(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 12 日(12.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/133219 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01) *C07D 491/048* (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055863

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 4 日(04.03.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-047589 2012 年 3 月 5 日(05.03.2012) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長尾　和真(NAGAO, Kazumasa); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 市橋　泰宜(ICHIHASHI, Yasunori); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 富永　剛(TOMINAGA, Tsuyoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 酒井　宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目２番５号　霞が関ビルディング　酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/133219 A1

(54) **Title**: LIGHT EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称 : 発光素子

(57) **Abstract**: Provided is a light emitting element which has a good balance between high luminous efficiency and durability. A light emitting element of the present invention comprises, between a positive electrode and a negative electrode, at least a hole transport layer and a light emitting layer, and emits light by means of electrical energy. This light emitting element is characterized in that the hole transport layer contains a specific compound that has a carbazole skeleton and the light emitting layer contains a compound that has an aromatic heterocyclic group containing an electron-accepting nitrogen.

(57) 要約:　高発光効率と耐久性を両立する発光素子を提供する。本発明の発光素子は、陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層および発光層を備え、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、前記正孔輸送層は、特定のカルバゾール骨格を有する化合物を含み、かつ前記発光層は、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物を含有することを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、電気エネルギーを光に変換できる発光素子に関する。より詳しくは、本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

背景技術

[0002] 陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機薄膜発光素子の研究が、近年活発に行われている。この発光素子は、薄型でかつ低駆動電圧下での高輝度発光と、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり、注目を集めている。

[0003] この研究は、コダック社のＣ．Ｗ．Ｔａｎｇらによって有機薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来、多数の実用化検討がなされており、有機薄膜発光素子は、携帯電話のメインディスプレイなどに採用されるなど着実に実用化が進んでいる。しかし、まだ技術的な課題も多く、中でも素子の高効率化と長寿命化の両立は大きな課題のひとつである。

[0004] 素子の駆動電圧は、正孔や電子といったキャリアを発光層まで輸送するキャリア輸送材料に大きく左右される。このうち正孔を輸送する材料（正孔輸送材料）としてカルバゾール骨格を有する材料が知られている（例えば、特許文献１～２参照）。

また、上記カルバゾール骨格を有する材料は高い三重項準位を有することから、発光層のホスト材料として知られている（例えば、特許文献３参照）。さらに、インドロカルバゾール誘導体を、燐光発光性ドーパントとともにホスト材料として含有する有機電界発光素子が開示されている（例えば、特許文献４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平８－３５４７号公報

特許文献2：大韓民国特許出願公開第２０１０－００７９４５８号公報

特許文献3：特開２００３－１３３０７５号公報

特許文献4：国際公開第２００８／０５６７４６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

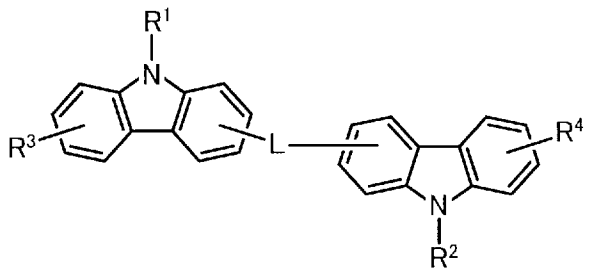
[0006] しかしながら、従来の技術では素子の駆動電圧を十分に下げることは困難であった。また、素子の駆動電圧を下げることができたとしても、素子の発光効率、耐久寿命が不十分であった。このように、高い発光効率、さらに耐久寿命も両立させる技術は未だ見出されていない。

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、発光効率および耐久寿命を改善した有機薄膜発光素子を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の発光素子は、陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層および発光層を備え、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、前記正孔輸送層は、下記一般式（１）で表される化合物を含み、かつ前記発光層は、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物であって、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される化合物を含有することを特徴とする。

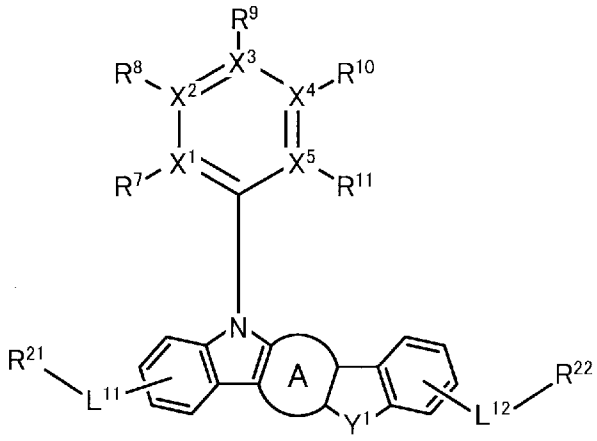
[0008] [化1]



(1)

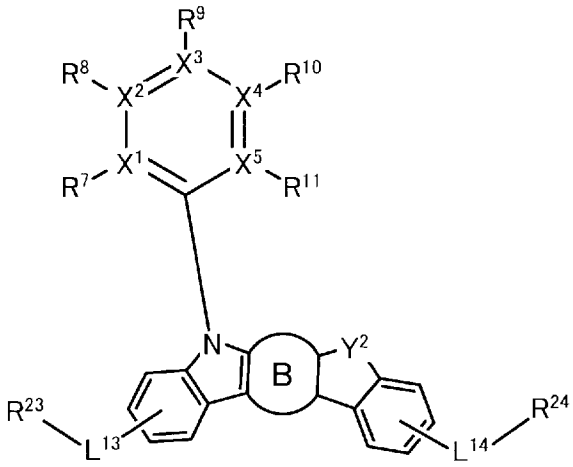
（一般式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、－Ｐ（＝Ｏ）Ｒ[5]Ｒ[6]からなる群より選ばれる。Ｒ[5]およびＲ[6]は、アリール基またはヘテロアリール基である。Lは単結合または二価の連結基である。

[0009] [化2]



(2)

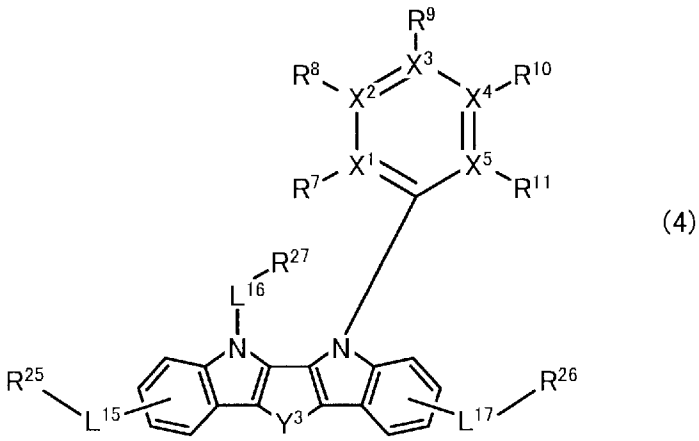
[0010] [化3]



(3)

[0011]

[化4]



(4)

[0012] 一般式（２）～（４）中、Ｒ７～Ｒ１１、およびＲ２１～Ｒ２７はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、またはシリル基である。環Ａまたは環Ｂは隣接環と任意の位置で縮合する、置換基を有するまたは置換基を有しないベンゼン環を表す。Ｙ１～Ｙ３は、－Ｎ（Ｒ２８）－、－Ｃ（Ｒ２９Ｒ３０）－、酸素原子、または硫黄原子である。Ｒ２８～Ｒ３０はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基である。Ｒ２１～Ｒ３０は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Ｌ１１～Ｌ１７は、単結合またはアリーレン基である。Ｘ１～Ｘ５は、炭素原子または窒素原子を表し、Ｘ１～Ｘ５が窒素原子の場合には、窒素原子上の置換基であるＲ７～Ｒ１１は存在しない。但し、Ｘ１～Ｘ５中の窒素原子の数は、１または２である。）

発明の効果

[0013] 本発明により、高い発光効率を有し、さらに十分な耐久寿命も兼ね備えた有機電界発光素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層および発光層を備え、

電気エネルギーにより発光する発光素子であって、前記正孔輸送層が下記一般式（１）で表される化合物を含み、かつ前記発光層が電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子である。

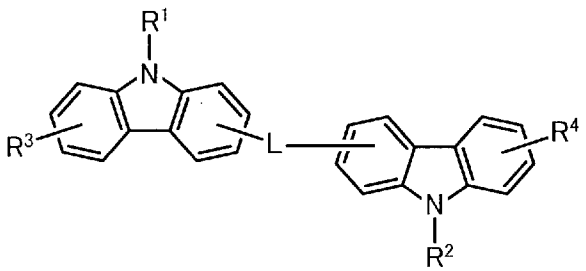
[0015] 本発明に用いられる、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物は、高い電子注入輸送能を有するため、発光層として用いることで高発光効率かつ低駆動電圧の有機薄膜発光素子を与えることができる。しかしながらこの発光層は、非常に高い電子注入輸送能を有するため、組み合わせて用いられる正孔輸送層の種類によっては、発光層内の再結合領域が正孔輸送層側に局在化し、三重項エネルギーと電子が正孔輸送層に漏れるため、素子の発光効率低下と耐久性劣化の要因となることがある。

[0016] これに対し本発明者らは、一般式（１）で表される化合物を正孔輸送層として用いることで、高い発光効率と耐久性の大幅な改善が可能となることを見出した。つまり、一般式（１）で表される化合物は、高い電子ブロック性、高い三重項エネルギーを有しており、発光層内の再結合領域が正孔輸送層側に局在化しても、三重項エネルギーと電子を発光層内に閉じ込めることができるため、高効率化と長寿命化が可能となった。

[0017] すなわち、正孔輸送層に一般式（１）で表される化合物を用い、かつ発光層に電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物を用いることは、高発光効率と耐久性を両立する上で好ましい組み合わせである。

[0018] 本発明における一般式（１）で表される化合物について詳細に説明する。

[化5]



(1)

[0019] 一般式（１）中、Ｒ１～Ｒ４は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水

素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、－Ｐ（＝Ｏ）Ｒ^{5}Ｒ^{6}からなる群より選ばれる。Ｒ^{5}およびＲ^{6}は、アリール基またはヘテロアリール基である。Lは単結合または二価の連結基である。

これらの置換基のうち、水素は重水素であってもよい。

[0020] 一般式（１）で表される化合物において、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、通常１以上２０以下、より好ましくは１以上８以下の範囲である。

[0021] 一般式（１）で表される化合物において、シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、通常、３以上２０以下の範囲である。

[0022] 一般式（１）で表される化合物において、複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、２以上２０以下の範囲である。

一般式（１）で表される化合物において、アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケ

ニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、２以上２０以下の範囲である。

[0023] 一般式（１）で表される化合物において、シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シクロアルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、２以上２０以下の範囲である。

[0024] 一般式（１）で表される化合物において、アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、２以上２０以下の範囲である。

一般式（１）で表される化合物において、アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、１以上２０以下の範囲である。

[0025] 一般式（１）で表される化合物において、アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、通常、１以上２０以下の範囲である。

一般式（１）で表される化合物において、アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、６以上４０以下の範囲である。

[0026] 一般式（１）で表される化合物において、アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたもの

である。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、６以上４０以下の範囲である。

[0027] 一般式（１）で表される化合物において、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、トリフェニレニル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、６以上４０以下の範囲である。

[0028] 一般式（１）で表される化合物において、ヘテロアリール基とは、フラニル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ナフチリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、２以上３０以下の範囲である。

[0029] 一般式（１）で表される化合物において、ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

一般式（１）で表される化合物において、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基は、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

[0030] 一般式（１）で表される化合物において、アミノ基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。

一般式（１）で表される化合物において、シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素原子への結合を有する官能基を示し、これは置換

基を有していても有していなくてもよい。シリル基の炭素数は特に限定されないが、通常、３以上２０以下の範囲である。また、ケイ素数は、通常、１以上６以下の範囲である。

[0031] 一般式（１）で表される化合物において、Lは単結合または二価の連結基であり、二価の連結基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、ターフェニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基などのアリーレン基、フラニレン基、チオフェニレン基、ピリジレン基、キノリニレン基、イソキノリニレン基、ピラジニレン基、ピリミジレン基、ナフチリジレン基、ベンゾフラニレン基、ベンゾチオフェニレン基、インドリレン基、ジベンゾフラニレン基、ジベンゾチオフェニレン基、カルバゾリレン基などのヘテロアリーレン基が例示される。これらは置換基を有していても有していなくてもよい。

[0032] さらに、本発明の発光素子は、発光層が、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物であって、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される化合物を含有することを特徴とする。発光層が、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物である下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される化合物を含有すると、高い電子注入輸送性を示すため、発光効率が向上する。また、安定な薄膜が形成できるため、耐久性の向上につながるため好ましい。

[0033] 本発明における電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物について詳細に説明する。

[0034] ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を有する本発明の化合物は、高い電子注入輸送性を示すため、再結合確率が高くなるので発光効率が向上する。

[0035] 電子受容性窒素を含む芳香族複素環基とは、ピリジル基、キノリニル基、

イソキノリニル基、キノキサニル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、フェナントロリニル基、イミダゾピリジル基、アクリジル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ビピリジル基、ターピリジル基など、上記ヘテロアリール基のうち、炭素以外の原子として、少なくとも電子受容性の窒素原子を一個または複数個環内に有する芳香族複素環基を示す。本発明で使用する電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物において、１の芳香族複素環に含まれる電子受容性窒素の数は１または２である。但し、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物が、電子受容性窒素を含む芳香族複素環を複数有する場合は、３以上の電子受容性窒素を有していても良い。なお、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基は、アルキル基またはシクロアルキル基を置換基として有していてもよい。

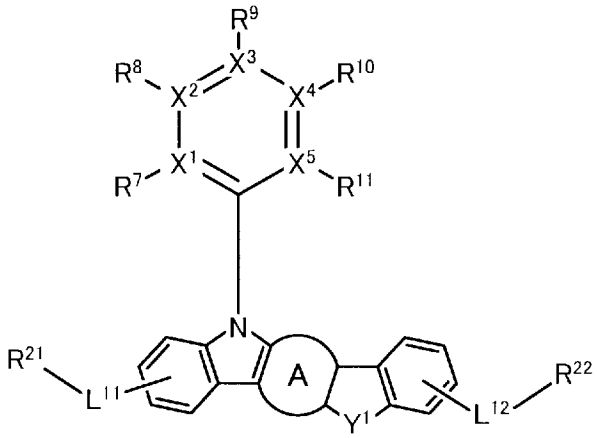
[0036] 一般に、有機材料を蒸着する際に、長時間高温下で蒸着を行うため、分解温度と昇華温度の差が大きい方が望ましい。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物において、１の芳香族複素環に含まれる電子受容性窒素の数が３以上となる場合、高温で蒸着しなければならないとすると、化合物自体にかかる熱負荷が大きくなり、その一部が熱分解して蒸着される可能性がある。このような分解物の混入は、素子特性、特に寿命に大きく影響を与える懸念がある。その懸念を抑えるため、１の芳香族複素環に含まれる電子受容性窒素の数は２以下が望ましい。

[0037] 電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物が、１の芳香族複素環に含まれる電子受容性窒素の数が２以下であるモノアジン化合物またはジアジン化合物であると、電子輸送層からの電子の受け取りが容易になり、発光層への電子注入性が高くなるため、再結合確率が高くなり発光効率が向上するので好ましい。

[0038] 電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物が下記一般式（２）～（４）で表される化合物であると、高い電子注入輸送性を示すため、発光効率が向上する。また、安定な薄膜が形成できるため、耐久性の向上につな

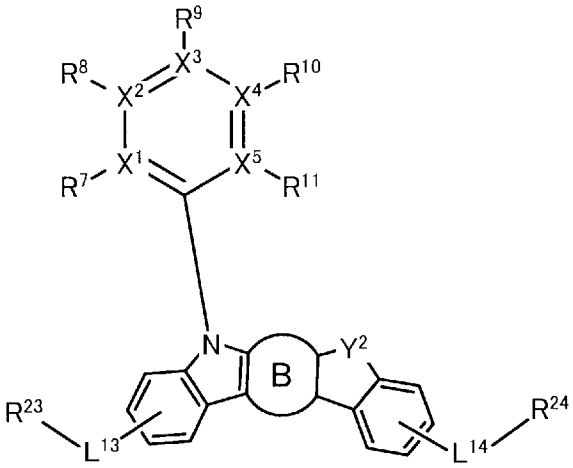
がるため好ましい。

[0039] [化6]



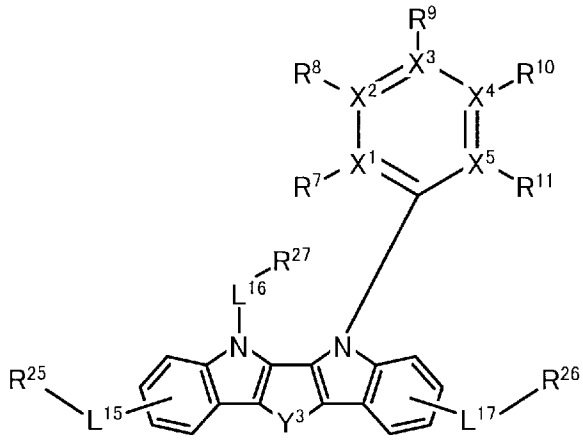
(2)

[0040] [化7]



(3)

[0041] [化8]



(4)

[0042] 一般式（２）～（４）中、Ｒ７～Ｒ１１、およびＲ２１～Ｒ２７はそれぞれ同じ

でも異なっていてもよく、単結合、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、またはシリル基である。また、R^{7}～R^{11}は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。環Ａまたは環Ｂは、隣接環と任意の位置で縮合する、置換基を有するまたは置換基を有しないベンゼン環を表す。Y^{1}～Y^{3}は、－Ｎ（R^{28}）－、－Ｃ（$R^{29}R^{30}$）－、酸素原子、または硫黄原子である。R^{28}～R^{30}はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基である。R^{21}～R^{30}は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。L^{11}～L^{17}は、単結合またはアリーレン基である。X^{1}～X^{5}は、炭素原子または窒素原子を表し、X^{1}～X^{5}が窒素原子の場合には、窒素原子上の置換基であるR^{7}～R^{11}は存在しない。但し、X^{1}～X^{5}中の窒素原子の数は、１または２である。

[0043] 一般式（２）～（４）において、L^{11}～L^{17}のアリーレン基とは、芳香族化合物（アレーン）の２個の環炭素原子から、それぞれ１個の水素原子を除去することにより生成する２価の基をいい、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、ターフェニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基などが例示される。これらは置換基を有していても有していなくてもよい。

その他の置換基の説明は、一般式（１）で表される化合物と同様である。

[0044] 一般式（２）～（４）において、X^{1}～X^{5}中の窒素原子の数は１または２であり、且つX^{1}～X^{5}のうちの隣接する２つが同時に窒素原子になることはない。X^{1}～X^{5}のうちの隣接する２つが同時に窒素原子となることがないため、熱的に弱い窒素－窒素二重結合がなくなり、分子全体の熱的安定性が向上する。また、X^{1}～X^{5}中の窒素原子の数は、１または２であることにより、電子輸送層からの電子の受け取りが容易になり、発光層への電子注入性が高くなるため、再結合確率が高くなり発光効率が向上するので好ましい。

[0045] 中でも、熱的安定性および電子注入・輸送特性の両立の点で、X^1およびX^5、X^3およびX^5、またはX^1およびX^3が窒素原子であることがより好ましい。

[0046] さらに、R^7～R^{11}の少なくとも２つがアリール基であることが好ましい。R^7～R^{11}の少なくとも２つがアリール基であることにより、X^1～X^5と炭素原子から構成される環構造の平面性の高さとスタックのし易さを抑制することができ、安定な薄膜が形成でき、ドーパントへエネルギーを効率良く渡すことができるため、高効率発光が可能となる。

[0047] 中でも、合成の容易さから、R^7～R^{11}の少なくとも２つが、置換基を有しないフェニル基、アルキル基を置換基として有するフェニル基、ハロゲンを置換基として有するフェニル基、またはフェニル基を置換基として有するフェニル基であることで、安定な薄膜が形成できるため好ましい。

[0048] インドロカルバゾール骨格が高い三重項準位を有するため、一般式（２）～（４）で表されるインドロカルバゾール骨格を有する化合物も高い三重項準位を維持することが可能であり、容易な失活を抑制できるため、高い発光効率が達成される。

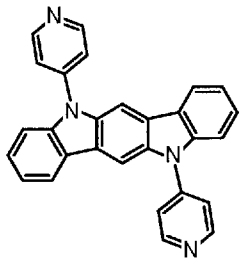
[0049] 中でも、合成の容易さから、L^{11}～L^{17}が単結合であって、R^{21}～R^{26}が水素である化合物が好ましい。

[0050] さらに、R^{27}は合成の容易さから、アリール基であることが好ましい。中でも、R^{27}がフェニル基であることで、安定な薄膜が形成できるため好ましい。

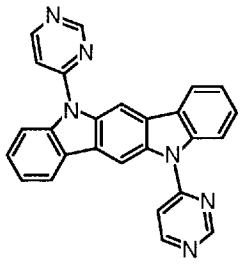
[0051] 電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物として、国際公開第２０１１／１４８９０９号パンフレット、国際公開第２０１１／１３２６８３号パンフレット、国際公開第２０１１／１３２６８４号パンフレット、国際公開第２００８／０５６７４６号パンフレット、国際公開第２００９／０８４５４６号パンフレット、国際公開第２０１０／１３６１０９号パンフレット、国際公開第２０１１／０１９１５６号パンフレット、国際公開第２０１１／１３９０５５号パンフレット、国際公開第２０１１／０５５９３４号

パンフレット、韓国特許公開第２０１１－１２００７５号公報、国際公開第２０１１／１３６７５５号パンフレット、国際公開第２０１１／１３６５２０号パンフレット、国際公開第２０１１／１３２８６５号パンフレット、国際公開第２０１２／０２３９４７号パンフレットに記載の化合物が挙げられるが、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

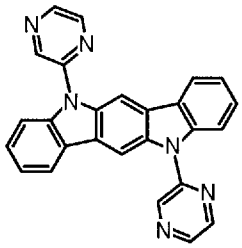
[0052] [化9]



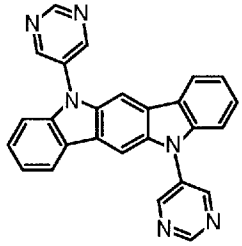
(11)



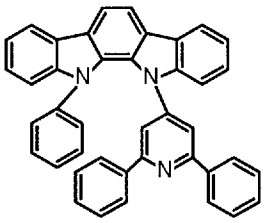
(12)



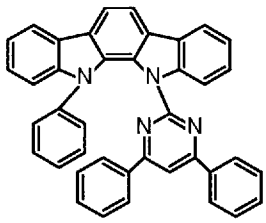
(13)



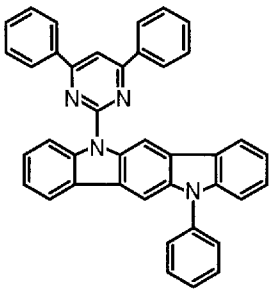
(14)



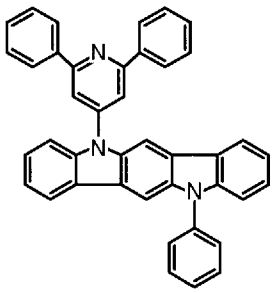
(15)



(16)



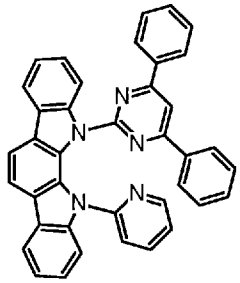
(17)



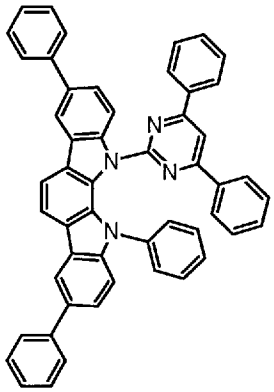
(18)

[0053]

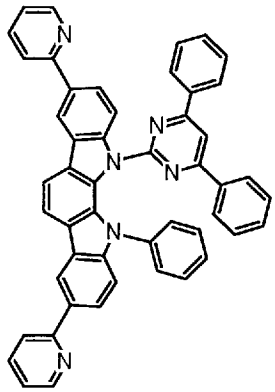
[化10]



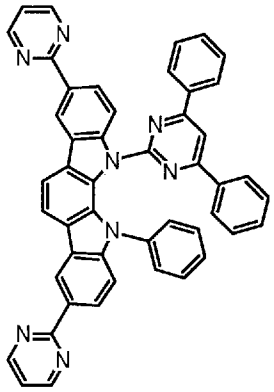
(19)



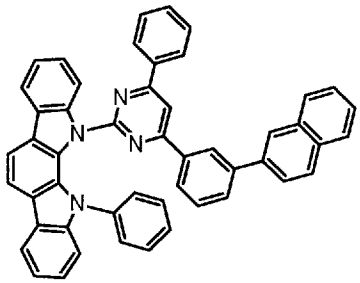
(20)



(21)



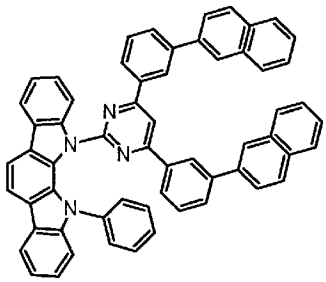
(22)



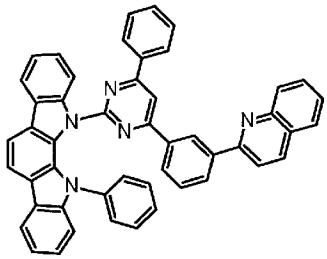
(23)

[0054]

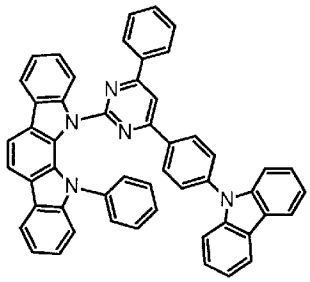
[化11]



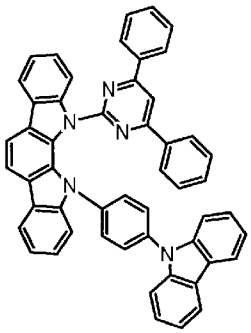
(24)



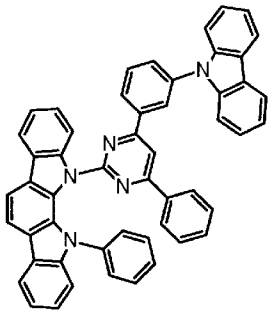
(25)



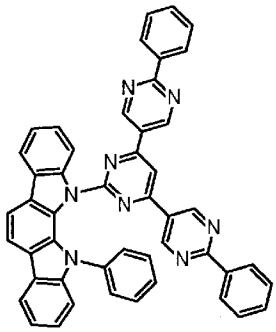
(26)



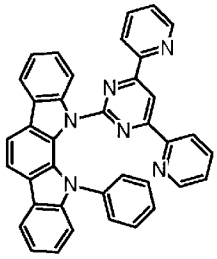
(27)



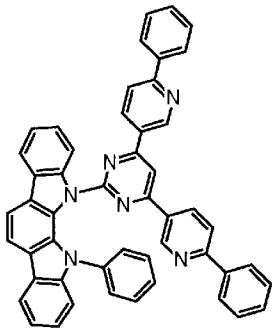
(28)



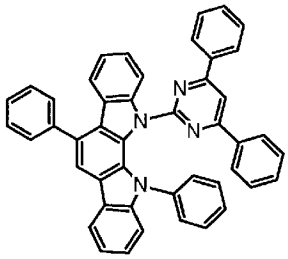
(29)



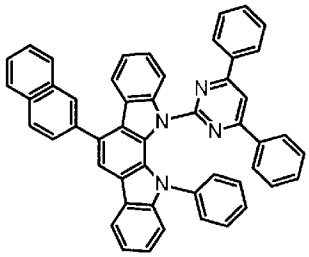
(30)



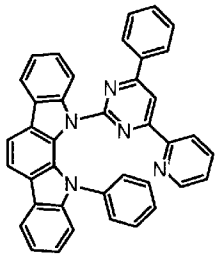
(31)



(32)



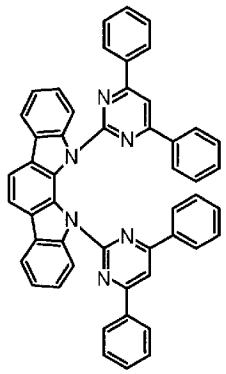
(33)



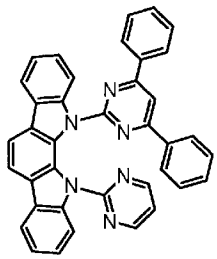
(34)

[0055]

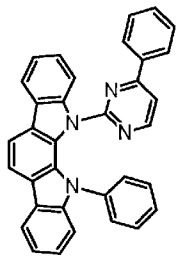
[化12]



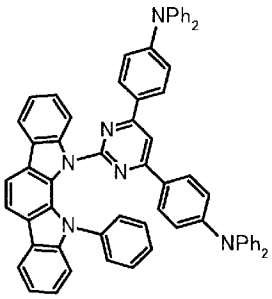
(35)



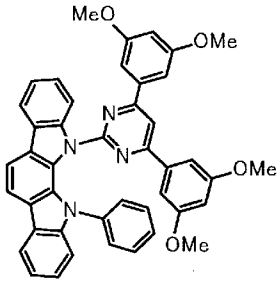
(36)



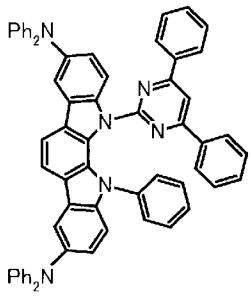
(37)



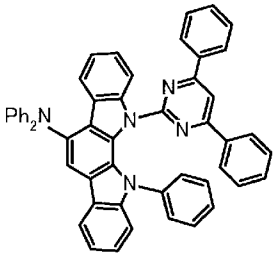
(38)



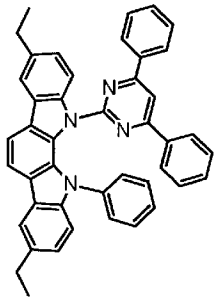
(39)



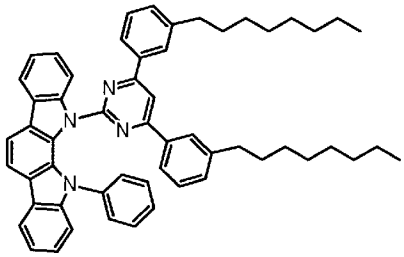
(40)



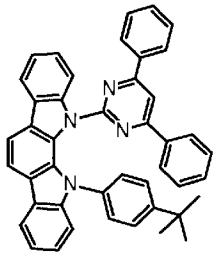
(41)



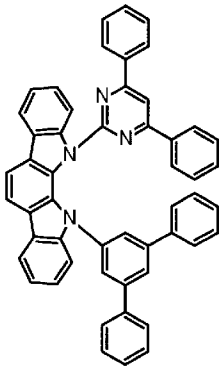
(42)



(43)



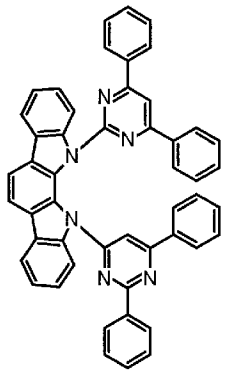
(44)



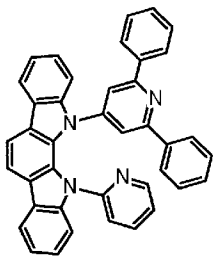
(45)

[0056]

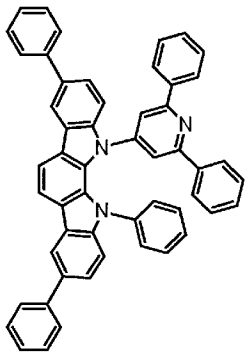
[化13]



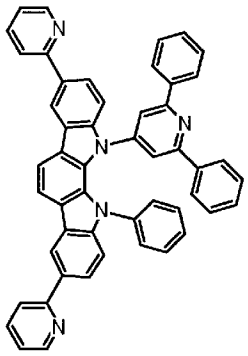
(46)



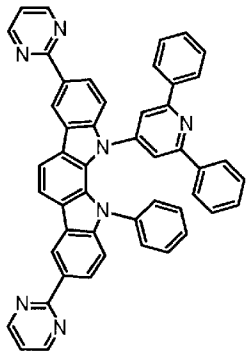
(47)



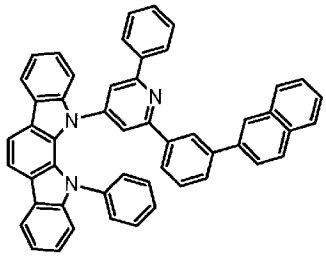
(48)



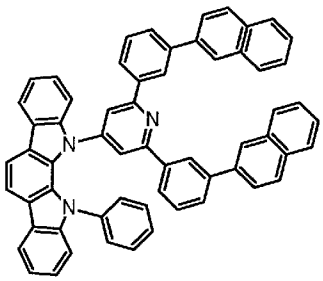
(49)



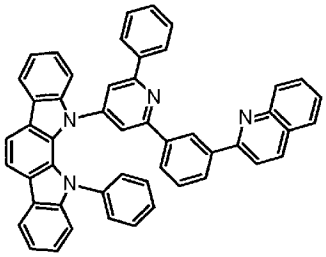
(50)



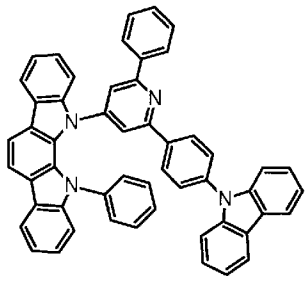
(51)



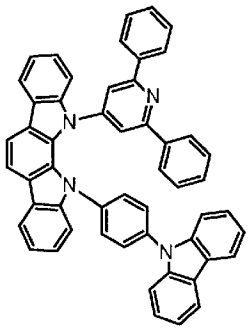
(52)



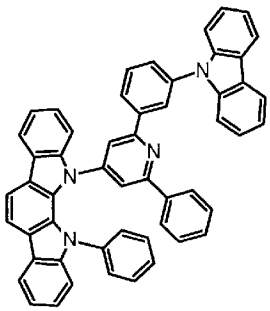
(53)



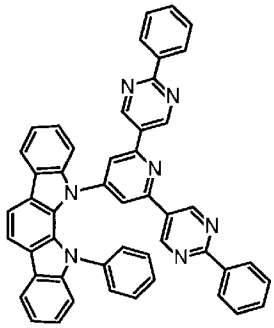
(54)



(55)



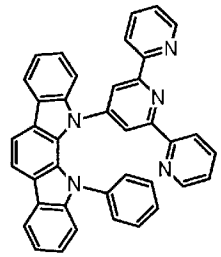
(56)



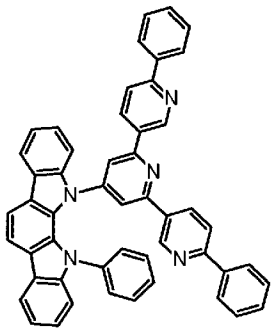
(57)

[0057]

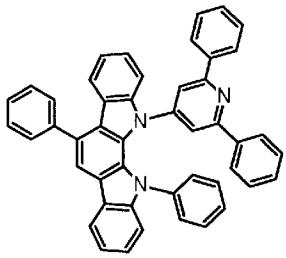
[化14]



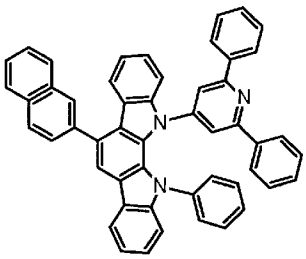
(58)



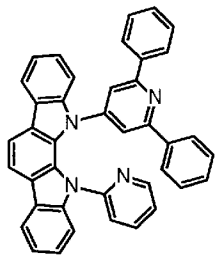
(59)



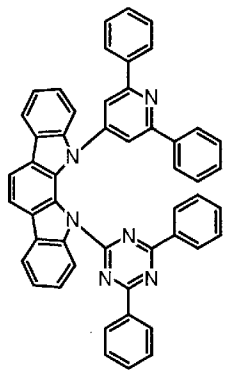
(60)



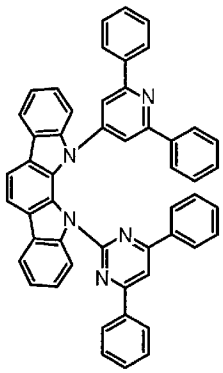
(61)



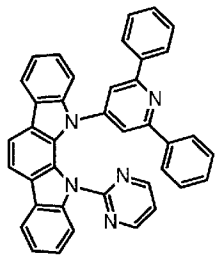
(62)



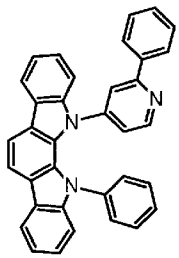
(63)



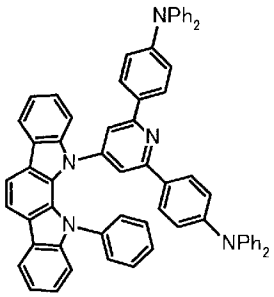
(64)



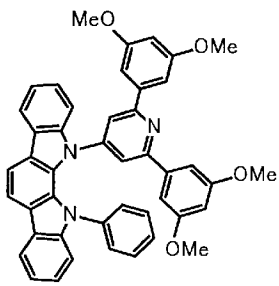
(65)



(66)



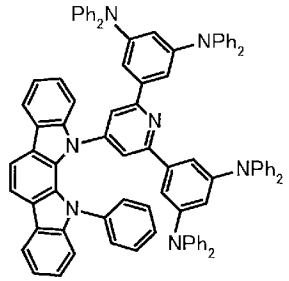
(67)



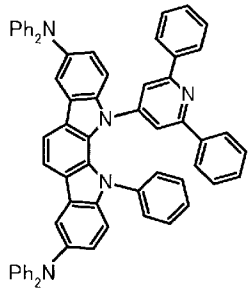
(68)

[0058]

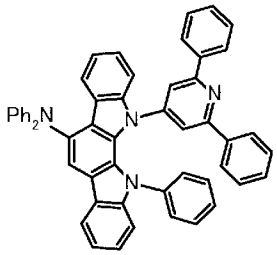
[化15]



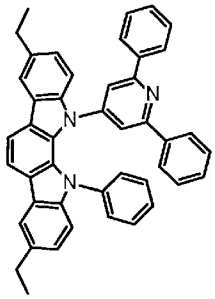
(69)



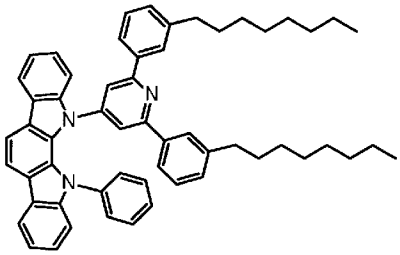
(70)



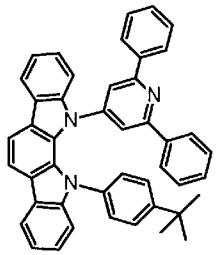
(71)



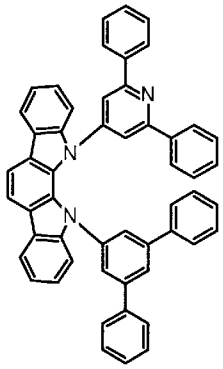
(72)



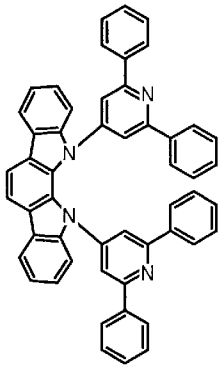
(73)



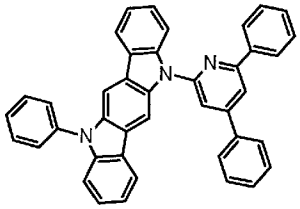
(74)



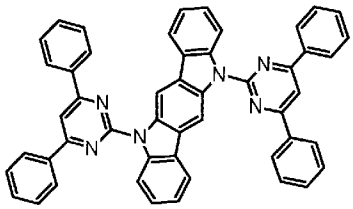
(75)



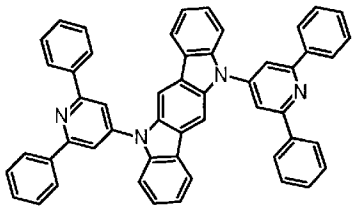
(76)



(77)



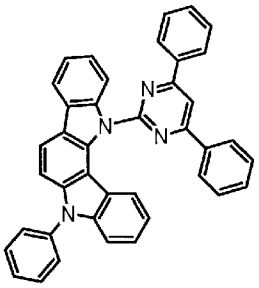
(78)



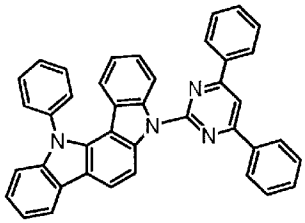
(79)

[0059]

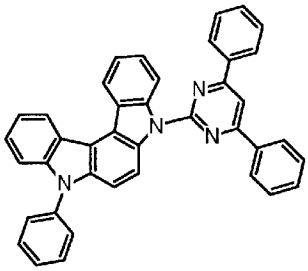
[化16]



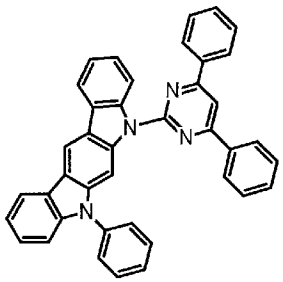
(80)



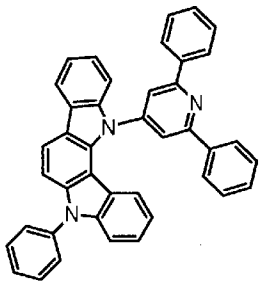
(81)



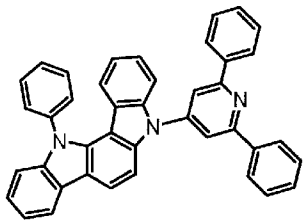
(82)



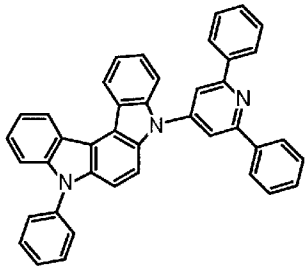
(83)



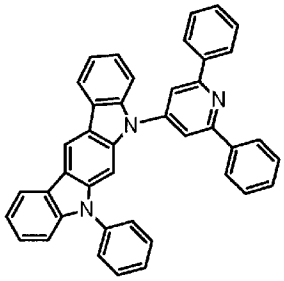
(84)



(85)



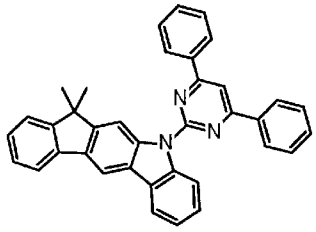
(86)



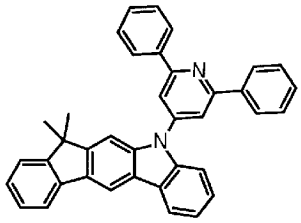
(87)

[0060]

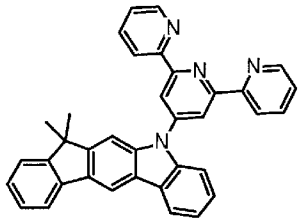
[化17]



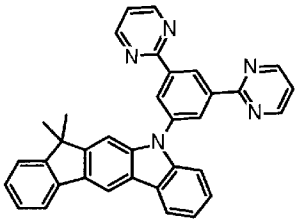
(88)



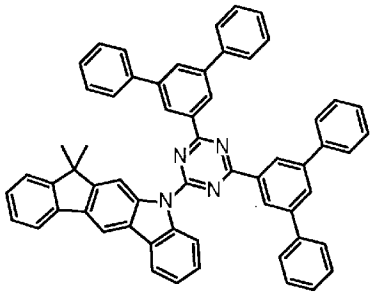
(89)



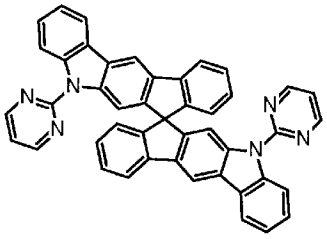
(90)



(91)



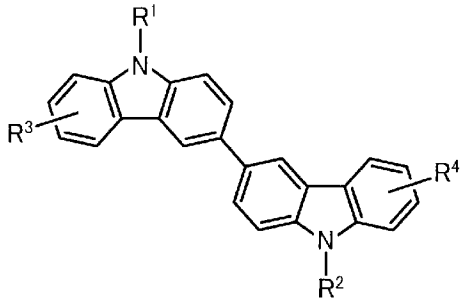
(92)



(93)

[0061] 一般式（１）で表される化合物は、合成の容易さ、正孔輸送性の観点から下記一般式（５）で表されるようにカルバゾール同士が連結されることが好ましい。

[化18]



(5)

[0062] さらに、発光素子の耐久性向上の観点から、非対称のカルバゾール２量体であることが好ましい。対称構造においては、結晶性が高く薄膜の安定性に欠け、素子の耐久性が低下するためである。

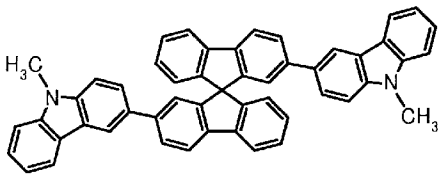
また、耐熱性の観点から、一般式（１）におけるR^1、R^2は、置換基を有するまたは置換基を有しないアリール基であることが、より好ましい。

[0063] このような一般式（１）で表される化合物として、国際公開第２０１１／

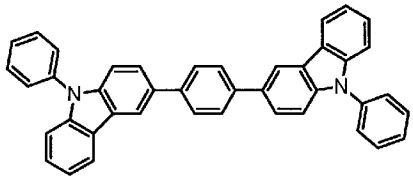
１２２１３２号、国際公開第２０１１／１２５６８０号、国際公開第２０１１／４８８２１号、国際公開第２０１１／４８８２２号、国際公開第２０１１／２４４５１号、国際公開第２０１２／１９８６号、韓国特許公開２０１０－７９４５８号公報に記載のカルバゾール骨格を有する化合物が挙げられるが、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

[0064]

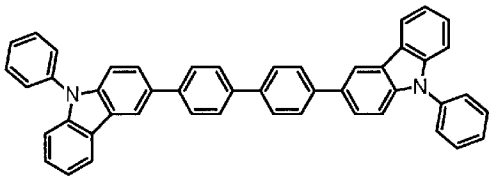
[化19]



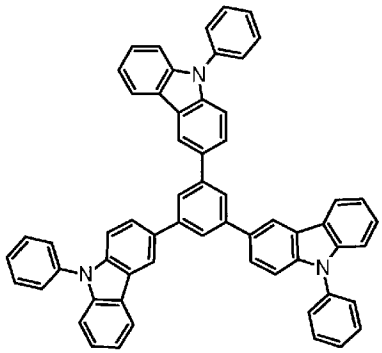
(100)



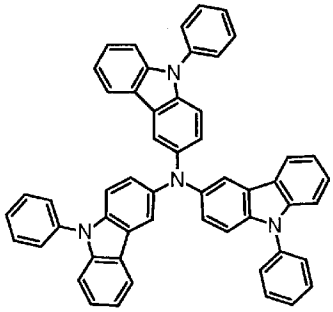
(101)



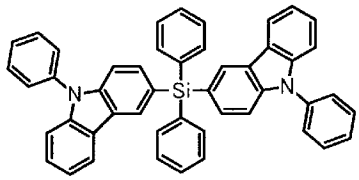
(102)



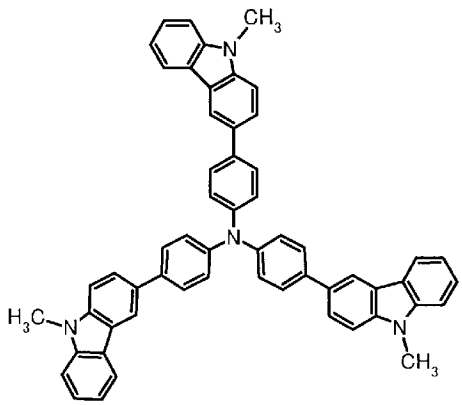
(103)



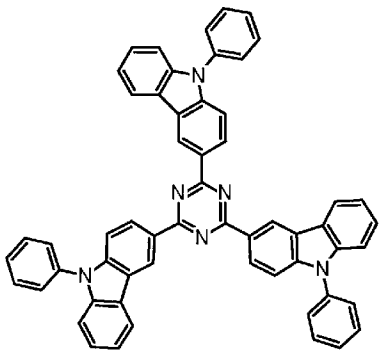
(104)



(105)



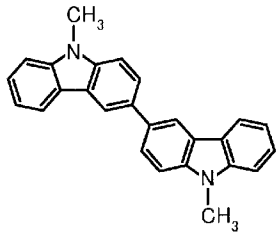
(106)

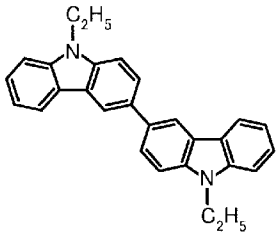


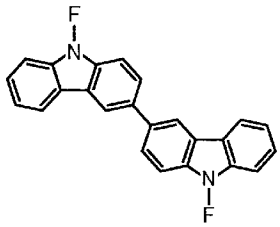
(107)

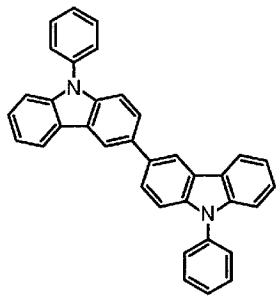
[0065]

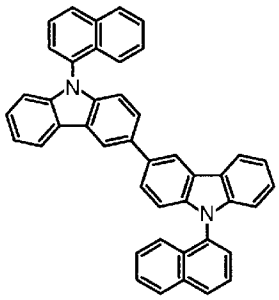
[化20]

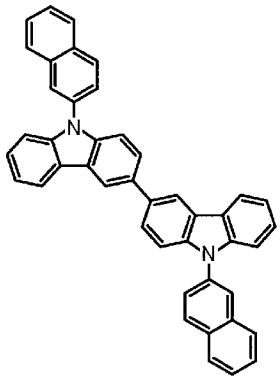

(108)

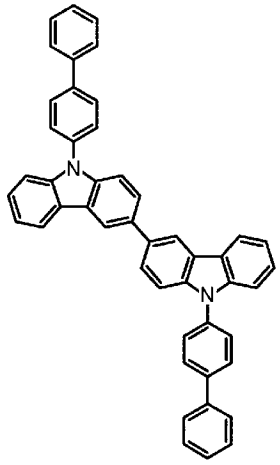

(109)

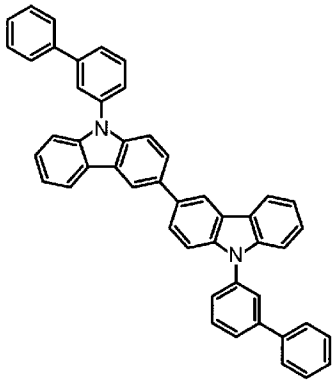

(110)

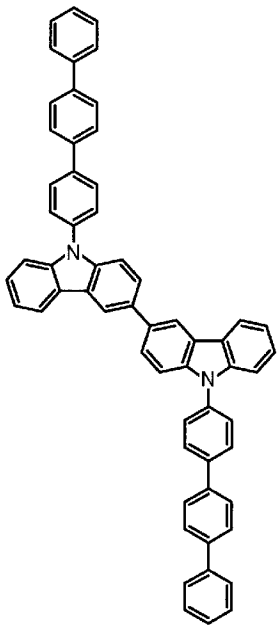

(111)


(112)


(113)

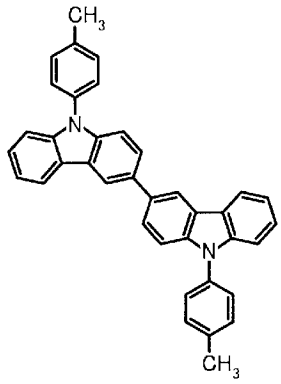

(114)


(115)

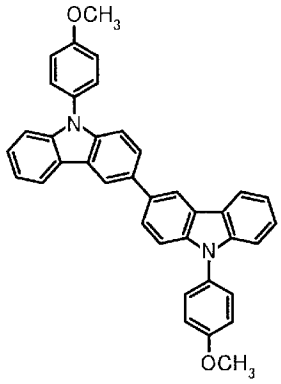

(116)

[0066]

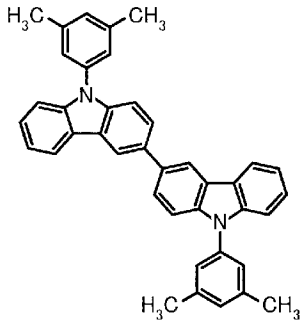
[化21]



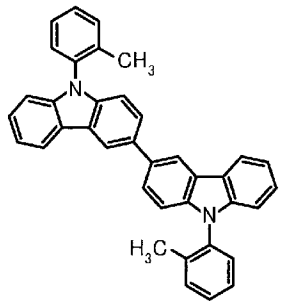
(117)



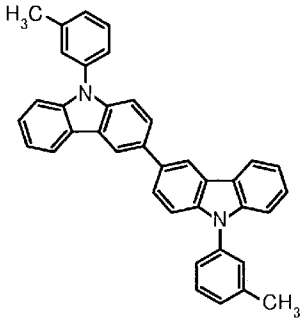
(118)



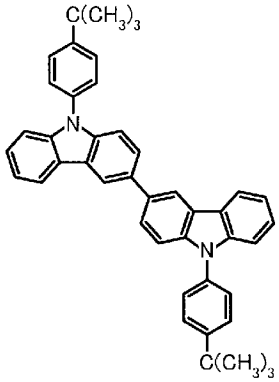
(119)



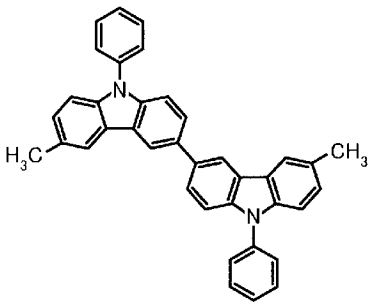
(120)



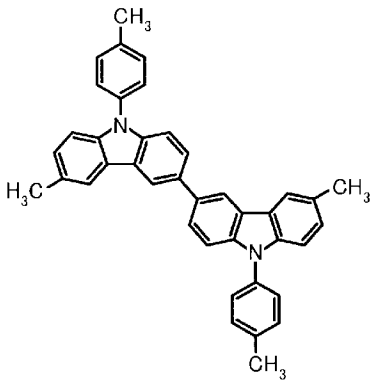
(121)



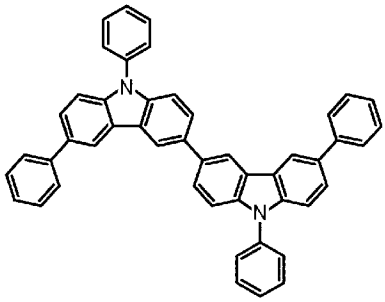
(122)



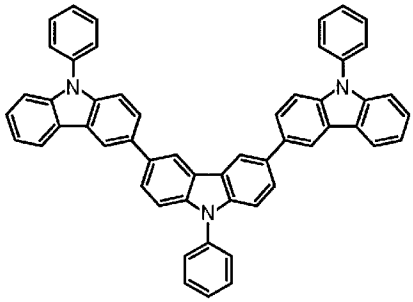
(123)



(124)



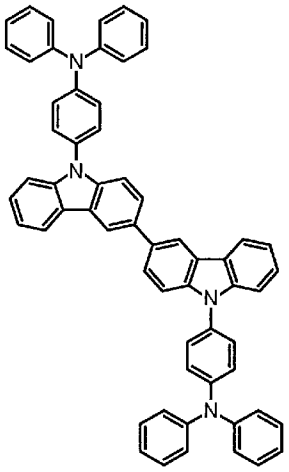
(125)



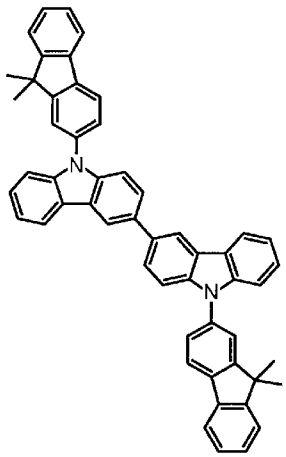
(126)

[0067]

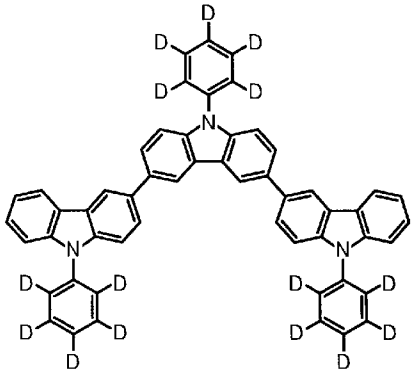
[化22]



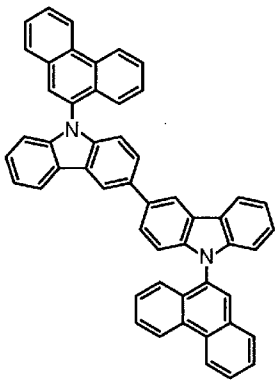
(127)



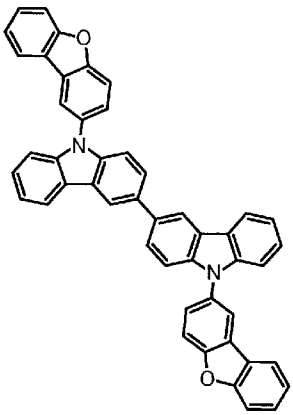
(128)



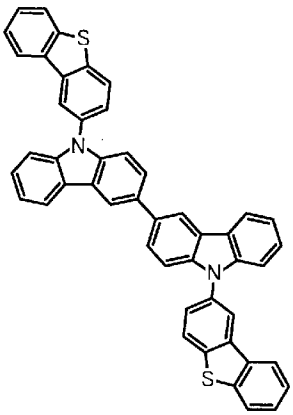
(129)



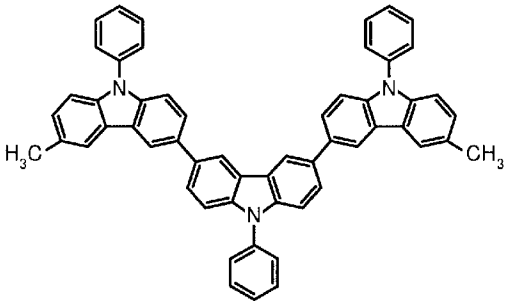
(130)



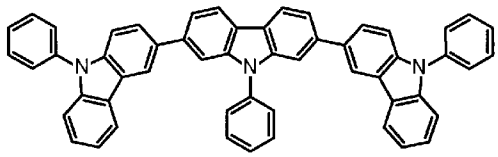
(131)



(132)



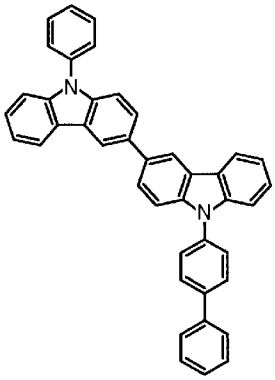
(133)



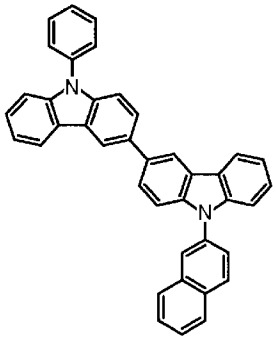
(134)

[0068]

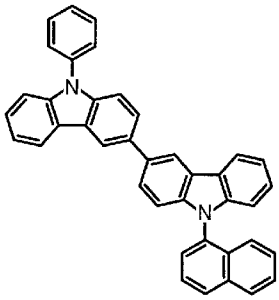
[化23]



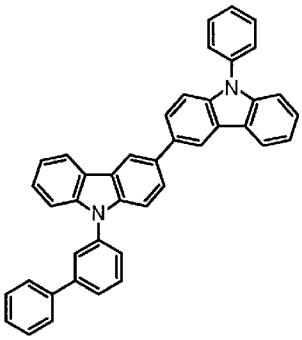
(135)



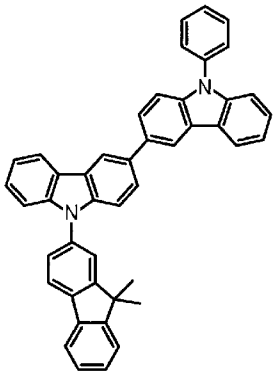
(136)



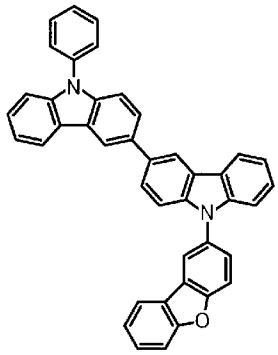
(137)



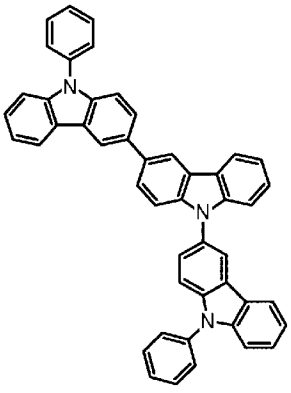
(138)



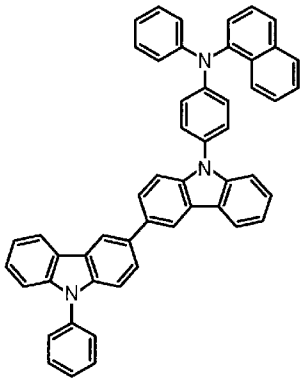
(139)



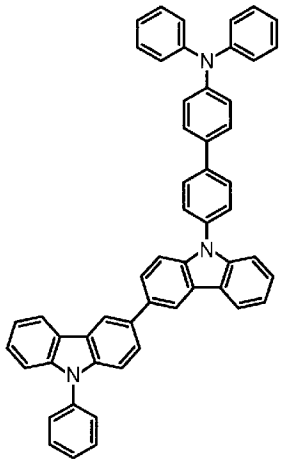
(140)



(141)



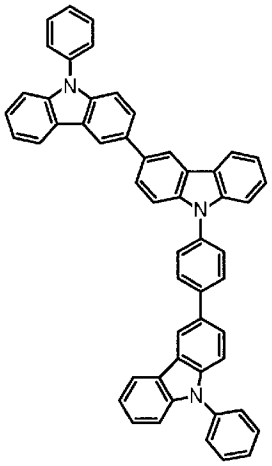
(142)



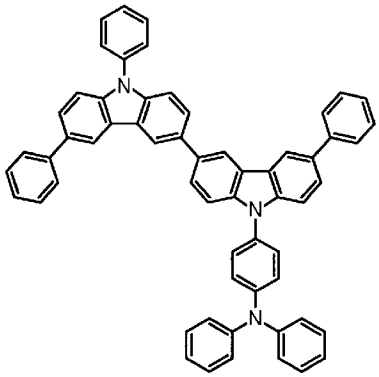
(143)

[0069]

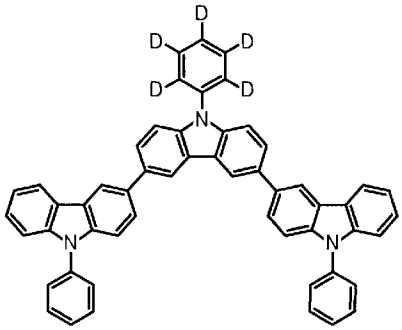
[化24]



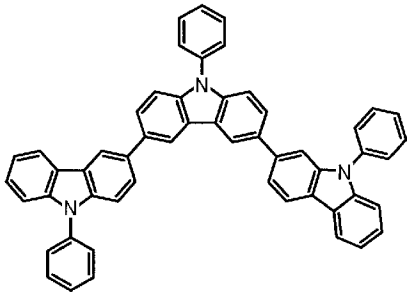
(144)



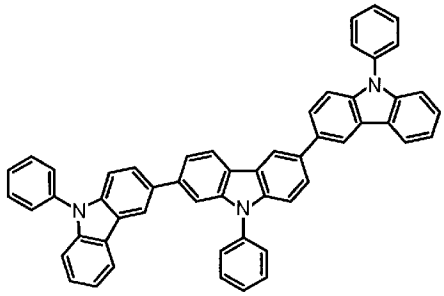
(145)



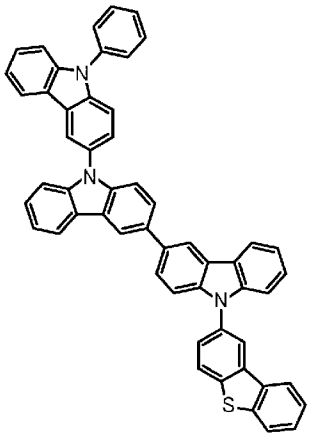
(146)



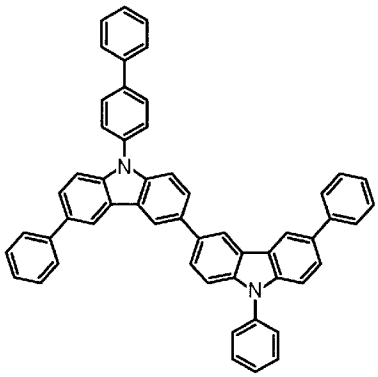
(147)



(148)



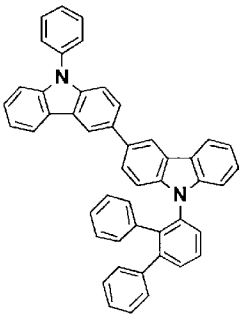
(149)

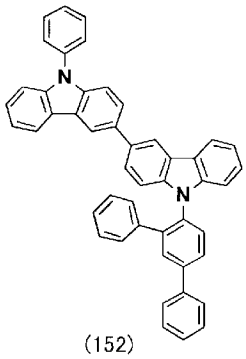


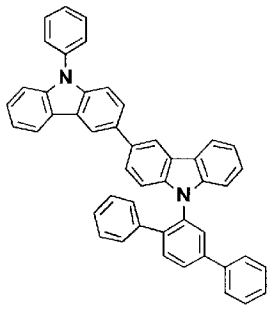
(150)

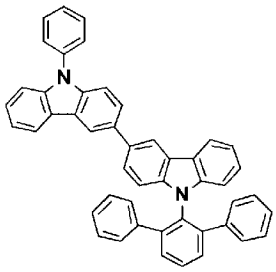
[0070]

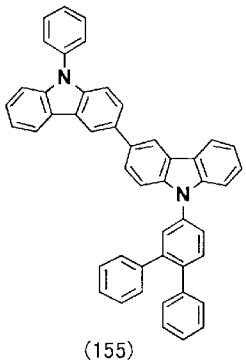
[化25]

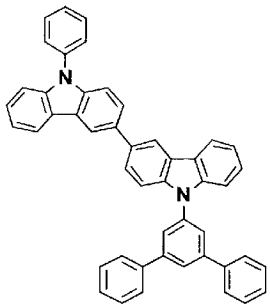

(151)

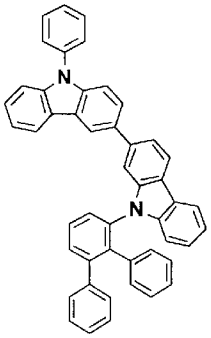

(152)

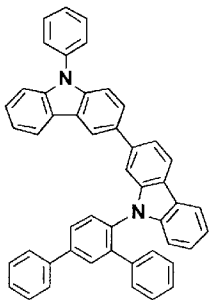

(153)

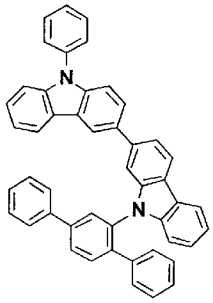

(154)

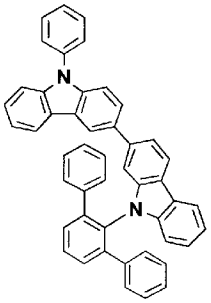

(155)

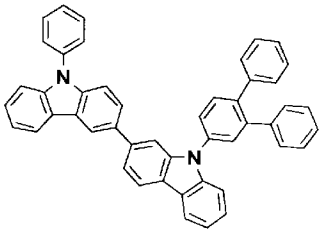

(156)

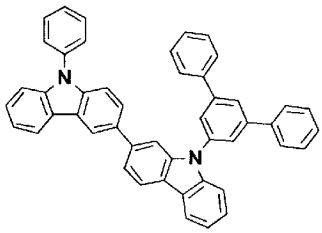

(157)


(158)


(159)

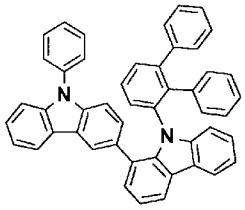

(160)


(161)

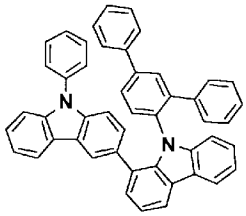

(162)

[0071]

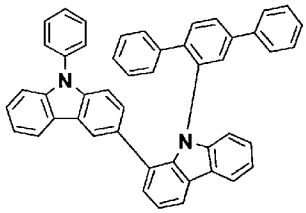
[化26]



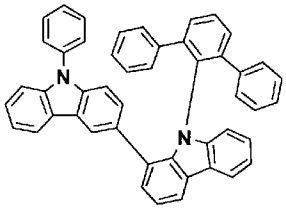
(163)



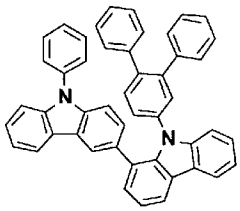
(164)



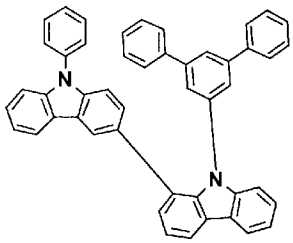
(165)



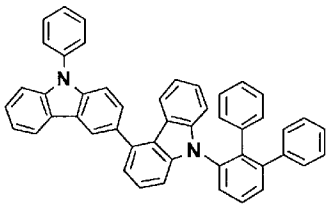
(166)



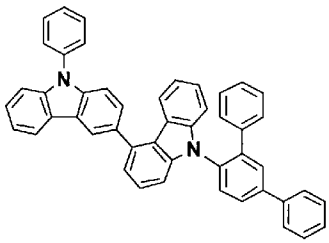
(167)



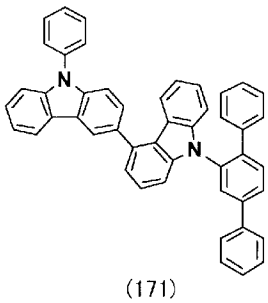
(168)



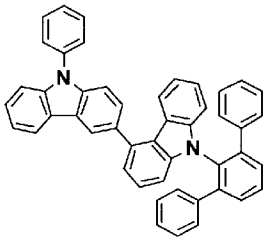
(169)



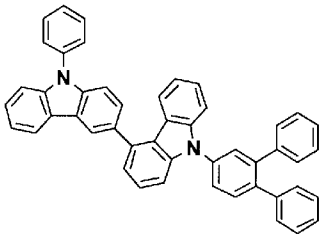
(170)



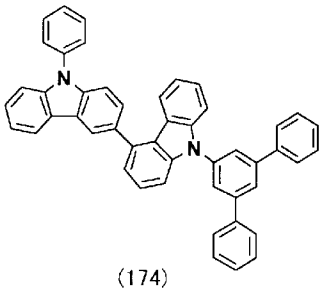
(171)



(172)



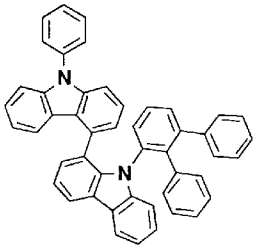
(173)

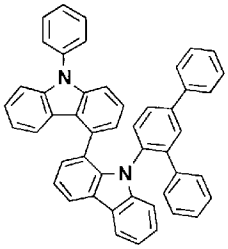


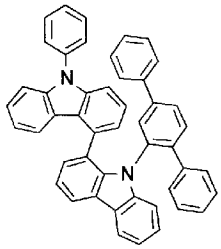
(174)

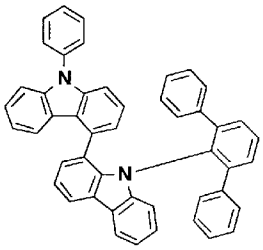
[0072]

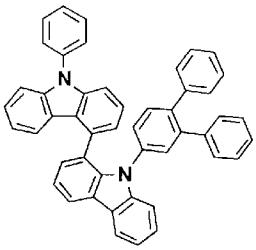
[化27]

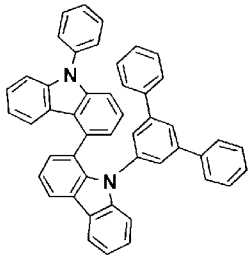

(175)

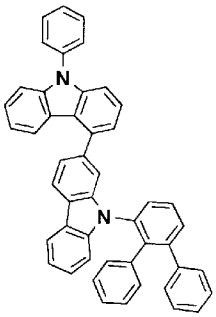

(176)

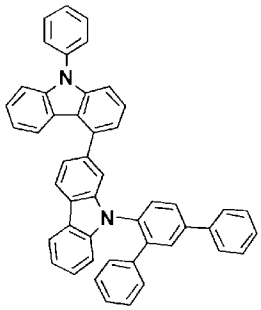

(177)

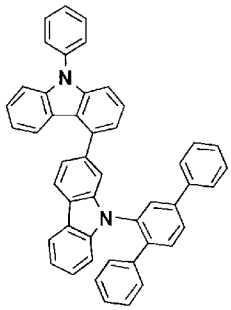

(178)

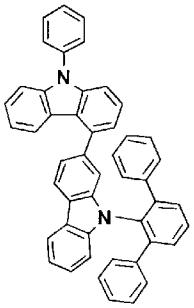

(179)

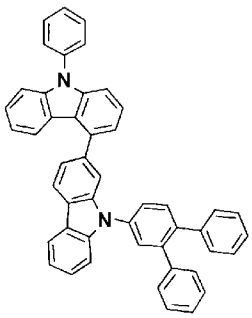

(180)

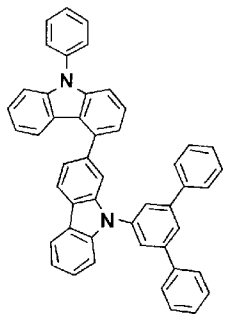

(181)


(182)


(183)

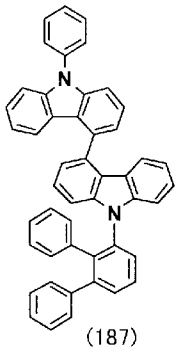

(184)

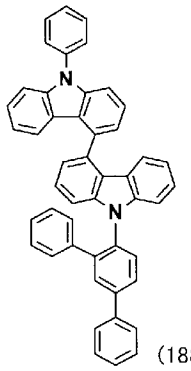

(185)

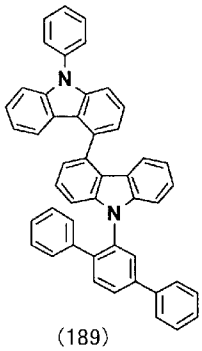

(186)

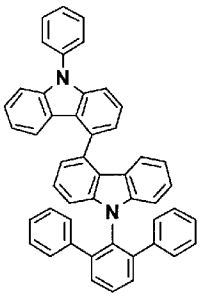
[0073]

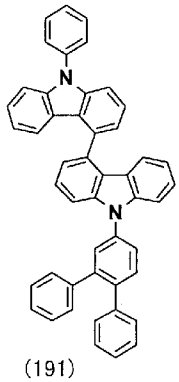
[化28]

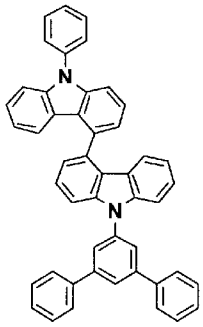

(187)

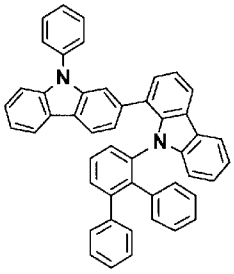

(188)

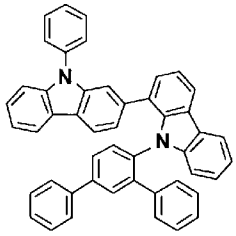

(189)

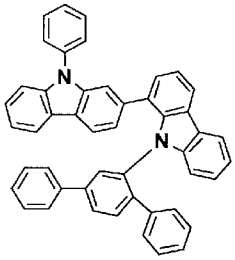

(190)

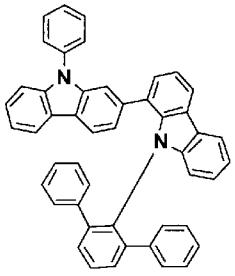

(191)

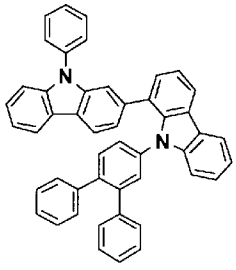

(192)

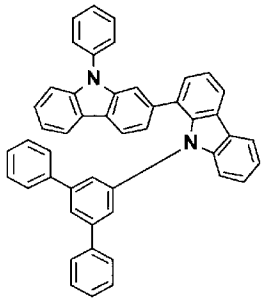

(193)


(194)


(195)

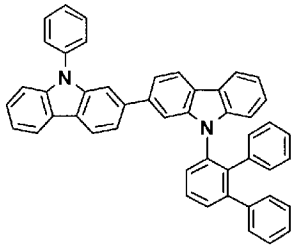

(196)


(197)

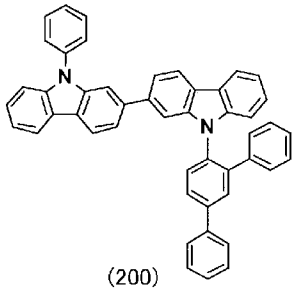

(198)

[0074]

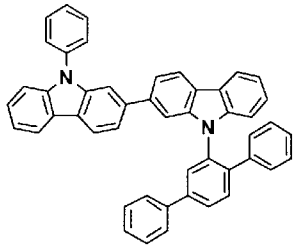
[化29]



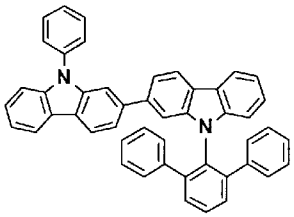
(199)



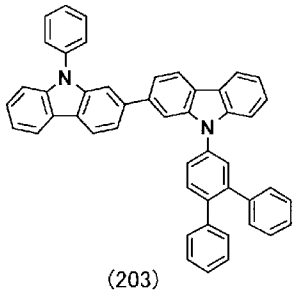
(200)



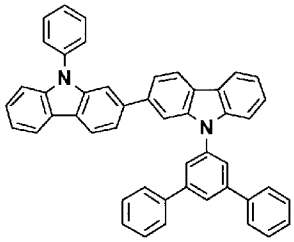
(201)



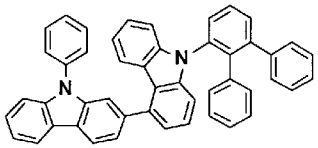
(202)



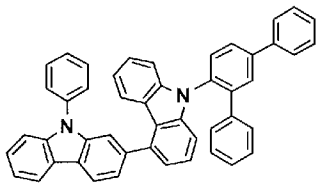
(203)



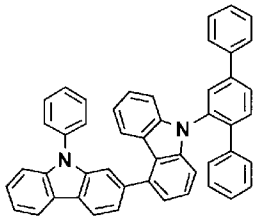
(204)



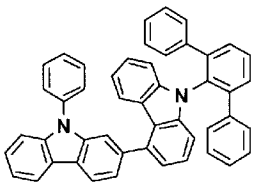
(205)



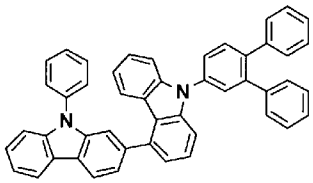
(206)



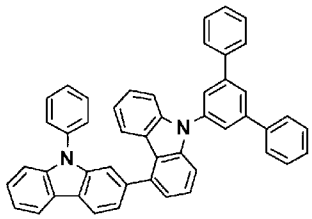
(207)



(208)



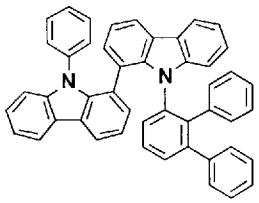
(209)



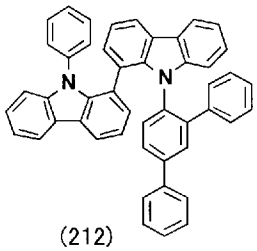
(210)

[0075]

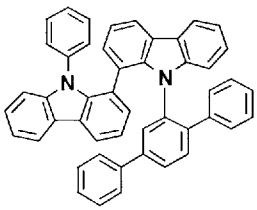
[化30]



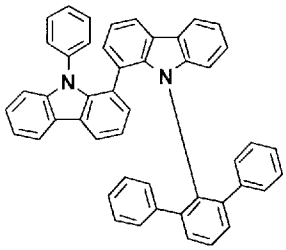
(211)



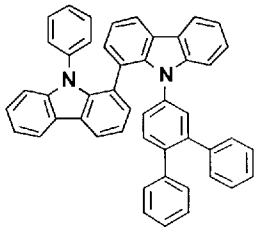
(212)



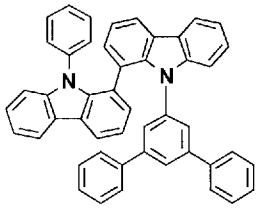
(213)



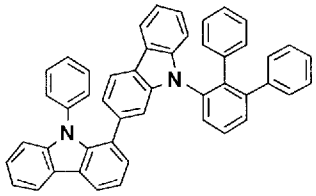
(214)



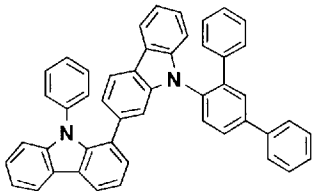
(215)



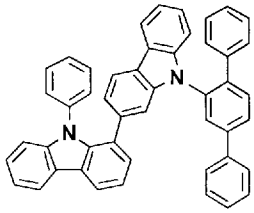
(216)



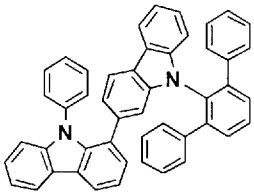
(217)



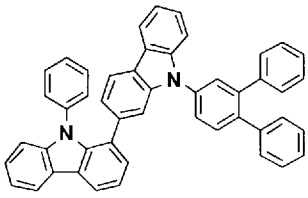
(218)



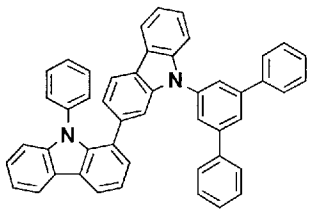
(219)



(220)



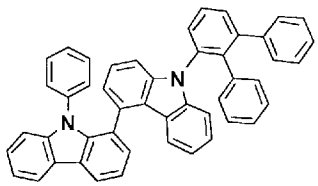
(221)



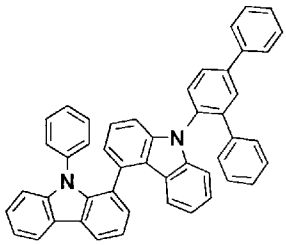
(222)

[0076]

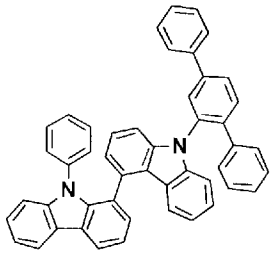
[化31]



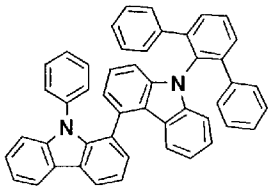
(223)



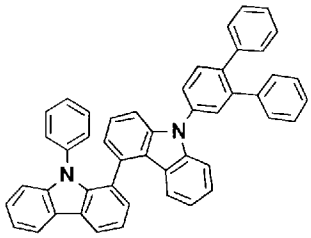
(224)



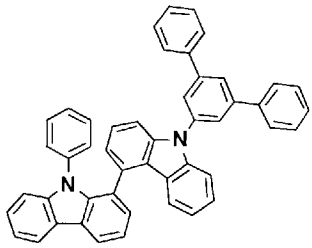
(225)



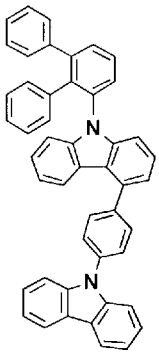
(226)



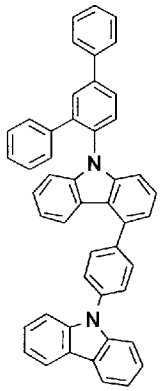
(227)



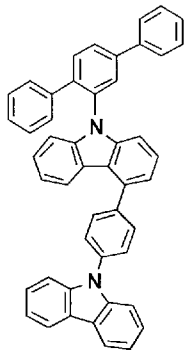
(228)



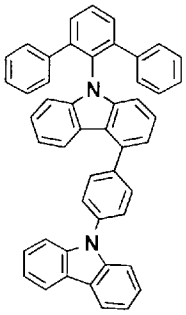
(229)



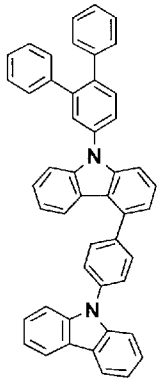
(230)



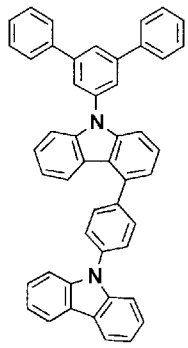
(231)



(232)



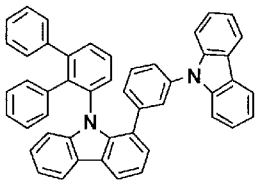
(233)



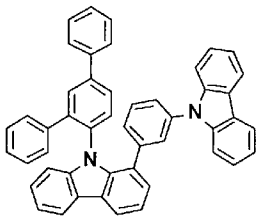
(234)

[0077]

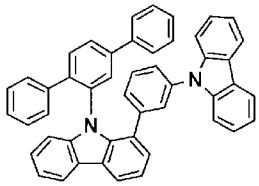
[化32]



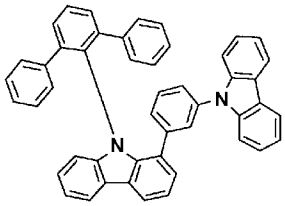
(235)



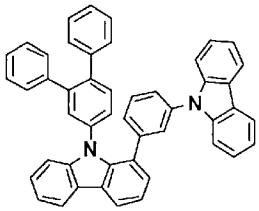
(236)



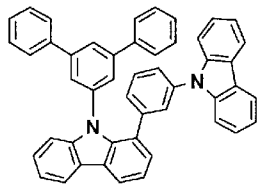
(237)



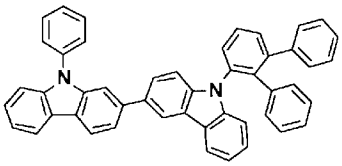
(238)



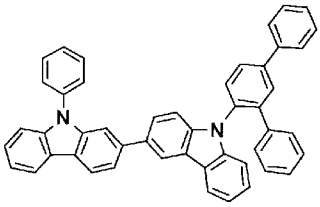
(239)



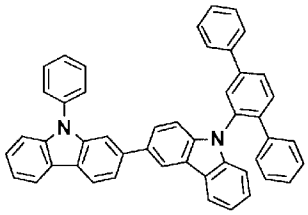
(240)



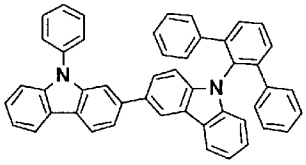
(241)



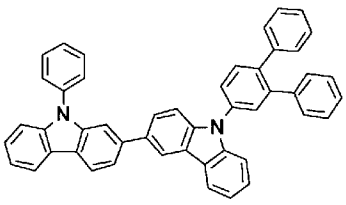
(242)



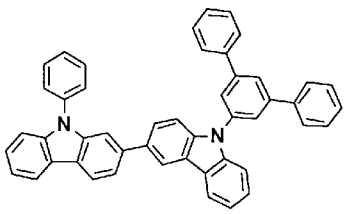
(243)



(244)



(245)

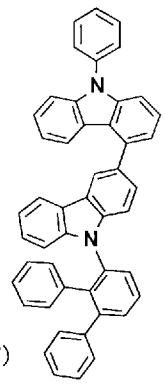


(246)

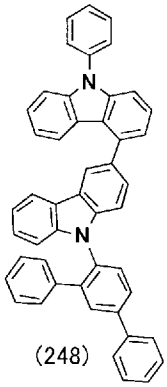
[0078]

[化33]

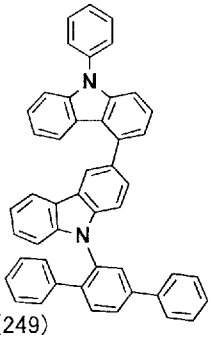
(247)



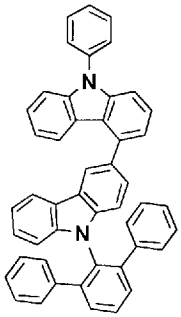
(248)



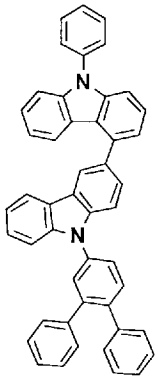
(249)



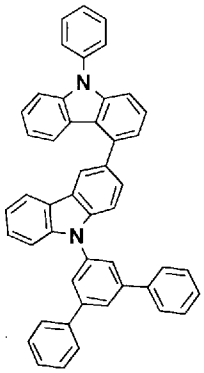
(250)



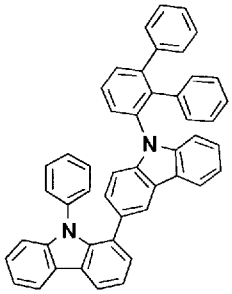
(251)



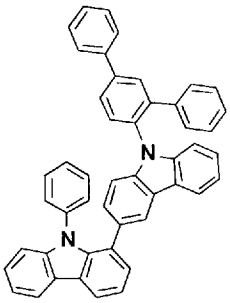
(252)



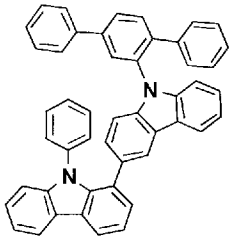
(253)



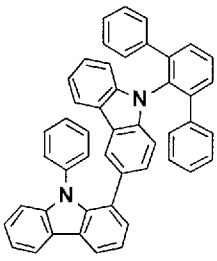
(254)



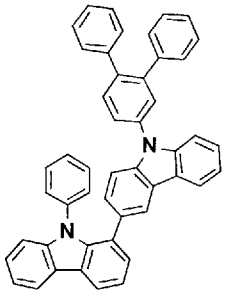
(255)



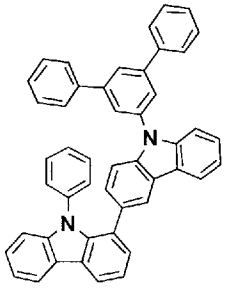
(256)



(257)

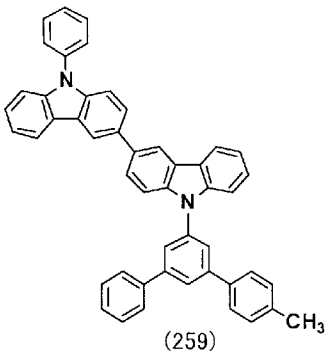


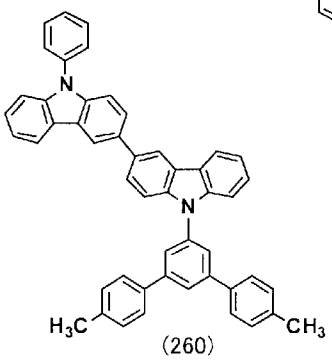
(258)

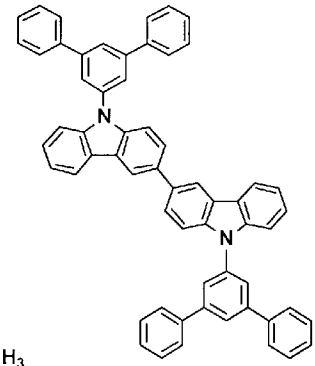


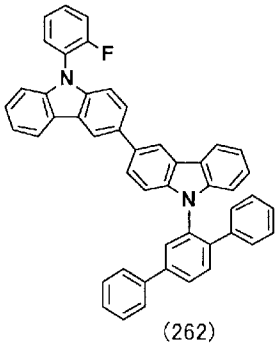
[0079]

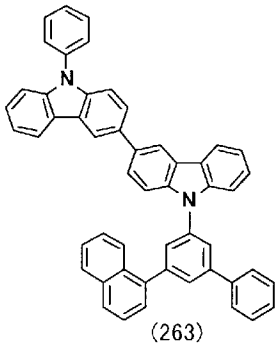
[化34]

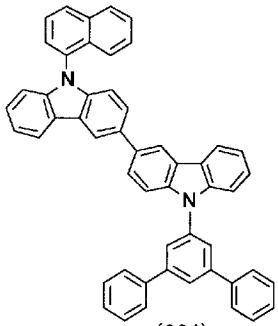

(259)

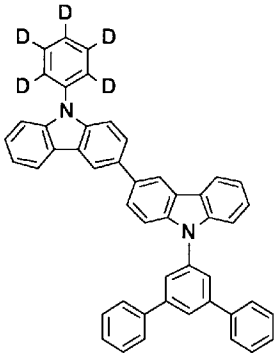

(260)

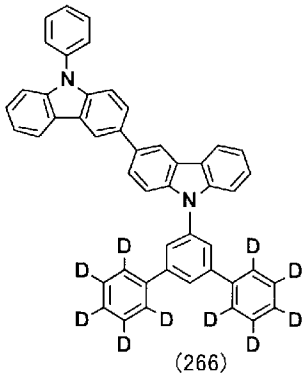

(261)

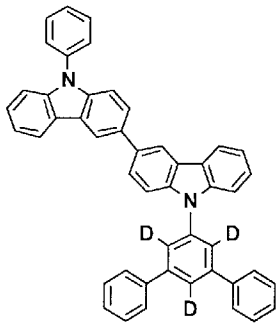

(262)

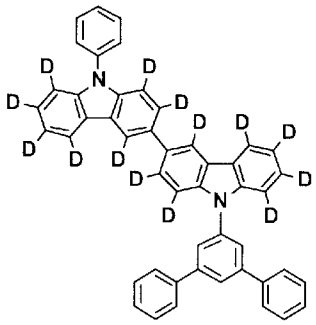

(263)

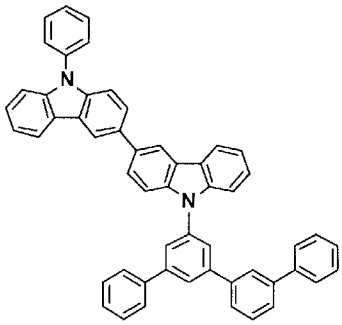

(264)

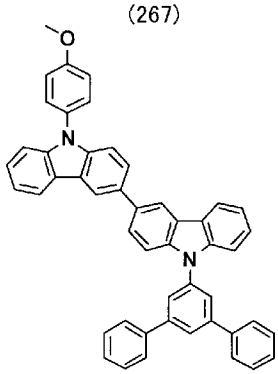

(265)


(266)


(267)

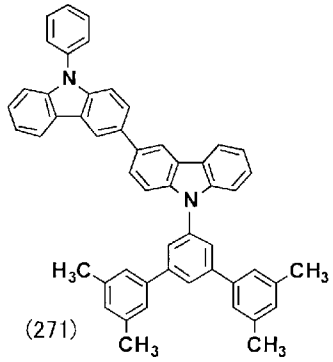

(268)

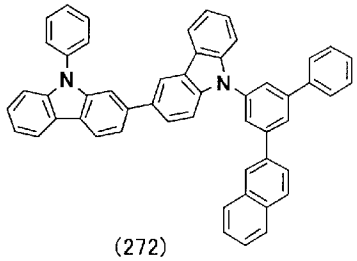

(269)

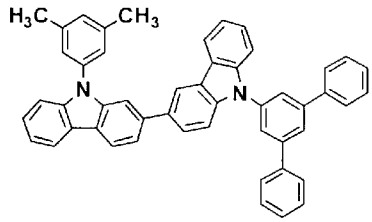

(270)

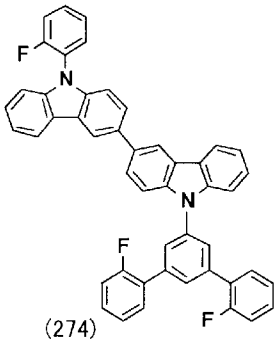
[0080]

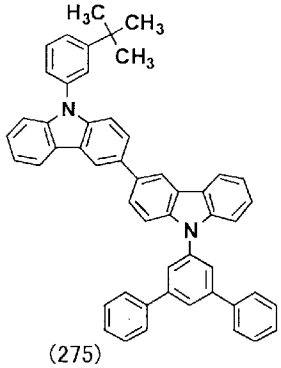
[化35]

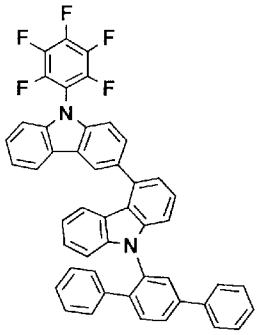

(271)

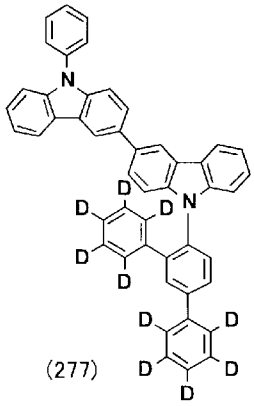

(272)

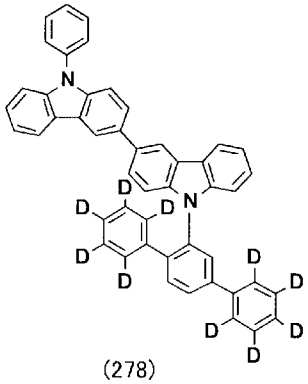

(273)

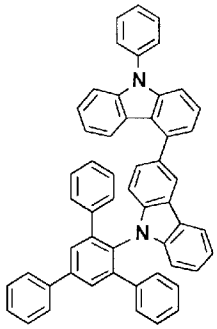

(274)

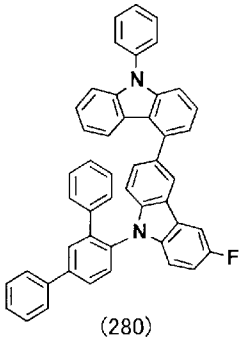

(275)

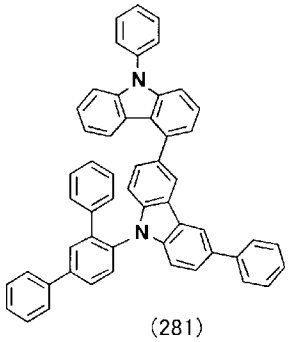

(276)

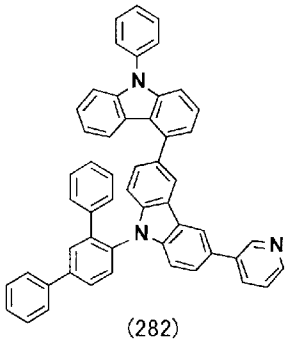

(277)


(278)


(279)

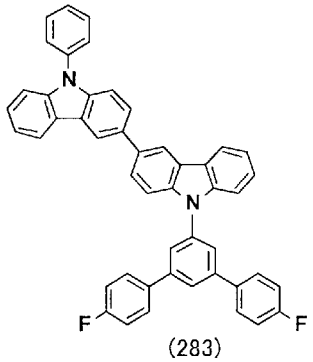

(280)

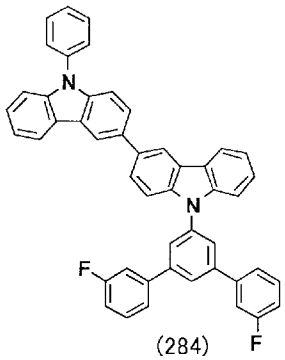

(281)

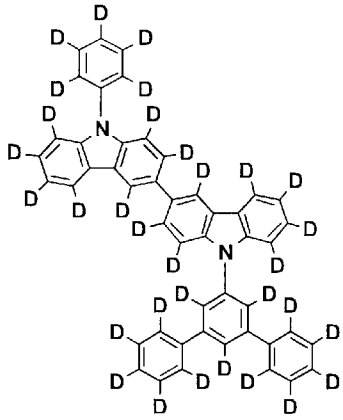

(282)

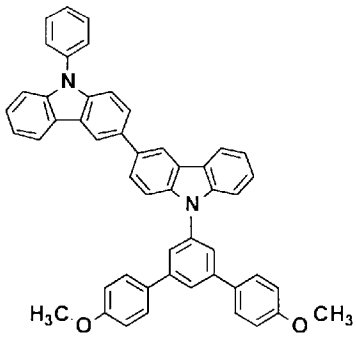
[0081]

[化36]


(283)


(284)


(285)


(286)

[0082] 一般式（１）で表される化合物は公知の方法で製造できる。すなわち９位が置換されたカルバゾールのブロモ体と、９位が置換されたカルバゾールのモノボロン酸との鈴木カップリング反応で容易に合成できるが、製造方法はこれに限定されない。

[0083] 次に、本発明の発光素子の実施の形態について詳細に説明する。本発明の発光素子は、陽極と陰極、およびそれら陽極と陰極との間に介在する正孔輸送層および発光層を有し、該発光層が電気エネルギーにより発光する。

[0084] このような発光素子における陽極と陰極の間の層構成は、正孔輸送層と発光層からなる構成の他に、

１）正孔輸送層／発光層／電子輸送層

２）正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層

３）正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層

４）正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層

といった積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数

層のいずれでもよく、ドーピングされていてもよい。

[0085] 本発明の発光素子において、陽極と陰極は、素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明または半透明であることが望ましい。通常、基板上に形成される陽極を透明電極とする。

[0086] 本発明の発光素子において、陽極に用いる材料は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料、かつ光を取り出すために透明または半透明であれば、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ＩＴＯ）、酸化亜鉛インジウム（ＩＺＯ）などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ＩＴＯガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば３００Ω／□以下のＩＴＯ基板であれば素子電極として機能するが、現在では１０Ω／□程度の基板の供給も可能になっていることから、２０Ω／□以下の低抵抗の基板を使用することが特に望ましい。ＩＴＯの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常５０～３００ｎｍの間で用いられることが多い。

[0087] また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、０．５ｍｍ以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましい。または、SiO_2などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、第一電極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、

プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ＩＴＯ膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法および化学反応法など特に制限を受けるものではない。

[0088] 本発明の発光素子において、陰極に用いる材料は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金や多層積層などが好ましい。中でも、主成分としてはアルミニウム、銀、マグネシウムが電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。特にマグネシウムと銀で構成されると、本発明における電子輸送層および電子注入層への電子注入が容易になり、低電圧駆動が可能になるため好ましい。

[0089] さらに、陰極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を、保護膜層として陰極上に積層することが好ましい例として挙げられる。ただし、陰極側から光を取り出す素子構造（トップエミッション構造）の場合は、保護膜層は可視光領域で光透過性のある材料から選択される。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど特に制限されない。

[0090] 本発明の発光素子において、正孔注入層は陽極と正孔輸送層の間に挿入される層である。正孔注入層は１層であっても複数の層が積層されていてもどちらでもよい。正孔輸送層と陽極の間に正孔注入層が存在すると、より低電圧駆動し、耐久寿命も向上するだけでなく、さらに素子のキャリアバランスが向上して発光効率も向上するため好ましい。

[0091] 正孔注入層に用いられる材料は特に限定されないが、例えば、４，４’－ビス（Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル（Ｔ

ＰＤ）、４，４’－ビス（Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル（ＮＰＤ）、４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ビス（４－ビフェニリル）アミノ）ビフェニル（ＴＢＤＢ）、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－４－アミノフェニル）－Ｎ，Ｎ－ジフェニル－４，４’－ジアミノ－１，１’－ビフェニル（ＴＰＤ２３２）といったベンジジン誘導体、４，４’，４”－トリス（３－メチルフェニル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）、４，４’，４”－トリス（１－ナフチル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミン（１－ＴＮＡＴＡ）などのスターバーストアリールアミンと呼ばれる材料群、ビス（Ｎ－アリールカルバゾール）またはビス（Ｎ－アルキルカルバゾール）などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体、チオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが用いられる。一般式（１）または（５）で表される化合物も、同様に正孔注入層に用いることができ、これらの中でも浅いＨＯＭＯ準位を有するものが、陽極から正孔輸送層へ円滑に正孔を注入輸送するという観点からより好ましく用いられる。

[0092] これらの材料は単独で用いてもよいし、２種以上の材料を混合して用いてもよい。また、複数の材料を積層して正孔注入層としてもよい。さらにこの正孔注入層が、アクセプター性材料単独で構成されているか、または上記のような正孔注入材料にアクセプター性材料をドープして用いると、上述した効果がより顕著に得られるのでより好ましい。アクセプター性材料とは、単層膜として用いる場合は接している正孔輸送層と、ドープして用いる場合は正孔注入層を構成する材料と電荷移動錯体を形成する材料である。このような材料を用いると正孔注入層の導電性が向上し、より素子の駆動電圧低下に寄与し、発光効率の向上、耐久寿命向上といった効果が得られる。

[0093] アクセプター性材料の例としては、塩化鉄（ＩＩＩ）、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化アンチモンのような金属塩化物、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ルテニウムのような金属酸化物、トリス（４－ブロモフェニル）アミニウムヘキサクロロアンチモネート（ＴＢＰＡＨ）のような電荷移動錯体が挙げられる。また分子内にニトロ基、シアノ基、ハロゲンまたはトリフルオロメチル基を有する有機化合物や、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラーレンなども好適に用いられる。これらの化合物の具体的な例としては、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン（ＴＣＮＱ）、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン（Ｆ４－ＴＣＮＱ）、ラジアレーン誘導体、ｐ－フルオラニル、ｐ－クロラニル、ｐ－ブロマニル、ｐ－ベンゾキノン、２，６－ジクロロベンゾキノン、２，５－ジクロロベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、１，２，４，５－テトラシアノベンゼン、ｏ－ジシアノベンゼン、ｐ－ジシアノベンゼン、１，４－ジシアノテトラフルオロベンゼン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノベンゾキノン、ｐ－ジニトロベンゼン、ｍ－ジニトロベンゼン、ｏ－ジニトロベンゼン、ｐ－シアノニトロベンゼン、ｍ－シアノニトロベンゼン、ｏ－シアノニトロベンゼン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジクロロナフトキノン、１－ニトロナフタレン、２－ニトロナフタレン、１，３－ジニトロナフタレン、１，５－ジニトロナフタレン、９－シアノアントラセン、９－ニトロアントラセン、９，１０－アントラキノン、１，３，６，８－テトラニトロカルバゾール、２，４，７－トリニトロ－９－フルオレノン、２，３，５，６－テトラシアノピリジン、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、Ｃ６０、およびＣ７０などが挙げられる。

[0094] これらの中でも、金属酸化物やシアノ基含有化合物が取り扱いやすく、蒸着もしやすいことから、容易に上述した効果が得られるので好ましい。正孔注入層がアクセプター性材料単独で構成される場合、または正孔注入層にアクセプター性材料がドープされている場合のいずれの場合も、正孔注入層は

１層であってもよいし、複数の層が積層されて構成されていてもよい。

[0095] アクセプター性材料は、特に限定されるものではないが、一般式（１）または（５）で表される化合物に対して０．１～５０質量部、さらに好ましくは０．５～２０質量部の範囲で用いられるのが好ましい。

[0096] 本発明の発光素子において、正孔輸送層は、陽極から注入された正孔を発光層まで輸送する層である。一般式（１）または（５）で表される化合物は、高い三重項準位、高い正孔輸送特性および薄膜安定性を有しているため、発光素子の正孔輸送層に好適に用いられる。正孔輸送層は単層であっても複数の層が積層されて構成されていてもどちらでもよい。

[0097] 複数層の正孔輸送層から構成される場合は、一般式（１）または（５）で表される化合物を含む正孔輸送層は、発光層に直接接していることが好ましい。一般式（１）または（５）で表される化合物は高い電子ブロック性を有しており、発光層から流れ出る電子の侵入を防止することができるからである。さらに、一般式（１）または（５）で表される化合物は、高い三重項準位を有しているため、三重項発光材料の励起エネルギーを閉じ込める効果も有している。そのため、発光層に三重項発光材料が含まれる場合も、一般式（１）または（５）で表される化合物を含む正孔輸送層は、発光層に直接接していることが好ましい。

[0098] 正孔輸送層は、一般式（１）または（５）で表される化合物のみから構成されていてもよいし、本発明の効果を損なわない範囲で他の材料が混合されていてもよい。この場合、上記の正孔注入層に用いられる材料と同様の材料群が好ましい例として挙げられるが、正孔輸送層に用いる場合は、正孔注入層に用いる材料と同等もしくはそれより深いＨＯＭＯ準位の材料を選択することがより好ましい。この場合、用いられる他の材料としては、例えば、４，４’－ビス（Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル（ＴＰＤ）、４，４’－ビス（Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル（ＮＰＤ）、４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ビス（４－ビフェニリル）アミノ）ビフェニル（ＴＢＤＢ）、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－

４－アミノフェニル）－Ｎ，Ｎ－ジフェニル－４，４’－ジアミノ－１，１’－ビフェニル（ＴＰＤ２３２）といったベンジジン誘導体、４，４’，４”－トリス（３－メチルフェニル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）、４，４’，４”－トリス（１－ナフチル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミン（１－ＴＮＡＴＡ）などのスターバーストアリールアミンと呼ばれる材料群、ビス（Ｎ－アリールカルバゾール）またはビス（Ｎ－アルキルカルバゾール）などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体、チオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが挙げられる。

[0099] 本発明の発光素子において、発光層は単一層、複数層のどちらでもよい。発光層が複数層である場合、各発光層は発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）によりそれぞれ形成され、各発光層はホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、２種類のホスト材料と１種類のドーパント材料との混合物であっても、いずれでもよい。すなわち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層はホスト材料とドーパント材料の混合からなることが好ましい。また、ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料は発光色の制御ができる。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して３０質量％以下で用いる

ことが好ましく、さらに好ましくは２０質量％以下である。ドーピング方法は、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

[0100] 電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物は、高い電子輸送性および薄膜安定性を有しているため、発光素子の発光層に好適に用いられる。また、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物は、高い電子輸送性および薄膜安定性を有しているため、ホスト材料に用いることが好ましい。

[0101] さらに、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物は、高い三重項準位を有するものが多いことから、三重項発光材料を使用した素子のホスト材料として用いることが好ましい。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物として、特に好適なものは、一般式（２）～（４）で表される化合物を挙げることができる。

[0102] 本発明の発光素子において、発光材料は、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物の他に、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウムをはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。

[0103] 発光材料に含有されるホスト材料は、化合物一種のみに限る必要はなく、一般式（２）～（４）で表される化合物を複数混合して用いたり、一般式（２）～（４）で表される化合物とその他のホスト材料とを混合して用いても

よい。また、一般式（２）～（４）で表される化合物を積層、または一般式（２）～（４）で表される化合物とその他のホスト材料とを積層して用いてもよい。他のホスト材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－４，４’－ジフェニル－１，１’－ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス（８－キノリナート）アルミニウム（ＩＩＩ）をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが、これらに限定されるものではない。中でも、発光層が三重項発光（りん光発光）を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリフェニレン誘導体などが好適に用いられる。

[0104] 発光材料に含有されるドーパント材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどのアリール環を有する化合物やその誘導体（例えば２－（ベンゾチアゾール－２－イル）－９，１０－ジフェニルアントラセンや５，６，１１，１２－テトラフェニルナフタセンなど）、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、９－シラフルオレン、９，９’－スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチ

オフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、４，４’－ビス（２－（４－ジフェニルアミノフェニル）エテニル）ビフェニル、４，４’－ビス（Ｎ－（スチルベン－４－イル）－Ｎ－フェニルアミノ）スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール誘導体、２，３，５，６－１Ｈ，４Ｈ－テトラヒドロ－９－（２’－ベンゾチアゾリル）キノリジノ［９，９ａ，１－ｇｈ］クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびＮ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）－４，４’－ジフェニル－１，１’－ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。

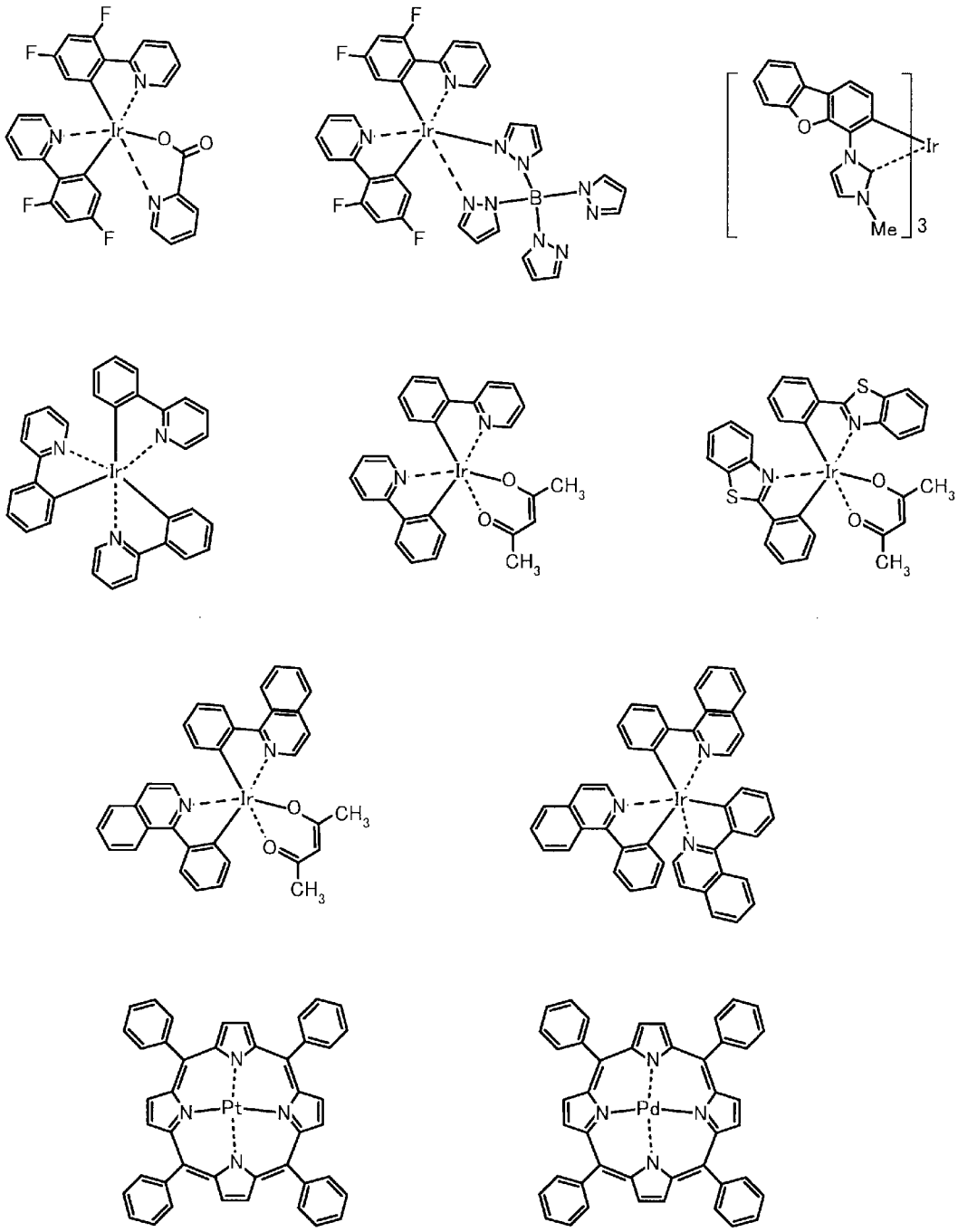
[0105] 中でも、発光層が三重項発光（りん光発光）を行う際に用いられるドーパントとしては、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、オスミウム（Ｏｓ）、及びレニウム（Ｒｅ）からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましい。配位子は、フェニルピリジン骨格、フェニルキノリン骨格、またはNーヘテロ環状カルベン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト化合物との関係から適切な錯体が選ばれる。具体的には、トリス（２－フェニルピリジル）イリジウム錯体、トリス｛２－（２－チオフェニル）ピリジル｝イリジウム錯体、トリス｛２－（２－ベンゾチオフェニル）ピリジル｝イリジウム錯体、トリス（２－フェニルベンゾチアゾール）イリジウム錯体、トリス（２－フェニルベンゾオキサゾール）イリジウム錯体、トリスベンゾキノリンイリジウム錯体、ビス（２－フェニルピリジ

ル）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス｛２－（２－チオフェニル）ピリジル｝イリジウム錯体、ビス｛２－（２－ベンゾチオフェニル）ピリジル｝（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス（２－フェニルベンゾチアゾール）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス（２－フェニルベンゾオキサゾール）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビスベンゾキノリン（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス｛２－（２，４－ジフルオロフェニル）ピリジル｝（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、テトラエチルポルフィリン白金錯体、｛トリス（セノイルトリフルオロアセトン）モノ（１，１０－フェナントロリン）｝ユーロピウム錯体、｛トリス（セノイルトリフルオロアセトン）モノ（４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン）｝ユーロピウム錯体、｛トリス（１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン）モノ（１，１０－フェナントロリン）｝ユーロピウム錯体、トリスアセチルアセトンテルビウム錯体などが挙げられる。また、特開２００９－１３０１４１号公報に記載されているリン光ドーパントも好適に用いられる。これらに限定されるものではないが、高効率発光が得られやすいことから、イリジウム錯体または白金錯体が好ましく用いられる。

[0106] ドーパント材料として用いられる上記三重項発光材料は、発光層中に各々一種類のみが含まれていてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。三重項発光材料を二種以上用いる際には、ドーパント材料の総質量がホスト材料に対して３０質量％以下であることが好ましく、さらに好ましくは２０質量％以下である。好ましいドーパントとして、以下のような例が挙げられる。

[0107]

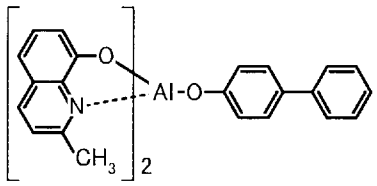
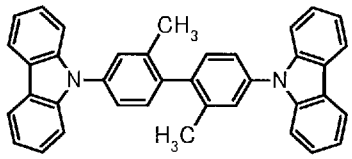
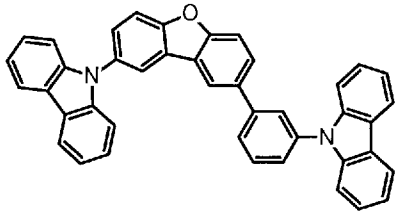
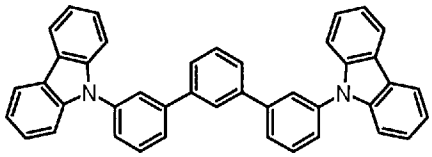
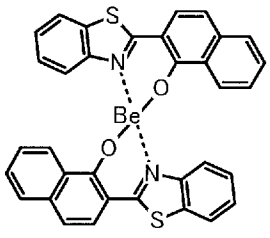
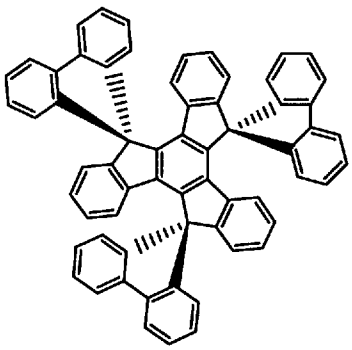
[化37]



[0108] 更に、発光層は、上記ホスト材料および三重項発光材料の他に、発光層内のキャリヤバランスの調整、または発光層の層構造の安定化を目的とした第３成分を含んでいてもよい。具体的には以下のような例が挙げられる。

[0109]

[化38]

[0110] 本発明の発光素子において、電子輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。特に膜厚を厚く積層する場合には、低分子量の化合物は結晶化するなどして膜質が劣化しやすいため、安定な膜質を保つ分子量４００以上の化合物が好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材

料で構成されている場合と同等となる。したがって、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

[0111] 電子輸送層に用いられる電子輸送材料としては、ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体、４，４’－ビス（ジフェニルエテニル）ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム（III）などのキノリノール錯体、ベンゾキノリノール錯体、ヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体などの各種金属錯体が挙げられる。本発明の電子輸送層に用いられる電子輸送材料としては、駆動電圧を低減し、高効率発光が得られることから、電子受容性窒素、ならびに炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、およびリンの中から選ばれる元素で構成される芳香族複素環構造を有する化合物を用いることが好ましい。

[0112] ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を有する電子輸送材料は、高い電子親和力を有する陰極からの電子を受け取りやすくし、より低電圧駆動が可能となる。また、発光層への電子の供給が多くなり、再結合確率が高くなるので発光効率が向上する。

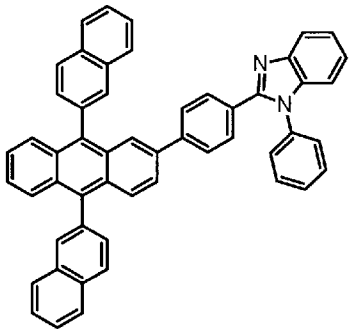
[0113] 電子受容性窒素を含むヘテロアリール環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、フェナンスロイミダゾール環などが挙げられる。

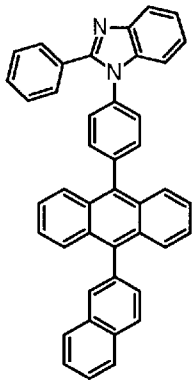
[0114] これらのヘテロアリール環構造を有する化合物としては、例えば、ベンゾ

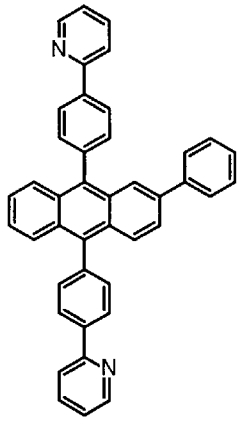
イミダゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス（Ｎ－フェニルベンズイミダゾール－２－イル）ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、１，３－ビス［（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾリル］フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、Ｎ－ナフチル－２，５－ジフェニル－１，３，４－トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロインや１，３－ビス（１，１０－フェナントロリン－９－イル）ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、２，２’－ビス（ベンゾ［ｈ］キノリン－２－イル）－９，９’－スピロビフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、２，５－ビス（６’－（２’，２”－ビピリジル））－１，１－ジメチル－３，４－ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、１，３－ビス（４’－（２，２’：６’２”－ターピリジニル））ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス（１－ナフチル）－４－（１，８－ナフチリジン－２－イル）フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の観点から好ましく用いられる。また、これらの誘導体が、縮合多環芳香族骨格を有していると、ガラス転移温度が向上すると共に、電子移動度も大きくなり発光素子の低電圧化の効果が大きいのでより好ましい。さらに、素子耐久寿命が向上し、合成のし易さ、原料入手が容易であることを考慮すると、縮合多環芳香族骨格は、アントラセン骨格、ピレン骨格またはフェナントロリン骨格であることが特に好ましい。上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の２種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。

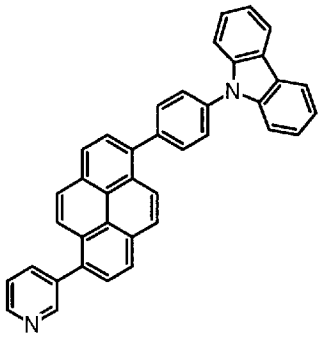
[0115] 好ましい電子輸送材料としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

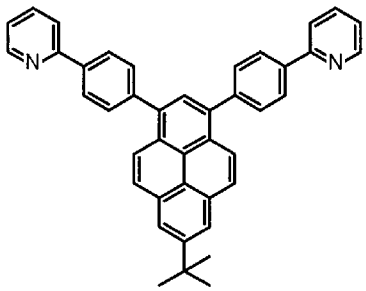
[0116] [化39]

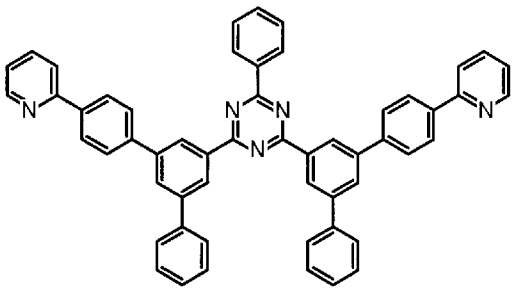


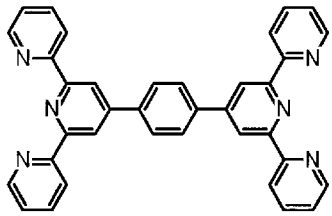


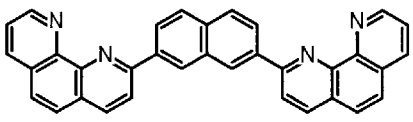


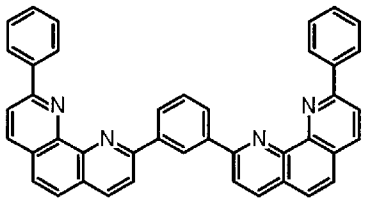






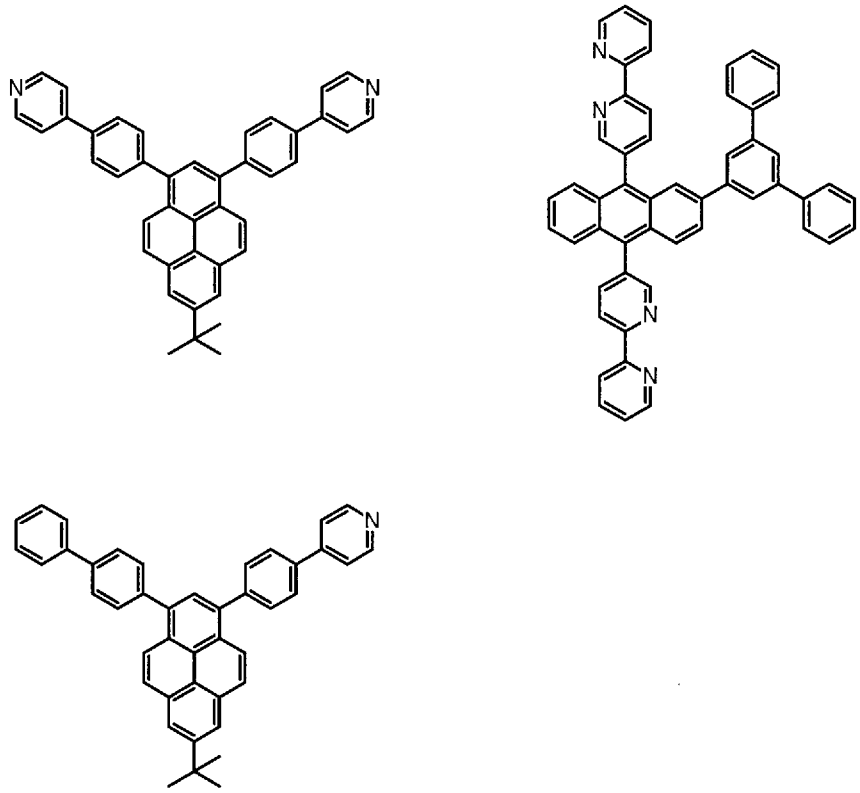






[0117]

[化40]



[0118] 上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、ドナー性材料を混合して用いてもよい。ここで、ドナー性材料とは電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。

[0119] ドナー性材料の好ましい例としては、アルカリ金属、アルカリ金属を含有する無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属を含有する無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体などが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の好ましい種類としては、低仕事関数で電子輸送能向上の効果が大きいリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムといったアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウム、セリウム、バリウムといったアルカリ土類金属が挙げられる。

[0120] また、真空中での蒸着が容易で取り扱いに優れることから、金属単体よりも無機塩、あるいは有機物との錯体の状態であることが好ましい。さらに、大気中での取扱を容易にし、添加濃度の制御のし易さの点で、有機物との錯

体の状態にあることがより好ましい。無機塩の例としては、ＬｉＯ、$Ｌｉ_2Ｏ$等の酸化物、窒化物、ＬｉＦ、ＮａＦ、ＫＦ等のフッ化物、$Ｌｉ_2ＣＯ_3$、$Ｎａ_2ＣＯ_3$、$Ｋ_2ＣＯ_3$、$Ｒｂ_2ＣＯ_3$、$Ｃｓ_2ＣＯ_3$等の炭酸塩などが挙げられる。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の好ましい例としては、大きな低電圧駆動効果が得られるという観点ではリチウム、セシウムが挙げられる。また、有機物との錯体における有機物の好ましい例としては、キノリノール、ベンゾキノリノール、ピリジルフェノール、フラボノール、ヒドロキシイミダゾピリジン、ヒドロキシベンズアゾール、ヒドロキシトリアゾールなどが挙げられる。中でも、より発光素子の低電圧化の効果が大きいという観点ではアルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、さらに合成のしやすさ、熱安定性という観点からリチウムと有機物との錯体がより好ましく、比較的安価で入手できるリチウムキノリノールが特に好ましい。

[0121] 電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは５．６ｅＶ以上８．０ｅＶ以下であり、より好ましくは６．０ｅＶ以上７．５ｅＶ以下である。

発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

[0122] 本発明の発光素子において、上記の各層の合計である有機層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、１～１０００ｎｍであることが好ましい。発光層、電子輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、好ましくは１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは５ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。

[0123] 本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の

輝度が得られるよう選ばれるべきである。

[0124] 本発明の発光素子は、例えば、マトリクスおよび／またはセグメント方式で表示するディスプレイとして好適に用いられる。

[0125] 本発明の発光素子において、マトリクス方式とは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置され、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が３００μｍ以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がｍｍオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法は、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動はその構造が簡単であるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

[0126] 本発明の発光素子において、セグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

[0127] 本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに本発明の発光素子は好ましく用いられ、従来のものより薄型で軽量なバックライトを提供できる。

実施例

[0128] 以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

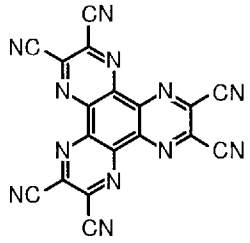
[0129] 実施例１

ＩＴＯ透明導電膜を５０ｎｍ堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、１１Ω／□、スパッタ品）を３８×４６ｍｍに切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン５６”（商品名、フルウチ化学（株）製）で１５分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を、素子を作製する直前に１時間ＵＶ－オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が５×１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気した。その後、基板上に、抵抗加熱法によって、正孔注入層としてＨＩ－１を１０ｎｍ蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、ＮＰＤを１００ｎｍ蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、ＨＴ－１を２０ｎｍ蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物Ｈ－１を、ドーパント材料に化合物Ｄ－１を用い、ドーパント材料のドープ濃度が５質量％になるようにして４０ｎｍの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物Ｅ－１を２０ｎｍの厚さに積層した。

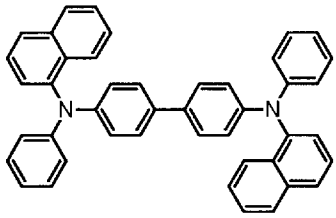
続いて、フッ化リチウムを０．５ｎｍ、アルミニウムを６０ｎｍ蒸着して陰極とし、５×５ｍｍ角の素子を作製した。ここでいう膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を１０ｍＡ／ｃｍ^{2}で直流駆動したところ、発光効率２５．０ｌｍ／Ｗの緑色発光が得られた。この発光素子を１０ｍＡ／ｃｍ^{2}の直流で連続駆動したところ、２５００時間で輝度半減した。なお化合物ＮＰＤ、ＨＩ－１、ＨＴ－１、Ｈ－１、Ｄ－１、Ｅ－１は以下に示す化合物である。

[0130]

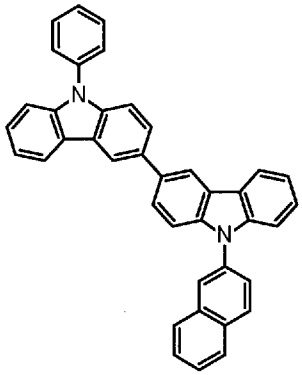
[化41]



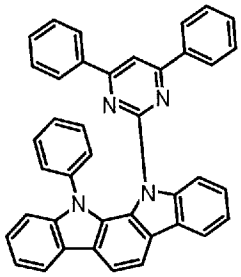
HI-1



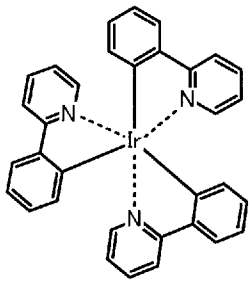
NPD



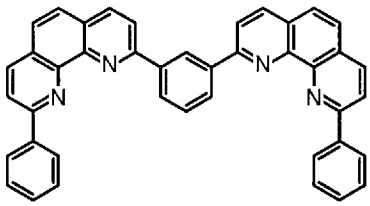
HT-1



H-1



D-1



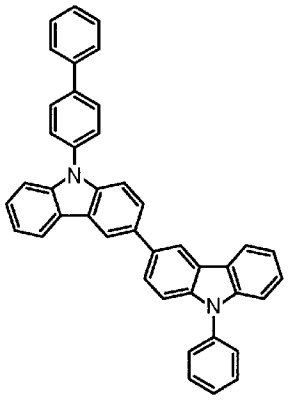
E-1

[0131] 実施例２～１１

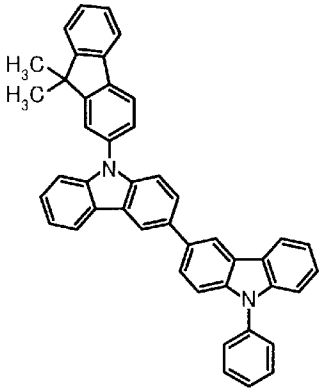
第二正孔輸送層、ホスト材料、ドーパント材料として表１に記載した材料を用いたこと以外は実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。なお、ＨＴ－２～ＨＴ－６、Ｈ－２～Ｈ－４、Ｄ－２、Ｄ－３は以下に示す化合物である。

[0132]

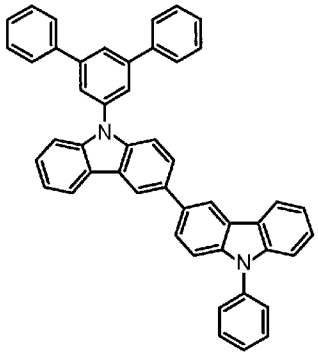
[化42]



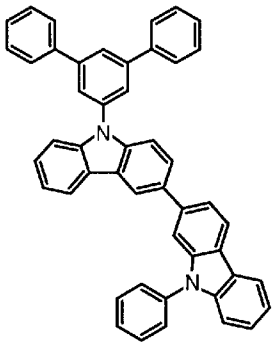
HT-2



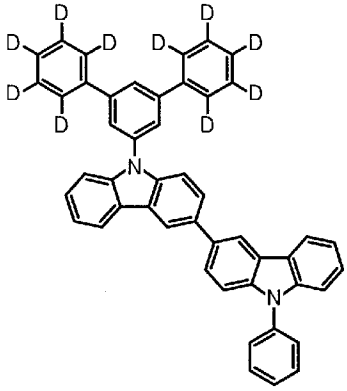
HT-3



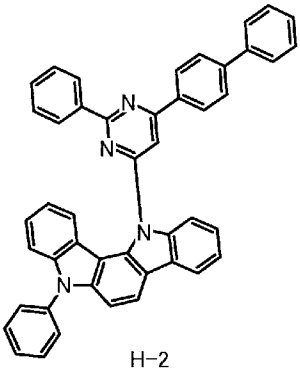
HT-4



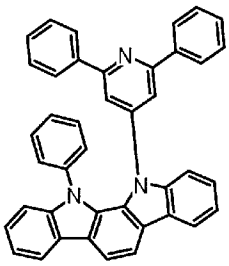
HT-5



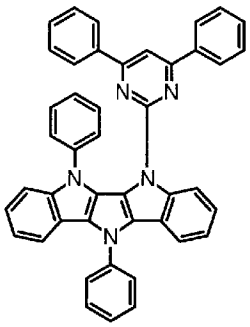
HT-6



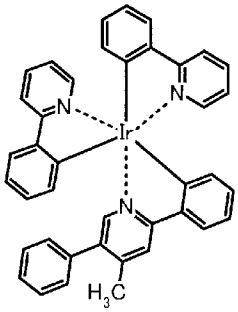
H-2



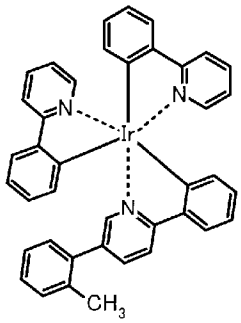
H-3



H-4



D-2

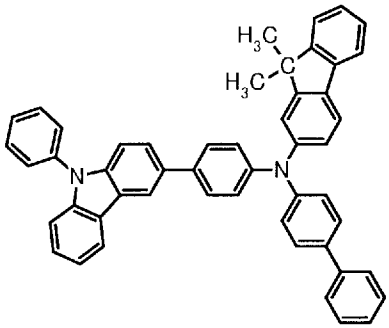


D-3

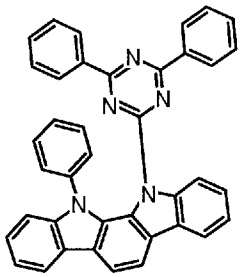
[0133] 比較例１～９

第二正孔輸送層、ホスト材料として表１に記載した材料を用いた以外は、実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。なお、ＨＴ－７、Ｈ－５～Ｈ－７は以下に示す化合物である。

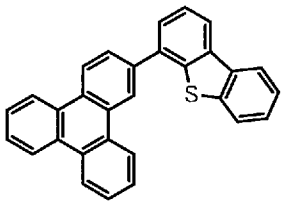
[0134] [化43]



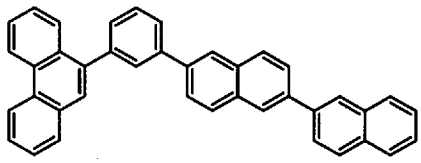
HT-7



H-5



H-6



H-7

[0135] 実施例１２

電子輸送材料として表1に記載した材料を用い、化合物Ｅ－１の代わりに化合物Ｅ－１とドナー性金属（Ｌｉ：リチウム）の共蒸着膜を蒸着速度比１００：１（＝０．２ｎｍ／ｓ：０．００２ｎｍ／ｓ）で用いたこと以外は、実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。

[0136] 実施例１３

電子輸送層を二層積層構成とし、第一電子輸送層として化合物Ｅ－２を１０ｎｍの厚さに蒸着し、第二電子輸送層として化合物Ｅ－１とドナー性金属（Ｌｉ：リチウム）の共蒸着膜を蒸着速度比１００：１（＝０．２ｎｍ／ｓ：０．００２ｎｍ／ｓ）で２５ｎｍの厚さに蒸着して積層した以外は、実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。なお、Ｅ－２は

以下に示す化合物である。

[0137] 実施例１４

電子輸送層を二層積層構成とし、第一電子輸送層として化合物Ｅ－２を１０ｎｍの厚さに蒸着し、第二電子輸送層として化合物Ｅ－１とドナー性材料（Cs_2CO_3：炭酸セシウム）の共蒸着膜を蒸着速度比１００：１（＝０．２ｎｍ／ｓ：０．００２ｎｍ／ｓ）で２５ｎｍの厚さに蒸着して積層した以外は、実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。

[0138] 実施例１５

電子輸送層として表１に記載した材料を用い、化合物Ｅ－１の代わりに化合物Ｅ－３とドナー性材料（Ｌｉｑ：リチウムキノリノール）の共蒸着膜を蒸着速度比１：１（＝０．０５ｎｍ／ｓ：０．０５ｎｍ／ｓ）で用いたこと以外は、実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。なお、Ｅ－３は以下に示す化合物である。

[0139] 実施例１６～１７

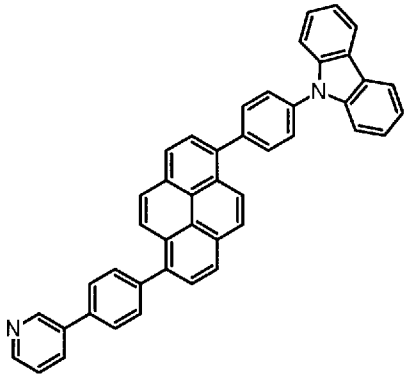
電子輸送層として表１に記載した材料を用いたこと以外は、実施例１５と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。なお、Ｅ－４、Ｅ－５は以下に示す化合物である。

[0140] 実施例１８～１９

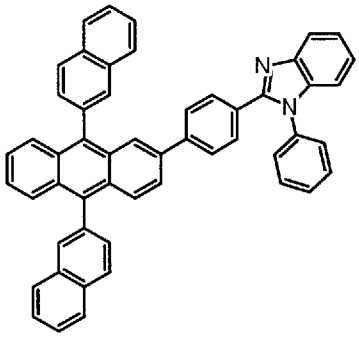
電子輸送層として表１に記載した材料を用いたこと以外は実施例１と同様にして発光素子を作製した。結果を表１に示す。

[0141]

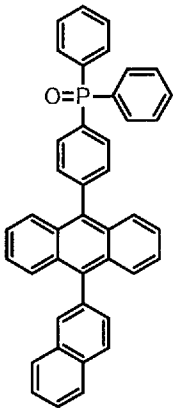
[化44]



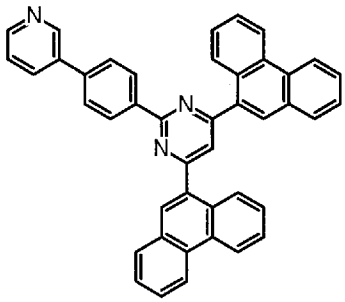
E-2



E-3



E-4



E-5

[0142]

［表1］

(表1)

	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送材料	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例1	HT-1	H-1	D-1	E-1	緑	25.0	2500
実施例2	HT-2	H-1	D-1	E-1	緑	29.0	2800
実施例3	HT-3	H-1	D-1	E-1	緑	28.0	2700
実施例4	HT-4	H-1	D-1	E-1	緑	33.0	3500
実施例5	HT-5	H-1	D-1	E-1	緑	31.0	3600
実施例6	HT-6	H-1	D-1	E-1	緑	30.0	3500
実施例7	HT-4	H-2	D-1	E-1	緑	31.0	3600
実施例8	HT-4	H-3	D-1	E-1	緑	29.0	3100
実施例9	HT-4	H-4	D-1	E-1	緑	32.0	3400
実施例10	HT-4	H-1	D-2	E-1	緑	38.0	4000
実施例11	HT-4	H-1	D-3	E-1	緑	39.0	4100
比較例1	HT-1	H-5	D-1	E-1	緑	13.8	1450
比較例2	HT-2	H-5	D-1	E-1	緑	14.3	1420
比較例3	HT-3	H-5	D-1	E-1	緑	14.6	1410
比較例4	HT-1	H-6	D-1	E-1	緑	9.8	950
比較例5	HT-1	H-6	D-1	E-1	緑	9.6	980
比較例6	HT-7	H-5	D-1	E-1	緑	9.7	920
比較例7	HT-7	H-6	D-1	E-1	緑	5.9	610
比較例8	HT-7	H-7	D-1	E-1	緑	6.1	580
比較例9	HT-7	H-1	D-1	E-1	緑	10.0	900
実施例12	HT-4	H-1	D-1	E-1/Li(ドープ)	緑	30.0	3400
実施例13	HT-4	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-1/Li(ドープ)	緑	39.0	3700
実施例14	HT-4	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-1/Cs_2CO_3(ドープ)	緑	38.0	3600
実施例15	HT-4	H-1	D-1	E-3/Liq(ドープ)	緑	31.0	4000
実施例16	HT-4	H-1	D-1	E-4/Liq(ドープ)	緑	32.0	3900
実施例17	HT-4	H-1	D-1	E-5/Liq(ドープ)	緑	34.0	3900
実施例18	HT-4	H-1	D-1	E-3	緑	30.0	4000
実施例19	HT-4	H-1	D-1	E-4	緑	31.0	3800

［0143］ 実施例２０

ＩＴＯ透明導電膜を５０ｎｍ堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）

製、１１Ω／□、スパッタ品）を３８×４６ｍｍに切断し、エッチングを行った。得られた基板を　“セミコクリーン５６”（商品名、フルウチ化学（株）製）で１５分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を、素子を作製する直前に１時間ＵＶ－オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が５×１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気した。その後、基板上に、抵抗加熱法によって、正孔注入層として化合物ＨＩ－１を１０ｎｍ蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、ＮＰＤを１００ｎｍ蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、ＨＴ－１を５０ｎｍ蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物Ｈ－８を、ドーパント材料に化合物Ｄ－４を用い、ドーパント材料のドープ濃度が５質量％になるようにして３０ｎｍの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物Ｅ－１を３５ｎｍの厚さに積層した。

続いて、フッ化リチウムを０．５ｎｍ蒸着した後、アルミニウムを１００００ｎｍ蒸着して陰極とし、５×５ｍｍ角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を１０ｍＡ／ｃｍ^{2}で直流駆動したところ、発光効率１４．０ｌｍ／Ｗの高効率赤色発光が得られた。この発光素子を１０ｍＡ／ｃｍ^{2}の直流で連続駆動したところ、３０００時間で輝度半減した。なお化合物Ｈ－８は以下に示す化合物である。

[0144] 実施例２１～２５

第二正孔輸送層として表２に記載した材料を用いたこと以外は実施例２０と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表２に示す。なお化合物ＨＴ－８、ＨＴ－９は以下に示す化合物である。

[0145] 比較例１０～１３

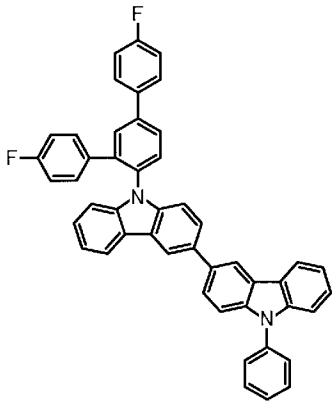
第二正孔輸送層、ホスト材料として表２に記載した化合物を用いたこと以外は、実施例２０と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表２に示す。なお化合物ＨＴ－１０、Ｈ－９は以下に示す化合物である。

[0146] 実施例２６～２７

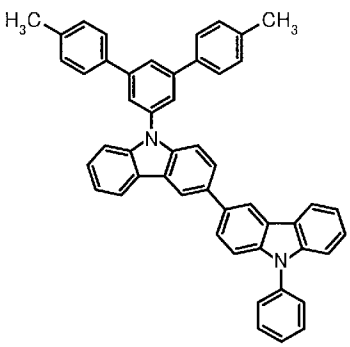
第２正孔輸送層、および電子輸送材料として表２に記載した材料を用いた

こと以外は、実施例２０と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表２に示す。

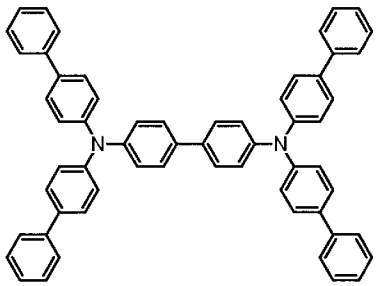
[0147] [化45]



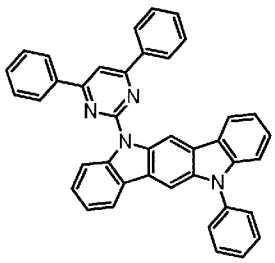
HT-8



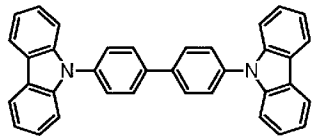
HT-9



HT-10



H-8



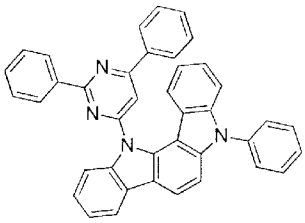
H-9

[0148] 実施例２８～３６

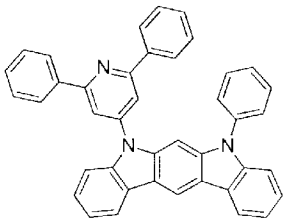
第二正孔輸送層、ホスト材料として表２に記載した化合物を用いたこと以外は、実施例２０と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表２に示す。なお化合物Ｈ－１０～Ｈ－１８は以下に示す化合物である。

[0149]

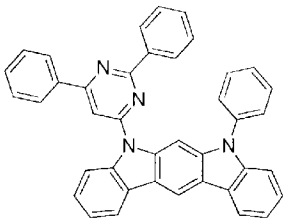
[化46]



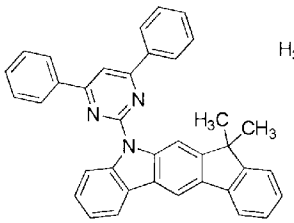
H-10



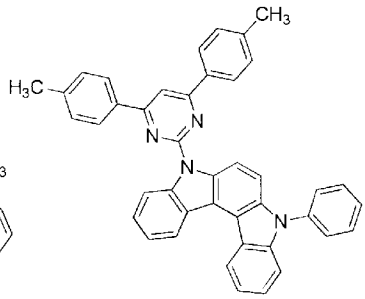
H-11



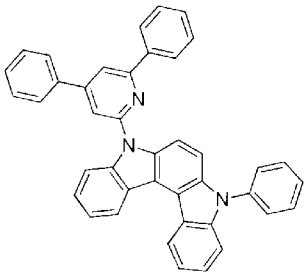
H-12



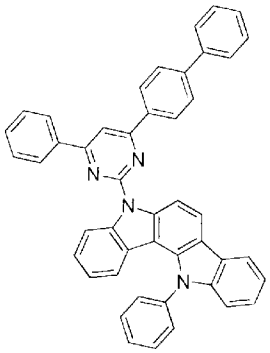
H-13



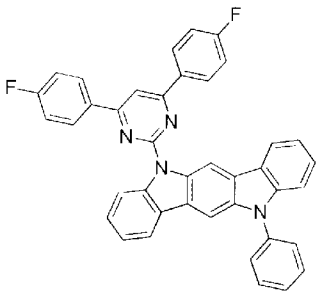
H-14



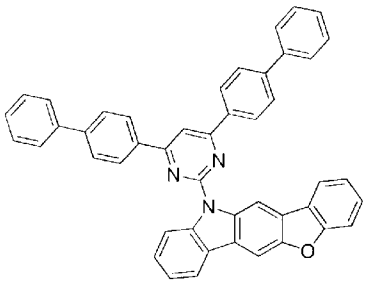
H-15



H-16



H-17



H-18

[0150]

[表2]

(表2)

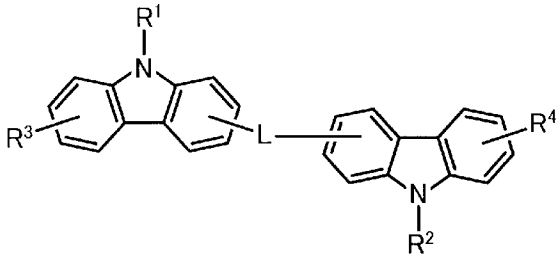
	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送材料	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例20	HT-1	H-8	D-4	E-1	赤	14.0	3000
実施例21	HT-2	H-8	D-4	E-1	赤	15.0	3300
実施例22	HT-3	H-8	D-4	E-1	赤	15.0	3200
実施例23	HT-4	H-8	D-4	E-1	赤	20.0	4100
実施例24	HT-8	H-8	D-4	E-1	赤	18.0	4100
実施例25	HT-9	H-8	D-4	E-1	赤	19.0	4000
比較例10	HT-4	H-5	D-4	E-1	赤	9.8	1500
比較例11	HT-4	H-9	D-4	E-1	赤	5.0	900
比較例12	HT-7	H-8	D-4	E-1	赤	4.8	1100
比較例13	HT-10	H-8	D-4	E-1	赤	4.5	1000
実施例26	HT-4	H-8	D-4	E-3	赤	19.0	5000
実施例27	HT-4	H-8	D-4	E-5	赤	19.0	4800
実施例28	HT-4	H-10	D-4	E-1	赤	20.0	4200
実施例29	HT-4	H-11	D-4	E-1	赤	17.0	3900
実施例30	HT-4	H-12	D-4	E-1	赤	21.0	4100
実施例31	HT-4	H-13	D-4	E-1	赤	22.0	4100
実施例32	HT-4	H-14	D-4	E-1	赤	19.0	4100
実施例33	HT-4	H-15	D-4	E-1	赤	17.0	3900
実施例34	HT-4	H-16	D-4	E-1	赤	21.0	4100
実施例35	HT-4	H-17	D-4	E-1	赤	20.0	4500
実施例36	HT-4	H-18	D-4	E-1	赤	21.0	4300

請求の範囲

［請求項1］ 陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層および発光層を備え、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、

前記正孔輸送層は下記一般式（１）で表される化合物を含み、かつ前記発光層は、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する化合物であって、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される化合物を含有することを特徴とする発光素子。

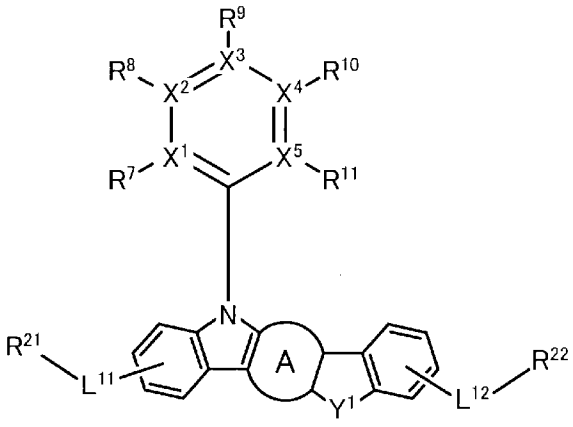
［化1］



(1)

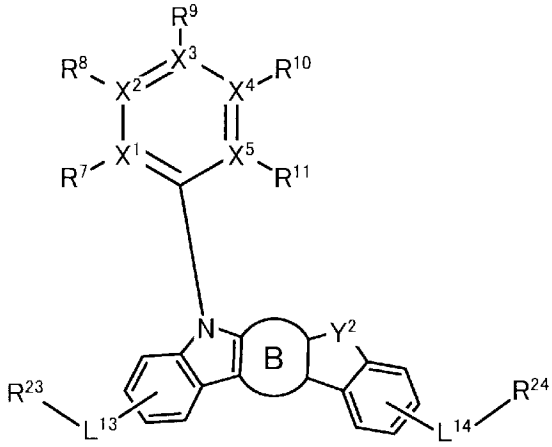
（一般式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、－Ｐ（＝Ｏ）Ｒ[5]Ｒ[6]からなる群より選ばれる。Ｒ[5]およびＲ[6]は、アリール基またはヘテロアリール基である。Ｌは単結合または二価の連結基である。

[化2]



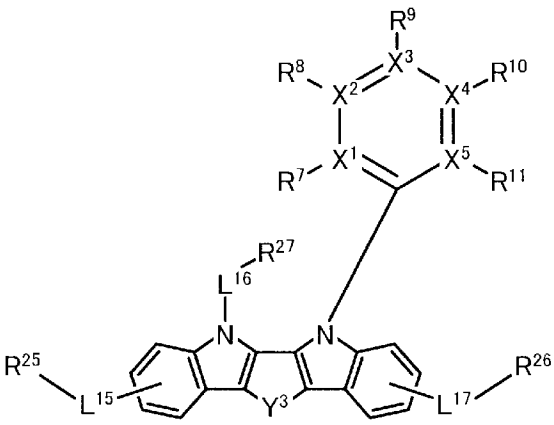
(2)

[化3]



(3)

[化4]



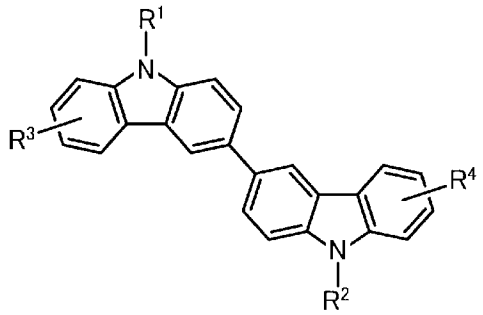
(4)

一般式（２）～（４）中、Ｒ７～Ｒ１１、およびＲ２１～Ｒ２７はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基

、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、またはシリル基である。また、R^{7}～R^{11}は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。環Ａまたは環Ｂは隣接環と任意の位置で縮合する、置換基を有するまたは置換基を有しないベンゼン環を表す。Y^{1}～Y^{3}は、－Ｎ（R^{28}）－、－Ｃ（$R^{29}R^{30}$）－、酸素原子、または硫黄原子である。R^{28}～R^{30}はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基である。R^{21}～R^{30}は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。L^{11}～L^{17}は、単結合またはアリーレン基である。X^{1}～X^{5}は、炭素原子または窒素原子を表し、X^{1}～X^{5}が窒素原子の場合には、窒素原子上の置換基であるR^{7}～R^{11}は存在しない。但し、X^{1}～X^{5}中の窒素原子の数は、１または２である。）

[請求項2] 前記正孔輸送層は、下記一般式（５）で表される化合物であることを特徴とする請求項１に記載の発光素子。

[化5]



(5)

（式（５）中、R^{1}～R^{4}は前記と同様である。）

[請求項3] 前記一般式（１）において、R^{1}とR^{2}が異なる基であることを特徴とする請求項１または２に記載の発光素子。

[請求項4] 前記一般式（１）において、R^{1}とR^{2}が共に置換基を有するまたは置換基を有しないアリール基であることを特徴とする請求項１～３

のいずれか一つに記載の発光素子。

[請求項5] 前記一般式（１）において、R^1がフェニル基であり、R^2がジフェニルフェニル基、トリフェニルフェニル基、テトラフェニルフェニル基またはペンタフェニルフェニル基であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一つに記載の発光素子。

[請求項6] 前記一般式（２）～（４）において、X^1およびX^5、またはX^3およびX^5、またはX^1およびX^3が窒素原子であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一つに記載の発光素子。

[請求項7] 前記陽極と前記陰極の間に少なくとも電子輸送層を備え、該電子輸送層は、電子受容性窒素、ならびに炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、およびリンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項１～６のいずれか一つに記載の発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, *C07D209/86*(2006.01)i, *C07D403/04*(2006.01)i, *C07D487/04*(2006.01)i, *C07D491/048*(2006.01)i, *C09K11/06*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L51/50, C07D209/86, C07D403/04, C07D487/04, C07D491/048, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/113755 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraph [0021]; paragraph [0046](compound 22); paragraph [0049](compound 49); paragraph [0052](compound 77); paragraph [0083]; paragraph [0115], table 1; paragraph [0122], table 2 & JP 4870245 B & US 2012/0001165 A1 & EP 2416397 A1 & CN 102318101 A & TW 201105772 A & KR 10-2012-0005005 A	1,4,6-7 2-3,5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)	07 May, 2013 (07.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/162162 A1 (Toray Industries, Inc.), 29 December 2011 (29.12.2011), paragraph [0074]; paragraph [0060], chemical formula 84; paragraph [0061], chemical formulae 88, 92 & CN 102884156 A & TW 201211003 A	2-3,5
A	WO 2012/015274 A2 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 02 February 2012 (02.02.2012), description, page 58, compounds 49, 54, 59, 61, 62; page 59, compounds 76, 97, 98 & KR 10-2012-0012431 A	1-7
A	WO 2010/126234 A1 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.), 04 November 2010 (04.11.2010), [64], 30; [69], 58 to 60, 62, 63 & KR 10-2010-0118700 A & CN 102803436 A & TW 201215658 A	1-7
A	WO 2011/148909 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), paragraph [0150], chemical formula 72; paragraph [0191], chemical formula 86 & US 2012/0119197 A1 & TW 201213497 A	1-7
A	WO 2011/110262 A1 (MERCK PATENT GMBH), 15 September 2011 (15.09.2011), description, page 51, C8, C10 & US 2012/0326141 A1 & DE 112011100815 A & DE 102010010481 A1 & CN 102782084 A	1-7
A	WO 2011/132865 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 27 October 2011 (27.10.2011), [67], COMP24; [68], COMP25; [80], COMP82; [81], COMP88; [83], COMP100, COMP101 & KR 10-2011-0116618 A	1-7
A	WO 2008/056746 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraphs [0031] to [0041](compounds (1) to (132)) & JP 4388590 B & US 2010/0187977 A1 & EP 2080762 A1 & KR 10-2009-0086057 A & CN 101511834 A & TW 200838979 A	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/136596 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0051] to [0053](compounds (1-1) to (3-8)) & US 2011/0062862 A1 & CN 102017218 A & KR 10-2011-0010099 A & TW 201005071 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５５８６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/50(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C07D403/04(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07D491/048(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/50, C07D209/86, C07D403/04, C07D487/04, C07D491/048, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2010/113755 A1 (新日鐵化学株式会社) 2010.10.07, [0021],[0046](化合物 22),[0049](化合物 49),[0052](化合物 77), [0083],[0115],[表 1],[0122],[表 2] & JP 4870245 B & US 2012/0001165 A1 & EP 2416397 A1 & CN 102318101 A & TW 201105772 A & KR 10-2012-0005005 A	1,4,6-7 2-3,5
Y	WO 2011/162162 A1 (東レ株式会社) 2011.12.29, [0074],[0060],化[84],[0061],化[88],化[92] & CN 102884156 A & TW 201211003 A	2-3,5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０４．２０１３	０７．０５．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４０８１
小西　隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/015274 A2 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2012.02.02, 明細書第 58 頁化合物 49,54,59,61,62,第 59 頁化合物 76,97,98 & KR 10-2012-0012431 A	1-7
A	WO 2010/126234 A1 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.) 2010.11.04, [64],30,[69],58-60,62,63 & KR 10-2010-0118700 A & CN 102803436 A & TW 201215658 A	1-7
A	WO 2011/148909 A1 (出光興産株式会社) 2011.12.01, [0150],[化 72],[0191],[化 86] & US 2012/0119197 A1 & TW 201213497 A	1-7
A	WO 2011/110262 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2011.09.15, 明細書第 51 頁 C8,C10 & US 2012/0326141 A1 & DE 112011100815 A & DE 102010010481 A1 & CN 102782084 A	1-7
A	WO 2011/132865 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2011.10.27, [67],COMP24,[68],COMP25,[80],COMP82,[81],COMP88,[83],COMP100,COMP101 & KR 10-2011-0116618 A	1-7
A	WO 2008/056746 A1 (新日鐵化学株式会社) 2008.05.15, [0031]-[0041](化合物(1)-(132)) & JP 4388590 B & US 2010/0187977 A1 & EP 2080762 A1 & KR 10-2009-0086057 A & CN 101511834 A & TW 200838979 A	1-7
A	WO 2009/136596 A1 (新日鐵化学株式会社) 2009.11.12, [0051]-[0053](化合物(1-1)-(3-8)) & US 2011/0062862 A1 & CN 102017218 A & KR 10-2011-0010099 A & TW 201005071 A	1-7