

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5925308号
(P5925308)

(45) 発行日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(24) 登録日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(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) CO 9 K 11/06 6 2 O
 CO 9 K 11/06 6 9 O

請求項の数 24 (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2014-518737 (P2014-518737)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成25年5月30日(2013.5.30)	(74) 代理人	110000637 特許業務法人樹之下知的財産事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/065095	(72) 発明者	河村 昌宏 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(87) 国際公開番号	W02013/180241	(72) 発明者	伊藤 裕勝 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(87) 国際公開日	平成25年12月5日(2013.12.5)	(72) 発明者	荻原 俊成 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
審査請求日	平成27年9月24日(2015.9.24)	(72) 発明者	水木 由美子 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-126500 (P2012-126500)	審査官	濱野 隆
(32) 優先日	平成24年6月1日(2012.6.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-221701 (P2012-221701)		
(32) 優先日	平成24年10月3日(2012.10.3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陰極と、

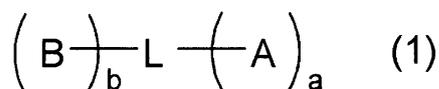
陽極と、

前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む1層以上の有機薄膜層と、

を有し、

前記発光層が、下記一般式(1)で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



(前記一般式(1)において、

Aは下記一般式(a-1)~(a-2)から選ばれる部分構造を有する基であり、

Bは下記一般式(b-2)~(b-4)から選ばれる部分構造を有する基であり、

Lは、単結合または連結基である。

連結基は、

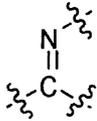
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、またはこれらの基が互いに 2 ~ 5 個連結した基のいずれかから誘導される基である。なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

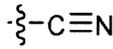
a は、L に直接結合する A の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、a が 2 以上の場合、複数の A は互いに同じまたは異なる。

b は、L に直接結合する B の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、b が 2 以上の場合、複数の B は互いに同じまたは異なる。)

【化 2】



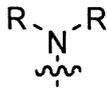
(a-1)



(a-2)

10

【化 3】



(b-2)



(b-3)



(b-4)

20

(前記一般式 (b - 2) ~ (b - 4) において、

R は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基である。

複数の R が存在する場合は互いに同じ、または異なる。複数の R は互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。)

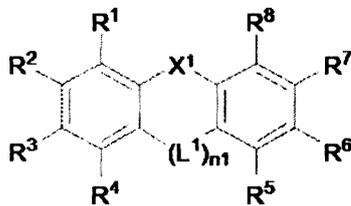
【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式 (1) における B が下記一般式 (2), (3), (4), (5) および (6) のいずれかで表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 4】



(2)

(前記一般式 (2) において、

R¹ ~ R⁸ は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 30 のアルキルアミノ基、

40

50

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルチオ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールチオ基である。

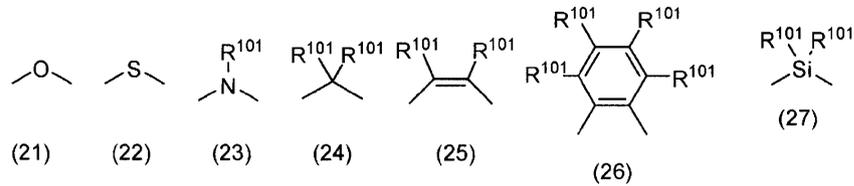
ただし、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、および R^7 と R^8 のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

L^1 は、下記一般式 (21) ~ (27) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

n_1 は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_1 が 2 または 3 の場合、複数の L^1 は互いに同じまたは異なる。

X^1 は、下記一般式 (41) ~ (45) から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

【化 5】



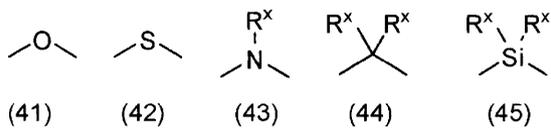
10

(前記一般式 (23) ~ (27) において、 R^{101} は、前記一般式 (2) における R^1 ~ R^8 と同義である。

ただし、前記一般式 (2) において、 R^1 ~ R^8 のうち一つまたは R^{101} のうち一つは、 L に対して結合する単結合である。

複数の R^{101} が存在する場合は、互いに同じまたは異なる。)

【化 6】



(前記一般式 (43) ~ (45) において、 R^x は、

水素原子、

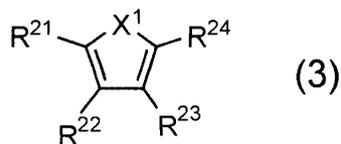
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。

複数の R^x が存在する場合は互いに同じまたは異なる。)

【化 7】



(前記一般式 (3) において、 R^{21} ~ R^{24} は、前記一般式 (2) における R^1 ~ R^8 と同義である。

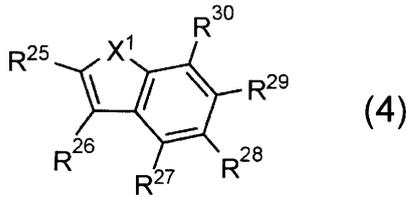
ただし、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、および R^{23} と R^{24} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1 は前記一般式 (41) ~ (45) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式 (3) において、 R^{21} ~ R^{24} および R^x のうち一つは、 L に対して結合する単結合である。)

40

【化 8】



(前記一般式(4)において、

$R^{25} \sim R^{30}$ は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

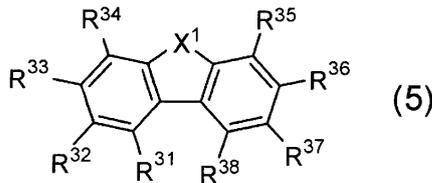
ただし、 R^{25} と R^{26} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、および R^{29} と R^{30} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1 は前記一般式(41) ~ (43) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式(4)において、 $R^{25} \sim R^{30}$ および R^x のうちの一方は、L に対して結合する単結合である。)

10

【化 9】



(前記一般式(5)において、

$R^{31} \sim R^{38}$ は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

ただし、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

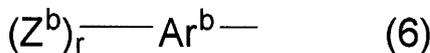
X^1 は前記一般式(41) ~ (43) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式(5)において、 $R^{31} \sim R^{38}$ および R^x のうちの一方は、L に対して結合する単結合である。)

20

30

【化 10】



(前記一般式(6)において、

Ar^b は置換または無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基である。

Z^b は、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 60 のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルチオ基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールチオ基である。

r は、 Ar^b に直接結合する Z^b の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

r が 2 以上の場合、複数の Z^b はそれぞれ同じまたは異なる。)

40

【請求項 3】

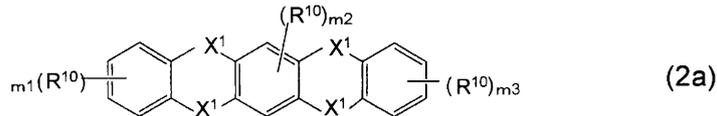
請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式(2)は、下記一般式(2a)で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【化 1 1】



(前記一般式(2a)において、 R^{10} は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

m_1 および m_3 は0から4までの整数、 m_2 は0から2までの整数を表す。

複数の R^{10} は、互いに同じまたは異なる。

10

X^1 は前記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数の X^1 は、互いに同じ、または異なる。

ただし、前記一般式(2a)において、 R^{10} および前記一般式(43)~(45)の R^x のうち一つは、Lに対して結合する単結合である。)

【請求項 4】

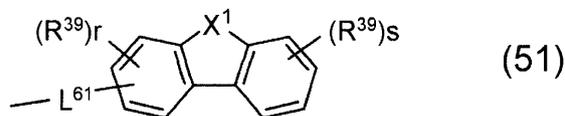
請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式(5)における $R^{31} \sim R^{38}$ の少なくともいずれか一つは、下記一般式(51)で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1 2】

20



(前記一般式(51)において、

R^{39} は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

r は0から3までの整数を表し、 s は0から4までの整数を表す。

複数の R^{39} は、互いに同一または異なる。

X^1 は前記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

30

L^{61} は単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、または

これらの基が互いに2~5個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。)

【請求項 5】

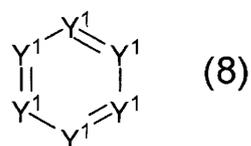
請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式(1)におけるAが、下記一般式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、および(14)のいずれかで表される

40

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1 3】



(前記一般式(8)において、 Y^1 のうち2~4個は窒素原子であり、1つは、Lに結合する炭素原子であり、その他の Y^1 は、 CR^y である。

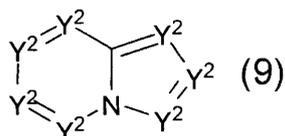
50

前記一般式(8)が複数の R^y を有する場合、 R^y は、それぞれ独立して、
水素原子、
フッ素原子、
シアノ基、
ニトロ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルカルボニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールカルボニル基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルスルフィニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールスルフィニル基、
置換もしくは無置換の炭素数2~60のアルキルホスフィニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールホスフィニル基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルスルホニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールスルホニル基、
置換もしくは無置換の炭素数3~60のアルキルシリル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数8~60のアリールシリル基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルコキシ基、または、
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールオキシ基である。

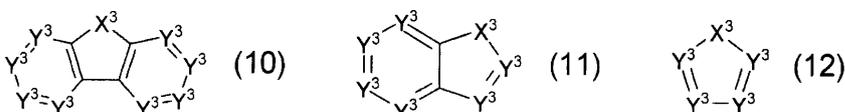
隣接する2つの Y^1 が CR^y であるとき、隣接する2つの Y^1 が飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。) 10

【化14】



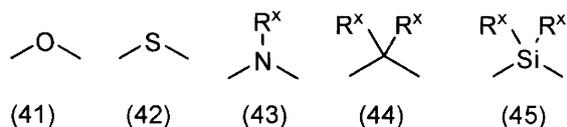
(前記一般式(9)において、 Y^2 は前記一般式(8)における Y^1 と同義である。) 30

【化15】



(前記一般式(10), (11), (12)において、
 Y^3 は前記一般式(8)における Y^1 と同義である。
 X^3 は下記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

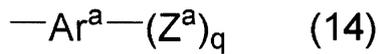
【化16】



(前記一般式(43)~(45)において、

R^x は、それぞれ独立に、
水素原子、
置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、または
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基である。

複数の R^x が存在する場合は互いに同じまたは異なる。)
 【化 1 9】



(前記一般式 (14) において、

Ar^a は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、または、
 置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である。

Z^a は、シアノ基であり、

q は、 Ar^a に直接結合する Z^a の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

q が 2 以上の場合、複数の Z^a は、互いに同一または異なる。)

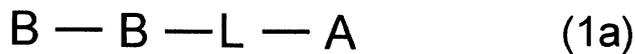
10

【請求項 6】

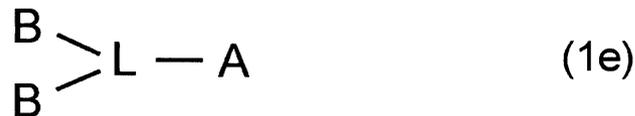
請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子
 において、

前記一般式 (1) は、下記一般式 (1a)、(1d) 又は (1e) で表されることを特
 徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1 A】



20



【請求項 7】

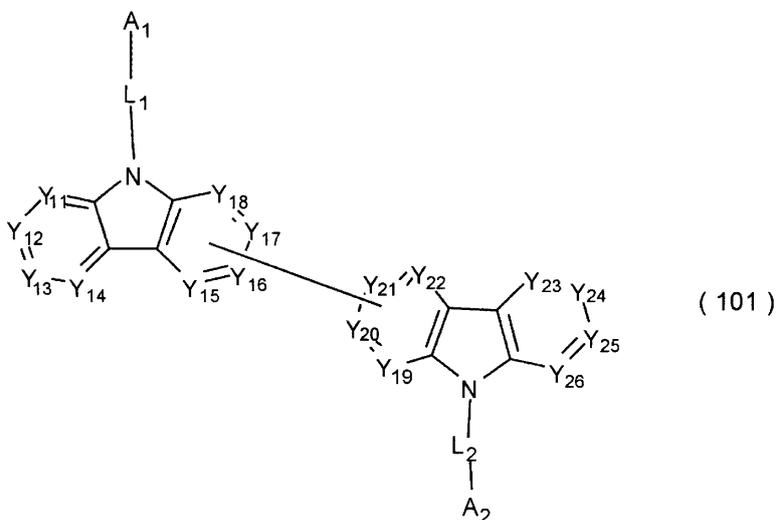
請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料は、下記一般式 (101) で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【化 2 0 A】



40

前記一般式 (101) において、 A_1 及び A_2 は、互いに独立して、
 水素原子、

50

ハロゲン原子、
 シアノ基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、
 置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 60 のアルキルシリル基、または
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 8 ~ 30 のアリールシリル基を表し、

10

A_1 及び A_2 の少なくとも 1 つは、シアノ基であり、

$Y_{11} \sim Y_{14}$ および $Y_{23} \sim Y_{26}$ は、互いに独立して、C (R) または窒素原子を表し、

$Y_{15} \sim Y_{18}$ は、互いに独立して、C (R)、窒素原子または $Y_{19} \sim Y_{22}$ のいずれかと結合する炭素原子を表し、

$Y_{19} \sim Y_{22}$ は、互いに独立して、C (R)、窒素原子または $Y_{15} \sim Y_{18}$ のいずれかと結合する炭素原子を表し、

R は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、R における置換基は、 A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義であり、

L_1 及び L_2 は、互いに独立して、

20

単結合、

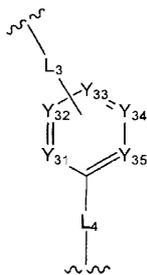
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基、または

当該 2 価の芳香族炭化水素基および当該 2 価の複素環基が連結した基を表し、

L_1 及び L_2 の少なくとも一方が、下記一般式 (a) で表される。

【化 2 1 A】



(a)

30

前記一般式 (a) において、

$Y_{31} \sim Y_{35}$ は、互いに独立して、C (R_a)、窒素原子または L_3 と結合する炭素原子を表し、

R_a は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

R_a における置換基は、 A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義であり、

40

前記一般式 (a) において、 L_3 及び L_4 は、互いに独立して

単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基、または

当該 2 価の芳香族炭化水素基および当該 2 価の複素環基が連結した基を表す。))

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料は、遅延蛍光性を有する

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

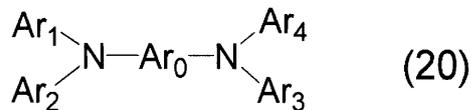
50

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料は、下記一般式 (20) で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 20】



10

(前記一般式 (20) において、

Ar_0 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族炭化水素基であり、

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアルキル基、または、

置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基である。)

【請求項 10】

20

請求項 1 から請求項 9 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

遅延蛍光比率が 37.5% より大きい

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 10 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

過渡 EL 測定における電圧除去後 1 μ s 経過後の残存強度比が 36.0% より大きい

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

30

請求項 1 から請求項 11 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が 50 nm 以上である

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

請求項 1 から請求項 12 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料の一重項エネルギー $E_{gS(H)}$ と、前記第二の材料の一重項エネルギー $E_{gS(D)}$ とが、下記数式 (1) の関係を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【数 1】

$$E_{gS(H)} > E_{gS(D)} \quad \dots (1)$$

【請求項 14】

請求項 1 から請求項 13 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料の一重項エネルギー $E_{gS(H)}$ と、前記第一の材料の 77 [K] におけるエネルギーギャップ $E_{g_{77K}}(H)$ との差 $ST(H)$ が、下記数式 (2) の関係を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【数 2】

$$\Delta S T(H) = E_{g S(H)} - E_{g_{77K}(H)} < 0.3 \text{ [eV]} \dots (2)$$

【請求項 15】

請求項 1 から請求項 14 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料の 77 [K] におけるエネルギーギャップ $E_{g_{77K}(H)}$ と、前記第二の材料の 77 [K] におけるエネルギーギャップ $E_{g_{77K}(T)}$ との差 T が、下記数式 (3) の関係を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【数 3】

$$\Delta T = E_{g_{77K}(H)} - E_{g_{77K}(D)} \geq 0.6 \text{ [eV]} \dots (3)$$

【請求項 16】

請求項 1 から請求項 15 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式 (1) における A は、アクセプター要素を有する構造であり、B は、ドナー要素を有する構造であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 17】

20

陰極と、

陽極と、

前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む 1 層以上の有機薄膜層と、

を有し、

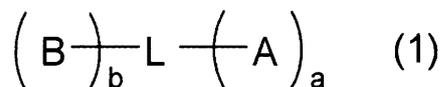
前記発光層が、下記一般式 (1) で表される第一の材料とドーパント材料である第二の材料とを含む

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

但し、前記ドーパント材料は、重金属錯体ではない。

【化 2 1】

30



(前記一般式 (1) において、

A は下記一般式 (a - 1) ~ (a - 2) から選ばれる部分構造を有する基であり、

B は下記一般式 (b - 2) ~ (b - 4) から選ばれる部分構造を有する基であり、

L は、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または

これらの基が互いに 2 ~ 5 個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一、または異なる。

a は、L に直接結合する A の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

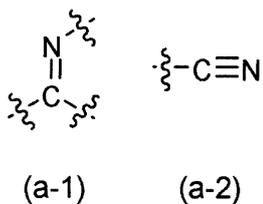
a が 2 以上の場合、複数の A は互いに同じ、または異なる。

b は、L に直接結合する B の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

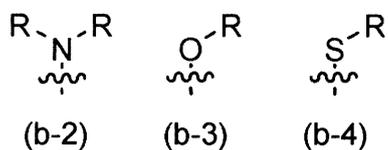
b が 2 以上の場合、複数の B は互いに同じ、または異なる。)

40

【化 2 2】



【化 2 3】



10

(前記一般式 (b-2) ~ (b-4) において、

R は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基である。

複数の R が存在する場合は互いに同じ、または異なる。複数の R は互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。)

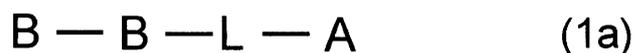
【請求項 1 8】

20

請求項 1 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式 (1) は、下記一般式 (1a)、(1d) 又は (1e) で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1 B】



30

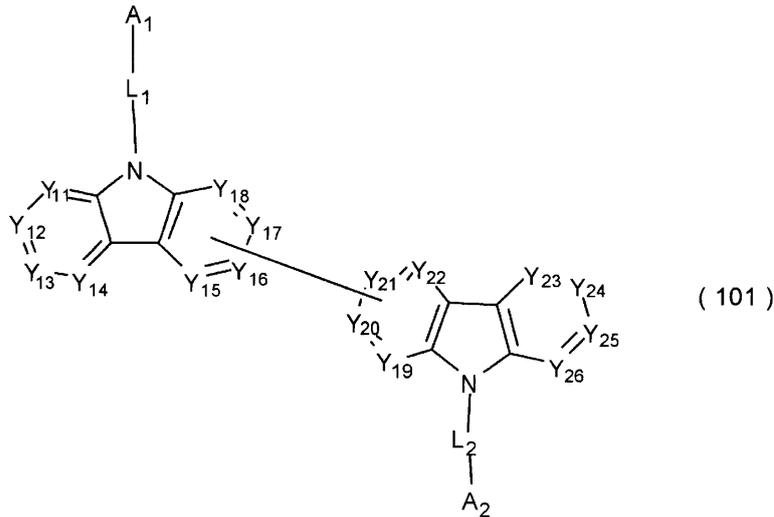
【請求項 1 9】

請求項 1 7 又は請求項 1 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料は、下記一般式 (101) で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化20B】



10

前記一般式(101)において、 A_1 及び A_2 は、互いに独立して、

水素原子、
ハロゲン原子、
シアノ基、

20

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルコキシ基、
置換もしくは無置換の炭素数7~30のアラルキル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールオキシ基、
置換もしくは無置換の炭素数3~60のアルキルシリル基、または
置換もしくは無置換の環形成炭素数8~30のアリールシリル基を表し、

A_1 及び A_2 の少なくとも1つは、シアノ基であり、

$Y_{11} \sim Y_{14}$ および $Y_{23} \sim Y_{26}$ は、互いに独立して、C(R)または窒素原子を
表し、 $Y_{15} \sim Y_{18}$ は、互いに独立して、C(R)、窒素原子または $Y_{19} \sim Y_{22}$
のいずれかと結合する炭素原子を表し、

30

$Y_{19} \sim Y_{22}$ は、互いに独立して、C(R)、窒素原子または $Y_{15} \sim Y_{18}$ のい
ずれかと結合する炭素原子を表し、

Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、Rにおける置換基は、 A_1 およ
び A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義であり、

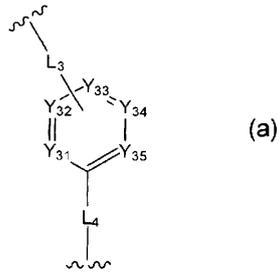
L_1 及び L_2 は、互いに独立して、
単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30の2価の芳香族炭化水素基、
置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の2価の複素環基、または
当該2価の芳香族炭化水素基および当該2価の複素環基が連結した基を表し、

40

L_1 及び L_2 の少なくとも一方が、下記一般式(a)で表される。

【化 2 1 B】



10

前記一般式 (a) において、

$Y_{31} \sim Y_{35}$ は、互いに独立して、 $C(R_a)$ 、窒素原子または L_3 と結合する炭素原子を表し、

R_a は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

R_a における置換基は、 A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義であり、前記一般式 (a) において、 L_3 及び L_4 は、互いに独立して

単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基、または

当該 2 価の芳香族炭化水素基および当該 2 価の複素環基が連結した基を表す。))

20

【請求項 2 0】

請求項 1 7 から請求項 1 9 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料は、遅延蛍光性を有する

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2 1】

請求項 1 7 から請求項 2 0 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料の一重項エネルギー $E_{gS}(H)$ と、前記第二の材料の一重項エネルギー $E_{gS}(D)$ とが、下記数式 (1) の関係を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【数 1 A】

$$E_{gS}(H) > E_{gS}(D) \quad \dots (1)$$

【請求項 2 2】

請求項 1 7 から請求項 2 1 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料の一重項エネルギー $E_{gS}(H)$ と、前記第一の材料の 7 7 [K] におけるエネルギーギャップ $E_{g_{77K}}(H)$ との差 $\Delta ST(H)$ が、下記数式 (2) の関係を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【数 2 A】

$$\Delta ST(H) = E_{gS}(H) - E_{g_{77K}}(H) < 0.3 \text{ [eV]} \quad \dots (2)$$

【請求項 2 3】

請求項 1 7 から請求項 2 2 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料の 7 7 [K] におけるエネルギーギャップ $E_{g_{77K}}(H)$ と、前記第二の材料の 7 7 [K] におけるエネルギーギャップ $E_{g_{77K}}(T)$ との差 T が、下記

50

数式(3)の関係を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【数3A】

$$\Delta T = E_{g_{77K}}(H) - E_{g_{77K}}(D) \geq 0.6 \text{ [eV]} \quad \dots (3)$$

【請求項24】

請求項17から請求項23までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式(1)におけるAは、アクセプター要素を有する構造であり、Bは、ドナー要素を有する構造であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子という。)に電圧を印加すると、陽極から正孔が、また陰極から電子が、それぞれ発光層に注入される。そして、発光層において、注入された正孔と電子とが再結合し、励起子が形成される。このとき、電子スピンの統計則により、一重項励起子、及び三重項励起子が25%：75%の割合で生成する。発光原理に従って分類した場合、蛍光型では、一重項励起子による発光を用いるため、有機EL素子の内部量子効率(Internal Quantum Efficiency)は25%が限界といわれている。一方、燐光型では、三重項励起子による発光を用いるため、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には内部量子効率が100%まで高められることが知られている。

20

蛍光型の有機EL素子は、近年、長寿命化技術が進展し、携帯電話やテレビ等のフルカラーディスプレイへ応用されつつあるものの、高効率化が課題であった。

【0003】

このような背景から、遅延蛍光を利用した高効率の蛍光型の有機EL素子が提案され、開発がなされている。例えば、特許文献1および特許文献2には、遅延蛍光のメカニズムの一つであるTTF(Triplet-Triplet Fusion)機構を利用した有機EL素子が開示されている。TTF機構は、2つの三重項励起子の衝突によって一重項励起子が生成する現象を利用するものである。

30

このTTF機構による遅延蛍光を利用すると、蛍光型発光においても理論的に内部量子効率を40%まで高めることができると考えられている。しかしながら、依然として燐光型発光に比べて高効率化の課題を有するものである。そこで、さらなる内部量子効率向上を図るべく、他の遅延蛍光のメカニズムを利用するものが検討されている。

【0004】

例えば、TADF(Thermally Activated Delayed Fluorescence、熱活性化遅延蛍光)機構が挙げられる。このTADF機構は、一重項準位と三重項準位とのエネルギー差(ST)の小さな材料を用いた場合に、三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差が生じる現象を利用するものである。このTADF機構を利用した有機EL素子は、例えば、非特許文献1に開示されている。非特許文献1の有機EL素子では、ドーパント材料にSTの小さい化合物を採用することで、熱エネルギーによる三重項準位から一重項準位への逆項間交差が生じる。このTADF機構による遅延蛍光を利用すると、蛍光型発光においても理論的に内部量子効率を100%まで高めることができると考えられている。

40

【0005】

そして、非特許文献2の有機EL素子には、特定のホスト材料にスピロ骨格を有する特定の化合物をドーパント材料として用いたドーブ膜を有する有機EL素子が記載されている。この有機EL素子は、TADF機構を利用することにより、高い外部量子収率を示す

50

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2010/134350号

【特許文献2】国際公開第2011/070963号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】安達千波矢、外2名、「高効率熱活性化遅延蛍光の発現とOLEDへの応用」、有機EL討論会 第10回例会予稿集、2010年6月17日～18日、p. 11-12 10

【非特許文献2】安達千波矢、外2名、「スピロ骨格分子の熱活性化遅延化蛍光を利用した高効率蛍光EL素子の開発」、日本化学会、第92春季年回予稿集、2012年3月25日～28日、3M3-37

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、非特許文献1および非特許文献2に記載の有機EL素子は、 0.01 mA/cm^2 という低電流密度領域で最大の発光効率を示すが、 $1 \text{ mA/cm}^2 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 程度の実用的な高電流密度領域では、いわゆるロールオフが生じ、発光効率が低下する問題がある。 20

このため、TADF機構による遅延蛍光の利用については、まだ実用上の課題が多く残されていると考えられ、特に実用的な高電流密度領域における発光効率の向上が要望されている。

【0009】

本発明は、実用的な高電流密度領域において効率的に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、第一の材料に特定の化合物、第二の材料として蛍光発光性ドーパント材料を用いることで、有機EL素子が実用的な高電流密度領域でも効率的に発光することを見出し、本発明を完成するに至った。 30

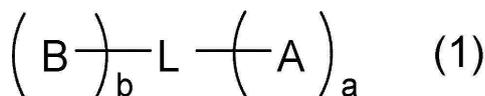
さらに、第二の材料として特定の蛍光発光性ドーパント材料を用いると、より有利な効果を奏すると推測している。

【0011】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と、陽極と、前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む1層以上の有機薄膜層と、を有し、前記発光層が、下記一般式(1)で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。

【0012】

【化1】



【0013】

(前記一般式(1)において、

Aは下記一般式(a-1)～(a-2)から選ばれる部分構造を有する基であり、

Bは下記一般式(b-2)～(b-4)から選ばれる部分構造を有する基であり、

Lは、単結合または連結基である。

連結基は、

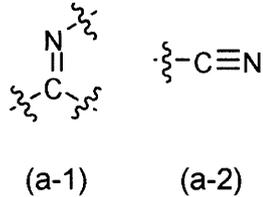
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または
これらの基が互いに 2 ~ 5 個連結した基のいずれかから誘導される基である。
なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

a は、L に直接結合する A の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、
a が 2 以上の場合、複数の A は互いに同じまたは異なる。

b は、L に直接結合する B の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、
b が 2 以上の場合、複数の B は互いに同じまたは異なる。)

【 0 0 1 4 】

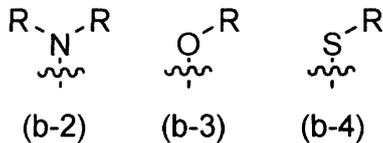
【化 2】



10

【 0 0 1 5 】

【化 3】



20

【 0 0 1 6 】

(前記一般式 (b - 2) ~ (b - 4) において、R は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基である。複数の R が存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数の R は互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。)

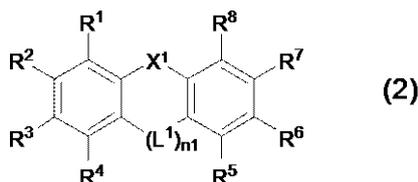
30

【 0 0 1 7 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式 (1) における B が下記一般式 (2) , (3) , (4) , (5) , および (6) のいずれかで表されることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

【化 4】



40

【 0 0 1 9 】

(前記一般式 (2) において、
R¹ ~ R⁸ は、それぞれ独立して、
水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリールシリル基、

50

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 30 のアルキルアミノ基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルアミノ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルチオ基、または、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルチオ基である。

ただし、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、および R^7 と R^8 のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

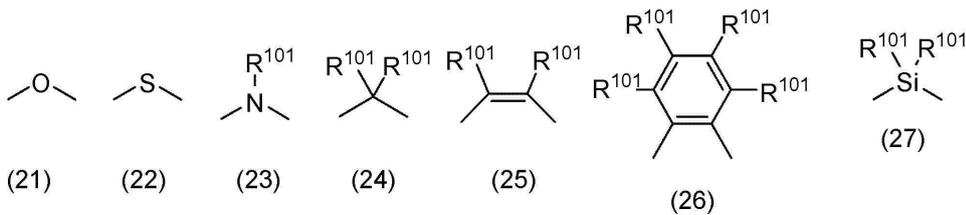
L^1 は、下記一般式 (21) ~ (27) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

n_1 は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_1 が 2 または 3 の場合、複数の L^1 は互いに同じまたは異なる。 10

X^1 は、下記一般式 (41) ~ (45) から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

【0020】

【化5】



20

【0021】

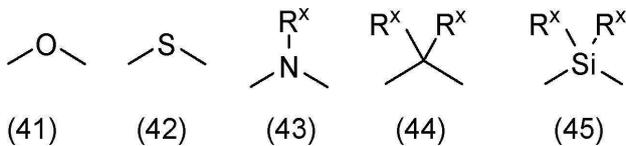
(前記一般式 (23) ~ (27) において、 R^{101} は、前記一般式 (2) における R^1 ~ R^8 と同義である。

ただし、一般式 (2) において、 R^1 ~ R^8 のうち一つまたは R^{101} のうち一つは、 L に対して結合する単結合である。

複数の R^{101} が存在する場合は、互いに同じまたは異なる。)

【0022】

【化6】



30

【0023】

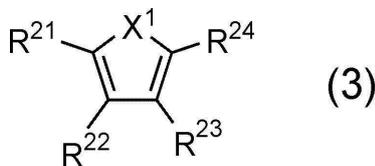
(前記一般式 (43) ~ (45) において、 R^x は、
 水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、
 置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または
 置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。

複数の R^x が存在する場合は互いに同じまたは異なる。)

【0024】

【化7】



40

【0025】

(前記一般式 (3) において、 R^{21} ~ R^{24} は、前記一般式 (2) における R^1 ~ R^8 と同義である。

ただし、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、および R^{23} と R^{24} のいずれかの組み合 50

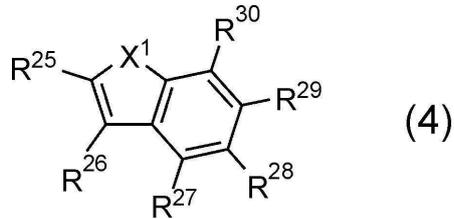
わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1 は前記式 (41) ~ (43) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式 (3) において、 $R^{21} \sim R^{24}$ および R^x のうち一つは、L に対して結合する単結合である。))

【0026】

【化8】



10

【0027】

(前記一般式 (4) において、

$R^{25} \sim R^{30}$ は、前記一般式 (2) における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

ただし、 R^{25} と R^{26} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、および R^{29} と R^{30} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

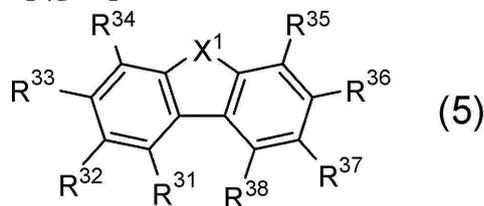
X^1 は前記式 (41) ~ (43) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式 (4) において、 $R^{25} \sim R^{30}$ および R^x のうちの一つは、L に対して結合する単結合である。))

20

【0028】

【化9】



【0029】

(前記一般式 (5) において、

$R^{31} \sim R^{38}$ は、前記一般式 (2) における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

ただし、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

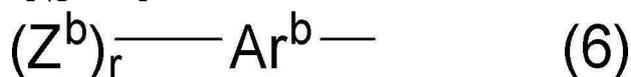
X^1 は前記一般式 (41) ~ (43) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式 (5) において、 $R^{31} \sim R^{38}$ および R^x のうちの一つは、L に対して結合する単結合である。))

30

【0030】

【化10】



40

【0031】

(前記一般式 (6) において、

Ar^b は置換または無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基である。

Z^b は、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 60 のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルアミノ基、

50

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルチオ基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールチオ基である。

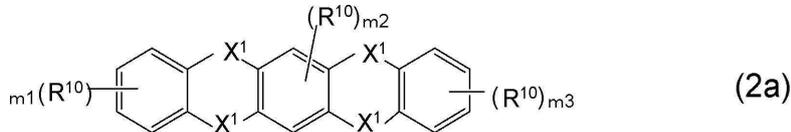
r は、 $A r^b$ に直接結合する Z^b の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、 r が 2 以上の場合、複数の Z^b はそれぞれ同じまたは異なる。))

【 0 0 3 2 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式 (2) は、下記一般式 (2 a) で表されることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 3 4 】

(前記一般式 (2 a) において、 R^{10} は、前記一般式 (2) における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

m_1 および m_3 は 0 から 4 までの整数、 m_2 は 0 から 2 までの整数を表す。

複数の R^{10} は、互いに同じまたは異なる。

X^1 は前記式 (4 1) ~ (4 5) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数の X^1 は、互いに同じ、または異なる。

ただし、前記一般式 (2 a) において、 R^{10} および前記式 (4 3) ~ (4 5) の R^x のうち一つは、 L に対して結合する単結合である。))

20

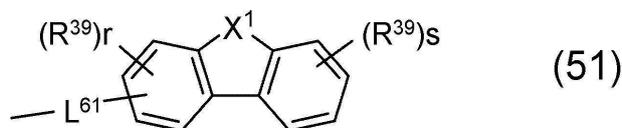
【 0 0 3 5 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式 (5) における $R^{31} \sim R^{38}$ の少なくともいずれか一つは、下記一般式 (5 1) で表されることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】



30

【 0 0 3 7 】

(前記一般式 (5 1) において、

R^{39} は、前記一般式 (2) における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

r は 0 から 3 までの整数を表し、 s は 0 から 4 までの整数を表す。

複数の R^{39} は、互いに同一または異なる。

X^1 は前記一般式 (4 1) ~ (4 5) から選ばれる連結基のいずれかを表す。

L^{61} は単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または

これらの基が互いに 2 ~ 5 個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。))

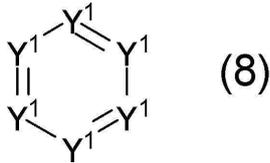
40

【 0 0 3 8 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式 (1) における A が、下記一般式 (8) , (9) , (10) , (11) , (12) , および (14) のいずれかで表されることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

【化 1 3】



【0040】

(前記一般式(8)において、 Y^1 のうち2~4個は窒素原子であり、1つは、Lに結合する炭素原子であり、その他の Y^1 は、 CR^y である。

前記一般式(8)が複数の R^y を有する場合、 R^y は、それぞれ独立して、

水素原子、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数2~60のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルスルホニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールスルホニル基、

置換もしくは無置換の炭素数3~60のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数8~60のアリールシリル基、

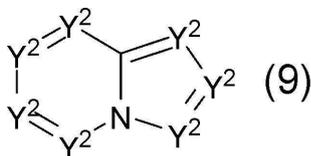
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルコキシ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールオキシ基である。

隣接する2つの Y^1 が CR^y であるとき、隣接する2つの Y^1 が飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。) 10

【0041】

【化 1 4】

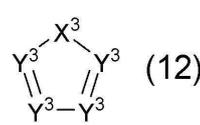
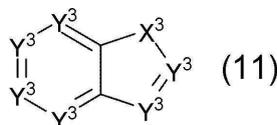
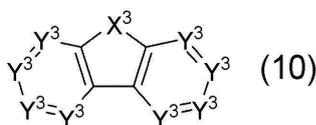


【0042】

(前記一般式(9)において、 Y^2 は前記一般式(8)における Y^1 と同義である。)

【0043】

【化 1 5】



【0044】

(前記一般式(10)、(11)、(12)において、

Y^3 は前記一般式(8)における Y^1 と同義である。

X^3 は下記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

【0045】

10

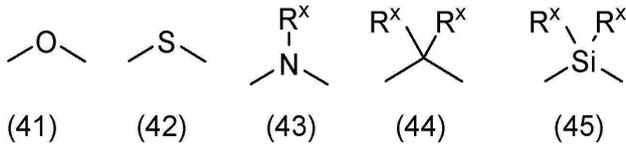
20

30

40

50

【化16】



【0046】

(前記一般式(43)~(45)において、

R^xは、それぞれ独立に、

水素原子、

置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、または

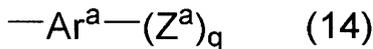
置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基である。

複数のR^xが存在する場合は互いに同じまたは異なる。)

10

【0047】

【化19】



【0048】

(前記一般式(14)において、

Ar^aは、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、または、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基である。

Z^aは、シアノ基であり、qは、Ar^aに直接結合するZ^aの置換数を表す1~5の整数であり、qが2以上の場合、複数のZ^aは、互いに同一または異なる。)

20

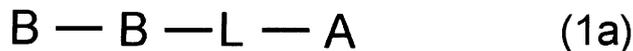
【0049】

前記一般式(1)は、下記一般式(1a)、(1d)又は(1e)で表されることが好ましい。

30

【0050】

【化1A】



40

【0051】

前記第一の材料の一重項エネルギーE_{gS(H)}と、前記第二の材料の一重項エネルギーE_{gS(D)}とが、下記数式(1)の関係を満たすことが好ましい。

前記第一の材料の一重項エネルギーE_{gS(H)}と、前記第一の材料の77[K]におけるエネルギーギャップE_{g_{77K}(H)}との差ST(H)が、下記数式(2)の関係を満たすことが好ましい。

前記第一の材料の77[K]におけるエネルギーギャップE_{g_{77K}(H)}と、前記第二の材料の77[K]におけるエネルギーギャップE_{g_{77K}(T)}との差Tが、下記

50

数式(3)の関係を満たすことが好ましい。

前記一般式(1)におけるAは、アクセプター要素を有する構造であり、Bは、ドナー要素を有する構造であることが好ましい。

前記第一の材料は、遅延蛍光性を有することが好ましい。

【0052】

【数1A】

$$E_{gS}(H) > E_{gS}(D) \quad \dots (1)$$

$$\Delta ST(H) = E_{gS}(H) - E_{g_{77K}}(H) < 0.3 \text{ [eV]} \quad \dots (2)$$

$$\Delta T = E_{g_{77K}}(H) - E_{g_{77K}}(D) \geq 0.6 \text{ [eV]} \quad \dots (3)$$

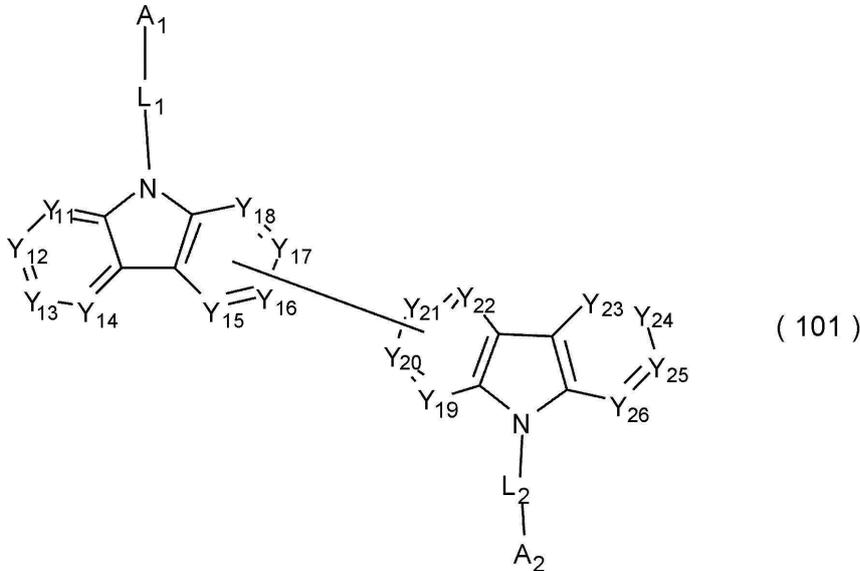
10

【0053】

前記一般式(1)で表される第1の材料としては、下記一般式(101)で表されるピスカルバゾール誘導体が好ましい。

【0054】

【化20】



20

30

【0055】

上記一般式(101)において、A₁及びA₂は、互いに独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

シアノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数3～60のアルキルシリル基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数8～30のアリールシリル基を表し、

A₁及びA₂の少なくとも1つは、シアノ基である。

【0056】

上記一般式(101)において、Y₁₁～Y₁₄およびY₂₃～Y₂₆は、互いに独立して、C(R)または窒素原子を表し、Y₁₅～Y₁₈は、互いに独立して、C(R)、

50

窒素原子または $Y_{19} \sim Y_{22}$ のいずれかと結合する炭素原子を表し、 $Y_{19} \sim Y_{22}$ は、互いに独立して、 $C(R)$ 、窒素原子または $Y_{15} \sim Y_{18}$ のいずれかと結合する炭素原子を表し、 R は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R における置換基は、上述の A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義である。

【0057】

上記一般式(101)において、 L_1 及び L_2 は、互いに独立して、単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基、または当該 2 価の芳香族炭化水素基および当該 2 価の複素環基が連結した基を表す。

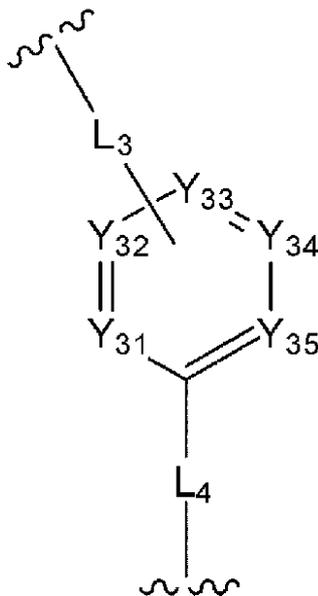
10

【0058】

また、前記 L_1 及び前記 L_2 の少なくとも一方が、下記一般式(a)で表される。

【0059】

【化21】



(a)

20

30

【0060】

上記一般式(a)において、 $Y_{31} \sim Y_{35}$ は、互いに独立して、 $C(R_a)$ 、窒素原子または L_3 と結合する炭素原子を表し、 R_a は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_a における置換基は、上述の A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義である。

上記一般式(a)において、 L_3 及び L_4 は、互いに独立して単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基、または当該 2 価の芳香族炭化水素基および当該 2 価の複素環基が連結した基を表す。

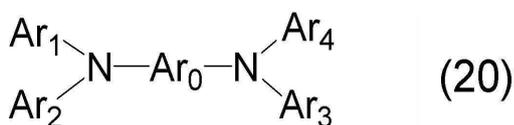
40

【0061】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料は、下記一般式(20)で表されることが好ましい。

【0062】

【化22】



(20)

50

【0063】

(前記一般式(20)において、

Ar_0 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数10～50の2価の縮合芳香族炭化水素基であり、

$Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数6～30のアルキル基、または、

置換もしくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基である。))

【0064】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

遅延蛍光比率が37.5%より大きい

ことが好ましい。

【0065】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

過渡EL測定における電圧除去後1 μ s経過後の残存強度比が36.0%より大きい

ことが好ましい。

【0066】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が50nm以上である

ことが好ましい。

【0067】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子として、発光層に含まれる第二の材料が、重金属錯体ではないドーパント材料を用いた形態となる場合もある。

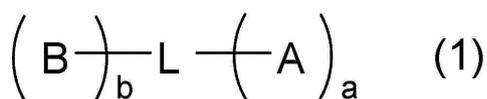
すなわち、この場合の本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と、陽極と、前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む1層以上の有機薄膜層と、を有し、前記発光層が、前記一般式(1)で表される第一の材料とドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。但し、前記ドーパント材料は、重金属錯体ではない。この場合の一般式(1)で表される第一の材料については、上述と同義である。

【0068】

一方、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(1)で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。

【0069】

【化23】



【0070】

(前記一般式(1)において、

Aは下記一般式(a-1)～(a-7)から選ばれる部分構造を有する基であり、

Bは下記一般式(b-1)～(b-6)から選ばれる部分構造を有する基であり、

Lは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基、または

これらの基が互いに2～5個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

aは、Lに直接結合するAの置換数を表す1～5の整数であり、

10

20

30

40

50

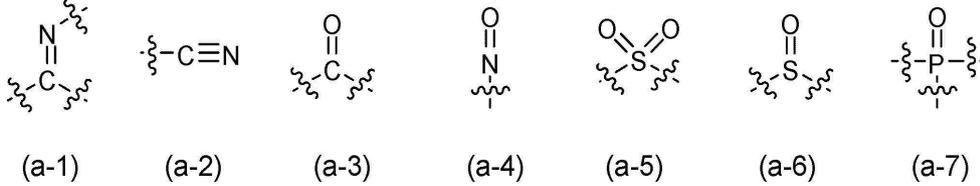
a が 2 以上の場合、複数の A は互いに同じまたは異なる。

b は、L に直接結合する B の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

b が 2 以上の場合、複数の B は互いに同じまたは異なる。)

【 0 0 7 1 】

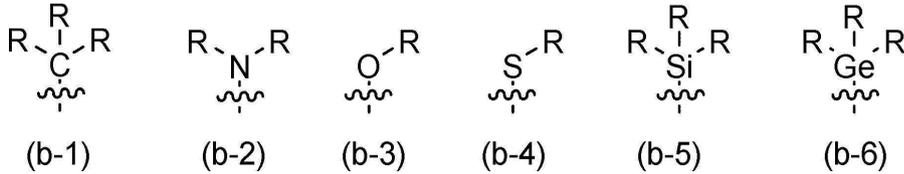
【化 2 4】



10

【 0 0 7 2 】

【化 2 5】



【 0 0 7 3 】

(前記一般式 (b - 1) ~ (b - 6) において、

R は、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、である。

複数の R が存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数の R は互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。)

20

【 0 0 7 4 】

本発明の有機 E L 素子は、実用的な高電流密度領域においても効率的に発光する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 5 】

【図 1】本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の一例の概略構成を示す図である。

【図 2】会合体形成による物理モデルの一例を示す図である。

【図 3】発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。

【図 4】発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。

【図 5】過渡 E L 波形の測定系を示す図である。

【図 6 A】遅延蛍光由来の発光強度比の測定方法を示す図であり、E L 素子の発光強度の時間変化を示す図である。

40

【図 6 B】遅延蛍光由来の発光強度比の測定方法を示す図であり、光強度の平方根の逆数の時間変化を示す図である。

【図 7】発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。

【図 8 A】分光エリプソメトリー測定の実例を示す図であり、光源からの入射光の入射角度を示す概略図である。

【図 8 B】分光エリプソメトリー測定の実例を示す図であり、測定対象となるシリコン基板上の有機薄膜の断面図である。

【図 9】本発明の実施例に係るホスト材料の分子軌道図である。

【図 10】本発明の実施例に係るホスト材料の分子軌道図である。

50

【図 1 1】本発明の実施例に係るホスト材料の分子軌道図である。

【図 1 2】本発明の実施例に係る有機 E L 素子の発光強度の時間変化を示す図である。

【図 1 3】本発明の実施例に係る有機 E L 素子の発光強度の時間変化を示す図である。

【図 1 4】本発明の実施例に係る有機 E L 素子の発光強度の時間変化を示す図である。

【図 1 5】本発明の実施例に係る有機 E L 素子の発光強度の時間変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0076】

(有機 E L 素子の素子構成)

以下、本発明に係る有機 E L 素子の素子構成について説明する。

本発明の有機 E L 素子は、一对の電極間に有機化合物層を備える。この有機化合物層は、有機化合物で構成される層を少なくとも一層、有する。有機化合物層は、無機化合物を含んでいてもよい。

本発明の有機 E L 素子において、有機化合物層のうち少なくとも 1 層は、発光層を有する。そのため、有機化合物層は、例えば、一層の発光層で構成されていてもよいし、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、正孔障壁層、電子障壁層等の公知の有機 E L 素子で採用される層を有していてもよい。

【0077】

有機 E L 素子の代表的な素子構成としては、

(a) 陽極 / 発光層 / 陰極

(b) 陽極 / 正孔注入・輸送層 / 発光層 / 陰極

(c) 陽極 / 発光層 / 電子注入・輸送層 / 陰極

(d) 陽極 / 正孔注入・輸送層 / 発光層 / 電子注入・輸送層 / 陰極

(e) 陽極 / 正孔注入・輸送層 / 発光層 / 障壁層 / 電子注入・輸送層 / 陰極

などの構造を挙げることができる。

上記の中で (d) の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

なお、上記「発光層」とは、一般的にドーピングシステムが採用されており、第一の材料と第二の材料とを含む有機化合物層である。第一の材料は、一般的に電子と正孔の再結合を促し、再結合により生じた励起エネルギーを第二の材料に伝達させる。このような第一の材料は、ホスト材料と呼ばれることが多く、以下の説明でも、第一の材料のことをホスト材料という。また、第二の材料は、一般的にホスト材料(第一の材料)から励起エネルギーを受け取り、高い発光性能を示す。このような第二の材料は、ドーパント材料と呼ばれることが多く、以下の説明でも、第二の材料のことをドーパント材料という。ドーパント材料としては、量子収率の高い化合物が好まれる。本発明では、ドーパント材料は、蛍光発光を示す材料(蛍光発光性ドーパント材料)が用いられる。

上記「正孔注入・輸送層」は「正孔注入層および正孔輸送層のうちの少なくともいずれか 1 つ」を意味し、「電子注入・輸送層」は「電子注入層および電子輸送層のうちの少なくともいずれか 1 つ」を意味する。ここで、正孔注入層および正孔輸送層を有する場合には、陽極側に正孔注入層が設けられていることが好ましい。また、電子注入層および電子輸送層を有する場合には、陰極側に電子注入層が設けられていることが好ましい。

本発明において電子輸送層といった場合には、発光層と陰極との間に存在する電子輸送領域の有機層のうち、最も電子移動度の高い有機層をいう。電子輸送領域が一層で構成されている場合には、当該層が電子輸送層である。また、発光層と電子輸送層との間には、構成 (e) に示すように発光層で生成された励起エネルギーの拡散を防ぐ目的で、必ずしも電子移動度の高くない障壁層が設けられることがある。そのため、発光層に隣接する有機層が電子輸送層に必ずしも該当しない。

【0078】

図 1 に、本発明の実施形態における有機 E L 素子の一例の概略構成を示す。

有機 E L 素子 1 は、透光性の基板 2 と、陽極 3 と、陰極 4 と、陽極 3 と陰極 4 との間に配置された有機化合物層 10 と、を有する。

10

20

30

40

50

有機化合物層 10 は、ホスト材料およびドーパント材料を含む発光層 5 を有する。また、有機化合物層 10 は、発光層 5 と陽極 3 との間に、陽極 3 から順に、正孔注入層 6、正孔輸送層 7 を有する。さらに、有機化合物層 10 は、発光層 5 と陰極 4 との間に、発光層 5 側から順に、電子輸送層 8、電子注入層 9 を有する。

【0079】

(発光層)

[発光層の化合物]

本発明において、ホスト材料、及びドーパント材料に用いる化合物は、次の通りである。

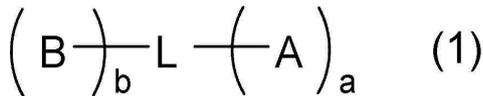
・ホスト材料

10

ホスト材料としては、下記一般式(1)で表される第一の材料を用いることができる。

【0080】

【化26】



【0081】

(前記一般式(1)において、

A は下記一般式(a-1)~(a-7)から選ばれる部分構造を有する基であり、

B は下記一般式(b-1)~(b-6)から選ばれる部分構造を有する基であり、

20

L は、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または

これらの基が互いに 2 ~ 5 個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

a は、L に直接結合する A の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

a が 2 以上の場合、複数の A は互いに同じまたは異なる。

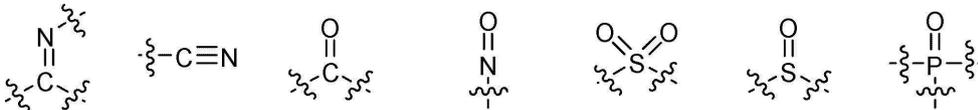
b は、L に直接結合する B の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、

b が 2 以上の場合、複数の B は互いに同じまたは異なる。)

30

【0082】

【化27】



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

【0083】

【化28】



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

40

【0084】

(前記一般式(b-1)~(b-6)において、

R は、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または

50

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、である。

複数の R が存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数の R は互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。))

【 0 0 8 5 】

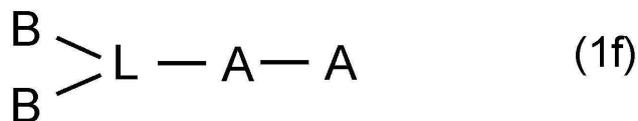
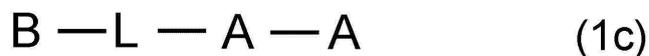
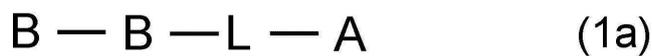
前記一般式 (1) において、 B はドナー要素を有する構造であり、 A はアクセプター要素を有する構造である。すなわち、 B の有する上記一般式 (b - 1) ~ (b - 6) から選ばれる部分構造がドナー要素を有する構造であり、 A の有する上記一般式 (a - 1) ~ (a - 7) から選ばれる部分構造がアクセプター要素を有する構造である。なお、ドナー要素とは、電子供与性を指し、アクセプター要素とは、電子受容性を指す。

【 0 0 8 6 】

前記一般式 (1) は、下記一般式 (1 a) ~ (1 g) のいずれかであることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

【化 2 9】



【 0 0 8 8 】

前記一般式 (1) および (b - 1) ~ (b - 6) において、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基としては、縮合アリール基も含まれ、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、ベンズアントリル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、1 - クリセニル基、2 - クリセニル基、3 - クリセニル基、4 - クリセニル基、5 - クリセニル基、6 - クリセニル基、ベンゾ [c] フェナントリル基、ベンゾ [g] クリセニル基、1 - トリフェニレニル基、2 - トリフェニレニル基、3 - トリフェニレニル基、4 - トリフェニレニル基、1 - フルオレニル基、2 - フルオレニル基、3 - フルオレニル基、4 - フルオレニル基、9 - フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、o - ターフェニル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 -

10

20

30

40

50

イル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-クウォーターフェニル基、3-フルオランテニル基、4-フルオランテニル基、8-フルオランテニル基、9-フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、3,4-キシリル基、2,5-キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、4'-メチルピフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基が挙げられる。

アリール基としては、環形成炭素数が6~20であることが好ましく、より好ましくは6~12であることが好ましい。上記アリール基の中でもフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ターフェニル基が特に好ましい。

10

【0089】

環形成原子数5~30の複素環基としては、縮合複素環基も含まれ、例えば、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、ベンゾチオフェニル基、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキササン環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、カルバゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、ジベンゾフラン環から形成される基が挙げられる。

20

さらに具体的には、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、2-ピリミジニル基、4-ピリミジニル基、5-ピリミジニル基、6-ピリミジニル基、1,2,3-トリアジン-4-イル基、1,2,4-トリアジン-3-イル基、1,3,5-トリアジン-2-イル基、1-イミダゾリル基、2-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、1-インドリジニル基、2-インドリジニル基、3-インドリジニル基、5-インドリジニル基、6-インドリジニル基、7-インドリジニル基、8-インドリジニル基、2-イミダゾピリジニル基、3-イミダゾピリジニル基、5-イミダゾピリジニル基、6-イミダゾピリジニル基、7-イミダゾピリジニル基、8-イミダゾピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、アザカルバゾリル-1-イル基、アザカルバゾリル-2-イル基、アザカルバゾリル-3-イル基、アザカルバゾリル-4-イル基、アザカルバゾリル-5-イル基、アザカルバゾリル-6-イル基、アザカルバゾリル-7-イル基、アザカルバゾリル-8-イル基、アザカルバゾリル-9-イル基、1-フェナントリジニル基、2-フェナントリジニル基、3-フェナントリジニル基、4-フェナントリジニル基、

30

40

50

6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル基、1 - アクリジニル基、2 - アクリジニル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メチルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル - 1 - インドリル基、4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、2 - t - ブチル - 3 - インドリル基、4 - t - ブチル - 3 - インドリル基、1 - ジベンゾフラニル基、2 - ジベンゾフラニル基、3 - ジベンゾフラニル基、4 - ジベンゾフラニル基、1 - ジベンゾチオフエニル基、2 - ジベンゾチオフエニル基、3 - ジベンゾチオフエニル基、4 - ジベンゾチオフエニル基、1 - シラフルオレニル基、2 - シラフルオレニル基、3 - シラフルオレニル基、4 - シラフルオレニル基、1 - ゲルマフルオレニル基、2 - ゲルマフルオレニル基、3 - ゲルマフルオレニル基、4 - ゲルマフルオレニル基が挙げられる。

複素環基の環形成原子数は、5 ~ 20であることが好ましく、5 ~ 14であることがさらに好ましい。上記複素環基の中でも1 - ジベンゾフラニル基、2 - ジベンゾフラニル基、3 - ジベンゾフラニル基、4 - ジベンゾフラニル基、1 - ジベンゾチオフエニル基、2

10

20

30

40

50

- ジベンゾチオフェニル基、3 - ジベンゾチオフェニル基、4 - ジベンゾチオフェニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基が好ましい。1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基および4 - カルバゾリル基については、9位の窒素原子に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6 ~ 30のアリール基または置換もしくは無置換の環形成原子数5 ~ 30の複素環基が置換されていることが好ましい。

【0090】

前記一般式 (b - 1) ~ (b - 6) において、炭素数1 ~ 30のアルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐鎖のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、n - トリデシル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、ネオペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、1 - ペンチルヘキシル基、1 - ブチルペンチル基、1 - ヘプチルオクチル基、3 - メチルペンチル基、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシイソブチル基、1, 2 - ジヒドロキシエチル基、1, 3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1 - クロロエチル基、2 - クロロエチル基、2 - クロロイソブチル基、1, 2 - ジクロロエチル基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基、2, 3 - ジクロロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1 - プロモエチル基、2 - プロモエチル基、2 - プロモイソブチル基、1, 2 - ジプロモエチル基、1, 3 - ジプロモイソプロピル基、2, 3 - ジプロモ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1 - ヨードエチル基、2 - ヨードエチル基、2 - ヨードイソブチル基、1, 2 - ジヨードエチル基、1, 3 - ジヨードイソプロピル基、2, 3 - ジヨード - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソブチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソブチル基、1, 2 - ジシアノエチル基、1, 3 - ジシアノイソプロピル基、2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、1, 2 - ジニトロエチル基、2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリニトロプロピル基が挙げられる。

環状のアルキル基(シクロアルキル基)としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、3, 5 - テトラメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等が挙げられる。

直鎖または分岐鎖のアルキル基の炭素数は、1 ~ 10であることが好ましく、1 ~ 6であることがさらに好ましい。上記直鎖または分岐鎖のアルキル基の中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基が好ましい。

シクロアルキル基の環形成炭素数は、3 ~ 10であることが好ましく、5 ~ 8であることがさらに好ましい。上記シクロアルキル基の中でも、シクロペンチル基やシクロヘキシル基が好ましい。

アルキル基がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキル基としては、例えば、上記炭素数1 ~ 30のアルキル基が1以上のハロゲン基で置換されたものが挙げられる。具体的には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、トリフルオロメチルメチル基等が挙げられる。

前記一般式(1)において、Lとしては、単結合またはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基から誘導される2価の基が好ましい。このようなLとすることで、化合物において、LUMO、及びHOMOの電子軌道を重ねないように局在化させることが可能となる。

【0091】

さらに、前記一般式(1)で表される化合物において、LUMO、及びHOMOの電子軌道を重ねないように局在化させる観点から、前記一般式(1)において、AおよびBが部分構造として縮合芳香族炭化水素を有さないことが好ましい。

前記一般式(b-1)~(b-6)において、Rが置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基から誘導される基である場合、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基が好ましい。

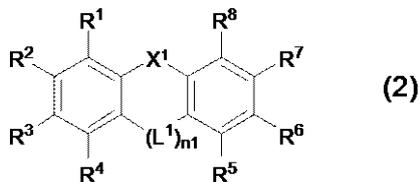
10

【0092】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式(1)におけるBが下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、および(6)のいずれかで表されることが好ましい。

【0093】

【化30】



20

【0094】

(前記一般式(2)において、
R¹~R⁸は、それぞれ独立して、
水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数3~30のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数2~30のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキルチオ基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールチオ基である。

ただし、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、およびR⁷とR⁸のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

L¹は、下記一般式(21)~(27)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

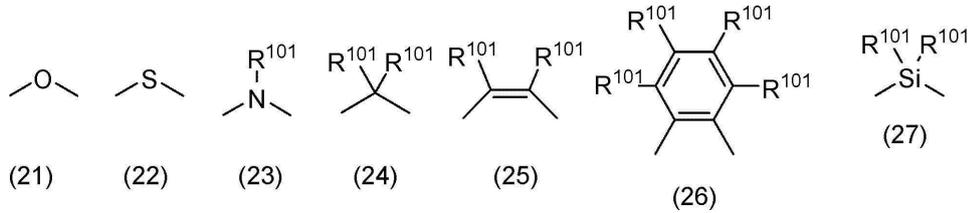
40

n₁は1~3の整数を表し、n₁が2または3の場合、複数のL¹は互いに同じまたは異なる。

X¹は、下記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

【0095】

【化31】



【0096】

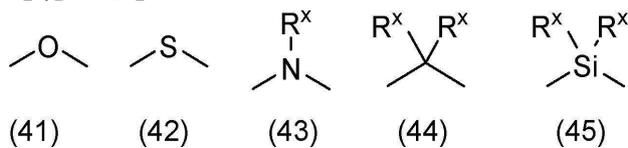
(前記一般式(23)~(27)において、 R^{101} は、前記一般式(2)における R^1 ~ R^8 と同義である。

ただし、一般式(2)において、 R^1 ~ R^8 のうち一つまたは R^{101} のうち一つは、Lに対して結合する単結合である。

複数の R^{101} が存在する場合は、互いに同じまたは異なる。) 10

【0097】

【化32】



【0098】

(上記一般式(43)~(45)において、 R^x は、水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基である。

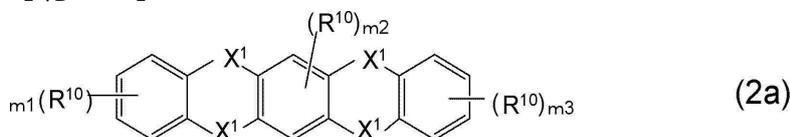
複数の R^x が存在する場合は互いに同じまたは異なる。) 20

【0099】

上記一般式(2)で表される化合物は、下記一般式(2a)~(2c)のいずれかで表されてもよい。

【0100】

【化33】



【0101】

(前記一般式(2a)において、 R^{10} は、前記一般式(2)における R^1 ~ R^8 と同義である。

m_1 および m_3 は0から4までの整数、 m_2 は0から2までの整数を表す。

複数の R^{10} は、互いに同じまたは異なる。

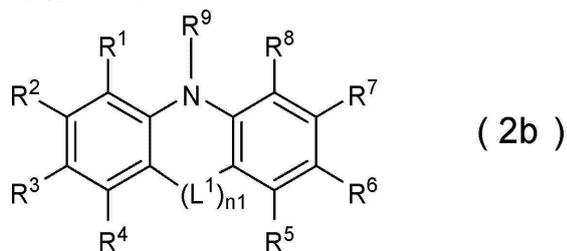
X^1 は上記式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数の X^1 は、互いに同じ、または異なる。

ただし、一般式(2a)において、 R^{10} および上記式(43)~(45)の R^x のうち一つは、Lに対して結合する単結合である。) 40

【0102】

【化34】



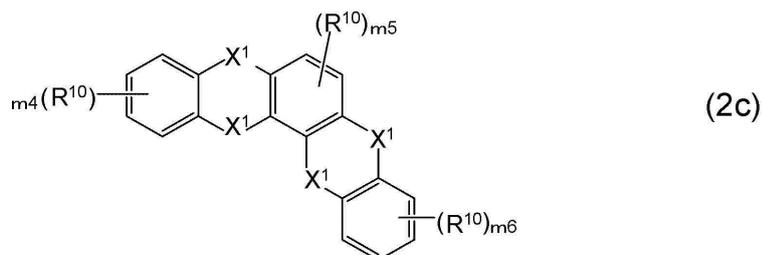
【0103】

(前記一般式(2b)において、 $R^1 \sim R^8$ 、 L^1 、および n_1 は上記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ 、 L^1 、および n_1 と同義である。前記一般式(2b)において、 R^9 は、上記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。)

10

【0104】

【化35】



20

【0105】

(前記一般式(2c)において、 R^{10} は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

m_4 および m_6 は0から4までの整数、 m_5 は0から2までの整数を表す。

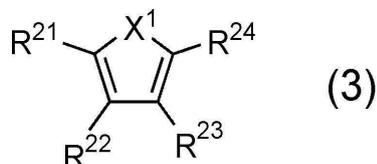
複数の R^{10} は、互いに同じまたは異なる。

X^1 は上記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数の X^1 は、互いに同じ、または異なる。)

【0106】

【化36】



30

【0107】

(前記一般式(3)において、

$R^{21} \sim R^{24}$ は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

ただし、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、および R^{23} と R^{24} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

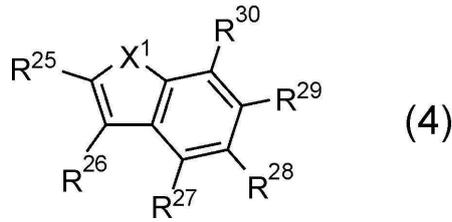
40

X^1 は上記式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

ただし、前記一般式(3)において、 $R^{21} \sim R^{24}$ および R^x のうち一つは、Lに対して結合する単結合である。)

【0108】

【化37】



【0109】

(前記一般式(4)において、

$R^{25} \sim R^{30}$ は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

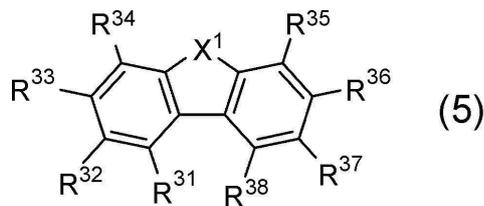
ただし、 R^{25} と R^{26} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、および R^{29} と R^{30} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1 は上記式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式(4)において、 $R^{25} \sim R^{30}$ および R^x のうちのの一つは、Lに對して結合する単結合である。)

【0110】

【化38】



【0111】

(前記一般式(5)において、

$R^{31} \sim R^{38}$ は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

ただし、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1 は上記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

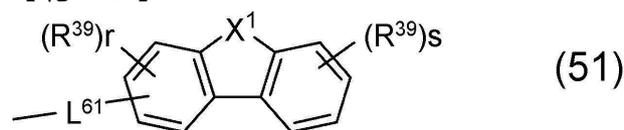
ただし、前記一般式(5)において、 $R^{31} \sim R^{38}$ および R^x のうちのの一つは、Lに對して結合する単結合である。)

【0112】

前記一般式(5)における $R^{31} \sim R^{38}$ の少なくとももいずれか1つは、下記一般式(51)で表されることが好ましい。

【0113】

【化39】



【0114】

(前記一般式(51)において、

R^{39} は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

r は0から3までの整数を表し、 s は0から4までの整数を表す。

複数の R^{39} は、互いに同一または異なる。

X^1 は上記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

L^{61} は単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

10

20

30

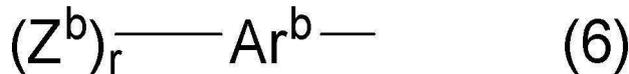
40

50

置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または
これらの基が互いに 2 ~ 5 個連結した基のいずれかから誘導される基である。
なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。))

【 0 1 1 5 】

【 化 4 0 】



【 0 1 1 6 】

(前記一般式 (6) において、

Ar^b は、単結合、または置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基である。

Z^b は、

置換もしくは無置換の炭素数 4 ~ 30 の三級アルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 30 のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 60 のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルチオ基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルチオ基である。

r は、Ar^b に直接結合する Z^b の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、
r が 2 以上の場合、複数の Z^b はそれぞれ同じまたは異なる。))

【 0 1 1 7 】

前記一般式 (2) ~ (6), (51) において、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、
および環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基としては、前記一般式 (1) および (b - 1) ~
(b - 6) で説明した基が挙げられる。

一般式 (2) ~ (5), (51) において、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基としては、前
記一般式 (1) および (b - 1) ~ (b - 6) で説明した基が挙げられる。

前記一般式 (6) における炭素数 4 ~ 30 の三級アルキル基としては、前記一般式 (1)
) および (b - 1) ~ (b - 6) で説明した基のうち、三級アルキル基が挙げられる。

前記一般式 (2) ~ (6) において、炭素数 3 ~ 60 のアルキルシリル基としては、上
記炭素数 1 ~ 30 のアルキル基で例示したアルキル基を有するトリアルキルシリル基が挙
げられ、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ - n - ブチルシリル
基、トリ - n - オクチルシリル基、トリスブチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、
ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチル - n - プロピルシリル基、ジメチル - n - ブチ
ルシリル基、ジメチル - t - ブチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ビニルジ
メチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリスプロピルシリル基等が挙げられる
。3つのアルキル基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【 0 1 1 8 】

環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルシリル基としては、ジアルキルアリアルシリル基、ア
ルキルジアリアルシリル基、トリアリアルシリル基が挙げられる。

ジアルキルアリアルシリル基は、例えば、上記炭素数 1 ~ 30 のアルキル基で例示した
アルキル基を 2 つ有し、上記環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基を 1 つ有するジアルキル
アリアルシリル基が挙げられる。ジアルキルアリアルシリル基の炭素数は、8 ~ 30 であ
ることが好ましい。2つのアルキル基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

アルキルジアリアルシリル基は、例えば、上記炭素数 1 ~ 30 のアルキル基で例示した
アルキル基を 1 つ有し、上記環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基を 2 つ有するアルキルジ
アリアルシリル基が挙げられる。アルキルジアリアルシリル基の炭素数は、13 ~ 30 で

10

20

30

40

50

あることが好ましい。2つのアリール基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

トリアリールシリル基は、例えば、上記環形成炭素数6～30のアリール基を3つ有するトリアリールシリル基が挙げられる。トリアリールシリル基の炭素数は、18～30であることが好ましい。3つのアリール基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

このようなアリールシリル基としては、例えば、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニル-t-ブチルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。

【0119】

炭素数1～30のアルコキシ基は、 $-OR_v$ と表される。この R_v の例として、上記炭素数1～30のアルキル基が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。

アルコキシ基がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルコキシ基としては、例えば、上記炭素数1～30のアルコキシ基が1以上のハロゲン基で置換されたものが挙げられる。

【0120】

環形成炭素数6～30のアリールオキシ基は、 $-OR_w$ と表される。この R_w の例として、上記環形成炭素数6～30のアリール基が挙げられる。このアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

【0121】

炭素数2～60のアルキルアミノ基は、 $-NHR_v$ 、または $-N(R_v)_2$ と表される。この R_v の例として、上記炭素数1～30のアルキル基が挙げられる。

環形成炭素数6～60のアリールアミノ基は、 $-NH_2R_w$ 、または $-NH(R_w)_2$ と表される。この R_w の例として、上記環形成炭素数6～30のアリール基が挙げられる。

【0122】

炭素数1～30のアルキルチオ基は、 $-SR_v$ と表される。この R_v の例として、上記炭素数1～30のアルキル基が挙げられる。

環形成炭素数6～30のアリールチオ基は、 $-SR_w$ と表される。この R_w の例として、上記環形成炭素数6～30のアリール基が挙げられる。

【0123】

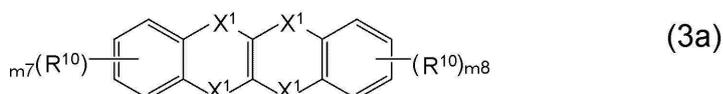
前記一般式(2)～(6)、(51)において、 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{19}$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 R^{101} 、 R^{201} 、 R^x 、 $R^{25} \sim R^{30}$ 、ならびに $R^{31} \sim R^{38}$ が置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基である場合、 Ar^b 、および R_w は、前記一般式(1)で表される化合物において、LUMO、及びHOMOの電子軌道を重ねないように局在化させる観点から、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニル基が好ましい。

【0124】

なお、前記一般式(1)におけるBは、下記一般式(3a)で表されてもよい。

【0125】

【化41】



【0126】

(前記一般式(3a)において、 R^{10} は、前記一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ と同義である。

m_7 および m_8 は0から4までの整数を表す。

複数の R^{10} は、互いに同じまたは異なる。

X^1 は上記式(41)～(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。

10

20

30

40

50

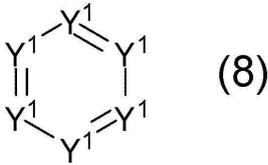
複数の Y^1 は、互いに同じ、または異なる。))

【 0 1 2 7 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、一般式 (1) における A が、下記一般式 (8) , (9) , (1 0) , (1 1) , (1 2) , (1 3) および (1 4) のいずれかで表されることが好ましい。

【 0 1 2 8 】

【 化 4 2 】



10

【 0 1 2 9 】

(前記一般式 (8) において、 Y^1 のうち 2 ~ 4 個は窒素原子であり、 1 つは、 L に結合する炭素原子であり、その他の Y^1 は、 CR^y である。

一般式 (8) が複数の R^y を有する場合、 R^y は、それぞれ独立して、

水素原子、
フッ素原子、
シアノ基、
ニトロ基、

20

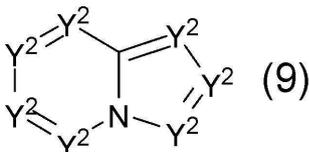
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 3 0 のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 3 0 の複素環基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキルカルボニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 3 0 のアリールカルボニル基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキルスルフィニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 3 0 のアリールスルフィニル基、
置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 6 0 のアルキルホスフィニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 6 0 のアリールホスフィニル基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキルスルホニル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 3 0 のアリールスルホニル基、
置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 6 0 のアルキルシリル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 8 ~ 6 0 のアリールシリル基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルコキシ基、または、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 3 0 のアリールオキシ基である。

30

隣接する 2 つの Y^1 が CR^y であるとき、隣接する 2 つの Y^1 が飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。))

【 0 1 3 0 】

【 化 4 3 】



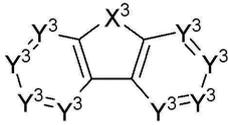
40

【 0 1 3 1 】

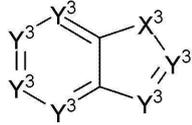
(前記一般式 (9) において、 Y^2 は前記一般式 (8) におけるその他の Y^1 と同義である。))

【 0 1 3 2 】

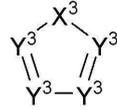
【化44】



(10)



(11)



(12)

【0133】

(前記一般式(10), (11), (12)において、

Y³は前記一般式(8)におけるその他のY¹と同義である。X³は下記一般式(41)~(45)から選ばれる連結基のいずれかを表す。)

【0134】

【化45】



(41)



(42)



(43)



(44)



(45)

【0135】

(前記一般式(43)~(45)において、

R^xは、それぞれ独立に、

水素原子、

置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、

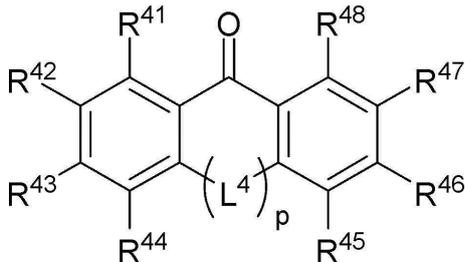
置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基または

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基である。

複数のR^xが存在する場合は互いに同じまたは異なる。)

【0136】

【化46】



(13)

【0137】

(前記一般式(13)において、

R⁴¹~R⁴⁸のうち一つはLに対して結合する単結合であり、その他のR⁴¹~R⁴⁸は、前記一般式(8)におけるR^yと同義である。L⁴は下記一般式(131)~(136)から選ばれる連結基のいずれかを表す。pは1~3の整数を表し、pが2または3の場合、複数のL⁴は互いに同じまたは異なる。)

【0138】

【化47】



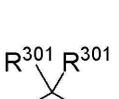
(131)



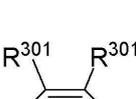
(132)



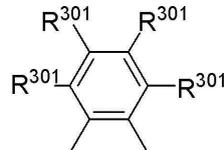
(133)



(134)



(135)



(136)

【0139】

(前記一般式(133)~(136)において、

R³⁰¹は、それぞれ独立に、

10

20

30

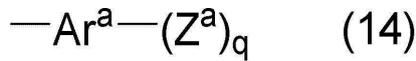
40

50

水素原子、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、または
置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。
複数の R^{301} が存在する場合は互いに同じまたは異なる。)

【 0 1 4 0 】

【 化 4 8 】



【 0 1 4 1 】

10

(前記一般式(14)において、

 Ar^a は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、または、
置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である。

 Z^a は、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールカルボニル基、

20

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 60 のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルスルホニル基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールスルホニル基である。

 q は、 Ar^a に直接結合する Z^a の置換数を表す 1 ~ 5 の整数であり、 q が 2 以上の場合、複数の Z^a は、互いに同一または異なる。)

【 0 1 4 2 】

一般式(8) ~ (14)において、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成原子数
5 ~ 30 の複素環基、および炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 60 のアルキルシ
リル基、環形成炭素数 8 ~ 30 のアリールシリル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、お
よび環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基としては、上述した一般式(1)ならびに
(b-1) ~ (b-2) および一般式(2) ~ (6)において説明した基が挙げられる。

30

【 0 1 4 3 】

炭素数 1 ~ 30 のアルキルカルボニル基は、 $-\text{COOR}_v$ と表される。環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールカルボニル基は、 $-\text{COOR}_w$ と表される。炭素数 1 ~ 30 のアルキルスルフィニル基は、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}_v$ と表される。環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールスルフィニル基は、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}_w$ と表される。炭素数 2 ~ 40 のアルキルホスフィニル基は、 $-\text{P}(=\text{O})\text{HR}_v$ 、または $-\text{P}(=\text{O})$
(R_v)₂ と表される。

40

環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールホスフィニル基は、 $-\text{P}(=\text{O})\text{HR}_w$ 、または $-\text{P}$
($=\text{O}$)(R_w)₂ と表される。炭素数 1 ~ 30 のアルキルスルホニル基は、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}_v$ と表される。環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールスルホニル基は、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}_w$ と表される。

これらの基において、 R_v の例としては、上記炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が挙げられ
る。 R_w の例としては、上記環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基が挙げられる。環形成炭
素数 6 ~ 30 のアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、トリ
フェニレニル基が好ましい。

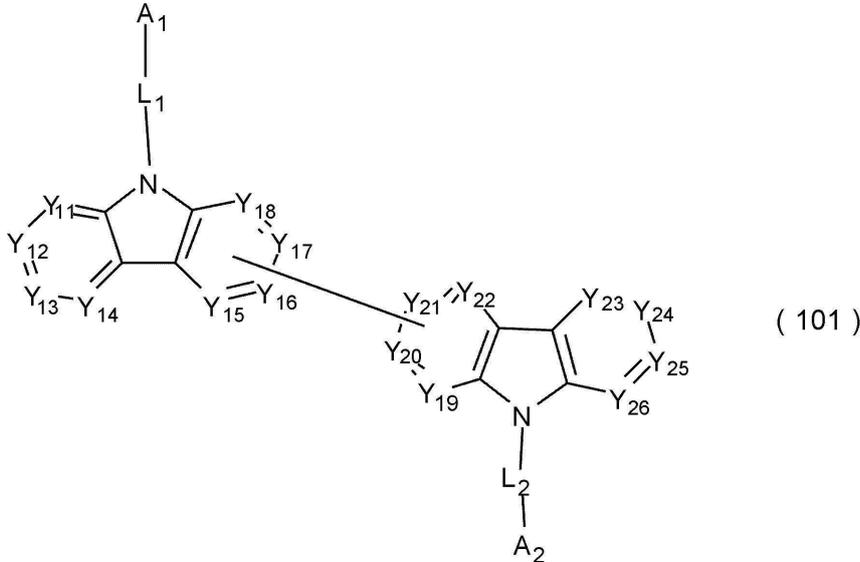
【 0 1 4 4 】

50

前記一般式(1)で表される第1の材料としては、分子内でドナー要素とアクセプター要素とを結合した化合物となる観点から下記一般式(101)で表されるビスカルバゾール誘導体が好ましい。

【0145】

【化49】



10

20

【0146】

上記一般式(101)において、 A_1 及び A_2 は、互いに独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

シアノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数7~30のアラルキル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数3~60のアルキルシリル基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数8~30のアリールシリル基を表す。

但し、 A_1 及び A_2 の少なくとも1つは、シアノ基であることが好ましい。

30

【0147】

上記一般式(101)において、 $Y_{11} \sim Y_{14}$ および $Y_{23} \sim Y_{26}$ は、互いに独立して、C(R)または窒素原子を表し、 $Y_{15} \sim Y_{18}$ は、互いに独立して、C(R)、窒素原子または $Y_{19} \sim Y_{22}$ のいずれかと結合する炭素原子を表し、 $Y_{19} \sim Y_{22}$ は、互いに独立して、C(R)、窒素原子または $Y_{15} \sim Y_{18}$ のいずれかと結合する炭素原子を表し、Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Rにおける置換基は、上述の A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義である。

40

【0148】

上記一般式(101)において、 L_1 及び L_2 は、互いに独立して、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30の2価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の2価の複素環基、または当該2価の芳香族炭化水素基および当該2価の複素環基が連結した基を表す。

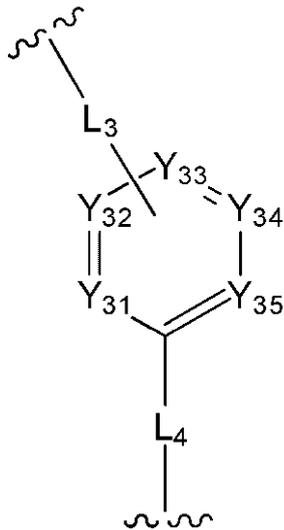
【0149】

また、前記 L_1 及び前記 L_2 の少なくとも一方が、下記一般式(a)で表されることが好ましい。

【0150】

50

【化50】



(a)

10

【0151】

上記一般式(a)において、 $Y_{31} \sim Y_{35}$ は、互いに独立して、 $C(R_a)$ 、窒素原子または L_3 と結合する炭素原子を表し、

R_a は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_a における置換基は、上述の A_1 および A_2 が置換基を有する場合の置換基と同義である。

20

上記一般式(a)において、 L_3 及び L_4 は、互いに独立して単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の2価の複素環基、または

当該2価の芳香族炭化水素基および当該2価の複素環基が連結した基を表す。

【0152】

前記一般式(101)において、環形成炭素数6～30のアリール基、環形成原子数5～30の複素環基、および炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、および環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、炭素数3～60のアルキルシリル基、および環形成炭素数8～30のアリールシリル基としては、上述した一般式(1)ならびに(b-1)～(b-2)および一般式(2)～(6)において説明した基が挙げられる。

30

前記一般式(101)において、炭素数7～30のアラルキル基としては、後述する一般式(20)における炭素数7～30のアラルキル基において説明する基が挙げられる。

【0153】

前記一般式(a)において、2価の芳香族炭化水素基としては、前記一般式(1)および(b-1)～(b-6)におけるアリール基から誘導される2価の基が挙げられる。また、前記一般式(a)において、環形成原子数5～30の2価の複素環基としては、前記一般式(1)および(b-1)～(b-6)における複素環基から誘導される2価の基が挙げられる。

40

【0154】

前記一般式(1)で表される化合物としては、特に、Aが前記一般式(14)で表され、Bが前記一般式(2)で表され、Lが置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基であるものが好ましい。さらに、Lは、フェニレン基であることが好ましい。

【0155】

本発明において、「環形成炭素」とは飽和環、不飽和環、又は芳香環を構成する炭素原子を意味する。「環形成原子」とはヘテロ環(飽和環、不飽和環、および芳香環を含む)を構成する炭素原子およびヘテロ原子を意味する。

【0156】

50

また、「置換もしくは無置換の」という場合における置換基としては、上述のようなア
 リール基、複素環基、アルキル基（直鎖または分岐鎖のアルキル基、シクロアルキル基、
 ハロゲン化アルキル基）、アルケニル基、アルキニル基、アルキルシリル基、アリアルシ
 リル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アラルキル基、アリアルオキシ基、ハ
 ロゲン原子、シアノ基に加え、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基等が挙げられる
 。ここで挙げた置換基の中では、アリアル基、複素環基、アルキル基、ハロゲン原子、ア
 ルキルシリル基、アリアルシリル基、シアノ基が好ましく、さらには、各置換基の説明に
 おいて好ましいとした具体的な置換基が好ましい。「置換もしくは無置換の」という場合
 における「無置換」とは、前記置換基で置換されておらず、水素原子が結合していること
 を意味する。以下に説明する化合物またはその部分構造において、「置換もしくは無置換
 の」という場合置換基についても、上記と同様である。また、本発明において、水素
 原子とは、中性子数の異なる同位体、すなわち、軽水素（Protium）、重水素（D
 euterium）、三重水素（Tritium）を包含する。

10

【0157】

・ドーパント材料

本発明では、上記のとおり、発光層のドーパント材料に蛍光発光性のドーパント材料を
 用いる。

蛍光発光性のドーパント材料としては、公知の蛍光発光性材料を用いることができる。
 具体的には、例えば、ビスアリアルアミノナフタレン誘導体、アリアル置換ナフタレン誘
 導体、ビスアリアルアミノアントラセン誘導体、アリアル基置換アントラセン誘導体、
 ビスアリアルアミノピレン誘導体、アリアル基置換ピレン誘導体、ビスアリアルアミノク
 リセン誘導体、アリアル置換クリセン誘導体、ビスアリアルアミノフルオランテン誘導体、
 アリアル置換フルオランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ピロメテンホウ素錯体化
 合物、ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体、ジケトピロロピロール誘
 導体、ペリレン誘導体が挙げられる。

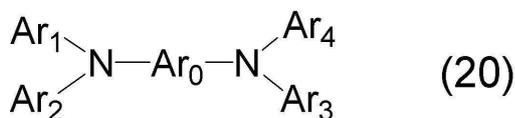
20

【0158】

上記ドーパント材料のうち、特に、下記一般式（20）で表されるドーパント材料が好
 ましい。

【0159】

【化51】



30

【0160】

（前記一般式（20）において、

Ar₀は、置換もしくは無置換の環形成炭素数10～50の2価の縮合芳香族炭化水素
 基であり、

Ar₁～Ar₄は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリアル基、

置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数6～30のアルキル基、または、

置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基である。）

40

【0161】

上記一般式（20）における環形成炭素数10～50の2価の縮合芳香族炭化水素基と
 しては、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、クリセニレン基、ピ
 レニレン基、ベンゾアントラセニレン基、フルオランテニレン基、ベンゾフルオランテ
 ニレン基、ペリレニレン基、コロネリレン基、ピセニレン基、ジフェニルアントラセニ
 レン基、フルオレニレン基、トリフェニリレン基、ルビセニレン基、フェニルアントラセ
 ニレン基、ビスアントラセニレン基、ジアントラセニルベンジニレン基、ジベンゾアントラセ

50

ニレン基等が挙げられ、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、クリセニレン基、ピレニレン基、ベンゾアントラセニレン基が好ましい。

【0162】

上記一般式(20)における炭素数6~30のアリール基、環形成原子数5~30の複素環基、炭素数6~30のアルキル基としては、上述した一般式(1)および(b-1)~(b-6)で説明した基が挙げられる。

【0163】

上記一般式(20)における炭素数7~30のアラルキル基は、-R_v-R_wと表される。このR_vの例として、上記炭素数1~30のアルキル基に対応するアルキレン基が挙げられる。このR_wの例として、上記環形成炭素数6~30のアリール基の例が挙げられる。このアラルキル基は、炭素数7~30アラルキル基(アリール部分は炭素数6~30、好ましくは6~20、より好ましくは6~12)、アルキル部分は炭素数1~30(好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6)であることが好ましい。このアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、2-フェニルプロパン-2-イル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-t-ブチル基、-ナフチルメチル基、1--ナフチルエチル基、2--ナフチルエチル基、1--ナフチルイソプロピル基、2--ナフチルイソプロピル基、-ナフチルメチル基、1--ナフチルエチル基、2--ナフチルエチル基、1--ナフチルイソプロピル基、2--ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-プロモベンジル基、m-プロモベンジル基、o-プロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基が挙げられる。

【0164】

上記一般式(20)のAr₁~Ar₄の少なくとも1つは、下記一般式(21)で表されることが好ましい。

【0165】

【化52】



【0166】

(前記一般式(21)において、

nは0~3、mは0~5、lは0~7の整数であり、

Xは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、

Arは、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリーレン基、

Rは、

ハロゲン原子、

シアノ基、

ニトロ基、

ヒドロキシル基、

シリル基、

カルボキシル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルアミノ基、置換もしくは
 無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルチオ基、または、
 置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシカルボニル基である。

また、n、m、l が 2 以上の場合、複数の Ar 及び R は、それぞれ同一または異なる。
 R が複数の場合、互いに結合して、飽和もしくは不飽和の、置換されていてもよい 5 員
 環または 6 員環の環状構造を形成してもよい。

【0167】

10

前記一般式 (21) において、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、炭素数 1 ~ 30 の
 アルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基、環形成炭素数 6 ~ 60 のアリアルアミ
 ノ基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基、およ
 び環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルチオ基としては、上述した一般式 (2) ~ (6) , (51)
) において説明した基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 30 のアルコキシカルボニル基は -COOR_v と表され、この R_v の例とし
 て、上記炭素数 1 ~ 30 のアルキル基と同様のものが挙げられる。

【0168】

発光層の膜厚は、好ましくは 5 nm 以上 50 nm 以下、より好ましくは 7 nm 以上 50
 nm 以下、最も好ましくは 10 nm 以上 50 nm 以下である。5 nm 未満では発光層形成
 が困難となり、色度の調整が困難となるおそれがあり、50 nm を超えると駆動電圧が上
 昇するおそれがある。

20

【0169】

発光層において、ホスト材料と蛍光発光性ドーパント材料との比率は、質量比で 99 :
 1 以上 50 : 50 以下であることが好ましい。

【0170】

さらに、前述したホスト材料、及びドーパント材料は以下の特定の条件を満たす化合物
 であることが好ましい。この特定の条件について、次に説明する。

【0171】

ホスト材料の一重項エネルギー E_{gS(H)} とドーパント材料の一重項エネルギー E_{gS(D)}
 とが、下記数式 (1) の関係を満たし、ホスト材料は、一重項エネルギー E_{gS(H)}
 と、77 [K] におけるエネルギーギャップ E_{g_{77K}(H)} との差 ΔST(H) が、
 下記数式 (2) の関係を満たすことが好ましい。

30

【0172】

なお、E_{g_{77K}} は、測定値であって、発光材料の試料を低温 (77 [K]) で燐光ス
 ペクトル (縦軸：燐光発光強度、横軸：波長とする。) を測定し、この燐光スペクトルの
 短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて
 、所定の換算式から算出されるエネルギー量をエネルギーギャップのことである。

【0173】

【数 1】

40

$$E_{gS(H)} > E_{gS(D)} \quad \dots (1)$$

【0174】

【数 2】

$$\Delta ST(H) = E_{gS(H)} - E_{g_{77K}(H)} < 0.3 \text{ [eV]} \quad \dots (2)$$

【0175】

さらに、ホスト材料の 77 [K] におけるエネルギーギャップ E_{g_{77K}(H)} と、ドー
 パント材料の 77 [K] におけるエネルギーギャップ E_{g_{77K}(T)} との差 ΔT が、下記
 数式 (3) の関係を満たすことが好ましい。

50

【 0 1 7 6 】

【 数 3 】

$$\Delta T = E_{g_{77K}}(H) - E_{g_{77K}}(D) \geq 0.6 \text{ [eV]} \quad \dots (3)$$

【 0 1 7 7 】

・ S T

ホスト材料として、一重項エネルギー E_{gS} と三重項エネルギー E_{gT} とのエネルギー差 ($S T$) が小さい化合物を用いると、高電流密度領域で有機 E L 素子が高効率で発光する。上記 $S T(H)$ は、ホスト材料の $S T$ について示すものである。

一重項エネルギー E_{gS} と三重項エネルギー E_{gT} の差に値する $S T$ を小さくするには、量子化学的には、一重項エネルギー E_{gS} と三重項エネルギー E_{gT} における交換相互作用が小さいことで実現する。 $S T$ と交換相互作用の関係性における物理的な詳細に関しては、例えば、

文献 1 : 安達千波矢ら、有機 E L 討論会 第 10 回例会予稿集、S 2 - 5 , p 11 ~ 12

文献 2 : 徳丸克己、有機光化学反応論、東京化学同人出版、(1973) に記載されている。このような材料は、量子計算により分子設計を行い合成することが可能であり、具体的には、LUMO、及びHOMOの電子軌道を重ねないように局在させた化合物である。

本実施形態のホスト材料に用いる $S T$ の小さな化合物の例としては、分子内でドナー要素とアクセプター要素とを結合した化合物であり、さらに電気化学的な安定性 (酸化還元安定性) を考慮し、 $S T$ が 0 eV 以上 0.3 eV 未満の化合物が挙げられる。

また、より好ましい化合物は、分子の励起状態で形成される双極子 (ダイポール) が互いに相互作用し、交換相互作用エネルギーが小さくなるような会合体を形成する化合物である。本発明者らの検討によれば、このような化合物は、双極子 (ダイポール) の方向がおおよそ揃い、分子の相互作用により、さらに $S T$ が小さくなり得る。このような場合、 $S T$ は、0 eV 以上 0.2 eV 以下と極めて小さくなり得る。

【 0 1 7 8 】

・ 会合体

上述のように、一重項エネルギー E_{gS} と三重項エネルギー E_{gT} とのエネルギー差 ($S T$) を小さくするには、会合体を形成することによっても可能である。ここでの会合体とは、単純な 1 分子だけの電子状態を反映したものではなく、数分子が物理的に接近したものである。複数の分子が接近した結果、複数の分子間における電子状態が混ざり、電子状態が変化することによりエネルギー準位が変化し、主に一重項エネルギーの値が減少することで、 $S T$ の値が小さくなると考えられる。このような会合体形成による $S T$ の値の減少は、2 分子が接近した事により電子状態が変化する Davydov splitting model によっても説明することができる (図 2 参照)。この Davydov splitting model で示されるように、2 分子が物理的に接近する事で、1 分子と異なる電子状態の変化が考えられる。励起一重項状態が $S 1 \ m^+$ 、及び $S 1 \ m^-$ の 2 つの状態が存在し、励起三重項状態が $T 1 \ m^+$ 、及び $T 1 \ m^-$ の 2 つの状態が存在する。この結果、エネルギー準位が低い $S 1 \ m^-$ 、及び $T 1 \ m^-$ が存在する事により、 $S 1 \ m^-$ と $T 1 \ m^-$ との差である $S T$ の大きさは、1 分子での電子状態と比べて、小さくなる。

上記 Davydov splitting model については、例えば、

文献 3 : J. Kang, et al, International Journal of Polymer Science, Volume 2010, Article ID 264781,

文献 4 : M. Kasha, et al, Pure and Applied Chemistry, Vol.11, pp371, 1965

文献 5 : S. Das, et al, J. Phys. Chem. B., vol.103, pp209, 1999 に記載されている。

また、本発明者らは薄膜中に会合体を形成しやすい化合物を用いることによって、励起

一重項状態と励起三重項状態の副準位を利用し、結果的に薄膜中の分子や会合体による逆項間交差が促進される可能性を見出した。

例えば、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が大きい化合物は、当該化合物の薄膜内において会合体を形成し易いと考えられる。また、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅の大きさと会合体の形成し易さとの関連性は、次のように推測できる。

会合体を形成せずに主として1分子状態で存在する性質の化合物については、励起一重項状態における振動準位の存在が少なく、その結果、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が狭く観測される。例えば、CBP(4,4'-bis[9-dicarbazolyl]-2,2'-biphenyl)は、主として1分子状態で存在する性質を有し、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅の大きさは、50nm程度と比較的狭い。

10

一方、会合体を形成し易い化合物については、複数の分子が電子的に影響しあう事により、励起一重項状態に多くの振動準位が存在する。この結果、各振動準位から基底状態に緩和する状態が多くなるので、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が大きくなる。

このような会合体を形成しやすい化合物は、励起三重項状態においても多くの振動準位が存在すると予想される。その結果、励起一重項状態と励起三重項状態との間に副準位が多く存在することになるため、この副準位を介在して熱的なSTが小さくなり、逆項間交差が促進されると考えられる。

【0179】

なお、本実施形態における会合体とは、単分子同士が任意の会合体を形成することを意味している。すなわち、特定の会合状態を示すものではない。有機分子の会合状態は、薄膜中では確率的に様々な状態を許容するものであり、無機分子とは大きくこの点を異にする。

20

【0180】

・TADF機構

前述したとおり、有機材料のST(H)が小さいと、外部から与えられる熱エネルギーによって、ホスト材料の三重項準位からホスト材料の一重項準位への逆項間交差が起こり易くなる。ここで、有機EL素子内部の電気励起された励起子の励起三重項状態が、逆項間交差によって、励起一重項状態へスピン交換がされるエネルギー状態変換機構をTADF機構と呼ぶ。

本実施形態では、ホスト材料にST(H)が小さい化合物を用いるため、外部から与えられる熱エネルギーによって、ホスト材料の三重項準位からホスト材料の一重項準位への逆項間交差が起こり易くする。

30

図3は、発光層におけるホスト材料、及びドープメント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。図3において、S₀は、基底状態を表し、S_{1H}は、ホスト材料の最低励起一重項状態を表し、T_{1H}は、ホスト材料の最低励起三重項状態を表し、S_{1D}は、ドープメント材料の最低励起一重項状態を表し、T_{1D}は、ドープメント材料の最低励起三重項状態を表す。図3に示すように、S_{1H}とT_{1H}との差がST(H)に相当し、S_{1H}とS₀との差がE_{gS(H)}に相当し、S_{1D}とS₀との差がE_{gS(D)}に相当し、T_{1H}とT_{1D}との差がTに相当する。図3中の破線矢印は、各励起状態間のエネルギー移動を表す。

40

上記のとおり、本実施形態のホスト材料に用いる化合物として選択されるのは、ST(H)の小さい化合物である。何故なら、ST(H)の小さな材料では、最低励起三重項状態T_{1H}に生じた三重項励起子が熱エネルギーにより、ホスト材料の最低励起一重項状態S_{1H}に逆項間交差する現象が起こり易くなると考えられるからである。ST(H)が小さいため、例えば、室温程度でも逆項間交差が起こり易くなる。このような逆項間交差が起こり易くなれば、ホスト材料から蛍光発光性のドープメント材料の最低励起一重項状態T_{1D}へとフェルスター移動によりエネルギー移動する割合も増え、結果として蛍光型の有機EL素子の発光効率が向上する。

つまり、ホスト材料にST(H)が小さい化合物を用いることで、TADF機構に由来する発光が増え、結果として遅延蛍光比率が大きくなる。遅延蛍光比率が大きくなれば、

50

高い内部量子効率を得ることができる。なお、このTADF機構による遅延蛍光を利用することにより、理論的に内部量子効率を100%まで高めることができると考えられる。

【0181】

一方、図4は、特許文献1に記載のTADF機構における発光層のホスト材料、及びドープメント材料のエネルギー準位の関係を示すものである。図4において、 S_0 、 S_{1H} 、 T_{1H} 、 S_{1D} 、 T_{1D} は、図3と同義であり、破線の矢印は、各励起状態間のエネルギー移動を表す。図4に示すように、非特許文献1に記載のTADF機構では、ドープメント材料としてST(D)の小さな材料を用いる。これにより、ホスト材料の最低励起三重項状態 T_{1H} からのデクスター移動によりドープメント材料の最低励起三重項状態 T_{1D} にエネルギー移動する。さらにドープメント材料の最低励起三重項状態 T_{1D} は熱エネルギーにより、最低励起一重項状態 S_{1D} に逆項間交差することが可能であり、この結果、ドープメント材料の最低励起一重項状態 T_{1D} からの蛍光発光を観測することができる。このTADF機構による遅延蛍光を利用することによっても、理論的に内部効率を100%まで高めることができると考えられている。

10

【0182】

ここで本発明者らは、非特許文献1に記載されるようなST(H)が小さい蛍光発光性化合物をホスト材料として、ホスト-ドープメントシステムに採用する。その理由は、以下に詳述する通りである。

【0183】

第一に、ドープメント材料上でのTADF機構によるエネルギー状態の変換を考えた場合、ドープメント材料は蛍光発光をするため、比較的高い一重項エネルギーを有するとともに、同程度の三重項エネルギーを有することになる。該三重項エネルギーを発光層内に有効に閉じ込めるためには、より大きい三重項エネルギーを有するホスト材料を選択する必要がある。ここで、該ホスト材料に一般的にSTの大きい通常の有機材料を用いることになれば、該ホスト材料の一重項エネルギー、すなわちHOMO準位とLUMO準位のエネルギー差は非常に大きいものとなる。この結果、該ホスト材料と、発光層に隣接するキャリア輸送層とのエネルギー差が大きくなるため、発光層へのキャリア注入が難しくなると考えられる。従って、本発明者らは、TADF機構によるエネルギー状態の変換は、ホスト材料上で行われるほうが好ましく、これによって発光層へのキャリア注入は有利になり、有機EL素子全体としてキャリアバランスが取りやすくなると考える。

20

30

【0184】

第二に、ST(H)が小さい蛍光発光性化合物をホスト材料に用いることにより、高電流密度領域におけるTriplet-Triplet-Annihilationに起因する発光効率の低下を抑制できると考える。ここでTriplet-Triplet-Annihilation(以下、TTAと呼ぶ)とは、分子上で生成した励起子寿命の長い三重項励起子が高密度で隣接することにより、励起子同士の衝突が起こって励起子が熱失活してしまう物理現象である。

本発明者らは、ホスト材料からドープメント材料へ三重項エネルギーが遷移しにくいホスト-ドープメントシステムにおいては、高電流密度領域における発光効率の低下をある程度抑制できると考える。本実施形態では、STが小さい化合物を発光層のホスト材料に用いており、ホスト材料の三重項励起準位はTADF機構によって一重項励起準位へ逆項間交差後、ドープメント材料の一重項励起準位にエネルギー移動する。従って、生成された三重項励起子は、発光層中において存在比が大きいホスト材料上で三重項励起状態が保たれることになる。一方、STが小さい化合物を発光層のドープメント材料に用いる場合、生成された三重項励起子は、発光層中において存在比が極めて小さいドープメント材料上で三重項励起状態が保たれることになる。即ち、高電流領域の有機EL素子の駆動においては、三重項励起状態がドープメント材料上に集中しないようなシステムを設計することが好ましいと考え、本発明ではST(H)が小さい化合物をホスト材料として採用する。

40

【0185】

第三に、三重項準位から一重項準位への逆項間交差を起こす材料をホスト材料に採用す

50

ることで、ドーパント材料に発光量子収率の高い材料を簡便に選択することができる。この結果、ドーパント材料にエネルギー移動した一重項励起子は速やかに発光緩和するので、高電流密度領域におけるエネルギークエンチの抑制が可能である。一般に、蛍光素子におけるホスト-ドーパントシステムでは、ホスト材料は、キャリア輸送機能と励起子生成機能とを有し、ドーパント材料は、発光機能を有する。これは、発光層におけるキャリア輸送機能と発光機能とを機能分離するものであって、発光量子収率の高いドーパント材料を発光層に少量ドーピングすることによって、効果的な有機EL発光を促すものである。本発明の発光層では、一般的な発光層の機能に加え、TADF機構による逆項間交差を引き起こす機能が求められる。本発明者らは、TADF機構による逆項間交差を引き起こす機能をホスト材料に求めることによって、有機EL素子の発光効率に大きく寄与する、高い発光量子収率を有するドーパント材料の選択性を増やした。これにより、従来から高効率として知られる蛍光発光性のドーパント材料を選択することができる。

10

【0186】

・ E_{gT} と $E_{g_{\gamma\gamma k}}$ との関係

ここで、本実施形態では ST が所定値以下である化合物を用いており、上記した三重項エネルギー E_{gT} は、通常定義される三重項エネルギーとは異なる点がある。この点について、以下に説明する。

一般に、三重項エネルギーは、測定対象となる化合物を溶媒に溶解させた試料を低温 ($77 [K]$) で燐光スペクトル (縦軸: 燐光発光強度、横軸: 波長とする。) を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

20

ここで、本発明のホスト材料に用いる化合物は、上記のとおり ST が小さい。 ST が小さいと、低温 ($77 [K]$) 状態でも、項間交差、及び逆項間交差が起こりやすく、励起一重項状態と励起三重項状態とが混在する。その結果、上記と同様にして測定されるスペクトルは、励起一重項状態、及び励起三重項状態の両者からの発光を含んだものとなり、いずれの状態から発光したものかについて峻別することは困難であるが、基本的には三重項エネルギーの値が支配的と考えられる。

そのため、本発明では、上記した三重項エネルギー E_{gT} を、通常の三重項エネルギー E_{gT} とその厳密な意味において異なることを区別するため、以下に示す2通りの測定方法によって測定されたものを示す。

30

【0187】

[1-1] 測定方法1の E_{gT}

測定対象となる化合物を溶媒に溶解させた試料について低温 ($77 [K]$) で燐光スペクトル (縦軸: 燐光発光強度、横軸: 波長とする。) を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出されるエネルギー量をエネルギーギャップ $E_{g_{\gamma\gamma k}}$ とする。そして、 ST を、後述する測定方法1の一重項エネルギー E_{gS} と本測定方法1のエネルギーギャップ $E_{g_{\gamma\gamma k}}$ との差として定義する。それゆえ、 $ST(H)$ については、上記式 (2) のように表されることが好ましい。

【0188】

[1-2] 測定方法2の E_{gT}

測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、膜厚を 100 nm とする。この試料について、低温 ($77 [K]$) で燐光スペクトル (縦軸: 燐光発光強度、横軸: 波長とする。) を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出されるエネルギー量をエネルギーギャップ $E_{g_{\gamma\gamma k}}$ とする。そして、 ST を後述する測定方法2の一重項エネルギー E_{gS} と本測定方法2のエネルギーギャップ $E_{g_{\gamma\gamma k}}$ との差として定義する。それゆえ、 $ST(H)$ については、上記式 (2) のように表されることが好ましい。

40

【0189】

50

溶液状態における三重項エネルギーの測定には、対象分子と溶媒との間における相互作用により三重項エネルギーに誤差を含む場合がある。そのため理想的な条件としては、対象分子と溶媒との相互作用を除くため、薄膜状態における測定が望まれる。しかしながら、本発明でホスト材料に用いられる化合物の分子は、溶液状態において幅広い半値幅を有するフォトルミネッセンススペクトルを示すことから、溶液状態においても会合状態を形成していることが強く示唆され、薄膜状態と同等の条件と考えられる。また、上記した通り、通常の三重項エネルギー E_{gT} は溶液状態において測定される。したがって、本発明では、三重項エネルギー $E_{g\gamma\gamma K}$ について、薄膜条件で測定した値とともに、比較のため溶液条件で測定した値も用いることにした。

【0190】

・一重項エネルギー E_{gS}

一重項エネルギー E_{gS} については、本発明においても通常的手法と同様にして算出されるもので定義される。一重項エネルギー E_{gS} の定義としては、以下の2つを用いた。

[2-1] 測定方法3の E_{gS}

測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温(300K)でこの試料の吸収スペクトル(縦軸:吸光度、横軸:波長とする。)を測定する。この吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

[2-2] 測定方法4の E_{gS}

測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温(300K)でこの試料の発光スペクトル(縦軸:発光強度、横軸:波長とする。)を測定する。この発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

なお、会合体を形成する場合の、 E_{gS} は、上記測定方法3および測定方法4のいずれにおいても、上記Davydov

splitting modelにおける S_1 m - と基底状態 S_0 とのエネルギーギャップに対応する

。一重項エネルギー E_{gS} 、及びエネルギーギャップ $E_{g\gamma\gamma K}$ の具体的な算出については、後述する。上記したように、本発明においては、エネルギーギャップ $E_{g\gamma\gamma K}$ と一重項エネルギー E_{gS} の定義が、それぞれ2つ存在する。そして、これらの $E_{g\gamma\gamma K}$ および E_{gS} から、2通りの S_T が定義される。すなわち、測定方法1のエネルギーギャップ $E_{g\gamma\gamma K}$ と測定方法3の一重項エネルギー E_{gS} により定義される S_T と、測定方法2のエネルギーギャップ $E_{g\gamma\gamma K}$ と測定方法4の一重項エネルギー E_{gS} により定義される S_T が存在する。本発明においては、少なくともいずれかの定義における S_T が上記式(2)で表されることが好ましい。

【0191】

・遅延蛍光比率

本発明の有機EL素子によれば、遅延蛍光の比率が、TTF機構のみで遅延蛍光が起きていると仮定した場合の遅延蛍光の比率(TTF比率)の理論値上限を上回ることを見出した。つまり、本発明によれば、より高い内部量子効率の有機EL素子を実現することができる。

【0192】

遅延蛍光比率は、過渡EL法により測定することができる。過渡EL法とは、素子に印加しているパルス電圧を除去した後のEL発光の減衰挙動(過渡特性)を測定する手法である。EL発光強度は、最初の再結合で生成する一重項励起子からの発光成分と、三重項励起子を經由して生成する一重項励起子からの発光成分に分類される。最初の再結合で生成する一重項励起子の寿命はナノ秒オーダーであり非常に短いためパルス電圧除去後、速やかに減衰する。

【0193】

一方、遅延蛍光は寿命の長い三重項励起子を經由して生成する一重項励起子からの発光

のため、ゆるやかに減衰する。このように最初の再結合で生成する一重項励起子からの発光と三重項励起子を経由して生成する一重項励起子からの発光は時間的に大きな差があるため、遅延蛍光由来の発光強度を求めることができる。具体的には以下の方法により決定することができる。

【 0 1 9 4 】

過渡 E L 波形は以下のようにして測定する (図 5 参照) 。 電圧パルスジェネレータ (P G) 1 1 から出力されるパルス電圧波形を有機 E L 素子 (E L) 1 2 に印加する。印加電圧波形をオシロスコープ (O S C) 1 3 に取り込む。パルス電圧を有機 E L 素子 1 2 に印加すると、有機 E L 素子 1 2 はパルス発光を生じる。この発光を、光電子増倍管 (P M T) 1 4 を経由してオシロスコープ (O S C) 1 3 に取り込む。電圧波形とパルス発光を同期させてパーソナルコンピュータ (P C) 1 5 に取り込む。

10

【 0 1 9 5 】

過渡 E L 波形の解析により、遅延蛍光由来の発光強度比を以下のようにして定義する。なお、遅延蛍光由来の発光強度比を算出するのに、国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 4 3 5 2 号に記載される T T F 比率の算出式を用いることができる。

ただし、本発明で定義される遅延蛍光成分とは、T T F 由来の発光成分に加え、本発明が開示する熱活性化による遅延蛍光 (T A D F 機構) が含まれると考えられる。従って、本発明では、以下の数式 (4) から求められる遅延蛍光成分の比率を T T F 比率とは呼ばず、遅延蛍光比率と呼ぶことにする。

遅延蛍光比率は、数式 (4) を用いて求める。

20

【 0 1 9 6 】

【 数 4 】

$$\frac{1}{\sqrt{I}} \propto A + \gamma \cdot t \quad \dots (4)$$

【 0 1 9 7 】

数式 (4) 中、I は、遅延蛍光由来の発光強度であり、A は、定数である。そこで、測定した過渡 E L 波形データを数式 (4) でフィッティングし、定数 A を求める。このときパルス電圧を除去した時刻 $t = 0$ における発光強度 $1 / A^2$ が遅延蛍光由来の発光強度比と定義する。

30

【 0 1 9 8 】

図 6 A のグラフは、有機 E L 素子に所定のパルス電圧を印加し、その後電圧を除去した時の過渡 E L 波形の測定例であり、有機 E L 素子の発光強度の時間変化をあらわしたものである。

図 6 A のグラフにて、時刻約 3×10^{-8} 秒のところパルス電圧を除去した。なお、図 6 A のグラフは電圧を除去した時の輝度を 1 として表したものである。

電圧除去後、約 2×10^{-7} 秒までの急速な減衰の後、緩やかな減衰成分が現れる。

【 0 1 9 9 】

図 6 B のグラフは、電圧除去時点を原点にとり、電圧除去後、 1.5×10^{-5} 秒までの光強度の平方根の逆数をプロットしたグラフである。フィッティングは以下のように行う。

40

直線部分を時間原点へ延長したときの縦軸との交点 A の値は 1.55 である。すると、この過渡 E L 波形から得られる遅延蛍光由来の発光強度比は、 $1 / (1.55)^2 = 0.41$ となる。つまり、41% が遅延蛍光由来であることになる。すなわち、T T F 比率の理論限界と考えられる 37.5% を超えるものである。

過渡 E L 波形から得られる遅延蛍光由来の発光強度は、測定する温度により変化している。このような現象は、主に T A D F 機構による蛍光発光特有のものと考えられる。

直線へのフィッティングは、最小二乗法により行うことが好ましい。この場合、 10^{-5} 秒までの値を用いてフィッティングすることが好ましい。

50

【0200】

ここで、遅延蛍光による発光メカニズムを持つTTF機構について、図7を用いて説明する。図7は、TTF機構を利用した有機EL素子におけるホスト材料、及びドープ材料のエネルギー準位の関係を示したものである。図7において、 S_0 、 S_{1H} 、 T_{1H} 、 S_{1D} 、 T_{1D} は、図3と同義である。図7において、矢印は、各励起状態間のエネルギー移動を表す。

上記したように、TTF機構は、2つの三重項励起子の衝突によって、一重項励起子が生成する現象を利用するものである。図7に示すように、ホスト材料の最低励起三重項状態 T_{1H} は、ドープ材料の最低励起三重項状態 T_{1D} よりも小さいことが好ましいとされ、この結果、三重項励起子はホスト材料分子上に集中する。これらの三重項励起子の密度が高まることで三重項励起子同士が効率的に対衝突を起していき、一部は一重項励起子に変化することになる。TTF機構によって生成されたホスト材料の最低励起一重項状態 S_{1H} は速やかにドープ材料の最低励起一重項状態 S_{1D} へのフェルスター移動を起こし、ドープ材料が蛍光発光をする。

10

【0201】

なお、TTF比率の理論値上限は、次のようにして求めることができる。

S.M.Bachiloらによれば(J.Phys.Chem.A,104,7711(2000))、五重項等の高次の励起子が、すぐに三重項に戻ると仮定すると、三重項励起子(以下、 $^3A^*$ と記載する)の密度が上がってきたとき、三重項励起子同士が衝突し下記数式(5)のような反応が起きる。ここで、 1A は基底状態、 $^1A^*$ は最低励起一重項励起子を表す。

20

【0202】

【数5】



【0203】

すなわち、



となり、当初生成した75%の三重項励起子のうち、1/5、つまり20%が一重項励起子に変化することが予測されている。

従って、光として寄与する一重項励起子は、当初生成する25%分に75%×(1/5) = 15%を加えた40%ということになる。

30

このとき、全発光強度中に占めるTTF由来の発光比率(TTF比率)は、15/40、すなわち37.5%となる。よって、本発明の有機EL素子の遅延蛍光比率は、TTF比率のみの理論値上限を上回ることが分かる。

【0204】

・1μsにおける残存強度比

遅延蛍光の大きさを相対的に知る方法としては、1μsにおける残存強度を測定することが挙げられる。1μsにおける残存強度比は、過渡EL法により測定したパルス電圧を除去した時点における発光強度に対する、パルス電圧を除去したのち1μs経過後の発光強度の比と定義する。過渡EL法により測定したパルス電圧を除去した後のEL発光の減衰挙動から、相対的な遅延蛍光の量を見積もることができる。1μsにおける残存強度比は、図6Aのグラフにおける1.0μs時の発光強度を読み取ることにより取得できる。

40

なお、1μsにおける残存強度比は、36.0%より大きいことが好ましい。さらに好ましくは、38.0%以上である。

【0205】

・ドープ材料の特性

本実施形態における好ましいドープ材料の特性としては、蛍光発光性で、かつ輻射遷移の速度定数が高いものである。このような場合、ホスト材料で電気励起された一重項励起子及び、TADF機構によって生成された一重項励起子等は、ドープ材料の一重項励起子にフェルスターエネルギー移動し、ドープ材料は速やかに発光する。即ち

50

、ホスト材料上の三重項励起子がT T Aを起こす前に、上記エネルギー遷移を経て蛍光発光することが可能となり、高電流領域の効率低下が大きく改善される可能性がある。

本実施形態における輻射遷移の速度定数が大きいドーパント材料は、ドーパント材料の蛍光寿命が、5 ns以下となるものを選択することが好ましい。さらに好ましくは、2 ns以下であることである。また、ドーパント材料の蛍光量子収率は、溶液状態で80%以上であることが好ましい。蛍光量子収率は、例えば、浜松ホトニクス(株)製、絶対PL量子収率測定装置 C9920-02を用い、トルエン溶液中の濃度が 10^{-5} mol/l ~ 10^{-6} mol/lの範囲で測定することによって求めることができる。

また、輻射遷移の速度定数の大きいドーパント材料であることは、素子のELスペクトルを測定し、ドーパント材料の発光成分に対し、それ以外の発光成分が1/10以下であることを確認することからも推定される。

10

【0206】

・発光層と電子輸送層との関係

また、ホスト材料のS T(H)が小さいと、ホスト材料と、発光層に隣接する電子輸送層とのエネルギー差が小さくなり、発光層に電子が注入しやすくなる。その結果、キャリアバランスが取りやすくなり、ロールオフが小さくなる

【0207】

・発光層と正孔輸送層との関係

また、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルを $I P_{H T}$ としたとき、 $I P_{H T} = 5.7 eV$ であることが好ましい。これにより、電子と正孔とのバランスをより整えることが可能となる。イオン化ポテンシャルは、例えば、光電子分光装置(理研計器(株)製: AC-3)を用いて当該材料の薄膜状態で測定することによって求めることができる。

20

【0208】

・ホスト材料とドーパント材料の一重項エネルギーの関係

本実施形態において、ドーパント材料は、蛍光発光性のドーパント材料であり、ホスト材料に用いる化合物とドーパント材料に用いる化合物は、前記数式(1)のような一重項エネルギーの大小関係を満たす。

このような関係を満たすことで、ホスト材料の当初生成する一重項励起子と遅延蛍光由来の一重項励起子が、ドーパント材料へエネルギー移動し易くなる。その結果、ドーパント材料が効率良く蛍光発光する。

30

【0209】

・n

本発明者らは、S Tを小さくする手段の一つとして会合体を形成する化合物を用いることを見出し、nが大きい化合物は、当該化合物の膜内において会合体を形成し易いことを見出した。ここでのnとは、分光エリプソメトリー測定(測定範囲: 200 nm ~ 1000 nm)において屈折率と同時に観測される反射率が観測されない領域において、シリコン基板面に対して垂直方向の屈折率 n_z と、シリコン基板に対して平行方向の屈折率 n_x との差が最も大きい時の値を取ったものである。

nの大きさと会合体の形成し易さとの関連性は、次のように推測される。

シリコン基板面に対して垂直方向zと平行方向xの屈折率nに大きな違いが生じる場合は、薄膜状態において分子が、ある程度の規則性を有する状態で存在していることを意味していると考えられる。すなわち、本発明のホスト材料に用いる化合物は、所定の大きさのnを有する化合物であり、薄膜状態において会合体を形成し、ある程度の規則性を有して存在していると推測される。

40

一方で、このnが非常に小さい化合物、例えば、CBPやAlq₃(tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum)などは、薄膜状態において分子が全く規則性を有していないアモルファス状態で存在している。

nの大きさと会合体の形成し易さとの関連性については、例えば、

文献6: D. Yokoyama et al., Org. Electron. 10, 127-137 (2009)、

50

文献7 : D. Yokoyama et al., Appl. Phys. Lett. 93, 173302 (2008)、

文献8 : D. Yokoyama et al., Appl. Phys. Lett. 95, 243303 (2009)、

の文献に記載されている。

【0210】

n は、分光エリプソメトリーにて測定した各化合物の屈折率に基づいて算出できる。分光エリプソメトリーは、薄膜の光学定数（屈折率 n や消衰係数 k ）や膜厚を測定する方法であり、例えば、多入角高速分光エリプソメータ（J. A. Woollam社製、M-2000D）を用いることができる。図8Aおよび図8Bに分光エリプソメトリー測定の一例を示す。図8Aは、光源からの入射光の入射角度を示し、図8Bは、測定対象となるシリコン基板上の有機薄膜を断面図で示す。

10

各化合物をシリコン基板（Si(100)）上に蒸着し、厚さ100nmの有機薄膜を形成する。そして多入角高速分光エリプソメータ（J. A. Woollam社製、M-2000D）を用い、入射角45度から80度（5度おき）、波長200nmから1000nm（1.6nmおき）の範囲でエリプソパラメータ および を測定する。得られたパラメータに対し、解析ソフトWVASE32（J. A. Woollam社製）を用いて一括解析を行う事で、膜の光学異方性を調べる。膜の光学定数（屈折率 n や消衰係数 k ）の異方性が、膜内における分子配向の異方性を反映する。詳細な測定方法・解析方法は、上記文献6～8に記載されている。

20

n は、シリコン基板面に対して垂直方向 z と平行方向 x の屈折率 n の差として求めることができる。シリコン基板面に対する垂直方向 z 、及び平行方向 x については、図8Aに示す。

【0211】

・半値幅

半値幅は、発光スペクトルの最大発光強度に対して発光強度が半分になった時の発光スペクトルの幅を示す。本発明者は、ホスト材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が50nm以上であることによって、ホスト材料が会合状態を形成しやすい材料であって、薄膜中での逆項間交差の起こしやすい材料であることを見出した。したがって、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が50nm以上であるホスト材料では、TADF機構が起こりやすい。特に好ましくは、ホスト材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が65nm以上である。

30

【0212】

・ T

本発明において、ホスト材料の三重項エネルギー $E_{g\gamma\gamma\kappa}(H)$ と、ドープアント材料の三重項エネルギー $E_{g\gamma\gamma\kappa}(D)$ との差 T が、上記数式(3)の関係を満たすことが好ましい。また、 T が、0.8eV以上であることがより好ましく、1.0eV以上であることがよりさらに好ましい。

T が数式(3)の関係を満たすことで、再結合により生成したホスト材料上の三重項励起子が、ドープアント材料の三重項準位にエネルギー移動し難くなり、三重項励起子が熱失活し難くなると考えられるからである。その結果、ドープアント材料が効率良く蛍光発光する。

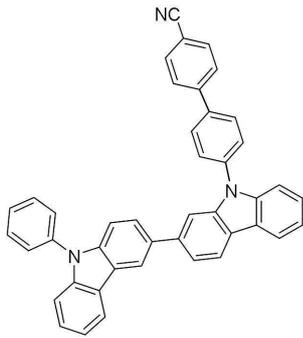
40

【0213】

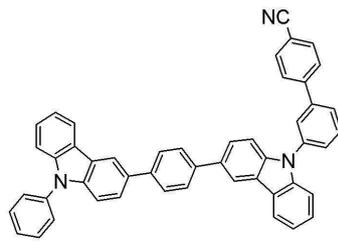
本発明のホスト材料に用いる化合物の具体例を次に示すが、これらに限定されない。

【0214】

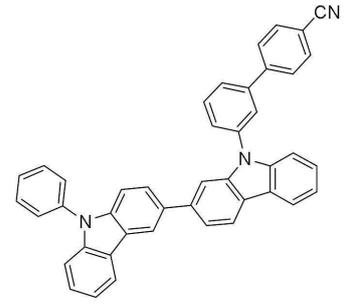
【化53】



H-1



H-2

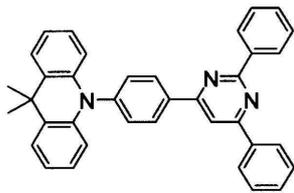


H-3

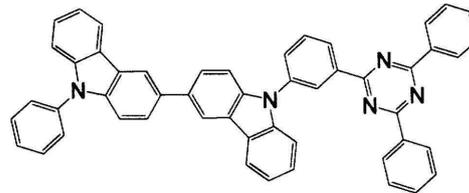
10

【0215】

【化54】

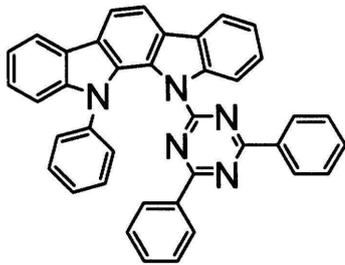


GH-1

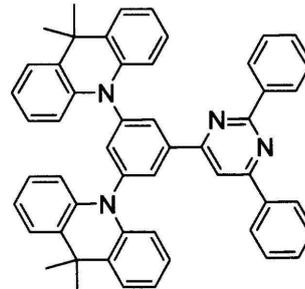


GH-2

20



GH-3

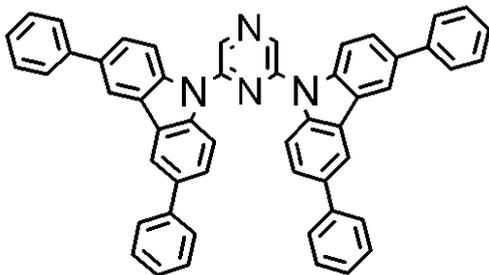


GH-4

30

【0216】

【化55】



BH-1

40

【0217】

(基板)

本実施形態の有機EL素子は、透光性の基板の上に作製する。この透光性基板は、有機EL素子を構成する陽極、有機化合物層、陰極等を支持する基板であり、400nm以上700nm以下の可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

50

透光性基板としては、ガラス板やポリマー板などが挙げられる。

ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などを原料として用いてなるものを挙げられる。

またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルホンなどを原料として用いてなるものを挙げることができる。

【0218】

(陽極および陰極)

有機EL素子の陽極は、正孔を発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。

10

陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金 (ITO)、酸化錫 (NES)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅などが挙げられる。

発光層からの発光を陽極側から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 / (/ sq。オーム・パー・スクウェア。)以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10 nm以上1 μm以下、好ましくは10 nm以上200 nm以下の範囲で選択される。

【0219】

陰極としては、発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、アルミニウム - リチウム合金、アルミニウム - スカンジウム - リチウム合金、マグネシウム - 銀合金などを使用できる。

20

陰極も、陽極と同様に、蒸着法などの方法で、例えば、電子輸送層や電子注入層上に薄膜を形成できる。また、陰極側から、発光層からの発光を取り出す態様を採用することもできる。発光層からの発光を陰極側から取り出す場合、陰極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。

陰極のシート抵抗は、数百 / 以下が好ましい。

陰極の膜厚は、材料にもよるが、通常10 nm以上1 μm以下、好ましくは50 nm以上200 nm以下の範囲で選択される。

30

【0220】

(正孔注入・輸送層)

正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが小さい化合物が用いられる。

正孔注入・輸送層を形成する材料としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、例えば、芳香族アミン化合物が好適に用いられる。

【0221】

(電子注入・輸送層)

電子注入・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きい化合物が用いられる。

40

電子注入・輸送層に用いられる化合物としては、例えば、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。含窒素環誘導体としては、含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する複素環化合物が好ましい。

【0222】

本発明の有機EL素子において、発光層以外の有機化合物層には、上述の例示した化合物以外に、従来の有機EL素子において使用される公知のものの中から任意の化合物を選択して用いることができる。

【0223】

(層形成方法)

50

本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、上記で特に言及した以外には制限されないが、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティングなどの乾式成膜法や、スピンコーティング、ディッピング、フローコーティング、インクジェットなどの湿式成膜法などの公知の方法を採用することができる。

【0224】

(膜厚)

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は、上記で特に言及した以外には制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

【0225】

(有機EL素子用材料)

本実施形態において、有機EL素子用材料は、上記一般式(1)で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことが好ましい。

【0226】

[実施形態の変形]

なお、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変更、改良などは、本発明に含まれるものである。

【0227】

発光層は、1層に限られず、複数の発光層が積層されていてもよい。有機EL素子が複数の発光層を有する場合、少なくとも1つの発光層が本発明で規定する上記宿主材料と蛍光発光性ドーパント材料とを含んでいればよく、その他の発光層が蛍光発光型の発光層であっても、燐光発光型の発光層であってもよい。

また、有機EL素子が複数の発光層を有する場合、これらの発光層が互いに隣接して設けられていてもよい。

【0228】

上記実施形態では、発光層に蛍光発光性のドーパント材料を用いた例を挙げて説明したが、本発明の別の形態として、蛍光発光性のドーパント材料に限定されず重金属錯体ではないドーパント材料を用いる場合も含まれる。

【0229】

その他、本発明の実施における具体的な構造および形状などは、本発明の目的を達成できる範囲で他の構造などとしてもよい。

【実施例】

【0230】

以下、本発明に係る実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

【0231】

使用した化合物は、以下のとおりである。

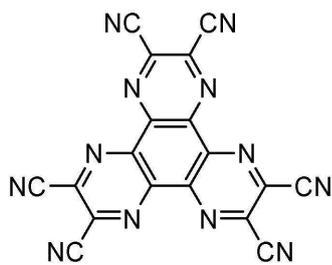
【0232】

10

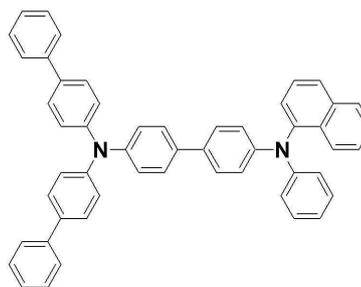
20

30

【化56】

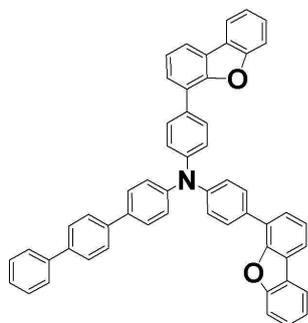


HI-1

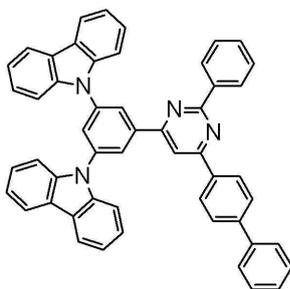


HT-1

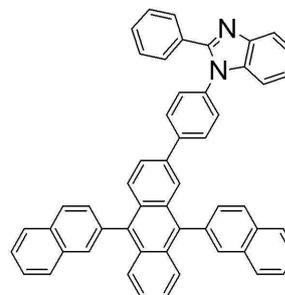
10



HT-2

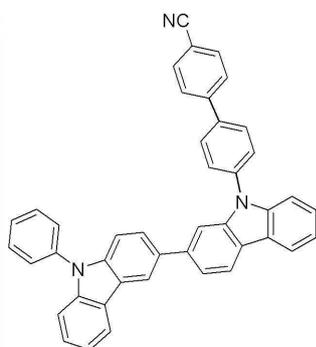


ET-1

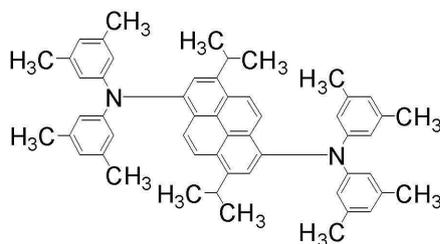


ET-2

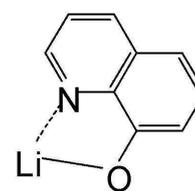
20



H-1



BD-1

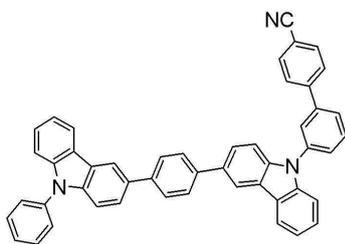


Liq

30

【0233】

【化57】

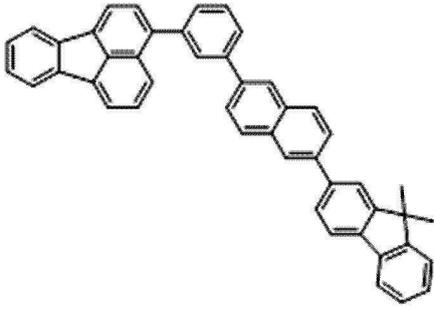


H-2

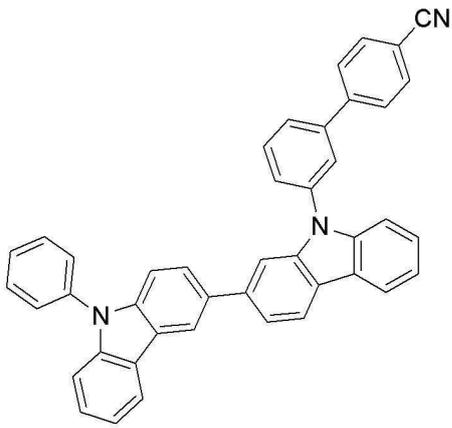
【0234】

40

【化 5 8】

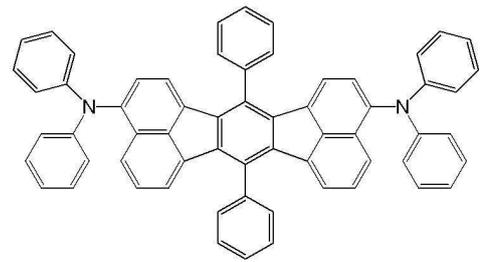


ET-3



H-3

【 0 2 3 5】

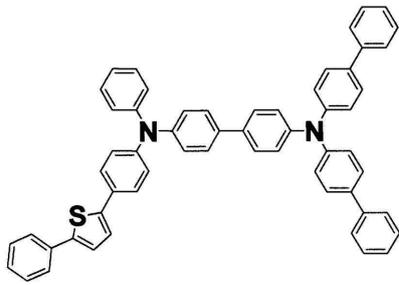


YD-1

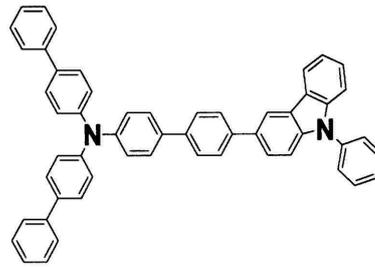
10

20

【化59】

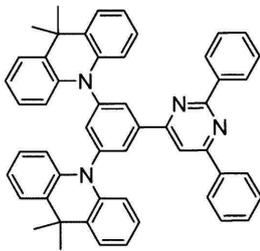


HI-2

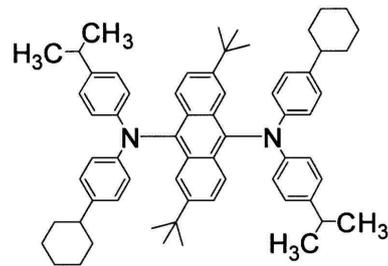


HT-2

10

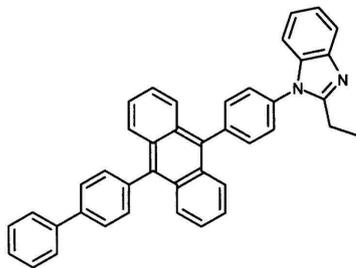


GH-4



GD-1

20

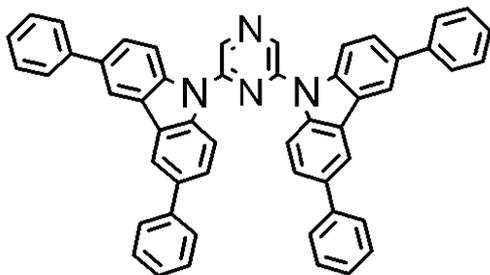


ET-4

30

【0236】

【化60】



BH-1

40

【0237】

< 化合物の合成 >

〔合成例1〕 H-1の合成

・ (1-1) 中間体1の合成

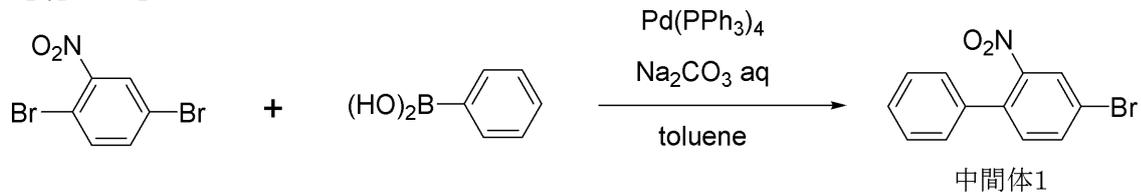
アルゴン気流下、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼン(11.2g、40mmol)、フェニルボロン酸(4.9g、40mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(1.39g、1.2mmol)、トルエン(120mL)、2M炭酸ナトリウム水溶液(60mL)を順次加えて8時間加熱還流した。

50

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 1 (6.6 g、収率 59%) を得た。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 と同定した。

【0238】

【化61】



10

【0239】

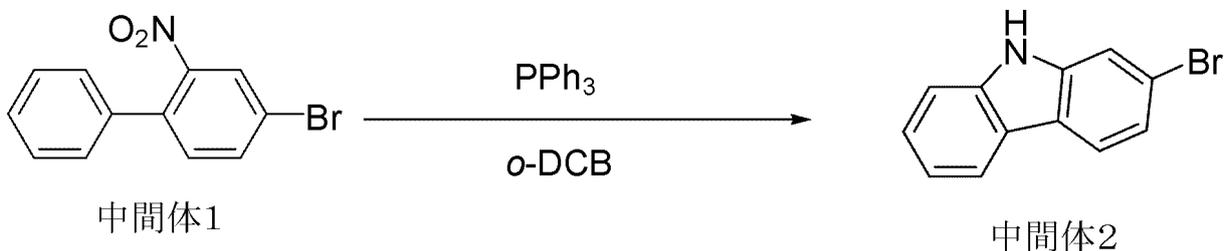
・(1-2) 中間体 2 の合成

アルゴン気流下、中間体 1 (6.6 g、23.7 mmol)、トリフェニルホスフィン (15.6 g、59.3 mmol)、*o*-ジクロロベンゼン (24 mL) を順次加えて 8 時間 180 で加熱した。

室温まで反応液を冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 2 (4 g、収率 68%) を得た。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 2 と同定した。

【0240】

【化62】



20

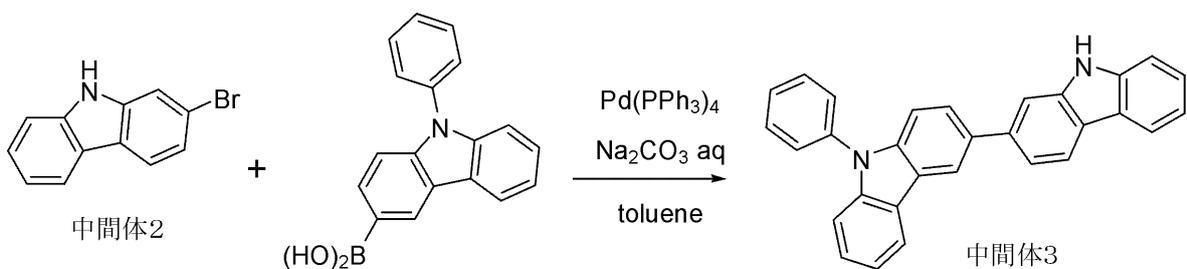
【0241】

・(1-3) 中間体 3 の合成

中間体 1 の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに中間体 2 を使い、フェニルボロン酸の代わりに 9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 3 と同定した。

【0242】

【化63】



40

【0243】

・(1-4) H-1 の合成

アルゴン気流下、中間体 3 (3.3 g、8.1 mmol)、4-プロモ-4'-シアノピフェニル (2.5 g、9.7 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0.297、0.324 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩 (0.234 g、0.805 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム (1.5 g、16.2 mmol)、無水キシレン (40 mL) を順次加えて 8 時間加熱還流した。

50

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2.6 g (収率54%)の白色固体(H-1)を得た。

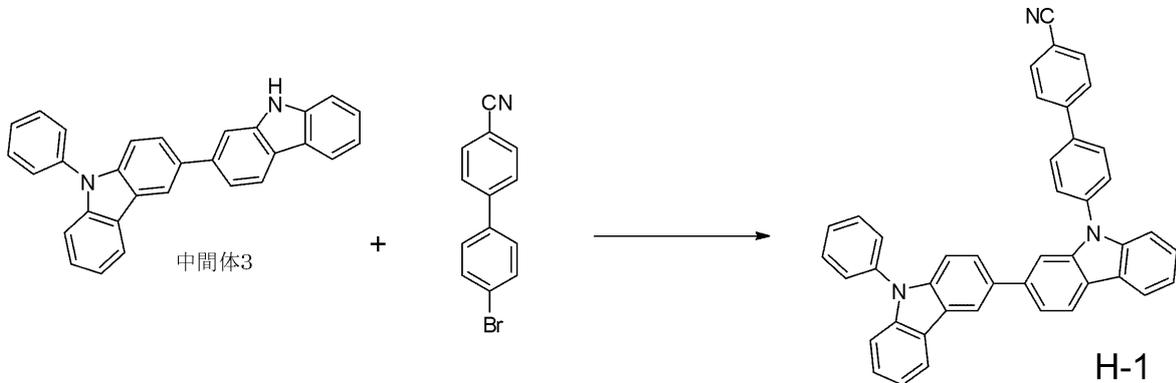
得られた化合物について、FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

FDMS, calcd for $C_{43}H_{27}N_3=585$, found $m/z=585$ (M+)

UV(PhMe); λ_{max} , 324nm、FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300$ nm); λ_{max} , 393nm

【0244】

【化64】



【0245】

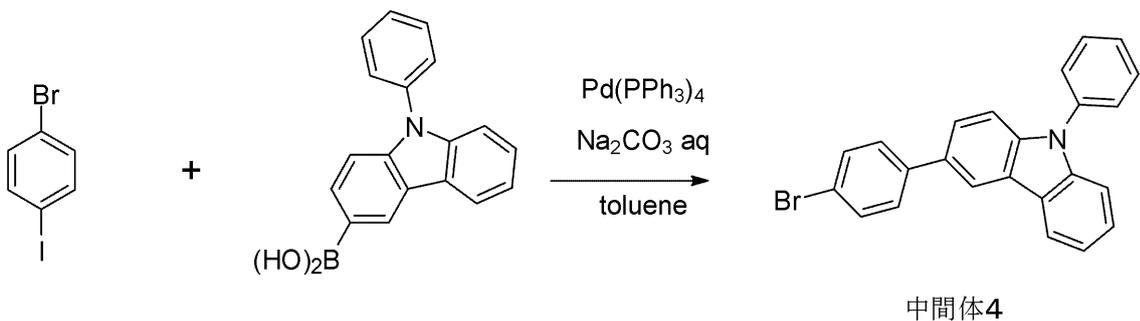
〔合成例2〕 H-2の合成

・(2-1) 中間体4の合成

中間体1の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに1-ブロモ-4-ヨードベンゼンを用い、フェニルボロン酸の代わりに9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル)の分析により、中間体4と同一した。

【0246】

【化65】



【0247】

・(2-2) 中間体5の合成

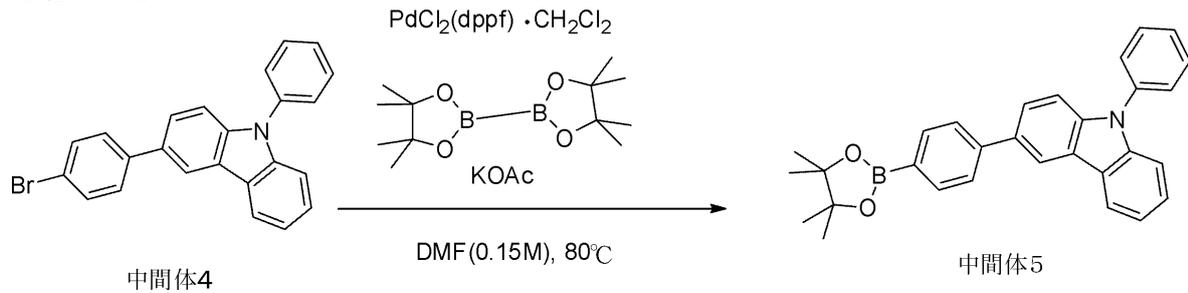
アルゴン気流下、中間体4 (10 g、25 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン (8.3 g、33 mmol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物 (0.62 g、0.75 mmol)、酢酸カリウム (7.4 g、75 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド (170 mL)を順次加えて8時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体5 (10 g、収率91%)を得た。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル)の分析により、中間体5と同一した。

【0248】

40

【化66】



【0249】

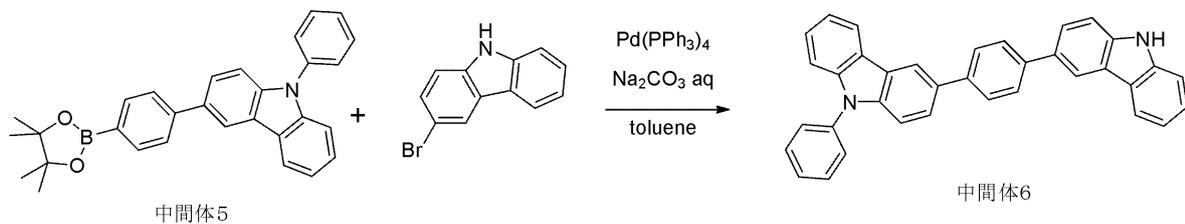
10

・(2-3) 中間体6の合成

中間体1の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに3-プロモカルバゾールを用い、フェニルボロン酸の代わりに中間体5を用いて同様の方法で合成した。FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)の分析により、中間体6と同定した。

【0250】

【化67】



20

【0251】

・(2-4) H-2の合成

H-1の合成において、4-プロモ-4'-シアノビフェニルの代わりに3'-プロモビフェニル-4-カルボニトリルを用い、中間体3の代わりに中間体6を用いて同様の方法で合成した。

得られた化合物について、FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)を以下に示す。

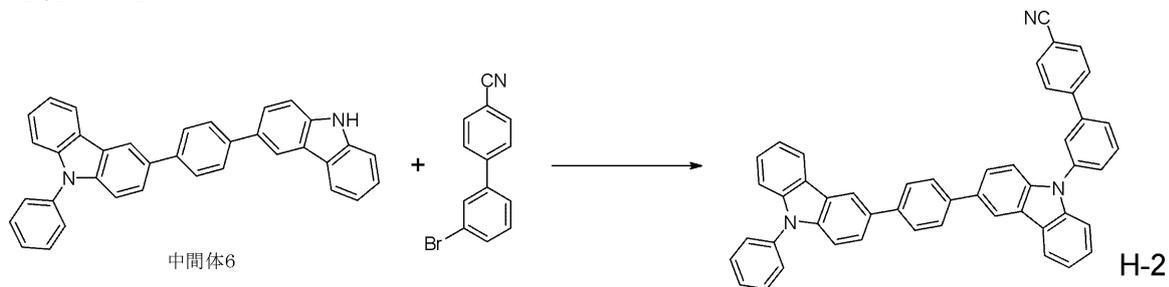
30

FDMS, calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{31}\text{N}_3=661$, found $m/z=661$ (M+)

UV(PhMe); max, not detected、FL(PhMe, ex=300nm); max, 418nm

【0252】

【化68】



40

【0253】

〔合成例3〕 H-3の合成

H-1の合成において、4-プロモ-4'-シアノビフェニルの代わりに4'-プロモビフェニル-3-カルボニトリルを用いて同様の方法で合成した。

得られた化合物について、FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 max、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

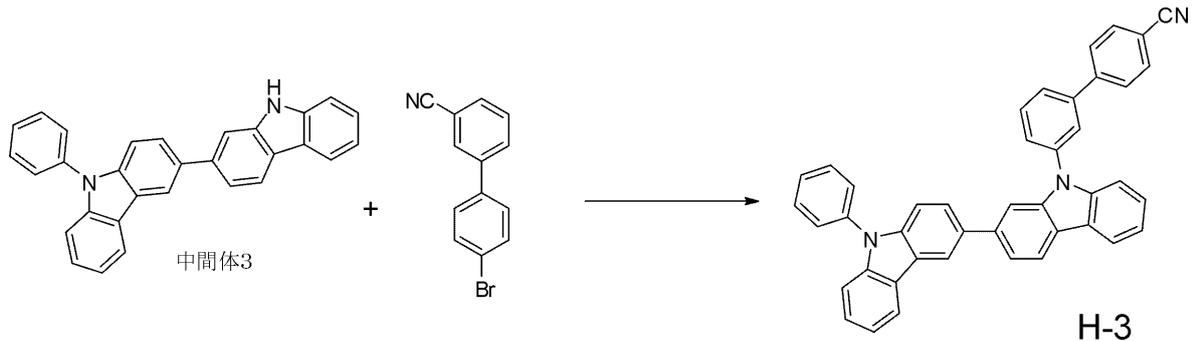
FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M+)

UV(PhMe); max, 322nm、FL(PhMe, ex=300nm); max, 376nm

50

【0254】

【化69】



10

【0255】

〔合成例4〕 GH-4の合成

アルゴン雰囲気下、特開2010180204号公報に記載の方法に従って合成した中間体A (4.4 g、21 mmol)、国際公開第2003/080760号に記載の方法に従って合成した中間体B (4.7 g、10 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0.37 g、0.4 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボロ酸塩(0.46 g、1.6 mmol)、t-ブトキシナトリウム(2.7 g、28 mmol)、無水トルエン(100 mL)を順次加えて8時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的化合物GH-4 (3.6 g、収率50%)を得た。

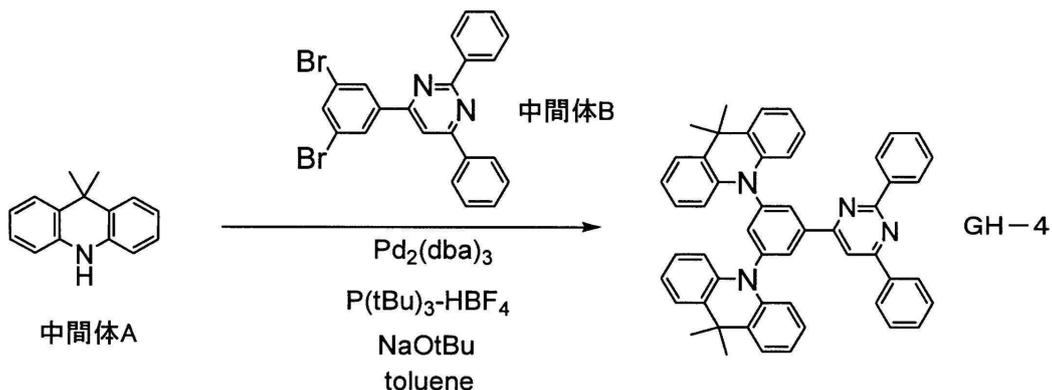
20

FD-MS分析の結果、分子量722に対して $m/e = 722$ であった。

以下に化合物GH-4の合成スキームを示す。

【0256】

【化70】



30

【0257】

〔合成例5〕 BH-1の合成

【0258】

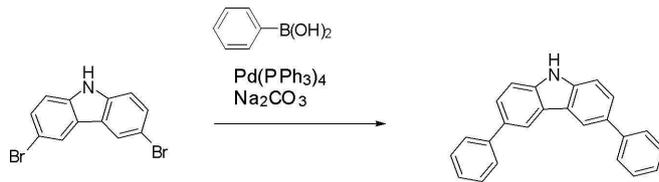
・(5-1) 3,6-ジフェニルカルバゾールの合成

窒素雰囲気下、フラスコに3,6-ジプロモカルバゾール(5 g、15.4 mmol)、フェニルボロン酸(4.1 g、33.9 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.7 g、0.6 mmol)、トルエン(45 mL)、2M炭酸ナトリウム(45 mL)の順で加えて80℃で8時間攪拌した。有機相を分離した後にエバポレーターで減圧濃縮した。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して3,6-ジフェニルカルバゾール(3.6 g、収率74%)を得た。

40

【0259】

【化71】



【0260】

・(5-2) BH-1の合成

アルゴン雰囲気下、2,6-ジクロロピラジン(0.6g、3.9mmol)、3,6-ジプロモカルバゾール(2.6g、8mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0.07g、0.08mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボロ酸塩(0.09g、0.3mmol)、t-ブトキシナトリウム(0.5g、5.5mmol)、および無水トルエン(20mL)を順次加えて、8時間加熱還流した。

10

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、1.8gの固体を得た。

得られた化合物について、FD-MSを行った結果、化合物BH-1と同一した。

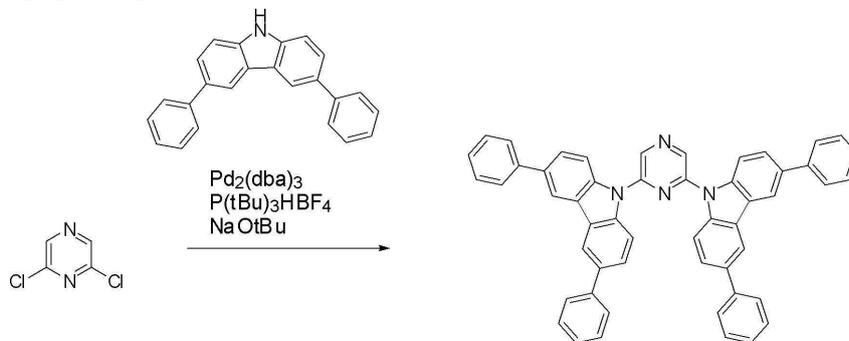
FD-MS:

calcd for $C_{52}H_{34}N_4 = 714$, found $m/z = 714 (M^+, 100)$

20

【0261】

【化72】



30

BH-1

【0262】

<化合物の評価>

次に、本実施例で使用した化合物の物性を測定した。対象化合物は、H-1~H-3、GH-4、GD-1、BH-1、およびBD-1である。測定方法、又は算出方法を以下に示すとともに、測定結果、又は算出結果を表1に示す。

【0263】

(1-1)測定方法3の一重項エネルギーEgS

40

測定方法3の一重項エネルギーEgSは、以下の方法により求めた。

測定対象化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温(300K)でこの試料の吸収スペクトルを測定した。試料の膜厚は100nmとした。吸収スペクトルは、縦軸を吸光度、横軸を波長とした。この吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 edge [nm]を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をEgSとした。

換算式: $EgS [eV] = 1239.85 / \text{edge}$

吸収スペクトルの測定には、分光光度計(日立製、U3310)を用いた。

【0264】

なお、吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対する接線は以下のように引いた。吸

50

収スペクトルの極大値のうち、最も長波長側の極大値から長波長方向にスペクトル曲線上を移動する際に、曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち下がるにつれ（つまり縦軸の値が減少するにつれ）、傾きが減少しその後増加することを繰り返す。傾きの値が最も長波長側（ただし、吸光度が0.1以下となる場合は除く）で極小値をとる点において引いた接線を当該吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対する接線とする。

なお、吸光度の値が0.2以下の極大点は、上記最も長波長側の極大値には含めなかった。

【0265】

(1-2) 測定方法1のエネルギーギャップ $E_{g\gamma\gamma\kappa}$

測定方法1の $E_{g\gamma\gamma\kappa}$ は、以下の方法により求めた。

各化合物を、公知の燐光測定法(例えば、「光化学の世界」(日本化学会編・1993)50頁付近の記載の方法)により測定した。具体的には、各化合物を溶媒に溶解(試料10[μmol /リットル]、EPA(ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=5:5:2(容積比)、各溶媒は分光用グレード)し、燐光測定用試料とした。石英セルへ入れた燐光測定用試料を77[K]に冷却し、励起光を燐光測定用試料に照射し、波長を変えながら燐光強度を測定した。燐光スペクトルは、縦軸を燐光強度、横軸を波長とした。

この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 edge [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を $E_{g\gamma\gamma\kappa}$ とした。

$$\text{換算式: } E_{g\gamma\gamma\kappa} [\text{eV}] = 1239.85 / \text{edge}$$

【0266】

燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線が、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の10%以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とする。

燐光の測定には、(株)日立ハイテクノロジー製のF-4500形分光蛍光光度計本体と低温測定用オプション備品を用いた。なお、測定装置はこの限りではなく、冷却装置及び低温用容器と、励起光源と、受光装置とを組み合わせることにより、測定してもよい。

【0267】

(1-3) ST

STは、上記(1-1)で測定した E_{gS} と、上記(1-2)で測定した $E_{g\gamma\gamma\kappa}$ との差として求めた(上記数式(2)参照)。結果を測定方法1のSTとして表1に示す。

【0268】

(2-1) 測定方法4の一重項エネルギー E_{gS}

測定対象化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温(300K)でこの試料の発光スペクトルを測定した。試料の膜厚は100nmとした。発光スペクトルは、励起光を発光測定用試料に照射し、波長を変えながら発光強度を測定した。発光スペクトルは、縦軸を発光強度とし、横軸を波長とした。この発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 edge [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{gS} とした。

$$\text{換算式: } E_{gS} [\text{eV}] = 1239.85 / \text{edge}$$

発光スペクトルの測定には、分光光度計(日立製、U3310)を用いた。

【0269】

10

20

30

40

50

発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。発光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線（すなわち変曲点における接線）が、当該発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の15%以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とする。

10

【0270】

(2-2) 測定方法2のエネルギーギャップ $E_{g_{77K}}$

測定対象化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、膜厚は100nmとした。NMRチューブへ入れた燐光測定用試料を77[K]に冷却し、励起光を燐光測定用試料に照射し、波長を変えながら燐光強度を測定した。燐光スペクトルは、縦軸を燐光強度、横軸を波長とした。

この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 $edge$ [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を $E_{g_{77K}}$ とした。

$$\text{換算式： } E_{g_{77K}} [\text{eV}] = 1239.85 / \text{edge}$$

20

【0271】

燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線（すなわち変曲点における接線）が、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の15%以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とする。

30

燐光の測定には、(株)日立ハイテクノロジー製のF-4500形分光蛍光光度計本体を用いた。なお、測定装置はこの限りではなく、冷却装置及び低温用容器と、励起光源と、受光装置とを組み合わせることにより、測定してもよい。

【0272】

(2-3) ST

STは、上記(2-1)で測定した E_{gS} と、上記(2-2)で測定した $E_{g_{77K}}$ との差として求めた（上記数式（数2）参照）。結果を測定方法2のSTとして表1に示す。

【0273】

また半値幅は、次のようにして求めた。

40

各化合物をガラス基板上に100nm、蒸着装置にて成膜し、蛍光測定用試料とした。

蛍光測定用試料に室温（300[K]）で励起光を照射し、波長を変えながら蛍光強度を測定した。

フォトルミネッセンススペクトルは、縦軸を蛍光強度、横軸を波長とした。蛍光の測定に用いた装置は、(株)日立ハイテクノロジー製のF-4500形分光蛍光光度計である。

このフォトルミネッセンススペクトルから半値幅（単位は、nm。）を測定した。

半値幅を測定した化合物は、H-1、H-2、H-3である。結果を表1に示す。

【0274】

【表 1】

ホスト材料	E _{gS} [eV]	E _{g77K} [eV]	ΔST [eV]	E _{gS} [eV]	E _{g77K} [eV]	ΔST [eV]	半値幅 [nm]
測定方法	3	1	-	4	2	-	-
測定試料	薄膜	溶液	-	薄膜	薄膜	-	薄膜
H-1	3.02	2.73	0.29	3.20	3.13	0.07	57
H-2	2.99	2.71	0.28	3.14	3.12	0.02	67
H-3	3.02	2.74	0.28	3.24	3.17	0.07	62
GH-4	2.98	2.91	0.07	2.78	2.69	0.09	-
GD-1	2.47	1.80	0.67	-	-	-	-
BH-1	2.90	2.84	0.06	2.99	2.65	0.34	-
BD-1	2.69	-	-	-	-	-	-

10

【0275】

また、化合物 H - 1 ~ H - 3 の分子軌道図をそれぞれ図 9 ~ 11 に示す。

【0276】

<有機 EL 素子の作製、及び評価>

有機 EL 素子を以下のように作製し、評価した。

【0277】

(実施例 1)

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極 (陽極) 付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。ITO の膜厚は、77 nm とした。

20

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物 HI - 1 を蒸着し、膜厚 5 nm の化合物 HI - 1 膜を形成した。この HI - 1 膜は、正孔注入層として機能する。

この HI - 1 膜の成膜に続けて、化合物 HT - 1 を蒸着し、HI - 1 膜上に膜厚 125 nm の HT - 1 膜を成膜した。この HT - 1 膜は、第一の正孔輸送層として機能する。

この HT - 1 膜上に化合物 HT - 2 を蒸着し膜厚 25 nm の HT - 2 膜を成膜した。この HT - 2 膜は第二の正孔輸送層として機能する。

30

さらに HT - 2 膜上に、化合物 H - 1 (ホスト材料) および化合物 BD - 1 (蛍光発光性ドーパント材料) を共蒸着し、膜厚 25 nm の発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、4 質量% とした。

この発光層上に電子輸送性化合物である ET - 1 を蒸着し、膜厚 5 nm の正孔阻止層を形成した。

さらに ET - 1 膜上に化合物 ET - 2 と Liq を共蒸着し、膜厚 20 nm の電子輸送層を形成した。Liq の濃度は、50 質量% とした。

この電子輸送層上に Liq を蒸着して、膜厚 1 nm の Liq 層を形成した。

この Liq 膜上に金属 Al を蒸着して、膜厚 80 nm の金属陰極を形成した。

実施例 1 の有機 EL 素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

40

ITO(77)/HI-1(5)/HT-1(125)/HT-2(25)/H-1:BD-1(25,4%)/ET-1(5)/ET-2:Liq(20,50%)/Liq(1)/Al(80)

なお、括弧内の数字は、膜厚 (単位: nm) を示す。また、同じく括弧内において、パーセント表示された数字は、発光層における蛍光発光性ドーパント材料等のように、添加される成分の割合 (質量%) を示す。

【0278】

(実施例 2)

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極 (陽極) 付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。ITO の膜厚は、77 nm とした。

50

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物HI-1を蒸着し、膜厚5nmの化合物HI-1膜を形成した。このHI-1膜は、正孔注入層として機能する。

このHI-1膜の成膜に続けて、化合物HT-1を蒸着し、HI-1膜上に膜厚65nmのHT-1膜を成膜した。このHT-1膜の成膜に続けて、化合物HT-2を蒸着し、HT-1膜上に膜厚10nmのHT-2膜を成膜した。このHT-1、HT-2膜は、正孔輸送層として機能する。

このHT-2膜上に化合物H-2(ホスト材料)および化合物YD-1(蛍光発光性ドーパント材料)を共蒸着し、膜厚25nmの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、4質量%とした。

10

この発光層上に電子輸送性化合物であるET-3を蒸着し、膜厚5nmの正孔阻止層を形成した。

この正孔阻止層上にET-2を蒸着して、膜厚30nmの電子輸送膜を形成した。

この電子輸送層上にLiFを蒸着し、膜厚1nmのLiF層を形成した。

このLiF膜上に金属Alを蒸着して、膜厚80nmの金属陰極を形成した。

実施例2の有機EL素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(77)/HI-1(5)/HT-1(65)/HT-2(10)/H-2:YD-1(25,4%)/ET-3(5)/ET-2(30)/LiF(1)/Al(80)

なお、括弧内の数字は、膜厚(単位: nm)を示す。また、同じく括弧内において、パーセント表示された数字は、YD-1の割合(質量%)を示す。

20

【0279】

(実施例3)

ホスト材料として、H-2の代わりにH-3を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。

(実施例4)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。ITOの膜厚は、130nmとした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物HI-2を蒸着し、膜厚50nmの化合物HI-2膜を形成した。このHI-2膜は、正孔注入層として機能する。

30

このHI-2膜の成膜に続けて、化合物HT-2を蒸着し、HI-2膜上に膜厚60nmのHT-2膜を成膜した。このHT-2膜は、正孔輸送層として機能する。

このHT-2膜上に化合物GH-4(ホスト材料)および化合物GD-1(蛍光発光性ドーパント材料)を共蒸着し、膜厚30nmの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、5質量%とした。

この発光層上に電子輸送性化合物であるET-4を蒸着し、膜厚25nmの電子輸送層を形成した。

この電子輸送層上にLiFを蒸着して、膜厚1nmのLiF膜を形成した。

40

このLiF膜上に金属Alを蒸着して、膜厚80nmの金属陰極を形成した。

このようにして、実施例4の有機EL素子を作製した。

実施例4の有機EL素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(130)/HI-2(50)/HT-2(60)/GH-4:GD-1(30,5%)/ET-4(25)/LiF(1)/Al(80)

【0280】

(実施例5)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。ITOの膜厚は、70nmとした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず

50

透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物HI-1を蒸着し、膜厚5nmの化合物HI-1膜を形成した。このHI-1膜は、正孔注入層として機能する。

このHI-1膜の成膜に続けて、化合物HT-1を蒸着し、HI-1膜上に膜厚125nmのHT-1膜を成膜した。このHT-1膜の成膜に続けて、化合物HT-2を蒸着し、HT-1膜上に膜厚25nmのHT-2膜を成膜した。このHT-1、HT-2膜は、正孔輸送層として機能する。

このHT-2膜上に化合物BH-1(ホスト材料)および化合物BD-1(蛍光発光性ドーパント材料)を共蒸着し、膜厚25nmの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、4質量%とした。

この発光層上に電子輸送性化合物であるET-1を蒸着し、膜厚5nmの正孔阻止層を形成した。

この正孔阻止層上にET-2およびLiqを共蒸着して、膜厚20nmの電子輸送膜を形成した。ET-2およびLiqの濃度比は50質量%:50質量%とした。

この電子輸送層上にLiqを蒸着し、膜厚1nmのLiq層を形成した。

このLiq膜上に金属Alを蒸着して、膜厚80nmの金属陰極を形成した。

このようにして、実施例5の有機EL素子を作製した。

実施例5の有機EL素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(70)/HI-1(5)/HT-1(125)/HT-2(25)/BH-1:BD-1(25,4%)/ET-1(5)/ET-2:Liq(20,50%)/Liq(1)/Al(80)

【0281】

〔有機EL素子の評価〕

作製した有機EL素子について、駆動電圧、輝度、CIE1931色度、電流効率L/J、電力効率、主ピーク波長 λ_p 、外部量子効率EQEの評価を行った。電流密度は、 $1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ または $10.00\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。結果を表2に示す。

また、作製した有機EL素子について、電流密度は、 $1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ として、遅延蛍光比率および残存強度比の評価を行った。詳細を以下に示す。

【0282】

・駆動電圧

電流密度が $1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ または $10.00\text{mA}/\text{cm}^2$ となるようにITOとAlとの間に通電したときの電圧(単位:V)を計測した。

【0283】

・CIE1931色度

電流密度が $1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ または $10.00\text{mA}/\text{cm}^2$ となるように素子に電圧を印加した時のCIE1931色度座標(x,y)を分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタ社製)で計測した。

【0284】

・電流効率L/J、及び電力効率

電流密度が $1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ または $10.00\text{mA}/\text{cm}^2$ となるように素子に電圧を印加した時の分光放射輝度スペクトルを上記分光放射輝度計で計測し、得られた分光放射輝度スペクトルから、電流効率(単位:cd/A)、及び電力効率(単位:lm/W)を算出した。

【0285】

・主ピーク波長 λ_p

得られた上記分光放射輝度スペクトルから主ピーク波長 λ_p を求めた。

【0286】

・外部量子効率EQE

得られた上記分光放射輝度スペクトルから、ランバシアン放射を行なったと仮定し外部量子効率EQE(単位:%)を算出した。

【0287】

10

20

30

40

50

・遅延蛍光比率

パルスジェネレータ（アジレント社製 8 1 1 4 A）から出力した電圧パルス波形（パルス幅：500マイクロ秒、周波数：20Hz、電圧：0.1～100mA/cm²相当の電圧）を印加し、EL発光を光電子増倍管（浜松ホトニクス社製 R928）に入力し、パルス電圧波形とEL発光とを同期させてオシロスコープ（テクトロニクス社製 2440）に取り込んで過渡EL波形を得た。光強度の平方根の逆数をプロットし、これを最小二乗法により10⁻⁵秒までの値を用いて直線ヘフィッティングし、遅延蛍光比率を決定した。

実施例1の有機EL素子に対して、室温下、1.00mA/cm²で通電した時の過渡EL波形を、図12に示した。時刻約3×10⁻⁸秒のところまでパルス電圧を除去した。

電圧除去時点の原点にとり、電圧除去後、1.5×10⁻⁵秒までの光強度の平方根の逆数をプロットし、このグラフから求めた実施例1の有機EL素子における遅延蛍光比率は45.9%であった。この遅延蛍光比率の値は、TTF比率の理論値限界37.5%を超えるものであった。

また、図12から、1μsにおける残存強度比を読み取ったところ、46.2%であった。

実施例2～5の有機EL素子についても、実施例1と同様の方法で、過渡EL波形を得た。光強度の平方根の逆数をプロットし、これを最小二乗法により10⁻⁵秒までの値を用いて直線ヘフィッティングし、解析して遅延蛍光比率を決定し、1μsにおける残存強度比を求めた。実施例2～3および実施例5の有機EL素子の過渡EL波形を、それぞれ図13～15に示す。なお、実施例4の有機EL素子の過渡EL波形は、前述の図6Aである。

また、実施例1～5の有機EL素子の遅延蛍光比率および残存強度比を表3に示す。

【0288】

【表2】

	ホスト材料	電流密度 [mA/cm ²]	電圧 [V]	輝度 [cd/m ²]	L/J [cd/A]	η [lm/W]	色度x	色度y	λ _p [nm]	EQE [%]
実施例1	H-1	1.00	3.80	67.6	6.76	5.59	0.128	0.214	473	4.67
実施例2	H-2	1.00	3.52	147.2	14.72	13.12	0.497	0.481	572	4.94
実施例3	H-3	1.00	3.30	122.0	12.20	11.60	0.506	0.482	572	4.11
実施例4	GH-1	10.00	3.97	1585.2	15.85	12.85	0.274	0.606	520	4.59
		1.00	3.44	174.0	17.40	15.89	0.276	0.604	522	5.04
実施例5	BH-1	1.00	3.81	57.6	5.76	4.75	0.130	0.197	471	4.16

【0289】

【表3】

	遅延蛍光比率 [%]	残存強度比 [%]
実施例1	45.9	46.2
実施例2	47.5	41.2
実施例3	54.1	50.1
実施例4	41.0	39.8
実施例5	38.7	36.3

【0290】

（参考例）

ここで、非特許文献1に記載された有機EL素子を参考例として挙げ、実施例1の有機EL素子の素子構成との比較を行う。

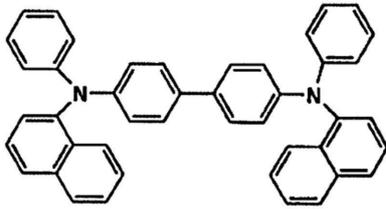
この参考例の有機 EL 素子の構成は、実施例 1 の略式的表示に倣って示すと、次のとおりである。

ITO(110)/NPD(40)/m-CP(10)/m-CP:PIC-TRZ(20,6%)/BP4mPy(40)/LiF(0.8)/Al(70)

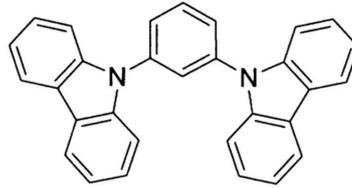
参考例の素子に使用された化合物を以下に示す。

【0291】

【化73】

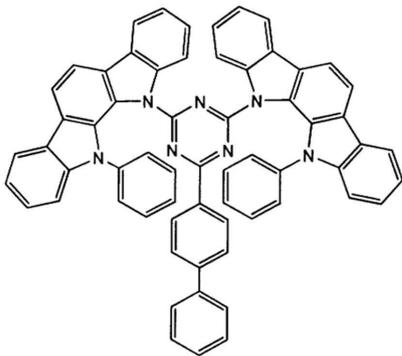


α -NPD

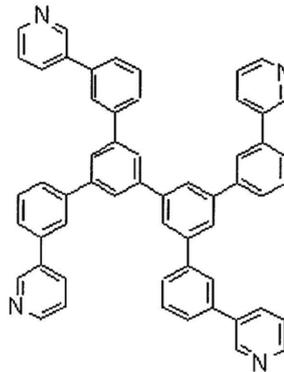


m-CP

10



PIC-TRZ



BP4mPy

20

【0292】

この素子の、EQEは、実使用領域よりも相当低い電流密度領域である 0.01 mA/cm^2 で、最大の 5.1% を示すにとどまる。そのため、 1 mA/cm^2 程度の高電流密度領域では、ロールオフが生じ、発光効率が低下してしまうという問題がある。

30

【0293】

したがって、実施例 1 ~ 5 の有機 EL 素子は、高電流密度領域でも高効率で発光したことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0294】

本発明は、実用的な高電流密度領域でも効率的に発光する有機 EL 素子を提供できる。

【符号の説明】

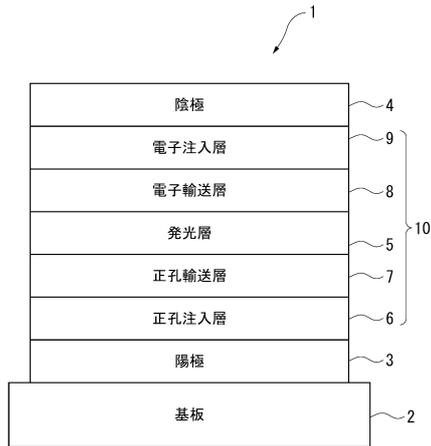
【0295】

- 1 ... 有機 EL 素子
- 2 ... 基板
- 3 ... 陽極
- 4 ... 陰極
- 5 ... 発光層
- 6 ... 正孔注入層
- 7 ... 正孔輸送層
- 8 ... 電子輸送層
- 9 ... 電子注入層
- 10 ... 有機化合物層

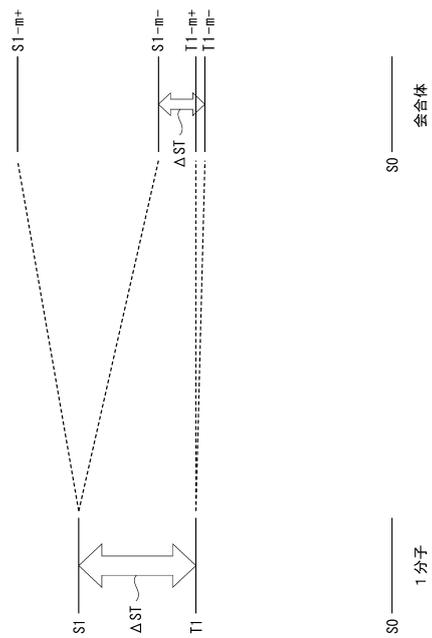
40

50

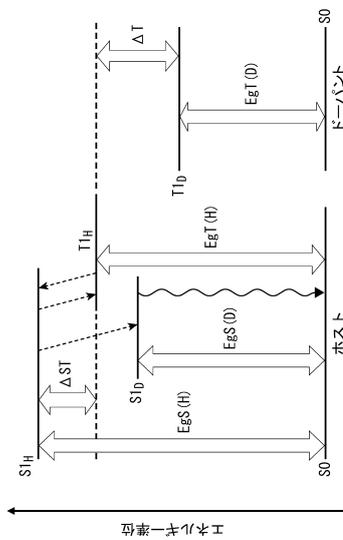
【図1】



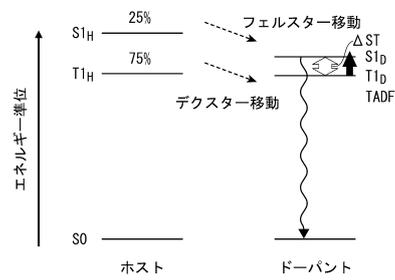
【図2】



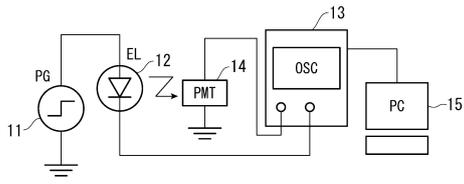
【図3】



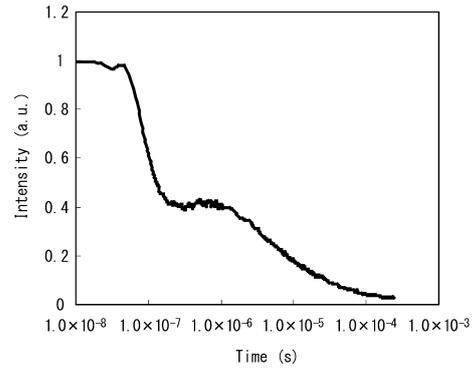
【図4】



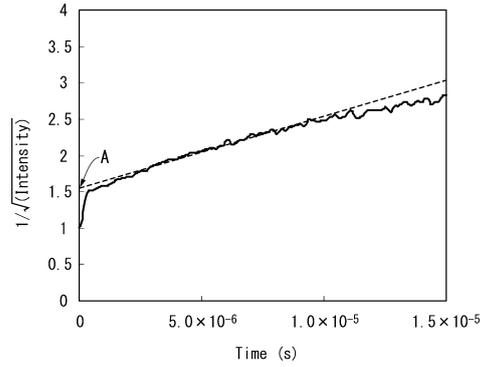
【図5】



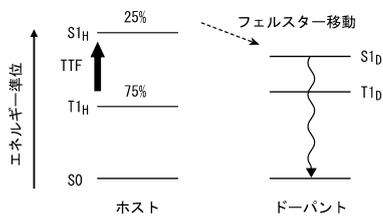
【図6A】



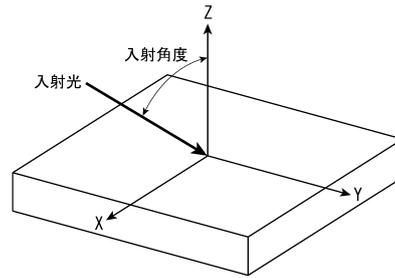
【図6B】



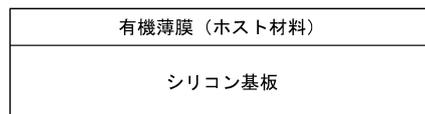
【図7】



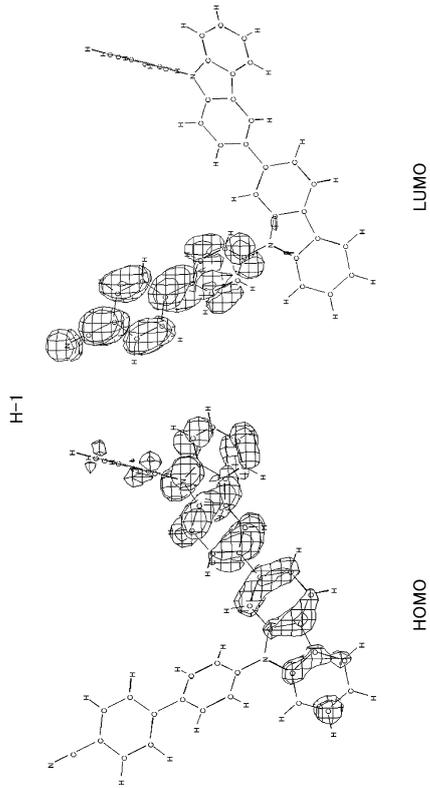
【図8A】



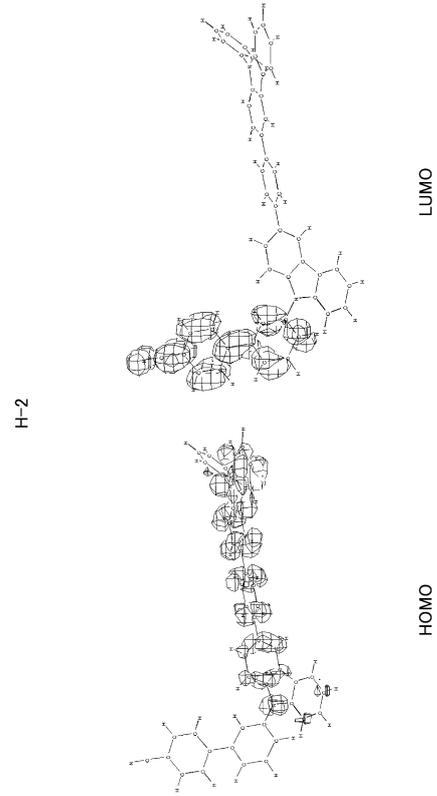
【図8B】



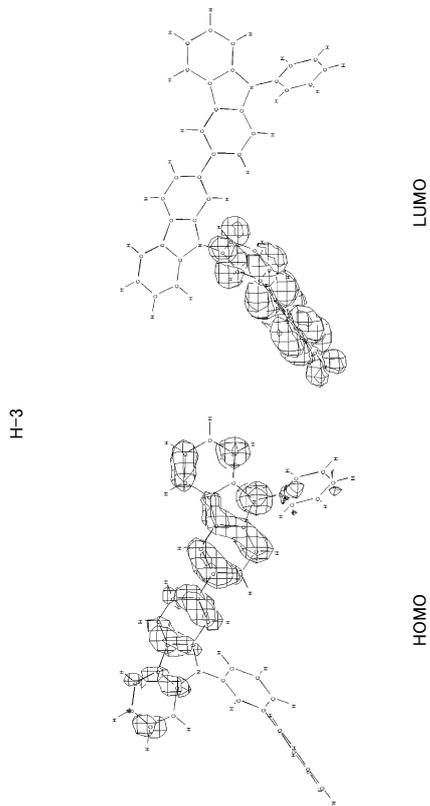
【 図 9 】



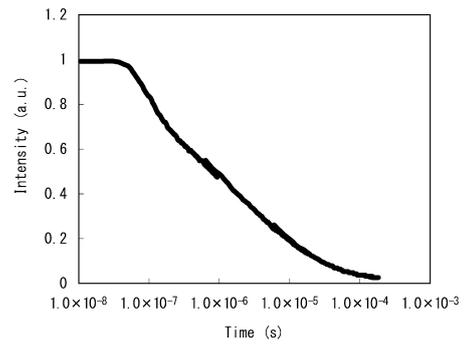
【 図 10 】



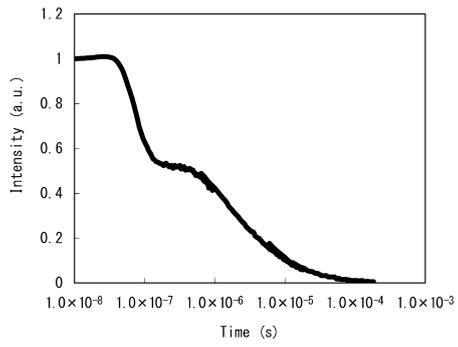
【 図 11 】



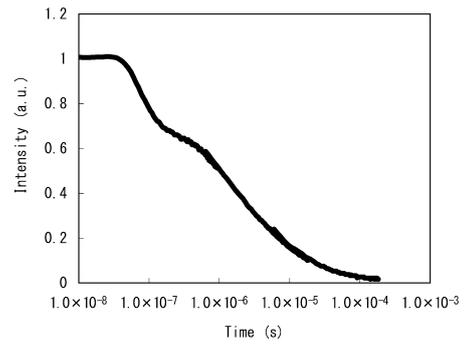
【 図 12 】



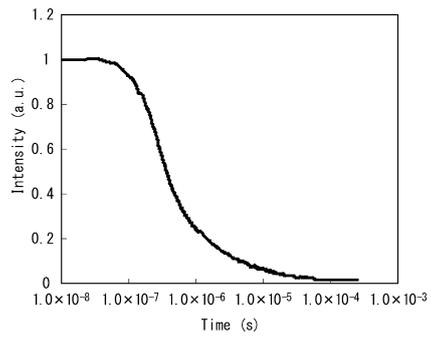
【 1 3】



【 1 4】



【 1 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-079915(JP,A)
特開2010-180204(JP,A)
特開2011-222831(JP,A)
国際公開第2005/091684(WO,A1)
特表2009-518342(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C09K 11/06
CAplus/REGISTRY(STN)