

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/045718

発行日 平成29年3月9日(2017.3.9)

(43) 国際公開日 平成27年4月2日(2015.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
C07F 7/08 (2006.01)	H05B 33/14 B	4H049
C07F 7/10 (2006.01)	C07F 7/08 C	
C09K 11/06 (2006.01)	C07F 7/10 S	
	C09K 11/06 690	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)		

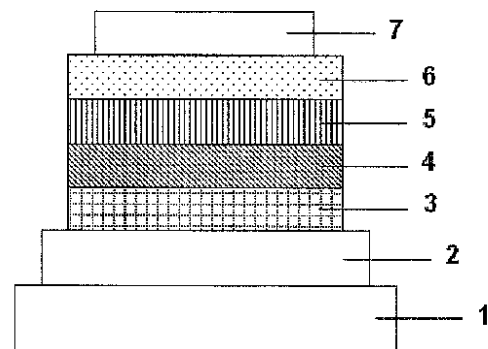
出願番号	特願2015-539029 (P2015-539029)	(71) 出願人	000006644
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/072534		新日鉄住金化学株式会社
(22) 国際出願日	平成26年8月28日(2014.8.28)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(31) 優先権主張番号	特願2013-204374 (P2013-204374)	(74) 代理人	100132230
(32) 優先日	平成25年9月30日(2013.9.30)		弁理士 佐々木 一也
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100082739
			弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100100192
			弁理士 原 克己
		(74) 代理人	100198269
			弁理士 久本 秀治
最終頁に続く			

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

(57) 【要約】

有機電界発光素子（有機EL素子）の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機EL素子と、それに使用される有機EL素子材料を提供する。

$C_2B_{10}H_{10}$ で表される2価のオルトカルボラン基に芳香族基を介してシリル基（ $-SiR_3$ ）が結合した構造を有するオルトカルボラン化合物からなる有機EL素子用材料である。また、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、上記のオルトカルボラン化合物を含む有機層を有し、この有機層が、発光層、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層である有機電界発光素子である。

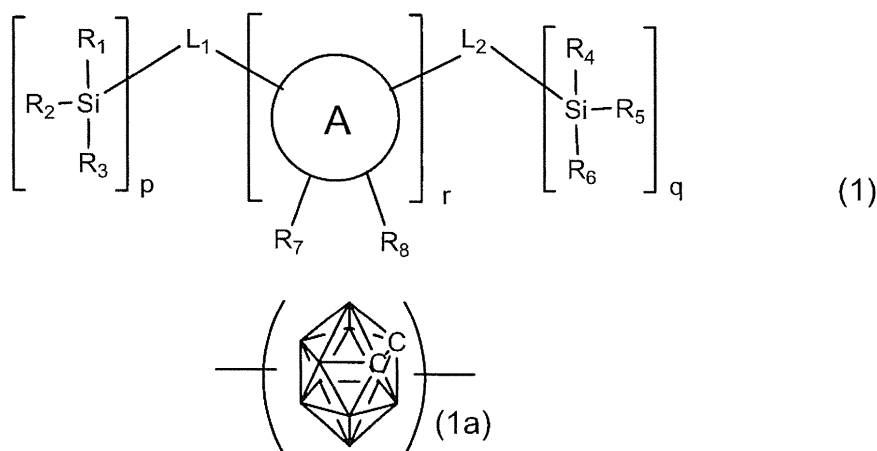


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化 1】



10

ここで、環 A は式(1a)で表される $C_2B_{10}H_{10}$ の 2 価のオルトカルボラン基を示す。 L_1 、 L_2 は各々独立に、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環が 2 ~ 6 つ連結して構成される連結芳香族基を表し、連結芳香族基の場合は直鎖状であっても分岐状であってもよく、連結する芳香環は同一であっても異なってもよく、 L_1 は $p + 1$ 価の、 L_2 は $q + 1$ 価の基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立に、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 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基を示し、 R_7 、 R_8 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 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基を示す。 p は 1 ~ 5 の整数、 q は 0 ~ 5 の整数、 r は 1 ~ 4 の整数を表す。

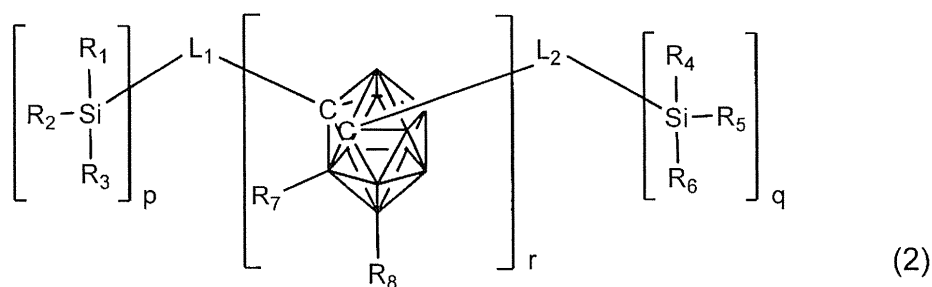
20

30

【請求項 2】

一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物が、一般式(2)で表されるオルト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。

【化 2】



40

ここで、 L_1 、 L_2 、 $R_1 \sim R_8$ 、 p 、 q 及び r は一般式(1)と同意である。

【請求項 3】

一般式(2)中、 $L_1 \sim L_2$ 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環が 2 ~ 6 つ連結して構成されている連結芳香族基である請求項 2 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 4】

一般式(2)中、 $R_1 \sim R_6$ が各々独立に、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基又は炭素

50

数 6 ~ 1 2 の芳香族炭化水素基である請求項 3 記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 5】

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 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 6】

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、正孔阻止層および励起子阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層である請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオルトカルボラン化合物を有機電界発光素子用材料として使用した有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物を含む発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子という）は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対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、電極からキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と 8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（Alq₃）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。

【0005】

高い発光効率を得るには、素子構成も重要となる。たとえば、発光層内に正孔を閉じ込め、発光層内での電子及び正孔との再結合確率を高めることを目的に、正孔阻止層を発光層と電子輸送層との間に積層することが挙げられる。正孔阻止層を用いることで発光効率を向上させることが期待できる。

【0006】

前述のように、有機 EL 素子で高い発光効率を得るには、発光層内で両電荷（正孔・電

10

20

30

40

50

子)が高い確率で再結合する必要がある。更に、正孔阻止材料(電子輸送材料も含め)自体も、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2003-515897号公報

【特許文献2】特開2005-162709号公報

【特許文献3】特開2005-166574号公報

【特許文献4】US2012/0319088 A1

10

【特許文献5】W02013/094834 A

【非特許文献】

【0008】

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

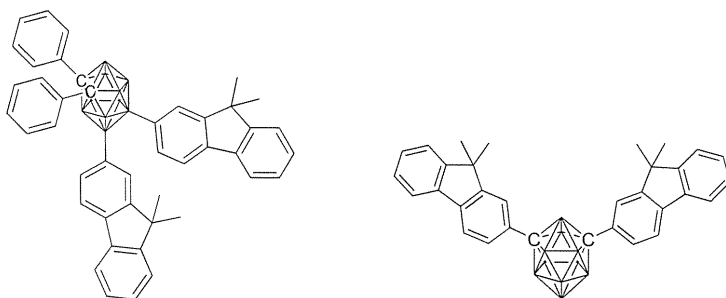
【0009】

特許文献2～5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。

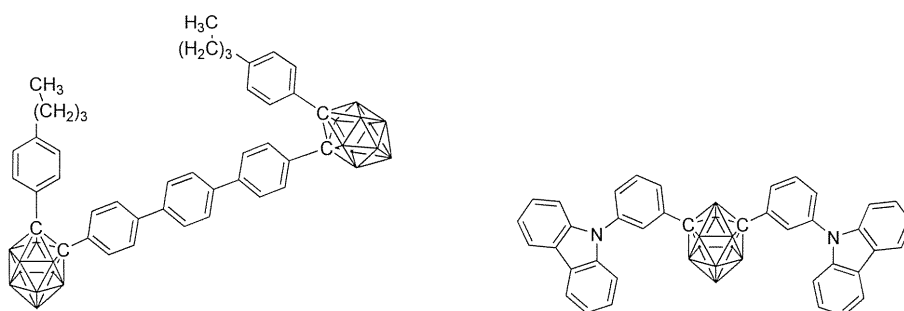
【0010】

【化1】

20

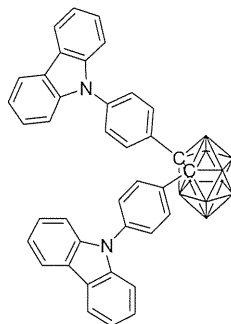


30



【化2】

40



【0011】

しかしながら、オルトカルボラン骨格の炭素原子に芳香族基を介してシリル基を結合さ

50

せた化合物の有用性を開示するものはない。

【発明の概要】

【0012】

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。

【0013】

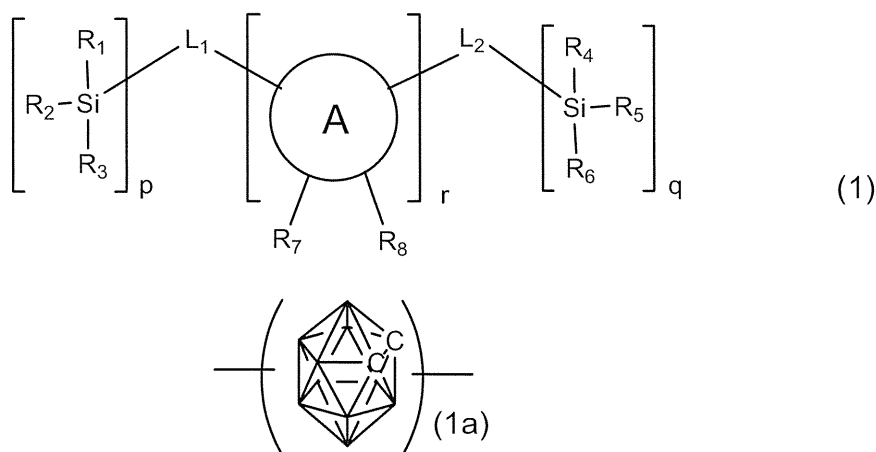
本発明者らは、鋭意検討した結果、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を介してシリル基が結合したオルトカルボラン化合物を有機EL素子に用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0014】

本発明は、一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物からなる有機電界発光素子用材料である。

【化3】



20

【0015】

一般式(1)中、環Aは式(1a)で表される $C_2B_{10}H_8$ の2価のオルトカルボラン基を示す。 L_1 、 L_2 は各々独立に、 L_1 は $p+1$ 価の、 L_2 は $q+1$ 価の、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、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が2~6つ連結して構成される連結芳香族基を表し、連結芳香族基の場合は直鎖状であっても分岐上であってもよく、連結する芳香環は同一であっても異なってもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立に、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6~18の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基を示し、 R_7 、 R_8 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6~18の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基を示す。 p は1~5の整数、 q は0~5の整数、 r は1~4の整数を表す。

30

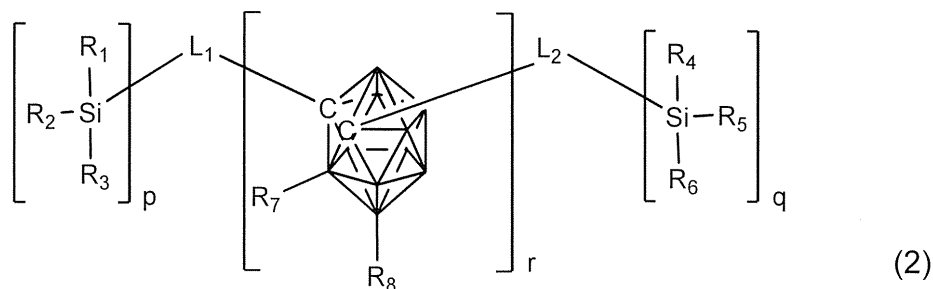
40

【0016】

一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物の中でも、下記一般式(2)で表されるオルトカルボラン化合物が好ましい化合物として挙げられる。

【0017】

【化 4】



10

【0018】

一般式(2)中、 L_1 、 L_2 、 $R_1 \sim R_8$ 、 $p \sim r$ は一般式(1)のそれらと同意である。

【0019】

一般式(2)中、 L_1 、 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から選ばれる芳香族基が2～6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。また、 $R_1 \sim R_6$ が各々独立に炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0020】

20

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。

【0021】

ここで、上記有機電界発光素子用材料を含む有機層が、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層であることが好ましい。

【0022】

本発明の有機電界発光素子において使用されるオルトカルボラン化合物は、有機電界発光素子用材料として使用されるので、有機電界発光素子用材料ともいう。有機電界発光素子は、燐光発光素子であっても蛍光発光素子であっても構わないが、燐光発光素子が好ましい。このオルトカルボラン化合物は、オルトカルボラン骨格に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を介してシリル基が結合した構造をとる。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が結合したオルトカルボラン骨格は、両電荷注入輸送能が高いが、更なる素子特性の改善には電荷注入輸送性の適正化が必要である。しかし、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基に単に他の置換基を導入するだけでは、電荷注入輸送性と関わりの深い分子軌道の分布制御が困難である。そこで、分子軌道の広がりを分断できるケイ素原子を含有する置換基を導入することで、両電荷、特に電子の注入輸送性をより好ましい範囲に制御することができることを見出した。これを有機EL素子の電子輸送性の発光層ホスト材料、電子輸送層材料、正孔阻止層材料又は励起子阻止層材料に使用することで、素子駆動電圧が低減することが可能となる。

30

40

【0023】

加えて、ケイ素原子上に連結する基が、同一平面上にないため、パッキング又は相互作用し難く、結晶性が低いことから、該燐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。つまり、該燐光素子用材料を用いた素子は、駆動寿命が長く、耐久性の高い有機EL素子を実現することを可能とした。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】有機EL素子の一構造例を示す断面図である。

【図2】オルトカルボラン化合物1のNMRチャートである。

【図3】オルトカルボラン化合物3のNMRチャートである。

なお、

50

図 1 において、各符号は、以下を示している。1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、7 陰極

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明の有機電界発光素子用材料は、前記一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物である。このオルトカルボラン化合物がシリル基の結合した芳香族炭化水素基又は芳香族複素環で置換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。一般式(1)と(2)において共通の記号は、同じ意味を有すると解される。

【0026】

一般式(1)において、 L_1 又は L_2 はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~30の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族炭化水素基及び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、連結する場合は直鎖状であっても分岐状であってもよく、連結する芳香環は同一であっても異なってもよい。好ましくは置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2~4つ連結して構成される連結芳香族基である。なお、 L_1 は $p+1$ 価の基であり、 L_2 は $q+1$ 価の基である。

【0027】

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、又はこれらが複数連結した芳香族炭化水素化合物から水素を除いて生じる基が挙げられ、好ましくはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、又はトリフェニレンから水素を除いて生じる基である。

【0028】

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、又はこれらが複数連結した芳香族複素環化合物から水素を除いて生じる連結基が挙げられ、好ましくはピリジン、ピリミジン、トリアジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、又はジベンゾチオフェンから水素を除いて生じる基である。

【0029】

芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物の芳香族環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2~4が好ましく、より好ましくは2又は3である。

【0030】

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、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、ビスカルバゾール、ビスジベンゾフラン、ビスジベンゾチオフェン等から水素を除いて生じる基が挙げられる。

【0031】

10

20

30

40

50

上記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又は連結芳香族環基は、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、又はアセチル基である。

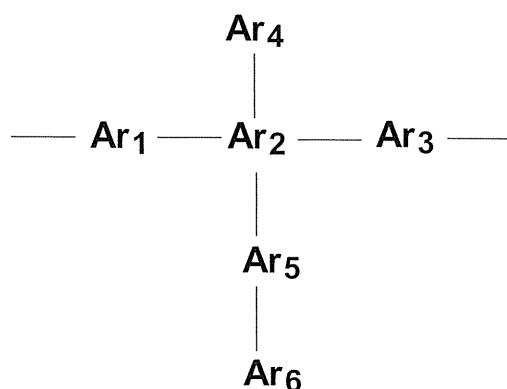
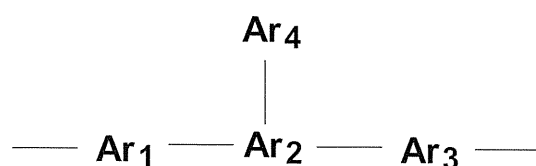
【0032】

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

【化 5】



10



20

上式において、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は、未置換の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を示す。

30

【0033】

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 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 2 の整数である。 r は 1 ~ 4、好ましくは 1 ~ 2 の整数である。 $p+q$ は、1 ~ 5 が好ましく、より好ましくは 1 又は 2 である。

【0034】

一般式 (1) において、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基を示す。好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基である。なお、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、又は環状であってもよいが、より好ましくはアルキル基である。

40

【0035】

$R_1 \sim R_6$ の具体例としては、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、フェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、ナフチル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、フタラジル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が挙げられる。好ましくは、フェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、ナフチル基、キノリル基、イソキノリル基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基が挙げられる。

【0036】

50

これらは更に置換基を有してもよく、好ましい置換基は炭素数 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、シアノ基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 12 の芳香族複素環基であり、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、フェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、ナフチル基、キノリル基、イソキノリル基、フルオレニル基、カルbazolil基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、シアノ基が挙げられる。 $R_1 \sim R_6$ が、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であり、その置換基が芳香族炭化水素基、芳香族複素環基である場合、 L_1 又は L_2 の説明においては、連結芳香族基と呼ぶが、 L_1 又は L_2 の説明以外については、そのような場合であっても、置換芳香族基として扱う。

10

【0037】

一般式(1)において、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立して水素、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基を示す。好ましくは水素、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 12 の芳香族複素環基であり、水素を含むことを除いて、前記 $R_1 \sim R_6$ で説明したものと同様である。

【0038】

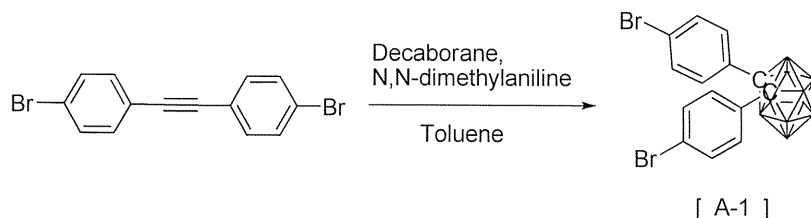
一般式(1)において、環 A は式(1a)で表される $C_2B_{10}H_{810}$ の 2 価のオルトカルボラン基を示す。式(1a)が有する 2 つの結合手は C から生じてても、B から生じててもよいが、 L_1 又は L_2 と結合する結合手は C から生じることが好ましい。なお、オルトカルボラン化合物の水素の一部又は全部が、重水素に置換されたものであってもよい。

20

【0039】

例えば、オルトカルボラン母骨格は、*Macromolecules*, 2010, 43, p 6463 - 6468 に示される合成例を参考にして以下の反応式により(A-1)を合成することができる。

【化6】

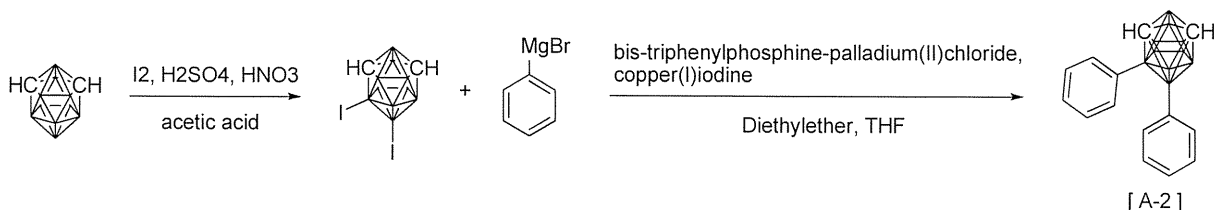


30

【0040】

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-2)を合成することができる。

【化7】



40

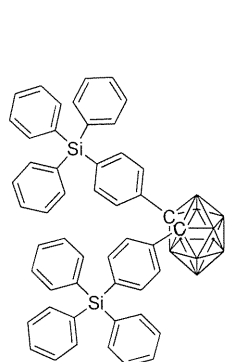
【0041】

一般式(1)及び(2)で表されるオルト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。

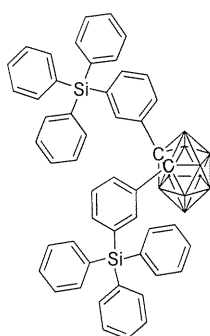
【0042】

50

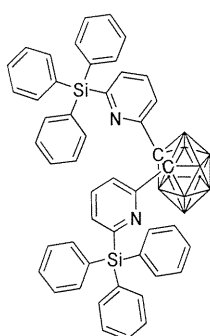
【化 8】



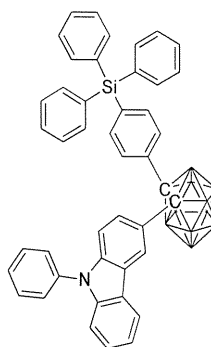
1



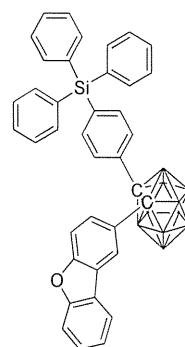
2



3

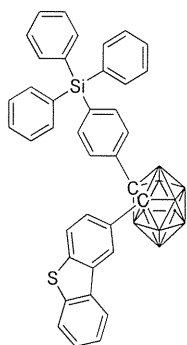


4

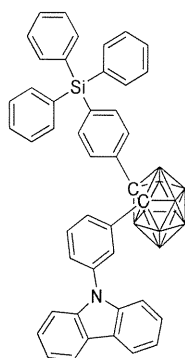


5

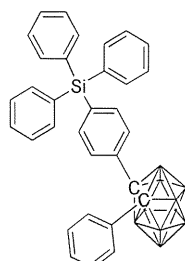
10



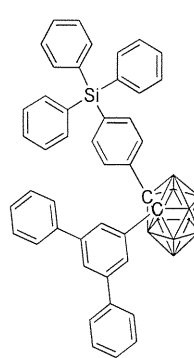
6



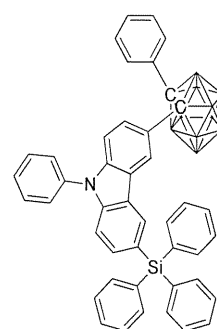
7



8

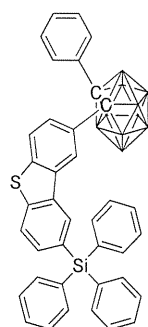


9

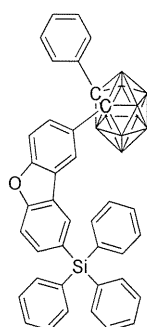


10

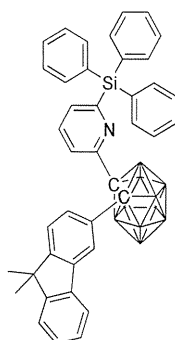
20



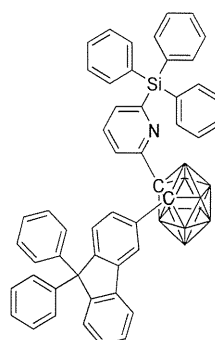
11



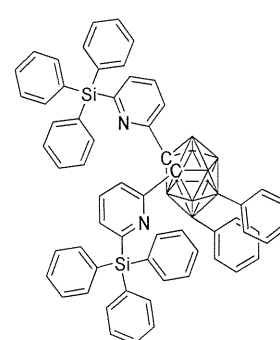
12



13



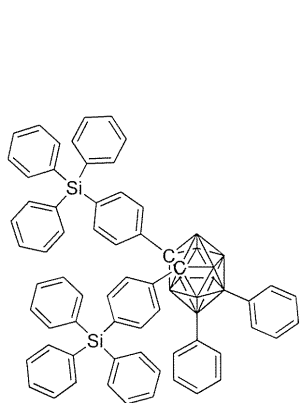
14



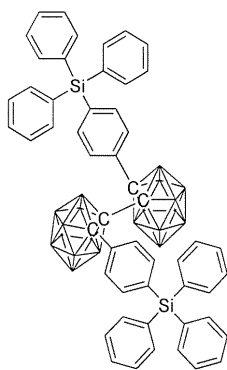
15

30

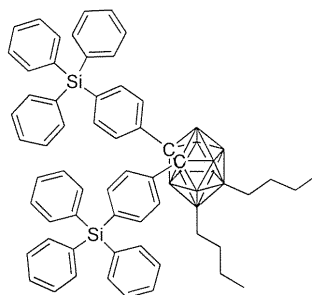
【化 9】



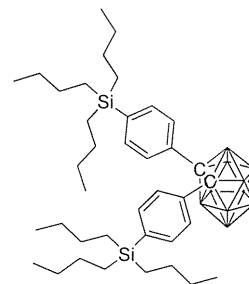
16



17

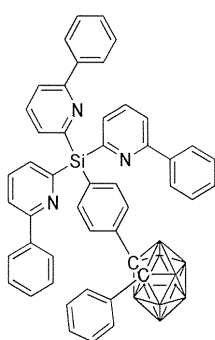


18

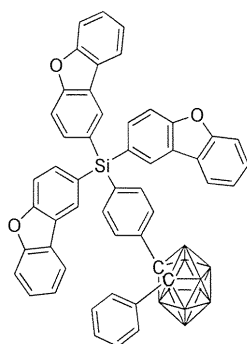


19

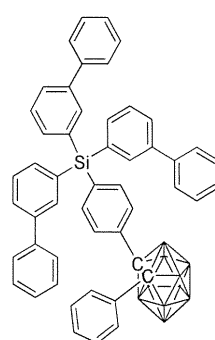
10



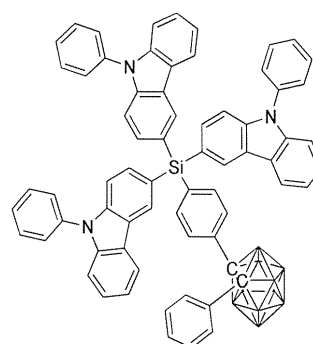
20



21

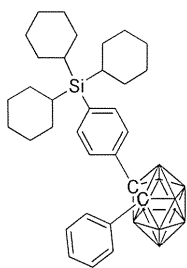


22

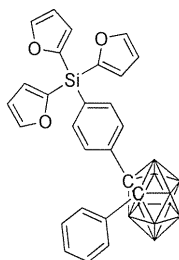


23

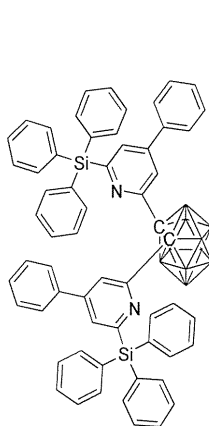
20



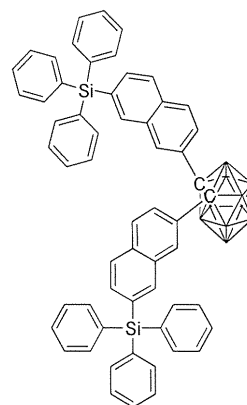
24



25



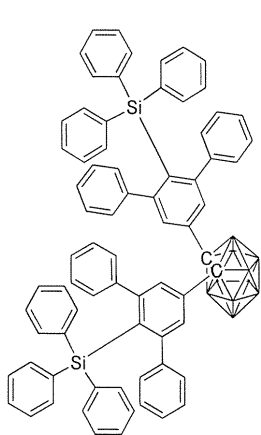
26



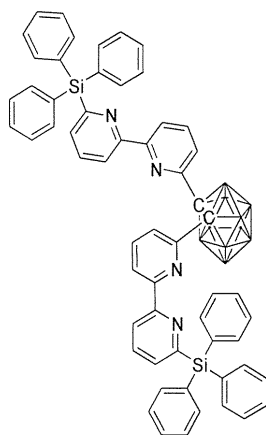
27

30

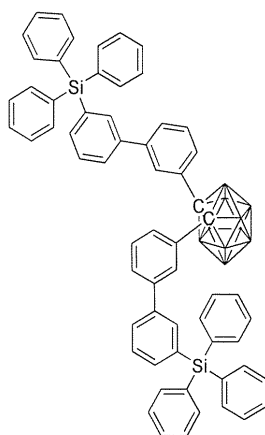
【化 1 0】



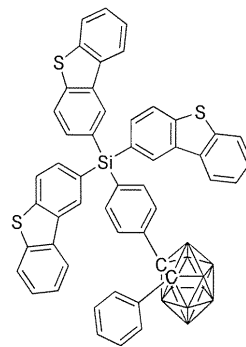
28



29

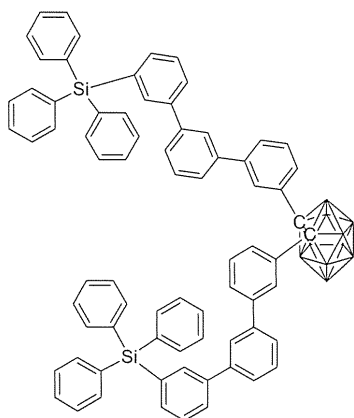


30

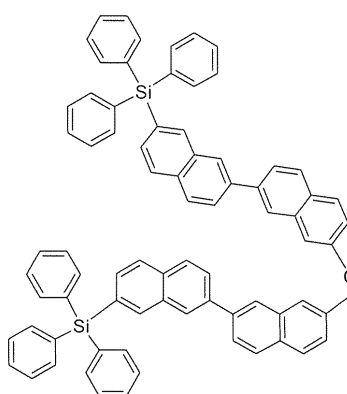


31

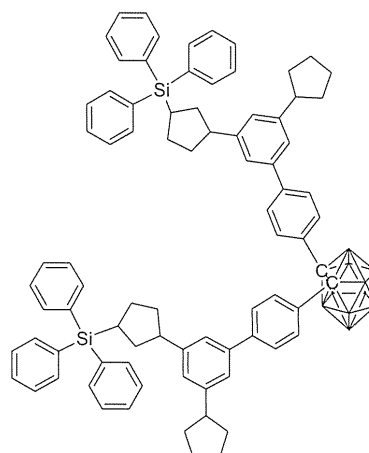
10



32



33



34

20

【0043】

30

本発明の有機電界発光素子用材料は、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1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、正孔阻止層又は励起子阻止層が適する。ここで、発光層に使用する場合、蛍光発光、遅延蛍光発光又は燐光発光性のドーパントを含有する発光層のホスト材料として使用することができる。本発明の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。蛍光および遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用する場合、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の化合物よりも高い値を有する他の有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。本発明の化合物は、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることが特に好ましい。

40

【0044】

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。

【0045】

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、発光層、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層中に、本発明の有機電界発光素子用材料を含む。特に電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層中に含むことが好ましい。

【0046】

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

50

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。

【0047】

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、発光層と電子輸送層との間に正孔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。

10

【0048】

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。

【0049】

- 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。

20

【0050】

- 陽極 -

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO})$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

30

【0051】

- 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

40

50

ート抵抗は数百 Ω /□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。

【0052】

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。

【0053】

- 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。

【0054】

発光層における蛍光発光材料としては、一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物を用いることができるが、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくはナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ペントセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a,j]アントラセン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アンタントレン、ナフト[2,1-f]イソキノリン、 α -ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6,5-f]キノリン、ベンゾチオフア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。

【0055】

発光層における蛍光ホスト材料としては、一般式(1)で表されるオルト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。

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

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。

10

【 0 0 5 8 】

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

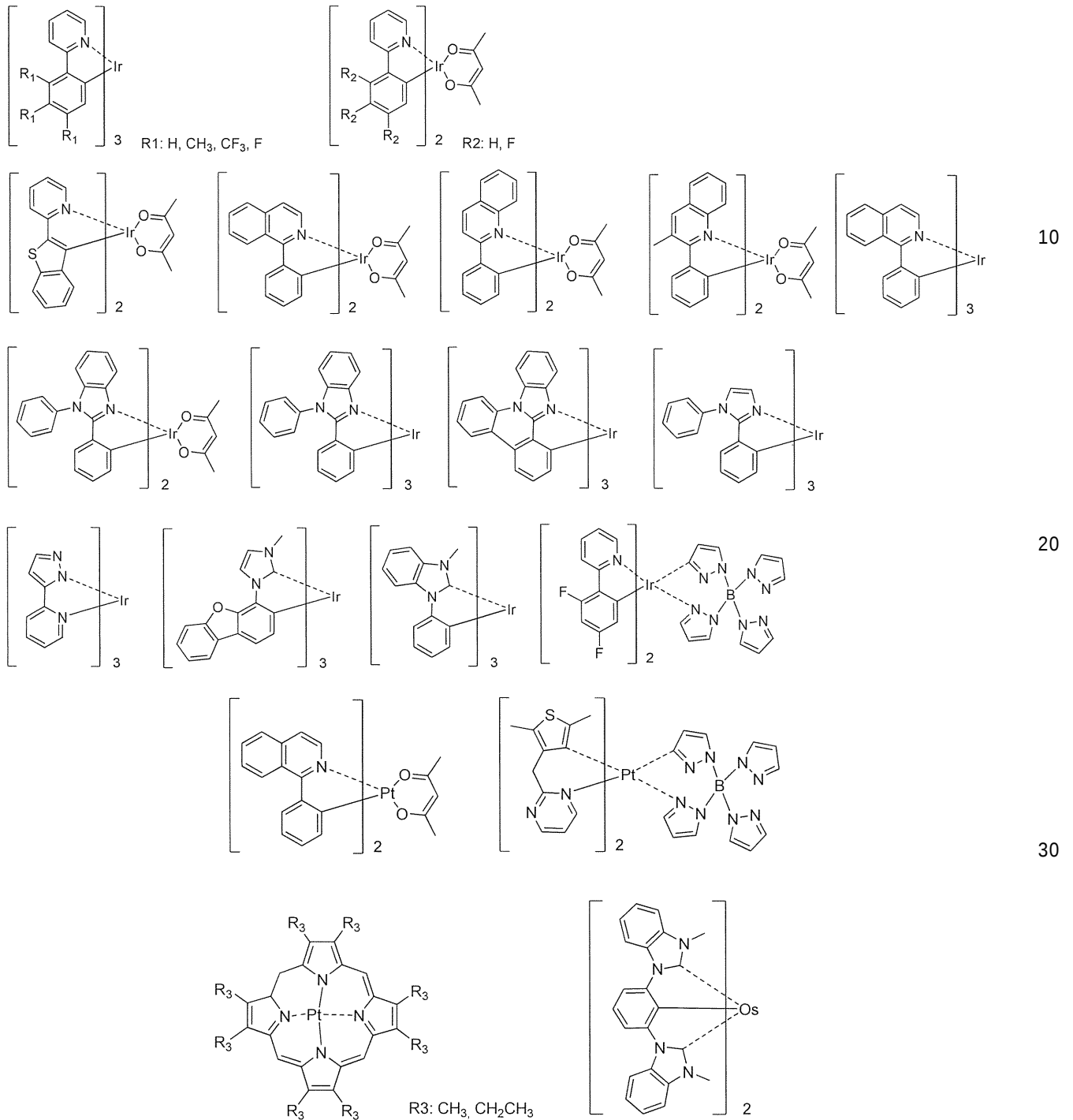
20

【 0 0 5 9 】

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

【 0 0 6 0 】

【化 1 1】



【0061】

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。

【0062】

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)で表されるオルトカルボラン化合物を用いることが好ましい。しかし、該オルト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オルト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、オルト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。

【0063】

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。

【0064】

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、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

10

【0065】

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。

20

【0066】

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0067】

- 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。

30

【0068】

正孔阻止層には本発明に係る一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物を用いることが好ましいが、オルト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。

【0069】

- 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。

40

【0070】

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。

【0071】

- 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

50

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。

【0072】

励起子阻止層の材料としては、一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物を用いることができるが、他の材料として、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BA1q)が挙げられる。

【0073】

- 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。

【0074】

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。使用できる正孔輸送材料としては一般式(1)で表されるオルトカルボラン化合物を用いることもできるが、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好ましい。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、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、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り好ましい。

【0075】

- 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。

【0076】

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)で表されるオルト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、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【実施例】

【0077】

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。

【0078】

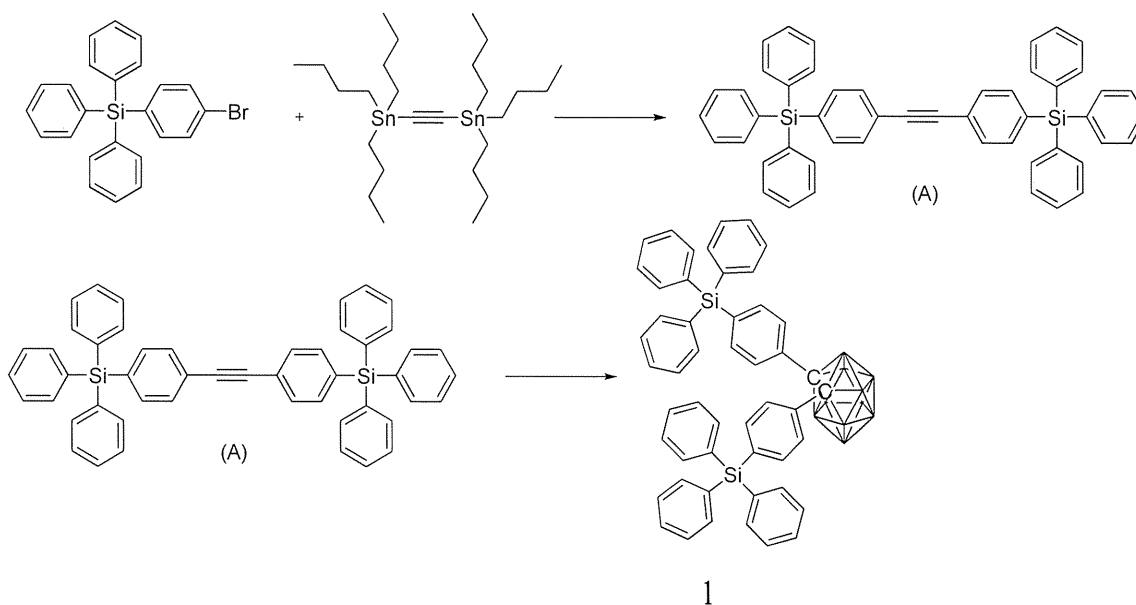
以下に示すルートにより有機電界発光素子用材料となるオルトカルボラン化合物を合成した。なお、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

【0079】

実施例 1

次の反応式に従い化合物 1 を合成する。

【化 1 2】



10

20

【0080】

窒素雰囲気下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.72 g (0.00149 mol)、4-ブロモテトラフェニルシラン 34.3 g (0.0825 mol)、ビス(トリブチルスタニル)アセチレン 25.0 g (0.0412 mol)、1,4-ジオキサンを300 mL加え、120 で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 A を13.0 g (18.7 mmol、収率45.3%)を得た。

【0081】

窒素雰囲気下、デカボラン2.23 g (0.0186 mol)、トルエンを229 mL加え、完全溶解させ、N,N-ジメチルアニリンを2.34 mL滴下し、室温で30分撹拌した。その後、中間体 A を13.0 g (18.7 mmol) 加え、120 で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、得られた固体物を晶析精製を行い、白色固体として化合物1を8.01 g (9.83 mmol、収率52.8%) 得た。FD-MS, m/z 814 $[M+H]^+$ 、 1H -NMR測定結果(測定溶媒: $CDCl_3$)を図2示す。

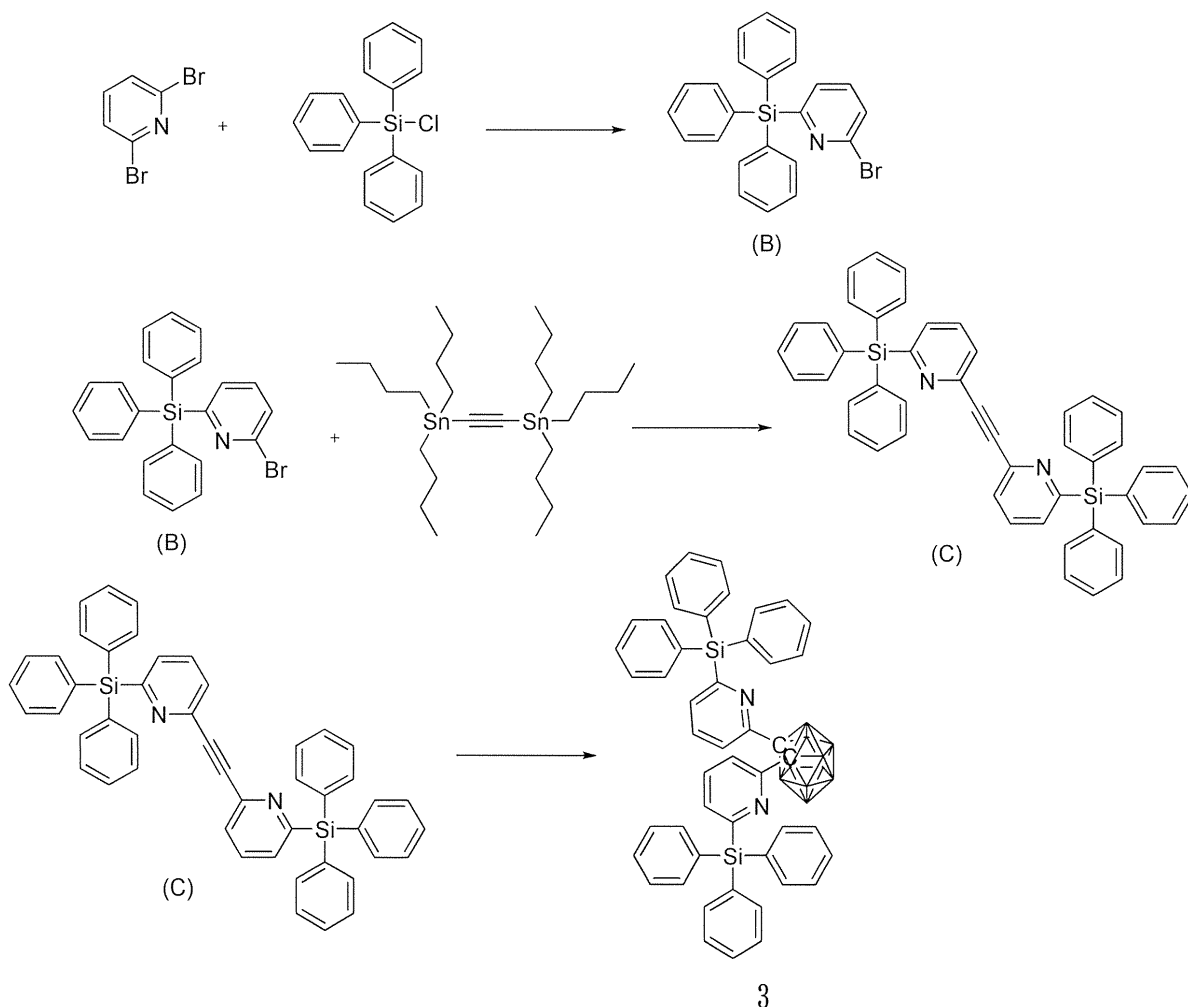
30

【0082】

実施例 2

次の反応式に従い化合物3を合成する。

【化 1 3】



10

20

【0083】

30

窒素雰囲気下、2, 6 - ジブロモピリジン63.6 g (0.268 mol)、テトラヒドロフラン (THF) を1080 mL加え、-50℃まで冷却した。その後、2.69 Mのn - ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液を滴下し、-50℃で2時間撹拌した。得られた黒色溶液にTHF 240 mLとジエチルエーテル160 mLに溶かしたトリフェニルクロロシラン78.4 g(0.266 mol)を滴下した。その後、徐々に室温まで昇温させながら一晩撹拌し、得られた反応液に酢酸エチル(1000 mL)、1 N 塩酸(1000 mL)を撹拌しながら加え、有機層を蒸留水(3 × 500 mL)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 B を18.5 g (44.4 mmol、収率17%)を得た。

【0084】

40

窒素雰囲気下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 665 mg (0.575 mmol)、中間体 B 28g(0.0672 mol)、ビス(トリブチルスタニル)アセチレン19.4g(0.0320 mol)、1, 4 - ジオキサンを245 mL加え、120℃で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣を晶析、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 C を12.4 g (17.8 mmol、収率55.7%)を得た。

【0085】

50

窒素雰囲気下、デカボラン2.0 g (0.0164 mol)、トルエンを200 mL加え、完全溶解させ、N, N - ジメチルアニリンを2.12 mL滴下し、室温で30分撹拌した。その後、中間体 C を12.4 g (17.8 mmol) 加え、120℃で一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、得られた固体物を晶析、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで

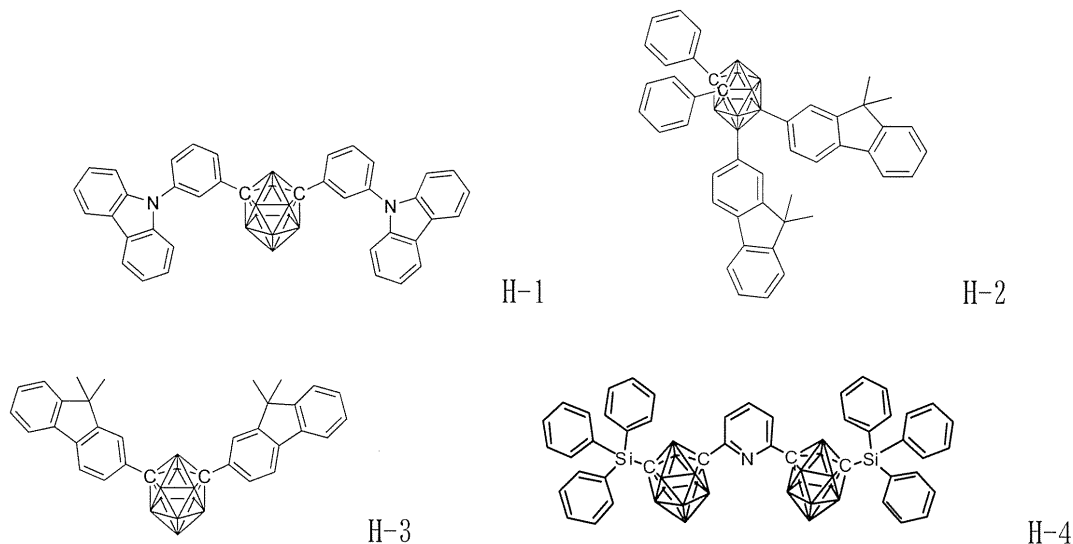
精製を行い、白色固体として化合物3を2.6 g (3.19 mmol、収率19.5%) 得た。APCI-TOFMS, m/z 816 $[M+H]^+$ 、 1H -NMR測定結果(測定溶媒: $CDCl_3$)を図3に示す。

【0086】

上記合成例に準じて、化合物10、16、17、22及び23を合成した。また、比較用の化合物として下記化合物H-1~H-4を合成した。

【0087】

【化14】



10

20

【0088】

実施例3

膜厚70nmの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、CuPCを30 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層として α -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 Alq_3 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

【0089】

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、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。

40

【0090】

実施例4~9

実施例3における正孔阻止材料として、化合物1に代えて、化合物3、10、16、17、22、又は23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。

【0091】

比較例1

実施例3における電子輸送層としての Alq_3 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3と同様にして有機EL素子を作成した。

【0092】

比較例2~5

50

実施例 3 における正孔阻止材料として化合物 H - 1、H - 2、H - 3 又は H - 4 を用いた以外は実施例 3 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

【 0 0 9 3 】

実施例 3 ～ 9 及び比較例 1 ～ 5 で得られた有機 E L 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 3 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 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。なお、実施例 3 ～ 9 及び比較例 1 ～ 5 で使用した発光層のホスト材料はいずれも CBP である。

【 0 0 9 4 】

【 表 1 】

10

	正孔阻止材料	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 3	化合物 1	3100	8.2	5.9
実施例 4	化合物 3	3400	7.9	6.8
実施例 5	化合物 10	3100	8.2	5.9
実施例 6	化合物 16	3000	8.2	5.7
実施例 7	化合物 17	3000	8.0	5.9
実施例 8	化合物 22	3200	8.4	6.0
実施例 9	化合物 23	3000	8.2	5.7
比較例 1	—	1120	8.7	2.0
比較例 2	H-1	1300	7.5	2.7
比較例 3	H-2	1100	7.3	2.4
比較例 4	H-3	1500	7.2	3.3
比較例 5	H-4	2300	8.0	4.5

20

30

【 0 0 9 5 】

表 1 より、本発明のオルトカルボラン化合物を正孔阻止層に用いた実施例 3 ～ 9 は、正孔阻止材料を用いない比較例 1 及び本発明以外の化合物を用いた比較例 2、3、4 及び 5 に比べ、良好な特性を示していることが分かる。

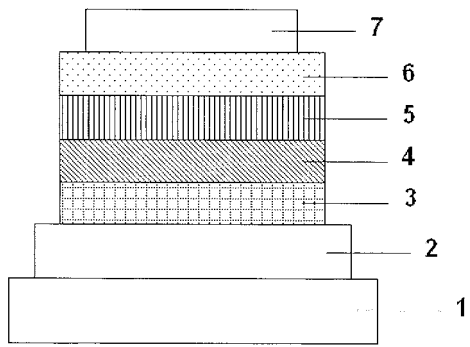
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 6 】

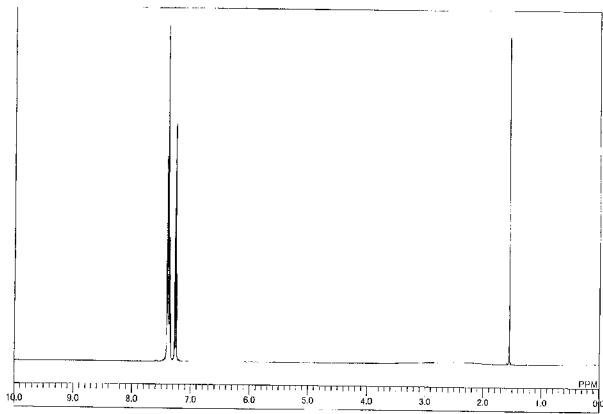
本発明のオルトカルボラン化合物は、これを有機 E L 素子の電子輸送性の発光層ホスト材料、電子輸送層材料、正孔阻止層材料又は励起子阻止層材料に使用することで、素子駆動電圧が低減することが可能となる。また、該発光素子用材料を用いた有機 E L 素子は、発光効率を改善するとともに、駆動寿命が長く耐久性の高い有機 E L 素子を実現すること

40

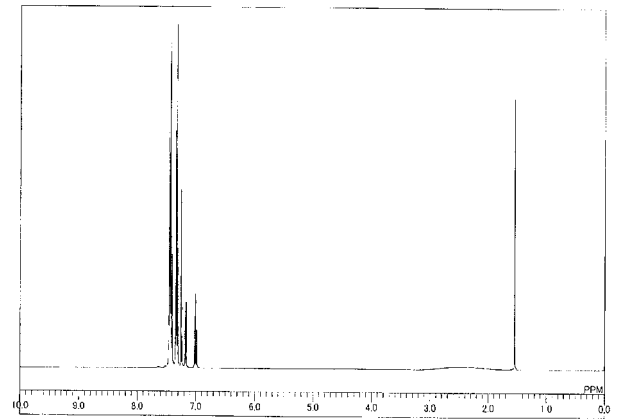
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/072534
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F7/10(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, C07F7/08, C07F7/10 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/088934 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), paragraphs [0043] to [0047], [0092] & TW 201341392 A & CN 103988329 A	1-7
A	Yu-Man Wang et al. 'Synthesis, characterization, and reactions of 6,13-disubstituted 2,3,9,10-tetrakis(trimethylsilyl)pentacene derivatives', Tetrahedron, 2007, Vol.63, pages8586-8597.	1-7
A	Chang Hwan Shin et al. 'Group 4 ansa-metallocenes derived from o-carborane and their luminescent properties', Journal of Organometallic Chemistry, 2009, Vol.694, pages1623-1631.	1-7
☒ 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 09 October, 2014 (09.10.14)		Date of mailing of the international search report 21 October, 2014 (21.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072534

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/103724 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraph [0048] (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 2 5 3 4									
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, C07F7/08 (2006.01)i, C07F7/10 (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, C07F7/08, C07F7/10											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus/REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	WO 2013/088934 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2013.06.20、段落【0043】-【0047】、【0092】 & TW 201341392 A & CN 103988329 A	1-7									
A	Yu-Man Wang et al. 'Synthesis, characterization, and reactions of 6,13-disubstituted 2,3,9,10-tetrakis(trimethylsilyl)pentacene derivatives', Tetrahedron, 2007, Vol.63, pages8586-8597.	1-7									
☒ 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 09.10.2014		国際調査報告の発送日 21.10.2014									
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) 中山 佳美 電話番号 03-3581-1101 内線 3271									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 2 5 3 4
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	Chang Hwan Shin et al. 'Group 4 ansa-metallocenes derived from o-carborane and their luminescent properties', Journal of Organometallic Chemistry, 2009, Vol.694, pages1623-1631.	1-7
P、A	WO 2 0 1 4 / 1 0 3 7 2 4 A 1 (新日鉄住金化学株式会社) 2 0 1 4 . 0 7 . 0 3、段落【0048】 (ファミリーなし)	1-7

フロントページの続き

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

(72)発明者 上田 季子

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 小川 淳也

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 甲斐 孝弘

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 DD59 DD68 DD75 DD78

4H049 VN01 VP02 VQ07 VQ60 VR24 VW02

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

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JPWO2015045718A1	公开(公告)日	2017-03-09
申请号	JP2015539029	申请日	2014-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	上田季子 小川淳也 甲斐孝弘		
发明人	上田 季子 小川 淳也 甲斐 孝弘		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/08 C07F7/10 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F7/0803 C07F7/0814 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0079 H01L51/5096		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B C07F7/08.C C07F7/10.S C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD75 3K107/ /DD78 4H049/VN01 4H049/VP02 4H049/VQ07 4H049/VQ60 4H049/VR24 4H049/VW02		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一 原 克己 修治Hisamoto		
优先权	2013204374 2013-09-30 JP		
其他公开文献	JP6310928B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(EN) 提供了一种有机EL元件及其使用的有机EL元件，有机EL元件具有改善的有机电致发光元件（有机EL元件）的发光效率，确保足够的驱动稳定性并且结构简单的有机EL元件材料。C2B10H10一种有机化合物，由具有结构甲硅烷基的化合物组成，其中甲硅烷基（-SiR₃）通过芳族基团键合至二价邻甲碳烷基。它是用于EL器件的材料。另外，在其中阳极，有机层和阴极层压在基板上的有机电致发光器件中，提供了包含上述邻甲硼烷化合物的有机层，并且该有机层是发光层，电子传输层，孔。有机电致发光器件是阻挡层或激子阻挡层。

