



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113795938 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202080032406.1

中川博道 安达千波矢

(22) 申请日 2020.06.11

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号

公司 11127

申请公布号 CN 113795938 A

专利代理师 褚瑶杨 沈娥

(43) 申请公布日 2021.12.14

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

H10K 50/11 (2023.01)

2019-111566 2019.06.14 JP

H10K 50/12 (2023.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H10K 50/13 (2023.01)

2021.10.29

H10K 85/60 (2023.01)

H10K 101/40 (2023.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2020/023038 2020.06.11

US 2013240850 A1, 2013.09.19

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2012005009 A1, 2012.01.12

W02020/250979 JA 2020.12.17

WO 2014129330 A1, 2014.08.28

WO 2019022120 A1, 2019.01.31

(73) 专利权人 九州有机光材股份有限公司

审查员 王光军

地址 日本福冈县

(72) 发明人 梶弘典 铃木克明 和田启干

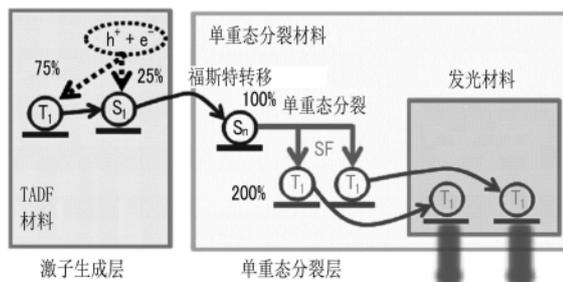
权利要求书2页 说明书47页 附图8页

(54) 发明名称

有机发光元件、层叠体及发光方法

(57) 摘要

包括依次层叠了包含  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料的激子生成层、阻挡层及包含单重态分裂材料的单重态分裂层的结构的有机发光元件的发光效率高。



1. 一种有机发光元件,其具有依次层叠了包含能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的激子生成层、阻挡层及包含单重态分裂材料的单重态分裂层的结构,

其具有第1单重态分裂层及第2单重态分裂层作为所述单重态分裂层且具有第1阻挡层及第2阻挡层作为所述阻挡层,并且具有依次层叠了所述第1单重态分裂层、所述第1阻挡层、所述激子生成层、所述第2阻挡层及所述第2单重态分裂层的结构,

所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级( $E_{S1}$ )与最低激发三重态能级( $E_{T1}$ )之差 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下,

所述阻挡层是指,在激子生成层与单重态分裂层之间配置,并且阻止从所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料向单重态分裂材料的激发三重态能量的德克斯特转移且允许从所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料向所述单重态分裂材料的激发单重态能量的福斯特转移的层。

2. 根据权利要求1所述的有机发光元件,其中,  
所述单重态分裂层包含发光材料。

3. 根据权利要求2所述的有机发光元件,其中,  
所述发光材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 比所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 高0.2eV以上。

4. 根据权利要求2或3所述的有机发光元件,其中,  
所述发光材料为磷光材料。

5. 根据权利要求2或3所述的有机发光元件,其中,  
所述发光材料为以镧系元素为中心金属的金属络合物。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机发光元件,其中,  
所述阻挡层的厚度为2~10nm。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机发光元件,其中,  
所述阻挡层的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 比所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 高0.2eV以上。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机发光元件,其中,  
所述阻挡层的材料的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 比所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 高0.2eV以上。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机发光元件,其中,  
所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料为延迟荧光材料。

10. 根据权利要求1所述的有机发光元件,其中,  
所述第1阻挡层包含具有空穴传输性的材料,所述第2阻挡层包含具有电子传输性的材料。

11. 根据权利要求1或10所述的有机发光元件,其中,  
所述第1阻挡层包含具有至少1个氢原子经通过氮原子进行键合的取代基取代的芳香环的化合物,所述第2阻挡层包含具有包含至少1个氮原子作为环员的芳香族杂六元环的化合物。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机发光元件,其包括阳极、阴极及层叠体,所述层叠体在所述阳极与所述阴极之间配置且具有从所述阳极侧依次层叠了第1单重态分裂

层、第1阻挡层、激子生成层、第2阻挡层及第2单重态分裂层的结构,所述第1阻挡层包含具有空穴传输性的材料,所述第2阻挡层包含具有电子传输性的材料。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机发光元件,其为有机电致发光元件。

14. 一种层叠体,其具有依次层叠了包含能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的激子生成层、阻挡层及包含单重态分裂材料的单重态分裂层的结构,

其具有第1单重态分裂层及第2单重态分裂层作为所述单重态分裂层且具有第1阻挡层及第2阻挡层作为所述阻挡层,并且具有依次层叠了所述第1单重态分裂层、所述第1阻挡层、所述激子生成层、所述第2阻挡层及所述第2单重态分裂层的结构,

所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级 ( $E_{S1}$ ) 与最低激发三重态能级 ( $E_{T1}$ ) 之差  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下,

所述阻挡层是指,在激子生成层与单重态分裂层之间配置,并且阻止从所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料向单重态分裂材料的激发三重态能量的德克斯特转移且允许从所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料向所述单重态分裂材料的激发单重态能量的福斯特转移的层。

15. 一种使权利要求14所述的层叠体发光的发光方法,其包括如下步骤:

对能够从三重态激子转换成单重态激子的材料进行电流激发,

将通过电流激发和反向系间窜越而生成的单重态激子的能量转移至单重态分裂材料中以生成单重态分裂材料的单重态激子,

使单重态分裂材料的单重态激子分裂。

## 有机发光元件、层叠体及发光方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种激子生成效率高的层叠体及使用了该层叠体的有机发光元件。并且,本发明还涉及一种发光方法。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光元件(有机EL元件)为通过激子的发射失活而发光的有机发光元件,所述激子通过对有机发光层进行电流激发而生成。其中,在电流激发中,按照自旋统计定理,单重态激子和三重态激子以25%:75%的概率生成,但是从激发三重态至基态单重态的发射失活原本是禁止过度的。因此,在通常的有机发光材料中,由于三重态激子在发射失活之前进行热失活,只有以25%的概率生成的单重态激子能够利用于发光中,因此发光效率的提高是有限的。

[0003] 因此,为了突破这种发光效率的极限而积极进行发光材料的研究的结果,开发出能够将三重态激子利用于发光中的磷光材料或能够将三重态激子转换成单重态激子而利用于发光中的热活性型延迟荧光材料(TADF),能够将通过电流激发而生成的单重态激子及三重态激子以100%的效率转换成光。

[0004] 然而,即使是上述磷光材料或热活性型延迟荧光材料,激子生成效率的上限为100%,这也决定有机EL元件的发光效率的上限。另一方面,进行与被激发为激发单重态之后,使该单重态激子分裂成2个三重态激子的“单重态分裂材料”相关的研究,还提出通过将单重态分裂材料利用于发光层的主体材料中以使激子生成效率超过100%的有机EL元件(参考专利文献1)。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2019/022120号

### 发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 如上所述,提出有利用了单重态分裂材料的有机EL元件。在该有机EL元件中,具体而言,由于单重态激子和三重态激子以25%:75%的概率生成之后,使单重态激子分裂成2个三重态激子,因此在理论上生成125%的三重态激子。可以认为虽然与不使用单重态分裂材料的情况相比,125%的激子生成效率大幅度提高,但是由于仅将单重态分裂材料混合到发光层中的简单的结构而引起的,通过进一步研究,可以获得更大的激子生成效率。

[0010] 在这种情况下,本发明人等以开发激子生成效率的理论极限值更高的机理来显著提高有机发光元件的发光效率为目的进行了深入研究。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 进行了深入研究的结果,本发明人等获得了组合反向系间窜越和单重态分裂现象等想法。即,构思了如下新颖的机制:只要通过电流激发而单重态激子和三重态激子以

25%:75%的概率生成之后,通过反向系间窜越将所生成的三重态激子全部转换成单重态激子之后,使单重态激子分裂,则在理论上能够生成200%的三重态激子。本发明是根据这种构思而提出的,具体而言,具有以下结构。

[0013] [1]一种有机发光元件,其包含能够从三重态激子转换成单重态激子的材料和单重态分裂材料。

[0014] [2]根据[1]所述的有机发光元件,其具备抑制所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料中的三重态激子的能量直接转移至所述单重态分裂材料中的机构。

[0015] [3]根据[1]或[2]所述的有机发光元件,其中,所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级( $E_{S1}$ )与最低激发三重态能级( $E_{T1}$ )之差 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下。

[0016] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的有机发光元件,其具有依次层叠了包含能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的激子生成层、阻挡层及包含单重态分裂材料的单重态分裂层的结构。

[0017] [5]根据[4]所述的有机发光元件,其中,所述单重态分裂层包含发光材料。

[0018] [6]根据[5]所述的有机发光元件,其中,所述发光材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 比所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 高0.2eV以上。

[0019] [7]根据[5]或[6]所述的有机发光元件,其中,所述发光材料为磷光材料。

[0020] [8]根据[5]至[7]中任一项所述的有机发光元件,其中,所述发光材料为以镧系元素(lanthanide)为中心金属的金属络合物。

[0021] [9]根据[4]至[8]中任一项所述的有机发光元件,其中,所述阻挡层的厚度为2~10nm。

[0022] [10]根据[4]至[9]中任一项所述的有机发光元件,其中,所述阻挡层的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 比所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 高0.2eV以上。

[0023] [11]根据[4]至[10]中任一项所述的有机发光元件,其中,所述阻挡层的材料的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 比所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 高0.2eV以上。

[0024] [12]根据[1]至[11]中任一项所述的有机发光元件,其中,所述能够从三重态激子转换成单重态激子的材料为延迟荧光材料。

[0025] [13]根据[4]至[12]中任一项所述的有机发光元件,其具有第1单重态分裂层及第2单重态分裂层作为所述单重态分裂层且具有第1阻挡层及第2阻挡层作为所述阻挡层,并且具有依次层叠了所述第1单重态分裂层、所述第1阻挡层、所述激子生成层、所述第2阻挡层及所述第2单重态分裂层的结构。

[0026] [14]根据[13]所述的有机发光元件,其中,所述第1阻挡层包含具有空穴传输性的材料,所述第2阻挡层包含具有电子传输性的材料。

[0027] [15]根据[13]或[14]所述的有机发光元件,其中,所述第1阻挡层包含具有至少1个氢原子经通过氮原子进行键合的取代基取代的芳香环的化合物,所述第2阻挡层包含具有包含至少1个氮原子作为环员的芳香族杂六元环的化合物。

[0028] [16]根据[1]至[15]中任一项所述的有机发光元件,其包括阳极、阴极及层叠体,所述层叠体在所述阳极与所述阴极之间配置且具有从所述阳极侧依次层叠了第1单重态分裂层、第1阻挡层、激子生成层、第2阻挡层及第2单重态分裂层的结构,所述第1阻挡层包含具有空穴传输性的材料,所述第2阻挡层包含具有电子传输性的材料。

[0029] [17]根据[1]至[16]中任一项所述的有机发光元件,其为有机电致发光元件。

[0030] [18]一种层叠体,其具有依次层叠了包含能够从三重态激子转换成单重态激子的材料的激子生成层、阻挡层及包含单重态分裂材料的单重态分裂层的结构。

[0031] [19]一种发光方法,其包括如下步骤:

[0032] 对能够从三重态激子转换成单重态激子的材料进行电流激发,

[0033] 将通过电流激发和反向系间窜越而生成的单重态激子的能量转移至单重态分裂材料中以生成单重态分裂材料的单重态激子,使单重态分裂材料的单重态激子分裂。

[0034] 发明效果

[0035] 本发明的有机发光元件和发光方法的激子生成效率的理论极限值极高,为200%。因此,若利用本发明,则能够实现非常高的发光效率。

## 附图说明

[0036] 图1是用于说明本发明的层叠体的激子生成机理及发光机理的示意图。

[0037] 图2是用于说明形成有阻挡层的本发明的层叠体的激子生成机理及发光机理的示意图。

[0038] 图3是表示适用了本发明的层叠体的有机电致发光元件的层结构例的概略剖视图。

[0039] 图4是在实施例1中所制作的层叠体1的能级图。

[0040] 图5是用于说明在实施例1中所制作的层叠体1的激子生成机理及发光机理的示意图。

[0041] 图6是在比较例1中所制作的比较层叠体1的能级图。

[0042] 图7是用于说明在比较例1中所制作的比较层叠体1的激子生成机理及发光机理的示意图。

[0043] 图8是在比较例2中所制作的比较层叠体2的能级图。

[0044] 图9是用于说明在比较例2中所制作的比较层叠体2的激子生成机理及发光机理的示意图。

[0045] 图10是在比较例3中所制作的比较层叠体3的能级图。

[0046] 图11是层叠体1、比较层叠体1~3的发光光谱。

[0047] 图12是在实施例2中所制作的有机电致发光元件的发光光谱。

## 具体实施方式

[0048] 以下,对本发明的内容进行详细地说明。关于以下所记载的构成要件的说明有时是基于本发明的代表性的实施方式或具体例来进行,但是本发明并不限定于这种实施方式或具体例。另外,在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。并且,存在于本发明中所使用的化合物的分子内的氢原

子的同位素种类并无特别限定,例如分子内的氢原子可以全部为 $^1\text{H}$ ,也可以一部分或全部为 $^2\text{H}$ (氘(deuterium)D)。

[0049] 在本说明书中,“荧光材料”为在 $20^\circ\text{C}$ 下观测发光时,荧光的发光强度高于磷光的发光强度的发光材料,“磷光材料”为在 $20^\circ\text{C}$ 下观测发光时,磷光的发光强度高于荧光的发光强度的发光材料。并且,“延迟荧光材料”为从激发单重态发光且在 $20^\circ\text{C}$ 下观测到发光寿命短的荧光和发光寿命长的荧光(延迟荧光)这两个的材料。通常的荧光(不是延迟荧光的荧光)为从激发单重态发光的材料,并且发光寿命为ns级别,磷光为从三重态发光的材料,并且通常发光寿命为 $\mu\text{s}$ 级别以上。并且,在本说明书中,“反向系间窜越”是指从三重态激子转换成单重态激子。

[0050] 并且,在本说明书中,关于构成层叠体的各层(激子生成层、阻挡层、单重态分裂层、其他层)的厚度,例如通过触针式分析系统(profiling system)来进行测定。

[0051] <有机发光元件>

[0052] 本发明的有机发光元件的特征在于包含能够从三重态激子转换成单重态激子的材料和单重态分裂材料。在本发明的有机发光元件中,通过从能够从三重态激子转换成单重态激子的材料向单重态分裂材料进行能量转移,能够使其效率良好地发光。更具体而言,通过将能够从三重态激子转换成单重态激子的材料中的单重态激子的能量转移至单重态分裂材料中以生成单重态分裂材料的单重态激子,并使所生成的单重态分裂材料的单重态激子分裂,从而能够效率良好地获得三重态激子并使其发光。在本发明的有机发光元件中,可以由单重态分裂材料直接发出磷光,也可以将单重态分裂材料中的三重态激子的能量转移至发光材料中以由该发光材料发光。

[0053] 本发明中的“能够从三重态激子转换成单重态激子的材料”是指能够将该材料的三重态激子1对1地转换成单重态激子且能够将单重态激子利用于发光中的材料。在本发明中,不优选能够从三重态激子转换成单重态激子的材料其本身发光,但是能够将在除了本发明以外的条件下自发光的材料转用于本发明中。其中,1对1地转换是指1个三重态激子转换成1个单重态激子,例如Triplet-triplet annihilation(三重态-三重态湮灭)(TTA)等除外。并且,将单重态激子利用于发光中包括如下情况:在单重态激子返回至基态时发射荧光,或者单重态激子的能量被用于其他材料的激子生成等中而最终诱导发光。因此,只要为能够将三重态激子1对1地转换成单重态激子,并且按照本发明的发光方法,能够将单重态激子的能量转移至单重态分裂材料中而利用于发光中的材料,则不论其结构如何,均符合“能够从三重态激子转换成单重态激子的材料”。

[0054] 作为“能够从三重态激子转换成单重态激子的材料”的例子,由于最低激发单重态能级( $E_{S1}$ )与最低激发三重态能级( $E_{T1}$ )之差 $\Delta E_{ST}$ 小且最低激发单重态能级( $E_{S1}$ )与最低激发三重态能级( $E_{T1}$ )接近,因此可以举出容易引起从激发三重态至激发单重态的反向系间窜越的材料或能够从高阶的激发三重态能级( $\Delta E_{Tn}$ )反向系间窜越至最低激发单重态能级的材料(例如,W02014185408A1中所记载的材料)。并且,实际发射延迟荧光的材料或诱导延迟荧光的发射的材料(包含所谓的辅助掺杂剂)也为“能够从三重态激子转换成单重态激子的材料”。以下,作为“能够从三重态激子转换成单重态激子的材料”的具体例,使用“ $\Delta E_{ST}$ 为 $0.3\text{eV}$ 以下的材料”来进行说明。关于以下所记载的构成要件的说明有时是基于本发明的代表性的实施方式或具体例来进行,但是本发明并不限定于这种实施方式或具体例。因此,以

下记载中的“ $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料”能够替换为其他“能够从三重态激子转换成单重态激子的材料”。

[0055] 本发明中的“ $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料”的 $\Delta E_{ST}$ 是指最低激发单重态能级( $E_{S1}$ )与最低激发三重态能级( $E_{T1}$ )之差( $E_{S1}-E_{T1}$ )。由于“ $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料”的最低激发单重态能级( $E_{S1}$ )与最低激发三重态能级( $E_{T1}$ )接近,因此容易引起从激发三重态至激发单重态的反向系间窜越。因此,通过将“ $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料”用作激子生成层的材料,能够在该层中效率良好地生成单重态激子。

[0056] 能够通过观测延迟荧光的发射来确认其为引起从激发三重态至激发单重态的反向系间窜越的材料。“延迟荧光”为在产生从激发三重态至激发单重态的反向系间窜越之后,从该激发单重态返回至基态时发射且比来自直接产生的激发单重态的荧光(通常的荧光)延迟观测到的荧光。

[0057] “ $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料”的 $\Delta E_{ST}$ 优选为0.2eV以下,更优选为0.1eV以下,进一步优选为0.05eV以下。

[0058] 关于 $\Delta E_{ST}$ 的测定方法,能够参考下述( $E_{S1}$ 、 $E_{T1}$ 、 $\Delta E_{ST}$ 的测定方法)一栏中的记载。

[0059] 本发明中的“单重态分裂材料”是指在过度到激发单重态之后,在其中生成的各单重态激子能够分裂成2个三重态激子的材料。

[0060] 若化合物引起单重态分裂,则作为结果,三重态激子的数量增加。因此,能够以三重态生成效率 $\Phi_{ISC}$ 为指标来确认其为单重态分裂材料。具体而言,向以不同浓度含有待判定的对象化合物的溶液照射作为激发光的泵浦光,之后立即测定相对于探测光(Probe light)的吸光度的变化量 $\Delta ABS$ 。通过观察到根据该 $\Delta ABS$ 且由下述式(I)求出的三重态生成效率 $\Phi_{ISC}$ 随着对象化合物的浓度变高而增加的相关关系,从而能够判定该对象化合物为单重态分裂材料。其中,“吸光度的变化量 $\Delta ABS$ ”是指以相对于泵浦光照射前的探测光的吸光度 $ABS_0$ 为基准的吸光度的变化量,这里是指从相对于在照射泵浦光之后立即测定的探测光的吸光度 $ABS_{EX}$ 减去 $ABS_0$ 而获得的值。并且,溶液中的对象化合物的浓度在实质上抑制浓度猝灭的浓度范围内进行选择。另外,可以通过观测表示通过单重态分裂而三重态激子的数量增加的现象或征兆来确认其为单重态分裂材料,也可以通过采用除了上述以外的测定法来确认为单重态分裂材料。

[0061] [数式1]

[0062] (式I)

$$[0063] \quad \Phi_{ISC} = \frac{1}{(1 - 10^{-\varepsilon c L}) \varepsilon_T L} \frac{\Delta ABS}{I_0}$$

[0064] 在式(I)中, $\Phi_{ISC}$ 表示三重态生成效率, $I_0$ 表示向溶液照射的泵浦光的强度(激发光强度), $\Delta ABS$ 表示吸光度变化量( $ABS_{EX}-ABS_0$ ), $\varepsilon$ 表示在泵浦光波长下的对象化合物的摩尔吸光系数, $\varepsilon_T$ 表示在探测光波长下的对象化合物的摩尔吸光系数, $c$ 表示溶液中的对象化合物的浓度, $L$ 表示测定中所使用的单元的光路长度(1mm)。

[0065] 本发明的有机发光元件优选具有抑制 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的三重态激子的能量直接转移至单重态分裂材料中的机构。这里所述的三重态激子的能量可以为由单重态激子转换的三重态激子的能量,例如也可以为通过电流激发而直接产生的三重态激子的能

量。关于抑制三重态激子的能量直接转移至单重态分裂材料中的机构,只要是若不存在该机构就使更多的三重态激子的能量转移至单重态分裂材料中,则种类并无特别限制。作为这种机构的优选例,可以举出在包含  $\Delta E_{ST}$  为 0.3eV 以下的材料的激子生成层与包含单重态分裂材料的单重态分裂层之间形成的阻挡层。

[0066] 本发明中的“阻挡层”是指,在激子生成层与单重态分裂层之间配置,并且阻止从激子生成层所包含的“ $\Delta E_{ST}$  为 0.3eV 以下的材料”向单重态分裂层所包含的“单重态分裂材料”的激发三重态能量的德克斯特转移且允许从激子生成层所包含的“ $\Delta E_{ST}$  为 0.3eV 以下的材料”向单重态分裂层所包含的“单重态分裂材料”的激发单重态能量的福斯特转移的层。阻挡层必须是抑制来自  $\Delta E_{ST}$  为 0.3eV 以下的材料或单重态分裂材料的能量转移的层。将如此依次层叠有激子生成层、阻挡层、单重态分裂层的结构称为“本发明的层叠体”。

[0067] 本发明的层叠体通过具有这样的结构,在从外部提供引起激发的能量或载流子来激发激子生成层中的分子时,在激子生成层中效率良好地生成单重态激子,其激发单重态能量转移至单重态分裂层中,以使在其中生成的单重态激子分裂成 2 个三重态激子。因此,可以获得高的激子生成效率,例如在单重态分裂层中包含发光材料的情况下或在单重态分裂材料其本身发光的情况下,能够获得高的发光效率。以下,以单重态分裂层包含磷光材料的情况为例,参考图 1 及图 2 对其激子生成机理及发光机理进行说明。在图 1 及图 2 中,  $S_1$  表示“最低激发单重态的单重态激子”,  $T_1$  表示“最低激发三重态的三重态激子”,  $S_n$  表示“最低激发单重态的单重态激子”及阶数为  $2 \sim n$  ( $n$  表示自然数。)的“高阶的激发单重态的单重态激子”这两个。并且,将  $S_1$ 、 $S_n$ 、 $T_1$  的各能级分别表示为  $E_{S1}$ 、 $E_{Sn}$ 、 $E_{T1}$ 。另外,图 1 及图 2 所示的能量关系表示在本发明中可以采用的能量关系的一例,  $S_1$  可以为  $S_n$ ,  $T_1$  可以为  $T_n$ 。即,本发明的层叠体不应被限定性地解释为具有这样的能量关系的层叠体。

[0068] 并且,在以下说明中,将由下述式 (II) 求出的值称为“激子生成效率”。

[0069] 式 (II)

[0070] 激子生成效率 (%) =  $(N_1/N_0) \times 100$

[0071] 在式 (II) 中,  $N_0$  表示通过激发在激子生成层中直接生成的激子(初始激子)的量,  $N_1$  表示在之后的过程中,因初始激子而在单重态分裂层中生成的激子(二次激子)的量。其中,在如专利文献 1 中所记载的以往的结构的情况下,即在不具有激子生成层及阻挡层而是单独的单重态分裂层或单独的发光层的情况下,  $N_0$  表示通过激发在单重态分裂层中或在发光层中直接生成的激子(初始激子)的量,  $N_1$  表示因初始激子而在单重态分裂层中或在发光层中生成的激子(二次激子)的量与未被用于二次激子的生成中而剩余的初始激子的量的合计。在任一个结构中,二次激子均是指因初始激子而生成的激子,但是就本发明而言,例如为接收来自初始激子的激发能量的转移而在单重态分裂材料中生成的单重态激子、从单重态激子分裂的三重态激子等。

[0072] 如图 1 及图 2 所示,若在层叠体的激子生成层中注入载流子 ( $h^+$ 、 $e^-$ ) 而在  $\Delta E_{ST}$  为 0.3eV 以下的材料中发生载流子的再键合,则单重态激子  $S_1$  和三重态激子  $T_1$  以 25% : 75% 的概率生成,该三重态激子  $T_1$  引起从激发三重态至激发单重态的反向系间窜越而转换成单重态激子  $S_1$ 。在激子生成层中生成的单重态激子  $S_1$  的能量通过福斯特机构转移至单重态分裂材料的激发单重态能级  $E_{Sn}$  ( $n$  表示自然数。)。另一方面,本发明的层叠体具备“抑制  $\Delta E_{ST}$  为 0.3eV 以下的材料的三重态激子的能量直接转移至单重态分裂材料中的机构”,因此阻止在

激子生成层中生成的三重态激子 $T_1$ 的能量直接转移至单重态分裂材料中。激发三重态能量的转移机构为与激发单重态能量的转移机构不同的德克斯特机构。因此,例如如图2所示,通过设置阻挡层来阻止在激子生成层中生成的三重态激子 $T_1$ 的能量转移至单重态分裂材料中。由此,以75%的概率生成的三重态激子 $T_1$ 最大而言其全部用于反向系间窜越中而转换成单重态激子 $S_1$ ,其激发单重态能量也转移至单重态分裂材料的激发单重态能级 $E_{S_n}$ 。因此,在理论上,在 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料中生成的单重态激子 $S_1$ 和三重态激子 $T_1$ 的能量的100%作为激发单重态能量能够转移至单重态分裂材料的激发单重态能级 $E_{S_n}$ 。然后,在接收了该激发单重态能量的单重态分裂材料中,以最大而言100%的激子生成效率生成单重态激子 $S_1$ ,并使各单重态激子 $S_1$ 分裂成2个三重态激子 $T_1$ ,从而以200%的激子生成效率生成三重态激子 $T_1$ 。通过使该三重态激子 $T_1$ 的能量转移至磷光材料的最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 并进行发射失活而产生磷光发光。其中,在该层叠体中,在理论上,三重态激子生成效率为200%,因此与仅将以75%的概率生成的三重态激子利用于磷光发光中的通常的发光层相比,可以获得格外高的发光效率。

[0073] 并且,假设在上述3层中不具有激子生成层和阻挡层而仅具有单重态分裂层的情况下,通过在单重态分裂层中注入载流子,在其单重态分裂材料中,单重态激子和三重态激子以25%:75%的概率生成,并使其中的单重态激子分裂成2个三重态激子。此时,三重态激子生成效率的理论极限值为 $25\% \times 2 + 75\% = 125\%$ ,并且成为远低于具有激子生成层和阻挡层的本发明的结构的值。

[0074] 如上所述,本发明的层叠体通过具备激子生成层、阻挡层及单重态分裂层全部而激子生成效率的理论极限值高,并且显示高的发光效率。

[0075] 其中,为了可靠地获得这样的效果,重要的是允许从 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料向单重态分裂材料的激发单重态能量的转移,并且使用阻挡层可靠地阻止从 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料向单重态分裂材料的激发三重态能量的转移。

[0076] 从这种观点考虑,阻挡层的厚度优选为2~10nm。而且,阻挡层的厚度的下限值更优选为2.5nm以上,进一步优选为3nm以上,尤其优选为5nm以上,并且阻挡层的厚度的上限值更优选为10nm以下,进一步优选为8nm以下,尤其优选为7nm以下。若阻挡层的厚度过薄,则在 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料中产生的三重态激子的能量通过德克斯特机构转移至单重态分裂材料或发光材料的激发三重态能级 $E_{T_n}$ (n表示自然数)。其结果,在 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料中,发生从激发三重态( $T_1$ )至激发单重态( $S_1$ )的反向系间窜越的几率变低,从而无法充分地增加单重态激子。相反,若阻挡层的厚度过厚,则难以发生从 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 向单重态分裂材料的激发单重态能级 $E_{S_n}$ 的福斯特共振能量转移,基于单重态分裂材料的激子倍增机构有可能无法充分地发挥作用。

[0077] 并且,阻挡层的材料或发光材料的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 优选比 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 高0.2eV以上,更优选高0.3eV以上。由此,抑制从 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 向阻挡层的材料或发光材料的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 的能量转移,从而使在 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料中产生的单重态激子的能量效率良好地转移至单重态分裂材料的激发单重态能级 $E_{S_n}$ 。其结果,能够使基于单重态分裂材料的激子倍增机构有效地发挥作用。

[0078] 并且,阻挡层的材料的最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 优选比 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的

最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 高0.2eV以上,更优选高0.3eV以上。由此,能够避免在 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料中产生的三重态激子的能量经由向阻挡层的最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 的能量转移而转移至单重态分裂材料的激发三重态能级 $E_{T_n}$ 。

[0079] 而且,优选 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的化合物的发光峰与单重态分裂材料的光吸收频带重叠,并且在它们所重叠的波长区域中,阻挡层的材料及发光材料不显示光吸收。由此,能够抑制从 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的化合物向阻挡层材料及发光材料的能量转移,并且效率良好地产生从 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的化合物向单重态分裂材料的能量转移。

[0080] 以上,对本发明的层叠体的激子生成机理及发光机理进行了说明,但是本发明的层叠体发挥效果的机理并不限于这样的机理。例如,在图1及图2中,关于激发态,限定性地表述为“ $S_1$ ”、“ $T_1$ ”,但是层叠体的各材料所具有的激发单重态及激发三重态并不限于最低激发单重态( $S_1$ )及最低激发三重态( $T_1$ ),可以为比其更高阶的激发单重态 $S_2$ 、 $S_3$ …… $S_n$ 、激发三重态 $T_2$ 、 $T_3$ …… $T_n$ 。此时,相同的机理也能够发挥作用而获得高的激子生成效率和高的发光效率。并且,在使用金属络合物作为发光材料的情况下,通过单重态分裂而生成的三重态激子的激发三重态能量转移的目标,除了发光材料的激发三重态能级 $E_{T_1}$ 以外,也可以为发光材料(金属络合物)的中心金属中的电子激发态的能级。作为发光材料,除此以外,也可以为有机系磷光材料,也可以为无机系磷光材料。而且,这里也使用能够从三重态激子转换成单重态激子的材料,并且可以使其从 $S_n$ 发光,而不是从 $T_n$ 发光。

[0081] ( $E_{S_1}$ 、 $E_{T_1}$ 、 $\Delta E_{ST}$ 的测定方法)

[0082] 本发明中的“ $\Delta E_{ST}$ ”为通过以下方法计算出最低激发单重态能级( $E_{S_1}$ )和最低三重态能级( $E_{T_1}$ ),并由 $\Delta E_{ST} = E_{S_1} - E_{T_1}$ 求出的值。另外,在有文献值的情况下,可以使用文献值进行简单的研究或考察。

[0083] (1) 最低激发单重态能级 $E_{S_1}$

[0084] 使测定对象化合物以 $10^{-4}$ M或 $10^{-5}$ M的浓度溶解于甲苯中来制作试样,并在常温(300K)下测定该试样的荧光光谱。在常温(300K)下测定该试样的荧光光谱。具体而言,通过累计从刚入射激发光至入射后100纳秒为止的发光,获得将纵轴设为发光强度而将横轴设为波长的荧光光谱。相对于该荧光光谱的短波长侧的上升划出切线,求出该切线与横轴的交点的波长值 $\lambda_{edge}$ [nm]。将该波长值利用如下所示的换算式换算成能量值,将所获得的值设为 $E_{S_1}$ 。

[0085] 换算式: $E_{S_1}$ [eV] = 1239.85/ $\lambda_{edge}$

[0086] 关于发光光谱的测定,例如能够通过使用荧光分光光度计(HORIBA, Ltd. 制、FluoroMax Plus)来进行。

[0087] (2) 最低激发三重态能级 $E_{T_1}$

[0088] 将与用于最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 的测定中的试样相同的试样冷却至77K,向该磷光测定用试样照射激发光,并使用分光光度计来测定磷光强度。具体而言,通过累计激发光入射后100毫秒之后的发光,获得将纵轴设为发光强度而将横轴设为波长的磷光光谱。相对于该磷光光谱的短波长侧的上升划出切线,求出该切线与横轴的交点的波长值 $\lambda_{edge}$ [nm]。将该波长值利用如下所示的换算式换算成能量值,将所获得的值设为 $E_{T_1}$ 。

[0089] 换算式: $E_{T_1}$ [eV] = 1239.85/ $\lambda_{edge}$

[0090] 对于磷光光谱的短波长侧的上升的切线以如下方式划出。首先,考虑从磷光光谱

的短波长侧,在光谱曲线上移动至光谱的极大值中最短波长侧的极大值时,朝向长波长侧的曲线上各点上的切线。随着曲线上升(即,随着纵轴增加),该切线的斜率增加。将在该斜率的值取极大值的点上所划出的切线设为对于该磷光光谱的短波长侧的上升的切线。

[0091] 另外,具有光谱的最大峰强度的10%以下的峰强度的极大点不包括在上述最短波长侧的极大值,将在最接近于最短波长侧的极大值且斜率的值取极大值的点上所划出的切线设为对于该磷光光谱的短波长侧的上升的切线。

[0092] 以下,对在本发明的层叠体中所使用的激子生成层、阻挡层及单重态分裂层的材料和厚度以及层叠体的层结构进行具体的说明。

[0093] [激子生成层]

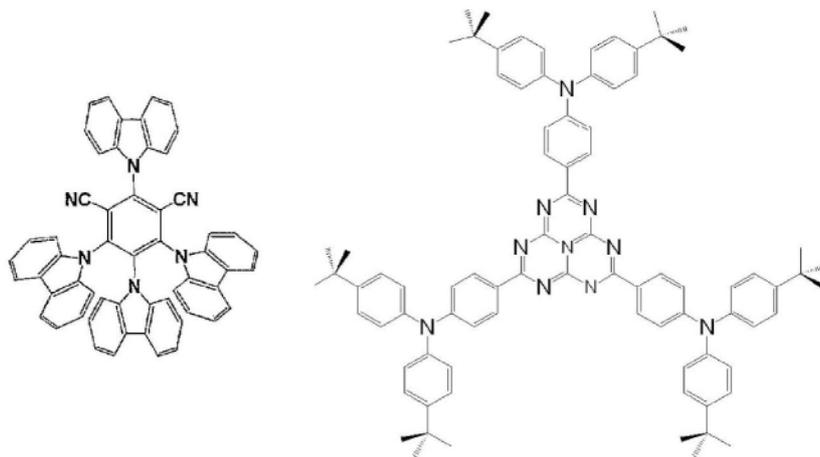
[0094] 激子生成层包含  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料。激子生成层可以仅由  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料构成,也可以除了  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料以外,还包含除了  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料以外的材料(其他材料)。

[0095] ( $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料)

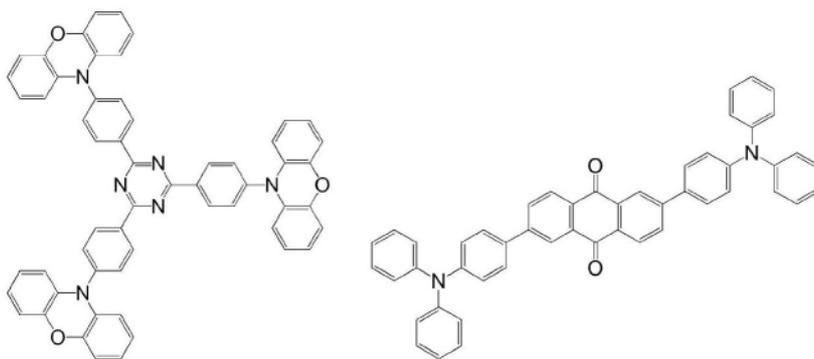
[0096] 作为  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料,可以优选使用延迟荧光材料。

[0097] 以下,举出作为  $\Delta E_{ST}$  为0.3eV以下的材料能够使用的延迟荧光材料的化合物例。

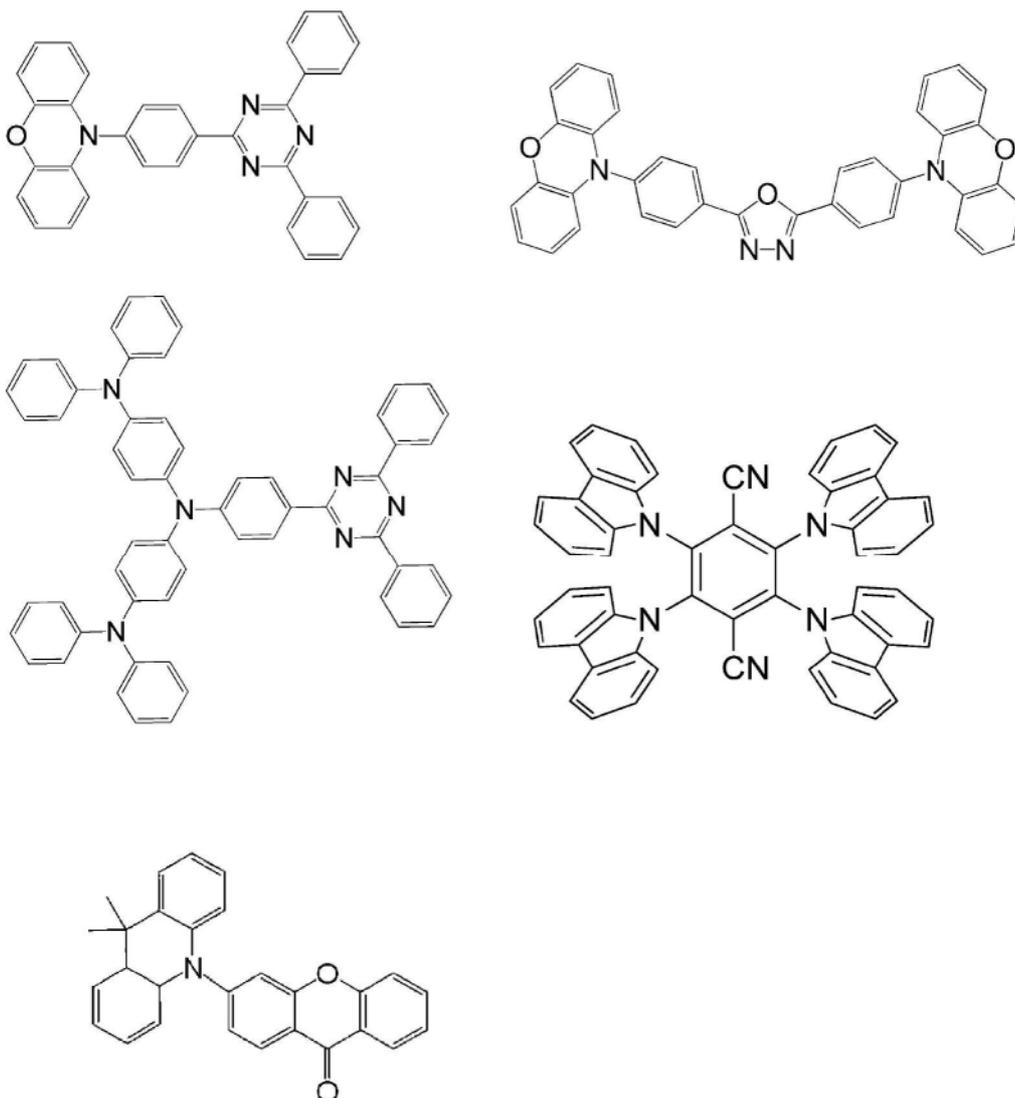
[0098] [化学式1-1]



[0099]



[0100] [化学式1-2]



[0102] 作为优选的延迟荧光材料,可以举出W02013/154064号公报的0008~0048段及0095~0133段、W02013/011954号公报的0007~0047段及0073~0085段、W02013/011955号公报的0007~0033段及0059~0066段、W02013/081088号公报的0008~0071段及0118~0133段、日本特开2013-256490号公报的0009~0046段及0093~0134段、日本特开2013-116975号公报的0008~0020段及0038~0040段、W02013/133359号公报的0007~0032段及0079~0084段、W02013/161437号公报的0008~0054段及0101~0121段、日本特开2014-9352号公报的0007~0041段及0060~0069段、日本特开2014-9224号公报的0008~0048段及0067~0076段中所记载的通式中所包含的化合物、尤其是为例示化合物且发射延迟荧光的化合物。并且,也可以优选采用日本特开2013-253121号公报、W02013/133359号公报、W02014/034535号公报、W02014/115743号公报、W02014/122895号公报、W02014/126200号公报、W02014/136758号公报、W02014/133121号公报、W02014/136860号公报、W02014/196585号公报、W02014/189122号公报、W02014/168101号公报、W02015/008580号公报、W02014/203840号公报、W02015/002213号公报、W02015/016200号公报、W02015/019725号公报、W02015/072470号公报、W02015/108049号公报、W02015/080182号公报、W02015/072537号公报、W02015/080183号公报、日本特开2015-129240号公报、W02015/129714号公报、W02015/

129715号公报、W02015/133501号公报、W02015/136880号公报、W02015/137244号公报、W02015/137202号公报、W02015/137136号公报、W02015/146541号公报、W02015/159541号公报中所记载的发光材料且发射延迟荧光的材料。另外,在该段中所记载的上述公报作为本说明书的一部分而引用于此。

[0103] 这些 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0104] (除了 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料以外的材料)

[0105] 激子生成层可以根据需要包含除了 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料以外的材料(其他材料)。作为其他材料,可以举出主体材料。在激子生成层包含主体材料的情况下, $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料可以均匀地分散并存在于主体材料中,也可以局部存在于一部分的区域中。

[0106] 在激子生成层包含其他材料的情况下, $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的含量相对于激子生成层的材料总量优选为1重量%以上,更优选为5重量%以上,进一步优选为10重量%以上。

[0107] (激子生成层的厚度)

[0108] 激子生成层的厚度并无特别限制,但是优选为1nm~25nm,更优选为3nm~20nm,进一步优选为5nm~15nm。

[0109] [阻挡层]

[0110] 如上所述,作为阻挡层的材料,优选使用其最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 比 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 高0.2eV以上的材料,更优选使用高0.3eV以上的材料。而且,阻挡层的材料优选其最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 比 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 高0.2eV以上,更优选高0.3eV以上。

[0111] 并且,在将层叠体用于有机电致发光元件的发光部中的情况下,优选考虑载流子传输性来选择阻挡层的材料。具体而言,比激子生成层更靠阳极侧配置的阻挡层优选包含具有空穴传输性的材料,比激子生成层更靠阴极侧配置的阻挡层优选包含具有电子传输性的材料。

[0112] 作为具有空穴传输性的材料,可以举出具有至少1个氮原子经通过氮原子进行键合的取代基取代的芳香环的化合物。

[0113] 其中,芳香环可以为单环,也可以为2个以上的芳香环稠合而成的稠环,还可以为2个以上的芳香环连接而成的连接环。连接2个以上的芳香环的情况下,可以连接成直链状,也可以连接成支链状。芳香环的碳原子数优选为6~40,更优选为6~22,进一步优选为6~18,更进一步优选为6~14,尤其优选为6~10。作为芳香环的具体例,可以举出苯环、萘环、联苯环。

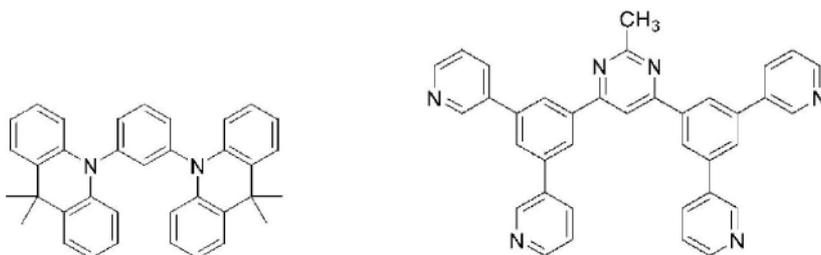
[0114] 作为通过氮原子进行键合的取代基,例如可以举出经取代或未经取代的二苯基氨基或具有经取代或未经取代的二苯基氨基的苯基彼此通过单键或连接基团(例如亚烷基等)连接的结构3环结构的杂芳基。

[0115] 作为具有电子传输性的材料,可以举出具有包含至少1个氮原子作为环员的芳香族杂六元环的化合物。其中,作为芳香族杂六元环,可以举出吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环。

[0116] 以下,举出能够用作阻挡层的材料的优选的化合物例。

[0117] [化学式2]

[0118]



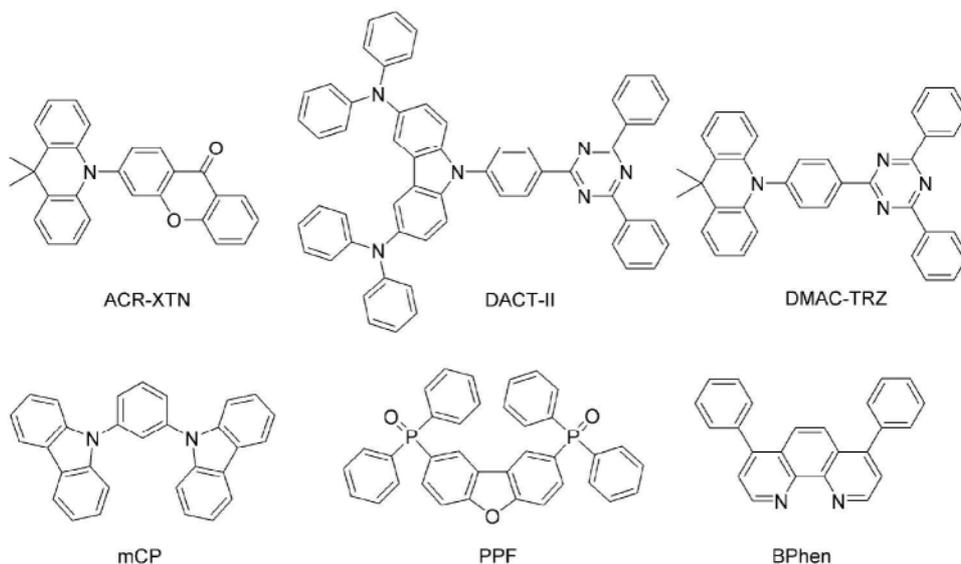
[0119] 这些阻挡层的材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0120] 并且,关于阻挡层的材料,优选考虑与 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的组合来进行选择,以在与 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料之间,满足上述优选的能量关系。作为 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料与阻挡层的材料的优选组合,可以举出在后述实施例中所使用的ACR-XTN与mAP的组合、ACR-XTN与B3PyMPM的组合,除此以外,可以举出DACT-II与mCP的组合、DACT-II与PPF的组合、DMAC-TRZ与mCP的组合、DMAC-TRZ与Bphen的组合等。

[0121] 关于阻挡层的厚度的优选范围,能够参考上述记载。

[0122] [化学式3]

[0123]



[0124] [单重态分裂层]

[0125] 单重态分裂层包含单重态分裂材料。单重态分裂层可以仅由单重态分裂材料构成,也可以除了单重态分裂材料以外,还包含除了单重态分裂材料以外的材料(其他材料)。

[0126] (单重态分裂材料)

[0127] 如上所述,单重态分裂材料为在过度到激发单重态之后,在其中生成的各单重态激子能够分裂成2个三重态激子的材料。单重态分裂材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 优选低于 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 。具体而言,单重态分裂材料的最低激发单重态能级 $E(f)_{S1}$ 更优选比 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的最低激发单重态能级 $E(f)_{S1}$ 低0.1eV以上,进一步优选低0.2eV以上。另外,更优选 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的发光光谱与单重态分裂材料的吸收光谱充分地重叠。由此,能够将在 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料中生成的单重态激子的能量容易地转移至单重态分裂材料的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 。 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料的发光峰波长和单重态分裂材料的吸收峰波长优选在100nm以内,更优选在

50nm以内,进一步优选在30nm以内。

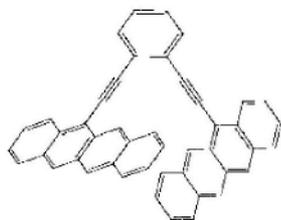
[0128] 作为能够用作单重态分裂材料的化合物,例如可以举出蒽、并四苯、并五苯等并苯类。这些并苯类的至少1个氢原子可以经如下基团取代:经取代或未经取代的芳基、被经取代或未经取代的芳基取代的烯基、被经取代或未经取代的芳基取代的炔基。关于经取代或未经取代的芳基的说明和优选范围、具体例,能够参考对下述通式(1)的 $R^1$ 中的经取代或未经取代的芳基进行的说明和优选范围、具体例。

[0129] 以下,举出能够用作单重态分裂材料的优选的化合物例。

[0130] [化学式4]



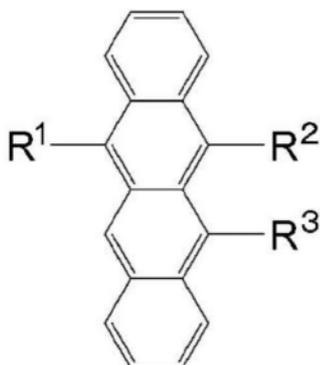
[0131]



[0132] 并且,作为单重态分裂材料,也能够使用下述通式(1)所表示的化合物。

[0133] [化学式5]

[0134] 通式(1)



[0135]

[0136] 在通式(1)中, $R^1$ 表示经取代或未经取代的芳基。 $R^2$ 及 $R^3$ 中的一个表示氢原子而另一个表示经取代或未经取代的芳基。 $R^2$ 及 $R^3$ 中的一个所表示的经取代或未经取代的芳基和 $R^1$ 所表示的经取代或未经取代的芳基可以相互相同,也可以不同,但是优选为相同。“经取代或未经取代的芳基”中所述的芳基(在为取代芳基的情况下为除了取代基以外的部分)的环骨架构成原子数优选为6~26,更优选为6~22,进一步优选为6~18。作为芳基的具体例,可以举出苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-并四苯基(tetraceny1)、2-并四苯基、5-并四苯基、1-茈基、2-茈基。

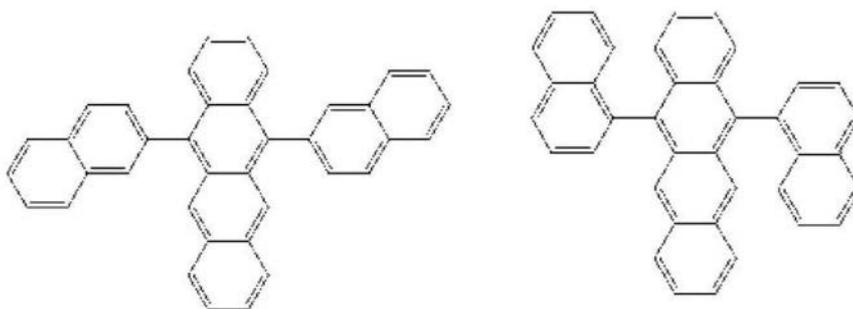
[0137]  $R^1 \sim R^3$ 可以采用的芳基可以经取代基取代,也可以为未经取代,但是优选 $R^1 \sim R^3$ 中

的至少1个为未经取代的芳基,更优选 $R^1 \sim R^3$ 可以采用的经取代或未经取代的芳基的全部为未经取代的芳基。在芳基具有取代基时的取代基优选为烷基或芳基。烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一个。优选的碳原子数为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~6。例如,可以例示出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。关于芳基的优选范围和具体例,能够参考上述“经取代或未经取代的芳基”中所述的芳基的优选范围和具体例。并且,作为取代基的烷基或芳基可以进一步经取代,作为此时的取代基,可以优选举出烷基或芳基。

[0138]  $R^1 \sim R^3$ 可以采用的经取代或未经取代的芳基的总碳原子数优选为6~32,更优选为6~28,进一步优选为6~24。作为 $R^1 \sim R^3$ 可以采用的取代芳基的例子,可以举出烷基苯基(甲基苯基、叔丁基苯基等),联苯基、烷基联苯基(甲基联苯基、叔丁基联苯基等)、三联苯基、烷基三联苯基(甲基三联苯基、叔丁基三联苯基等)、苯基萘基、烷基萘基(甲基萘基、叔丁基萘基等)、苯基蒽基、萘基蒽基、烷基蒽基(甲基蒽基、叔丁基蒽基等)、苯基并四苯基、萘基并四苯基、烷基并四苯基(甲基并四苯基、叔丁基并四苯基等)、苯基芘基、萘基芘基、烷基芘基(甲基芘基、叔丁基芘基等)。

[0139] 以下,例示出通式(1)所表示的化合物的具体例。

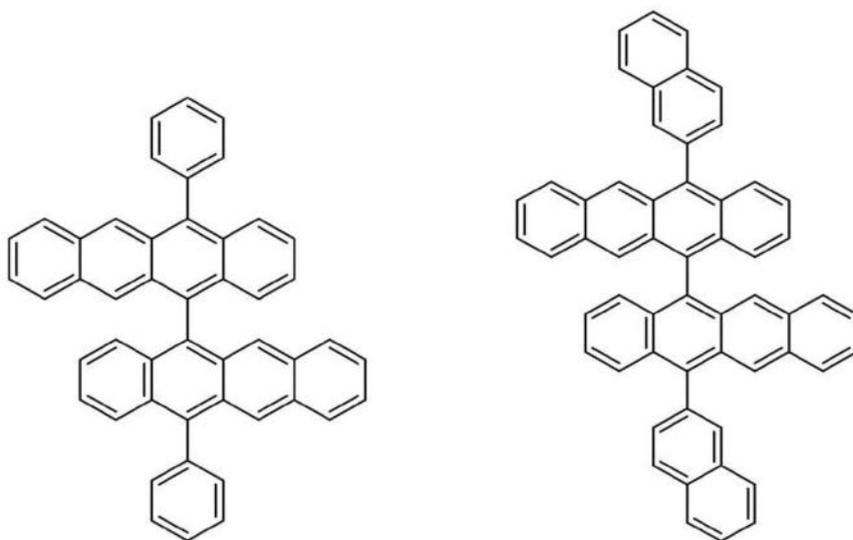
[0140] [化学式6]



化合物1

化合物2

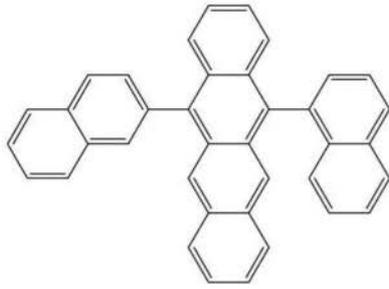
[0141]



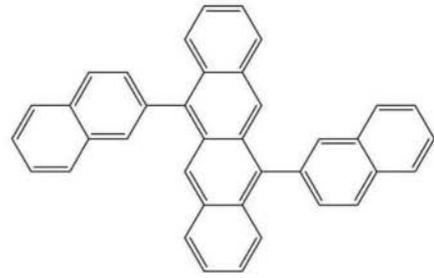
化合物3

化合物4

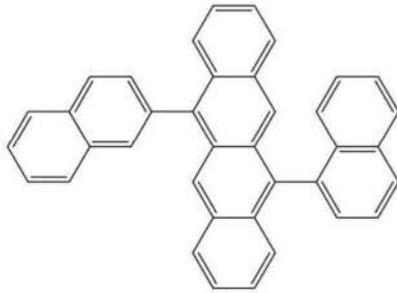
[0142] [化学式7]



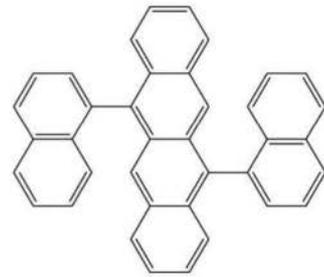
化合物5



化合物6

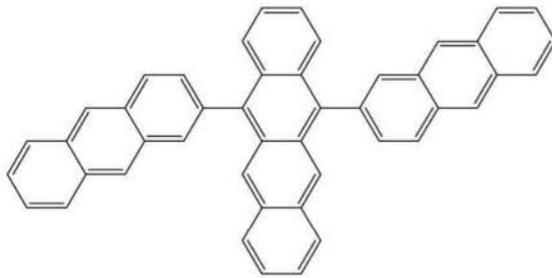


化合物7

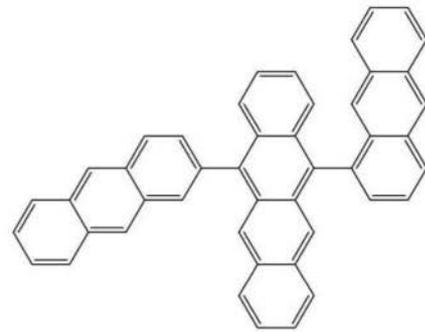


化合物8

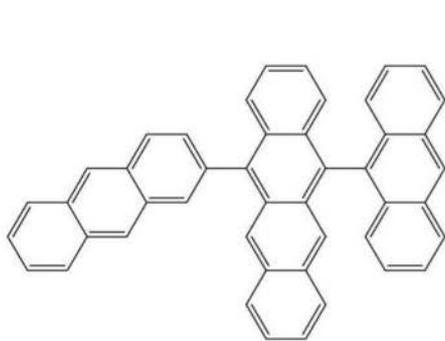
[0143]



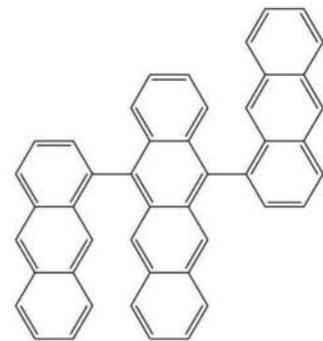
化合物9



化合物10

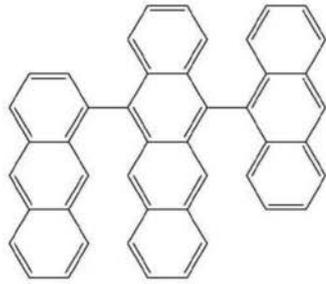


化合物11

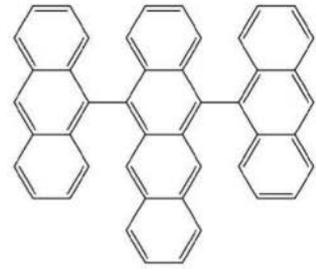


化合物12

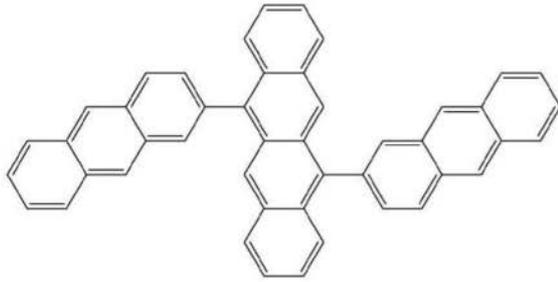
[0144] [化学式8]



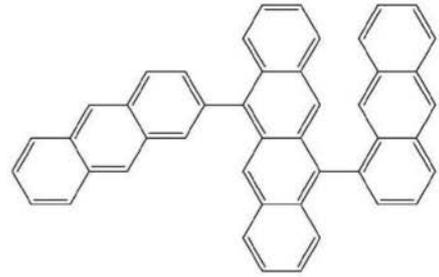
化合物13



化合物14

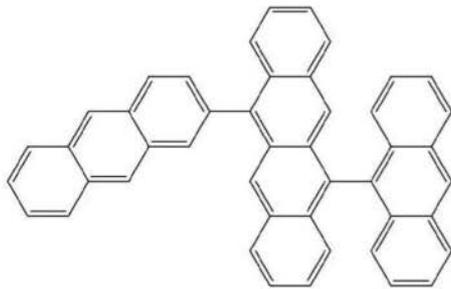


化合物15

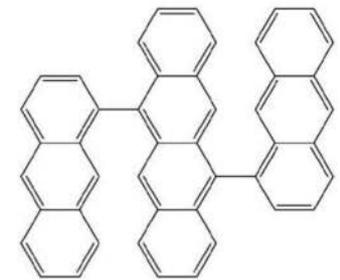


化合物16

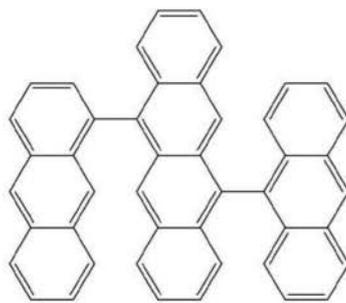
[0145]



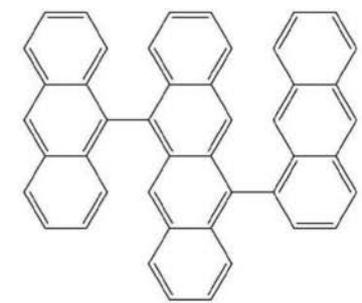
化合物17



化合物18

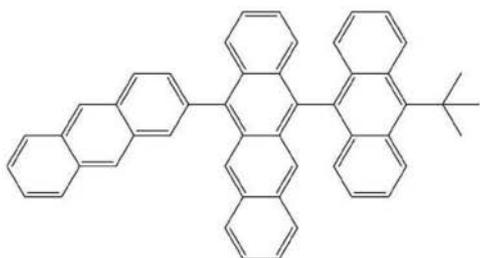


化合物19

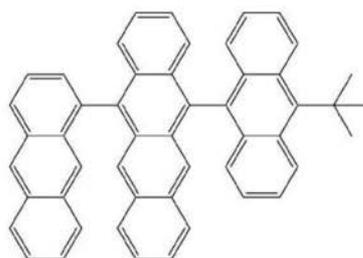


化合物20

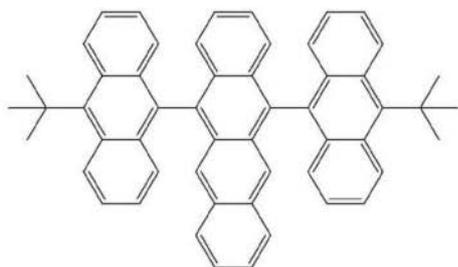
[0146] [化学式9]



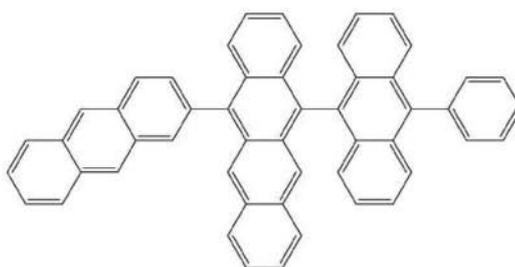
化合物21



化合物22

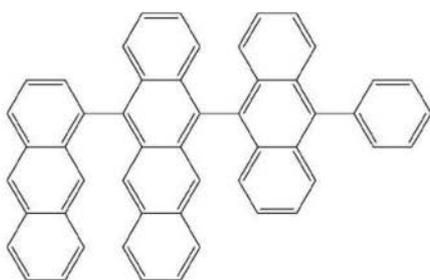


化合物23

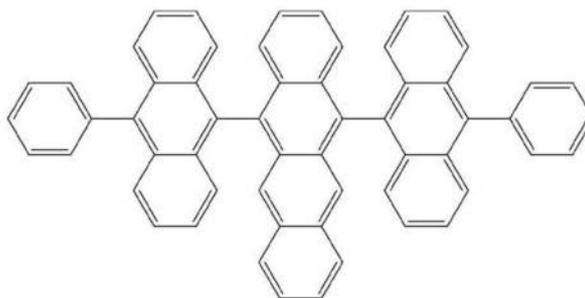


化合物24

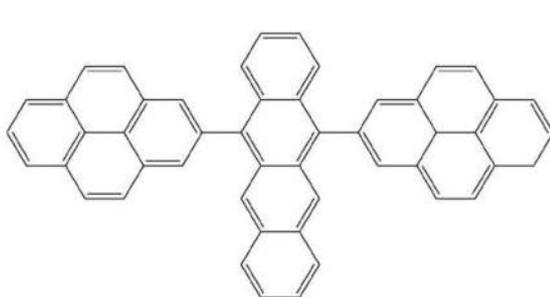
[0147]



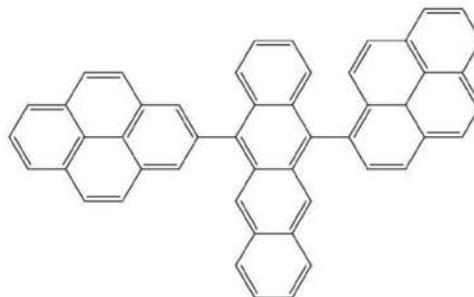
化合物25



化合物26

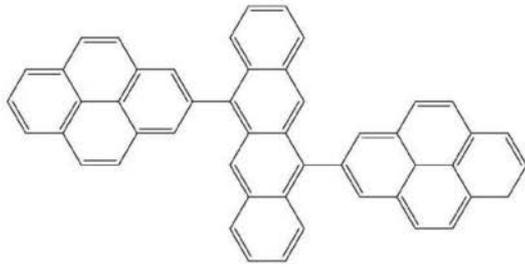


化合物27

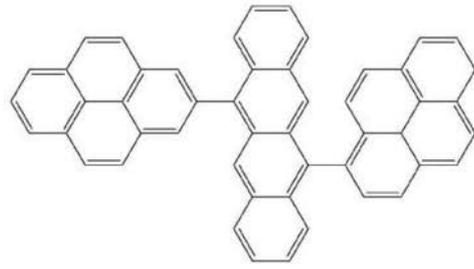


化合物28

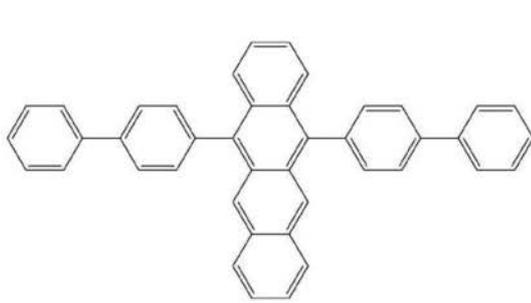
[0148] [化学式10]



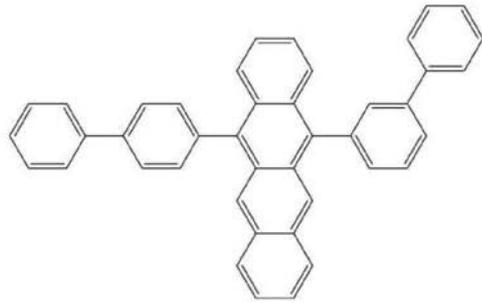
化合物29



化合物30

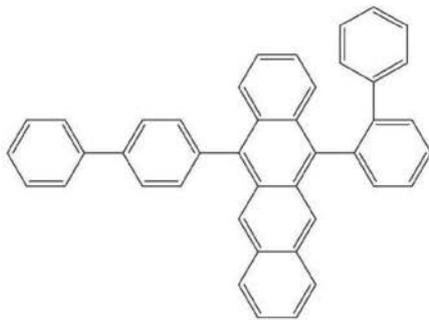


化合物31

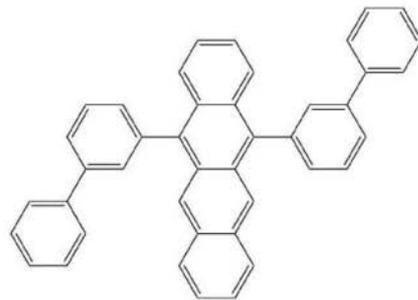


化合物32

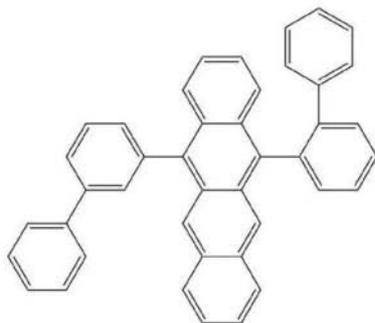
[0149]



化合物33



化合物34

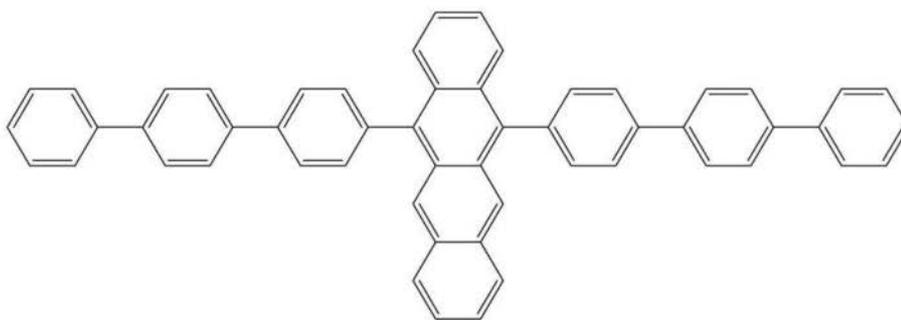


化合物35

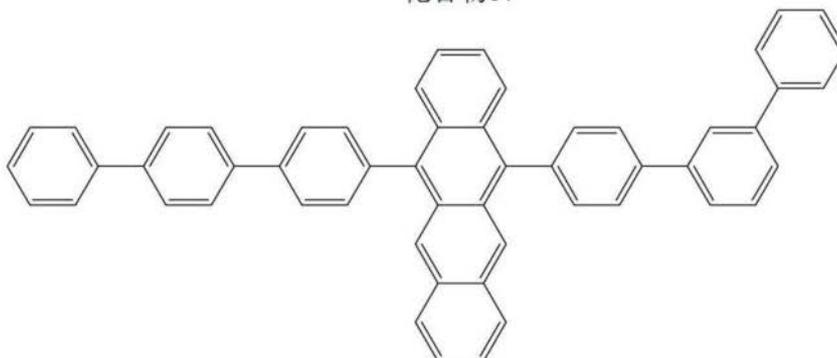


化合物36

[0150] [化学式11]

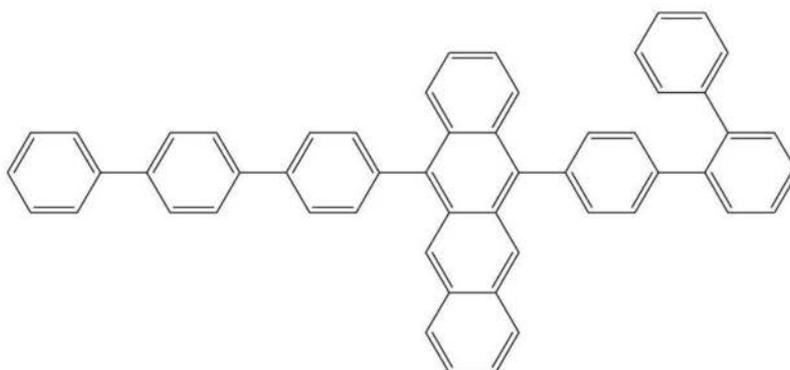


化合物37

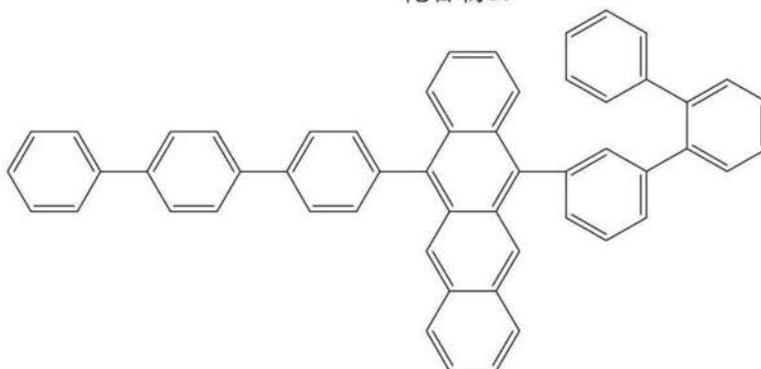


化合物38

[0151]



化合物39



化合物40

[0152] 这些单重态分裂材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0153] (除了单重态分裂材料以外的材料)

[0154] 单重态分裂层可以根据需要包含除了单重态分裂材料以外的材料(其他材料)。作为其他材料,可以举出发光材料、主体材料。

[0155] 通过使单重态分裂层包含发光材料,能够将在单重态分裂材料中通过单重态分裂而生成的三重态激子的能量通过德克斯特机构转移至发光材料中,以使该发光材料发光。在本发明的层叠体中,由于在单重态分裂层中以高的激子生成效率生成三重态激子,因此能够使发光材料效率良好地发光。

[0156] 作为发光材料,能够使用接收来自三重态激子的能量并利用该能量而能够发射光的发光性有机化合物,可以为金属络合物,也可以为除了金属络合物以外的有机化合物,并且可以为磷光材料,也可以为延迟荧光材料。

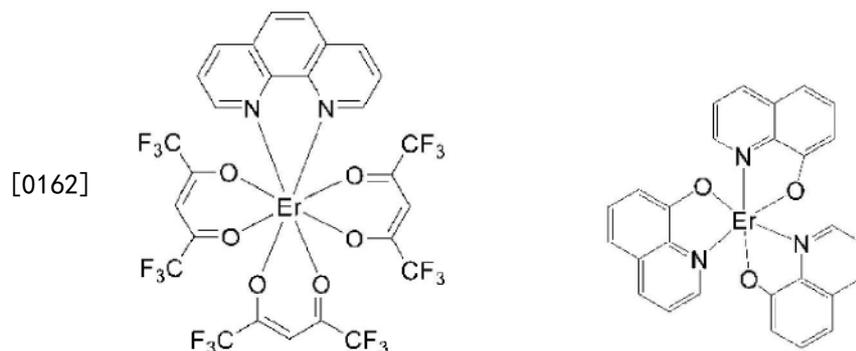
[0157] 作为金属络合物的磷光材料可以接收三重态激子的能量并过度到最低激发三重态能级 $E_{T1}$ ,并且随着从该最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 向基态单重态的失活而发射磷光,也可以接收三重态激子的能量并过度到中心金属中的能量更高的电子态(电子激发态),并且随着从该电子激发态过度到原始的电子态(基态电子态)而发射磷光。作为磷光材料,可以优选使用为了容易转移来自通过单重态分裂而生成的三重态激子的激发三重态能量且将该激发三重态能量封入分子内,最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 低于通过单重态分裂而生成的三重态激子的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 的材料或其中心金属中的电子激发态的能级低于通过单重态分裂而生成的三重态激子的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 的材料。作为金属络合物的磷光材料优选为以镧系元素为中心金属的金属络合物,更优选为以Er为中心金属的金属络合物。

[0158] 并且,延迟荧光材料接收三重态激子的能量并过度到最低激发三重态能级之后,通过反向系间窜越过度到最低激发单重态能级,并且随着来自该最低激发单重态能级的失活而发射延迟荧光。因此,作为用于发光材料中的延迟荧光材料,优选为最低激发单重态能级与最低激发三重态能级的能量差 $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下,并且为了容易转移来自通过单重态分裂而生成的三重态激子的激发三重态能量且将该激发三重态能量封入分子内,最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 低于通过单重态分裂而生成的三重态激子的最低激发三重态能级 $E_{T1}$ 的材料。

[0159] 发光材料发出的光的波长(发光波长)并无特别限制,例如可以为可见区域,也可以为近红外区域。通过发光波长为可见区域,能够将该层叠体应用于显示图像或字符、标记等的显示装置等的发光部或照明中,通过发光波长为近红外区域,能够将该层叠体应用于近红外传感器或生物成像中所使用的光源中。

[0160] 以下,举出能够用作发光材料的优选的化合物例。在下述式中,Ar表示芳基。

[0161] [化学式12]



[0163] 这些发光材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上

[0164] 并且,在单重态分裂层包含发光材料的情况下,发光材料可以均匀地分散并存在于单重态分裂层中,也可以局部存在于一部分的区域中。

[0165] 单重态分裂层中的发光材料的含量相对于单重态分裂层的材料总量优选为0.1重量%以上,更优选为1重量%以上,并且优选为50重量%以下,更优选为20重量%以下,进一步优选为10重量%以下。

[0166] (单重态分裂层的厚度)

[0167] 单重态分裂层的厚度并无特别限制,但是优选为1nm~20nm,更优选为3nm~15nm,进一步优选为5nm~10nm。

[0168] [层叠体的层结构]

[0169] 本发明的层叠体具有依次层叠了激子生成层、阻挡层及单重态分裂层的结构。本发明的层叠体可以仅依次层叠这3层而构成,也可以具有其他层。其他层可以配置于激子生成层与阻挡层之间或阻挡层与单重态分裂层之间,也可以配置于激子生成层的与阻挡层相反的一侧或单重态分裂层的与阻挡层相反的一侧。并且,其他层可以为选自激子生成层、阻挡层及单重态分裂层的层,也可以为除了这些层以外的层。在设置选自激子生成层、阻挡层及单重态分裂层的层作为其他层的情况下,多个激子生成层彼此、阻挡层彼此或单重态分裂层彼此的材料或组成比、厚度可以相互相同,也可以不同。

[0170] 作为层叠体的优选的层结构,可以举出由激子生成层/阻挡层/单重态分裂层构成的3层结构、由第1单重态分裂层/第1阻挡层/激子生成层/第2阻挡层/第2单重态分裂层构成的5层结构。其中,第1单重态分裂层及第2单重态分裂层分别对应于“单重态分裂层”,第1阻挡层及第2阻挡层分别对应于“阻挡层”。第1单重态分裂层和第2单重态分裂层、第1阻挡层和第2阻挡层各自的材料或组成比、厚度可以相互相同,也可以不同。并且,构成层叠体的各层分别可以为单层结构,也可以为多层结构。

[0171] 如上所述,本发明的层叠体的激子生成效率的理论极限值高,在其单重态分裂层中添加了发光材料的情况下,与添加了发光材料的单重态分裂层单独相比,能够显著提高发光效率。因此,通过将本发明的层叠体用作有机光致发光元件(有机PL元件)或有机电致发光元件(有机EL元件)的发光部,能够提供发光效率高的有机发光元件。

[0172] 有机光致发光元件具有在基板上至少形成了发光部的结构。有机电致发光元件至少具有阳极、阴极及在阳极与阴极之间形成了有机层的结构。有机层至少包括发光部,可以仅由发光部构成,也可以除了发光部以外具有1层以上的有机层。作为这种其他有机层,可以举出空穴传输层、空穴注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡层等。空穴传输层可以为具有空穴注入功能的空穴注入传输层,电子传输层可以为具有电子注入功能的电子注入传输层。将具体的有机电致发光元件的结构例示于图3中。在图3中,1表示基板,2表示阳极,3表示空穴注入层,4表示空穴传输层,5表示发光部,6表示电子传输层,7表示阴极。

[0173] 以下,对有机电致发光元件的各部件及各层进行说明。另外,基板及发光部的说明也符合有机光致发光元件的基板及发光部。

[0174] (基板)

[0175] 本发明的有机电致发光元件优选由基板支撑。关于该基板,并无特别限制,只要为

从以往在有机电致发光元件中惯用的基板即可,例如能够使用由玻璃、透明塑料、石英、硅等构成的基板。

#### [0176] (阳极)

[0177] 作为有机电致发光元件的阳极,可以优选地使用将功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极材料的阳极。作为这种电极材料的具体例,可以举出Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等导电性透明材料。并且,也可以使用IDIXO( $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO)等非晶质且能够制作透明导电膜的材料。关于阳极,可以通过蒸镀或溅射等方法使这些电极材料形成为薄膜,并利用光刻法形成所需形状的模式,或者对图案精度要求不高的情况(100 $\mu\text{m}$ 以上左右)下,可以在上述电极材料的蒸镀或溅射时经由所需形状的掩模形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物那样能够涂布的材料的情况下,也能够使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在从该阳极提取发光的情况下,优选将透射率设为大于10%,并且作为阳极的薄膜电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下。而且,膜厚也取决于材料,通常在10~1000nm、优选在10~200nm的范围内进行选择。

#### [0178] (阴极)

[0179] 另一方面,作为阴极,可以使用将功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极材料的阴极。作为这种电极材料的具体例,可以举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、铟、锂/铝混合物、稀土类金属等。其中,从电子注入性及对氧化等的耐久性的观点考虑,优选为电子注入性金属与作为功函数的值比其大且稳定的金属即第二金属的混合物,例如,镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、锂/铝混合物、铝等。关于阴极,能够通过利用蒸镀或溅射等方法使这些电极材料形成为薄膜而进行制作。并且,作为阴极的薄膜电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常在10nm~5 $\mu\text{m}$ 、优选在50~200nm的范围内进行选择。另外,若为了使发出的光透射而有机电致发光元件的阳极或阴极中的任一个为透明或半透明,则发光亮度提高而优选。

[0180] 并且,通过将阳极的说明中所举出的导电性透明材料用于阴极中,能够制作透明或半透明的阴极,通过应用该阴极,能够制作阳极与阴极这两个具有透射性的元件。

#### [0181] (发光部)

[0182] 发光部为由本发明的层叠体构成且通过分别从阳极及阴极注入的空穴及电子在层叠体的激子生成层中进行再键合而生成激子之后进行发光的层。关于本发明的层叠体的说明,能够参考上述<层叠体>一栏中的记载。如上所述,由于本发明的层叠体的激子生成效率的理论极限值高,因此通过将该层叠体用于发光部中,能够获得高的发光效率。构成有机电致发光元件的发光部的层叠体优选在单重态分裂层中包含发光材料,更优选具有第1单重态分裂层/第1阻挡层/激子生成层/第2阻挡层/第2单重态分裂层的层结构。另外,该层叠体配置成第1单重态分裂层成为阳极侧且第2单重态分裂层成为阴极侧。在将具有这样的层结构的层叠体用于有机电致发光元件的发光部中的情况下,第1阻挡层及第2阻挡层中比激子生成层更靠阳极侧的阻挡层(第1阻挡层)优选包含具有空穴传输性的材料,比激子生成层更靠阴极侧的阻挡层(第2阻挡层)优选包含具有电子传输性的材料。关于具有空穴传输性的材料及具有电子传输性的材料的优选范围和具体例,能够参考上述(阻挡层)一栏中的记载。

[0183] 在本发明的有机发光元件及有机电致发光元件中,发光由单重态分裂层中所包含的发光材料产生。该发光可以为磷光发光,也可以为延迟荧光发光。并且,在发光的一部分中,可以有来自激子生成层的材料或阻挡层的材料、单重态分裂层的单重态分裂材料的发光。

[0184] (注入层)

[0185] 注入层是指为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置于电极与有机层之间的层,存在空穴注入层及电子注入层,并且可以使其存在于阳极与发光部或空穴传输层之间及阴极与发光部或电子传输层之间。注入层能够根据需要而设置。

[0186] (阻挡层)

[0187] 阻挡层为能够阻止存在于发光部中的电荷(电子或空穴)和/或激子向发光部外扩散的层。电子阻挡层能够配置于发光部及空穴传输层之间,阻止电子朝向空穴传输层穿过发光部。同样地,空穴阻挡层能够配置于发光部及电子传输层之间,阻止空穴朝向电子传输层穿过发光部。阻挡层也能够为了阻止激子扩散至发光部的外侧而使用。即,电子阻挡层、空穴阻挡层分别也能够兼备作为激子阻挡层的功能。在本说明书中所述的电子阻挡层或激子阻挡层是以包括作为一个层具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层的含义而使用。

[0188] (空穴阻挡层)

[0189] 空穴阻挡层在广义上具有电子传输层的功能。空穴阻挡层具有传输电子且阻止空穴到达电子传输层的作用,由此能够提高发光部中的电子与空穴的再键合几率。作为空穴阻挡层的材料,能够根据需要使用后述的电子传输层的材料。

[0190] (电子阻挡层)

[0191] 电子阻挡层在广义上具有传输空穴的功能。电子阻挡层具有传输空穴且阻止电子到达空穴传输层的作用,由此能够提高发光部中的电子与空穴进行再键合的几率。

[0192] (激子阻挡层)

[0193] 激子阻挡层是指用于阻止因空穴与电子在发光部内进行再键合而产生的激子扩散至电荷传输层的层,通过本层的插入能够有效率地将激子封入发光部内,能够提高元件的发光效率。激子阻挡层邻接于发光部而能够插入于阳极侧、阴极侧中的任一侧,也能够同时插入于两侧。即,在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,能够在空穴传输层与发光部之间,邻接于发光部而插入该层,在插入于阴极侧的情况下,能够在发光部与电子传输层之间,邻接于发光部而插入该层。并且,在阳极与邻接于发光部的阳极侧的激子阻挡层之间能够具有空穴注入层或空穴传输层、电子阻挡层等,在阴极与邻接于发光部的阴极侧的激子阻挡层之间能够具有电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层等。在配置阻挡层的情况下,用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量中的至少任一个优选高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0194] (空穴传输层)

[0195] 空穴传输层由具有传输空穴的功能的空穴传输材料构成,空穴传输层能够设置单层或多层。

[0196] 作为空穴传输材料,具有空穴的注入或传输、电子的阻挡性中的任一个,可以为有机物、无机物中的任一个。作为能够使用的公知的空穴传输材料,例如可以举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡唑并咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑

啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物,还可以举出导电性高分子低聚物,尤其可以举出噻吩低聚物等,优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯胺化合物,更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0197] (电子传输层)

[0198] 电子传输层由具有传输电子的功能的材料构成,电子传输层能够设置单层或多层。

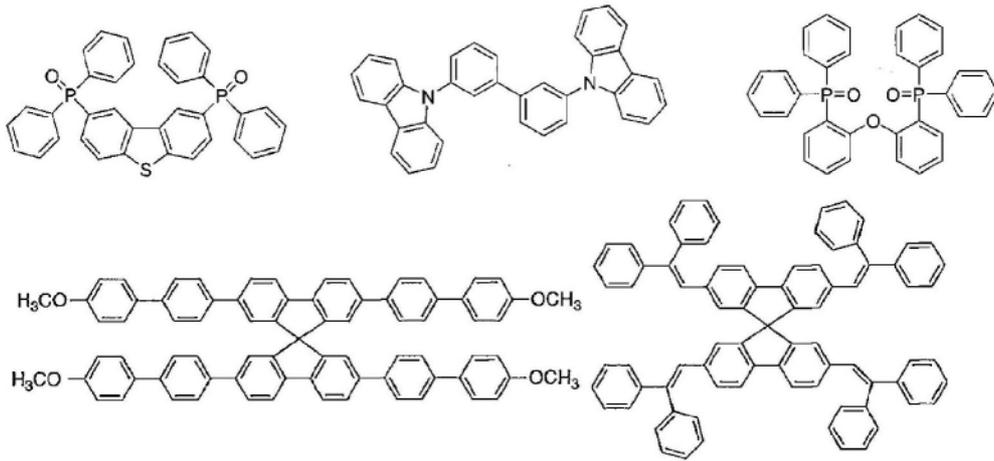
[0199] 作为电子传输材料(也存在兼作空穴阻挡材料的情况),只要具有将从阴极注入的电子传递至发光部的功能即可。作为能够使用的电子传输层,例如可以举出硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物(Thiopyran dioxide)衍生物、碳二亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷(anthraquino dimethane)及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。而且,在上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子取代为硫原子而获得的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团已知的喹啉环的喹啉衍生物也能够用作电子传输材料。而且,也能够使用将这些材料导入到高分子链或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0200] 构成有机电致发光元件的层叠体的各层及其他层的制膜方法并无特别限定,可以通过干式工艺、湿式工艺中的任一个来制作。

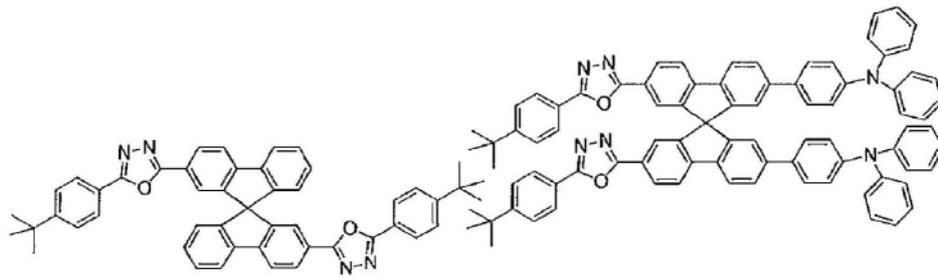
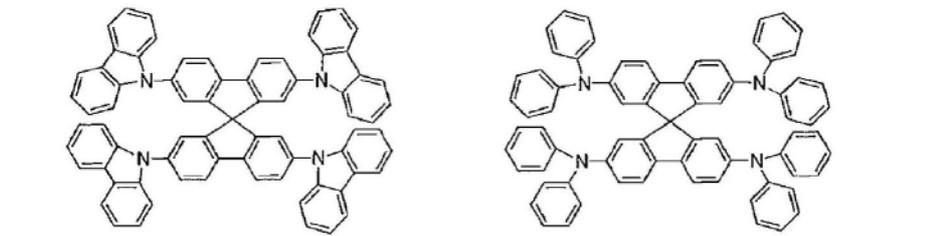
[0201] 以下,具体地例示出能够用于有机电致发光元件的优选的材料。其中,在本发明中能够使用的材料并不被以下例示化合物做限定性地解释。并且,即使是作为具有特定功能的材料而例示出的化合物,也能够转用作具有其他功能的材料。

[0202] 首先,在激子生成层或单重态分裂层包含主体材料的情况下,举出能够用作主体材料的优选的化合物。

[0203] [化学式13]

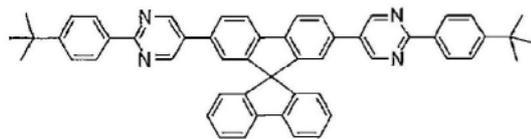


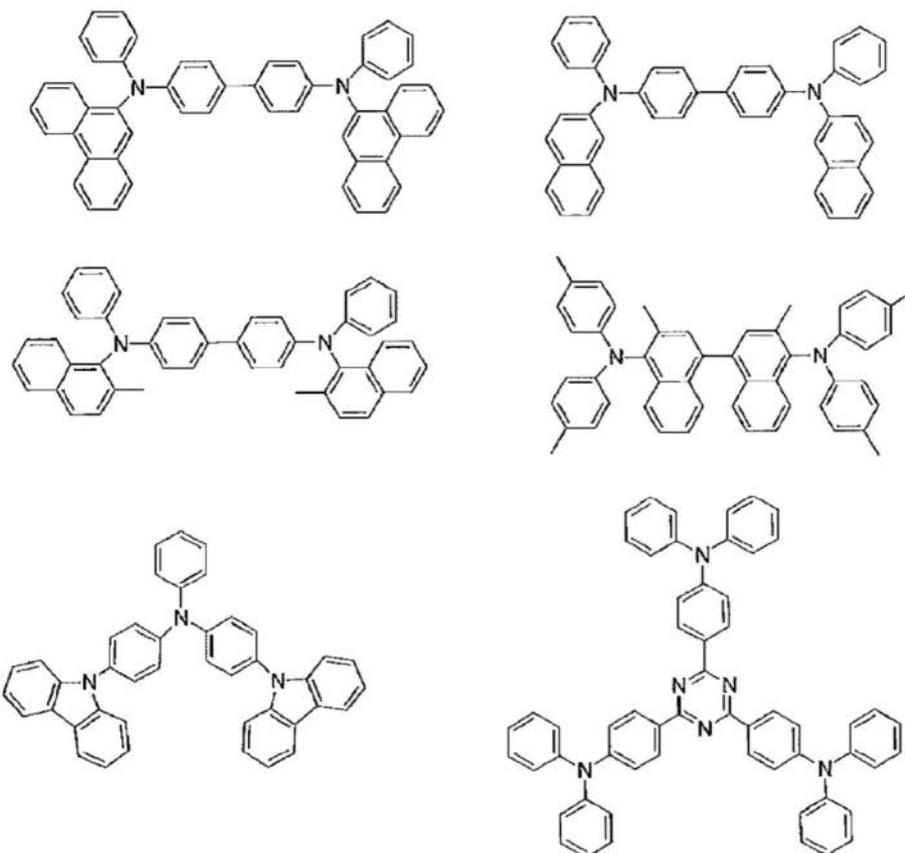
[0204]



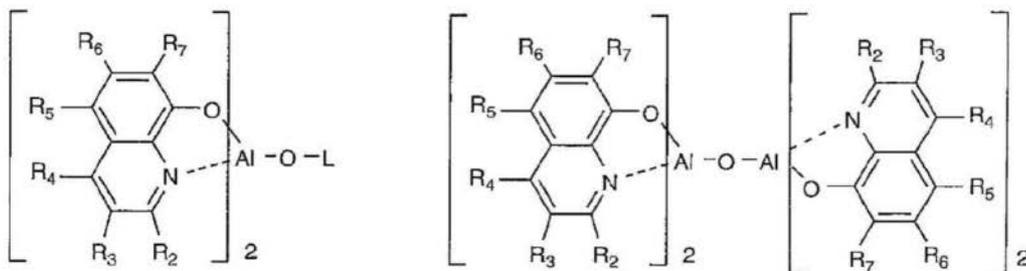
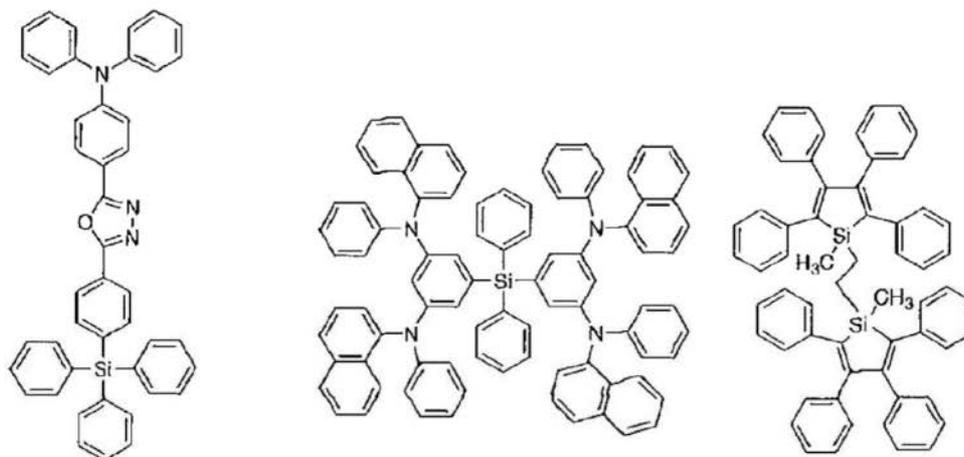
[0205]

[化学式14]





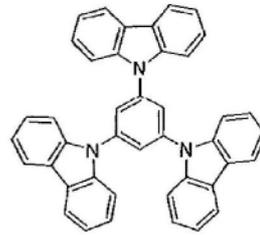
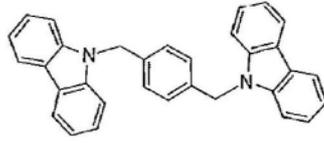
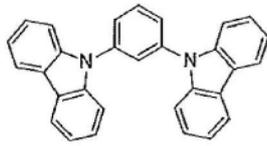
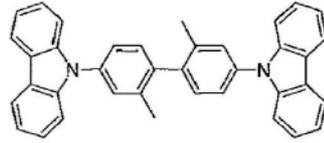
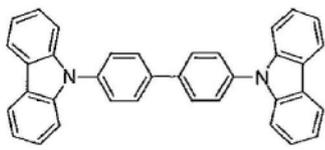
[0206]



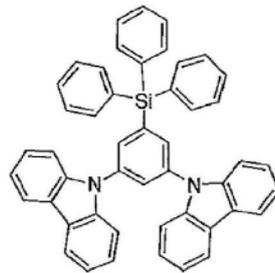
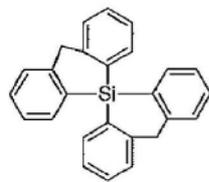
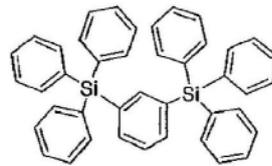
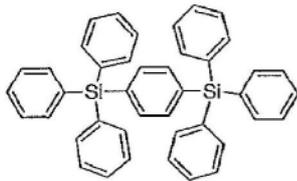
R<sub>2</sub>-R<sub>7</sub>=H或取代基

L=配体

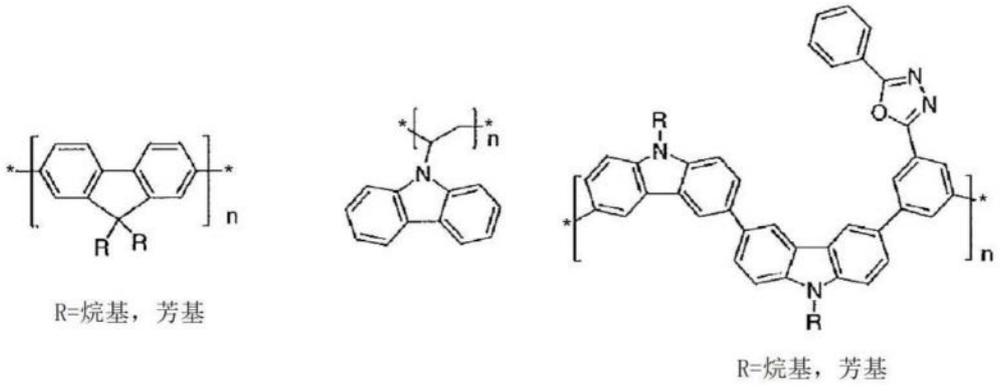
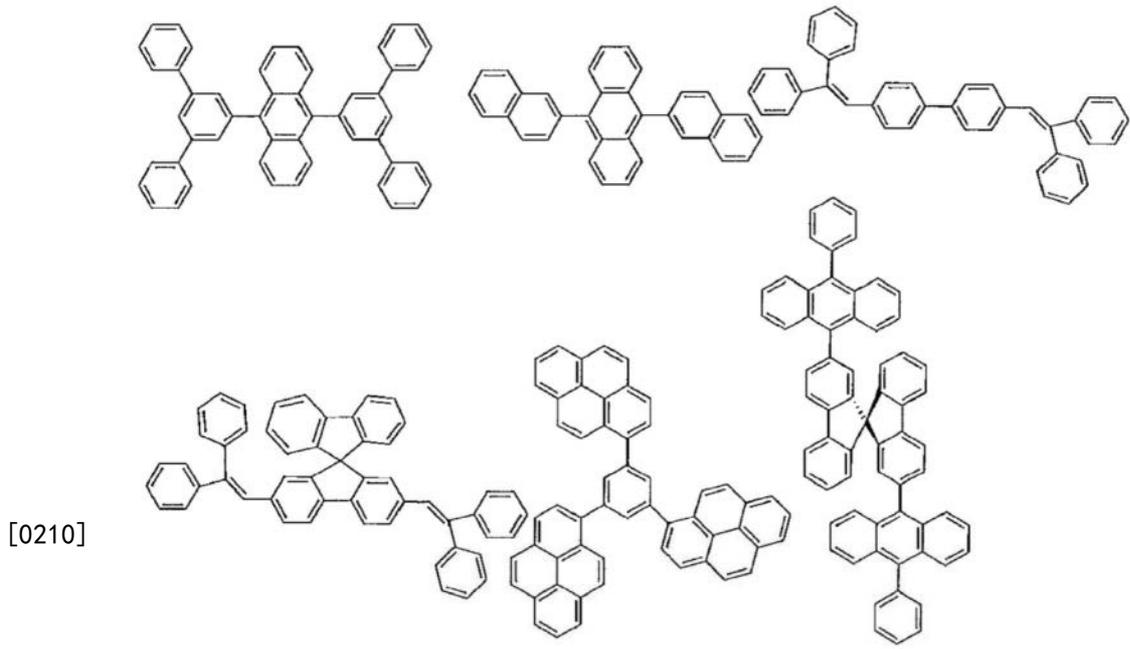
[0207] [化学式15]



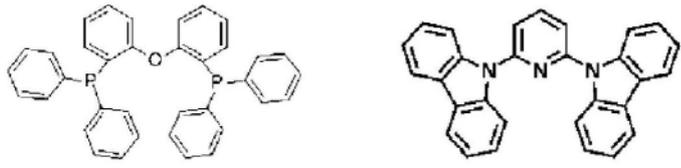
[0208]



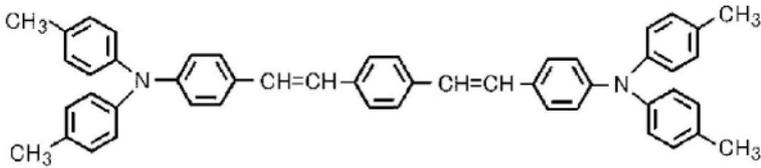
[0209] [化学式16]



[0211] [化学式17]

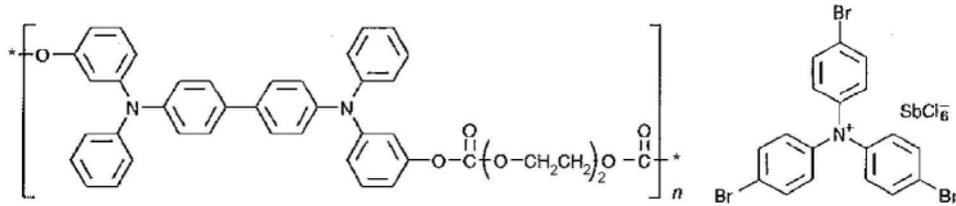
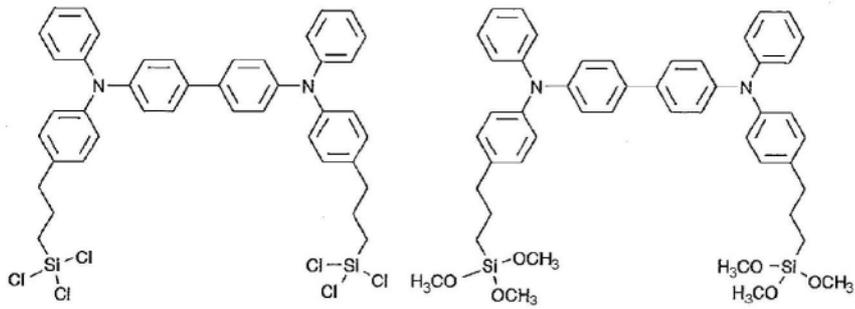


[0212]

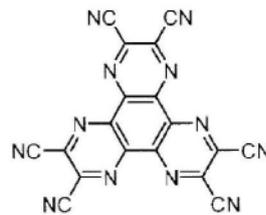
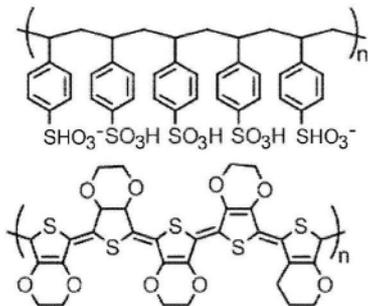
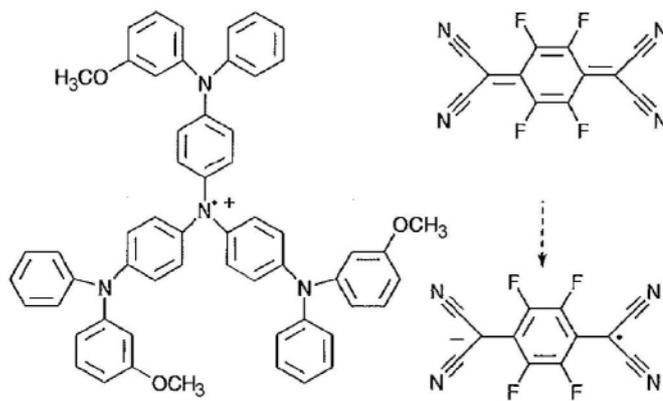


[0213] 接着,举出能够用作空穴注入材料的优选的化合物例。

[0214] [化学式18]

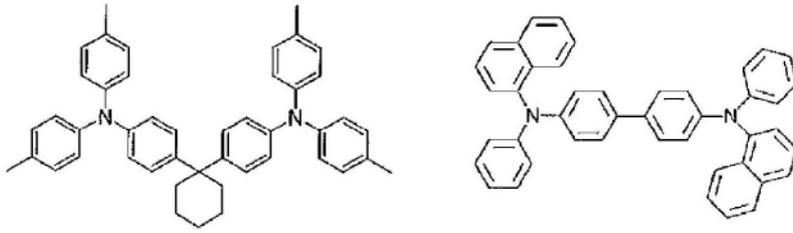


[0215]

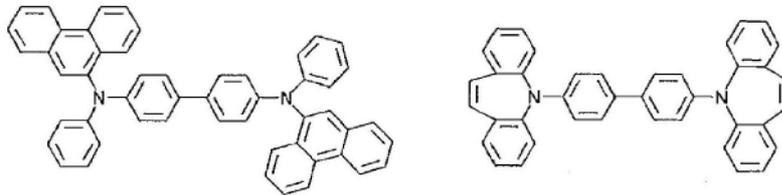
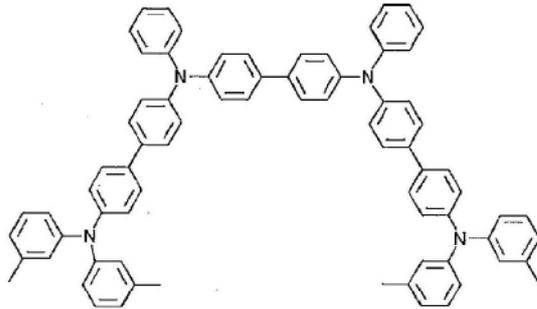


[0216] 接着,举出能够用作空穴传输材料的优选的化合物例。

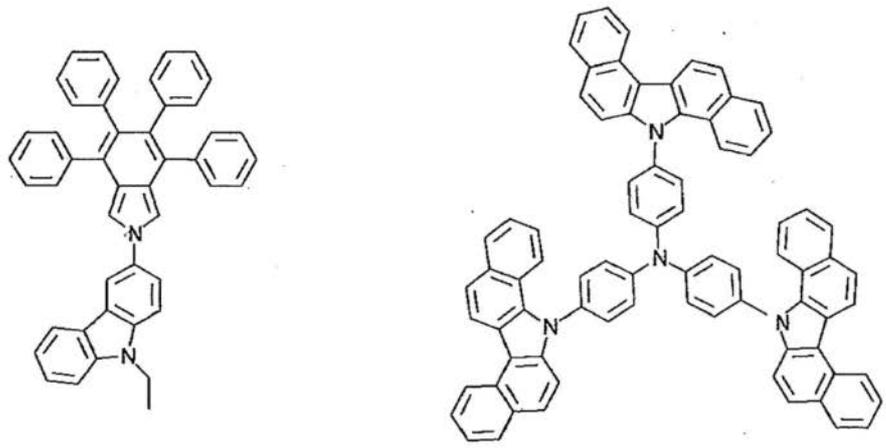
[0217] [化学式19]



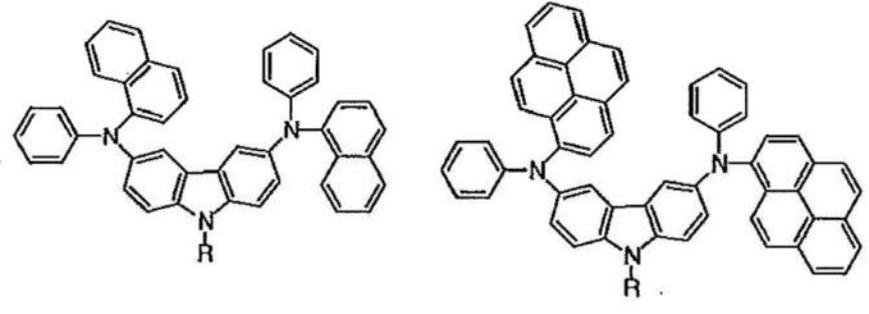
[0218]



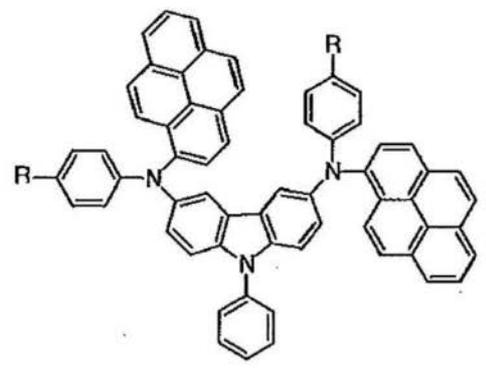
[0219] [化学式20-1]



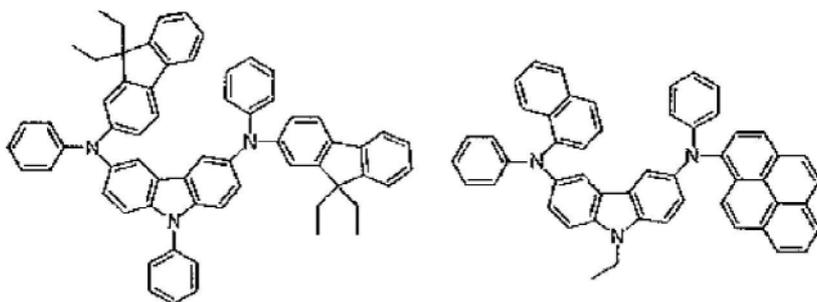
[0220]



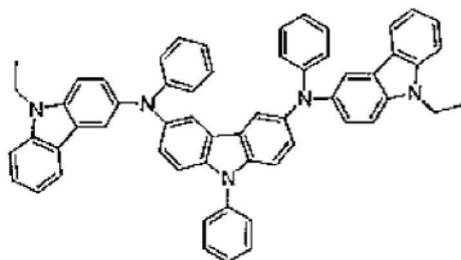
R=烷基, 芳基, 烷氧基, 芳氧基,  
9,9'-二烷基芴



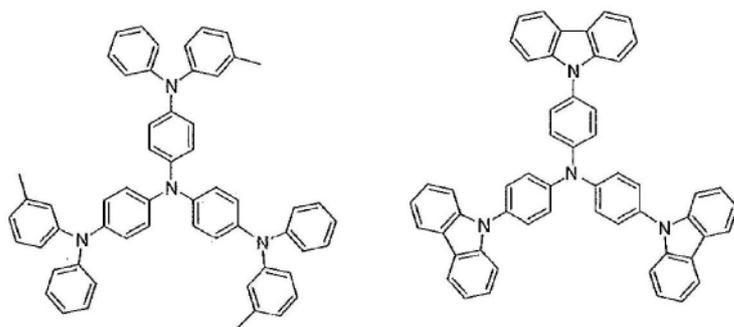
[0221] [化学式20-2]



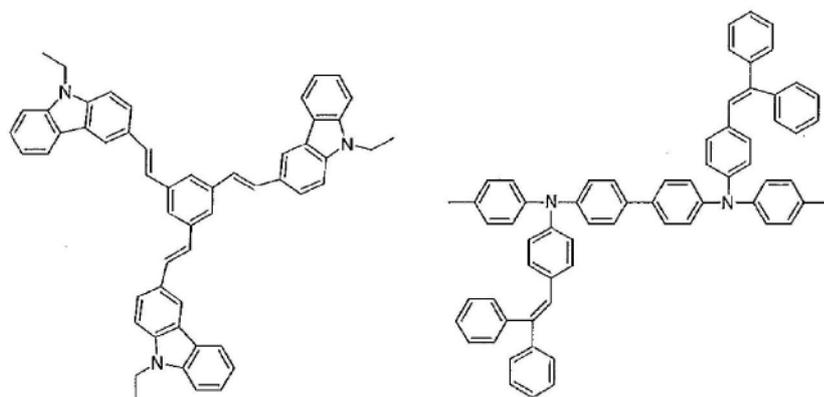
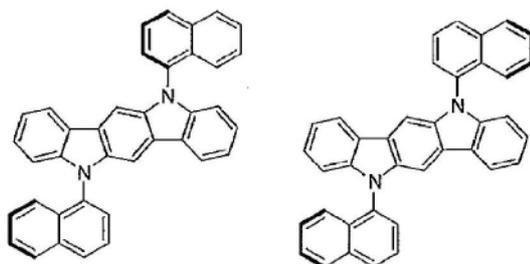
[0222]



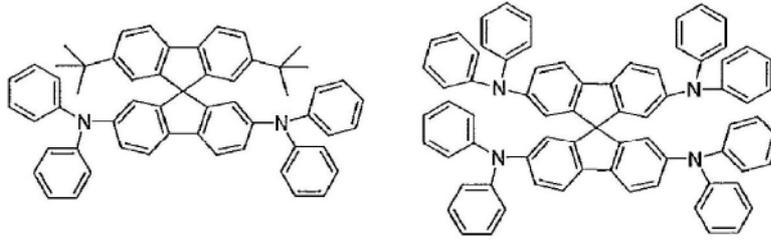
[0223] [化学式21]



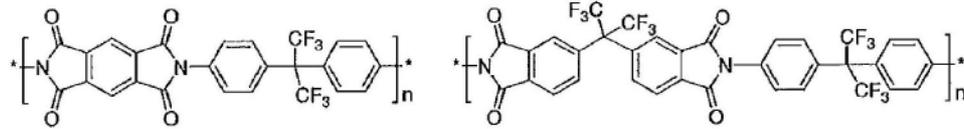
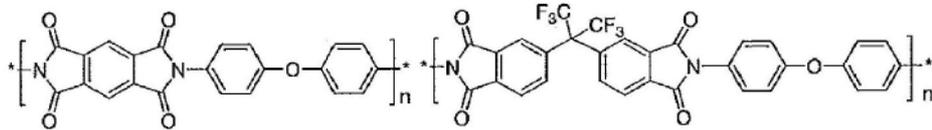
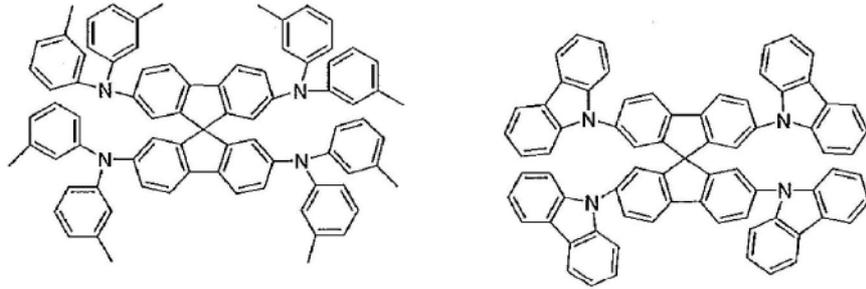
[0224]



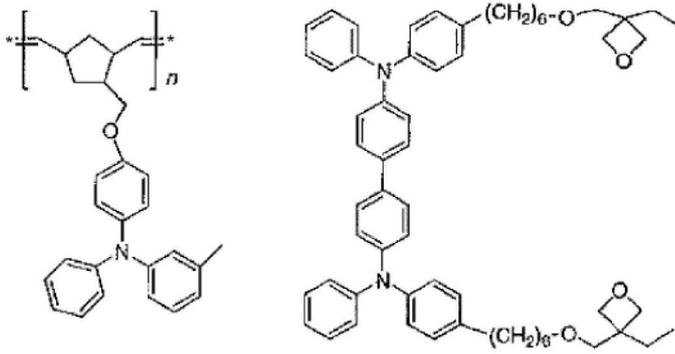
[0225] [化学式22]



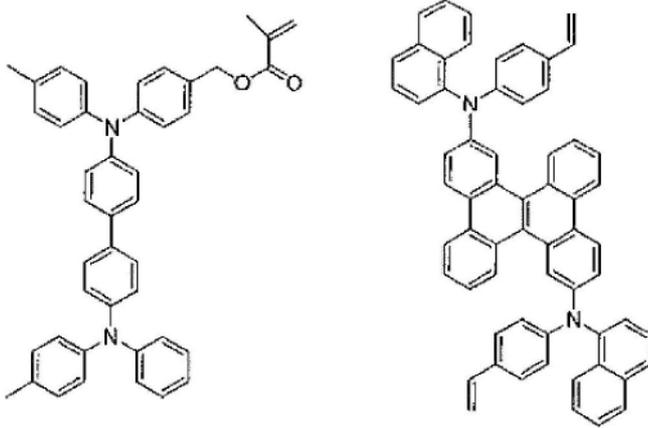
[0226]



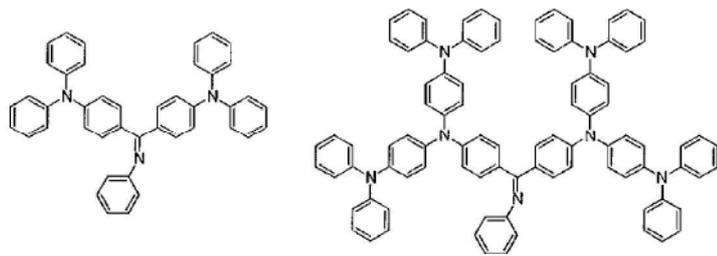
[0227] [化学式23]



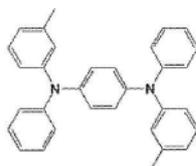
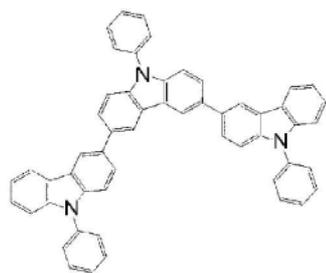
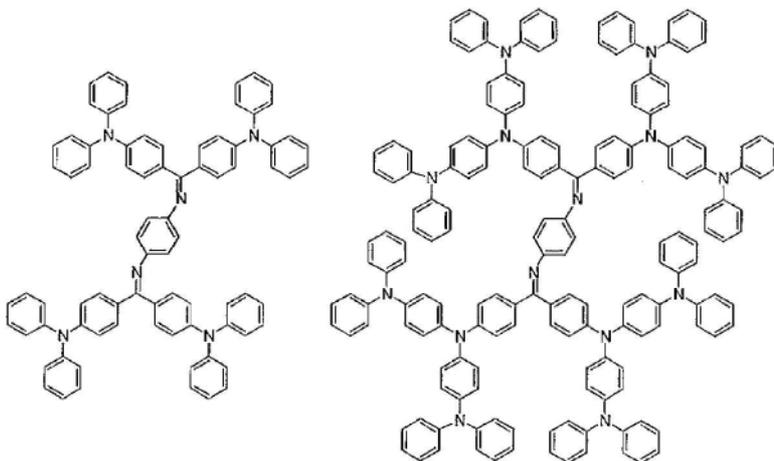
[0228]



[0229] [化学式24]

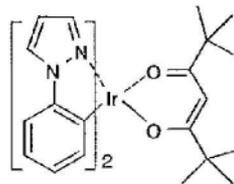
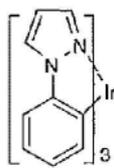
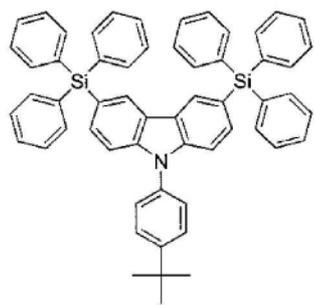


[0230]

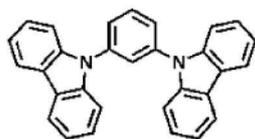
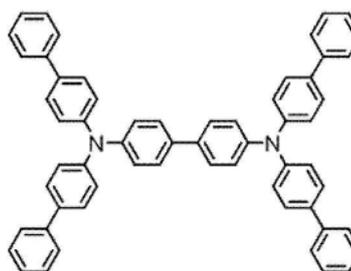
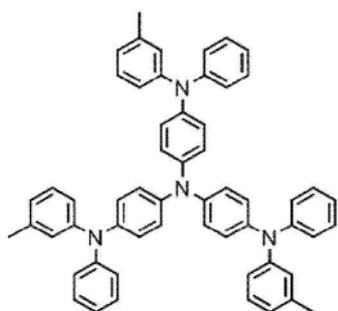
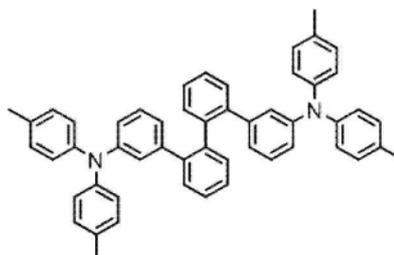
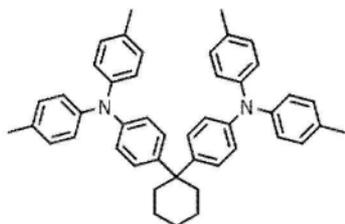


[0231] 接着,举出能够用作电子阻挡材料的优选的化合物例。

[0232] [化学式25]

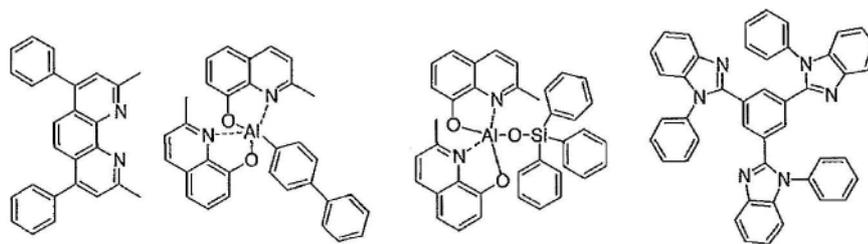


[0233]

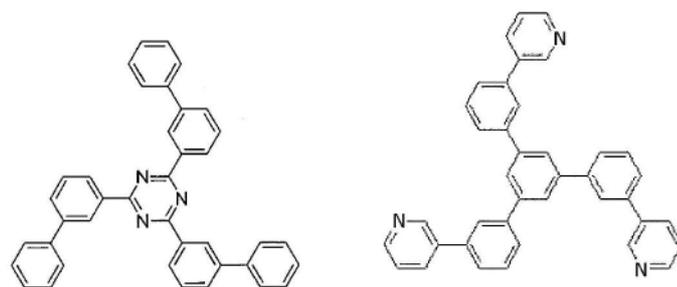
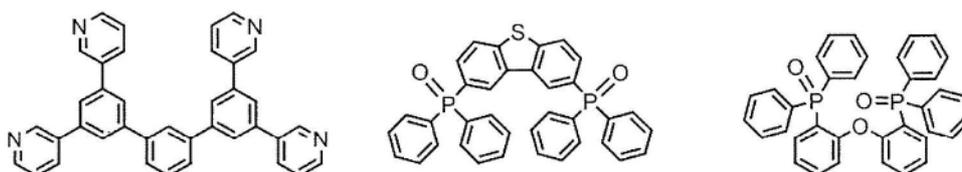
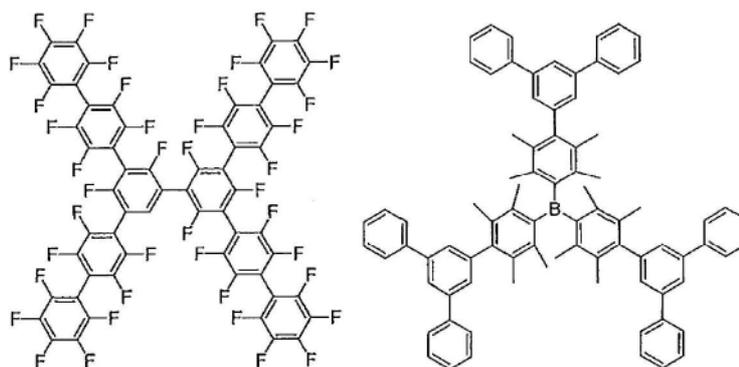


[0234] 接着,举出能够用作空穴阻挡材料的优选的化合物例。

[0235] [化学式26]

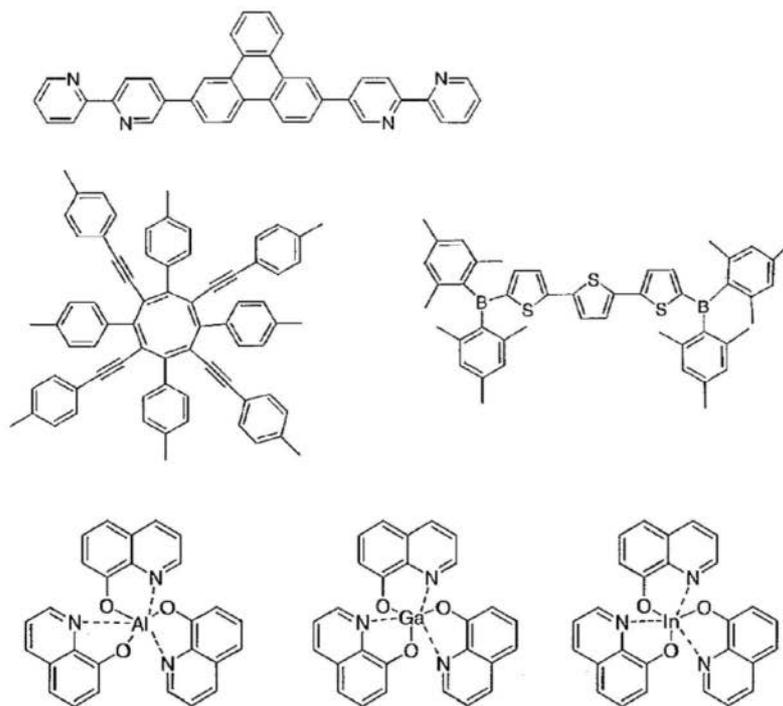


[0236]

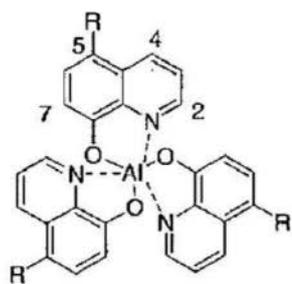


[0237] 接着,举出能够用作电子传输材料的优选的化合物例。

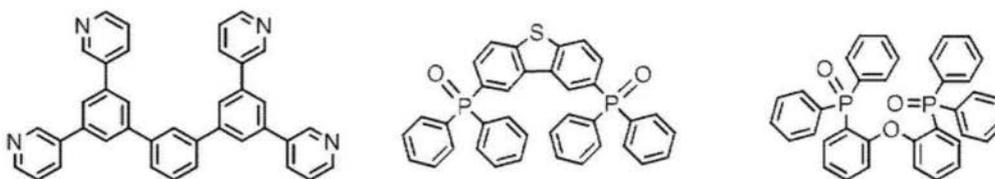
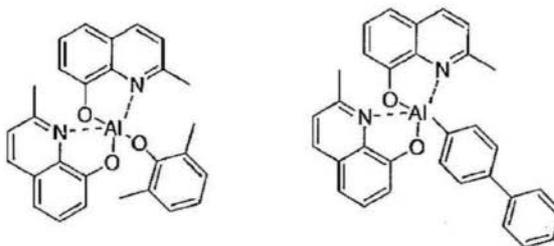
[0238] [化学式27]



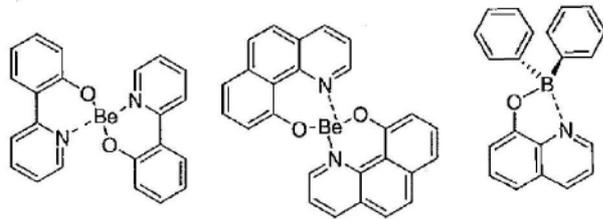
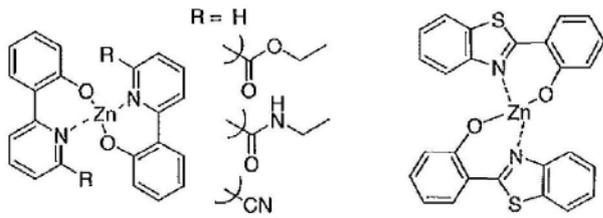
[0239]



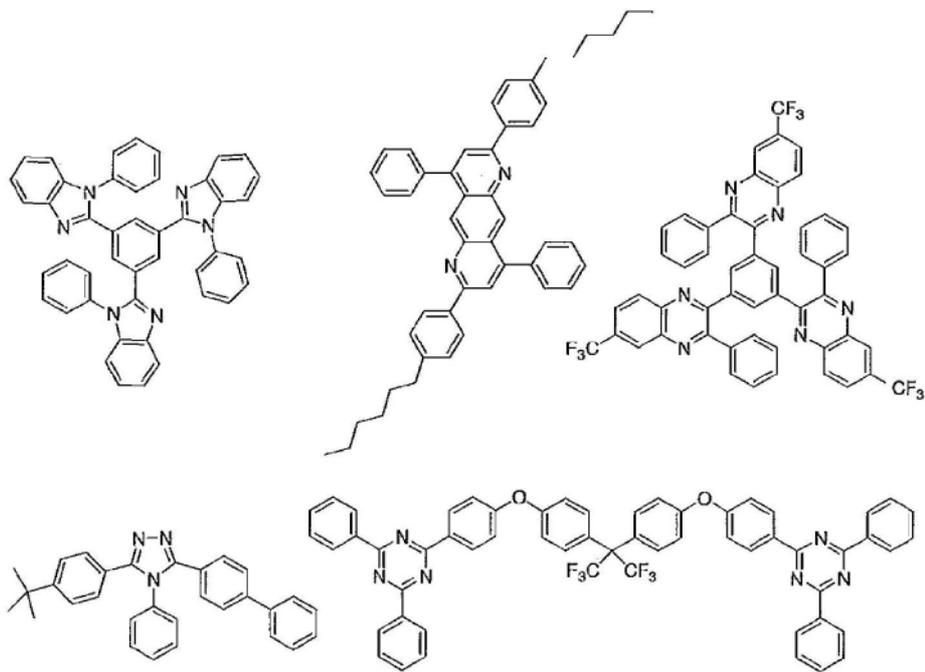
R=H, 烷基, 芳基,  
杂芳基



[0240] [化学式28]

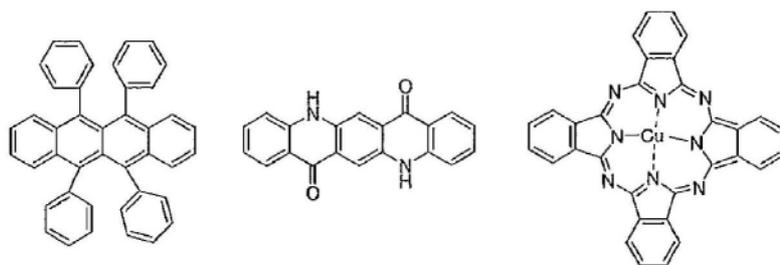


[0241]

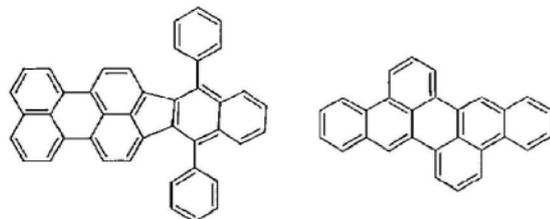


[0242] [化学式29]





[0249]



[0250] 通过上述方法所制作的有机电致发光元件通过对所获得的元件的阳极与阴极之间施加电场来发光。此时,只要为基于激发三重态能量的发光,则与其能阶相对应的波长的光被确认为磷光。只要为基于激发单重态能量的发光,则与其能阶相对应的波长的光被确认为荧光发光及延迟荧光发光。并且,由于通常的荧光的荧光寿命短于延迟荧光发光,因此发光寿命能够根据荧光与延迟荧光进行区分。

[0251] 有机电致发光元件在单独的元件、由以阵列状配置的结构构成的元件、阳极与阴极以X-Y矩阵状配置的结构中的任一个中均能够适用。根据本发明,通过将本发明的层叠体用于发光部中,可以获得激子生成效率及发光效率大幅度改进的有机发光元件。使用了本发明的层叠体的有机电致发光元件等有机发光元件能够进一步应用于各种用途中。例如,使用该有机电致发光元件能够制造有机电致发光显示装置,详细而言,能够参考时任静士、安达千波矢、村田英幸共著的“有机EL显示器”(Ohmsha, Ltd.)。并且,尤其该有机电致发光元件也能够应用于需求较大的有机电致发光照明或背光中。

[0252] 实施例

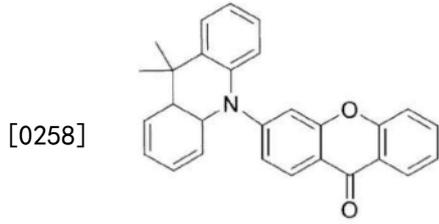
[0253] 以下举出实施例对本发明的特征进行进一步具体的说明。以下所示的材料、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨,则能够进行适当变更。因此,本发明的范围不应被以下所示的具体例做限定性地解释。另外,关于吸收特性的评价,使用紫外可见分光光度计(Shimadzu Corporation制、UV-2600)来进行,关于发光特性的评价,使用分光光度计(HORIBA, Ltd.制、FluoroMax Plus)、源表(Keithley公司制:2400系列)、外量子效率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、C9920-12)、绝对量子产率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、C9920-02)、小型荧光寿命测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、C11367-21)来进行。

[0254] <在实施例中所使用的化合物>

[0255] 将在本实施例中所使用的化合物示于以下。

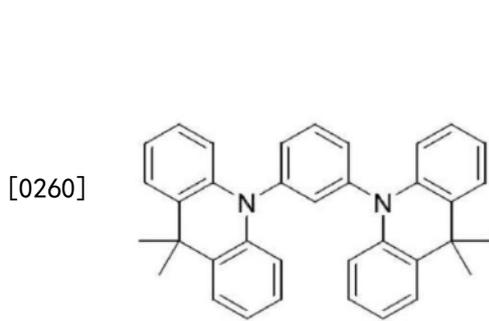
[0256] [化学式32-1]

[0257]  $\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料

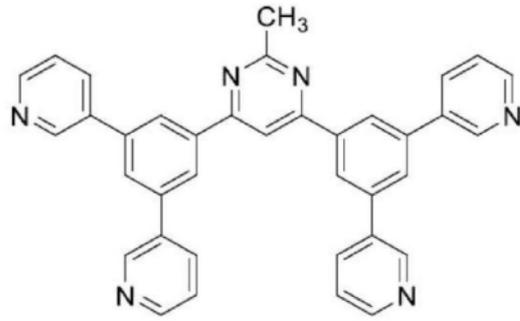


ACR-XTN

[0259] 阻挡层的材料



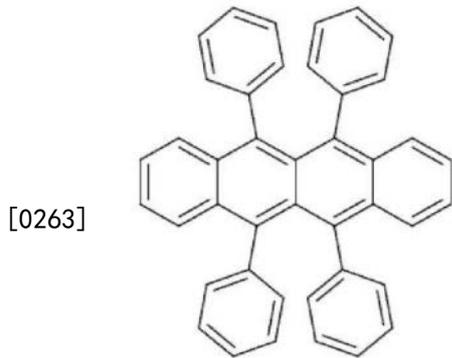
mAP



B3PyMPM

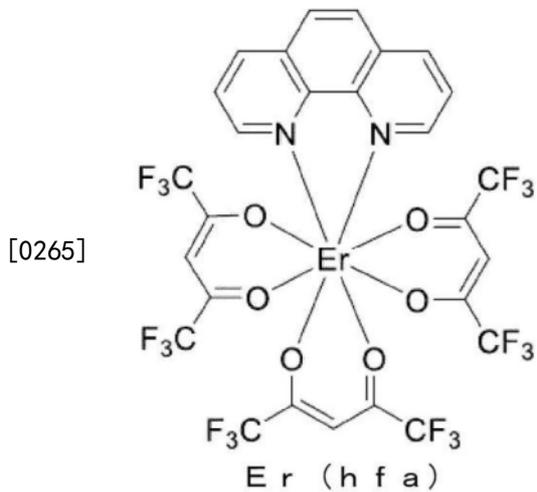
[0261] [化学式32-2]

[0262] 单重态分裂材料



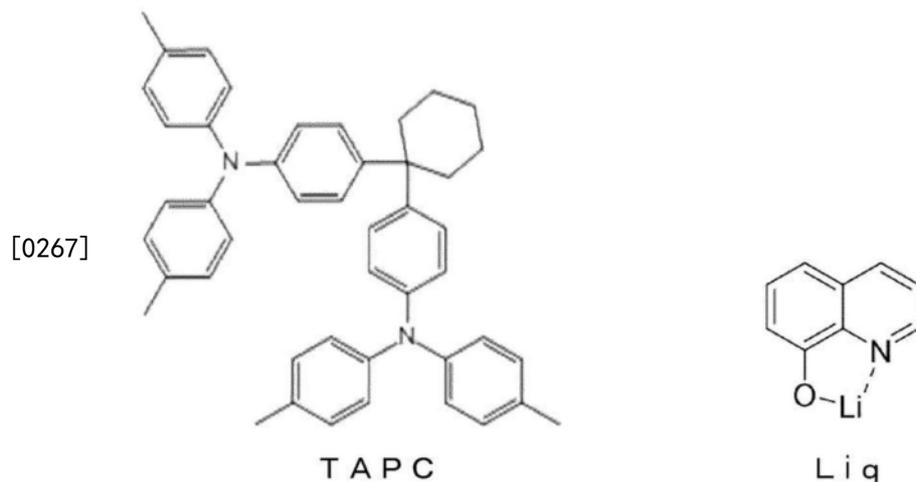
红荧烯 (Rubrene)

[0264] 发光材料



Er(hfa)

[0266] 有机EL元件中所使用的除了上述以外的材料



[0268] 将ACR-XTN、mAP、B3PyMPM、红荧烯及Er(hfa)的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 及最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 以及Er(hfa)的 $^4I_{13/2}$ 级示于表1中。在表1中,ACR-XTN的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 及最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 为Nakanotani et al., Nat. Commun., 2014, 5, 4016中所记载的文献值,mAP的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 及最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 为Seo et al., Dye Pigment., 2015, 254中所记载的文献值,B3PyMPM的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 及最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 为Sasabe et al., Adv. Mater, 2011, 21, 336中所记载的文献值,红荧烯的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 及最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 为Nagata et al., Adv. mater, 2018, 30, 1801484中所记载的文献值,Er(hfa)的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 、最低激发三重态能级 $E_{T_1}$ 、 $^4I_{13/2}$ 级为Ahmed et al., Inorg. Chem. Acta, 2012, 392, 165中所记载的文献值。

[0269]

[表 1]

材料的种类	所使用的化合物	最低激发单重态能级 $E_{S1}$ (eV)	最低激发三重态能级 $E_{T1}$ (eV)	$^4I_{11/2}$ 级 (eV)	$^4I_{13/2}$ 级 (eV)
$\Delta E_{ST}$ 为0.3eV以下的材料	ACRXTN	2.69	2.66	-	-
第1阻挡层的材料	mAP	3.10	3.04	-	-
第2阻挡层的材料	B3PYMPM	3.02	2.75	-	-
单重态分裂材料	红荧烯	2.29	1.14	-	-
磷光材料	Er (hfa)	3.2	2.73	1.25	0.80

[0270] 并且,测定了ACR-XTN的发光光谱和mAP、B3PyMPM、红荧烯及Er(hfa)的吸收光谱的结果,确认到在ACR-XTN的发光峰与红荧烯的光吸收频带观察到重叠,并且在这些重叠的波长区域中,B3PyMPM、红荧烯化合物及Er(hfa)不显示光吸收。

[0271] (实施例1)由第1单重态分裂层/第1阻挡层/激子生成层/第2阻挡层/第2单重态分裂层构成的层叠体1的制作和评价

[0272] 通过真空蒸镀法,以小于 $10^{-4}$ Pa的真空度将各薄膜层叠于石英基板上。

[0273] 首先,将红荧烯和Er(hfa)由不同的蒸镀源蒸镀于石英基板上以形成10nm厚度的第1单重态分裂层。其中,Er(hfa)的浓度设为2.0重量%。接着,将mAP蒸镀于第1单重态分裂层上而形成厚度2nm的第1阻挡层,并将ACR-XTN蒸镀于第1阻挡层上而形成了厚度15nm的激子生成层。而且,将B3PyMPM蒸镀于激子生成层上而形成了厚度2nm的第2阻挡层。接着,将红荧烯和Er(hfa)由不同的蒸镀源蒸镀于第2阻挡层上以形成10nm厚度的第2单重态分裂层。此时,Er(hfa)的浓度设为2.0重量%。通过以上工序,获得了5层结构的层叠体1。

[0274] 将所制作的层叠体1的能级图示于图4中,将所估计的发光机理示于图5中。在图4所示的能级图中,示于各层的下侧的数值为该层的HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital:最高占据分子轨道)的能级的绝对值,示于各层的上侧的数值为该层的LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital:最低未占分子轨道)的能级的绝对值,并且单位均为“eV”。该数值的含义在图6、图8、图10中也相同。

[0275] 如图5所示,在层叠体1中,若激子生成层的ACR-XTN被激发而生成单重态激子 $S_1$ 和三重态激子 $T_1$ ,则三重态激子 $T_1$ 引起反向系间窜越而转换成单重态激子 $S_1$ 。在ACR-XTN中生成的单重态激子 $S_1$ 的能量通过福斯特机构,越过第1阻挡层或第2阻挡层而转移至第1单重态分裂层或第2单重态分裂层所含有的红荧烯(单重态分裂材料)的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 。另一方面,激发三重态能量的转移机构为德克斯特机构。因此,使用第1阻挡层及第2阻挡层来阻止从三重态激子 $T_1$ 向红荧烯的能量转移。因此,在ACR-XTN中生成的三重态激子 $T_1$ 最大而言其100%用于反向系间窜越中而转换成激发单重态 $S_1$ ,并转移至第1单重态分裂层及第2单重态分裂层所含有的红荧烯的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ 。在接收了激发单重态能量的红荧烯中,其单重态激子 $S_1$ 分裂成2个三重态激子 $T_1$ ,其激发三重态能量通过德克斯特机构转移至Er(hfa)的Er的 $^4I_{13/2}$ 级。而且,随着从 $^4I_{13/2}$ 级缓和到 $^4I_{15/2}$ 级而发射磷光。如此,在层叠体1的激子生成层中生成的激子 $S_1$ 、 $T_1$ 的能量最大而言其全部作为激发单重态能量转移至红荧烯的最低激发单重态能级 $E_{S_1}$ ,以使在其中生成的各单重态激子 $S_1$ 分裂成2个三重态激子 $T_1$ 。因此,层叠体1的激子生成效率的理论极限值成为200%。

[0276] (比较例1)由第1单重态分裂层/激子生成层/第2单重态分裂层构成的比较层叠体1的制作和评价

[0277] 不形成第1阻挡层及第2阻挡层,除此以外,以与实施例1相同的方式制作了比较层叠体1。

[0278] 将所制作的比较层叠体1的能级图示于图6中,将所估计的发光机理示于图7中。其中,图6的ACR-XTN对应于图7的 $\Delta E_{ST} \leq 0.3\text{eV}$ 的材料,图6的红荧烯对应于图7的单重态分裂材料,图6的Er(hfa)对应于图7的磷光材料。

[0279] 如图7所示,由于在该比较层叠体1中不具有第1阻挡层及第2阻挡层,因此在激子生成层中产生的单重态激子 $S_1$ 的能量及三重态激子 $T_1$ 的能量一起转移至第1单重态分裂层或第2单重态分裂层的单重态分裂材料(红荧烯)中,从而在单重态分裂材料(红荧烯)中生成单重态激子 $S_1$ 和三重态激子 $T_1$ 。其中,单重态激子 $S_1$ 分裂成2个三重态激子 $T_1$ ,并将其激发三重态能量利用于Er(hfa)的磷光发光中,但是三重态激子 $T_1$ 直接将其激发三重态能量利用于Er(hfa)的磷光发光中。其中,关于比较层叠体1的激子生成效率,若将激子生成层的单重态激子 $S_1$ 与三重态激子 $T_1$ 在平衡状态下的比率设为 $(100-R_T):R_T$ ,则 $(100-R_T) \times 2 + R_T = 200 - R_T$ 为上限,并且成为激子生成效率的理论极限值低于层叠体1的值。

[0280] (比较例2)由第1发光层/激子生成层/第2发光层构成的比较层叠体2的制作和评价

[0281] 仅将Er(hfa)用于蒸镀而形成厚度10nm的第1发光层及第2发光层来代替形成第1单重态分裂层及第2单重态分裂层,除此以外,以与实施例2相同的方式制作了比较层叠体2。

[0282] 将所制作的比较层叠体2的能级图示于图8中,将所估计的发光机理示于图9中。其中,图8的ACR-XTN对应于图9的 $\Delta E_{ST} \leq 0.3\text{eV}$ 的材料,图8的Er(hfa)对应于图9的磷光材料。

[0283] 如图8所示,在该比较层叠体2中不具有第1阻挡层及第2阻挡层,并且在第1发光层及第2发光层中不包含红荧烯(单重态分裂材料)。并且,如图9所示,其中,磷光材料(Er(hfa))的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 高于 $\Delta E_{ST} \leq 0.3\text{eV}$ 的材料(ACR-XTN)的最低激发单重态能级 $E_{S1}$ 。因此,在激子生成层中产生的激子的能量中的三重态激子 $T_1$ 的能量转移至磷光材料(Er(hfa))的 $^4I_{13/2}$ 级而利用于磷光发光中,但是单重态激子 $S_1$ 的能量无法转移至磷光材料(Er(hfa))而不会有助于磷光发光。其中,关于比较层叠体2的激子生成效率,若将激子生成层中的单重态激子 $S_1$ 与三重态激子 $T_1$ 在平衡状态下的比率设为 $(100-R_T):R_T$ ,则 $R_T$ 成为上限,并且成为激子生成效率的理论极限值远低于层叠体1的值。

[0284] (比较例3)单重态分裂层单独的制作和评价

[0285] 使用与实施例1相同的手法,在石英基板上形成了厚度20nm的单重态分裂层。

[0286] 将所制作的单重态分裂层的能级图示于图10中。

[0287] 在该单重态分裂层中,没有来自激子生成层的能量转移,仅通过在单重态分裂层中生成的三重态激子(从通过单重态分裂层的激发而直接生成的单重态激子分裂的三重态激子及通过单重态分裂层的激发而直接生成的三重态激子)的能量来使Er(hfa)发出磷光。关于该比较层叠体3的激子生成效率,若将激子生成层中的单重态激子 $S_1$ 与三重态激子 $T_1$ 在平衡状态下的比率设为 $(100-R_T):R_T$ ,则 $(100-R_T) \times 2 + R_T = 200 - R_T$ 为上限,并且成为激子生成效率的理论极限值低于层叠体1的值。

[0288] 将层叠体1、比较层叠体1、比较层叠体2及在比较例3中所制作的单重态分裂层的基于400nm激发光的发光光谱示于图11中。其中,图11(a)是450~700nm的范围内的发光光谱,图11(b)是1400~1650nm的范围内的发光光谱。

[0289] 在图11(a)中,510nm附近的发光峰来自ACR-XTN的发光,并且560nm附近的发光峰来自红荧烯的发光。并且,在图11(b)中,1500nm附近的发光峰来自Er(hfa)的发光。

[0290] 如图11所示,在具备含有Er(hfa)的红荧烯层(第1单重态分裂层及第2单重态分裂层)、mAP层(第1阻挡层)、ACR-XTN层(激子生成层)、B3PyMPM层(第2阻挡层)全部的层叠体1中,与来自ACR-XTN的发光及来自红荧烯的发光相比,来自Er(hfa)的发光显示更高的强度。相对于此,不具有阻挡层的比较层叠体1与层叠体1相比,为来自Er(hfa)的发光更低的强度。认为这是因为,由于在ACR-XTN中生成的激发三重态能量也转移至红荧烯中,因此基于红荧烯的单重态分裂的激子倍增机构无法充分地发挥作用。另一方面,没有使用红荧烯的比较例2的层叠体的来自ACR-XTN的发光强度高,且与层叠体1相比,为来自Er(hfa)的发光更低的强度。认为来自ACR-XTN的发光强度高是因为,在ACR-XTN中生成的激发单重态能量不转移至Er(hfa)而用于ACR-XTN的发光中,并且认为来自Er(hfa)的发光强度低是因为,在ACR-XTN中生成的激发单重态能量完全不会有助于Er(hfa)的发光。而且,在比较例3中所制

作的单重态分裂层独自在所制作的层中,来自Er(hfa)的发光强度最低。这是因为,在单重态分裂层中不具有供给单重态激子的激子生成层。

[0291] 根据以上,可知通过使用依次层叠了激子生成层、阻挡层及单重态分裂层的结构,使基于单重态分裂材料的激子扩增作用有效地发挥作用,从而显著提高磷光的发光效率。

[0292] (实施例2)具有由第1单重态分裂层/第1阻挡层/激子生成层/第2阻挡层/第2单重态分裂层构成的层叠体的有机电致发光元件的制作和评价

[0293] 通过真空蒸镀法,以小于 $10^{-4}$ Pa的真空度将各薄膜层叠于形成有膜厚100nm的铟/氧化锡(ITO)构成的阳极的玻璃基板上。

[0294] 首先,将TAPC以50nm的厚度形成于ITO上。

[0295] 接着,在TAPC层上,以与实施例1相同的方式依次形成含有2.0重量%的Er(hfa)的红荧烯层(第1单重态分裂层)、mAP层(第1阻挡层)、ACR-XTN层(激子生成层)、B3PyMPM层(第2阻挡层)、含有1.8重量%的Er(hfa)的红荧烯层(第2单重态分裂层),从而形成了层叠体。

[0296] 接着,将B3PyMPM以55nm的厚度形成于层叠体上。而且,通过以0.8nm的厚度形成8-喹啉钠(Liq)并在其上以80nm的厚度蒸镀铝(Al)来形成阴极,并将其作为有机电致发光元件。

[0297] 将所制作的有机电致发光元件的发光光谱示于图12中。如图12所示,从适用了本发明的层叠体的有机电致发光元件中,也能够观测来自Er(hfa)发光的1500nm附近的发光峰。

[0298] 产业上的可利用性

[0299] 本发明的层叠体的激子生成效率的理论极限值高。因此,通过将本发明的层叠体用于有机发光元件的发光部中,能够显著提高其发光效率。因此,本发明在产业上的可利用性高。

[0300] 符号说明

[0301] 1-基板,2-阳极,3-空穴注入层,4-空穴传输层,5-发光部,6-电子传输层,7-阴极。

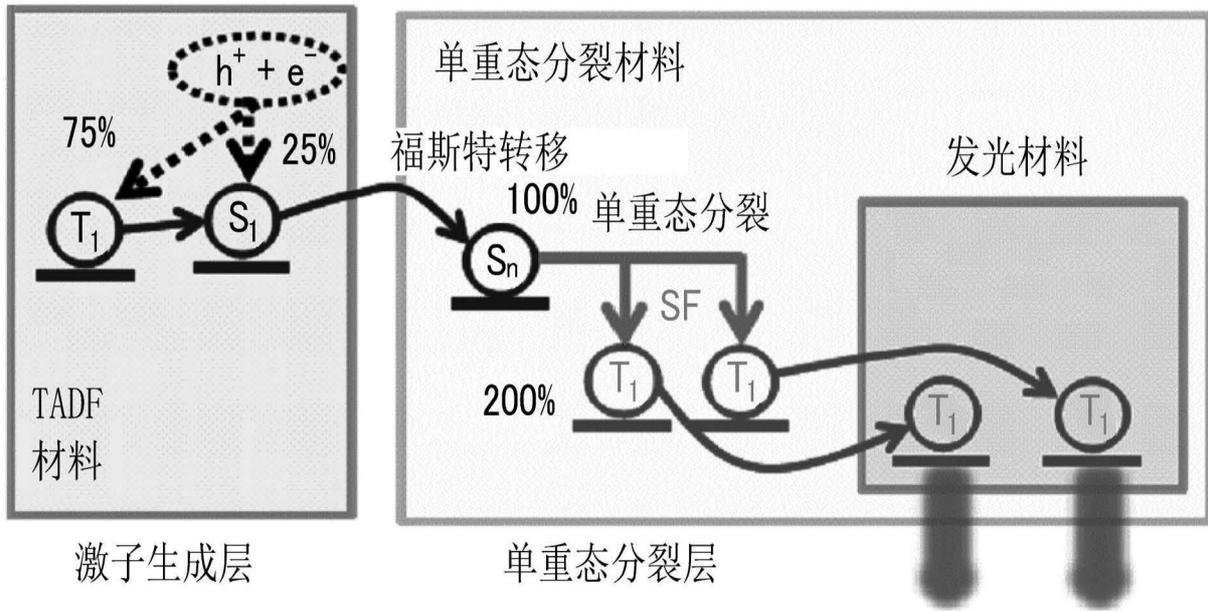


图1

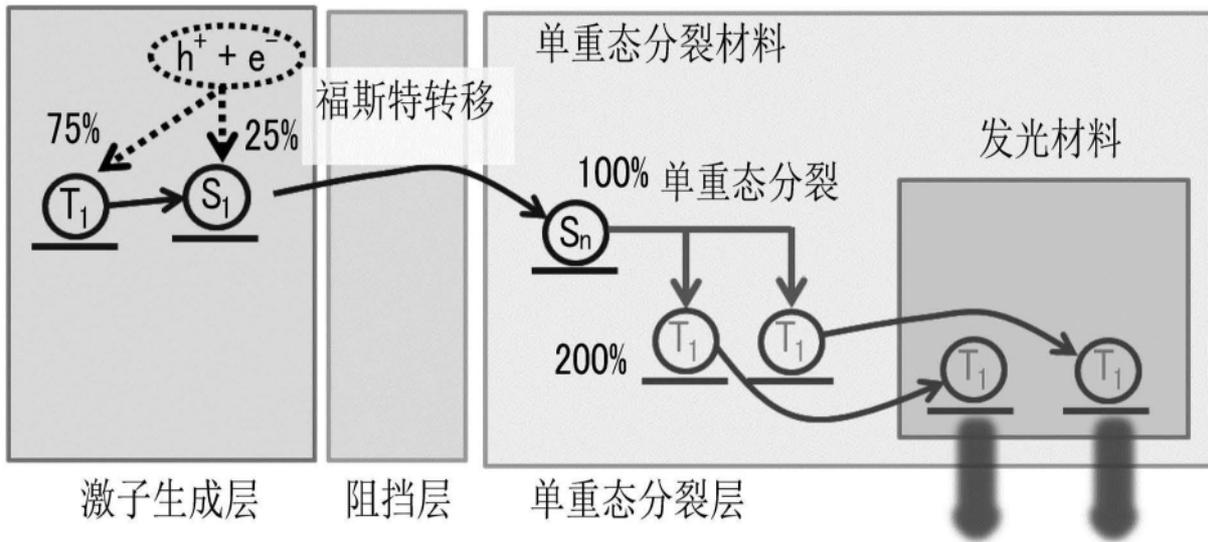


图2

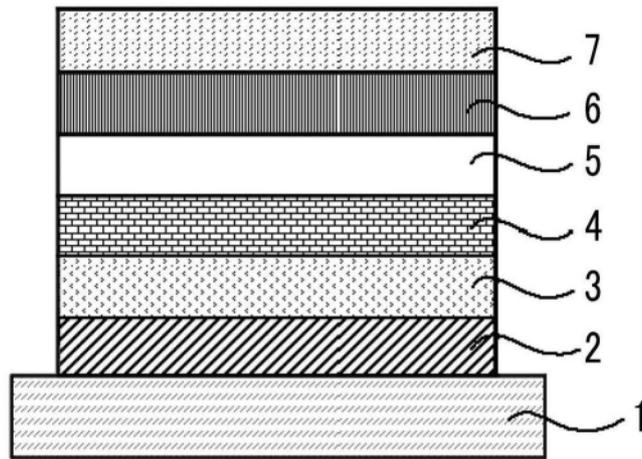


图3

(层叠体1)

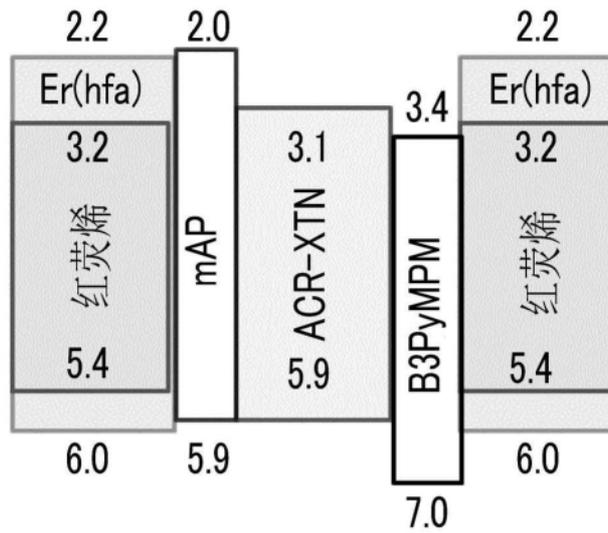


图4

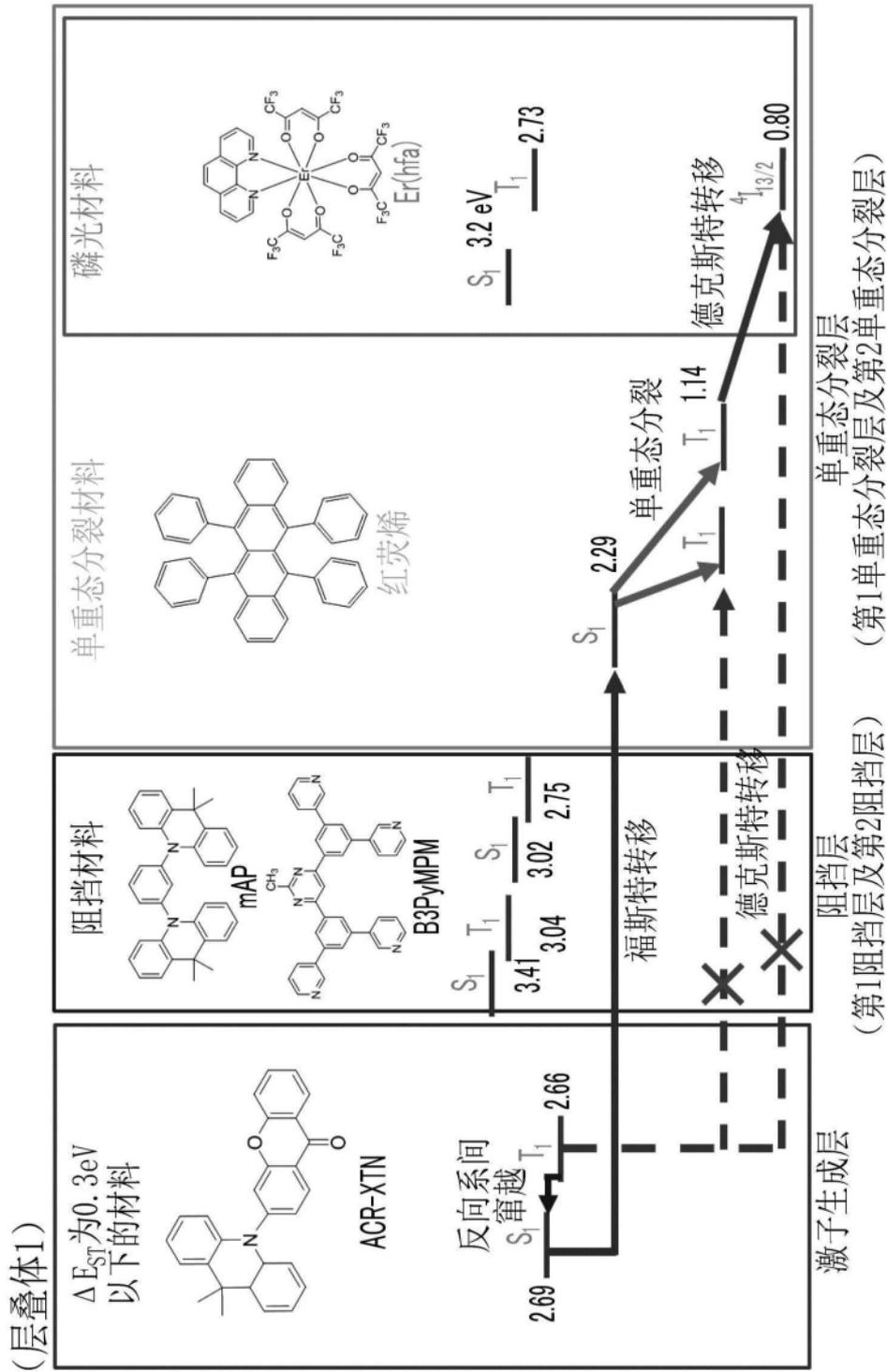


图5

(比较层叠体1)

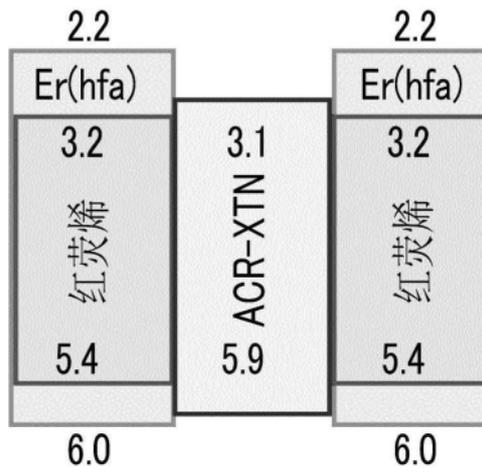


图6

(比较层叠体1)

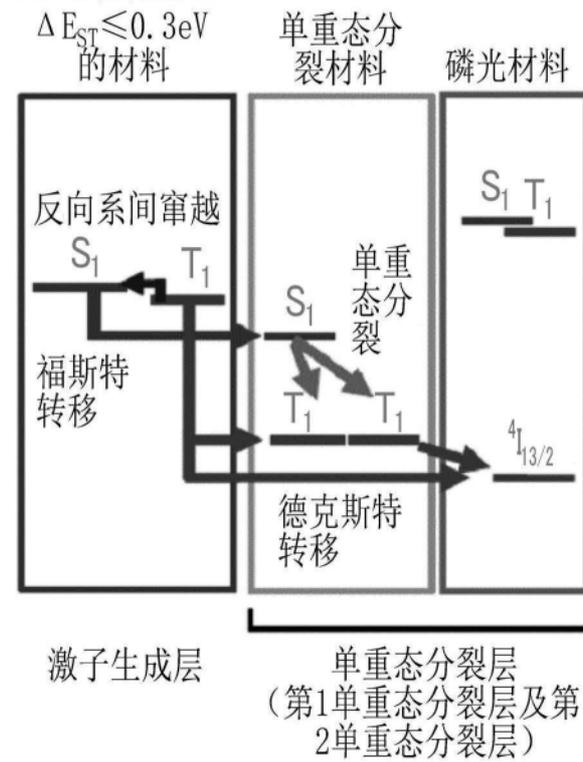


图7

(比较层叠体2)

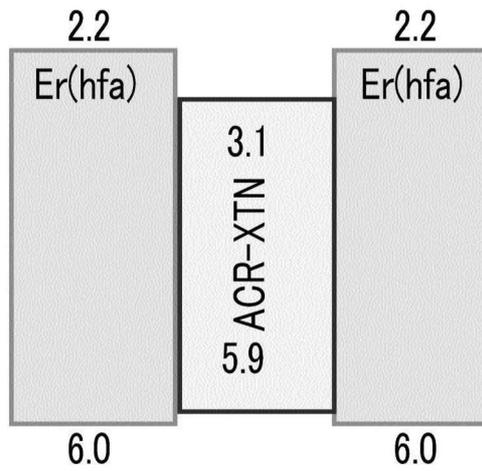


图8

(比较层叠体2)

$$\Delta E_{ST} \leq 0.3\text{eV}$$

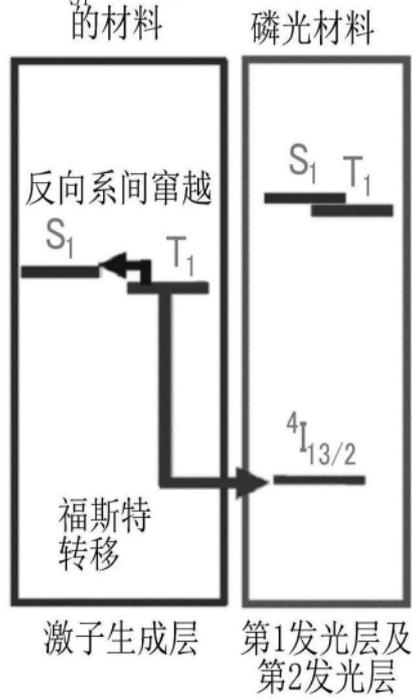


图9

(比较层叠体3)

2.2



6.0

图10

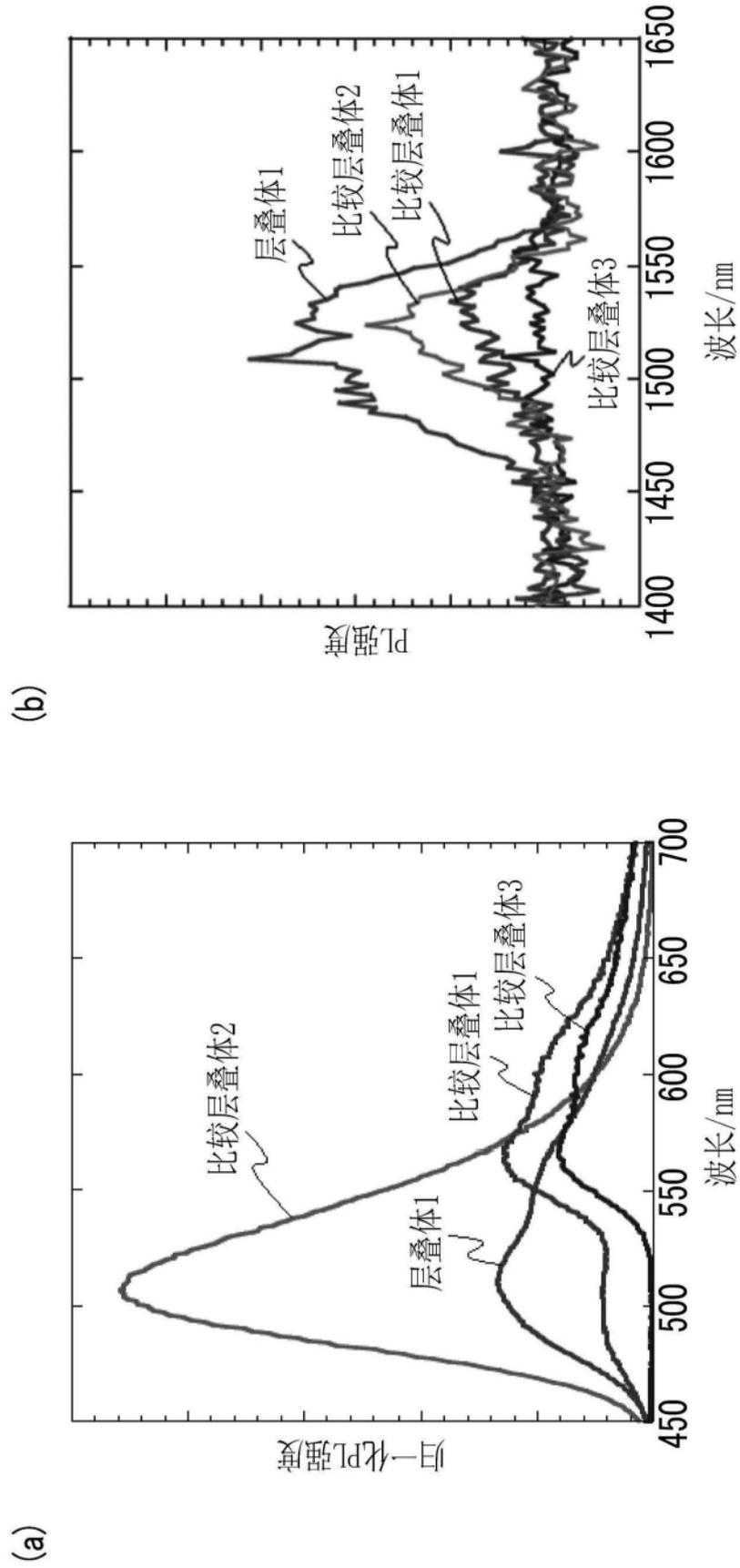


图11

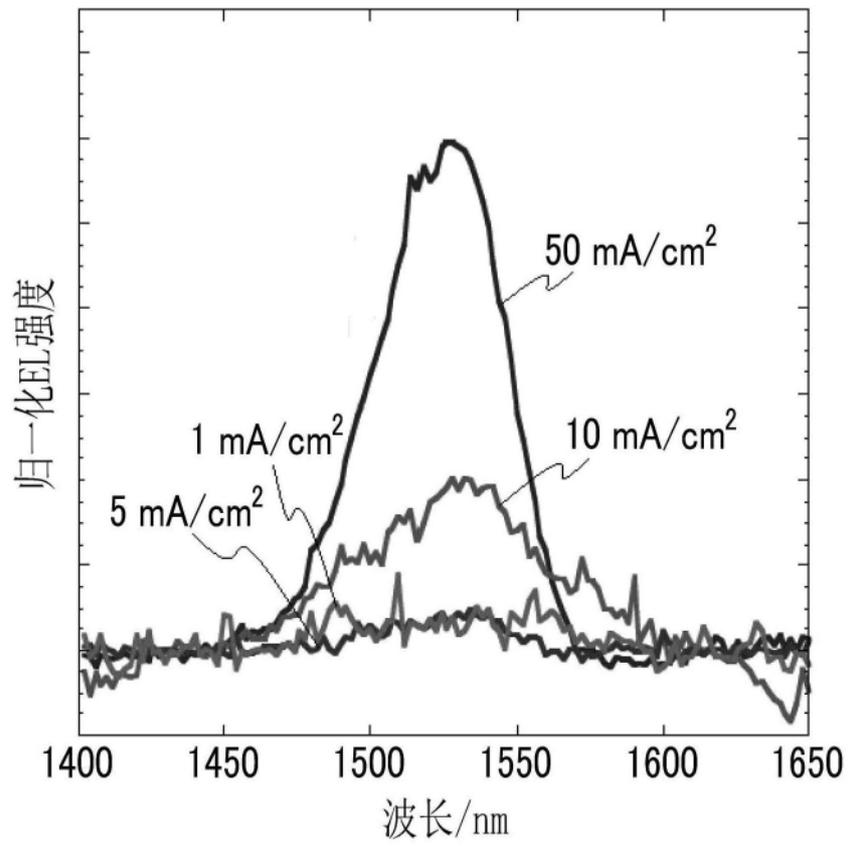


图12