衰减的原因推测为如下:在该薄膜中,激子或载流子受到膜的缺陷状态(缺陷水平)束缚的情况与从激发状态到基底状态的辐射弛豫有关,还与发光的衰减有关。

[0250] 另一方面,如图4所示,在将mCBP用作主体材料的比较例1的薄膜中,激发光强度与PL量子产率的关系图具有负的斜率,与此相对,在将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作主体材料的实施例1的薄膜中,激发光强度与PL量子效率的关系图具有正的斜率。比较例1的薄膜中激发光强度与PL量子效率的关系图成为负的斜率的原因推测为如下:随着激发光强度增大,香豆素153中的激子密度增加而容易引起激子-激子湮灭。相对于此,实施例1的薄膜中激发光强度与PL量子产率的关系图的斜率成为正的原因推测为如下:随着激发光强度增大,膜的缺陷水平通过激子或载流子被弥补,因此进而生成的激子不会受到缺陷水平的束缚,其能量可有效地用于发光。

[0251] ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 膜的空穴迁移率及电子迁移率的测定)

[0252] 在形成有由膜厚100nm的铟锡氧化物(ITO)组成的阳极的玻璃基板上,利用真空蒸镀法层叠各薄膜,从而分别制作了空穴传输器件及电子传输器件。

[0253] 首先,在ITO上以10nm的厚度蒸镀 MoO_3 来形成了空穴注入层。接着,将氯化甲基铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)及氯化铅(II)(PbCl_2)从不同的蒸镀源进行共蒸镀而以3000nm的厚度形成,从而制成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 膜。此时,氯化甲基铵与氯化铅(II)的摩尔比设为1:1。接着,以10nm的厚度蒸镀 MoO_3 来形成电子阻挡层,在其上以100nm的厚度蒸镀Al来形成阴极,从而制成层叠体。将该层叠体转移到填充有氮气的手套箱内,上下配置一对玻璃板并且用紫外线环氧树脂进行密封,由此制成空穴传输器件。

[0254] 并且,在ITO上以0.5nm的厚度蒸镀Cs来形成空穴阻挡层。接着,将氯化甲基铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)及氯化铅(II)(PbCl_2)从不同的蒸镀源进行共蒸镀而以3000nm的厚度形成,从而制成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 膜。此时,氯化铵与氯化铅(II)的摩尔比设为1:1。接着,以0.5nm的厚度蒸镀Cs来形成电子注入层,在其上以100nm的厚度蒸镀Al来形成阴极,从而制成层叠体。将该层叠体转移到填充有氮气的手套箱内,上下配置一对玻璃板并且用紫外线环氧树脂进行密封,由此制成电子传输器件。

[0255] 图6中示出所制作的空穴传输器件及电子传输器件的电流密度-电压特性。如图6所示,各器件的电流密度-电压特性为如空间电荷限制电流那样的图案。从这些图案算出载流子迁移率的结果,空穴迁移率为 $3.4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,电子迁移率为 $2.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,远高于如mCBP的非晶质有机膜的载流子迁移率($<10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)。

[0256] (实施例2)将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作钙钛矿型化合物(主体材料)、将香豆素153用作发光材料的有机电致发光元件的制作

[0257] 在形成有由膜厚100nm的铟/锡氧化物(ITO)组成的阳极的玻璃基板上,利用真空

蒸镀法层叠了各薄膜。首先,在ITO上将HAT-CN以10nm的厚度形成,并在其上将Tris-PCz以50nm的厚度形成。接着,将氯化甲基铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)、氯化铅(II)(PbCl_2)及香豆素153从不同的蒸镀源进行共蒸镀而以30nm的厚度形成,从而制成发光层。此时,氯化甲基铵与氯化铅(II)的摩尔比设为1:1,香豆素153的浓度设为1重量%。接着,以20nm的厚度形成T2T,并在其上以40nm的厚度形成了BPY-TP2。另外,以0.8nm的厚度蒸镀氟化锂(LiF),接着以100nm的厚度蒸镀铝(Al),由此形成阴极,从而制成层叠体。将该层叠体转移到填充有氮气的手套箱内,上下配置一对玻璃板并且用紫外线环氧树脂进行密封,由此制成有机电致发光元件。

[0258] (比较例3)将mCBP用作主体材料、将香豆素153用作发光材料的有机电致发光元件的制作

[0259] 代替将氯化甲基铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)、氯化铅(II)(PbCl_2)及香豆素153进行共蒸镀,将mCBP及香豆素153进行共蒸镀而形成了厚度30nm的发光层,除此以外,以与实施例2相同的方式制作了有机电致发光元件。此时,香豆素153的浓度设为1重量%。

[0260] 图7中示出以 10mAcm^{-2} 的电流密度测定在实施例2及比较例3中制造的有机电致发光元件的发射光谱,图8中示出以 0.11mAcm^{-2} 、 1.1mAcm^{-2} 、 10.4mAcm^{-2} 或 97mAcm^{-2} 的电流密度测定实施例2的有机电致发光元件的发射光谱。图9中示出在实施例2及比较例3中制造的有机电致发光元件的电流密度-电压特性,图10中示出亮度-电压特性,图11中示出外量子效率-电流密度特性,图12中示出以 50mAcm^{-2} 的电流密度连续驱动时的发光强度的经时变化。图12中,纵轴表示发光强度与初始发光强度的比率。并且,表1示出以 1mAcm^{-2} 的电流密度测定的驱动电压、最大外量子效率、电流效率、功率效率及半衰期。表1所示的测定结果为从在同一条件下制造的3个元件的测定数据求出的平均值 \pm 标准偏差。半衰期为以 50mAcm^{-2} 的电流密度连续驱动时发光强度成为初始发光强度的50%为止的时间。

[0261] [表1]

实施例 No	主体材料	驱动电压 (at 1mAcm^{-2}) (V)	最大外量子效率 (%)	最大电流效率 (cdA^{-1})	最大功率效率 (lmW^{-1})	半衰期 (时间)
[0262] 实施例 2	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	5.3 ± 0.1	2.02 ± 0.11	8.32 ± 0.34	8.44 ± 0.39	514 ± 65
比较例 3	mCBP	6.2 ± 0.1	1.48 ± 0.13	6.11 ± 0.22	5.63 ± 0.29	543 ± 74

[0263] 从图7及图10示出,实施例2的有机电致发光元件在绿色区域(495~570nm)具有发光峰值并且亮度高。而且,其发光峰值的位置与香豆素153的发光波长一致,因此可知其发光来自于香豆素153。另外,图8的4个发射光谱一致,因此确认到实施例2的有机电致发光元件与电流密度无关地表示恒定的发射光谱。

[0264] 并且,如表1及图11所示,与将mCBP用作主体材料的比较例3的有机电致发光元件相比,将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作主体材料的实施例2的有机电致发光元件的驱动电压低并且外量子效率、电流效率及功率效率均优异。

[0265] 另外,如图9及图10所示,实施例2的有机电致发光元件中, 100mAcm^{-2} 的电流密度所得到的电压为约9V(图9),9V时的亮度为约 $5,000\text{cdm}^{-2}$ (图10)。即,在实施例2的有机电致发光元件中,以 100mAcm^{-2} 的电流密度可得到约 $5,000\text{cdm}^{-2}$ 的亮度。相对于此,报告有利用从蓝色钙钛矿发光体到橙色聚合物发光体的能量转移的白色LED(Adv.Mater.2017,29,1606859),在此 100mAcm^{-2} 下的亮度为约 100cdm^{-2} 。与该白色LED相比,实施例2的有机电致发

光元件能够以相同的电流密度得到约高50倍的亮度。

[0266] 并且,如图12所示,将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作主体材料的实施例2的有机电致发光元件具有与将mCBP用作主体材料的比较例3的有机电致发光元件同等的运行稳定性。并且,如表1所示,实施例2的有机电致发光元件的半衰期为 514 ± 65 小时,与比较例3的有机电致发光元件同等。在此,与本发明不同,已指出在将钙钛矿型化合物用作发光体的电致发光元件中在连续驱动时发光强度急剧下降的问题,推测其原因之一为存在高电场下的钙钛矿型化合物的不稳定的激发状态。相对于此,推测为在将钙钛矿型化合物用作主体材料的实施例2的有机电致发光元件中,即使钙钛矿型化合物成为不稳定的激发状态,其激发能量也转移到发光材料而不稳定的激发状态立即被湮灭,由此实现稳定的运行。

[0267] (实施例3) 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作钙钛矿型化合物(主体材料)、将延迟荧光材料4CzIPN用作发光材料的有机电致发光元件的制作

[0268] 代替香豆素153使用4CzIPN来形成发光层,将发光层中的4CzIPN的浓度设为5重量%,除此以外,以与实施例2相同的方式制作了有机电致发光元件。

[0269] (实施例4) 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 用作钙钛矿型化合物(主体材料)、将磷光发光材料Ir(ppy)₃用作发光材料的有机电致发光元件的制作

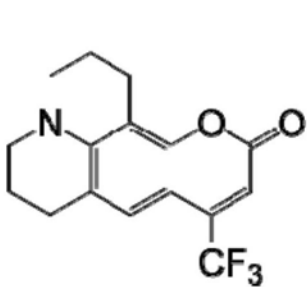
[0270] 代替香豆素153使用Ir(ppy)₃来形成发光层,将发光层中的Ir(ppy)₃的浓度设为8重量%,除此以外,以与实施例2相同的方式制作了有机电致发光元件。

[0271] 图13中示出实施例3及实施例4中所制作的有机电致发光元件的以 10mAcm^{-2} 的电流密度测定的发射光谱,图14中示出电流密度-电压特性,图15中示出外量子效率-电流密度特性。

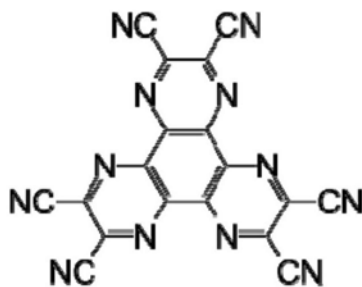
[0272] 实施例3及实施例4中所制作的有机电致发光元件均能够实现8~9%的高外量子效率。

[0273] 由以上可知,通过将钙钛矿型化合物用作主体材料,能够提高有机光致发光元件及有机电致发光元件的效率。另外,可知有机电致发光元件的驱动电压降低并且实现良好的运行稳定性。另外,本实施例中用作发光材料的香豆素系化合物还具有激光振荡功能,因此从该实施例的结果示出,钙钛矿型化合物还能够应用于有机激光装置。

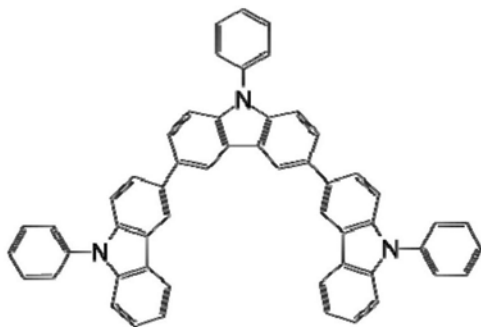
[0274] [化学式17-1]



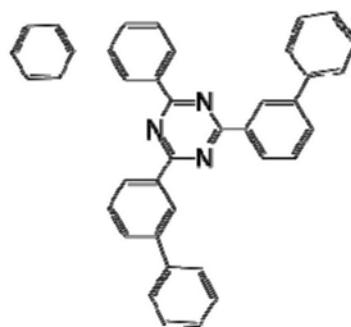
香豆素153



HAT-CN



Tris-PCz

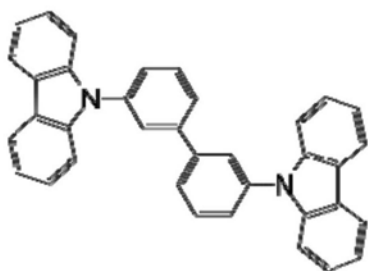


T2T

[0275]



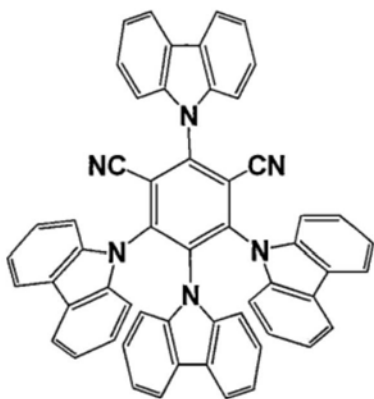
BPy-TP2



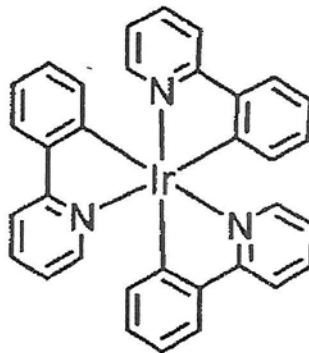
mCBP

[0276] [化学式17-2]

[0277]



4CzIPN

Ir (ppy)₃

[0278] 产业上的可利用性

[0279] 本发明的主体材料的载流子迁移率高且廉价。因此,通过将该主体材料用于有机发光元件的发光层的材料,能够提供驱动电压低并且发光效率高的有机发光元件,并且能够降低有机发光元件的材料成本。因此,本发明的产业上的可利用性高。

[0280] 符号说明

[0281] 1-基板,2-阳极,3-空穴注入层,4-空穴传输层,5-发光层,6-电子传输层,7-阴极。

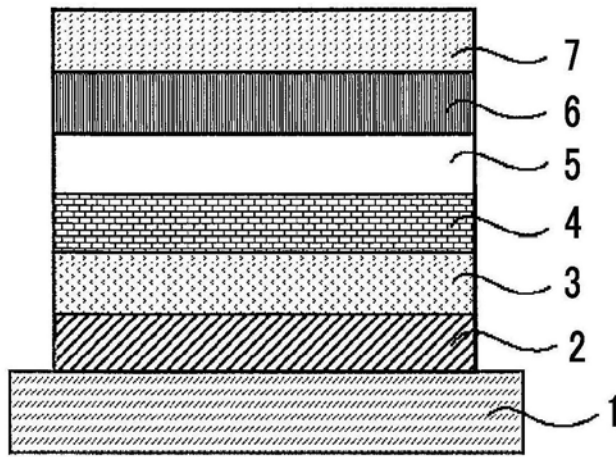


图1

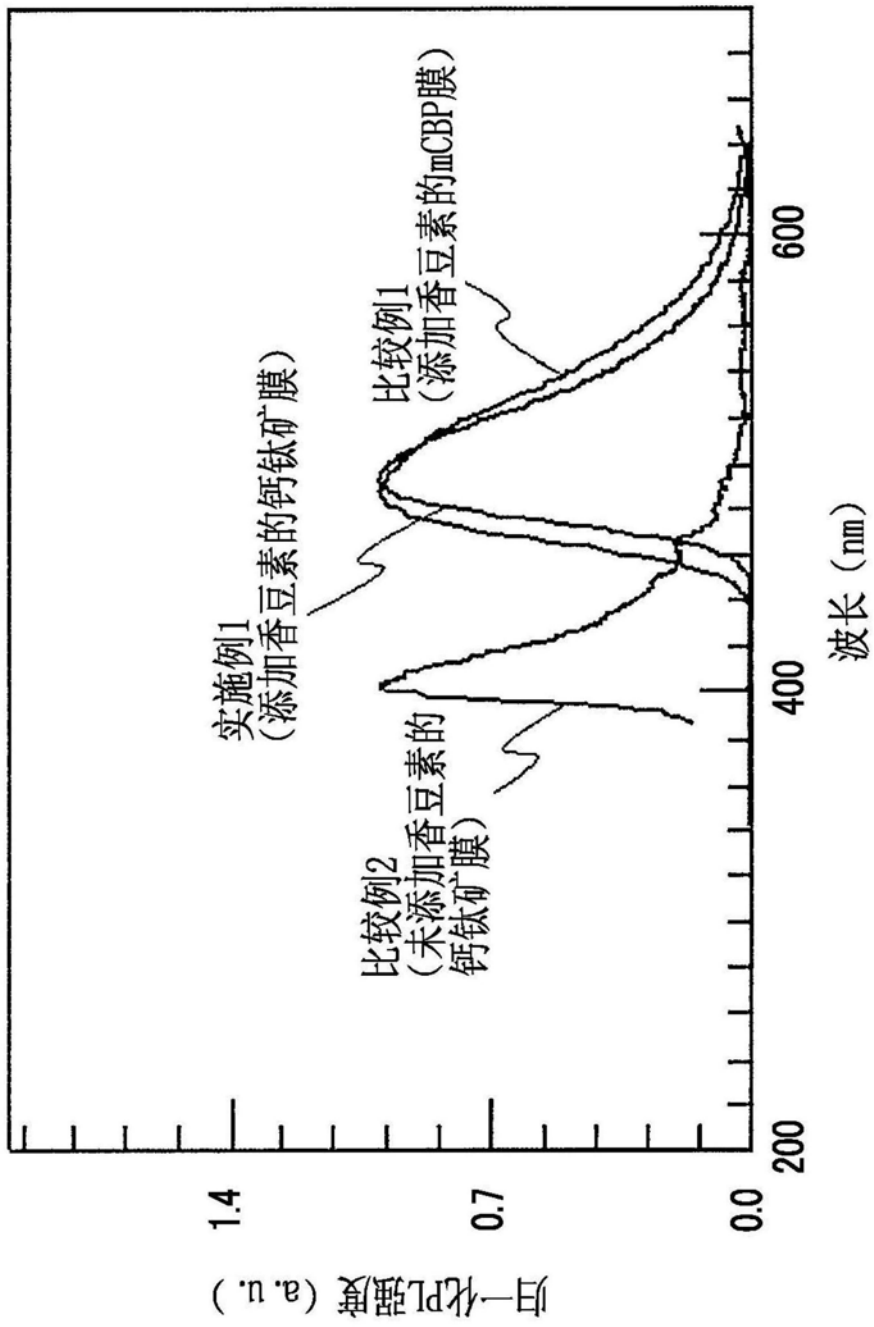


图2

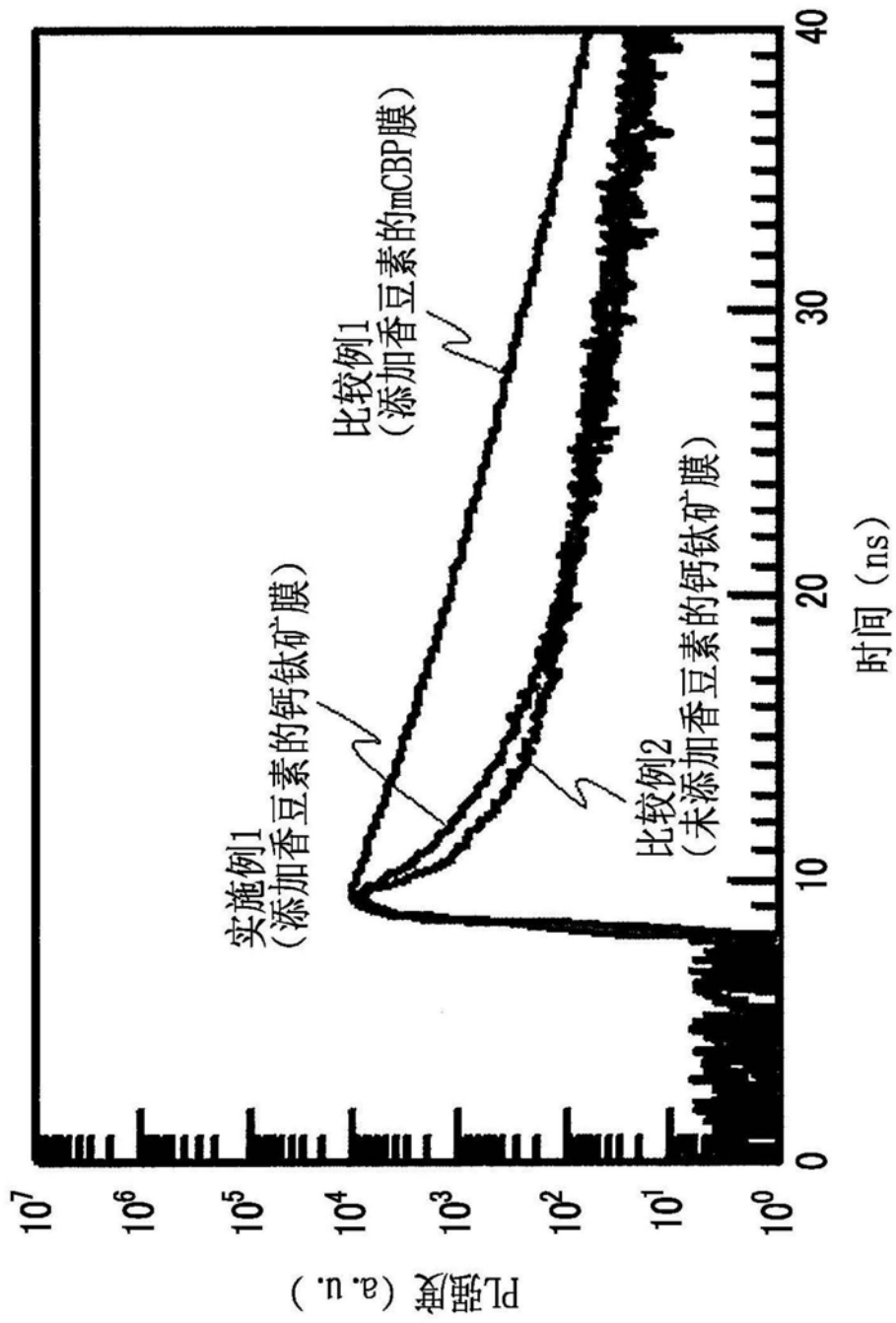


图3

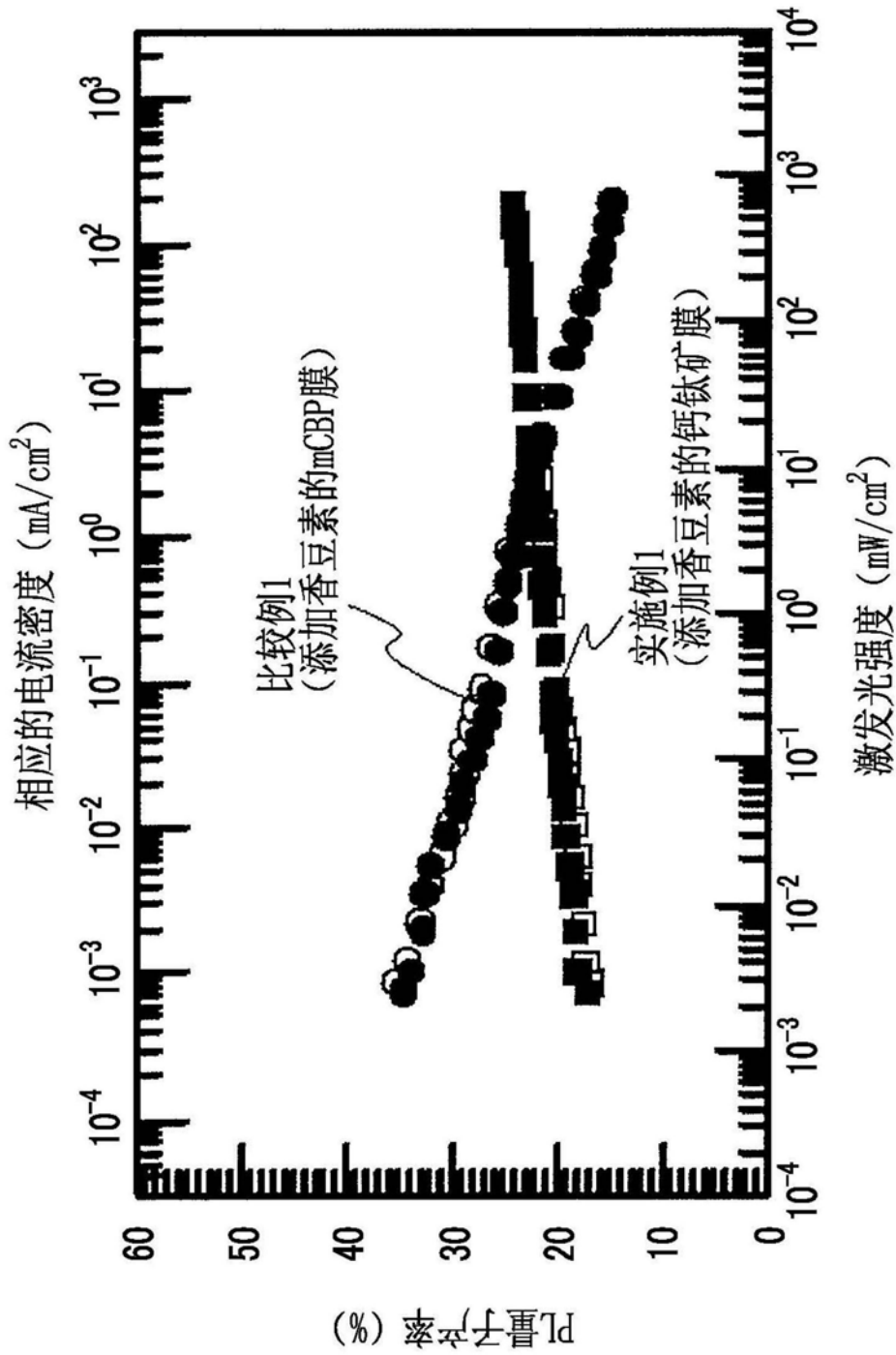


图4

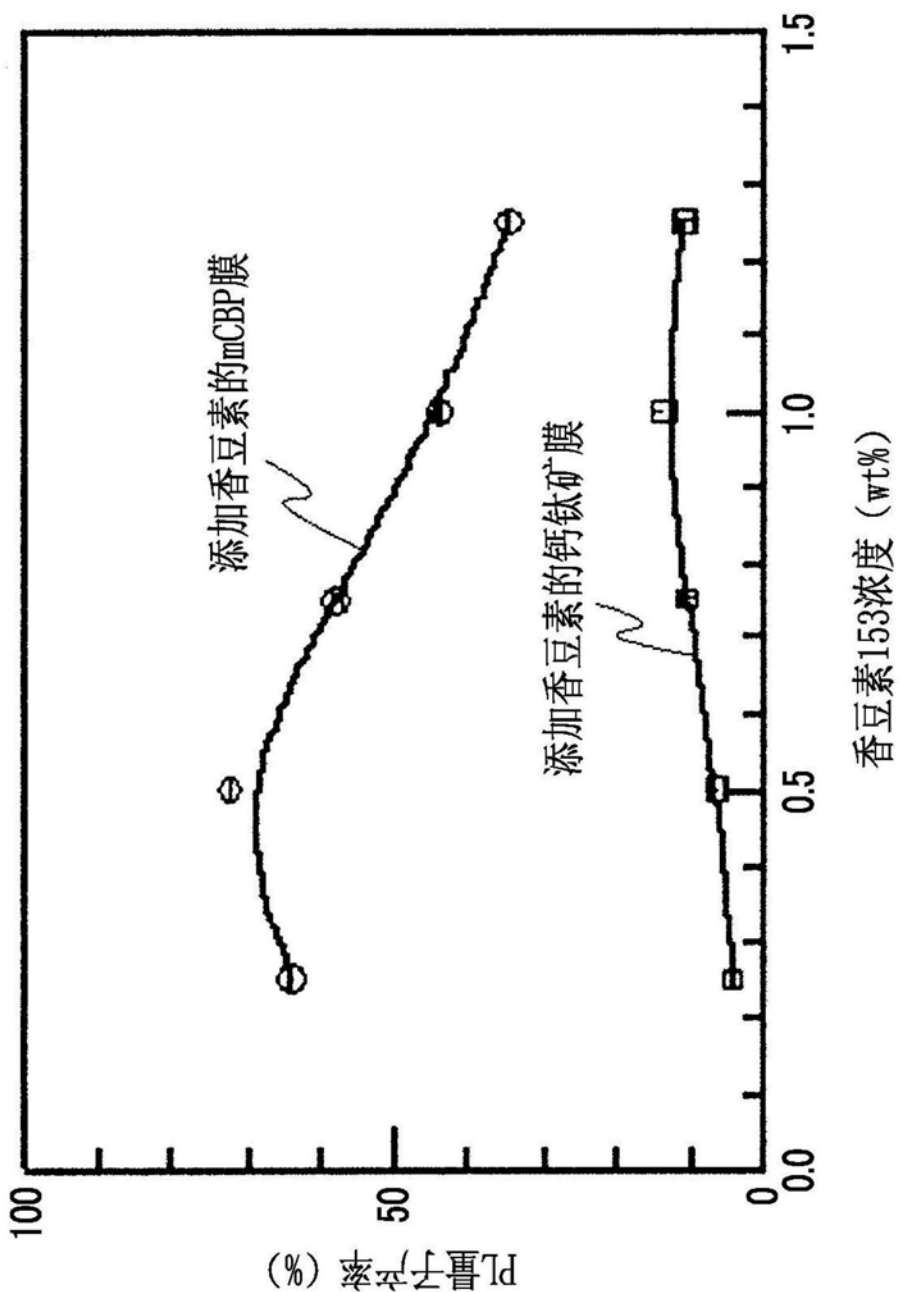


图5

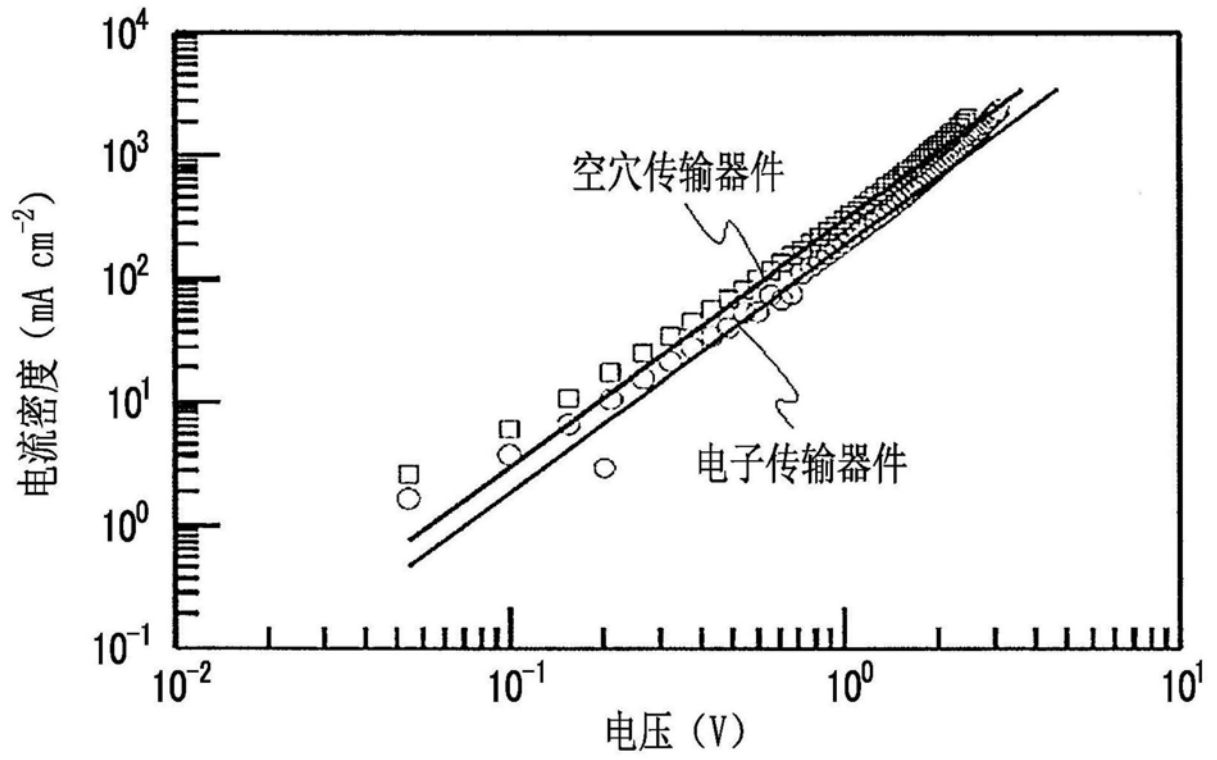


图6

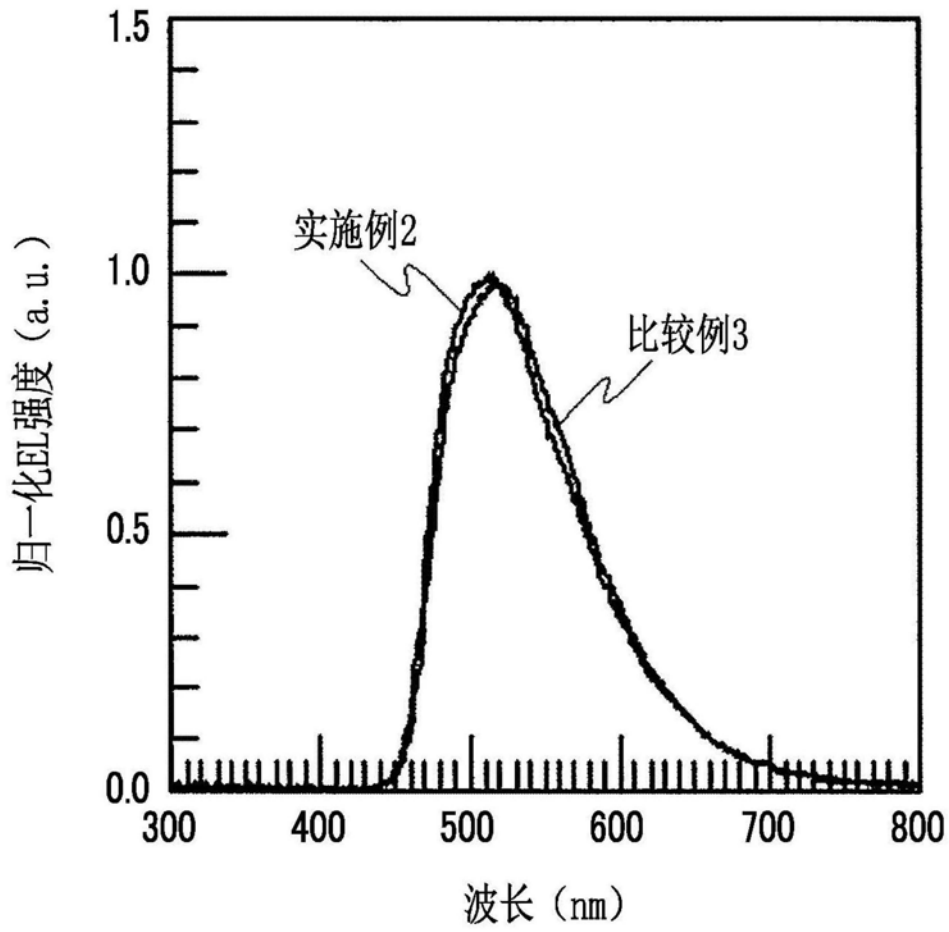


图7

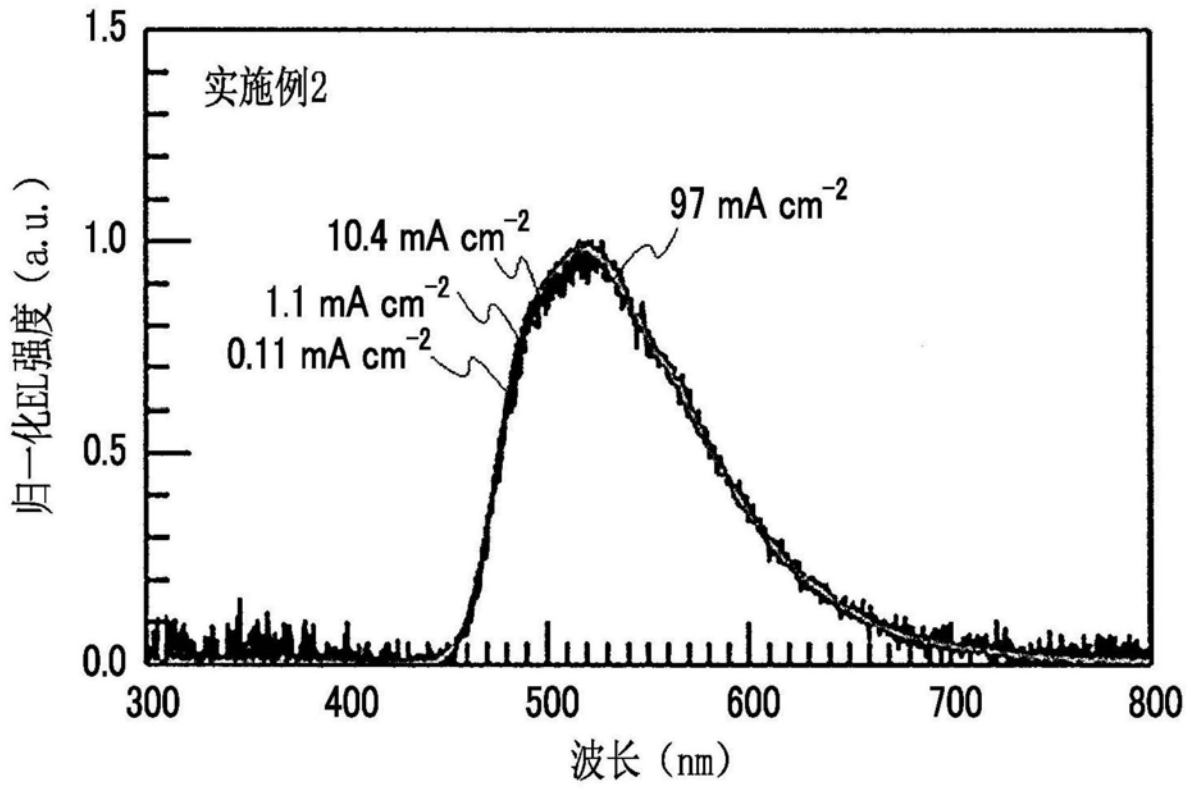


图8

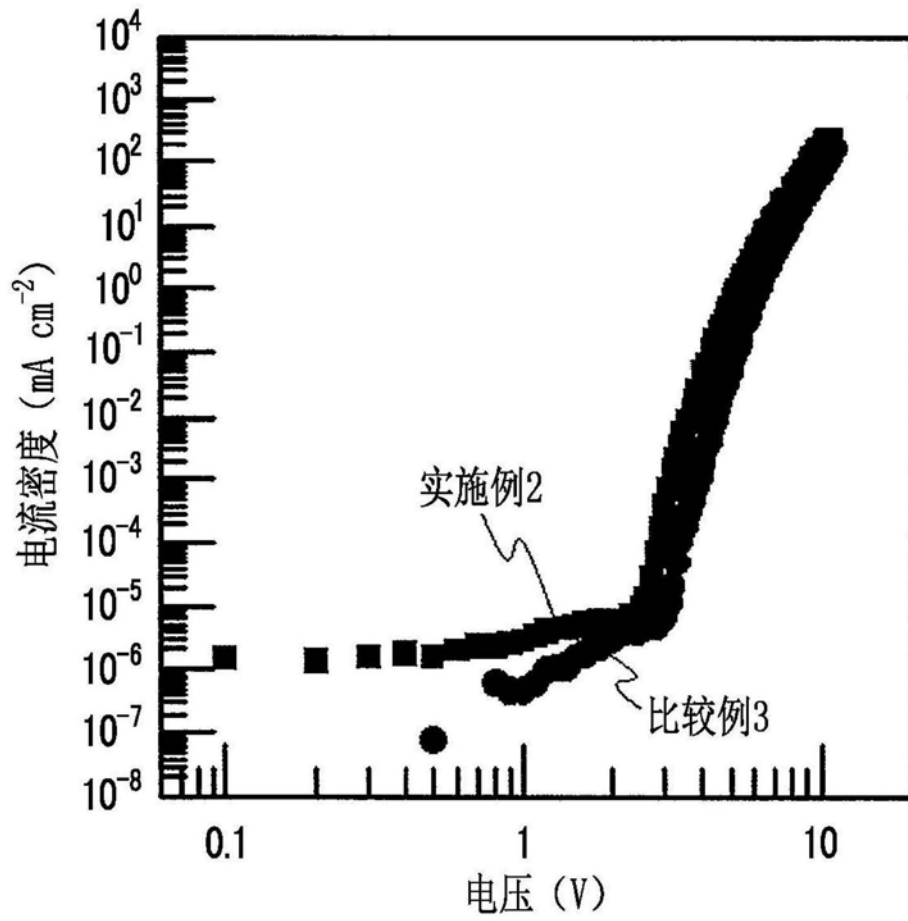


图9

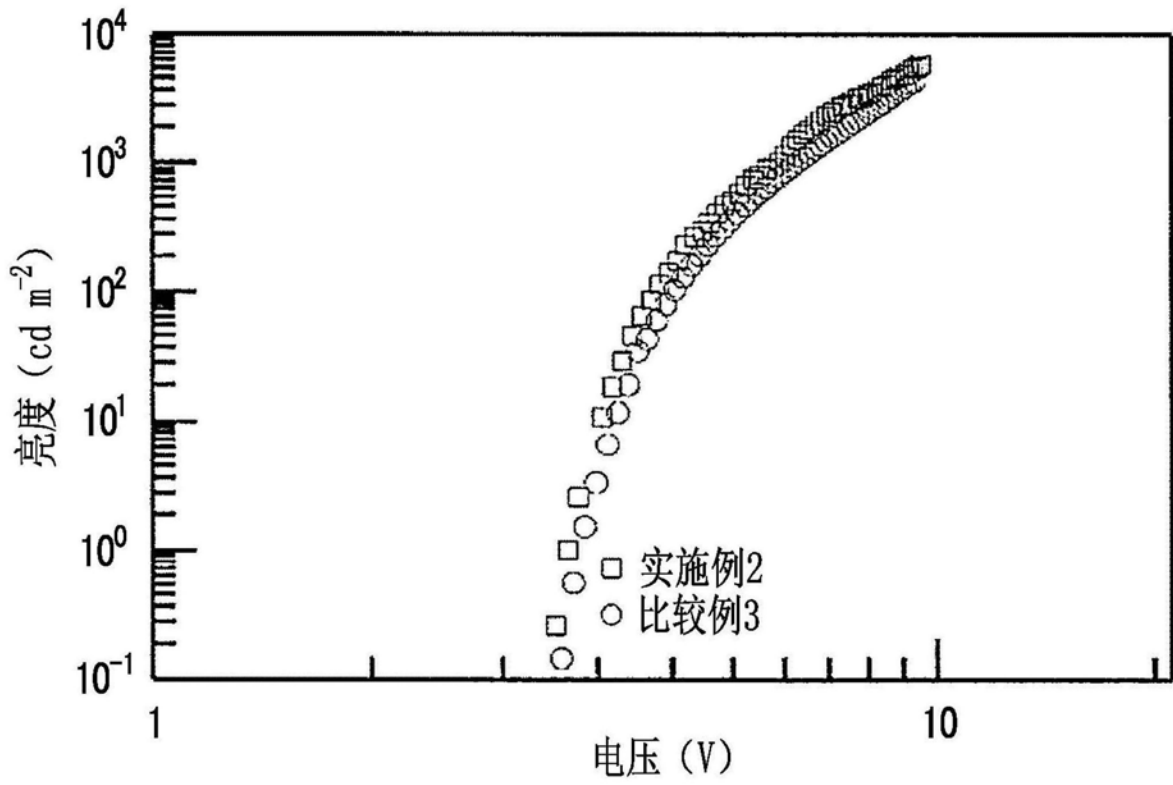


图10

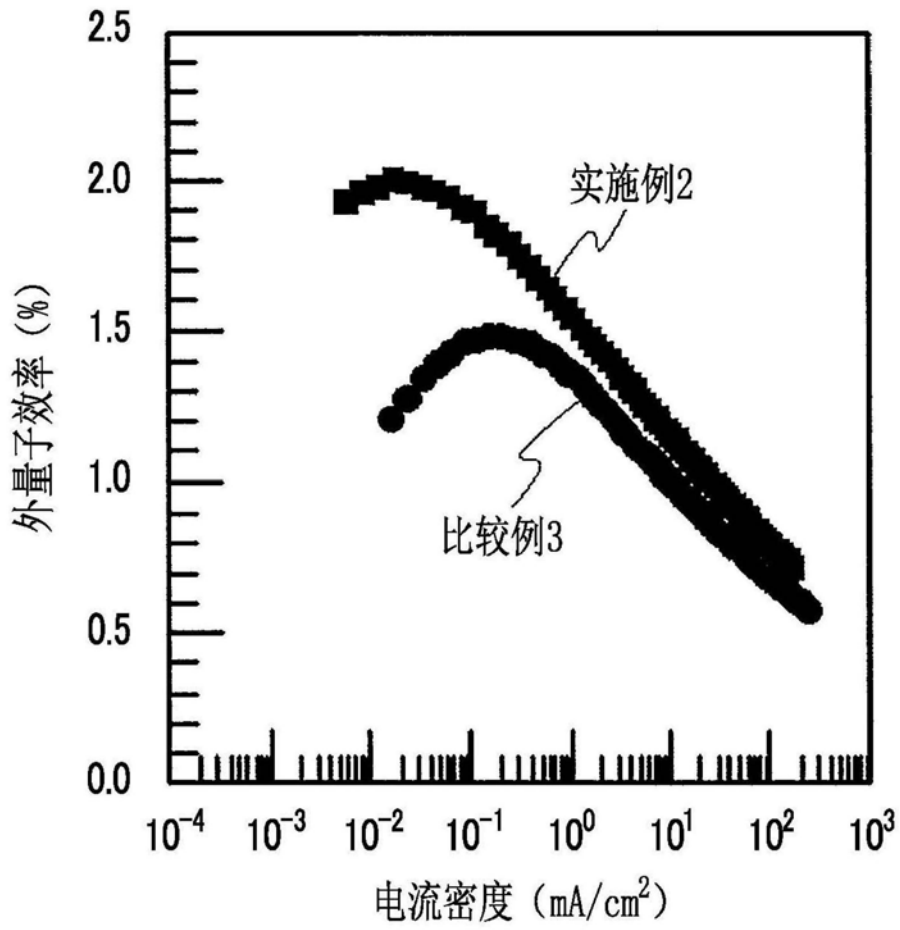


图11

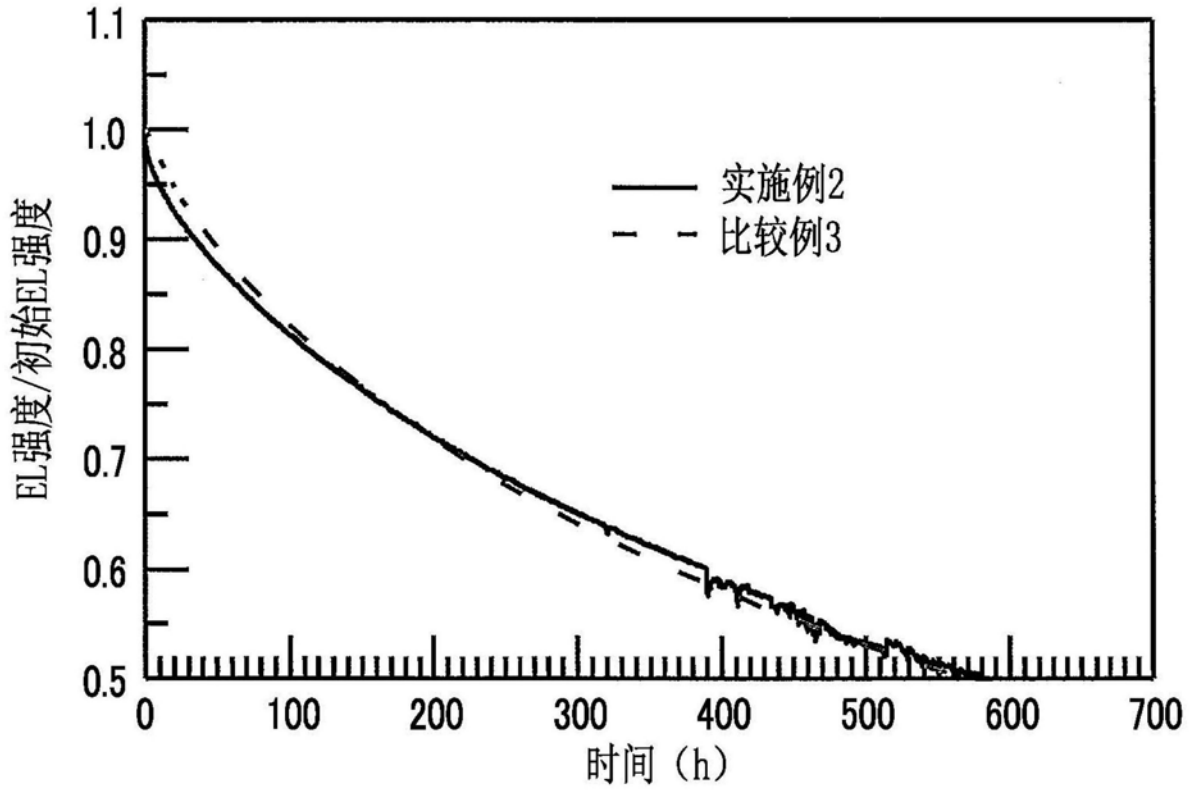


图12

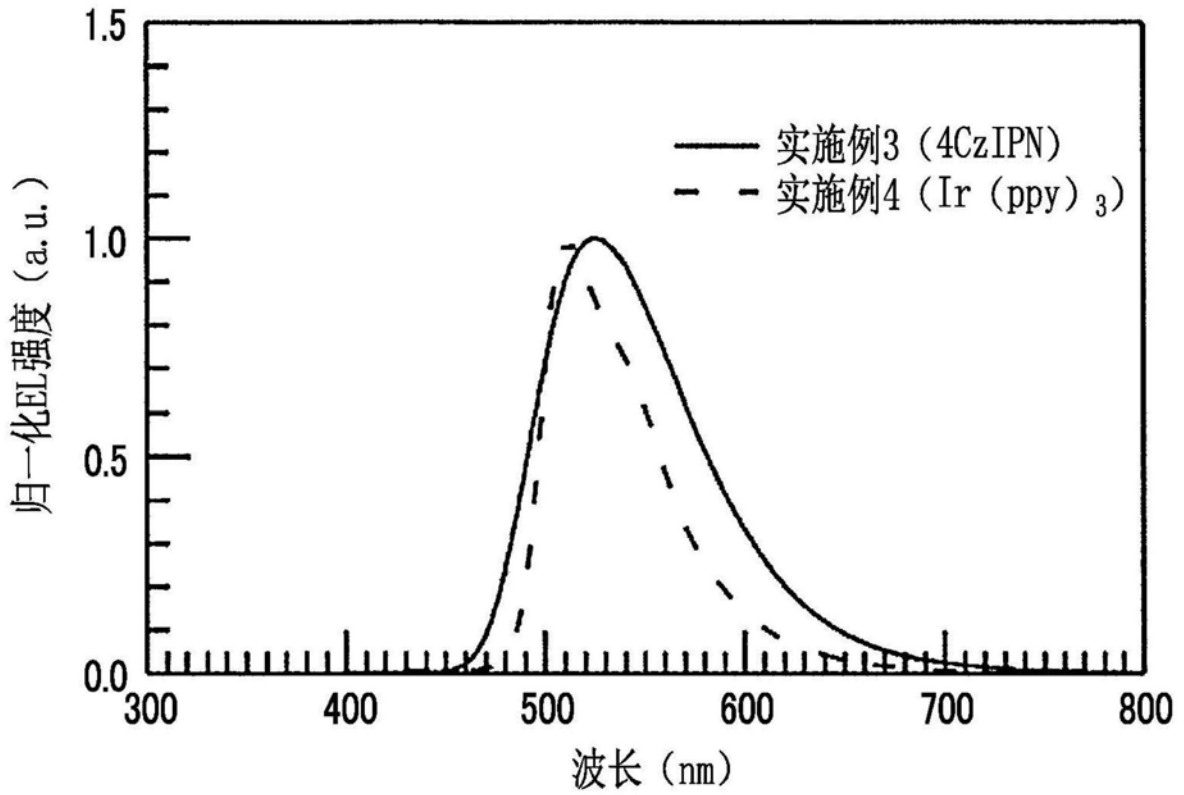


图13

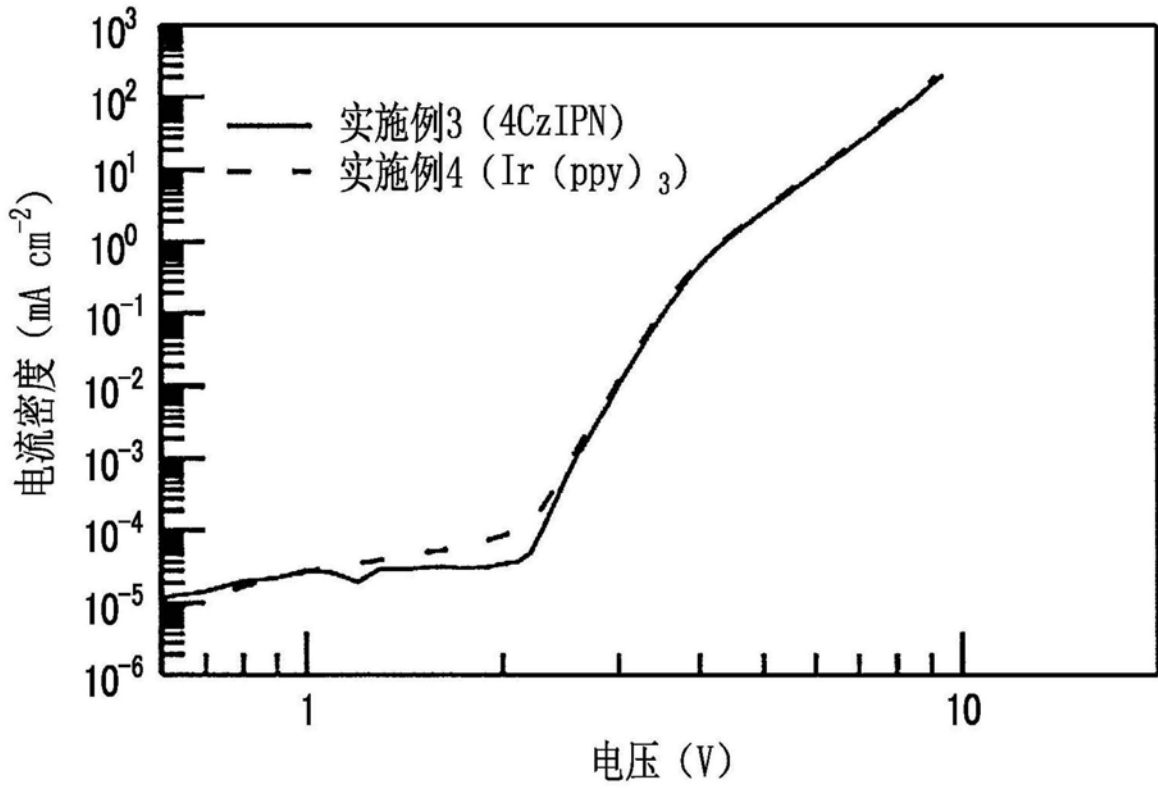


图14

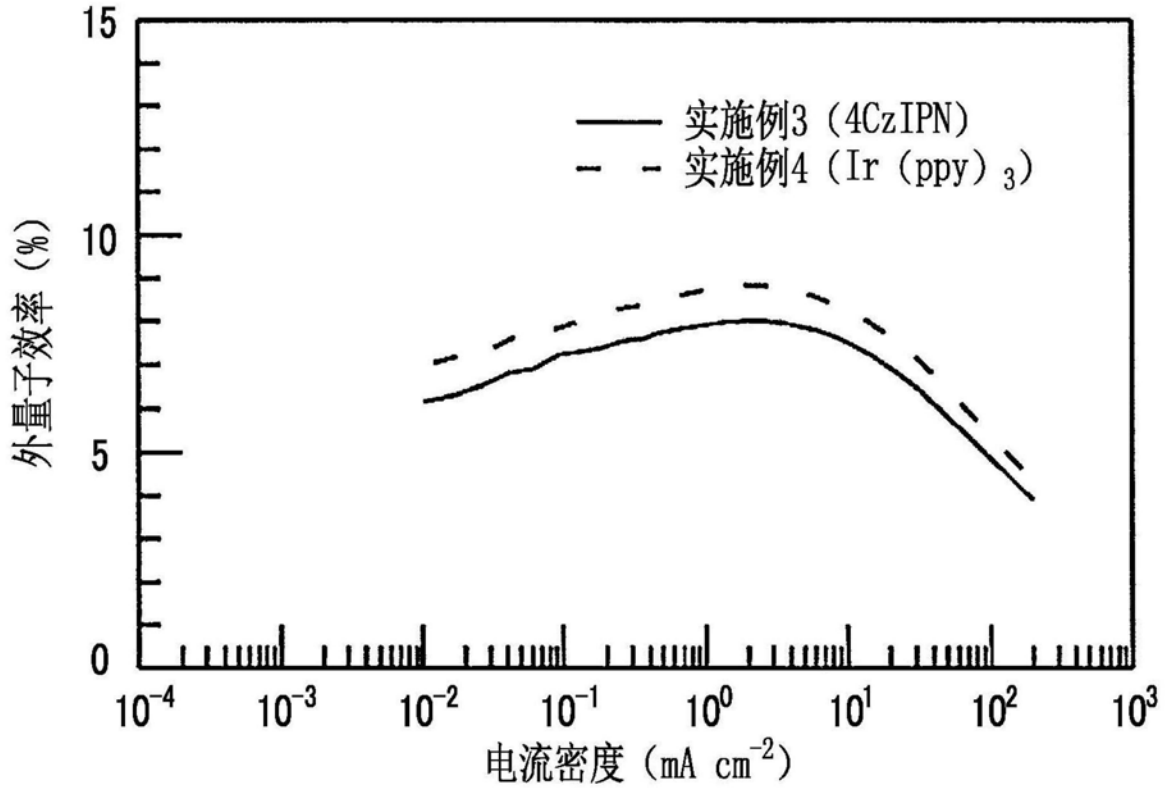


图15

专利名称(译)	主体材料、膜及有机发光元件		
公开(公告)号	CN111066167A	公开(公告)日	2020-04-24
申请号	CN201880054372.9	申请日	2018-07-24
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
[标]发明人	松岛敏则 安达千波矢 秦川江 小蓑刚		
发明人	松岛敏则 安达千波矢 秦川江 S·D·A·桑达纳亚卡 F·本切克 小蓑刚		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/5024		
代理人(译)	于洁		
优先权	2017161660 2017-08-24 JP 2018116173 2018-06-19 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明能够提供一种通过使用钙钛矿型化合物而载流子迁移率高且廉价的主体材料。并且，只要使用钙钛矿型化合物的主体材料，则能够实现廉价且发光效率高的有机发光元件。

