

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6360797号
(P6360797)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L	51/50	(2006.01)	HO 5 B	33/14	B
CO 9 K	11/06	(2006.01)	HO 5 B	33/22	B
CO 7 F	5/02	(2006.01)	CO 9 K	11/06	6 9 0
			CO 7 F	5/02	E

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2014-554399 (P2014-554399)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成25年12月20日(2013.12.20)		新日鉄住金化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/084208		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02014/103910	(74) 代理人	100132230
(87) 国際公開日	平成26年7月3日(2014.7.3)		弁理士 佐々木 一也
審査請求日	平成28年11月21日(2016.11.21)	(74) 代理人	100082739
(31) 優先権主張番号	特願2012-283390 (P2012-283390)		弁理士 成瀬 勝夫
(32) 優先日	平成24年12月26日(2012.12.26)	(74) 代理人	100087343
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100100192
			弁理士 原 克己
		(74) 代理人	100198269
			弁理士 久本 秀治

最終頁に続く

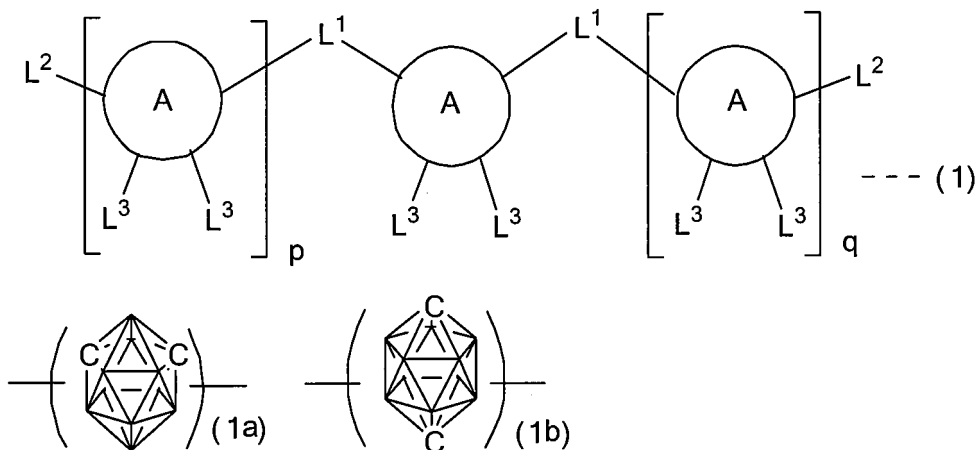
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるカルボラン化合物からなる有機電界発光素子用材料。

【化1】

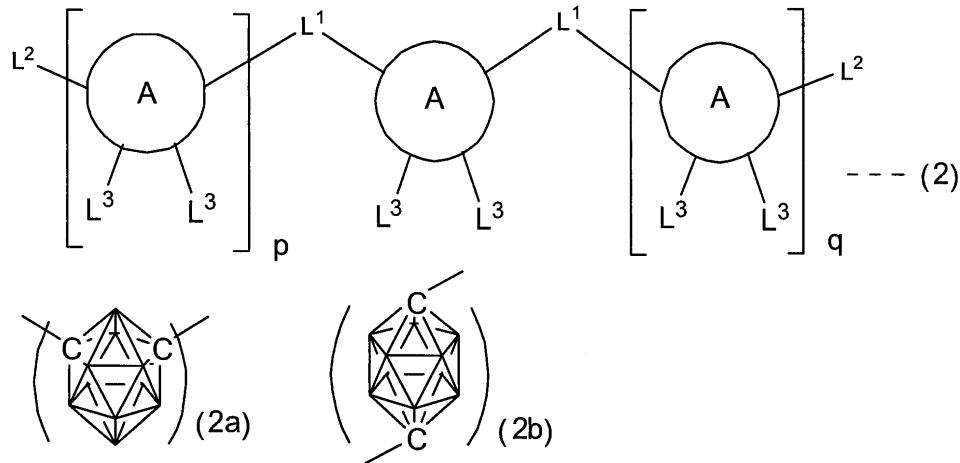


ここで、環Aは独立に、式(1a)又は式(1b)の何れかで表される $C_{20}B_{10}H_{12}$ の4価のカルボラン基を示す。 L^1 は独立に、直接結合、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表す。但し、 L^1 の全てが直接結合であることはない。 L^2 は独立に、水素、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表し、 L^3 は独立に、水素、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 が連結芳香族基の場合、連結する芳香族環は同一であっても異なってもよい。p、qは独立に、1~5の整数を表す。

10

【請求項2】

一般式(2)で表されるカルボラン化合物である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。



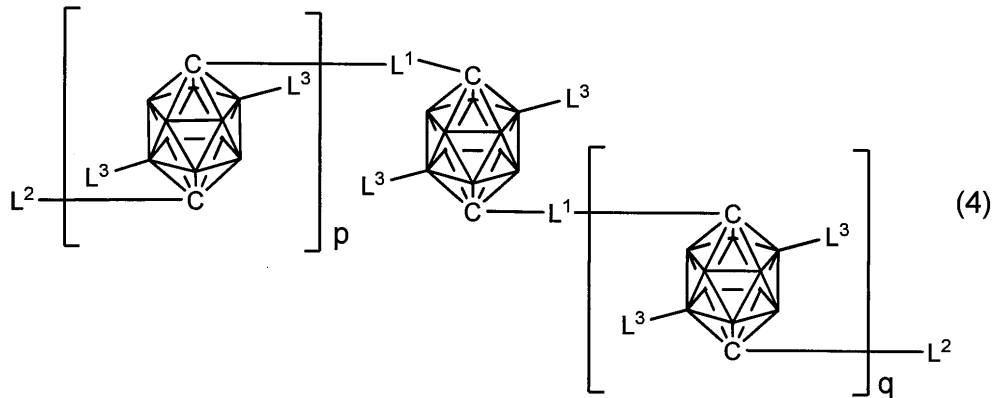
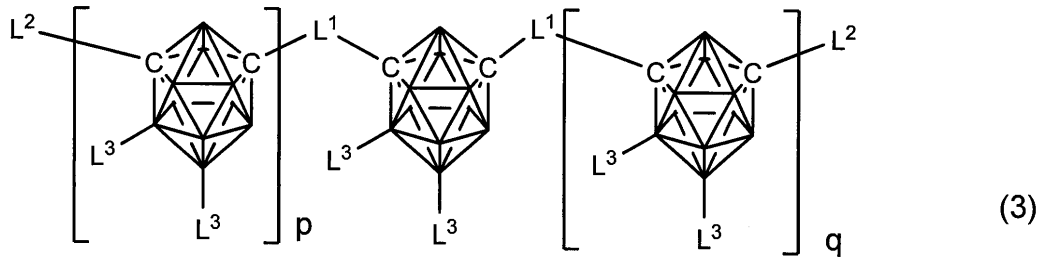
20

30

ここで、 L^1 、 L^2 、 L^3 、p及びqは一般式(1)と同意である。環Aは式(2a)または式(2b)の何れかで表される $C_{20}B_{10}H_{12}$ の4価のカルボラン基を示し、分子内に複数存在する環Aは同一であっても異なってもよい。

【請求項3】

一般式(3)又は(4)で表されるカルボラン化合物である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。



10

20

ここで、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 及び q は一般式(1)と同意である。

【請求項4】

一般式(3)及び(4)中、 L^1 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基である請求項3に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項5】

一般式(3)及び(4)中、 L^2 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基である請求項3に記載の有機電界発光素子用材料。

30

【請求項6】

基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、請求項1~5のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含む有機層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項7】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、電子輸送層、及び正孔阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの層である請求項6に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項8】

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

【請求項9】

燐光発光ドーパントの発光波長が550nm以下に発光極大波長を有する請求項8に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明はカルボラン化合物を含有する有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

【0003】

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

【0004】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2003-515897号公報

【特許文献2】特開2001-313178号公報

【特許文献3】特開2005-162709号公報

【特許文献4】特開2005-166574号公報

【非特許文献】

【0006】

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

【0007】

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

【0008】

前述のように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷（正孔・電子）注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性

10

20

30

40

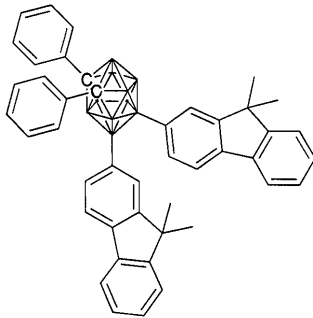
50

を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

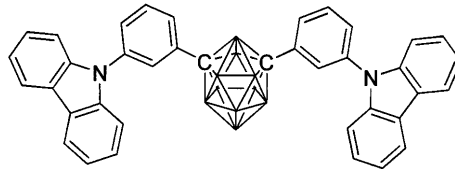
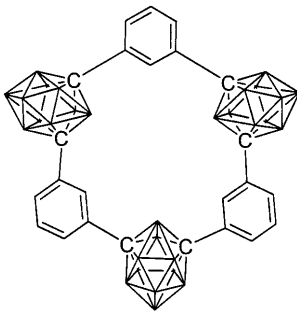
【 0 0 0 9 】

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

【 0 0 1 0 】



10



20

【 0 0 1 1 】

しかしながら、上記化合物はカルボラン骨格にフェニル基とフルオレニル基又はカルバゾリルフェニル基が結合したもの、又はカルボラン骨格とフェニレン基が環状に結合したものであり、直鎖状に芳香族基とカルボラン骨格が結合し、かつ分子中にカルボラン骨格を三つ以上有する化合物を開示するものではない。

【 発明の概要 】

30

【 0 0 1 2 】

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

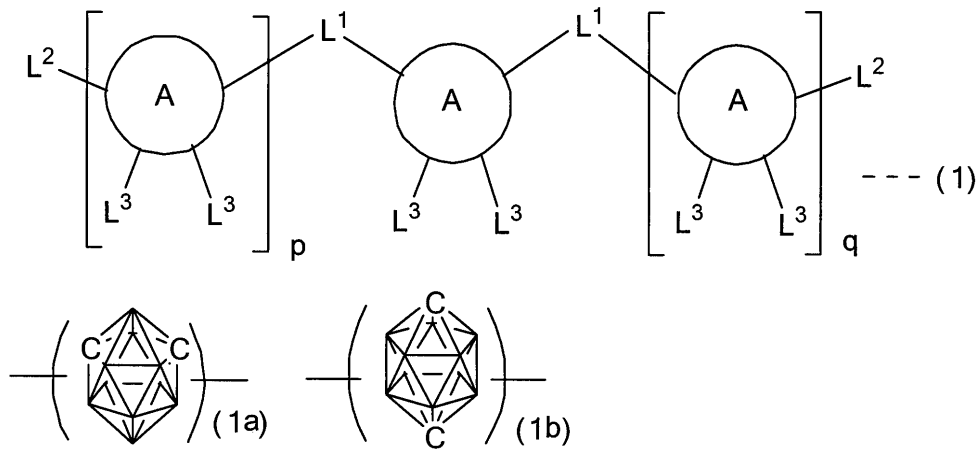
【 0 0 1 3 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、直鎖状に芳香族基とカルボラン骨格が結合し、かつ分子中にカルボラン骨格を三つ以上有するカルボラン化合物を有機 EL 素子として用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 4 】

40

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



【0015】

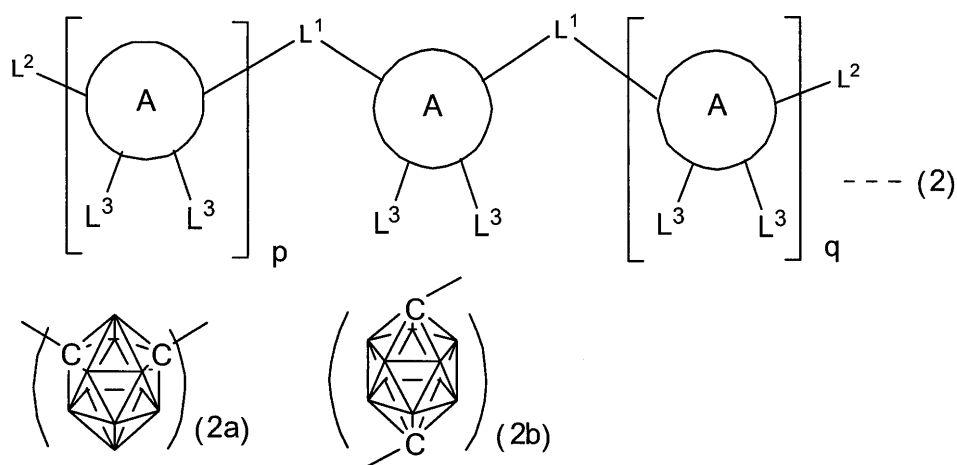
一般式(1)中、環Aは独立に、式(1a)又は式(1b)の何れかで表される $C_2B_{10}H_8$ の4個のカルボラン基を示す。 L^1 は独立に、直接結合、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表す。但し、 L^1 の全てが直接結合であることはない。 L^2 は独立に、水素、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表し、 L^3 は独立に、水素、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 が連結芳香族基の場合、連結する芳香環は同一であっても異なってもよい。 p 、 q は独立に、1~5の整数を表し、一般式(1)中の水素の一部又は全部は重水素に置き換えてもよい。

20

【0016】

一般式(1)で表されるカルボラン化合物の中でも、下記一般式(2)のカルボラン化合物が好ましく、さらに一般式(3)、(4)で表されるカルボラン化合物がより好ましい化合物として挙げられる。

30

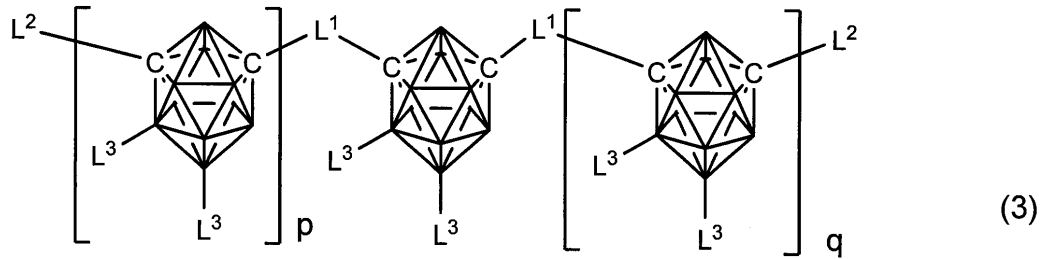


【0017】

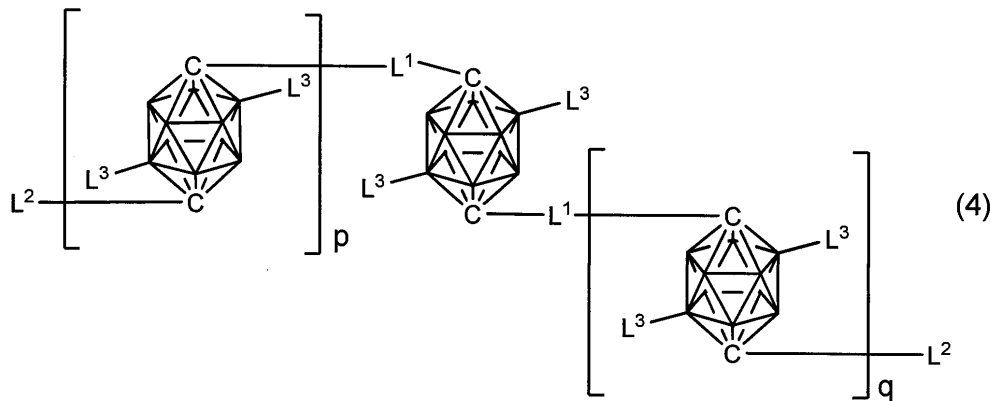
一般式(2)中、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 及び q は一般式(1)と同意である。環Aは式(2a)または式(2b)の何れかで表される $C_2B_{10}H_8$ の4個のカルボラン基を示し、分子内に環Aが複数存在する場合は同一であっても異なってもよい。

50

【 0 0 1 8 】



10



20

【 0 0 1 9 】

一般式(3)、(4)中、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 、 q は一般式(1)のそれらと同意である。

【 0 0 2 0 】

一般式(1)、(2)、(3)、(4)中、 L^1 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基であることが好ましい。

30

【 0 0 2 1 】

一般式(1)、(2)、(3)、(4)中、 L^2 が各々独立に、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、上記の有機電界発光素子用材料を含む有機層を有する有機電界発光素子である。

【 0 0 2 3 】

更に、本発明は上記有機電界発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有することが好ましい。そして、燐光発光ドーパントの発光波長が550nm以下に発光極大波長を有することが望ましい。

40

【 0 0 2 4 】

本発明の有機電界発光素子用材料は、カルボラン骨格を三つ以上有し、かつカルボラン骨格が少なくとも一つの芳香環を介して直鎖状に結合した構造を有する。このような構造的特徴を有するカルボラン化合物は、電子注入輸送性に影響を与える最低空軌道(LUMO)が分子全体に広く分布することから素子の電子注入輸送性が高いレベルで制御できる。さらにドーパントの最低三重項励起エネルギー(T1エネルギー)を閉じ込めるのに十分高いT1エネルギーを有することから、ドーパントからの効率的な発光を可能とする。以上の

50

特徴から、これを有機 E L 素子に使用することで素子の駆動電圧の低減ならびに高い発光効率を達成した。

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

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】有機 E L 素子の一構造例を示す断面図である。

【図2】カルボラン化合物1の N M R チャートである。

【図3】カルボラン化合物36の N M R チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の有機電界発光素子用材料は、前記一般式(1)で表されるカルボラン化合物である。このカルボラン化合物は、3つ以上のカルボラン骨格が直接結合又は芳香環を介して直鎖状に連結された構造を有することにより、上記のような優れた効果をもたらすと考えられる。

【0027】

一般式(1)において、 L^1 は独立に、直接結合又は2価の芳香族基である。該2価の芳香族基は、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基であり、連結芳香族基の場合、連結する芳香族環は同一であっても異なってもよい。但し、 L^1 の全てが直接結合であることはない。ここで、 L^1 の好ましい範囲は、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基である。

【0028】

一般式(1)において、 L^2 は独立に、水素又は1価の芳香族基である。該1価の芳香族基は、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表し、好ましくは置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基である。

【0029】

一般式(1)において、 L^3 は独立に、水素、又は1価の炭素数1~12の脂肪族炭化水素基又は1価の芳香族基である。該1価の芳香族基は、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表す。 L^3 は、好ましくは水素、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び該芳香族複素環基から選ばれる芳香族基の芳香族環が2~5つ連結して構成される連結芳香族基であり、より好ましくは水素である。

【0030】

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

【0031】

未置換の芳香族複素環基の具体例としてはピリジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、アクリジン、アゼピン、トリベンゾアゼピン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾホスホール、ジベンゾボロール等の芳香族複素環化合物から水素を除いて生じる基が挙げられ、好ましくはピリジン、ピリミジン、トリアジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンから水素を除いて生じる基である。

10

【0032】

前記芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物が複数連結した構造の芳香族化合物から水素を除いて生じる基を連結芳香族基という。連結芳香族基は、芳香族環が2～6つ連結されて構成される基であり、連結される芳香族環は同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基と芳香族複素環基の両者が含まれてもよい。連結される芳香族環の数は2～5が好ましく、より好ましくは2又は3である。連結される芳香族環が縮合環であることもでき、縮合環は連結数の計算においては、縮合環中の環数に係りなく1として計算する。

20

【0033】

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

30

【0034】

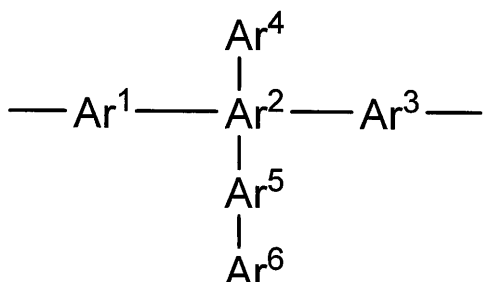
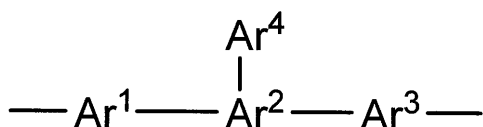
芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、及び連結芳香族基は、置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、シアノ基又はアセチル基である。より好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、アセチル基、又はシアノ基であり、また、置換基はシリル基のようなケイ素含有基を含まないことが望ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチル基、シアノ基が挙げられる。

【0035】

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

40

【0036】



10

(Ar¹ ~ Ar⁶ は未置換の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環)

【0037】

20

一般式(1)において、L²は1価であること、水素を含むこと以外はL¹と同様である。L³は1価であること、水素、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を含む以外はL¹と同様である。なお、L¹は直接結合又は2価の芳香族基であるが、L²、L³基が直接結合であることはない。

したがって、L²及びL³における1価の芳香族基の説明は、L¹における2価の芳香族基の説明において、2価を1価と読み替えることによって理解される。

なお、L³における脂肪族炭化水素基は、飽和であっても不飽和であってもよく、直鎖状、分岐状、環状であってもよく、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

30

【0038】

一般式(1)において、pは1~5、好ましくは1~2の整数を表す。qは1~5、好ましくは1~2の整数である。p+qは、好ましくは2~8の整数であり、より好ましくは2、3又は4である。

【0039】

一般式(1)中の水素は、重水素に置換しても良い。

【0040】

一般式(1)で表されるカルボラン化合物の中でも、上記一般式(2)で表されるカルボラン化合物が好ましい化合物として挙げられ、より好ましくは上記一般式(3)又は(4)で表されるカルボラン化合物である。

40

【0041】

一般式(1)~(4)において、環Aを除き、それぞれ同一の記号及び式は特に断らない限り同一の意味を有すると解される。したがって、一般式(1)においてした記号の説明は、一般式(2)~(4)の記号の説明でもあると理解される。環Aについては、一般式(2)の環Aは、一般式(1)より限定されている。

【0042】

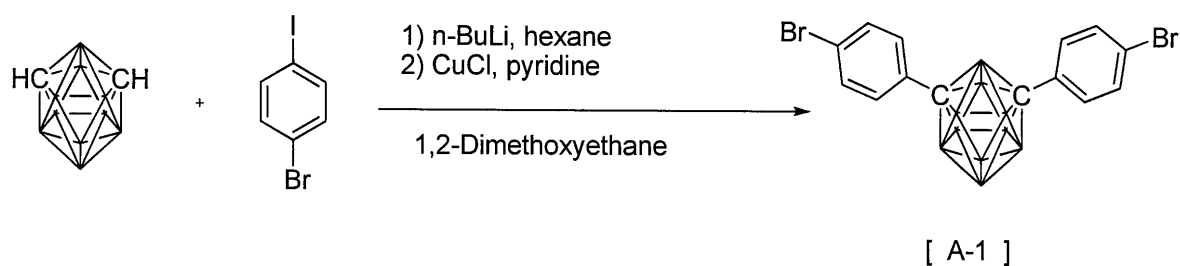
一般式(1)~(4)で表されるカルボラン化合物は、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

【0043】

例えば、カルボラン母骨格は、Journal of Organometallic

50

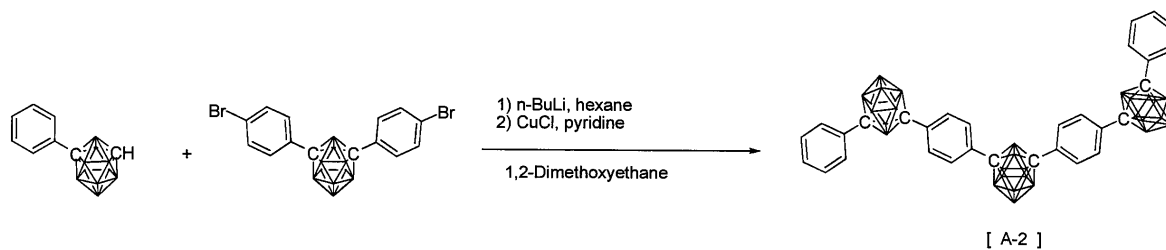
Chemistry, 1993, 462, p 19 - 29 に示される合成例を参考にして以下の反応式により (A - 1) を合成することができる。



10

【 0 0 4 4 】

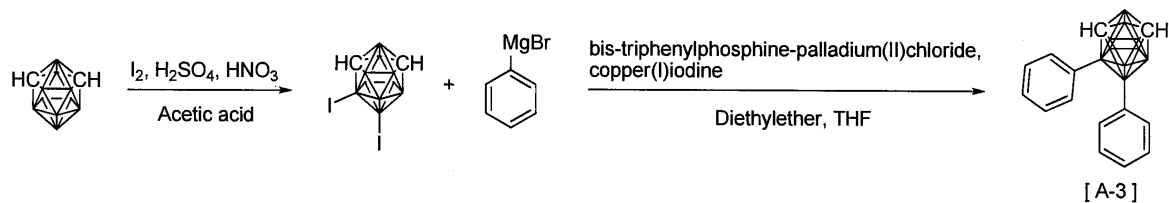
(A - 1) の合成例を参考にして以下の反応式により (A - 2) を合成することができる。



20

【 0 0 4 5 】

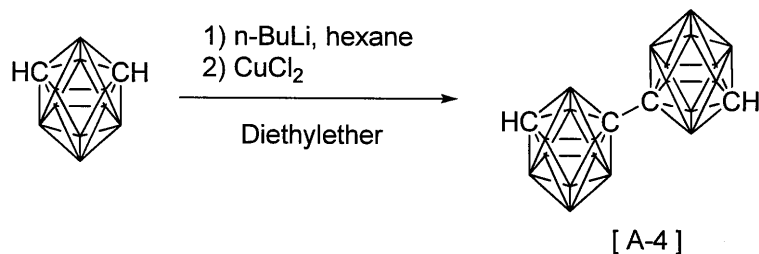
European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, p 2012 - 2024、及び Inorganic Chemistry, 1995, 34, p 2095 - 2100 に示される合成例を参考にして以下の反応式により (A - 3) を合成することができる。



30

【 0 0 4 6 】

Inorganica Chimica Acta, 1995, 240, p 371 - 378 に示される合成例を参考にして以下の反応式により (A - 4) を合成することができる。

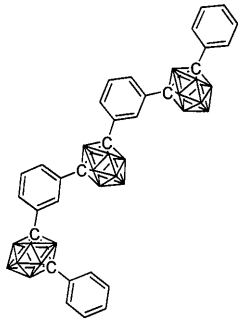


40

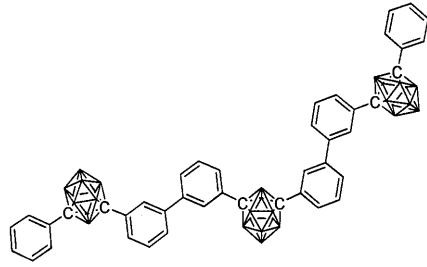
【 0 0 4 7 】

一般式 (1) ~ (4) で表されるカルボラン化合物の具体例を以下に示すが、本発明の有機電界発光素子用材料はこれらに限定されない。

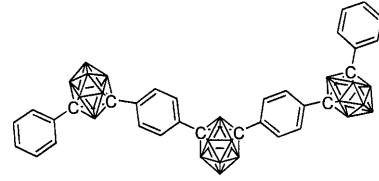
【 0 0 4 8 】



1



2

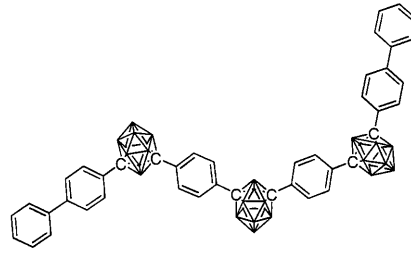


3

10

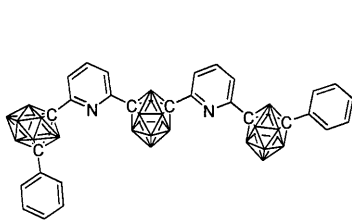


4

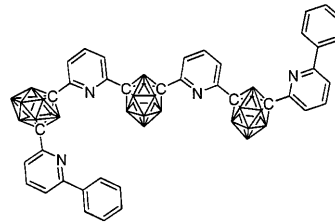


5

20

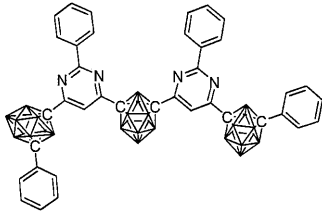


6

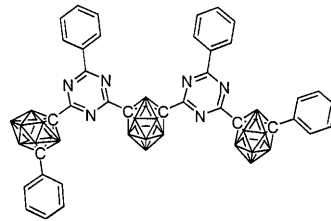


7

30

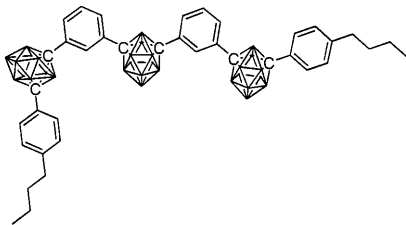


8

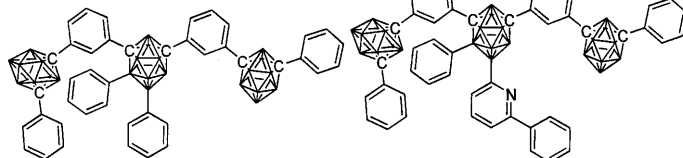


9

40

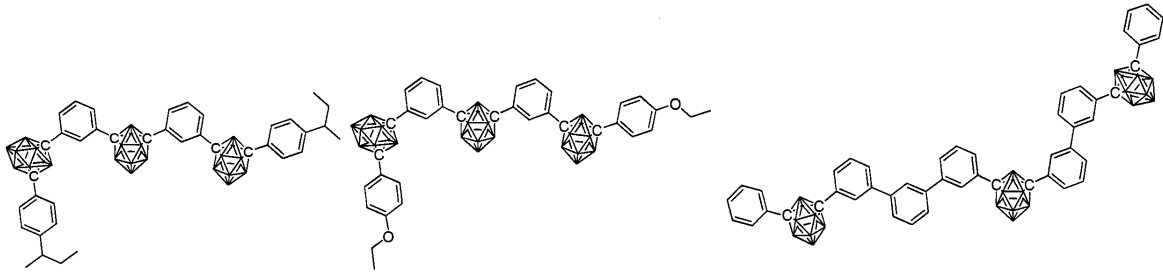


10



11

12

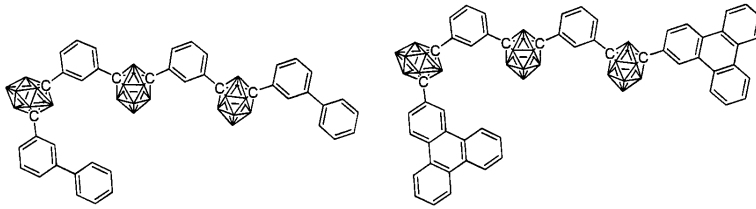


1 3

1 4

1 5

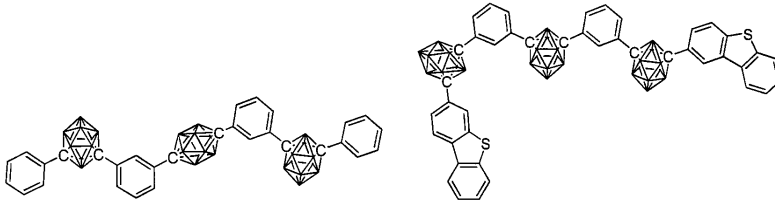
10



1 6

1 7

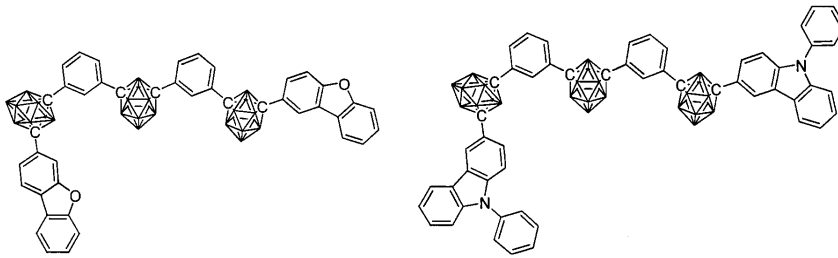
20



1 8

1 9

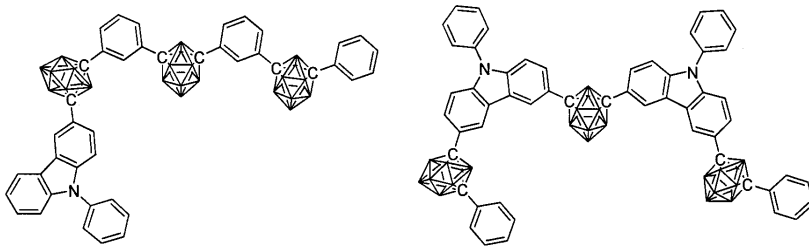
30



2 0

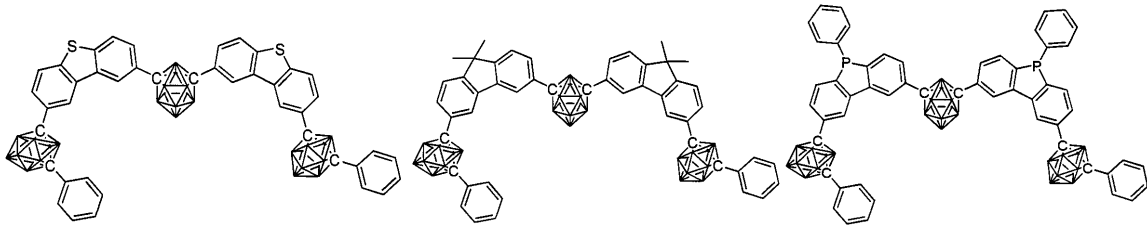
2 1

40



2 2

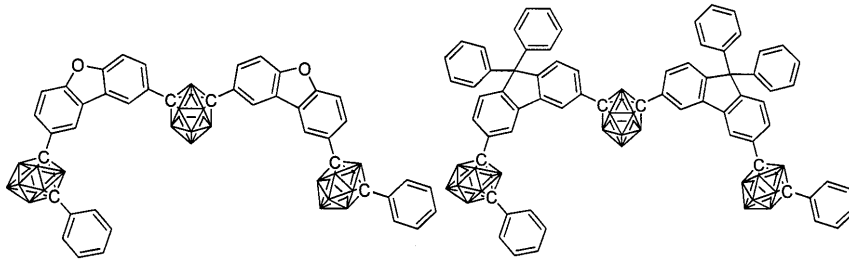
2 3



2 4

2 5

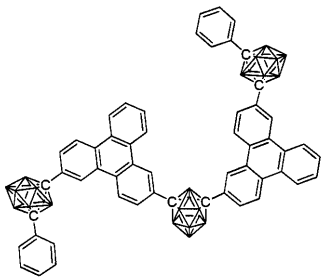
2 6



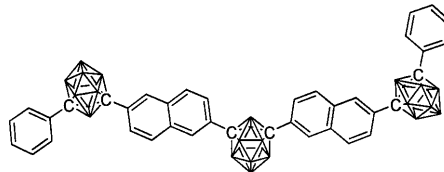
2 7

2 8

10

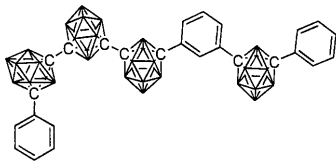


2 9

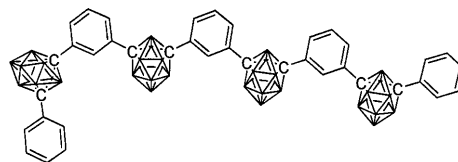


3 0

20

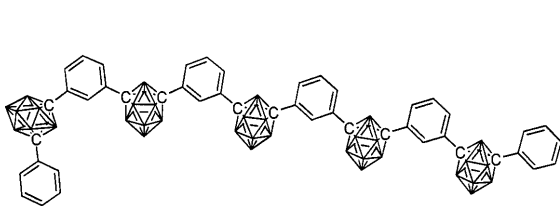


3 1

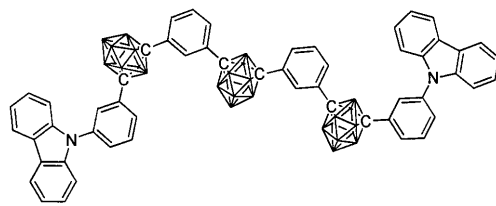


3 2

30

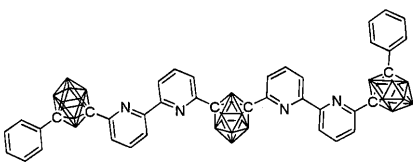


3 3

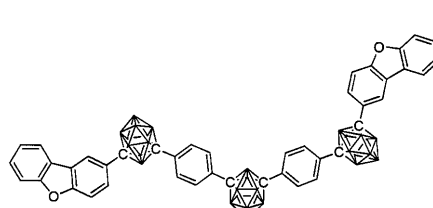


3 4

40



3 5



3 6

本発明の有機電界発光素子用材料（カルボラン化合物ともいう。）は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機EL素子の少なくとも一つの有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。含有させる有機層としては、発光層、電子輸送層又は正孔阻止層が適する。ここで、発光層に使用する場合は、蛍光発光、遅延蛍光発光又は燐光発光性のドーパントを含有する発光層のホスト材料として使用することができるほか、本発明のカルボラン化合物を蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用することができる。蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用する場合、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の化合物よりも高い値を有する他の有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。本発明のカルボラン化合物は、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることが特に好ましい。

10

【0050】

次に、本発明の有機電界発光素子用材料を用いた有機EL素子について説明する。

【0051】

本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも一つの発光層を有する有機層を有し、且つ少なくとも一つの有機層は、本発明の有機電界発光素子用材料を含む。有利には、燐光発光ドーパントと共に本発明の有機電界発光素子用材料を発光層中に含む。

【0052】

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

20

【0053】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有してもよい。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

30

【0054】

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【0055】

- 基板 -

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

40

【0056】

- 陽極 -

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない

50

場合は(100 μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【0057】

- 陰極 -

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5 μm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0058】

また、陰極に上記金属を1~20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0059】

- 発光層 -

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

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

【0060】

発光層における蛍光発光材料としては、一般式(1)で表されるカルボラン化合物を用いることができるが、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルプタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体

、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくはナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a,j]アントラセン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アンタントレン、ナフト[2,1-f]イソキノリン、 β -ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6,5-f]キノリン、ベンゾチオファントレン等が挙げられる。これらは置換基としてアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、ジアリールアミノ基を有していてもよい。

【0061】

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

【0062】

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

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

1) Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806、2) Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011)、3

10

20

30

40

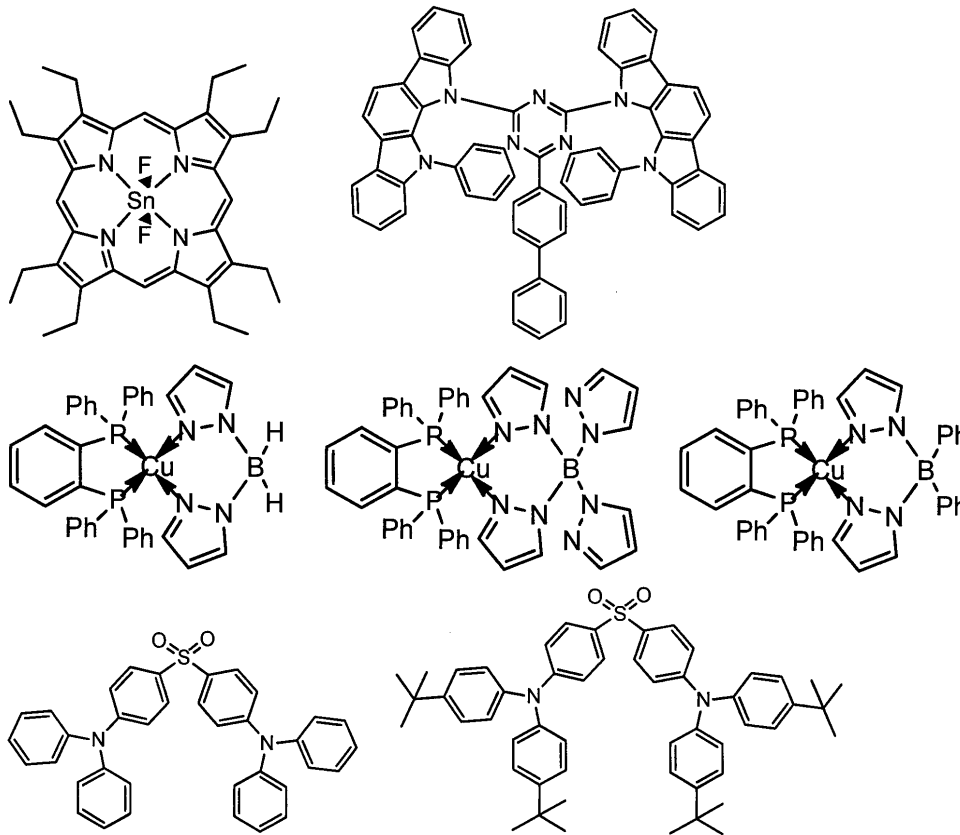
50

) 特開2011-213643号公報、4) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709。

【0067】

遅延発光材料の具体的な例を示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

【0068】



10

20

【0069】

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

30

【0070】

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

40

【0071】

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

50

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

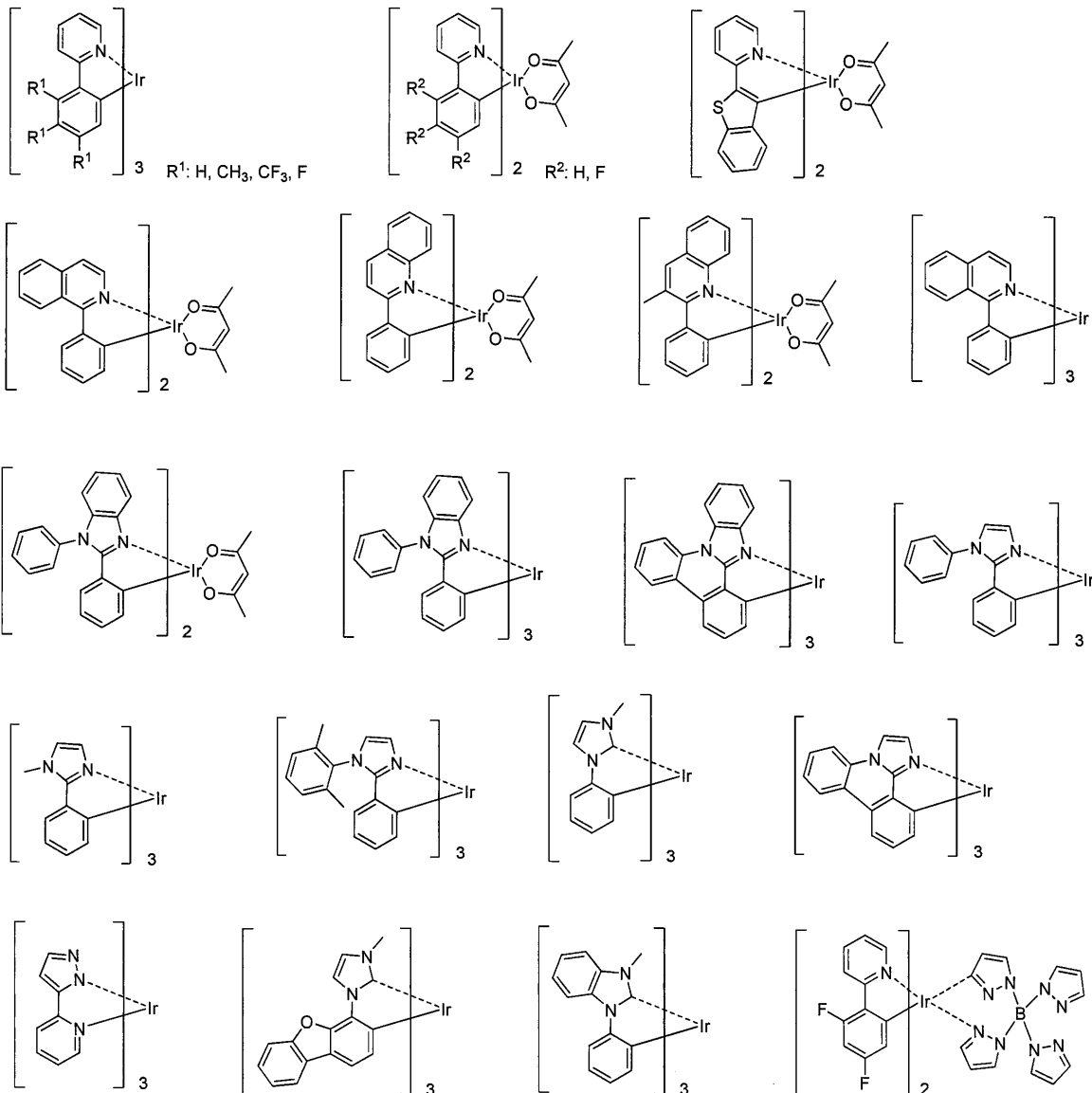
【0072】

WO2009/073245号公報、WO2009/046266号公報、WO2007/095118号公報、WO2008/156879号公報、WO2008/140657号公報、US2008/261076号公報、特表2008-542203号公報、WO2008/054584号公報、特表2008-505925号公報、特表2007-522126号公報、特表2004-506305号公報、特表2006-513278号公報、特表2006-50596号公報、WO2006/046980号公報、WO2005113704号公報、US2005/260449号公報、US2005/2260448号公報、US2005/214576号公報等。

【0073】

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

【0074】

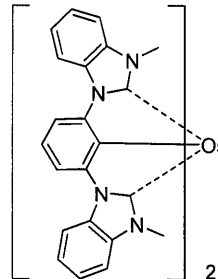
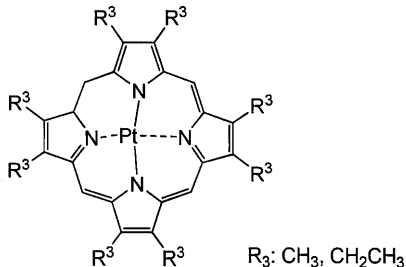
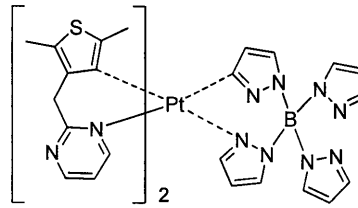
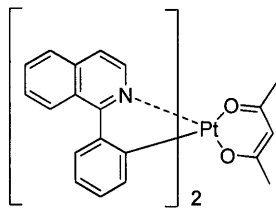


10

20

30

40



10

【0075】

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

【0076】

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

20

【0077】

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

【0078】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、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、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

30

40

【0079】

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

【0080】

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のこ

50

とで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0081】

- 正孔阻止層 -

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

【0082】

正孔阻止層には本発明に係る一般式(1)で表されるカルボラン化合物を用いることが好ましいが、カルボラン化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

10

【0083】

- 電子阻止層 -

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

【0084】

電子阻止層の材料としては、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

20

【0085】

- 励起子阻止層 -

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

【0086】

励起子阻止層の材料としては、一般式(1)で表されるカルボラン化合物を用いることができるが、他の材料として、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BAIq)が挙げられる。

30

【0087】

- 正孔輸送層 -

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

【0088】

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

40

50

り好ましい。

【0089】

- 電子輸送層 -

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

【0090】

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明に係る一般式（1）で表されるカルボラン誘導体を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキsid誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

10

【実施例】

【0091】

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

20

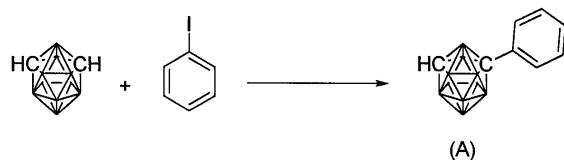
【0092】

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

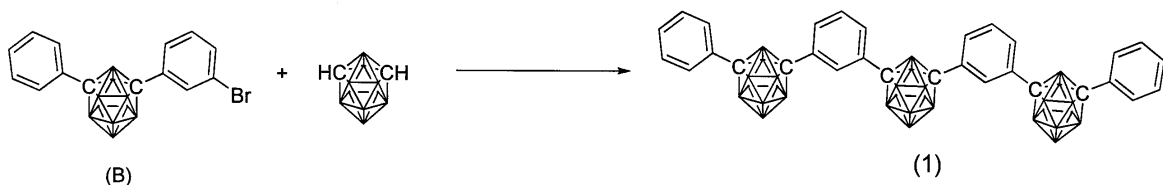
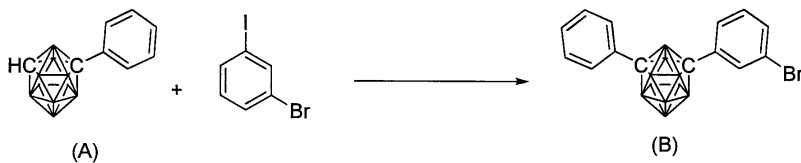
【0093】

実施例 1

次の反応式に従い化合物 1 を合成した。



30



40

【0094】

窒素雰囲気下、m - カルボラン 35.0 g (0.243 mol)、1, 2 - ジメトキシエタン (DME) を 926 mL 加え、DME 溶液を 0 °C まで冷却した。1.65 M の n - ブチルリチウムヘキサンの溶液を 154.6 mL 滴下し、室温で 1 時間攪拌した。塩化銅 (I) を 24.1 g (0.243 mol) 加え、室温で 15 分攪拌した後、ピリジン 136 mL を加えた。室温で 5 分攪拌後、ヨードベンゼン 64.2 g (0.243 mol) を加え、95 °C で一晩攪拌した。得られた反応液の溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、中間体 A を 18.6 g (

50

91.7 mmol、収率38%) 得た。

【0095】

窒素雰囲気下、中間体Aを18.2 g (0.09 mol)、DMEを343 mL加え、DME溶液を0まで冷却した。1.65 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を57.2 mL滴下し、室温で1時間撹拌した。塩化銅(I)を8.9 g(0.09 mol)加え、室温で15分撹拌した後、ピリジン 50.6 mLを加えた。室温で5分撹拌後、1-プロモ-3-ヨードベンゼンを25.5 g(0.09 mol)を加え、95で一晩撹拌した。得られた反応液の溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、中間体Bを18.0 g (48.0 mmol、収率53%) 得た。

【0096】

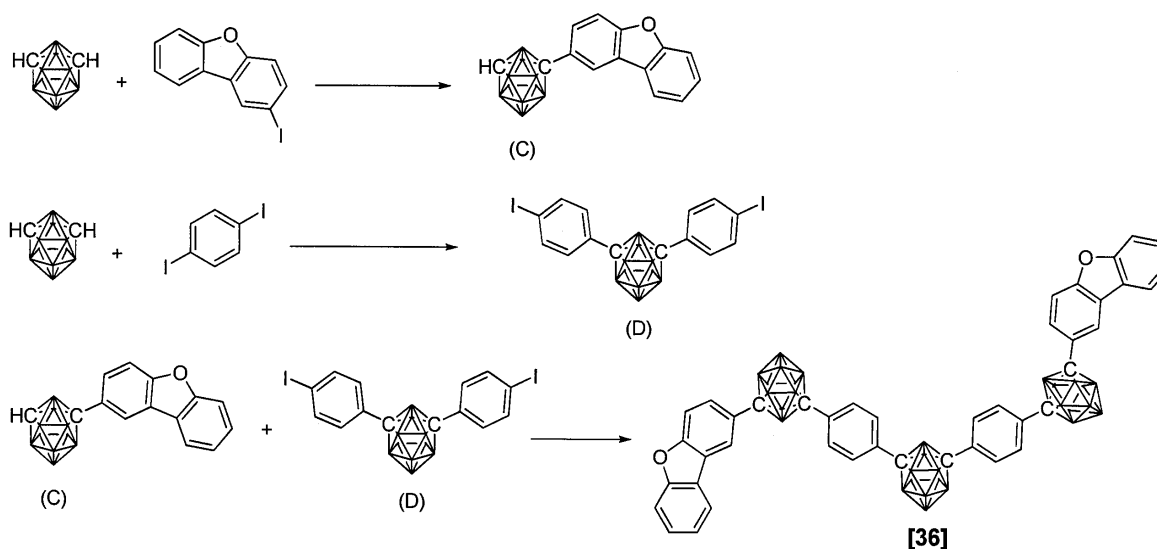
窒素雰囲気下、*m*-カルボラン3.11 g (0.0216 mol)、DMEを82.4 mL加え、DME溶液を0まで冷却した。1.65 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を27.5 mL滴下し、室温で1時間撹拌した。塩化銅(I)を4.28 g(0.0432 mol)加え、室温で15分撹拌した後、ピリジン 12.1 mLを加えた。室温で5分撹拌後、中間体B 17.0 g(0.453 mol)を加え、95で一週間撹拌した。得られた反応液の溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶で精製を行い、化合物1を1.8 g (2.45 mmol、収率11%) 得た。

FD-MS, m/z 735 $[M]^+$ 、 1H -NMR測定結果(測定溶媒: $CDCl_3$)を図2に示す。

【0097】

実施例2

次の反応式に従い化合物36を合成した。



【0098】

窒素雰囲気下、*m*-カルボラン35.0 g (0.243 mol)、DMEを350 mL加え、得られたDME溶液を0まで冷却した。2.69 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を96.8 mL滴下し、氷冷下で30分撹拌した。ピリジン 67 mLを加え、室温で10分撹拌後、塩化銅(I)を75.6 g(0.763 mol)加え、65で30分撹拌した。その後、2-ヨードジベンゾフラン 76.4 g (0.260 mol)を加え、95で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、中間体Cを25.0 g (3.22 mmol、収率33%) 得た。

【0099】

窒素雰囲気下、*m*-カルボラン20.0 g (0.240 mol)、DMEを200 mL加え、得られたDME溶液を0まで冷却した。2.69 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を113 mL滴下し、氷冷下で30分撹拌した。ピリジン 76.9 g (0.96 mol)を加え、室温で10分撹拌後、塩化銅(I)を87.8 g(0.880 mol)加え、65で30分撹拌した。その後、*p*-ジヨードベンゼン 98.9 g(0.300 mol)を加え、95で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に

、析出した結晶をろ取り、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、中間体Cを18.6 g (33.9 mmol、収率24%) 得た。

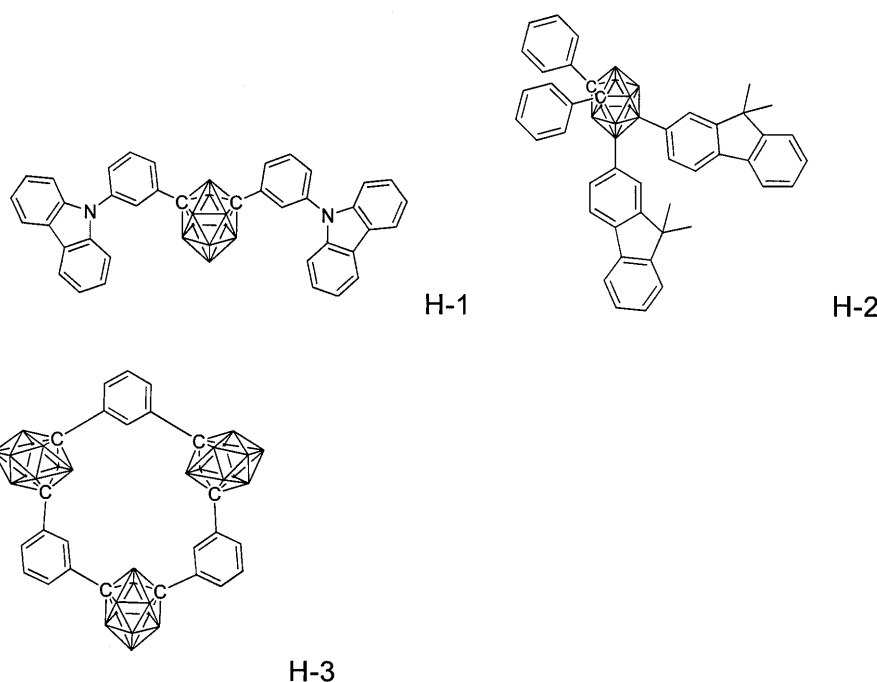
【0100】

窒素雰囲気下、中間体C 5.0 g (16.1 mmol)、DMEを36.0 mL加え、得られたDME溶液を0℃まで冷却した。2.69 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液を6.3 mL滴下し、氷冷下で30分撹拌した。ピリジン 4.4 mLを加え、室温で10分撹拌後、塩化銅(I)を4.9 g (49.5 mmol)加え、65℃で30分撹拌した。その後、中間体D 3.5 g(6.38 mmol)を加え、95℃で2日間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取り、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、化合物36を0.63 g (0.69 mmol、収率11%) 得た。APCI-TOFMS, m/z 913 [M]⁺、¹H-NMR測定結果(測定溶媒: CDCl₃)を図3に示す。

10

【0101】

上記合成法に準じて化合物4、6、11、17、23、及び27と、比較のための化合物H-1~H-3を合成した。化合物H-1~H-3の化学式を次に示す。



20

30

【0102】

化合物1、4、6、11、17、23、27、36並びに化合物H-1、H-2、H-3を使用して、有機EL素子を作製した。

【0103】

実施例3

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

40

50

【0104】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1に示すような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧、及び発光効率は、2.5 mA/cm²での値(初期特性)を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。

【0105】

実施例4～9

実施例3における発光層のホスト材料として、化合物1に代えて、化合物4、6、11、23、27又は36を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0106】

比較例1

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

【0107】

比較例2～4

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

【0108】

実施例4～9及び比較例1～4で得られた有機EL素子について、実施例3と同様にして評価したところ、表1に示すような発光特性を有することが確認された。なお、実施例4～9及び比較例1～4で得られた有機EL素子の発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。

【0109】

【表1】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
3	1	210	8.0	3.3
4	4	190	7.8	3.1
5	6	200	7.6	3.3
6	11	200	8.0	3.1
7	23	200	7.6	3.3
8	27	210	7.6	3.5
9	36	210	7.3	3.6
比較例1	mCP	140	8.7	2.0
2	H-1	100	7.5	1.7
3	H-2	100	7.7	1.6
4	H-3	160	8.0	2.5

【0110】

表1より、本発明のカルボラン化合物を発光層に用いた実施例3～9の発光効率は比較例1～4に比べ、良好な特性を示している。

【0111】

実施例10

膜厚70nmの酸化インジウムスズ(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板に、

各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 2.0×10^{-5} Pa で積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン (CuPC) を 30 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてジフェニルナフチルジアミン (NPD) を 15 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての化合物1とドーパントとしてのIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30 nm の厚さに発光層を形成した。Ir(ppy)₃の濃度は 10 %であった。次に、電子輸送層としてAlq3を25 nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を1 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム (Al) を70 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

【0112】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表2に示すような発光特性を有することが確認された。表2において、輝度、電圧及び発光効率、20 mA/cm²での駆動時の値(初期特性)を示す。素子発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

10

【0113】

実施例11~17

実施例10における発光層のホスト材料として、化合物1に代えて、化合物4、6、11、17、23、27又は36を用いた以外は実施例10と同様にして有機EL素子を作成した。

【0114】

比較例5

実施例10における発光層のホスト材料としてCBPを用いた以外は実施例10と同様にして有機EL素子を作成した。

20

【0115】

比較例6~8

実施例10における発光層のホスト材料として化合物H-1、H-2又はH-3を用いた以外は実施例10と同様にして有機EL素子を作成した。

【0116】

実施例11~17及び比較例5~8で得られた有機EL素子について、実施例10と同様にして評価したところ、表2に示すような発光特性を有することが確認された。なお、実施例11~17及び比較例5~8で得られた有機EL素子の発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。

30

【0117】

【表 2】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
1 0	1	1900	8.6	3.5
1 1	4	1700	8.2	3.3
1 2	6	1800	8.2	3.5
1 3	11	1700	8.6	3.1
1 4	17	1800	8.4	3.4
1 5	23	1800	8.2	3.5
1 6	27	1800	8.2	3.5
1 7	36	1800	8.0	3.5
比較例 5	CBP	1120	8.7	2.0
6	H-1	1120	7.6	2.3
7	H-2	1340	8.2	2.6
8	H-3	1400	8.6	2.6

10

20

【0118】

表 2 より、本発明のカルボラン化合物を発光層に用いた実施例 1 0 ~ 1 7 は、比較例 5 ~ 8 に比べ、良好な発光効率を示していることが分かる。

【0119】

実施例 1 8

膜厚 70nm の酸化インジウムスズ (ITO) からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 2.0×10^{-5} Pa で積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン (CuPC) を 30 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてジフェニルナフチルジアミン (NPD) を 15 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての CBP とドーパントとしての Ir(ppy)₃ とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30 nm の厚さに発光層を形成した。Ir(ppy)₃ の濃度は 10 % であった。次に、発光層上に正孔阻止層として化合物 1 を 5 nm の厚さに形成した。次に電子輸送層として Alq₃ を 20 nm 厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を 1.0 nm 厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム (Al) を 70 nm 厚さに形成した。得られた有機 EL 素子は、図 1 に示す有機 EL 素子において、陰極と電子輸送層の間に電子注入層、及び発光層と電子輸送層の間に、正孔阻止層が追加された層構成を有する。

30

40

【0120】

得られた有機 EL 素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表 3 に示すような発光特性を有することが確認された。表 3 において、輝度、電圧及び発光効率は、20 mA/cm² での駆動時の値 (初期特性) を示す。素子発光スペクトルの極大波長は 530 nm であり、Ir(ppy)₃ からの発光が得られていることがわかった。

【0121】

実施例 1 9 ~ 2 5

実施例 1 8 における正孔阻止材料として、化合物 1 に代えて、化合物 4、6、1 1、1 7、2 3、2 7、又は 3 6 を用いた以外は実施例 1 8 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

50

【 0 1 2 2 】

比較例 9

実施例 1 8 における電子輸送層としてのAlq₃の膜厚を25 nmとし、正孔阻止層を設けないこと以外は、実施例 1 8 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

【 0 1 2 3 】

比較例 1 0 ~ 1 2

実施例 1 8 における正孔阻止材料として化合物 H - 1、H - 2、又は H - 3 を用いた以外は実施例 1 8 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

【 0 1 2 4 】

実施例 1 9 ~ 2 5 及び比較例 9 ~ 1 2 で得られた有機 E L 素子について、実施例 1 8 と同様にして評価したところ、表 3 に示すような発光特性を有することが確認された。なお、実施例 1 9 ~ 2 5 及び比較例 9 ~ 1 2 で得られた有機 E L 素子の発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。実施例 1 9 ~ 2 5 及び比較例 9 ~ 1 2 で使用した発光層のホスト材料はいずれもCBPである。

【 0 1 2 5 】

【表 3】

実施例	正孔阻止材料 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
1 8	1	2000	7. 6	4. 1
1 9	4	1800	7. 2	3. 9
2 0	6	1900	7. 2	4. 2
2 1	11	1800	7. 6	3. 7
2 2	17	1900	7. 4	4. 0
2 3	23	1900	7. 2	4. 2
2 4	27	1900	7. 2	4. 2
2 5	36	1900	7. 0	4. 3
比較例 9	—	1120	8. 7	2. 0
1 0	H-1	1300	7. 5	2. 7
1 1	H-2	1100	7. 3	2. 4
1 2	H-3	1500	7. 6	3. 1


【 0 1 2 6 】

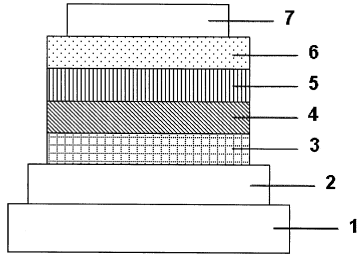
表 3 より、比較例 9 以外の場合（正孔阻止材料を用いない場合）に比べ、全ての系で初期特性の改善が見られた。中でも本発明のカルボラン化合物を正孔阻止層に用いた場合は、それ以外の場合（比較例 1 0 ~ 1 2 ）に比べ、良好な特性を示している。


【産業上の利用の可能性】

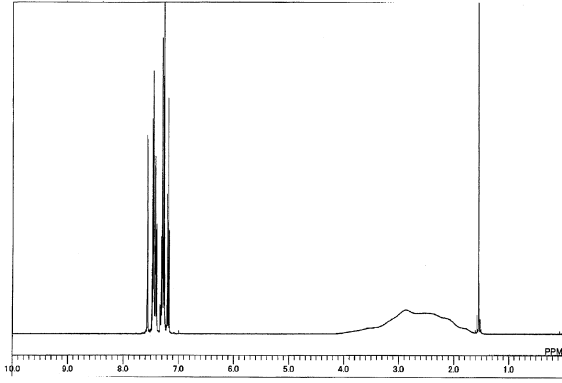
【 0 1 2 7 】


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

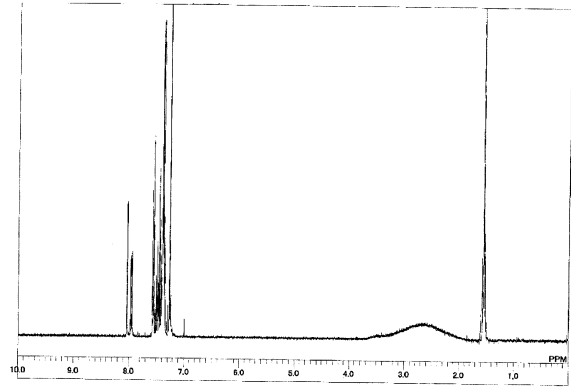
【 1】



【 2】



【 3】



フロントページの続き

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

審査官 小西 隆

- (56)参考文献 特開2005-166574(JP,A)
特開2005-162709(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0319088(US,A1)
WEE, K. et al., Carborane-Based Optoelectronically Active Organic Molecules: Wide Band Gap Host Materials for Blue P, Journal of the American Chemical Society, 米国, American Chemical Society, 2012年10月11日, vol.134, pp.17892-17990
PETERSON J., et al., INVESTIGATING CARBORANES IN CONJUGATED POLYMERS, Polymer Preprints, 米国, American Chemical Society, 2010年8月21日, vol.51, No.2, pp.545-546
DAVIS A., et al., Effect of o-Carborane on the Optoelectronic and Device-Level Properties of Poly(fluorene)s, ACS Macro Letters, 米国, American Chemical Society, 2012年3月20日, vol.1, pp.469-472
FOX, M., et al., Big macrocyclic assemblies of carboranes (big MACs): synthesis and crystal structure of a macrocyclic, Journal of Organometallic Chemistry, Elsevier Science B.V., 2003年8月29日, vol.680, pp.155-164

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/28
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6360797B2	公开(公告)日	2018-07-18
申请号	JP2014554399	申请日	2013-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
[标]发明人	小川 淳也 浅利 徹 甲斐 孝弘		
发明人	小川 淳也 浅利 徹 甲斐 孝弘		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F5/02		
CPC分类号	B82Y10/00 C07F5/02 C09K11/06 H01L51/0045 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.690 C07F5/02.E		
代理人(译)	佐佐木 哉 佐野 荣一 原 克己 修治 Hisamoto		
审查员(译)	小西 孝		
优先权	2012283390 2012-12-26 JP		
其他公开文献	JPWO2014103910A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光器件(有机EL器件),其具有改进的发光效率,足够可靠的驱动稳定性和简单的结构,以及用于其的有机EL器件的材料。有机电致发光器件在层叠在基板上的阳极和阴极之间具有发光层,并且发光层包含用作包含磷光掺杂剂和碳硼烷化合物的有机EL器件的材料作为主体材料。到。作为有机EL器件的材料的碳硼烷化合物是具有三个以上碳硼烷骨架的化合物,并且L b 它由 -AL 1 - (A) q -L 2 表示。A是碳硼烷环,L 1是直接键或芳香族基团,L 2是氢或芳香族基团,p和q是1至5这是一个整数。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6360797号 (P6360797)
(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)	(24) 登録日 平成30年6月28日(2018.6.28)	
(51) Int. Cl.	F I	
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	
C O 7 F 5/02 (2006.01)	C O 9 K 11/06 690	
	C O 7 F 5/02 E	
請求項の数 9 (全 30 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-554399(P2014-554399)	(73) 特許権者 000006644 新日鉄住金化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目1-4番1号	
(82) 出願日 平成25年12月20日(2013.12.20)	(74) 代理人 100132230 弁理士 佐々木 一也	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/084208	(74) 代理人 100082739 弁理士 成瀬 勝夫	
(87) 国際公開番号 W02014/103910	(74) 代理人 100087343 弁理士 中村 智廣	
(87) 国際公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)	(74) 代理人 100088203 弁理士 佐野 英一	
審査請求日 平成28年11月21日(2016.11.21)	(74) 代理人 100100192 弁理士 原 克己	
(31) 優先権主張番号 特願2012-283390(P2012-283390)	(74) 代理人 100198269 弁理士 久本 秀治	
(32) 優先日 平成24年12月26日(2012.12.26)		
(33) 優先権主張国 日本国(JP)		

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

最終頁に続く