

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157230 A1

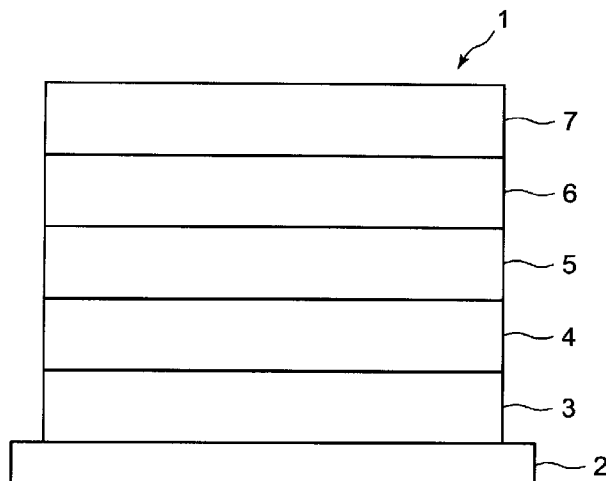
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058331
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 25 日(25.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-061913 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川上 宏典(KAWAKAMI, Hironori); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 舟橋 正和(FUNAHASHI, Masakazu); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 三矢 将之(MITSUYA, Masayuki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 松浦 正英(MATSUURA, Masahide); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 池田 潔(IKEDA, Kiyoshi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are an organic electroluminescent element and a manufacturing method therefor, said organic electroluminescent element having the following, in this order, on top of a positive electrode: a hole-transport band containing a conductive polymer or oligomer; a light-emitting layer; and an electron-transport band. The conductive polymer or oligomer layer is adjacent to the light-emitting layer, and the light-emitting layer is adjacent to the electron-transport band. The electron-transport band contains a plurality of electron-transport layers, and the triplet energy of a compound that forms the electron-transport layer adjacent to the light-emitting layer is at least 0.1 eV higher than the triplet energy of a host material in the light-emitting layer. The light-emitting layer contains a metal complex, and the ligands of said metal complex contain a specific structure. This organic electroluminescent element, in which layers can be formed via a coating method, excels in luminous efficacy and has a long emission lifespan.

(57) 要約:

[続葉有]

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

陽極の上に、導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域、発光層、電子輸送帯域を順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記導電性ポリマー又はオリゴマー層と前記発光層は隣接し、前記発光層と前記電子輸送帯域は隣接し、前記電子輸送帯域が複数の電子輸送層を含み、該電子輸送層のうち、前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより 0.1 eV 以上大きく、前記発光層が金属錯体を含み、該金属錯体の配位子が特定の構造を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であり、塗布法で層を形成することができ、発光効率や発光寿命に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称： 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本願発明は、有機エレクトロルミネッセンス及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイよりも薄型、軽量、高画質なディスプレイとして、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイが注目されており、MP3プレーヤーや携帯電話用等の小型ディスプレイを中心に市場に出始めている。また、今後は対角50インチ程度の大型の有機ELディスプレイの登場が期待されている。

大型の有機ELディスプレイを低価格で作製するためには、より簡便な成膜プロセスで素子を作製することが求められるが、現在の有機ELディスプレイの成膜方法として主流となっているのは、10のマイナス4乗（Pa）程度の高真空下での蒸着法であり、大面積の素子作製には高コストであることが問題となっている。

[0003] 一方で、蒸着法よりも簡便に薄膜を形成できる印刷やコーティング法等の塗布法が注目されている。塗布型の有機EL素子において、発光層を塗布積層する場合、下地となる有機層は発光層を塗布する溶液またはインクに対し、不溶であることが必要となる。

従来はHeraeus社等からCleviousとして販売されているPEDOT:PSS等が正孔注入・輸送材料として用いられてきた。PEDOT:PSSは水、あるいは、極性溶媒に分散あるいは溶解可能な導電性高分子である。

このような導電性高分子は芳香族系の溶媒には難溶であるため、有機EL素子の発光層を形成する有機EL材料をトルエン等の非極性溶媒に溶解し、塗布積層することにより、下地となるPEDOT:PSSを侵食することなく、積層成膜することが可能である。

[0004] しかしながら、このような正孔注入・輸送性高分子の層上に発光層を直接積層すると発光効率や発光寿命が著しく低下する。このメカニズムとして、正孔注入・輸送材料から発光層へ酸や金属イオンなどが拡散すること等が挙げられている。

この解決策として、特許文献1の段落[0211]に記載のように、インターレイヤーと呼ばれる高分子層を挿入する方法が一般的であった。しかしながらインターレイヤーを挿入することは、塗布積層数を増やすこととなり、蒸着型と比較した場合の塗布型の利点である成膜プロセスの簡便さが損なわれる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-26237号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本願発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、塗布法で有機EL素子の層を形成することができ、発光効率や発光寿命に優れた有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、以下1～3が提供される。

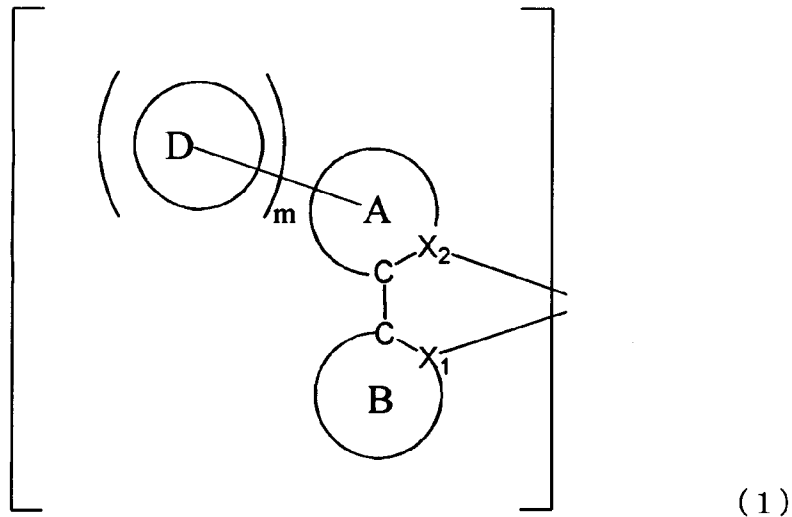
1. 陽極の上に、導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域、発光層、電子輸送帯域を順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記正孔輸送帯域と前記発光層は隣接し、前記発光層と前記電子輸送帯域は隣接し、

前記電子輸送帯域が複数の電子輸送層を含み、該電子輸送層のうち、前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きく

、
前記発光層が金属錯体を含み、該金属錯体の配位子が下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0008] [化1]



[0009] [式（１）中、（ X_1 、 X_2 ）は、（炭素原子、窒素原子）又は（窒素原子、炭素原子）である。すなわち、 X_1 と X_2 の一方が炭素原子であり、他方が窒素原子である。

A、B、及びDは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、それらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

mは1～10の整数であり、2以上の場合、Dは同一でも異なってもよい。]

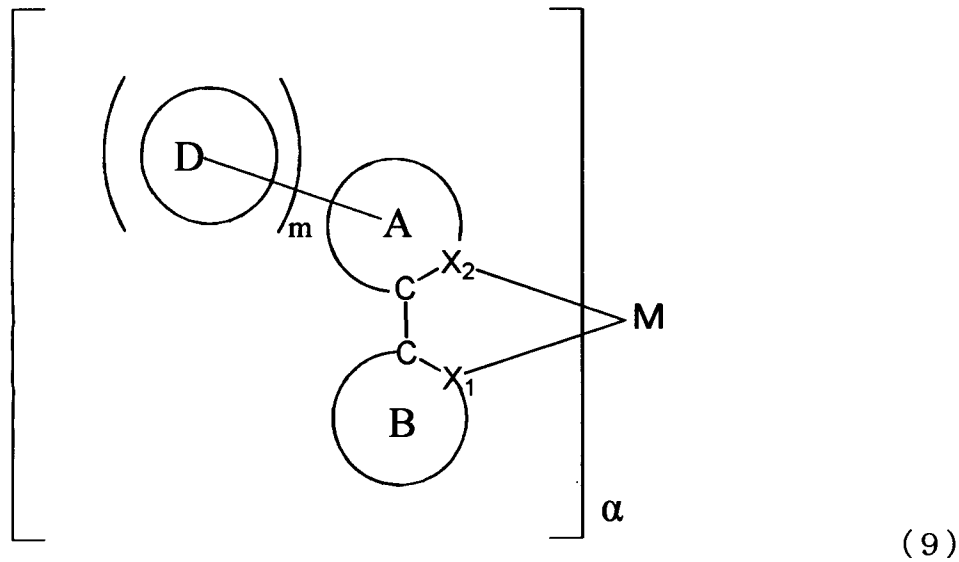
[0010] 2. 赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子が並置して設けられ、

前記赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子は、それぞれ独立して電流が印加される陽極を有し、それぞれの陽極上に導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域を有し、さらにそれぞれの正孔輸送帯域の上に赤色発光層、緑色発光層、青色発光層が並置して有し、それぞれの発光層の上に、電子輸送帯域を有しており、

該電子輸送帯域は、前記赤色発光層、緑色発光層、青色発光層に隣接し、共通して設けられており、

前記緑色発光層は、式（９）で表される金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0011] [化2]



[0012] [式（９）中、（ X_1 、 X_2 ）は、（炭素原子、窒素原子）又は（窒素原子、炭素原子）である。

A、B、及びDは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基の単環または縮環構造であり、それらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

mは1～10の整数であり、2以上の場合、Dは同一でも異なってもよい。

Mは、Ir又はPtの金属であり、 α は、2又は3である。]

3. 正孔輸送帯域及び発光層を塗布法で製造し、電子輸送帯域を蒸着法で製造する、上記1又は2の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

発明の効果

[0013] 本願発明の有機EL素子は、塗布法で製造することができ、発光効率が高く発光寿命が長い。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]第1の実施態様の有機EL素子の構造を示す図である。

[図2]第2の実施態様の有機EL素子の構造を示す図である。

発明を実施するための形態

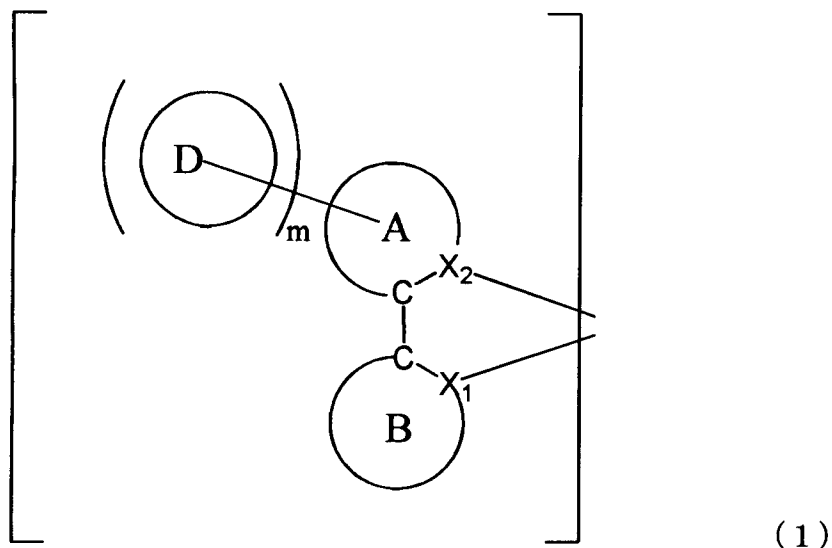
[0015] 本願発明の第1の実施態様である有機EL素子は、陽極の上に、導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域、発光層、電子輸送帯域を順に有する有機EL素子であって、前記正孔輸送帯域と前記発光層は隣接し、前記発光層と前記電子輸送帯域は隣接し、前記電子輸送帯域が複数の電子輸送層を含み、該電子輸送層のうち、前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きく、前記発光層が金属錯体を含み、該金属錯体の配位子が下記式(1)で表される構造を少なくとも1つ以上含むことを特徴とする有機EL素子である。

本願発明においては、発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きいことにより、三重項励起子が電子輸送帯域へ拡散するのを防止し、発光層内に閉じ込め、これにより効率よく発光を生じることから、有機EL素子の発光効率や寿命などの性能が向上する。特に0.1 eV以上大きい場合には、三重項励起子が熱的エネルギーによって、発光層と障壁層間でエネルギーの平衡になりにくい。この場合、障壁層への拡散に加え、熱失活モードによる効率低下が防止されることが考えられる。

また、この金属錯体の三重項エネルギーは2.7 eV以上であると好ましい。この金属錯体は、発光層のドーパント材料であると好ましい。

[0016]

[化3]



[0017] [式(1)中、(X_1 、 X_2)は、(炭素原子、窒素原子)又は(窒素原子、炭素原子)である。

A、B、及びDは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、それらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

m は1～10の整数であり、2以上の場合、Dは同一でも異なっても良い。]

[0018] A、B、及びDの示す芳香族炭化水素環基としては、それぞれ独立に、単環又は縮合環であっても良く、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環の残基であることが好ましい。

環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾフルオレン、ベンゾトリフェニレン、ベンゾクリセン、及びアントラセン、並びにそれらのベンゾ縮合体及び架橋体が挙げられ、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン及びフェナントレンが好ましい。

[0019] A、B、及びDの示す芳香族複素環基としては、それぞれ独立に、単環又は縮合環であっても良く、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳

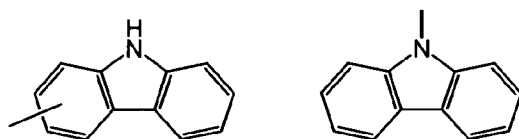
香族複素環の残基であることが好ましい。

環形成炭素数2～30の芳香族複素環の具体例としては、ピロール、ピリジン、ピラジン、プリジン、プリミジン、プリダジン、トリアジン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、アクリジン、ピロリジン、ジオキサン、ピペリジン、モルフォリン、ピペラジン、カルバゾール、フェナントリジン、フェナントロリン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、チオフェン、オキサゾール、オキサジアゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、アザフルオレン、及びアザカルバゾール、並びにそれらのベンゾ縮合体及び架橋体が挙げられ、ピリジン、ピラジン、プリミジン、プリダジン及びトリアジンが好ましい。

mは1～10の整数であり、さらにAが6員環の場合、mは1、2、3又は4であると好ましい。

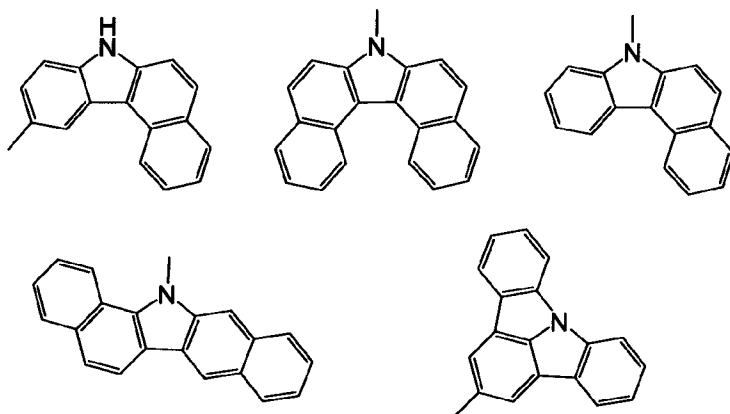
[0020] 本発明において、置換もしくは無置換のカルバゾリル基は、下記のカルバゾリル基、

[化4]



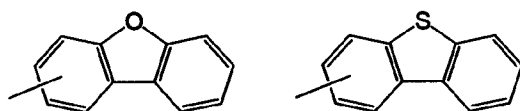
及び上記した任意の置換基を有する置換カルバゾリル基に加えて、例えば、下記の置換カルバゾリル基も含む。

[化5]



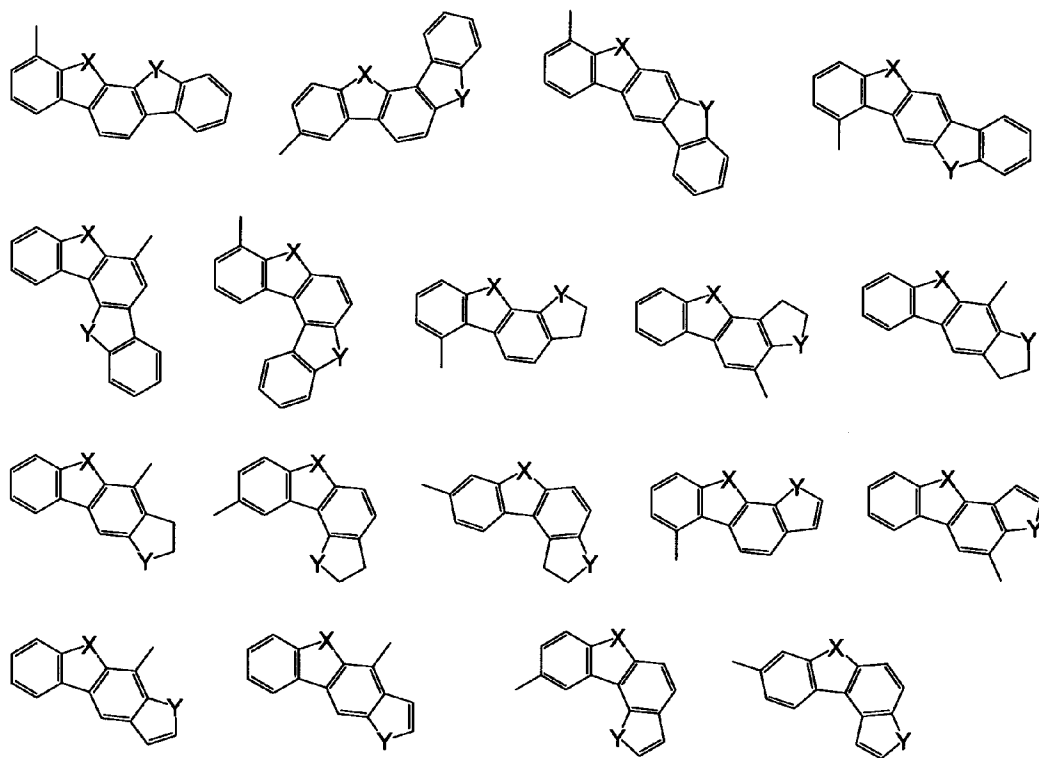
[0021] 本発明において、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基及び置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基は、下記のジベンゾフラニル基及びジベンゾチオフェニル基、

[化6]



及び上記した任意の置換基を有する置換ジベンゾフラニル基及び置換ジベンゾチオフェニル基に加えて、例えば、下記の置換ジベンゾフラニル基及び置換ジベンゾチオフェニル基も含む。

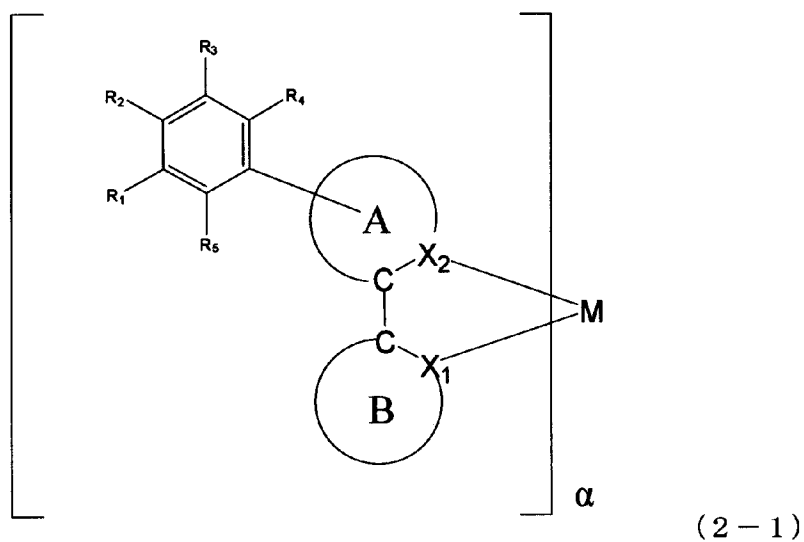
[化7]



(式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、NH、 NR^a (R^a はアルキル基又はアリール基)、 CH_2 、又は、 CR^b_2 (R^b はアルキル基又はアリール基)を表す。)

[0022] 式(1)で表される金属錯体は、下記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)で表されると好ましい。

[化8]

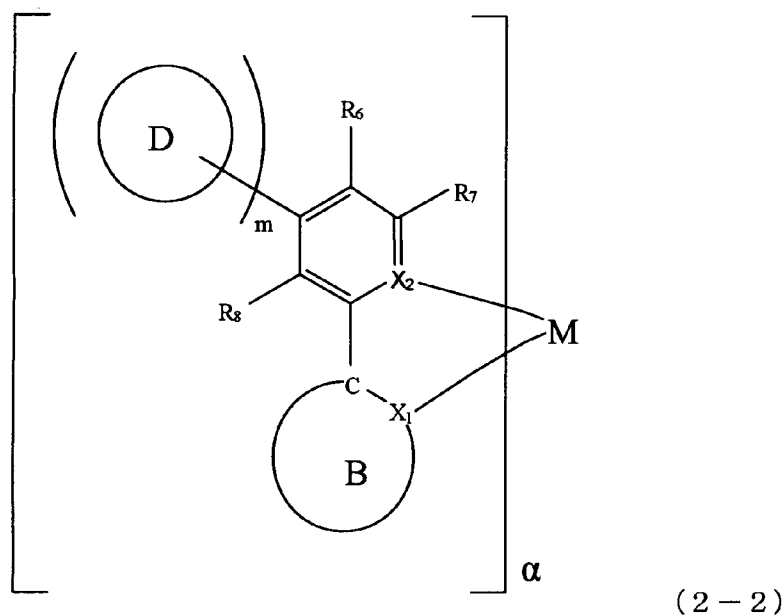


[0023] [式(2-1)中、A、B、(X_1 、 X_2)は、式(1)と同じである。

$R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 $R_1 \sim R_5$ の隣同士、 R_4 及び／又は R_5 とAは結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[0024] [化9]



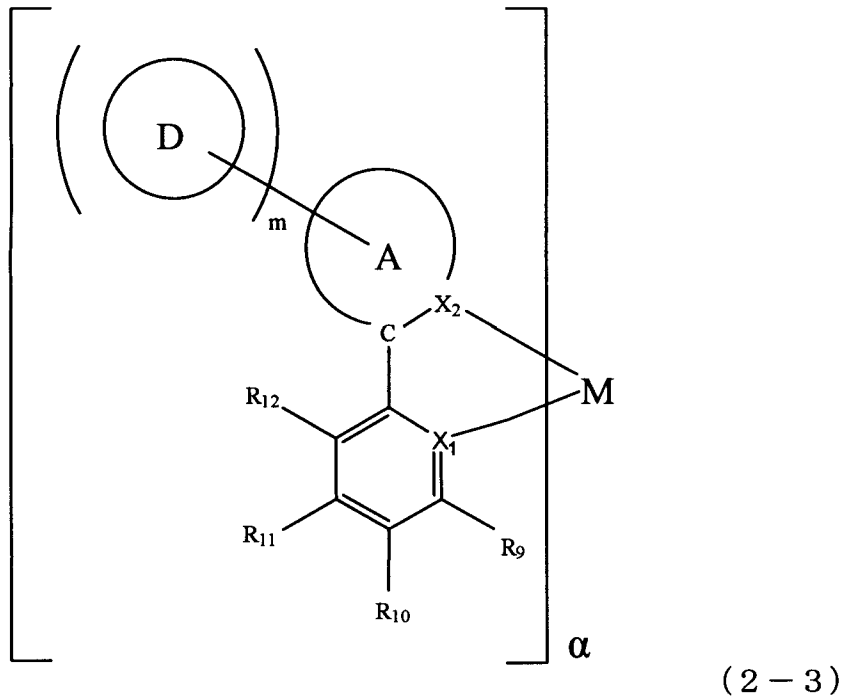
[0025] [式(2-2)中、D、B、(X_1 、 X_2)は、式(1)と同じである。

$R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 R_6 と R_7 同士、 R_6 及び／又は R_8 とDは結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[0026]

[化10]



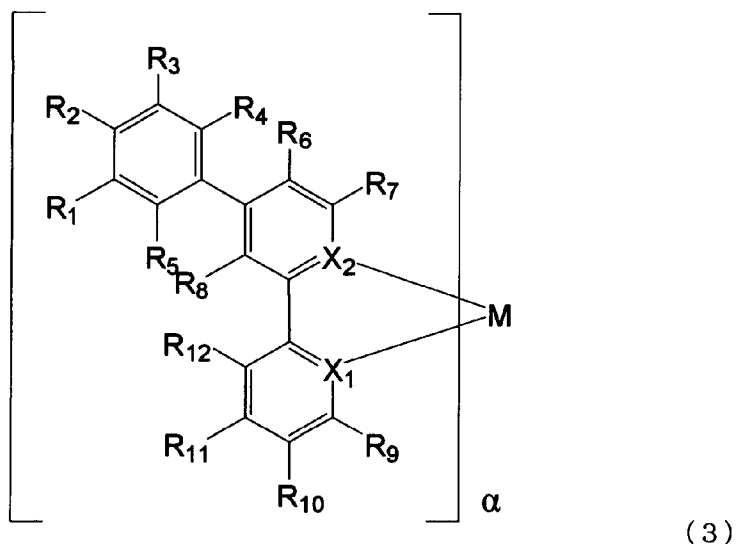
[0027] [式(2-3)中、D、A、(X_1 、 X_2)は、式(1)と同じである。

$R_9 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 $R_9 \sim R_{12}$ の隣同士は結合して環を形成してもよい。

Mは、Ir又はPtの金属であり、 α は、2又は3である。]

[0028]

[化11]



[0029] [式(3)中、(X₁、X₂)は、式(2-1)、(2-2)、(2-3)と同じである。

R₁～R₁₂は、それぞれ独立に、式(2-1)のR₁～R₅と同じである。R₄とR₆、R₅とR₈、R₈とR₁₂、及びR₁～R₁₂の隣同士で結合して環を形成してもよい。Mは、I r又はP tの金属であり、αは、2又は3である。]

[0030] 前記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、R₁～R₁₂の示すアルキル基は、炭素数1～20のものが好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-ペンチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-ヘプチルオクチル基、3-メチルペンチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基及びt-ブチル基が好ましい。

[0031] 前記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、R₁～R₁₂の

示す芳香族炭化水素環基としては、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素環の残基であることが好ましく、前記 A、B、D と同様の具体例が挙げられる。

前記式 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(3) において、 $R_1 \sim R_{12}$ の示す芳香族複素環基としては、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ～ 30 の芳香族複素環の残基であることが好ましく、前記 A、B、D と同様の具体例が挙げられる。

前記式 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(3) において、 $R_1 \sim R_{12}$ の示すアルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基のものが好ましく、具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基及び n-プロポキシ基が好ましい。

前記式 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(3) において、 $R_1 \sim R_{12}$ の示すアリールオキシ基としては、環形成炭素数 6 ～ 30 のものが好ましく、具体例としては、アリール基部位が前述の芳香族炭化水素環基と同じ例が挙げられ、例えば、フェノキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

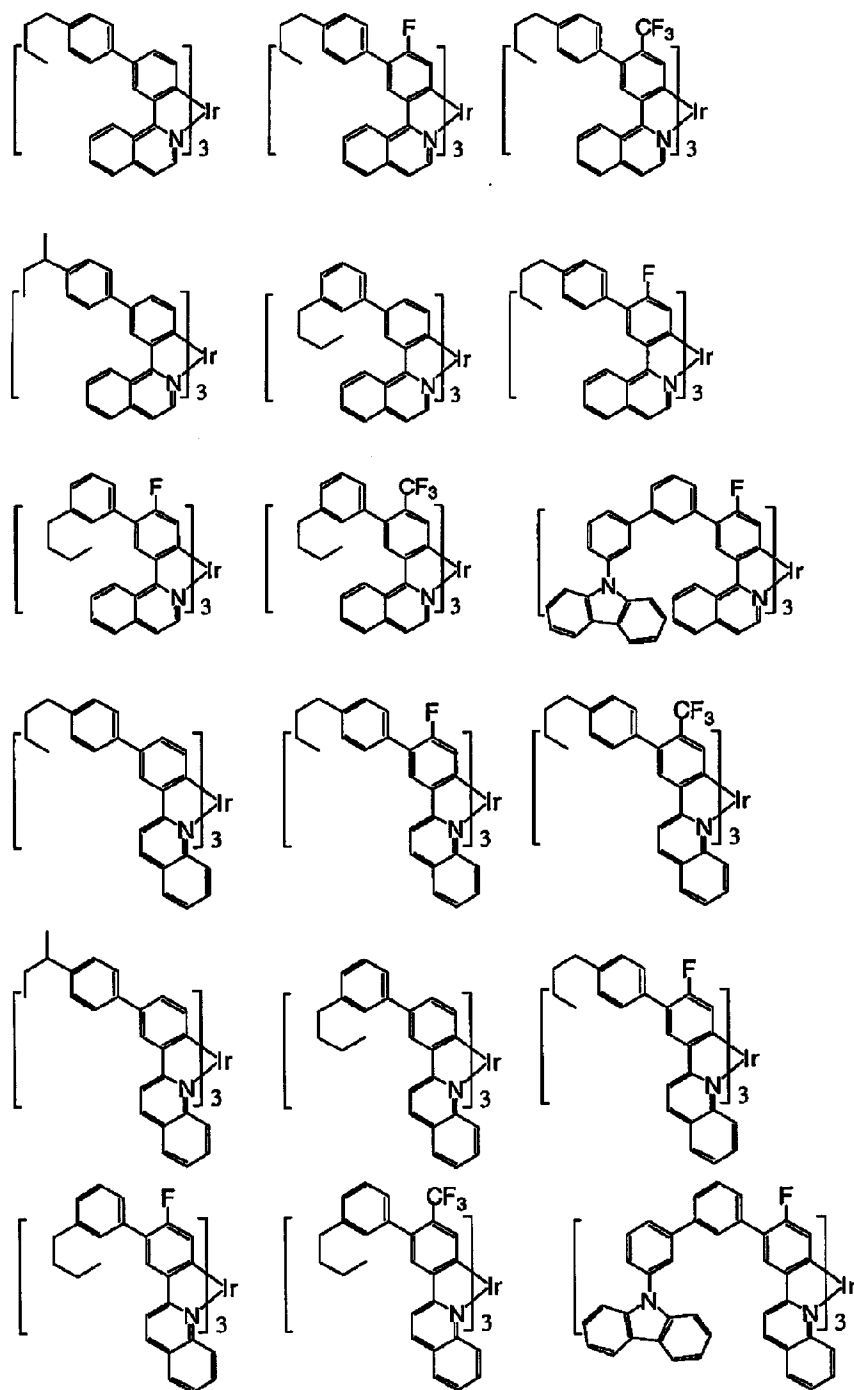
[0032] 前記式 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(3) において、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ～ 30 の芳香族複素環基であると好ましい。

前記式 (1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3) において、 X_1 は窒素原子、 X_2 は炭素原子であると好ましい。

前記式 (1) で表される構造を含む金属錯体として、以下の例が挙げられるが、これらに限定されるものではない。以下で、Ph はフェニル基、t-Bu は t-ブチル基を示す。

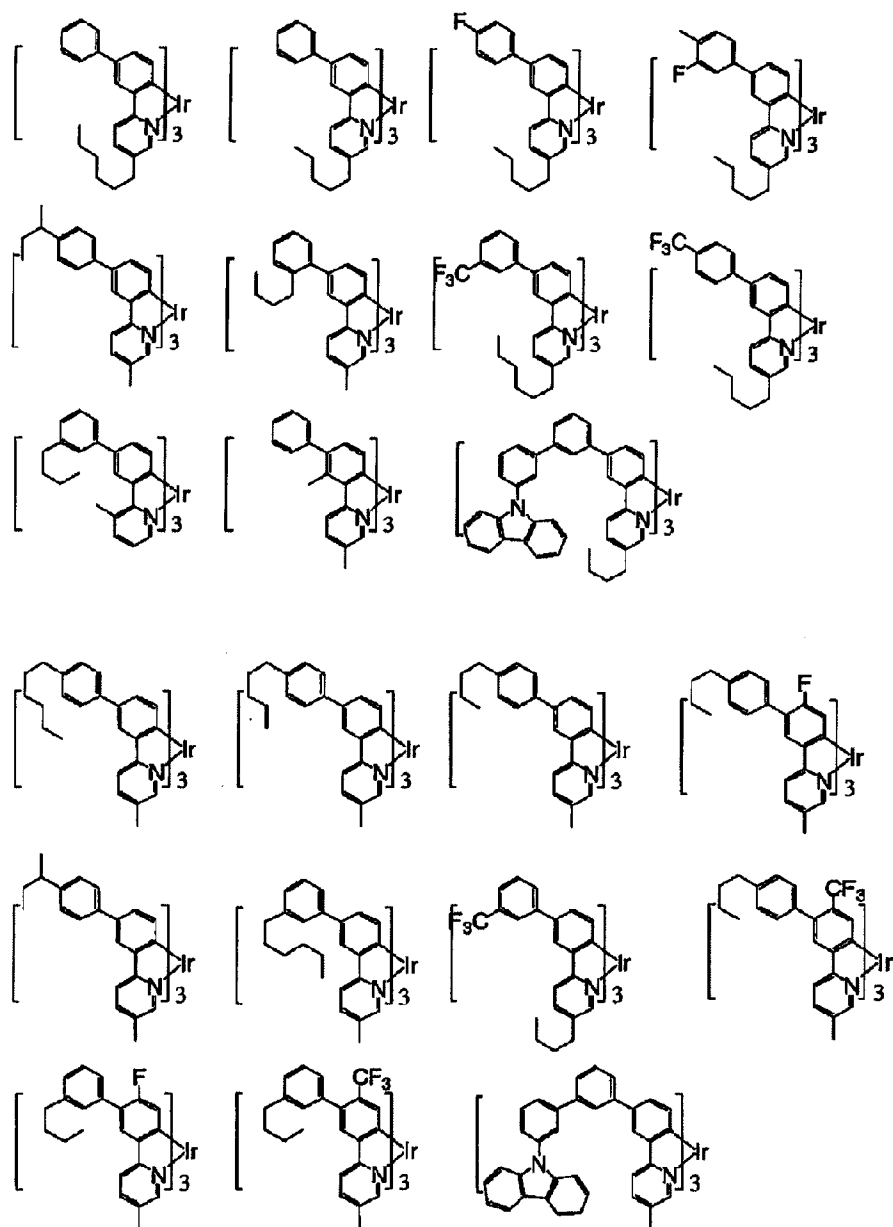
[0033]

[化12]



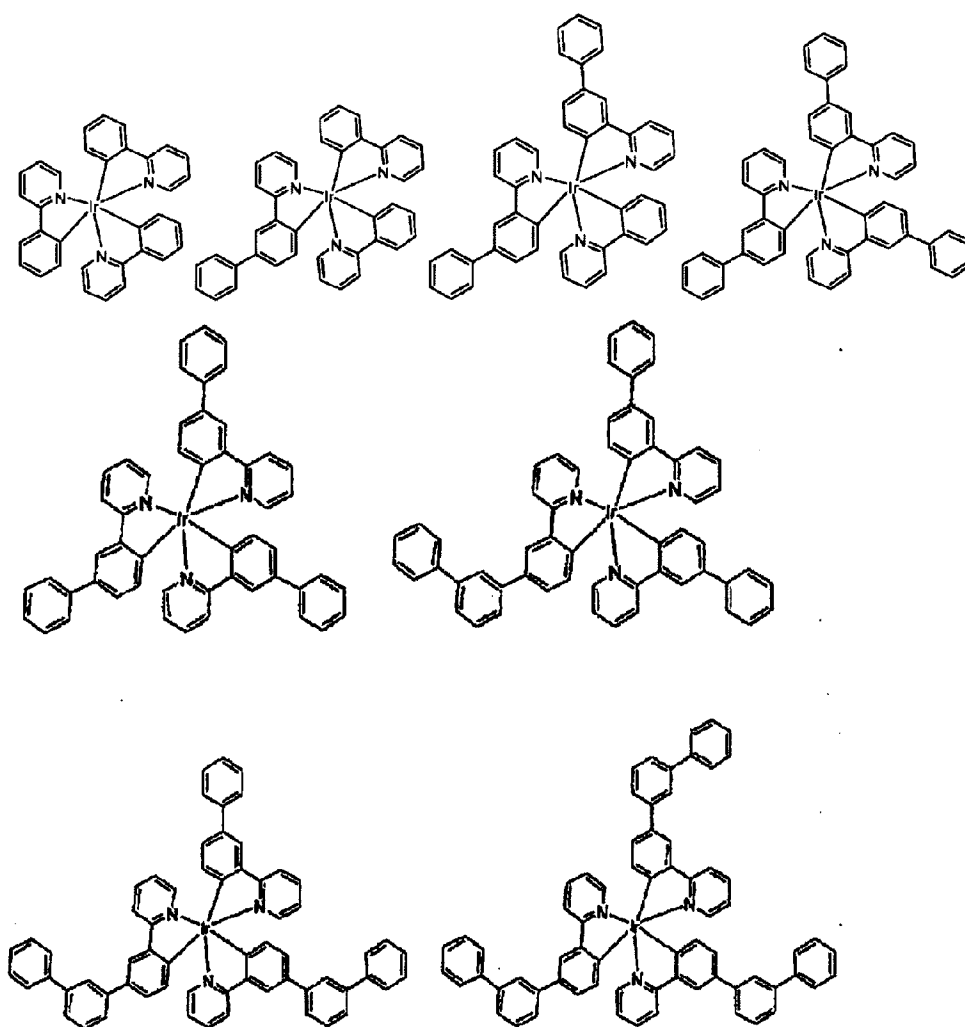
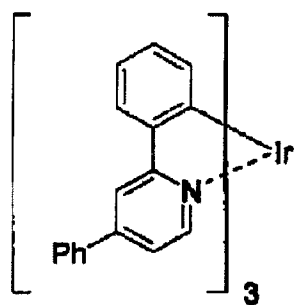
[0034]

[化13]



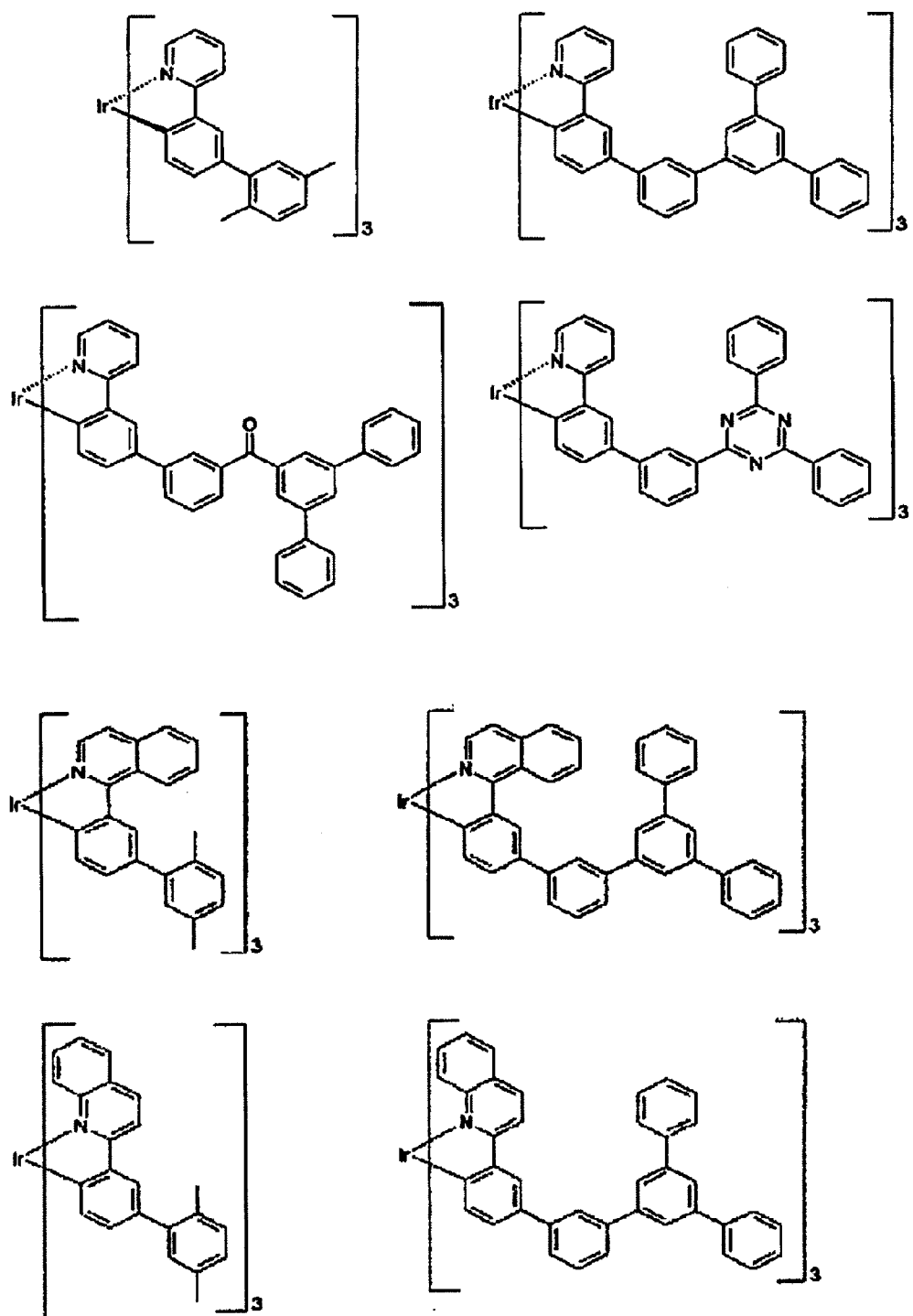
[0035]

[化14]



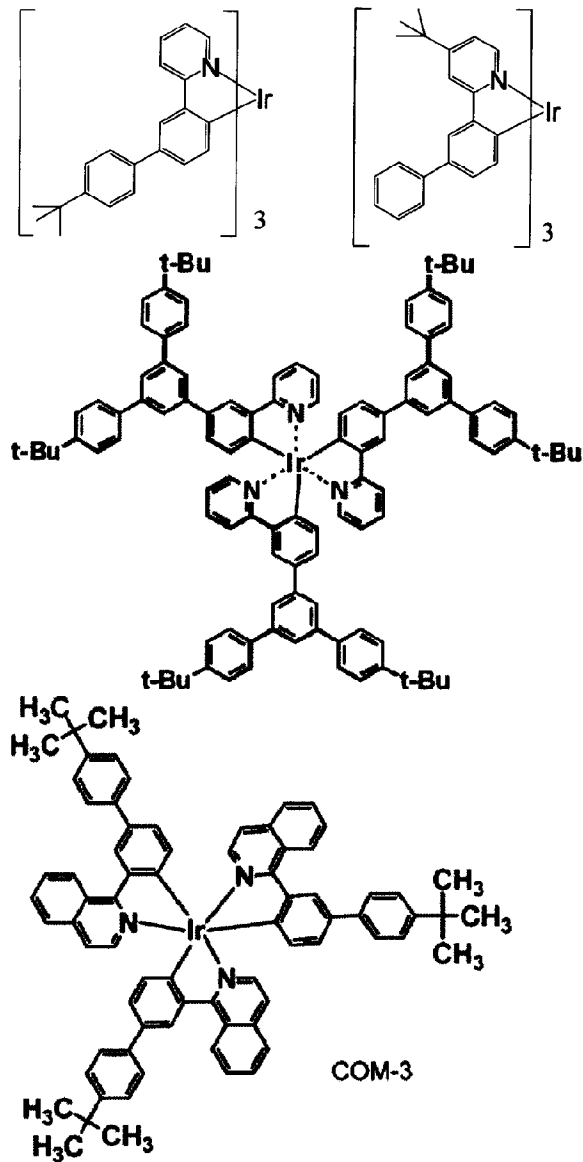
[0036]

[化15]



[0037]

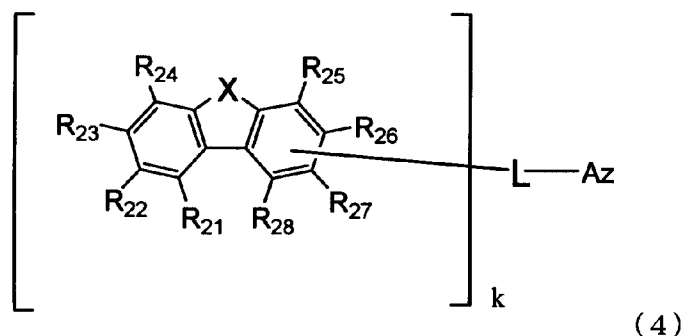
[化16]



[0038] 本願発明の態様において、電子輸送帯域に含まれる電子輸送層を形成する材料は、電子輸送層として機能する層であれば特に限定されないが、発光層に隣接する電子輸送層の三重項エネルギーが発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きい必要がある。このような電子輸送層を形成する化合物としては、例えば下記式(4)で表される化合物が好ましい。

[0039]

[化17]



[0040] [式(4)中、Xは、置換もしくは無置換の炭素、置換もしくは無置換の窒素、酸素、硫黄、置換もしくは無置換のケイ素、又は置換もしくは無置換のリン原子である。

なお、XはLと単結合、あるいは、二重結合以上の多重結合で結合されていてもよい。

R₂₁～R₂₈は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基である。R₂₁とR₂₈、及びR₂₁～R₂₄、R₂₅～R₂₈の隣同士で結合して環を形成してもよい。

Lは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環のk+1価の残基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環のk+1価の残基である。

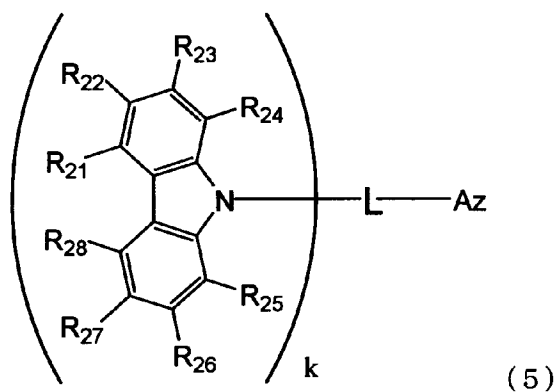
Azは置換もしくは無置換の窒素原子を含む6員環の芳香族複素環基である。

kは、1～5の整数である。kが複数の場合、Xは同一でも異なっても良い。]

[0041] 式(4)において、Xは、置換もしくは無置換の窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素が好ましく、より好ましくは、置換もしくは無置換の窒素である。

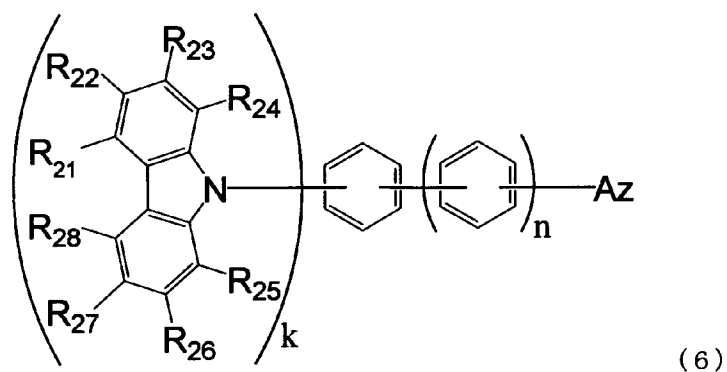
[0042] 前記式(4)で表される化合物が、下記式(5)又は式(6)で表されると好ましい。

[化18]



[式(5)中、 $R_{21} \sim R_{28}$ 、 L 、 Az 、 k は、前記式(4)と同じである。]

[0043] [化19]



[式(6)中、 $R_{21} \sim R_{28}$ 、 Az 、 k は、前記式(4)と同じである。 n は0～10の整数であり、 n が0の時は単結合を表す。]

なお、式(6)において、カルバゾールの N と Az は、それが結合するベンゼン環の任意の位置に結合する。

[0044] 式(4)～(6)において、 k は1～5が好ましく、式(6)において、 n は0～3が好ましく、より好ましくは、0又は1である。

式(4)～(6)において、 $R_{21} \sim R_{28}$ の示すアルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基の好ましい炭素数及び具体例としては、式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、 $R_1 \sim R_{12}$ と同様のものが挙げられる。

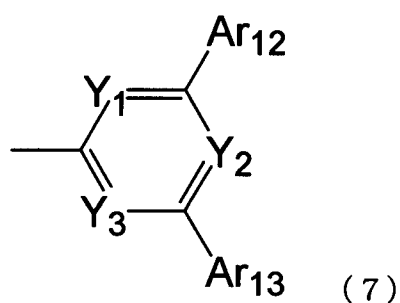
式(4)～(6)において、 L の示す2価の示すアルキル基、芳香族炭化

水素環基、芳香族複素環基の好ましい炭素数及び具体例としては、式（２－１）、（２－２）、（２－３）、（３）において、 $R_1 \sim R_{12}$ と同様の具体例を $k + 1$ 価の残基としたものが挙げられる。

[0045] 式（４）～（６）において、 A_z における窒素を含有する６員環の例としては、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジン等が挙げられる。

これらの中でも、 A_z としては下記式（７）で表される基であると好ましい。

[0046] [化20]



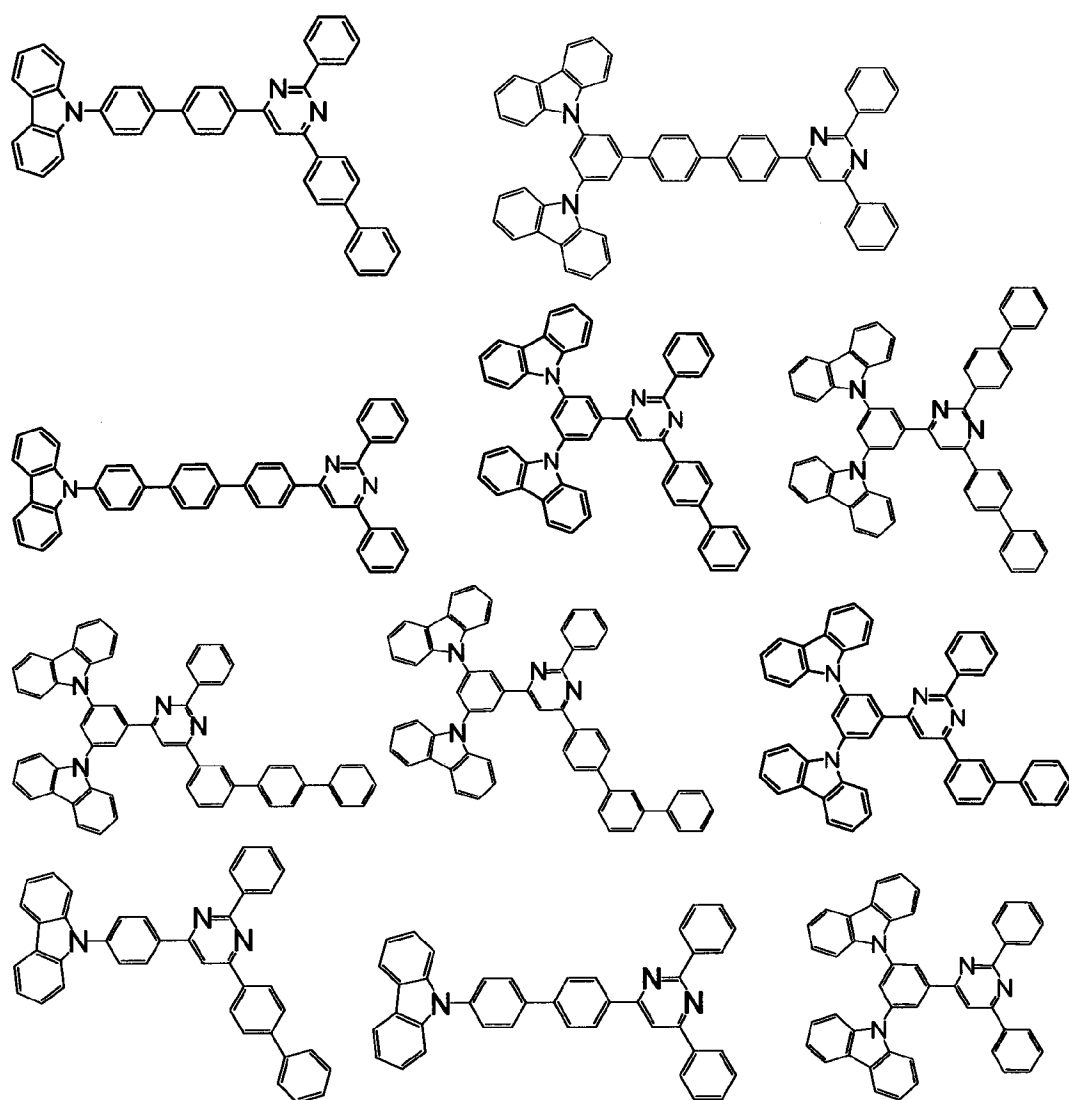
[0047] （式（７）中、 $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又はＣＨであり、 $Y_1 \sim Y_3$ のうち少なくとも１つは窒素原子である。

A_{r12} 及び A_{r13} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素環基である。）

A_{r12} 及び A_{r13} の示す、芳香族炭化水素環基の例としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン及びフェナントレン等の１価の残基が挙げられる。

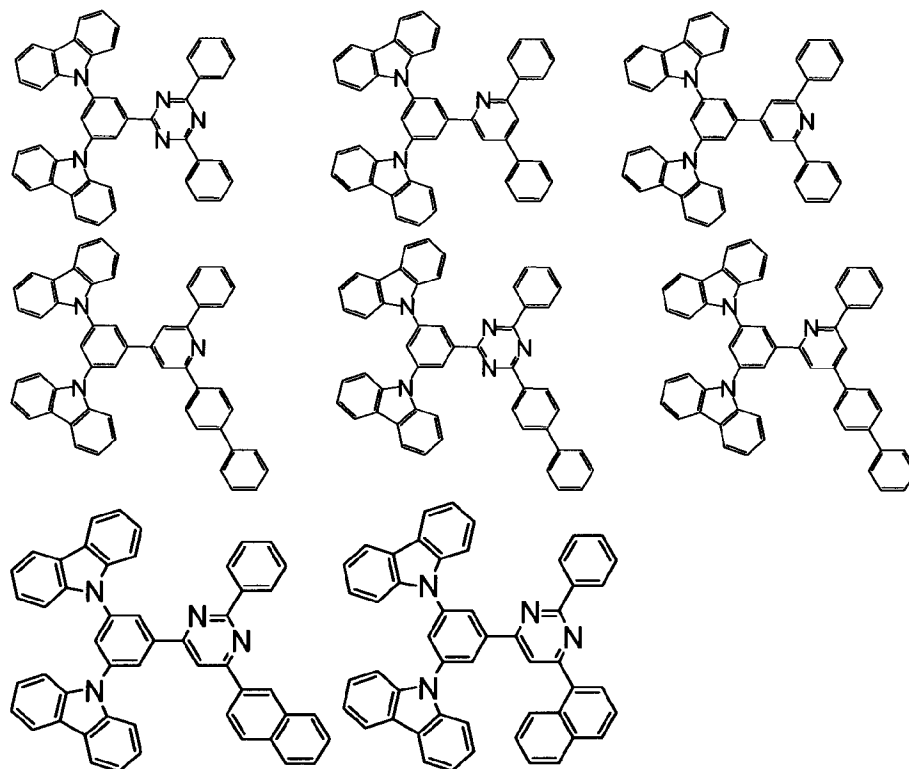
[0048] 以下に、式（４）～（６）の化合物の具体例を記載するが、それら具体例に限定されない。

[化21]



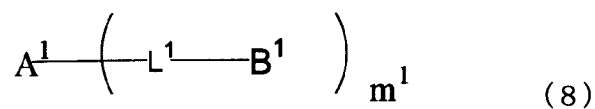
[0049]

[化22]



[0050] 本願発明の態様において、発光層が下記式（8）で表される化合物を含むと好ましく、特にこの化合物をホスト材料として含むと好ましい。

[化23]



[0051] [式（8）中、 A^1 は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

L^1 は、単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

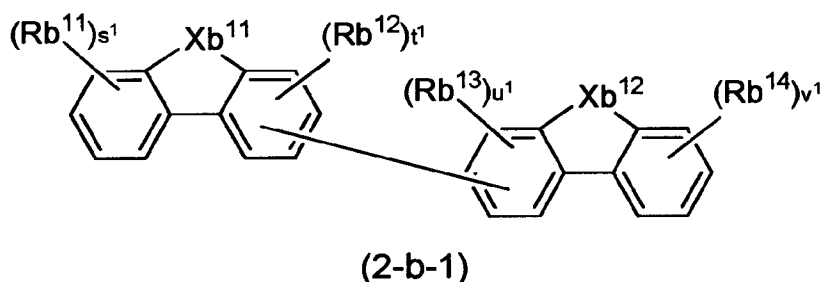
B^1 は、下記式（2-b-1）、（2-a-1）～（2-a-6）のいずれかで表される構造の残基であり、

m^1 は、1以上の整数であり、複数の L^1 は互いに同一であっても異なってもよく、複数の B^1 は互いに同一であっても異なってもよい。]

m^1 は、2～10の整数から選ばれるのが好ましい。

式（８）において、 B^1 の構造部分が正孔輸送能を有し、 A^1 の構造部分が電子輸送能を有する。

[0052] [化24]



[0053] [式中、 Xb^{11} 及び Xb^{12} は、それぞれ独立に、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SiR_2-$ で表される基であり、

R は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

Rb^{11} 、 Rb^{12} 、 Rb^{13} 及び Rb^{14} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 $3\sim 20$ のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 $7\sim 24$ のアラルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 $6\sim 24$ の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 $2\sim 24$ の芳香族複素環基であり、

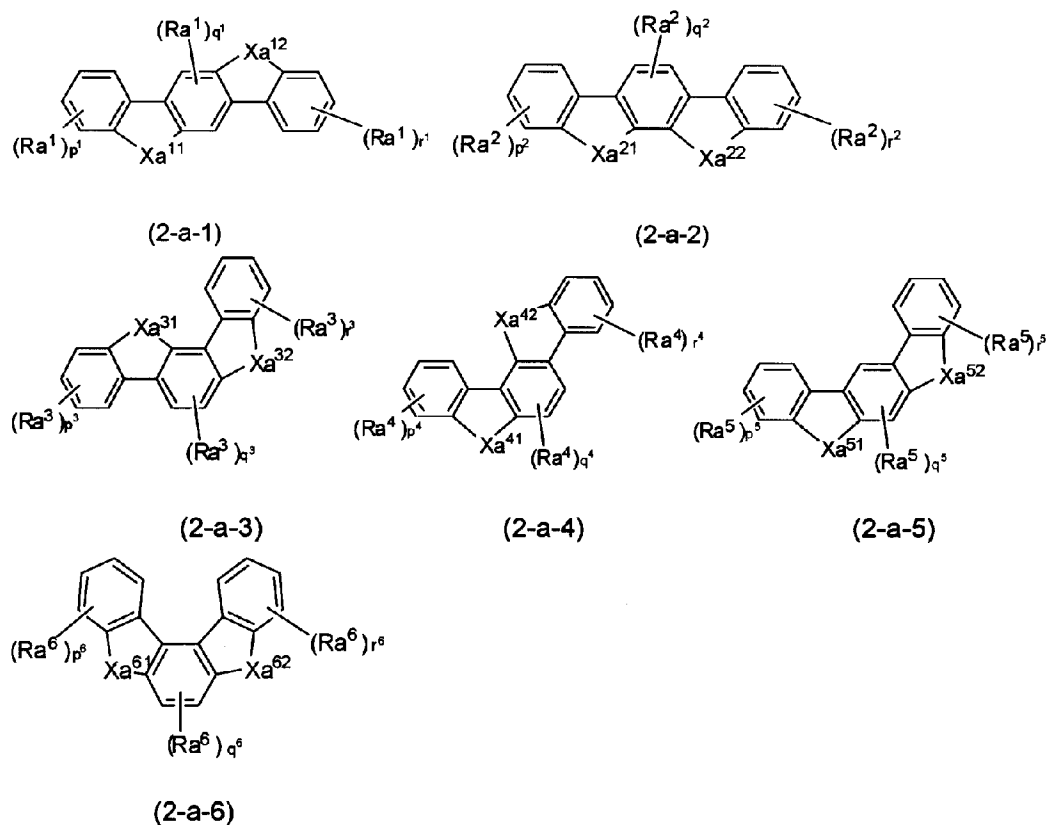
s^1 は $0\sim 4$ の整数であり、 s^1 が 2 以上の場合、複数の Rb^{11} は互いに同一であっても異なってもよく、

t^1 は $0\sim 3$ の整数であり、 t^1 が 2 以上の場合、複数の Rb^{12} は互いに同一であっても異なってもよく、

u^1 は $0\sim 3$ の整数であり、 u^1 が 2 以上の場合、複数の Rb^{13} は互いに同一であっても異なってもよく、

v^1 は $0\sim 4$ の整数であり、 v^1 が 2 以上の場合、複数の Rb^{14} は互いに同一であっても異なってもよい。]

[0054] [化25]



[0055] [式(2-a-1)中の Xa^{11} 及び Xa^{12} 、式(2-a-2)中の Xa^{21} 及び Xa^{22} 、式(2-a-3)中の Xa^{31} 及び Xa^{32} 、式(2-a-4)中の Xa^{41} 及び Xa^{42} 、式(2-a-5)中の Xa^{51} 及び Xa^{52} 、並びに式(2-a-6)中の Xa^{61} 及び Xa^{62} は、それぞれ独立に、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-CR_2-$ 基であり、

Rは、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

式(2-a-1)中の Ra^1 、式(2-a-2)中の Ra^2 、式(2-a-3)中の Ra^3 、式(2-a-4)中の Ra^4 、式(2-a-5)中の Ra^5 、及び式(2-a-6)中の Ra^6 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置

換もしくは無置換の炭素数 7 ～ 24 のアラルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 24 の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ～ 24 の芳香族複素環基であり、

$R a^1$ が複数存在する場合に複数の $R a^1$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^2$ が複数存在する場合に複数の $R a^2$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^3$ が複数存在する場合に複数の $R a^3$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^4$ が複数存在する場合に複数の $R a^4$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^5$ が複数存在する場合に複数の $R a^5$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^6$ が複数存在する場合に複数の $R a^6$ は互いに同一であっても異なってもよく

式 (2-a-1) 中の p^1 、式 (2-a-2) 中の p^2 、式 (2-a-3) 中の p^3 、式 (2-a-4) 中の p^4 、式 (2-a-5) 中の p^5 、及び式 (2-a-6) 中の p^6 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数であり、

式 (2-a-1) 中の q^1 、式 (2-a-2) 中の q^2 、式 (2-a-3) 中の q^3 、式 (2-a-4) 中の q^4 、式 (2-a-5) 中の q^5 、及び式 (2-a-6) 中の q^6 は、それぞれ独立に、0 ～ 2 の整数であり、

式 (2-a-1) 中の r^1 、式 (2-a-2) 中の r^2 、式 (2-a-3) 中の r^3 、式 (2-a-4) 中の r^4 、式 (2-a-5) 中の r^5 、及び式 (2-a-6) 中の r^6 は 0 ～ 4 の整数である。]

[0056] 以下、式 (8)、(2-b-1)、(2-a-1) ～ (2-a-6) における記号が示す各基について説明する。

式 (8) 中の A^1 及び L^1 、式 (2-a-1) ～ 式 (2-a-6) 中の R 、式 (2-b-1) 中の R 、が表す置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素環の残基であることが好ましい。

環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン、フェナントレン、ト

リフェニレン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾフルオレン、ベンゾトリフェニレン、ベンゾクリセン、及びアントラセン、並びにそれらのベンゾ縮合体及び架橋体が挙げられ、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン及びフェナントレンが好ましい。

[0057] 式(8)中の A^1 及び L^1 、式(2-a-1)～式(2-a-6)中のR、式(2-b-1)中のR、が表す置換もしくは無置換の芳香族複素環基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環の残基であることが好ましい。

環形成炭素数2～30の芳香族複素環としては、ピロール、ピリジン、ピラジン、プリジン、プリミジン、プリダジン、トリアジン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、アクリジン、ピロリジン、ジオキサン、ピペリジン、モルフォリン、ピペラジン、カルバゾール、フェナントリジン、フェナントロリン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、チオフェン、オキサゾール、オキサジアゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、アザフルオレン、及びアザカルバゾール、並びにそれらのベンゾ縮合体及び架橋体が挙げられ、ピリジン、ピラジン、プリミジン、プリダジン及びトリアジンが好ましい。

[0058] 式(2-a-1)～式(2-a-6)中のR、式(2-b-1)中のR、が表す置換もしくは無置換のアルキル基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基であることが好ましい。

炭素数1～30のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、ネオペンチル基

、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-ペンチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-ヘプチルオクチル基、3-メチルペンチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基及びt-ブチル基が好ましい。

[0059] 式(2-a-1)～式(2-a-6)中のR、式(2-b-1)中のR、が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基である。

環形成炭素数3～30のシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられ、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ましい。

[0060] 式(2-a-1)中のR^{a1}、式(2-a-2)中のR^{a2}、式(2-a-3)中のR^{a3}、式(2-a-4)中のR^{a4}、式(2-a-5)中のR^{a5}、式(2-a-6)中のR^{a6}、式(2-b-1)中のR^{b11}～R^{b14}が表す置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-ペンチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-ヘプチルオクチル基、3-メチルペンチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基

、1-ペンチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基及び1-ヘプチルオクチル基が好ましい。

[0061] 式(2-a-1)中の $R a^1$ 、式(2-a-2)中の $R a^2$ 、式(2-a-3)中の $R a^3$ 、式(2-a-4)中の $R a^4$ 、式(2-a-5)中の $R a^5$ 、式(2-a-6)中の $R a^6$ 、式(2-b-1)中の $R b^{11} \sim R b^{14}$ が表す置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ましい。

[0062] 式(2-a-1)中の $R a^1$ 、式(2-a-2)中の $R a^2$ 、式(2-a-3)中の $R a^3$ 、式(2-a-4)中の $R a^4$ 、式(2-a-5)中の $R a^5$ 、式(2-a-6)中の $R a^6$ 、式(2-b-1)中の $R b^{11} \sim R b^{14}$ が表す置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基及びn-プロポキシ基が好ましい。

[0063] 式(2-a-1)中の $R a^1$ 、式(2-a-2)中の $R a^2$ 、式(2-a-3)中の $R a^3$ 、式(2-a-4)中の $R a^4$ 、式(2-a-5)中の $R a^5$ 、式(2-a-6)中の $R a^6$ 、式(2-b-1)中の $R b^{11} \sim R b^{14}$ が表す置換もしくは無置換の炭素数7～24のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられ、ベンジル基が好ましい。

[0064] 式(2-a-1)中の $R a^1$ 、式(2-a-2)中の $R a^2$ 、式(2-a-3)中の $R a^3$ 、式(2-a-4)中の $R a^4$ 、式(2-a-5)中の $R a^5$ 、式(2-a-6)中の $R a^6$ 、式(2-b-1)中の $R b^{11} \sim R b^{14}$ が表す置換もしくは無置換のシリル基のうち、アルキルシリル基としては、モノアルキルシリル基、ジアルキルシリル基、及びトリアルキルシリル基が挙げられ、各ア

ルキル基の具体例は、上述のアルキル基と同様である。また、アリールシリル基としては、モノアリールシリル基、ジアリールシリル基、及びトリアリールシリル基が挙げられ、各アリール基の具体例は、後述するアリール基と同様である。

[0065] 式(2-a-1)中の $R a^1$ 、式(2-a-2)中の $R a^2$ 、式(2-a-3)中の $R a^3$ 、式(2-a-4)中の $R a^4$ 、式(2-a-5)中の $R a^5$ 、式(2-a-6)中の $R a^6$ 、式(2-b-1)中の $R b^{11} \sim R b^{14}$ が表す環形成炭素数6～24の芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾフルオレン、ベンゾトリフェニレン、ベンゾクリセン、アントラセン等の芳香族炭化水素環の残基が挙げられ、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、フルオレン及びフェナントレンの残基が好ましい。

[0066] 式(2-a-1)中の $R a^1$ 、式(2-a-2)中の $R a^2$ 、式(2-a-3)中の $R a^3$ 、式(2-a-4)中の $R a^4$ 、式(2-a-5)中の $R a^5$ 、式(2-a-6)中の $R a^6$ 、式(2-b-1)中の $R b^{11} \sim R b^{14}$ が表す環形成炭素数2～24の芳香族複素環基としては、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、フェノキサジン、フェノチアジン及びジヒドロアクリジン等の芳香族複素環の残基が挙げられ、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、フェノキサジン及びジヒドロアクリジンの残基が好ましい。

[0067] 本明細書において、上記及び下記の各式の「置換もしくは無置換」という表現において、置換されている場合の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、炭素数1～20（好ましくは1～6）のアルキル基、炭素数3～20（好ましくは5～12）のシクロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のアルコキシ基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～

5) のハロアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 (好ましくは 1 ～ 5) のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ～ 30 (好ましくは 6 ～ 18) のアリール基、環形成炭素数 6 ～ 30 (好ましくは 6 ～ 18) のアリールオキシ基、環形成炭素数 6 ～ 30 (好ましくは 6 ～ 18) のアリールシリル基、炭素数 7 ～ 30 (好ましくは 7 ～ 20) のアラルキル基、及び環形成炭素数 2 ～ 30 の (好ましくは 2 ～ 18) ヘテロアリール基が挙げられる。

[0068] 本明細書において、環形成炭素数とは、原子が環状に結合した構造の化合物 (例えば、単環化合物、縮合環化合物、架橋化合物、炭素環化合物、複素環化合物) の当該環自体を構成する原子のうちの炭素原子の数を表す。当該環が置換基によって置換される場合、置換基に含まれる炭素は環形成炭素数には含まない。上記及び以下で記される「環形成炭素数」については、特筆しない限り同様とする。例えば、ベンゼン環は環形成炭素数が 6 であり、ナフタレン環は環形成炭素数が 10 であり、ピリジニル基は環形成炭素数 5 であり、フラニル基は環形成炭素数 4 である。また、ベンゼン環やナフタレン環に置換基として例えばアルキル基が置換している場合、当該アルキル基の炭素数は、環形成炭素数の数に含めない。また、フルオレン環に置換基として例えばフルオレン環が結合している場合 (スピロフルオレン環を含む)、置換基としてのフルオレン環の炭素数は環形成炭素数の数に含めない。

本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 $XX \sim YY$ の ZZ 基」という表現における「炭素数 $XX \sim YY$ 」は、 ZZ 基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。ここで、「 YY 」は「 XX 」よりも大きく、「 XX 」と「 YY 」はそれぞれ 1 以上の整数を意味する。

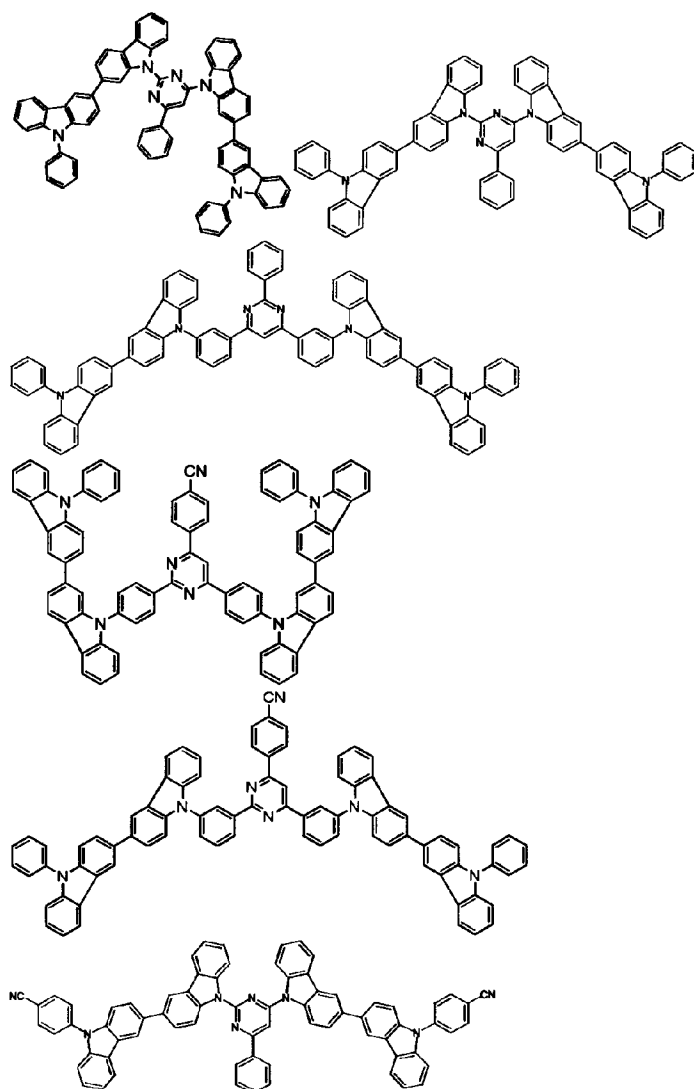
本明細書において、「置換もしくは無置換の ZZ 基」という場合における「無置換 ZZ 基」とは、 ZZ 基の水素原子が置換基で置換されていないことを意味する。

本明細書において、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基には、縮合芳香族炭化水素環基及び縮合芳香族複素環基が含まれる。

本明細書において、「水素原子」とは、中性子数が異なる同位体、すなわち、軽水素 (protium)、重水素 (deuterium)、三重水素 (tritium)、を包含する。

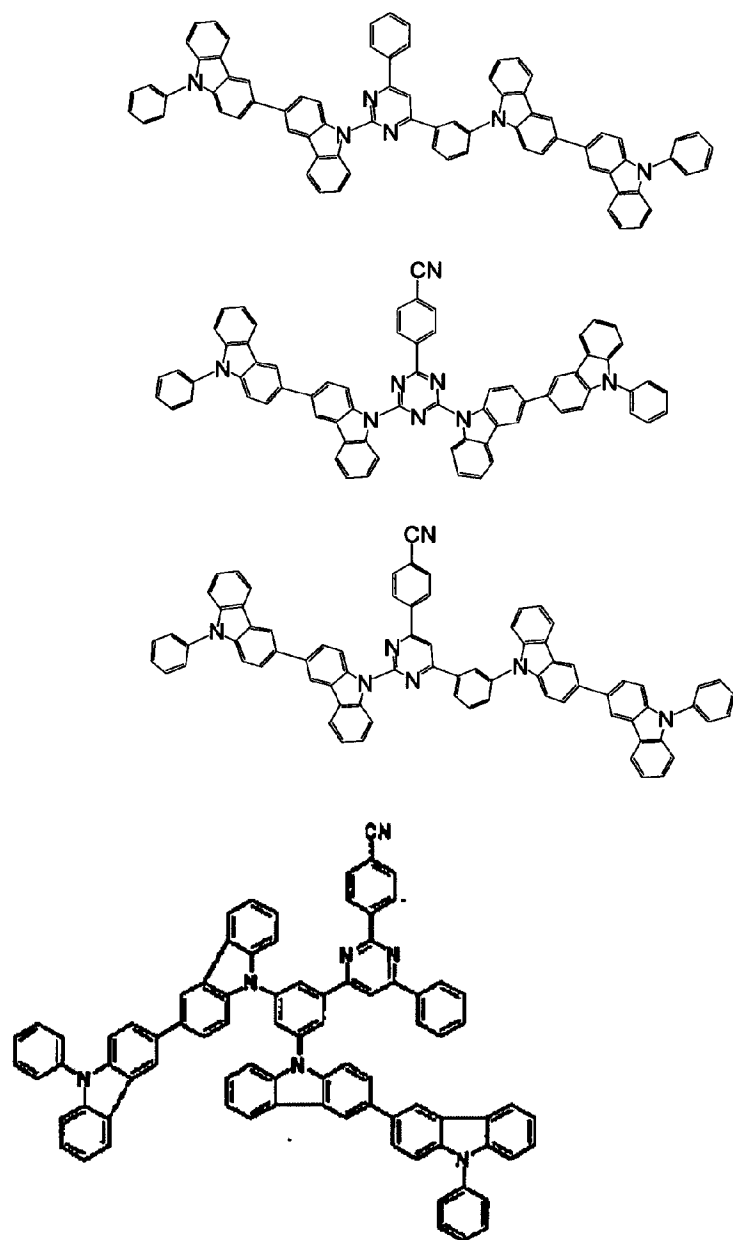
[0069] 以下に、式 (8) の化合物の具体例を記載するが、それら具体例に限定されない。

[化26]



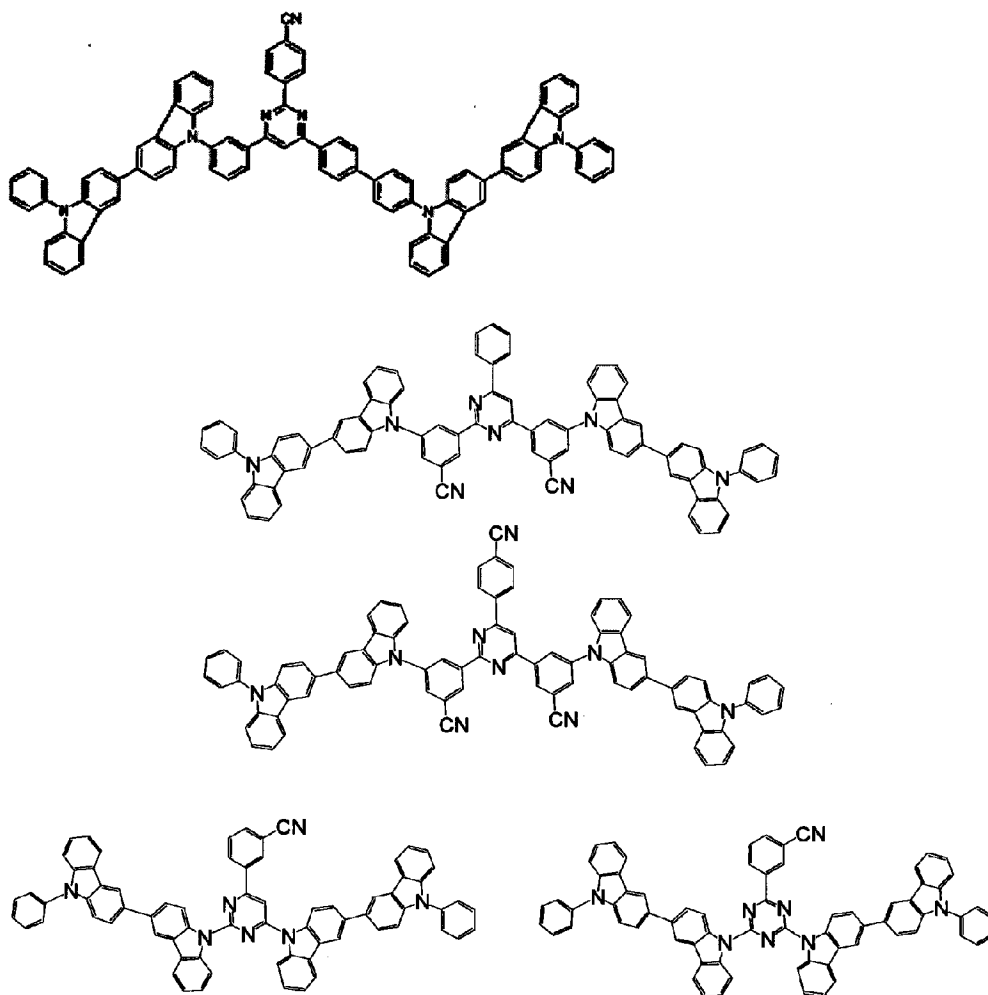
[0070]

[化27]



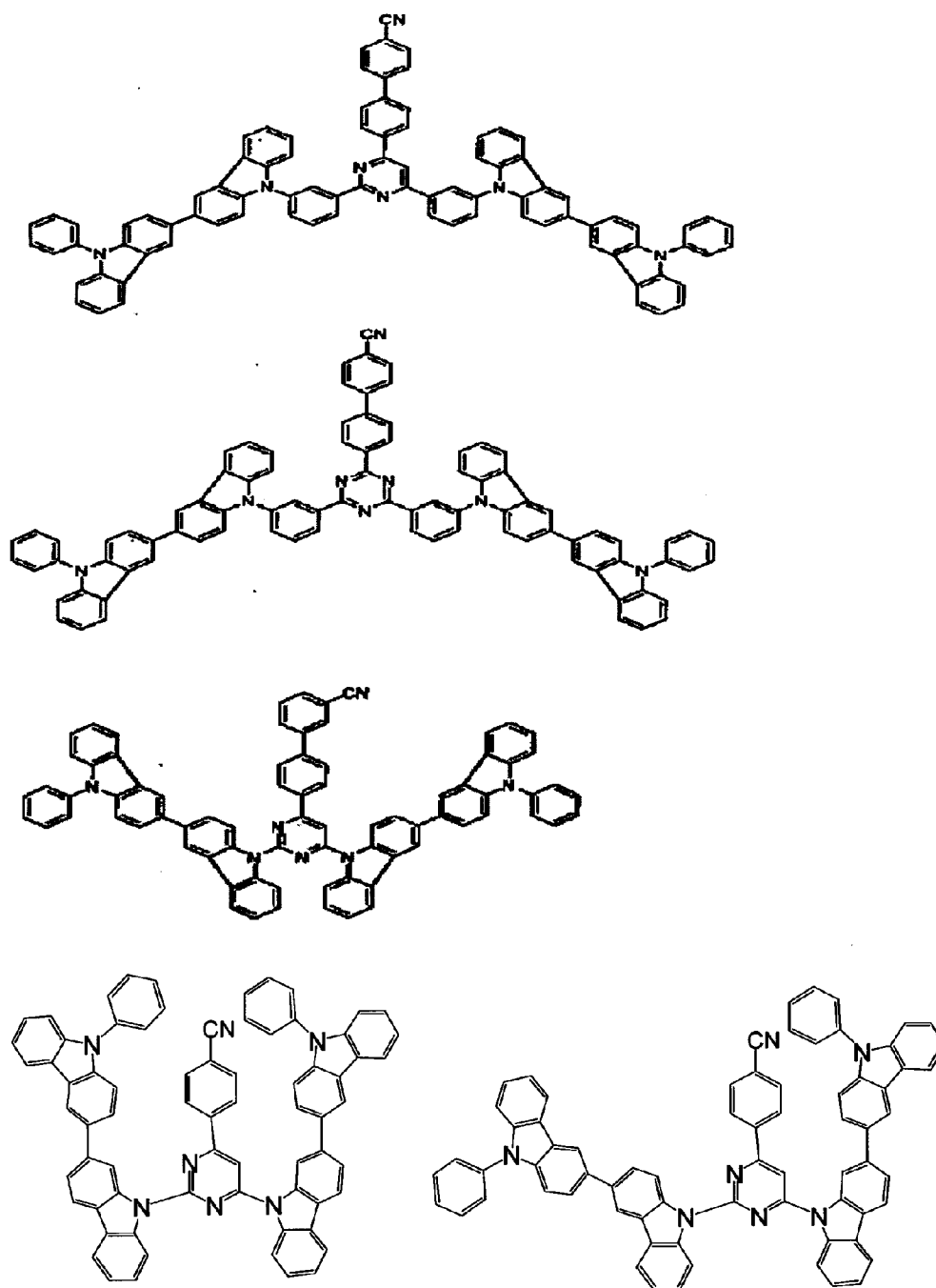
[0071]

[化28]



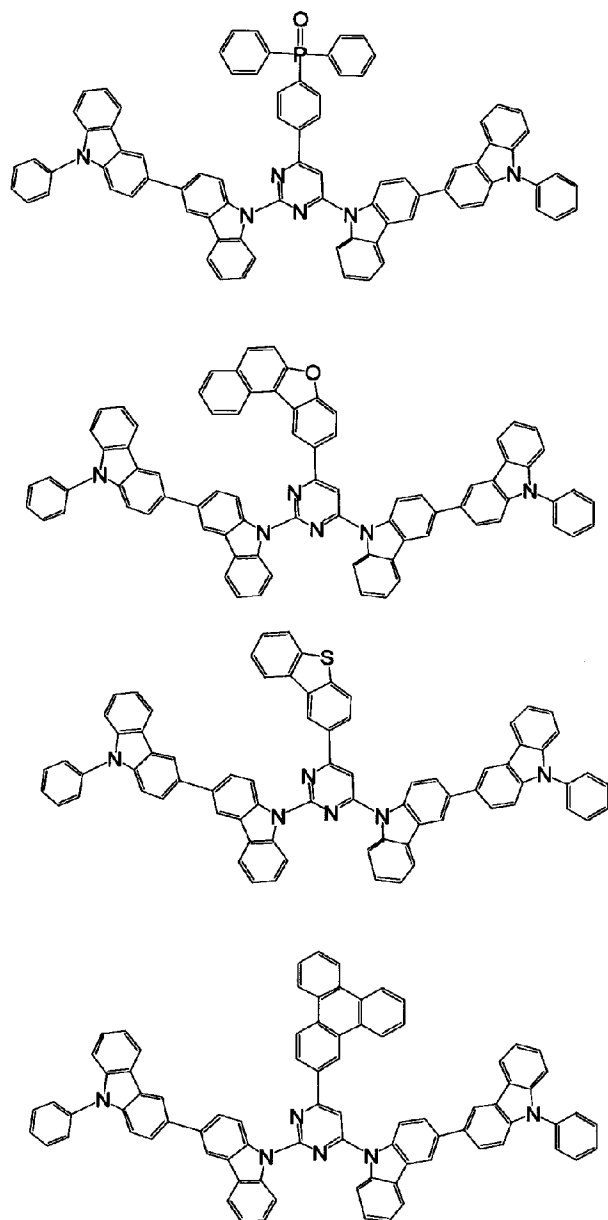
[0072]

[化29]



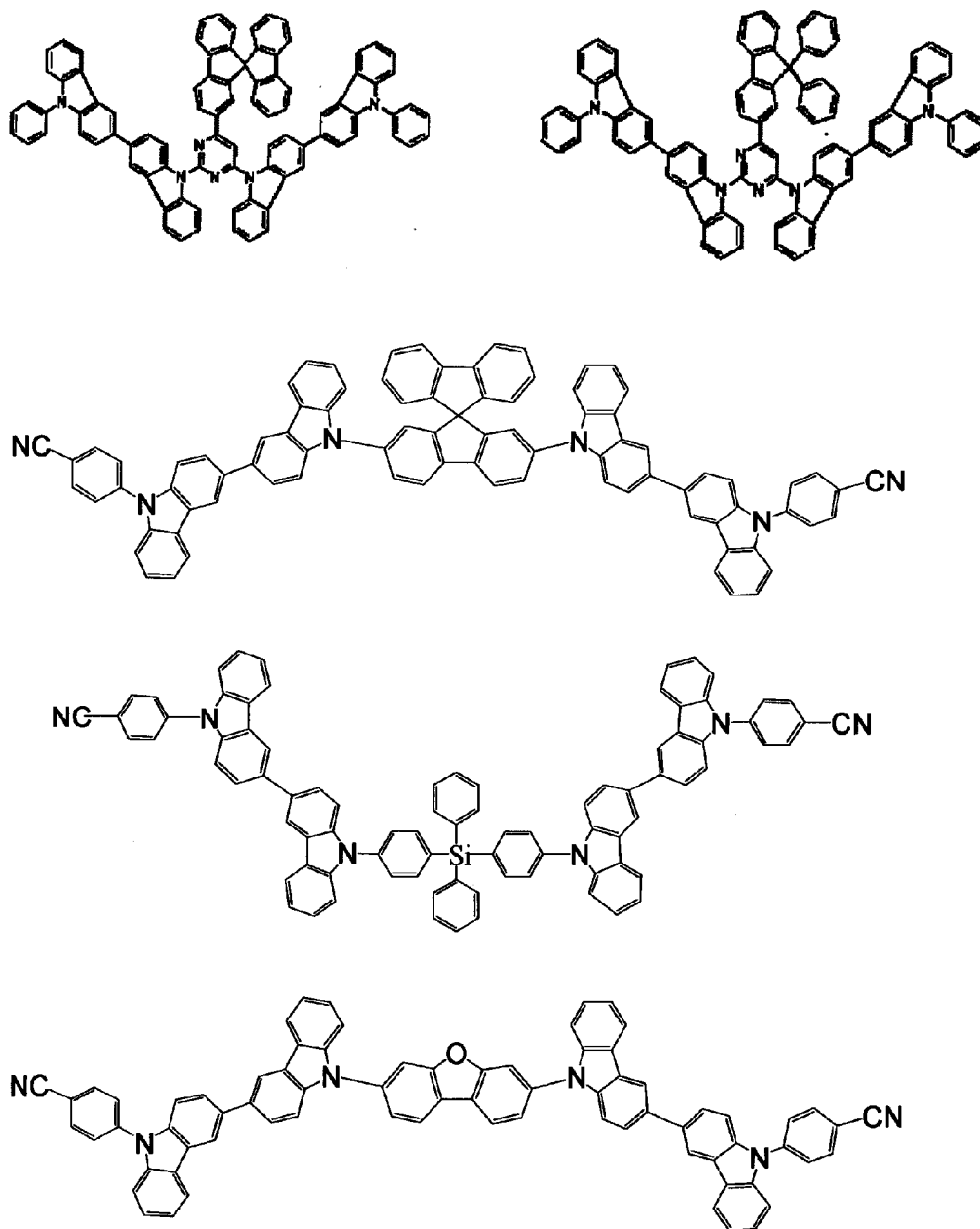
[0073]

[化30]



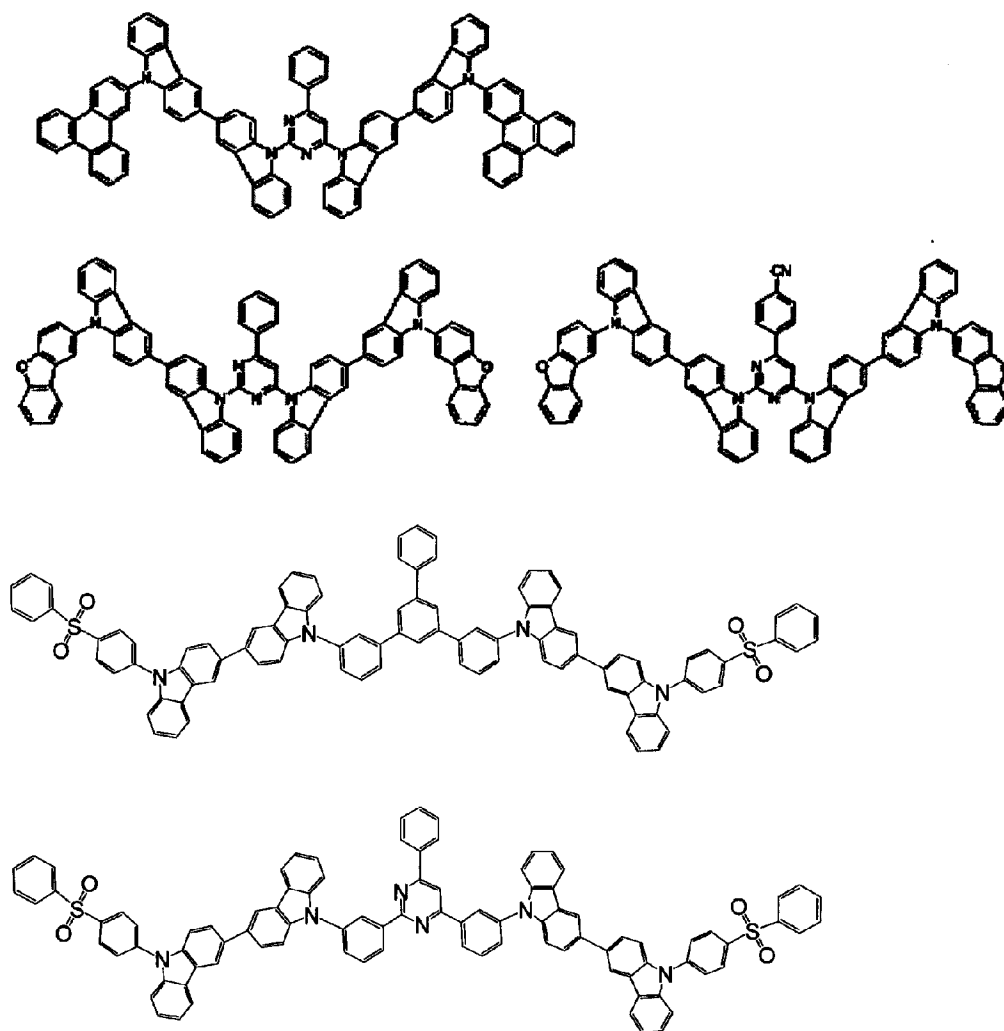
[0074]

[化31]



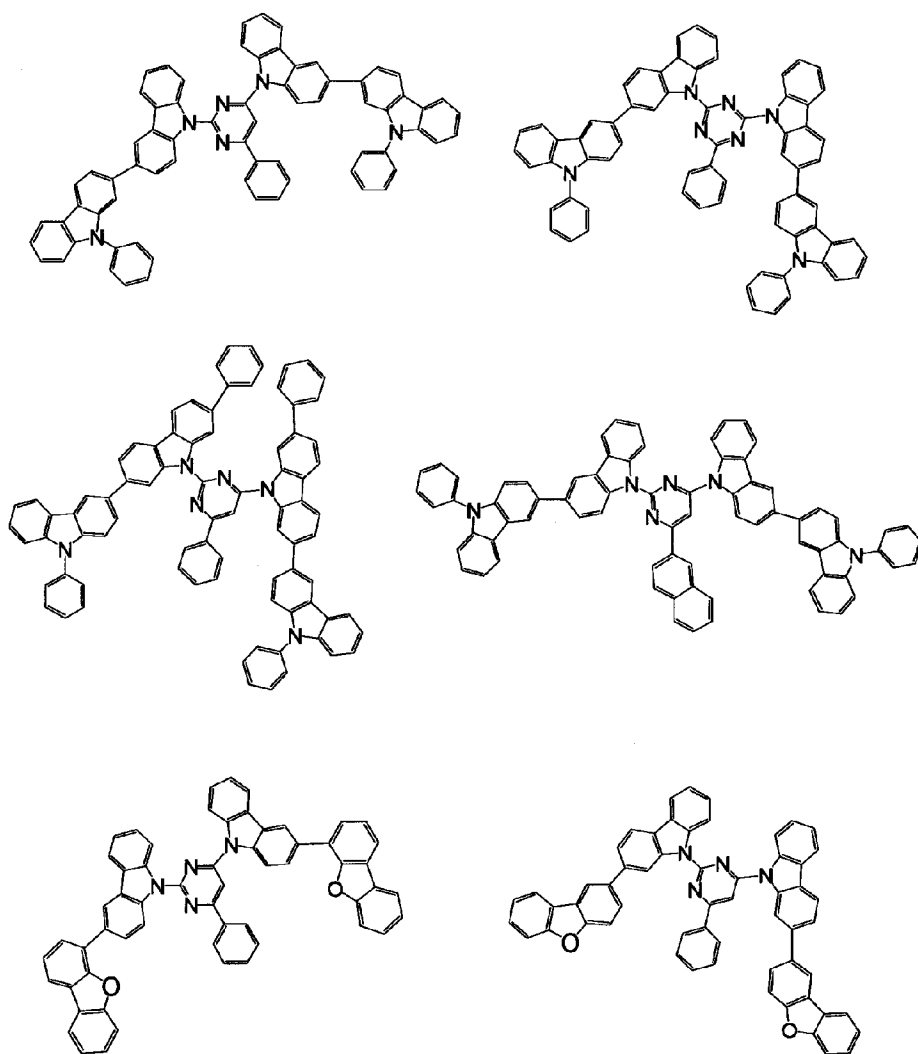
[0075]

[化32]



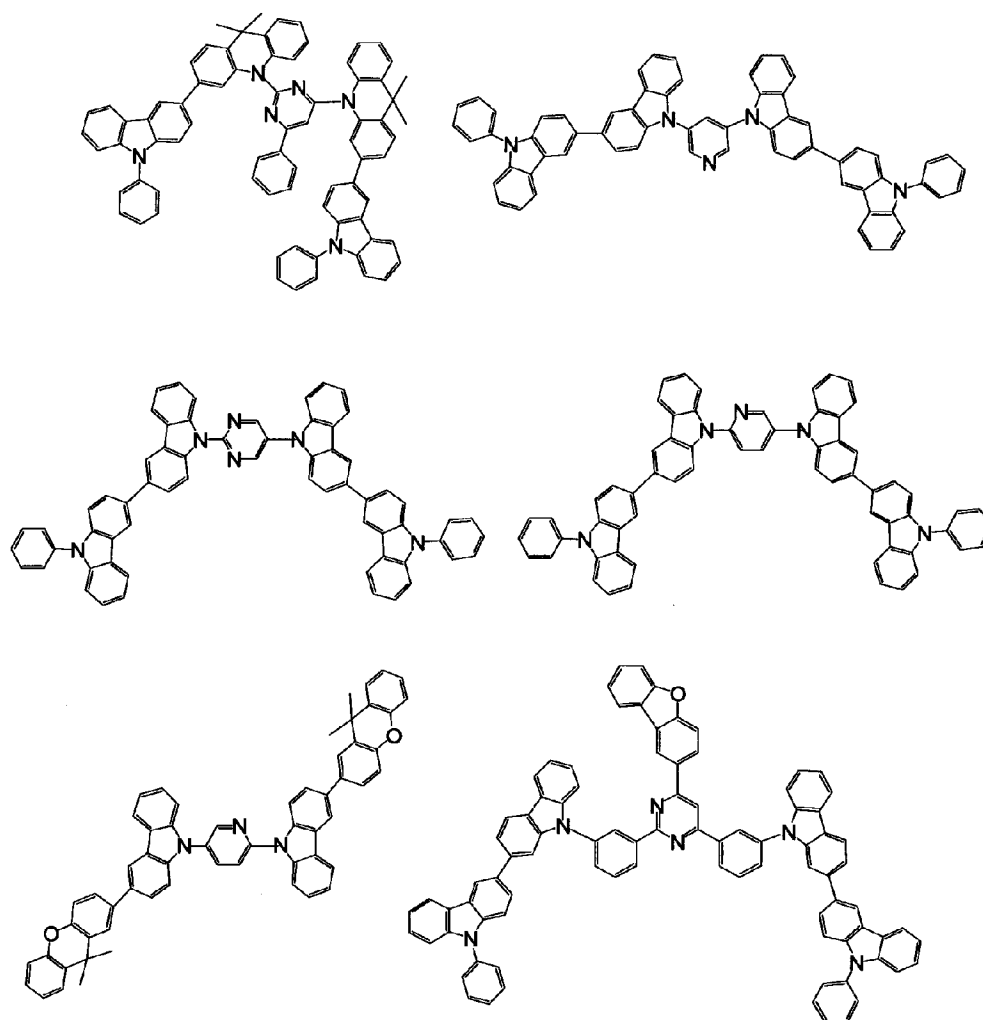
[0076]

[化33]



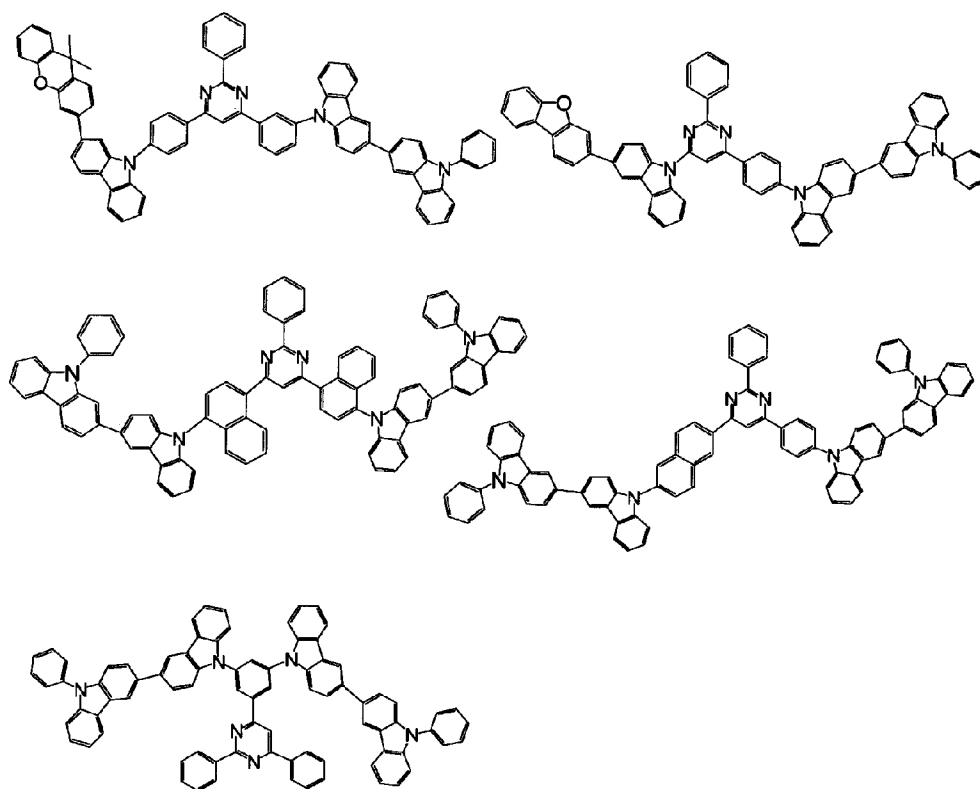
[0077]

[化34]



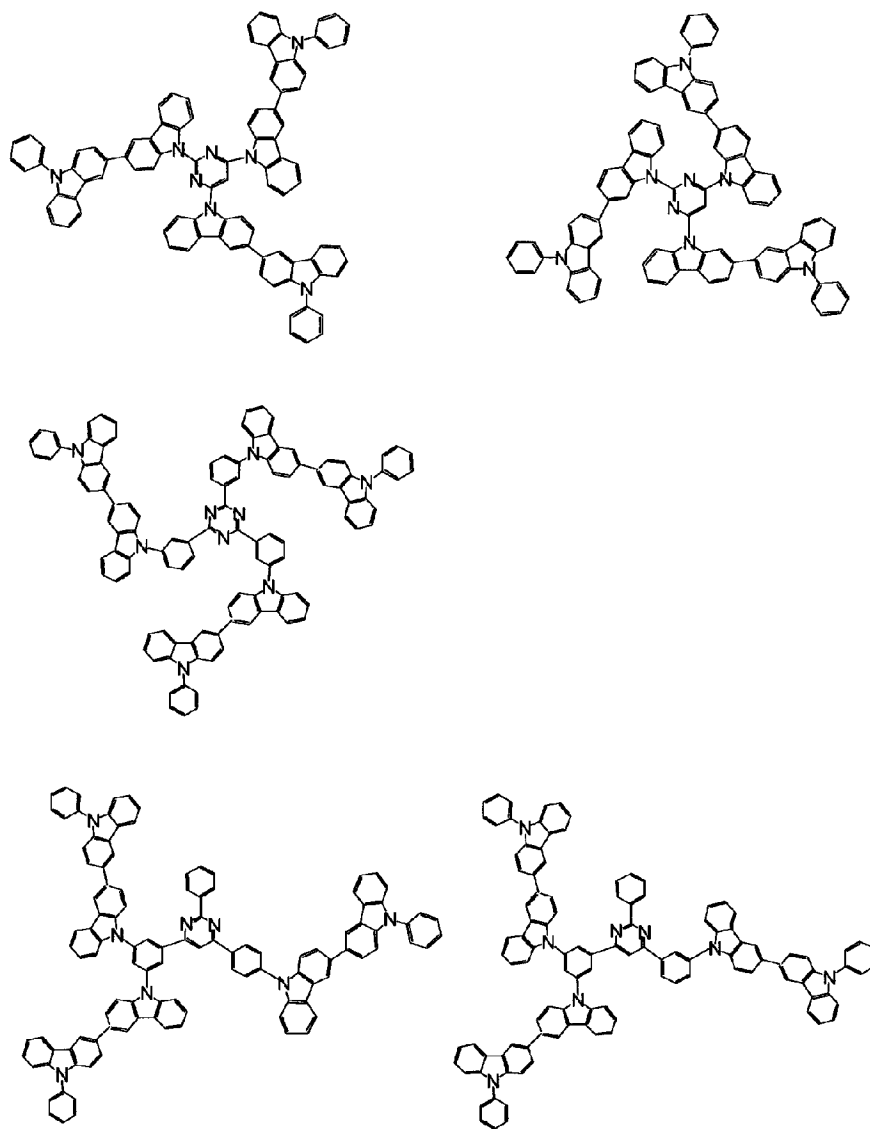
[0078]

[化35]



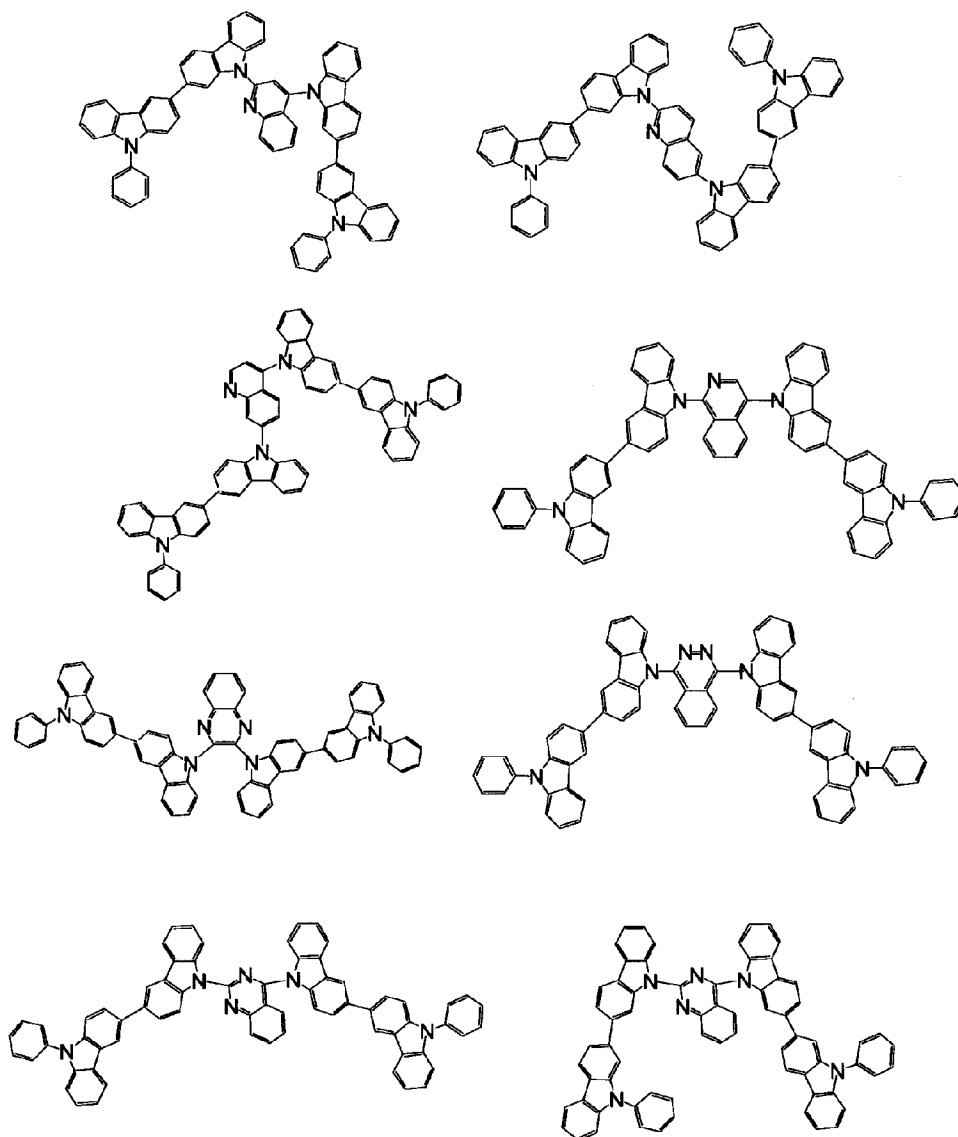
[0079]

[化36]



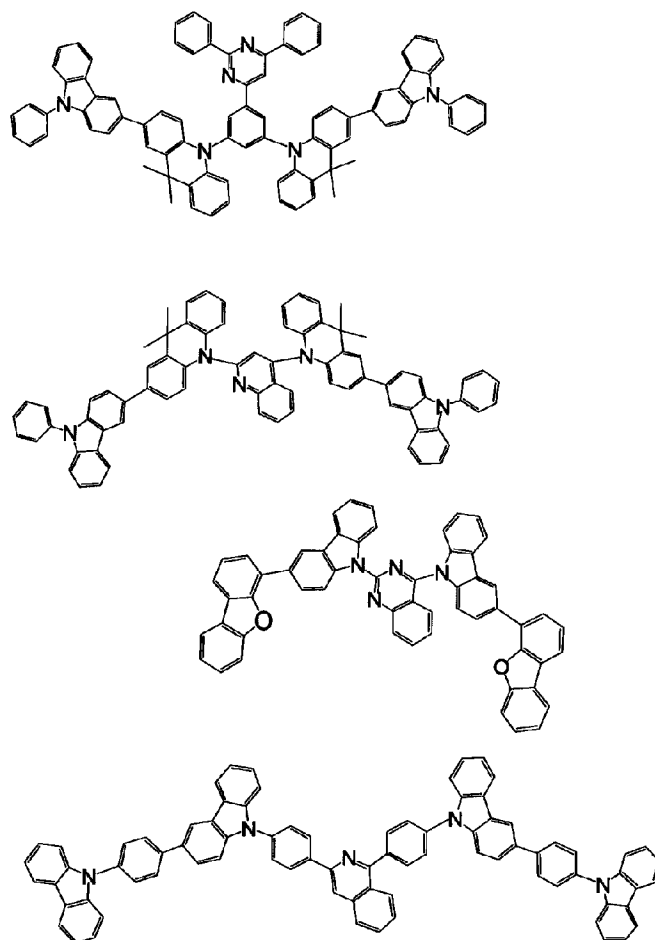
[0080]

[化37]

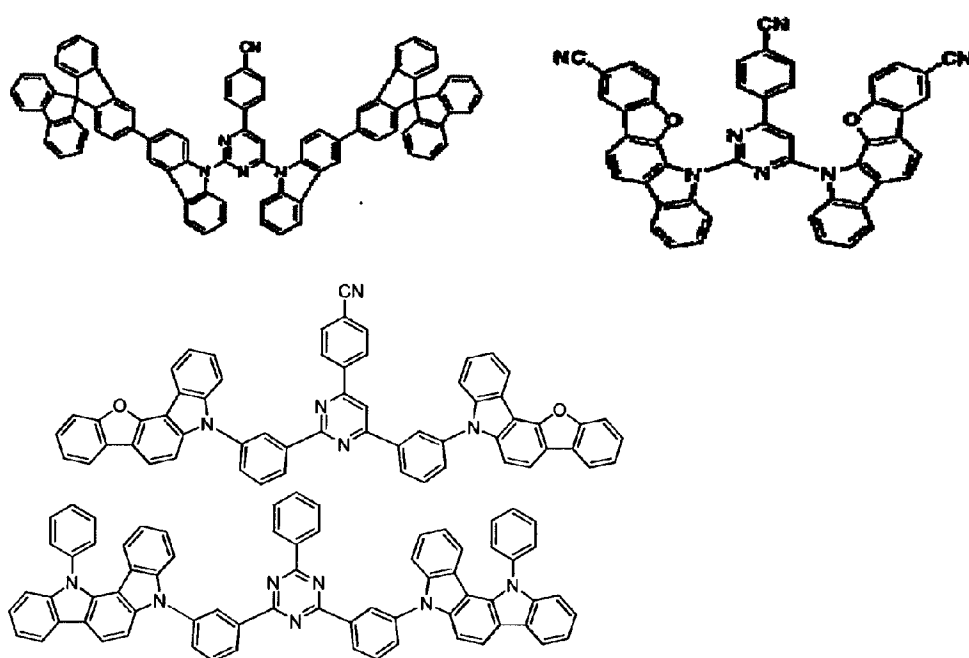


[0081]

[化38]



[0082] [化39]



[0083] 本願発明の態様において、正孔輸送帯域に用いられる正孔注入・輸送性化合物は、導電性ポリマーやオリゴマーから形成される。この導電性ポリマーやオリゴマーは、通常、電子供与性化合物と電子受容性化合物、あるいは、酸性化合物との混合物からなる。以下に本発明に用いることのできる導電性ポリマーやオリゴマーの例を示す。

混合物の形態は、固体、液体の種類は問わないが、溶液、分散液、コロイド、インク、ワニス等を、塗布法により成膜し、固体膜を得る方法が好適に用いられる。また、正孔注入・輸送性の向上のためや、成膜性を向上させることを目的に、添加剤を加えることや、成膜後に光照射をしたり、正孔注入・輸送材料と相互作用するような化合物を表層に結合、あるいは堆積させたり、溶剤でリンス（洗浄）処理するなどの表面処理を施すこともできる。

正孔注入・輸送性化合物に含まれる電子供与性化合物の代表的な例としては、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、チオフェン誘導体、ベンジルフェニル誘導体、フルオレン基で3級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、シラナミン誘導体、ホスファミン誘導体、キナクリドン誘導体、アニリン誘導体、ピロール誘導体、フェニレンビニレン誘導体、チエニレンビニレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、カーボン等が挙げられる。これらの誘導体は分子量が1000未満の低分子から、分子量が1000から10000のオリゴマー、あるいは、 dendrimer、分子量が10000以上の高分子のいずれも該当する。中でも芳香族アミン誘導体やポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、オリゴアニリン誘導体が好適に用いられる。

[0084] また、電子受容性化合物、あるいは、酸性化合物の代表的な例としては、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。さらに具体的には、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンダフルオロフェニル）ボラート、トリフェニルスルホニウ

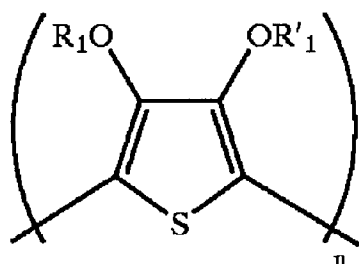
ムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩；塩化鉄（III）、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス（ペンダフルオロフェニル）ボラン等の芳香族ホウ素化合物；フラーレン誘導体；ヨウ素；ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、ショウノウスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン等が挙げられる。

電子供与性化合物の場合と同様に、これらの誘導体は分子量が1000未満の低分子から、分子量が1000から10000のオリゴマー、あるいは、デンドリマー、分子量が10000以上のポリマーのいずれも該当する。

[0085] これらの電子受容性化合物は、正孔輸送性化合物を酸化することにより正孔注入層の導電率を向上させることができる。正孔注入層或いは正孔注入層形成用組成物中の電子受容性化合物の正孔輸送性化合物に対する含有量は、通常0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上である。但し、通常100モル%以下、好ましくは40モル%以下である。

以下、本願発明の態様に用いることができる正孔注入・輸送性化合物の代表例（i）～（xi）を示す。なお、これらは単独、あるいは、混合して用いることもできるが、相対的に電子供与性のものと、相対的に電子受容性のものを混合することが望ましい。さらに、電子供与性化合物と電子受容性化合物との間での電荷移動を促進させたり、塗布成膜性を向上させるための添加剤などを第三の成分として添加することもできる。第三の成分は複数用いることもできる。

[0086] [化40]

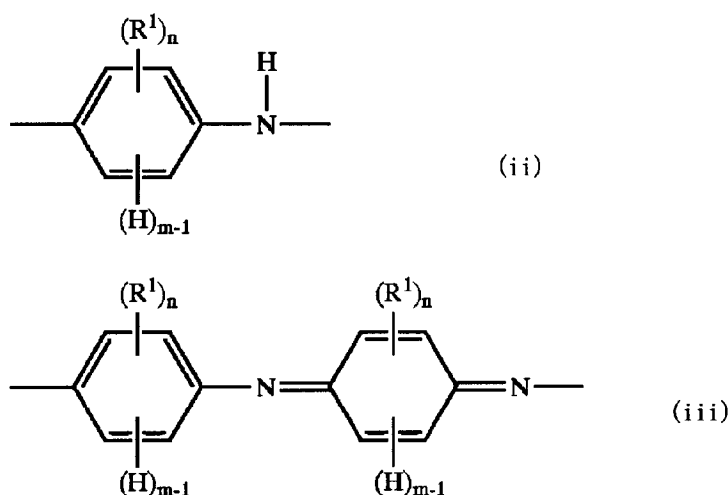


(i)

[0087] (式中、 R_1 および R_1' は、それぞれ独立に、水素原子及び1～4個の炭素原子を有するアルキルから選択されるか、または R_1 および R_1' は一緒になって、1～4個の炭素原子を有するアルキレン鎖であって任意選択的に1～12個の炭素原子を有するアルキルもしくは芳香族基、または1,2-シクロヘキシレン基で置換されてもよいアルキレン鎖を形成し、かつ、 n は約6よりも大きい)

[0088] (ii) 及び／又は(iii)のモノマー単位を有するポリアニリン

[化41]



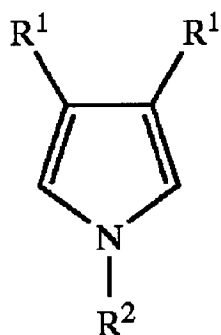
[0089] (式中、 n は、0～4の整数であり、

$m-1$ は、1～5の整数で、 $n + (m-1) = 5$ であり、

R^1 は、独立して、同一又は異なり、かつアルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノもしくはエポキシ部分によって置換されたアルキルから選択されるか、あるいは任意の2つの R^1 基が一緒になって、1つまたは複数の二価の窒素、イオウまたは酸素原子を含んでもよい3、4、5、6また

は7員の芳香族環もしくは脂環式環を完成するアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい)

[0090] [化42]

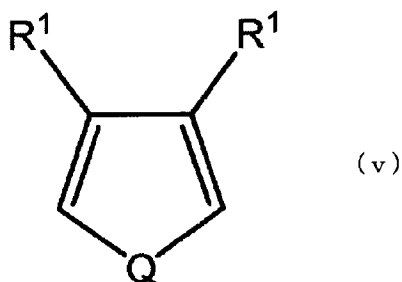


(iv)

[0091] (式中、R¹は、独立して、水素原子、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、およびウレタンから選択される基であるか；または両方のR¹基が一緒に、3員環、4員環、5員環、6員環または7員環の芳香族環または脂環式環を完成するアルキレン鎖またはアルケニレン鎖を形成してもよく、この環は、1個または複数の二価窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい。

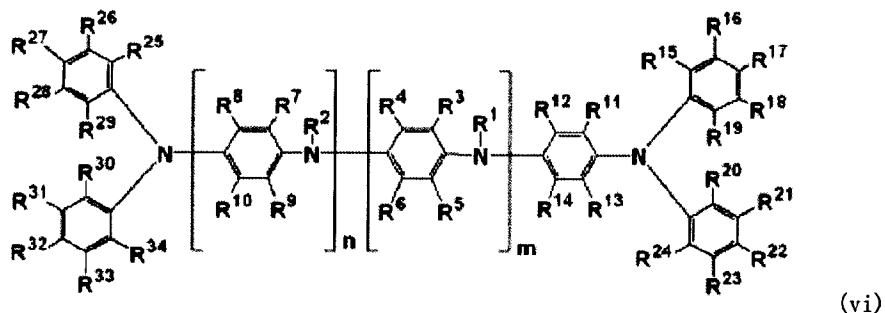
R²は、独立して、水素原子、アルキル、アルケニル、アリール、アルカノイル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、エポキシ、シラン、シロキサン、アミドスルホネート、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、およびウレタンから選択される基である。)

[0092] [化43]



[0093] (式中、Qは、S、Se、およびTeからなる群から選択され、R¹は、独立して、水素原子、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される基であるか；または両方のR¹基が一緒になってアルキレン鎖またはアルケニレン鎖を形成して、3、4、5、6、または7員の芳香環または脂環式環を完成させてもよく、その環は場合により、1つまたは複数の二価の窒素原子、セレン原子、テルル原子、硫黄原子、または酸素原子を含んでもよい。)

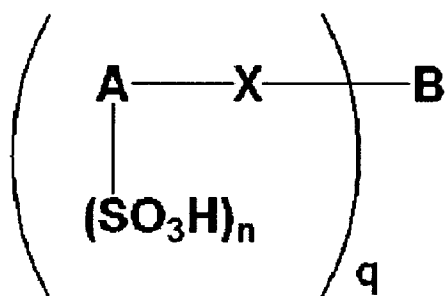
[0094] [化44]



[0095] (式中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換

の一価炭化水素基、 t -ブトキシカルボニル基、またはベンジルオキシカルボニル基を示し、 $R^3 \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、シラノール基、チオール基、カルボキシ基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、置換もしくは無置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、スルホン基またはハロゲン原子を示し、 m および n は、それぞれ独立して1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

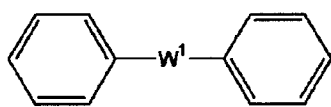
[0096] [化45]



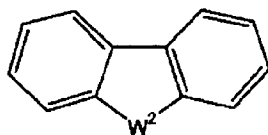
(vii)

[0097] (式中、 X は、 O 、 S または NH を表し、 A は、 X および n 個の (SO_3H) 基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、 B は、無置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、または無置換もしくは置換の下記式 (vii-1) もしくは (vii-2)

[化46]



(vii-1)



(vii-2)

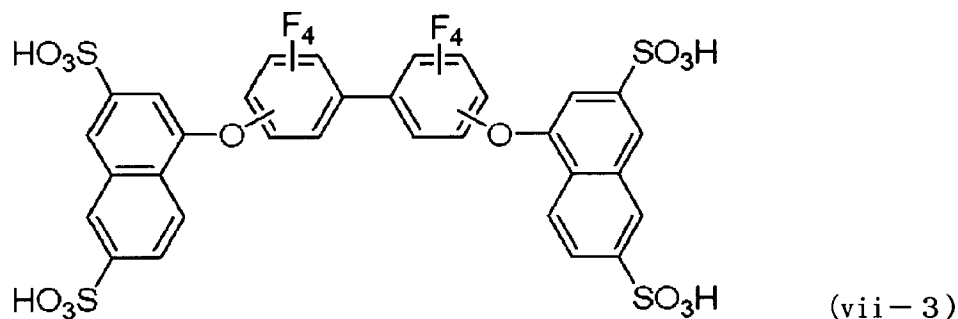
で示される基 (式中、 W^1 および W^2 は、それぞれ独立して、 O 、 S 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、または無置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基を示す。)を表し、 n は、 A に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq n \leq 4$ を満たす整数であり、 q は、 B と X との結合数を示し、 $1 \leq q$ を満たす整数である。)

[0098] B としては、耐久性向上および電荷輸送性向上を図ることを考慮すると、

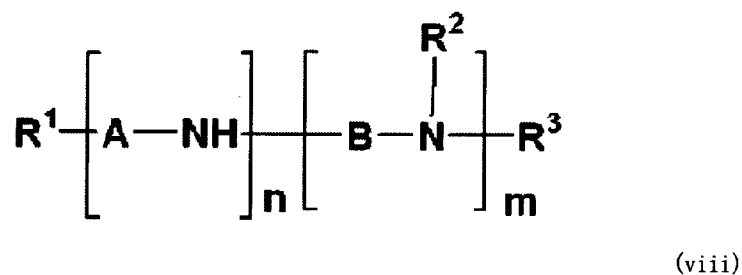
一つ以上の芳香環を含んでいる２価以上の無置換もしくは置換の炭化水素基、２価もしくは３価の１，３，５－トリアジン基、置換もしくは無置換の２価のジフェニルスルホン基が好ましく、特に、２価もしくは３価の置換もしくは無置換ベンジル基、２価の置換もしくは無置換ｐ－キシリレン基、２価もしくは３価の置換もしくは無置換ナフチル基、２価もしくは３価の１，３，５－トリアジン基、２価の置換もしくは無置換ジフェニルスルホン基、２～４価のパーフルオロビフェニル基、２価の置換もしくは無置換２，２－ビス（（ヒドロキシプロポキシ）フェニル）プロピル基、置換もしくは無置換ポリビニルベンジル基が好適である。

式(vii)の中でも、特に下記式(vii-3)で表される化合物が好ましい。

[0099] [化47]



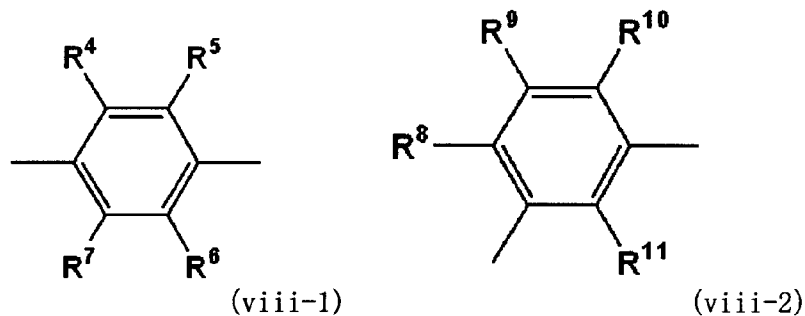
[0100] [化48]



[0101] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン酸基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、一般式(viii-1)または(viii-2)で表される二

価の基を示す。

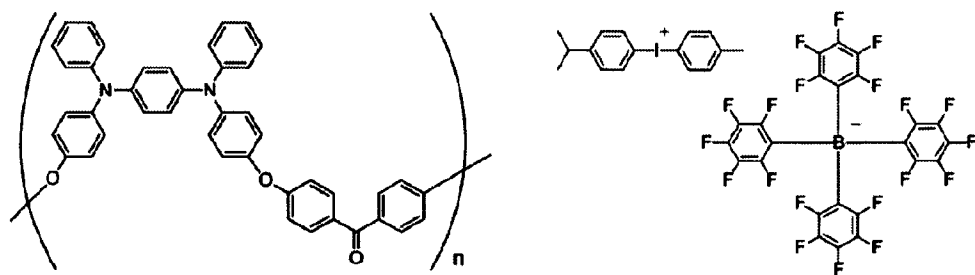
[化49]



(式中、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン酸基を示す。) m および n は、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

[0102] (ix) 下記成分の混合物

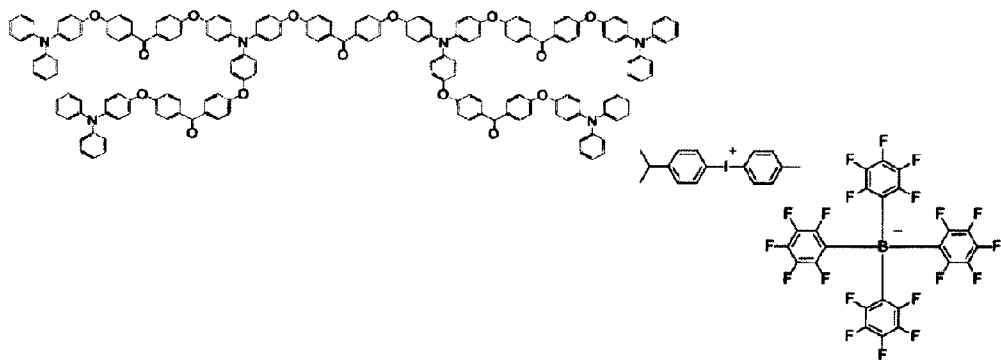
[化50]



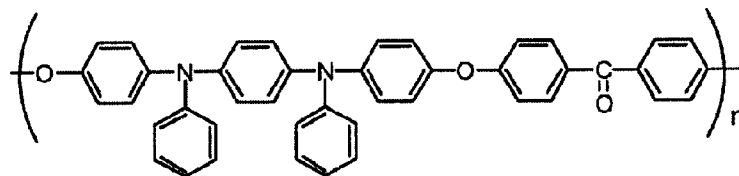
(n は、3以上の整数。)

[0103] (x) 下記成分の混合物

[化51]



[0104] [化52]



(xi)

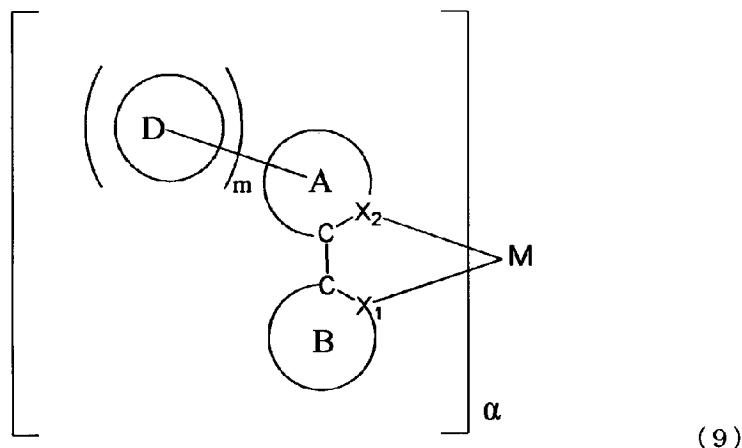
(nは、3以上の整数。)

[0105] 本願発明の第1の実施態様である有機EL素子1を図面を用いて説明すると、例えば、図1に示す様に、基板2上の陽極3の上に、導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域4、発光層5、電子輸送帯域6、陰極7を順に有する構成が挙げられる。

[0106] 本願発明の第2の実施態様である有機EL素子は、赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子が並置して設けられ、前記赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子は、それぞれ独立して電流が印加される陽極を有し、それぞれの陽極上に正孔輸送帯域を有し、さらにそれぞれの正孔輸送帯域の上に赤色発光層、緑色発光層、青色発光層が並置して有し、それぞれの発光層の上に、電子輸送帯域を有しており、該電子輸送帯域は、前記赤色発光層、緑色発光層、青色発光層に隣接し、共通して設けられており、前記緑色発光層は、式(9)で表される金属錯体を含む。

[0107]

[化53]



[式(9)中、(X_1 、 X_2)は、(炭素原子、窒素原子)又は(窒素原子、炭素原子)である。

A、B、及びDは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基の単環または縮環構造であり、それらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

mは1～10の整数であり、2以上の場合、Dは同一でも異なってもよい。

Mは、I r又はPtの金属であり、 α は、2又は3である。]

[0108] A、B、及びDの示す芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基の好ましい炭素数及び具体例としては、前記式(1)のA、B、及びDと同様の例が挙げられる。

mは1～10の整数であり、さらにAが6員環の場合、mは1～4であると好ましい。

式(9)で表される金属錯体は、前記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)で表されると好ましく、式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)の示す記号の各基の示す好ましい炭素数及び具体例も同様のものが挙げられる。

また、式(9)の具体例も、第1の実施態様と同様の例が挙げられる。

[0109] 本願発明の第2の実施態様においても、第1の実施態様同様に、前記正孔

輸送帯域と前記発光層が隣接すると好ましい。

また、前記電子輸送帯域が複数の電子輸送層を含み、該電子輸送層のうち、前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより 0.1 eV 以上大きいと好ましい。

また、前記発光層が金属錯体を含み、該金属錯体の配位子が式(1)で表される構造を少なくとも1つ以上含むことが好ましい。

このような構成を満たすことにより、より発光効率及び寿命の向上が図れる。

[0110] 本願発明の第2の実施態様である有機EL素子10を図面を用いて説明すると、図2に示す様に、赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子は、それぞれ独立して電流が印加される陽極21を有し、それぞれの陽極21上に正孔輸送帯域30を有し、さらにそれぞれの正孔輸送帯域30の上に赤色発光層27、緑色発光層28、青色発光層29が並置して有し、それぞれの発光層の上に、電子輸送帯域31を有しており、電子輸送帯域31は、赤色発光層27、緑色発光層28、青色発光層29に隣接している。図2に示すように、正孔輸送帯域30は、正孔注入層22と正孔輸送層23の複数層からなっても良く、電子輸送帯域31は、電子輸送層24と電子注入層25の複数層からなっても良い。

また、電子輸送層、電子注入層、正孔輸送層、正孔注入層はそれぞれ複数あってもよい。電子注入層、正孔注入層はそれぞれ省略してもよい。

[0111] 本願発明の第1及び第2態様の有機EL素子は、前記陽極と有機薄膜層（例えば、正孔輸送帯域、電子輸送帯域、及び発光層等）との界面領域に電子受容性ドーパントを有することが好ましい。電子受容性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

[0112] アルカリ金属としては、仕事関数が 2.9 eV 以下である、 Na （仕事関数： 2.36 eV ）、 K （仕事関数： 2.28 eV ）、 Rb （仕事関数： 2.16 eV ）、 Cs （仕事関数： 1.95 eV ）等が好ましく挙げられる。これらのうち、より好ましくは K 、 Rb 、 Cs であり、さらに好ましくは Rb 又は Cs であり、最も好ましくは Cs である。

[0113] アルカリ土類金属としては、仕事関数が 2.9 eV 以下である、 Ca （仕事関数： 2.9 eV ）、 Sr （仕事関数： $2.0\sim 2.5\text{ eV}$ ）、 Ba （仕事関数： 2.52 eV ）等が好ましく挙げられる。

希土類金属としては、仕事関数が 2.9 eV 以下である、 Sc 、 Y 、 Ce 、 Tb 、 Yb 等が好ましく挙げられる。

以上の金属のうち好ましい金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が可能なものである。

[0114] アルカリ金属化合物としては、 Li_2O 、 Cs_2O 、 K_2O 等のアルカリ酸化物、 LiF 、 NaF 、 CsF 、 KF 等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、これらの中でも、 LiF 、 Li_2O 、 NaF が好ましい。

アルカリ土類金属化合物としては、 BaO 、 SrO 、 CaO 及びこれらを混合した $\text{Ba}_m\text{Sr}_{1-m}\text{O}$ （ $0 < m < 1$ ）、 $\text{Ba}_m\text{Ca}_{1-m}\text{O}$ （ $0 < m < 1$ ）等が挙げられ、これらの中でも、 BaO 、 SrO 、 CaO が好ましい。

希土類金属化合物としては、 YbF_3 、 ScF_3 、 ScO_3 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 等が挙げられ、これらの中でも、 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 が好ましい。

[0115] アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定されない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリ

ールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0116] 電子受容性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成することが好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子受容性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する発光材料や電子注入材料である有機物を同時に蒸着させ、有機物中に電子受容性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度は、モル比で、有機物：電子受容性ドーパント＝100：1～1：100が好ましく、5：1～1：5がより好ましい。

[0117] 電子受容性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、電子受容性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み0.1～15 nmで形成する。

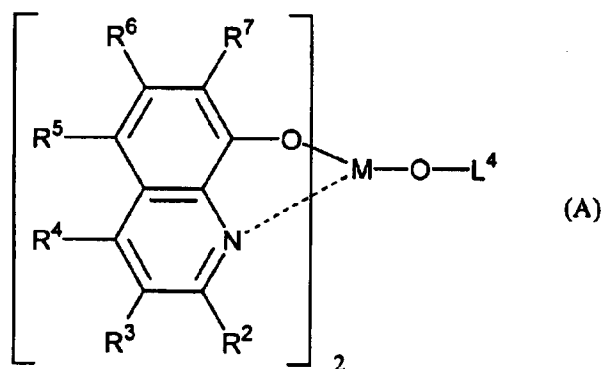
電子受容性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子受容性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み0.05～1 nmで形成する。

[0118] 本願発明の有機EL素子において、電子輸送帯域を形成する電子注入層や発光層に隣接しない電子輸送層に用いる電子輸送材料として、上記した化合物以外の成分としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく、特に含窒素環誘導体が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式(A)で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

[0119]

[化54]

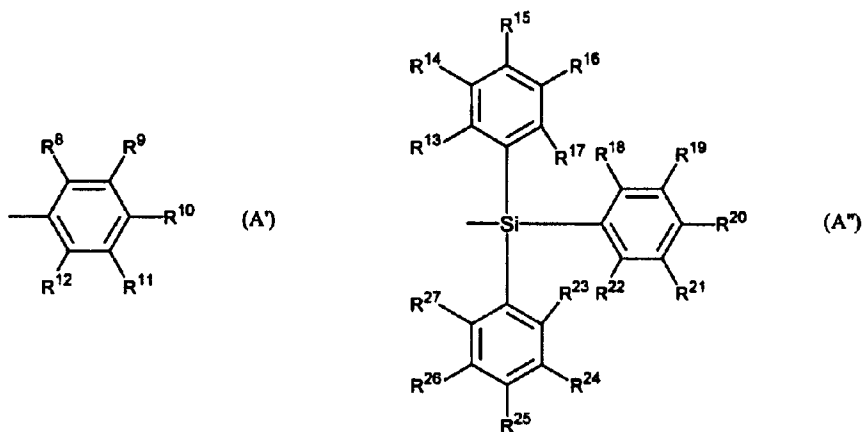


[0120] $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数1～40の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、又は複素環基を表し、これらは置換されていてもよい。

Mは、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) 又はインジウム (In) であり、インジウムであることが好ましい。

式 (A) の L^4 は、下記式 (A') 又は (A'') で表される基である。

[0121] [化55]

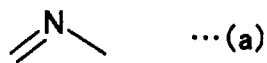


(式中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は置換若しくは無置換の炭素数1～40の炭化水素基を示し、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、 $R^{13} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は置換若しくは無置換の炭素数1～40の炭化水素基を示し、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。)

[0122] 含窒素環誘導体としては、金属錯体でない含窒素化合物も挙げられる。例

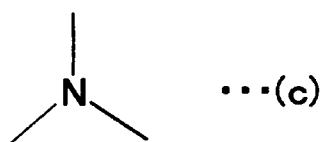
例えば、式（a）に示す骨格を含有する5員環若しくは6員環や、式（b）に示す構造のものが挙げられる。

[0123] [化56]



（式（b）中、Xは炭素原子若しくは窒素原子を表す。Z¹並びにZ²は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。）

[0124] [化57]

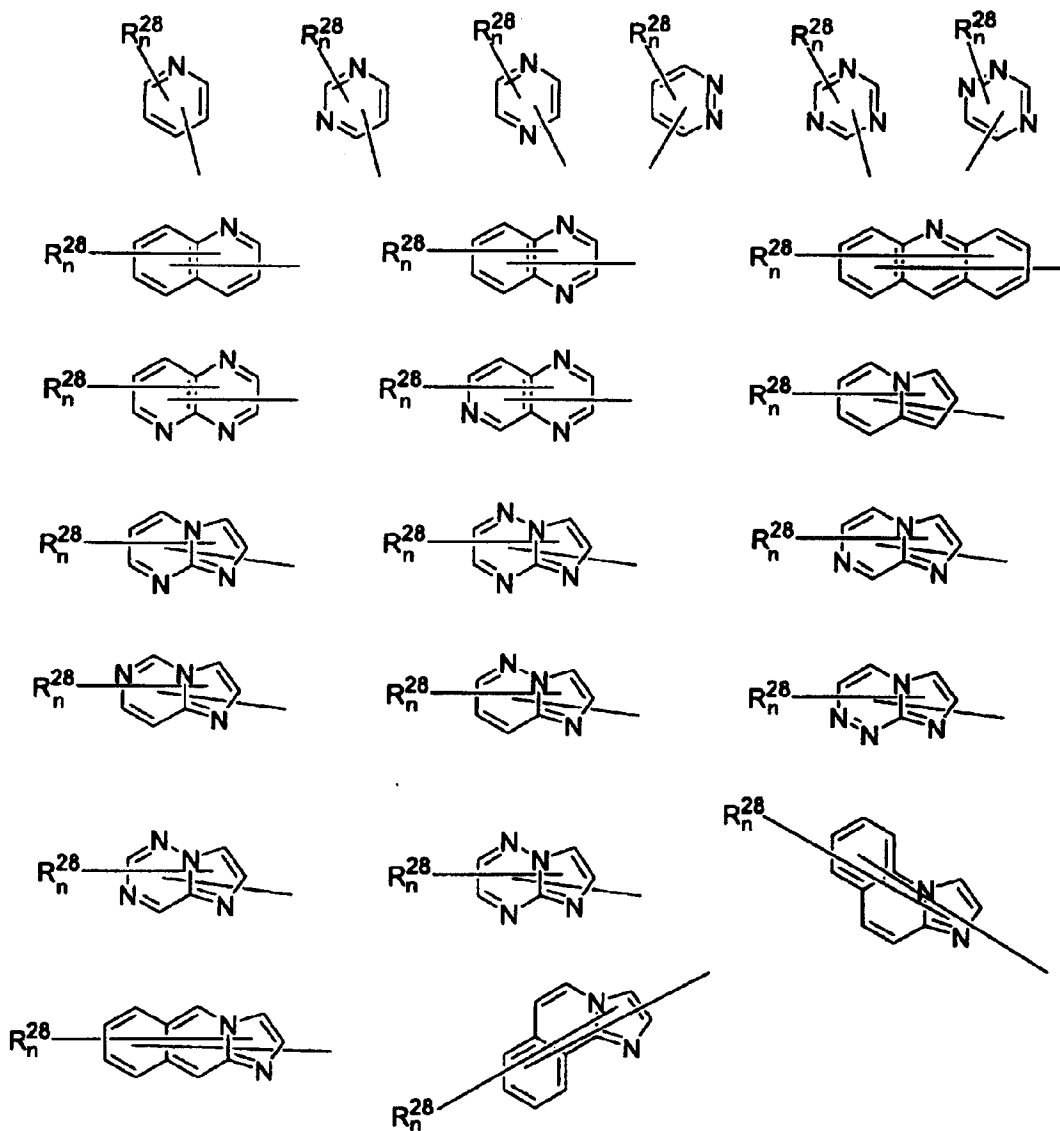


[0125] 好ましくは、5員環若しくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記（a）と（b）若しくは（a）と（c）を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物である。

[0126] 含窒素複素環誘導体の含窒素基は、例えば、以下の式で表される含窒素複素環基から選択される。

[0127]

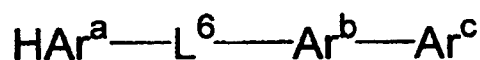
[化58]



(各式中、 R^{28} は、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、 n は0～5の整数であり、 n が2以上の整数であるとき、複数の R^{28} は互いに同一又は異なってもよい。)

[0128] さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。

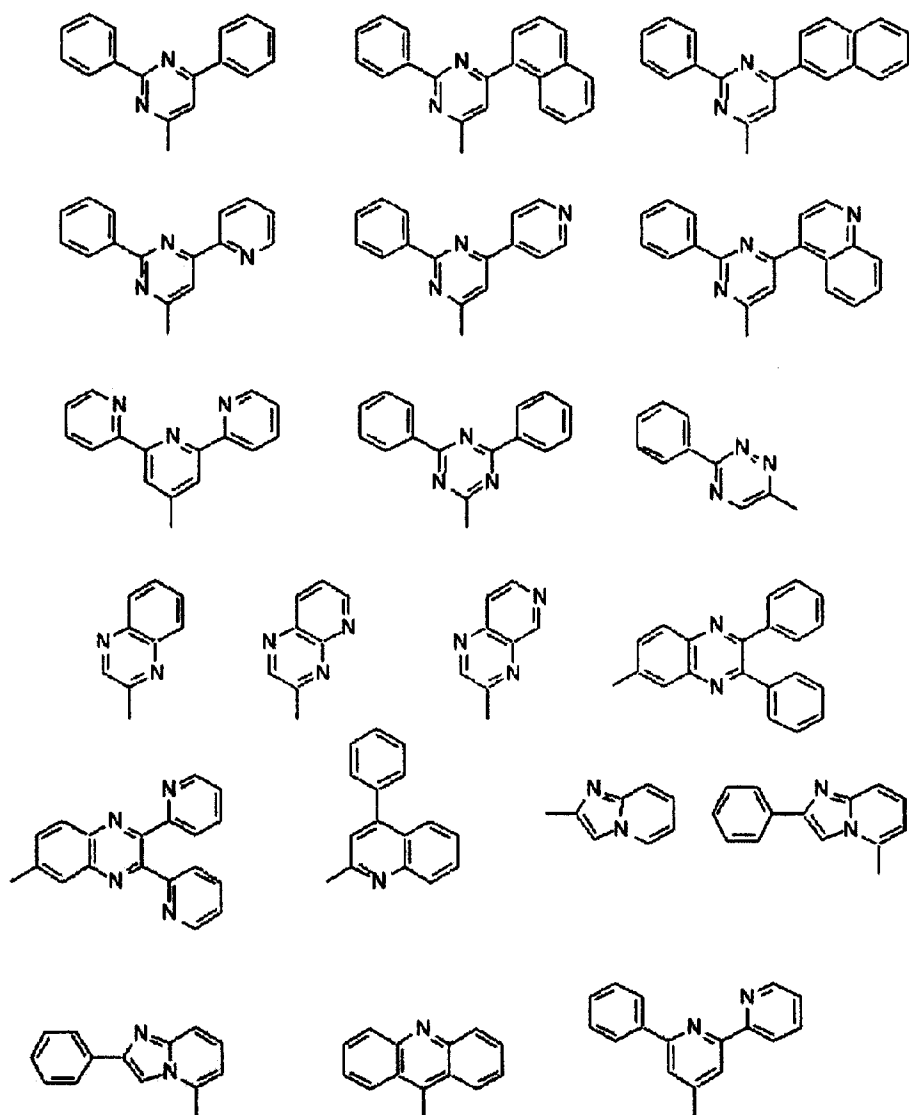
[0129] [化59]



(式中、 HAr^a は、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、 L^6 は単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリーレン基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリーレン基であり、 Ar^b は置換基を有していてもよい炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素環基であり、 Ar^c は置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基である。)

HAr^a は、例えば、下記の群から選択される。

[0130] [化60]

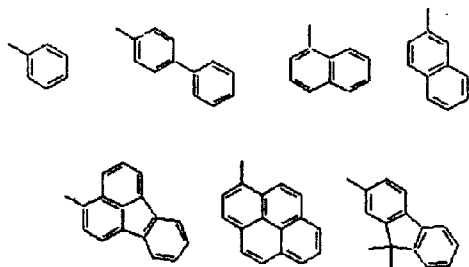


[0131] L^6 は、例えば、下記の群から選択される。

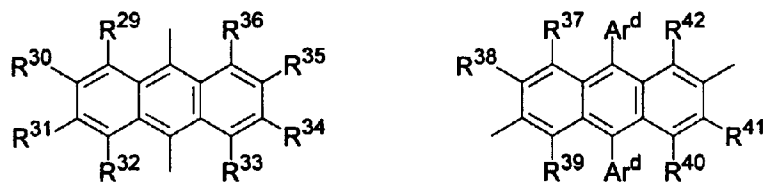
[化61]

[0132] Ar^c は、例えば、下記の群から選択される。

[化62]

[0133] Ar^b は、例えば、下記のアリールアントラニル基から選択される。

[化63]

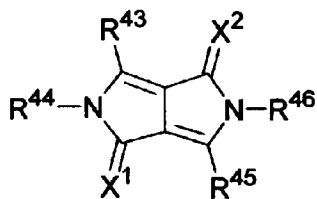


(式中、 $R^{29} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～40のアリール基又は炭素数3～40のヘテロアリール基であり、 Ar^d は、置換基を有してもよい炭素数6～40のアリール基又は炭素数3～40のヘテロアリール基である。)

また、上記式で表される Ar^b において、 $R^{29} \sim R^{36}$ は、いずれも水素原子である含窒素複素環誘導体が好ましい。

[0134] この他、下記の化合物も好適に用いられる。

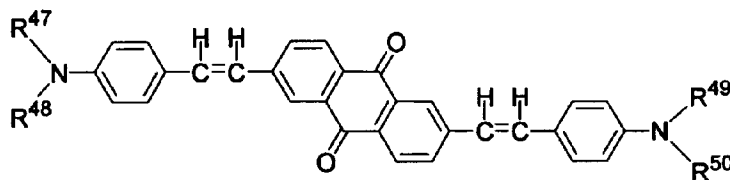
[化64]



(式中、 $R^{43} \sim R^{46}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは未置換の脂肪族基、置換若しくは未置換の脂肪族式環基、置換若しくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換若しくは未置換の複素環基を表し、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子若しくはジシアノメチレン基を表す。)

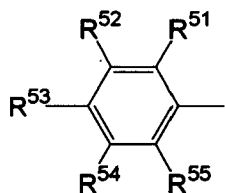
[0135] また、下記の化合物も好適に用いられる。

[化65]



[0136] 式中、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 及び R^{50} は互いに同一の又は異なる基であって、下記式で表わされるアリール基である。

[0137] [化66]



(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 及び R^{55} は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、或いはそれらの少なくとも1つが飽和又は不飽和アルコキシル基、アルキル基、アミノ基又はアルキルアミノ基である。)

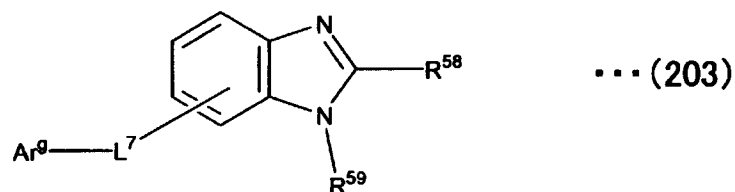
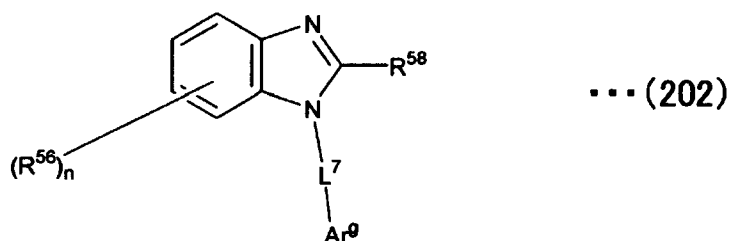
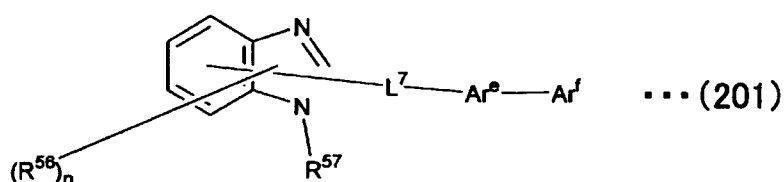
さらに、該含窒素複素環基若しくは含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

[0138] また、発光層に隣接しない電子輸送層は、含窒素複素環誘導体、特に含窒

素5員環誘導体を含むことが好ましい。該含窒素5員環としては、例えばイミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、オキサトリアゾール環、チアトリアゾール環等が挙げられ、含窒素5員環誘導体としては、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ピリジノイミダゾール環、ピリミジノイミダゾール環、ピリダジノイミダゾール環が挙げられる。

具体的には、下記式(201)～(203)で表される含窒素複素環誘導体の少なくともいずれか1つを含むことが好ましい。

[0139] [化67]



[0140] 式(201)～(203)中、 R^{56} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基で、 n は0～4の整数であり、 R^{57} は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のア

ルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、 L^7 は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、置換基を有していてもよいピリジニレン基、置換基を有していてもよいキノリニレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 A_{r^e} は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、置換基を有していてもよいピリジニレン基又は置換基を有していてもよいキノリニレン基であり、 A_{r^f} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基である。

[0141] A_{r^e} は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又は $-A_{r^e}-A_{r^f}$ で表される基 (A_{r^e} 及び A_{r^f} は、それぞれ前記と同じ) である。

[0142] 電子注入層及び発光層に隣接しない電子輸送層を構成する化合物としては、本願発明における式 (1) の化合物の他、電子欠乏性含窒素 5 員環又は電子欠乏性含窒素 6 員環骨格と、置換若しくは無置換のインドール骨格、置換若しくは無置換のカルバゾール骨格、置換若しくは無置換のアザカルバゾール骨格を組み合わせた構造を有する化合物等も挙げられる。また、好適な電子欠乏性含窒素 5 員環又は電子欠乏性含窒素 6 員環骨格としては、例えばピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、トリアゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、キノキサリン、ピロール骨格及び、それらがお互いに縮合したベンズイミダゾール、イミダゾピリジン等の分子骨格

が挙げられる。これらの組み合わせの中でも、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン骨格と、カルバゾール、インドール、アザカルバゾール、キノキサリン骨格が好ましく挙げられる。前述の骨格は置換されていてもよいし、無置換でもよい。

[0143] 電子注入層及び発光層に隣接しない電子輸送層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。これらの層の材料は、 π 電子欠乏性含窒素ヘテロ環基を有していることが好ましい。

[0144] また、電子注入層及び発光層に隣接しない電子輸送層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

[0145] このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0146] また、半導体としては、例えば Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等が挙

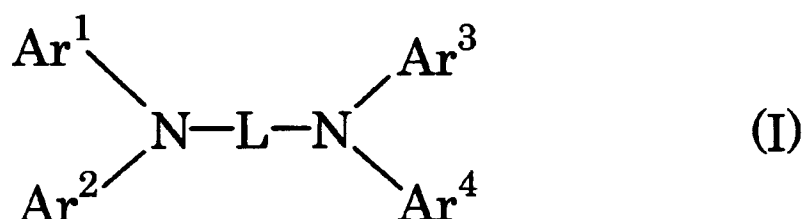
げられ、これらは一種を単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせで使用してもよい。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、例えばアルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

また、本願発明における電子注入層には、前述の還元性ドーパントを好ましく含有させることができる。

尚、電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、1～100nmである。

[0147] 本願発明の有機EL素子において、正孔輸送帯域を形成する正孔注入層又は正孔輸送層には芳香族アミン化合物、例えば、式(1)で表わされる芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

[化68]



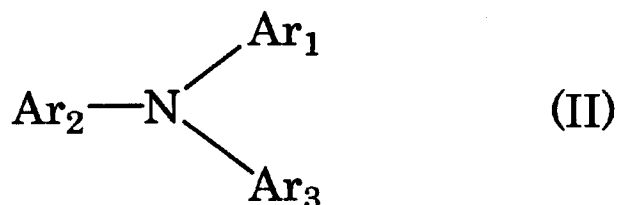
[0148] 式(1)において、Ar¹～Ar⁴は置換若しくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基又は置換若しくは無置換の環形成炭素数2～50のヘテロアリール基を表す。

Lは連結基である。具体的には置換若しくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数2～50のヘテロアリーレン基、又は、2個以上のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数2～20のアルケニレン基、アミノ基で結合して得られる2価の基

である。

[0149] また、下記式 (I I) の芳香族アミンも正孔注入層又は正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

[化69]



[0150] 式 (I I) において、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ の定義は前記式 (I) の $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ の定義と同様である。

本願発明における式 (1) の化合物は、正孔及び電子を輸送する化合物であるため、正孔注入層又は輸送層、電子注入層又は輸送層にも用いることができる。

[0151] 本願発明において、有機 EL 素子の陽極（下部電極）は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV 以上の仕事関数を有することが効果的である。本願発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金 (ITO)、酸化錫 (NESA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また陰極（上部電極）としては、電子注入層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、アルミニウム－リチウム合金、アルミニウム－スカンジウム－リチウム合金、マグネシウム－銀合金等が使用できる。

[0152] 本願発明の有機 EL 素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数 nm から 1 μm の範囲が好ましい。

[0153] 本願発明の有機 EL 素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知

の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本願発明の有機EL素子に用いる、本願発明の有機EL用組成物を含有する有機薄膜層は、それを溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャストリング法、バーコート法、ロールコート法等の公知の塗布法で形成することができる。

本願発明においては、正孔輸送帯域及び発光層を塗布法で製造し、電子輸送帯域を蒸着法で製造すると好ましい。なおここでいう発光層とは、第2の状態様においては、赤色、緑色及び青色発光層のことである。

[0154] 塗布法での成膜方法としては、公知の塗布法を有効に利用することができる、例えばスピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、スリットコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法、ノズルプリンティング法等が挙げられる。パターン形成をする場合には、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法が好ましい。これらの方法による成膜は、当業者に周知の条件により行うことができる。

成膜後は、真空下に加熱（上限250℃）乾燥して、溶媒を除去すればよく、光や250℃を超える高温加熱による重合反応は不要である。従って、光や250℃を超える高温加熱による素子の性能劣化の抑制が可能である。

[0155] 成膜用溶液は、本願発明で必須の材料に加え、他の正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、アクセプター材料、溶媒、安定剤等の添加剤を含んでもよい。

成膜用溶液は、粘度及び／又は表面張力を調節するための添加剤、例えば、増粘剤（高分子量化合物、本質溶媒等）、粘度降下剤（低分子量化合物等）、界面活性剤等を含有していてもよい。また、保存安定性を改善するために、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等、有機EL素子の性能に影響しない酸化防止剤を含有していてもよい。

上記成膜用溶液中の有機EL用素子用材料の含有量は、成膜用溶液全体に対して0.1～15質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。

[0156] 増粘剤として使用可能な高分子量化合物としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ゼオノア、ゼオネックス等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。

[0157] 成膜用溶液の溶媒としては、例えばクロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、アニソール等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、酢酸フェニル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール及びその誘導体；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が挙げられる。また、これらの溶媒は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

[0158] これらの溶媒のうち、溶解性、成膜の均一性及び粘度特性等の観点から、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、5-ブチルベンゼン、*n*-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1-メチルナフタレン、テトラリン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、アニソール、エトキシベンゼン、シクロヘキサノール、ビスシクロヘキシル、シクロヘキセニルシクロヘキサノール、*n*-ヘプチルシクロヘキサノール、*n*-ヘキシルシクロヘキサノール、デカリン、安息香酸メチル、シクロヘキサノール、2-プロピルシクロヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-オクタノール、2-ノナノール、2-デカノール、ジシクロヘキシルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンがより好ましい。

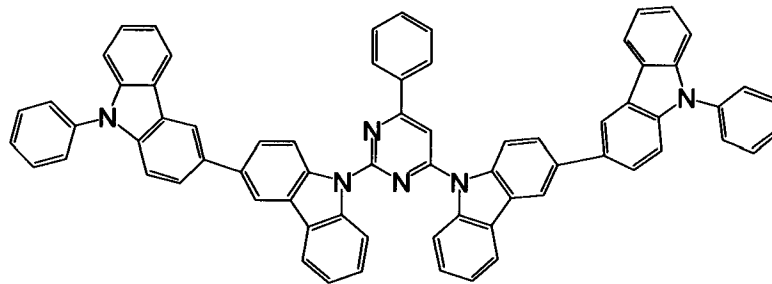
実施例

[0159] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。

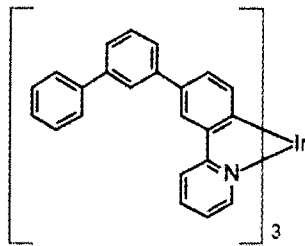
実施例で使用した材料は以下の通りである。

[0160]

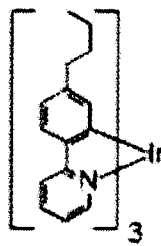
[化70]



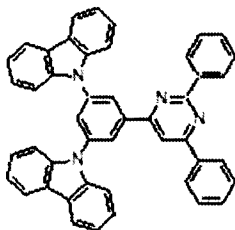
化合物 1



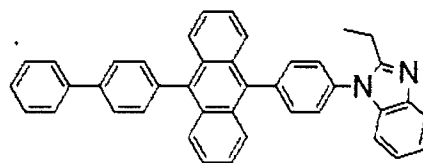
化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物 5

[0161] 実施例 1

(下地層の形成)

正孔輸送帯域としてHERAEUS社製CLEVIOUS AI4083 (商品名) を30nmの厚さでITO基板上にスピコート法により成膜した。成膜後、アセトンにより不要部分を除去し、次いで大気中200℃のホットプレートで10分間焼成し、下地基板を作製した。

(発光層の形成)

ホスト材料として化合物1 (三重項エネルギーは2.8eV)、ドーパント材料として化合物2を用い、ホスト材料：ドーパント材料が質量比で9：1となるような混合比で、1.6質量%のトルエン溶液を作製した。このトルエン溶液を用い、前記下地基板上にスピコート法により、50nmの膜

厚になるように塗布積層した。塗布成膜後、不要部分をトルエンにて除去し、 150°C のホットプレート上で加熱乾燥し、発光層を成膜した塗布積層基板を作製した。なお、発光層の成膜にかかる全ての操作は窒素雰囲気グローブボックス中で実施した。

(蒸着、封止)

塗布積層基板を蒸着チャンバー中に搬送し、発光層上に第一の電子輸送層として化合物4（三重項エネルギーは 2.9 eV ）を 5 nm 蒸着し、その後、さらに第二の電子輸送層として化合物5を 45 nm 蒸着した。さらに、フッ化リチウムを 1 nm 、アルミニウムを 80 nm 蒸着積層した。全ての蒸着工程を完了させた後、窒素雰囲気グローブボックス中でザグリガラスによる封止を行い、有機EL素子を製造した。

得られた有機EL素子を、直流電流駆動により発光させ、電流密度 1 mA/cm^2 における発光効率（ cd/A ）、発光色CIE（ x, y ）及び輝度が70%まで減少する寿命（LT70、初期輝度 5000 cd/m^2 ）を測定した。測定結果を表1に示す。

[0162] 比較例1

ドーパント材料として化合物3を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子を、実施例1と同様に評価した結果を表1に示す。

比較例2

第一の電子輸送層として化合物4の代わりに化合物5（三重項エネルギーは 1.8 eV ）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子を、実施例1と同様に評価した結果を表1に示す。

[0163]

[表1]

実験 No.	発光効率 (cd/A) @1 mA/cm ²	CIE(x, y)	LT70(時間) @初期 5000 nit
実施例1	62	0.31, 0.64	60
比較例1	35	0.31, 0.63	25
比較例2	40	0.32, 0.64	10

[0164] 表1に記載した通り、発光層が式(1)で表される金属錯体をドーパント材料として含み、発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きい実施例1の有機EL素子は、比較例1、2に対し、発光効率及び寿命が優れていた。

符号の説明

- [0165] 1. 有機EL素子
2. 基板
 3. 陽極
 4. 正孔輸送帯域
 5. 発光層
 6. 電子輸送帯域
 7. 陰極
10. 有機EL素子
20. 基板
 21. 陽極
 22. 正孔注入層
 23. 正孔輸送層
 24. 電子輸送層
 25. 電子注入層
 26. 陰極

27. 赤色発光層

28. 緑色発光層

29. 青色発光層

30. 正孔輸送帯域

31. 電子輸送帯域

請求の範囲

[請求項1]

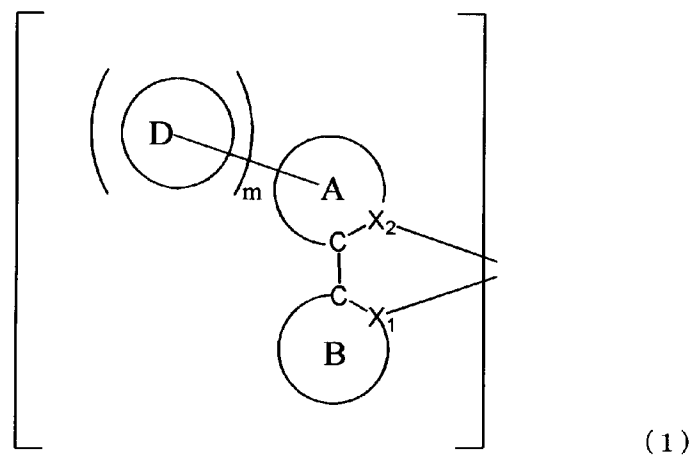
陽極の上に、導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域、発光層、電子輸送帯域を順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記正孔輸送帯域と前記発光層は隣接し、前記発光層と前記電子輸送帯域は隣接し、

前記電子輸送帯域が複数の電子輸送層を含み、該電子輸送層のうち、前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きく、

前記発光層が金属錯体を含み、該金属錯体の配位子が下記式(1)で表される構造を少なくとも1つ以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]



[式(1)中、(X₁、X₂)は、(炭素原子、窒素原子)又は(窒素原子、炭素原子)である。

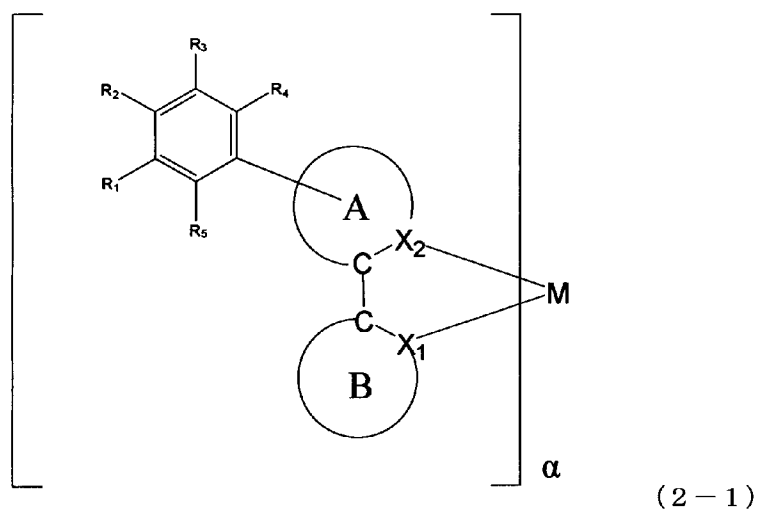
A、B、及びDは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、それらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

mは1～10の整数であり、2以上の場合、Dは同一でも異なって

いても良い。]

[請求項2] 前記金属錯体が、下記(2-1)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]



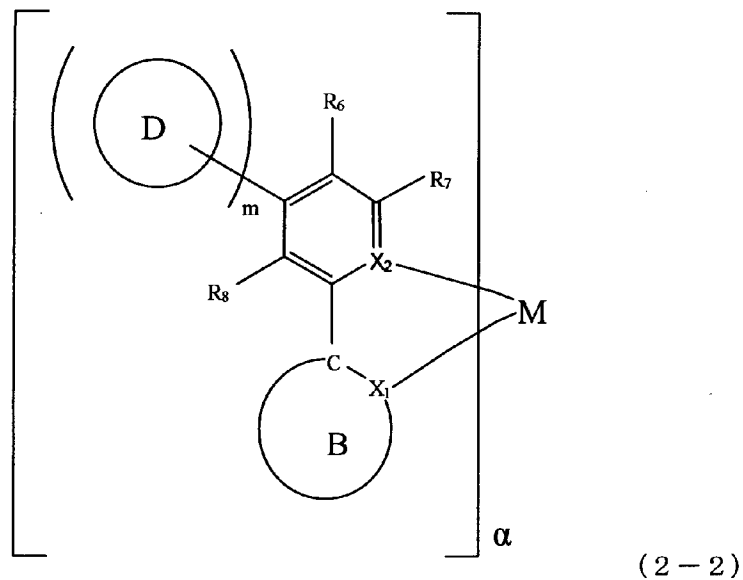
[式(2-1)中、A、B、(X₁、X₂)は、式(1)と同じである。

R₁～R₅は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。R₁～R₅の隣同士、R₄及び／又はR₅とAは結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、αは、2又は3である。]

[請求項3] 前記金属錯体が、下記(2-2)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]



[式(2-2)中、D、B、(X₁、X₂)は、式(1)と同じである。

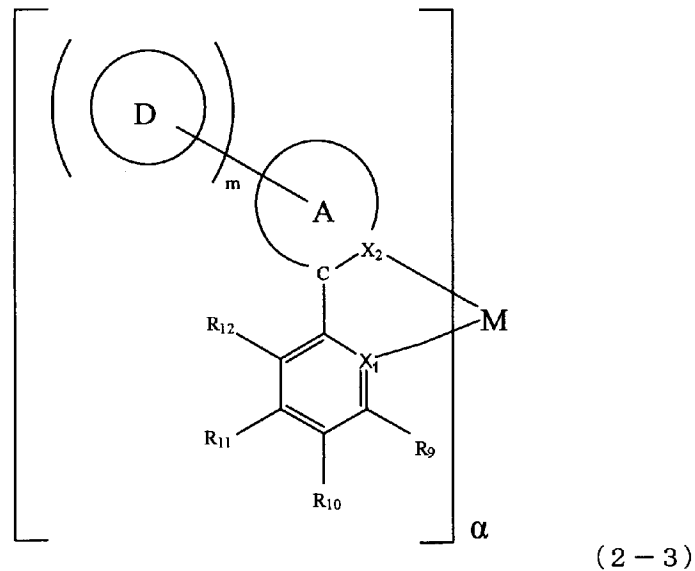
R₆～R₈は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。R₆とR₇同士、R₆及び／又はR₈とDは結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、αは、2又は3である。]

[請求項4]

前記金属錯体が、下記(2-3)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]



[式(2-3)中、D、A、(X_1 、 X_2)は、式(1)と同じである。

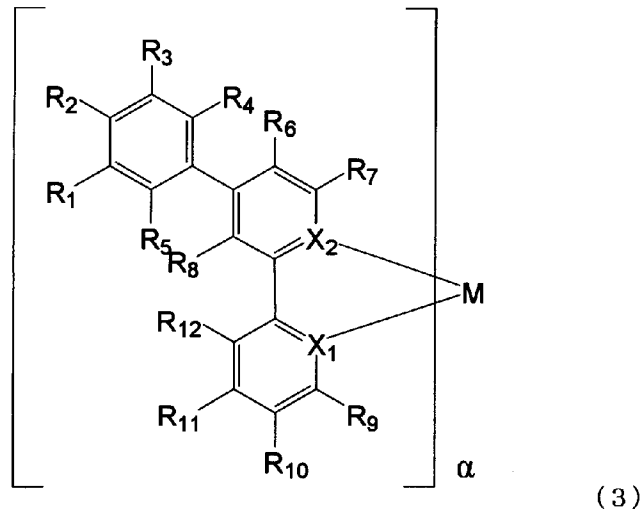
$R_9 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 $R_9 \sim R_{12}$ の隣同士は結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項5]

前記金属錯体が、下記(3)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化5]



[式(3)中、(X_1 、 X_2)は、式(2-1)、(2-2)、(2-3)と同じである。

$R_1 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、式(2-1)、(2-2)、(2-3)の $R_1 \sim R_{12}$ と同じである。 R_4 と R_6 、 R_5 と R_8 、 R_8 と R_{12} 、及び $R_1 \sim R_{12}$ の隣同士で結合して環を形成してもよい。

M は、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項6]

前記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、 $R_1 \sim R_{12}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基である請求項2～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

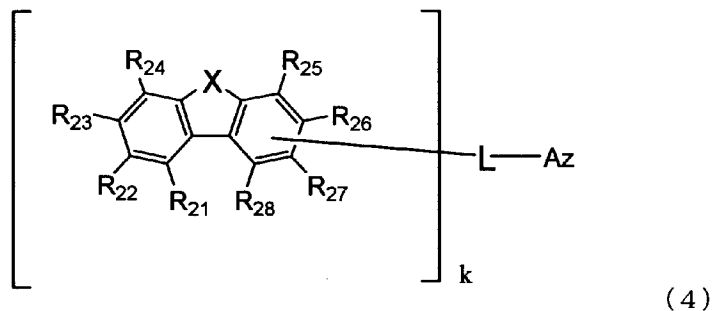
[請求項7]

前記式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、 X_1 は窒素原子、 X_2 は炭素原子である請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8]

前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物が下記式(4)で表される請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化6]



[式(4)中、Xは、置換もしくは無置換の炭素、置換もしくは無置換の窒素、酸素、硫黄、置換もしくは無置換のケイ素、又は置換もしくは無置換のリン原子である。R₂₁～R₂₈は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基である。R₂₁とR₂₈、及びR₂₁～R₂₄、R₂₅～R₂₈の隣同士で結合して環を形成してもよい。

Lは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環のk+1価の残基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環のk+1価の残基である。

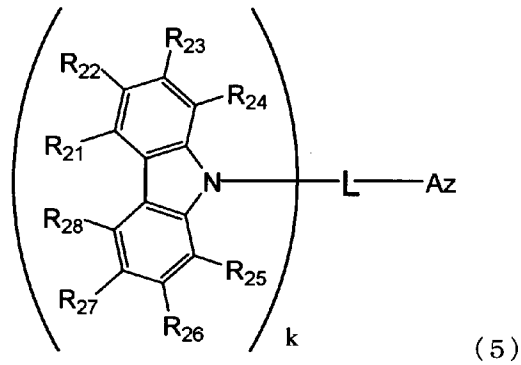
Azは置換もしくは無置換の窒素原子を含む6員環の芳香族複素環基である。

kは、1～5の整数である。kが複数の場合、Xは同一でも異なっても良い。]

[請求項9]

前記(4)で表される化合物が、下記(5)で表される請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

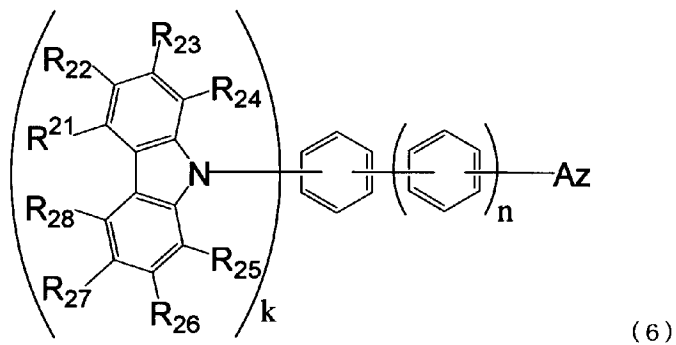
[化7]



[式(5)中、 $R_{21} \sim R_{28}$ 、 L 、 Az 、 k は、前記式(4)と同じである。]

[請求項10] 前記(4)で表される化合物が、下記(6)で表される請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

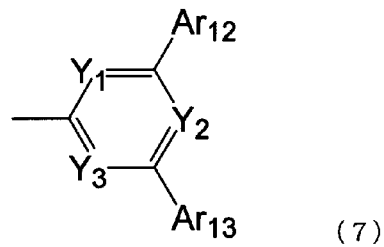
[化8]



[式(6)中、 $R_{21} \sim R_{28}$ 、 Az 、 k は、前記式(4)と同じである。
 n は0～10の整数である。]

[請求項11] 式(4)、(5)及び(6)において、 Az が、下記式(7)で表される基である、請求項8～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化9]



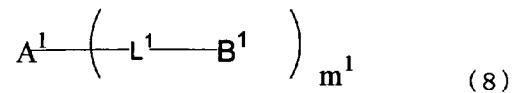
(式(7)中、 $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又はCHであり、 $Y_1 \sim Y_3$ のうち少なくとも2つは窒素原子である。

Ar_{12} 及び Ar_{13} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～18の芳香族炭化水素環基である。)

[請求項12]

前記発光層に、式(8)で表される化合物を含む請求項1～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化10]



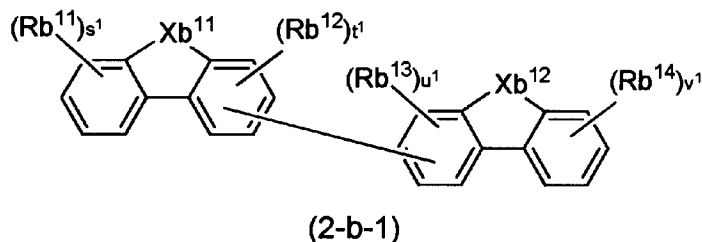
[式(8)中、 A^1 は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

L^1 は、単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

B^1 は、下記式(2-b-1)、(2-a-1)～(2-a-6)のいずれかで表される構造の残基であり、

m^1 は、1以上の整数であり、複数の L^1 は互いに同一であっても異なってもよく、複数の B^1 は互いに同一であっても異なってもよい。]

[化11]



[式(2-b-1)中、 Xb^{11} 及び Xb^{12} は、それぞれ独立に、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SiR_2-$ で表される基であり、

R は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

Rb^{11} 、 Rb^{12} 、 Rb^{13} 及び Rb^{14} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～24のアラルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～24の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数2～24の芳香族複素環基であり、

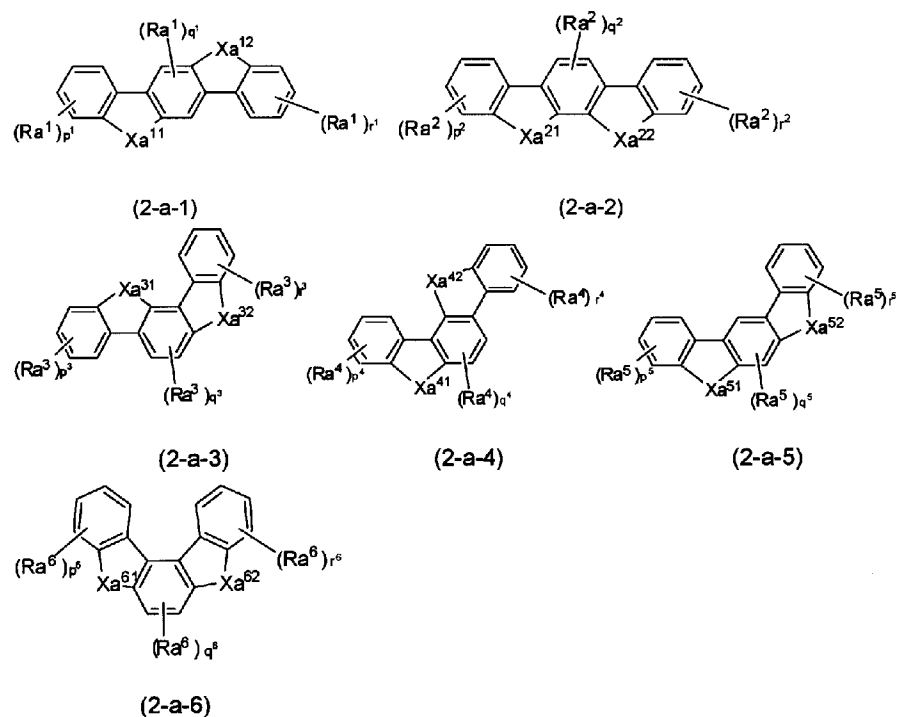
s^1 は0～4の整数であり、 s^1 が2以上の場合、複数の Rb^{11} は互いに同一であっても異なってもよく、

t^1 は0～3の整数であり、 t^1 が2以上の場合、複数の Rb^{12} は互いに同一であっても異なってもよく、

u^1 は0～3の整数であり、 u^1 が2以上の場合、複数の Rb^{13} は互いに同一であっても異なってもよく、

v^1 は0～4の整数であり、 v^1 が2以上の場合、複数の Rb^{14} は互いに同一であっても異なってもよい。]

[化12]



[式(2-a-1)中の Xa^{11} 及び Xa^{12} 、式(2-a-2)中の Xa^{21} 及び Xa^{22} 、式(2-a-3)中の Xa^{31} 及び Xa^{32} 、式(2-a-4)中の Xa^{41} 及び Xa^{42} 、式(2-a-5)中の Xa^{51} 及び Xa^{52} 、並びに式(2-a-6)中の Xa^{61} 及び Xa^{62} は、それぞれ独立に、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-CR_2-$ 基であり、

R は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基であり、

式(2-a-1)中の Ra^1 、式(2-a-2)中の Ra^2 、式(2-a-3)中の Ra^3 、式(2-a-4)中の Ra^4 、式(2-a-5)中の Ra^5 、及び式(2-a-6)中の Ra^6 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～24のアラルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、置換もしくは

は無置換の環形成炭素数 6 ～ 24 の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ～ 24 の芳香族複素環基であり、

$R a^1$ が複数存在する場合に複数の $R a^1$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^2$ が複数存在する場合に複数の $R a^2$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^3$ が複数存在する場合に複数の $R a^3$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^4$ が複数存在する場合に複数の $R a^4$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^5$ が複数存在する場合に複数の $R a^5$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $R a^6$ が複数存在する場合に複数の $R a^6$ は互いに同一であっても異なってもよく

式 (2-a-1) 中の p^1 、式 (2-a-2) 中の p^2 、式 (2-a-3) 中の p^3 、式 (2-a-4) 中の p^4 、式 (2-a-5) 中の p^5 、及び式 (2-a-6) 中の p^6 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数であり、

式 (2-a-1) 中の q^1 、式 (2-a-2) 中の q^2 、式 (2-a-3) 中の q^3 、式 (2-a-4) 中の q^4 、式 (2-a-5) 中の q^5 、及び式 (2-a-6) 中の q^6 は、それぞれ独立に、0 ～ 2 の整数であり、

式 (2-a-1) 中の r^1 、式 (2-a-2) 中の r^2 、式 (2-a-3) 中の r^3 、式 (2-a-4) 中の r^4 、式 (2-a-5) 中の r^5 、及び式 (2-a-6) 中の r^6 は 0 ～ 4 の整数である。]

[請求項13]

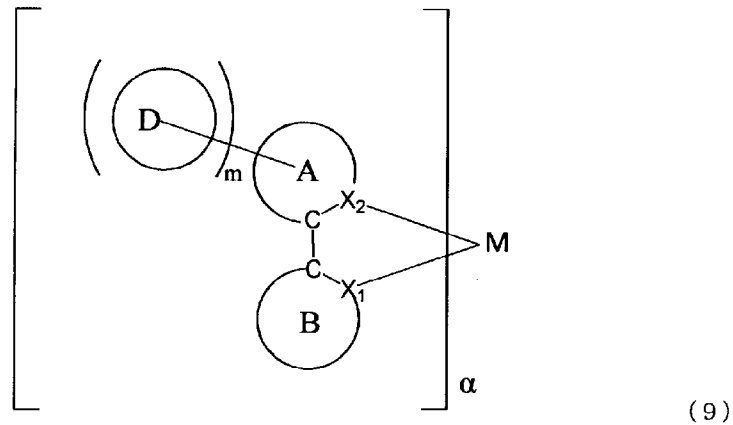
赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子が並置して設けられ、
前記赤色発光素子、緑色発光素子、青色発光素子は、それぞれ独立して電流が印加される陽極を有し、それぞれの陽極上に導電性ポリマー又はオリゴマーを含む正孔輸送帯域を有し、さらにそれぞれの正孔輸送帯域の上に赤色発光層、緑色発光層、青色発光層が並置して有し、それぞれの発光層の上に、電子輸送帯域を有しており、

該電子輸送帯域は、前記赤色発光層、緑色発光層、青色発光層に隣

接し、共通して設けられており、

前記緑色発光層は、式（９）で表される金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化13]



[式（９）中、（ X_1 、 X_2 ）は、（炭素原子、窒素原子）又は（窒素原子、炭素原子）である。

A、B、及びDは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の芳香族複素環基の単環または縮環構造であり、それらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

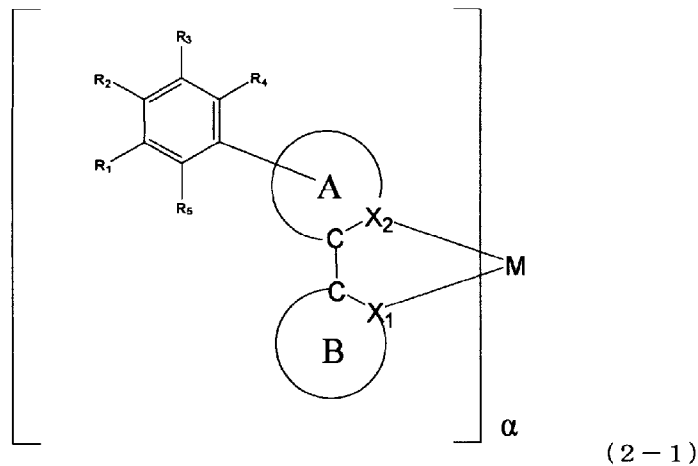
mは1～10の整数であり、2以上の場合、Dは同一でも異なってもよい。

Mは、Ir又はPtの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項14]

前記金属錯体が、下記（2-1）で表される請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化14]



[式(2-1)中、A、B、(X_1 、 X_2)は、式(9)と同じである。

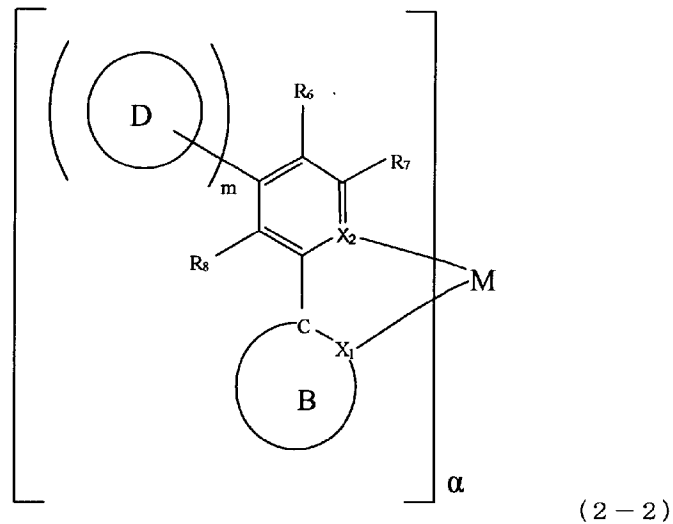
$R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 $R_1 \sim R_5$ の隣同士、 R_4 及び／又は R_5 とAは結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項15]

前記金属錯体が、下記(2-2)で表される請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化15]



[式(2-2)中、D、B、(X_1 、 X_2)は、式(9)と同じである。

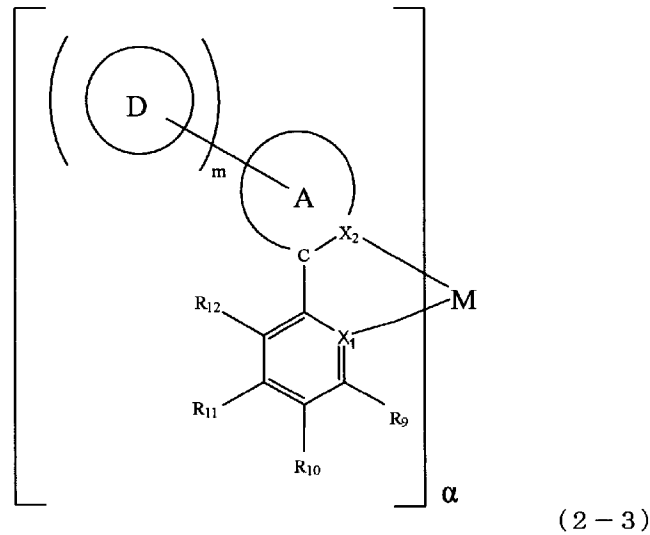
$R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 R_6 と R_7 同士、 R_6 及び／又は R_8 とDは結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項16]

前記金属錯体が、下記(2-3)で表される請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化16]



[式(2-3)中、D、A、(X_1 、 X_2)は、式(9)と同じである。

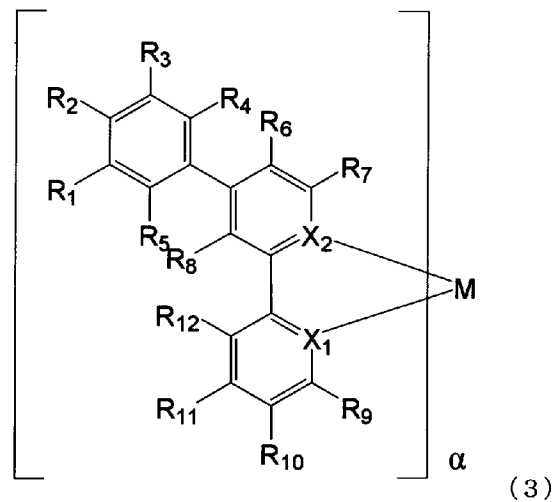
$R_9 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基である。 $R_9 \sim R_{12}$ の隣同士は結合して環を形成してもよい。

Mは、I r又はP tの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項17]

前記金属錯体が、下記(3)で表される請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化17]



[式(3)中、 (X_1, X_2) 、 M は、式(2-1)、(2-2)、(2-3)と同じである。

$R_1 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、式(2-1)、(2-2)、(2-3)の $R_1 \sim R_{12}$ と同じである。 R_4 と R_6 、 R_5 と R_8 、 R_8 と R_{12} 、及び $R_1 \sim R_{12}$ の隣同士で結合して環を形成してもよい。

M は、Ir又はPtの金属であり、 α は、2又は3である。]

[請求項18] 前記式(9)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、 X_1 は窒素原子、 X_2 は炭素原子である請求項13～17のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項19] 前記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、 $R_1 \sim R_{12}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素環基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数2～30の芳香族複素環基である請求項14～17のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項20] 前記式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3)において、 X_1 は窒素原子、 X_2 は炭素原子である請求項1～17のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

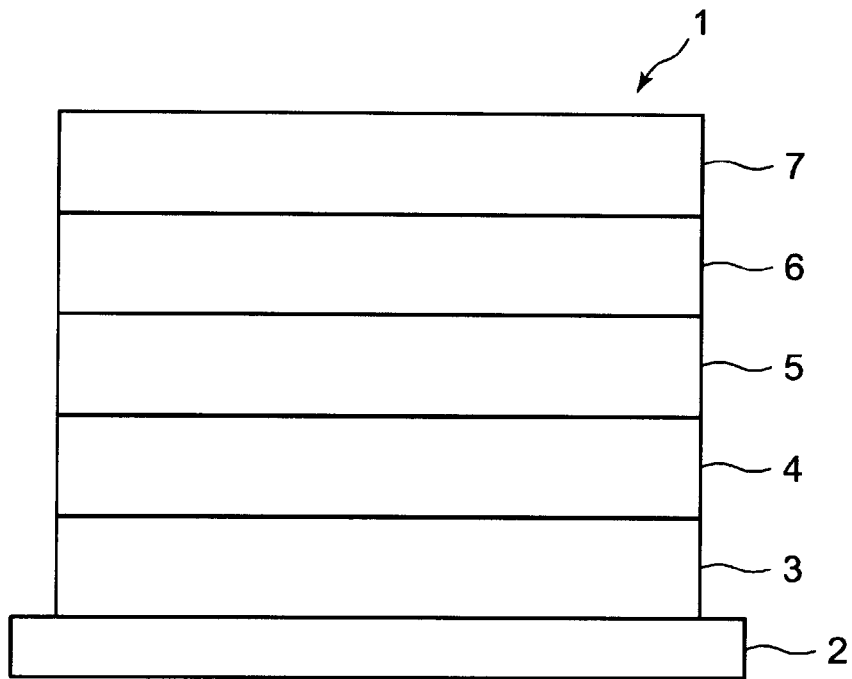
[請求項21] 前記正孔輸送帯域と前記発光層は隣接する請求項13～18のいずれ

れかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

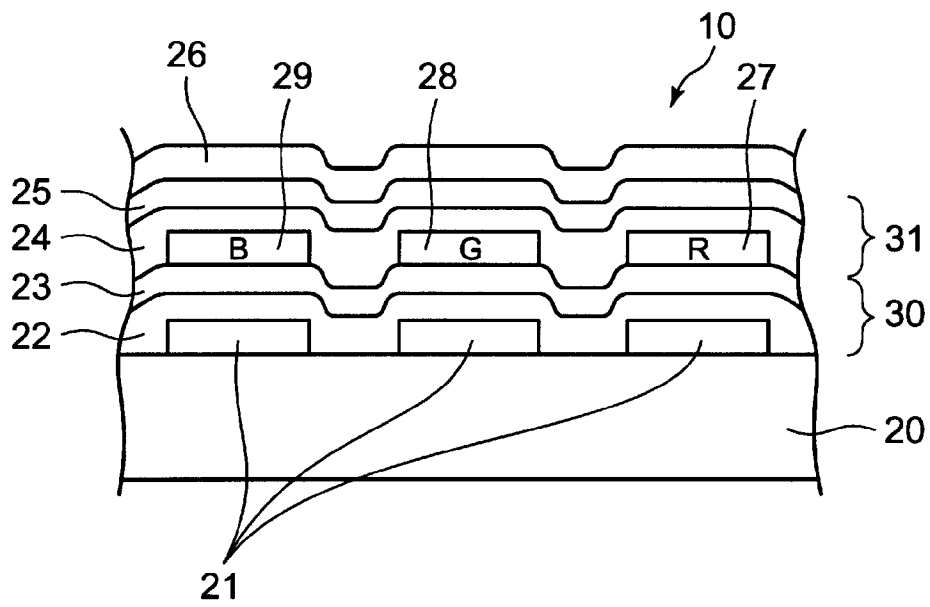
[請求項22] 前記電子輸送帯域が複数の電子輸送層を含み、該電子輸送層のうち、前記発光層に隣接する電子輸送層を形成する化合物の三重項エネルギーが、前記緑色発光層に含まれるホスト材料の三重項エネルギーより0.1 eV以上大きいことを特徴とする請求項13～21のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項23] 正孔輸送帯域及び発光層を塗布法で製造し、電子輸送帯域を蒸着法で製造する、請求項1～22のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(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, C09K11/06, H05B33/10, H05B33/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-212676 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), paragraphs [0016], [0111] to [0129], [0132] to [0133] (Family: none)	1-23
Y	JP 2011-26237 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraphs [0062] to [0063], [0082], [0085] to [0086], [0186], [0209] to [0225] (Family: none)	1-12, 19, 23

☒ 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
18 June, 2014 (18.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-511458 A (Global OLED Technology L.L.C.), 07 April 2011 (07.04.2011), claim 1; paragraphs [0161], [0165], [0232] to [0236]; fig. 1 & US 2009/0191427 A1 & EP 2243177 A & WO 2009/097108 A1 & KR 10-2010-0138899 A & CN 101978528 A & TW 200940512 A	1-12, 22-23
Y	WO 2005/076669 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 August 2005 (18.08.2005), claims 1, 14; paragraphs [0023], [0042] to [0043], [0055] to [0059], [0062], [0069] to [0071] & JP 5179720 B2 & US 2007/0257600 A1 & EP 1718121 A1 & KR 10-2006-0114001 A & CN 1918947 A	8-11
Y	WO 2013/024872 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims 1, 10 to 11; paragraphs [0050] to [0080], [0180] to [0211] & TW 201313700 A & KR 10-2014-0050045 A & CN 103732591 A	12
Y	JP 2013-26529 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims 1 to 13; paragraphs [0083] to [0085], [0230] to [0244] (Family: none)	12
Y	JP 2012-104525 A (Sony Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0162] to [0171]; fig. 7 & US 2012/0112173 A1 & CN 102456711 A & KR 10-2012-0048472 A & TW 201236062 A & RU 2011143758 A	13-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(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（I P C））

Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, H05B33/10, H05B33/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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/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
Y	JP 2010-212676 A（三菱化学株式会社） 2010.09.24, 段落【0016】，【0111】－【0129】，【0132】－【0133】 （ファミリーなし）	1-23
Y	JP 2011-26237 A（三菱化学株式会社） 2011.02.10, 段落【0062】－【0063】，【0082】，【0085】－【0086】， 【0186】，【0209】－【0225】 （ファミリーなし）	1-12, 19, 23

☒ 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

1 8 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
Y	JP 2011-511458 A (グローバル・オーエルイーディー・テクノロジー・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー) 2011.04.07, 【請求項 1】, 段落【0161】, 【0165】, 【0232】 - 【0236】, 【図 1】 & US 2009/0191427 A1 & EP 2243177 A & WO 2009/097108 A1 & KR 10-2010-0138899 A & CN 101978528 A & TW 200940512 A	1-12, 22-23
Y	WO 2005/076669 A1 (出光興産株式会社) 2005.08.18, 請求の範囲[1], [14], 段落[0023], [0042]-[0043], [0055]-[0059], [0062], [0069]-[0071] & JP 5179720 B2 & US 2007/0257600 A1 & EP 1718121 A1 & KR 10-2006-0114001 A & CN 1918947 A	8-11
Y	WO 2013/024872 A1 (出光興産株式会社) 2013.02.21, [請求項 1], [請求項 10]-[請求項 11], 段落[0050]- [0080], [0180]-[0211] & TW 201313700 A & KR 10-2014-0050045 A & CN 103732591 A	12
Y	JP 2013-26529 A (出光興産株式会社) 2013.02.04, 【請求項 1】 - 【請求項 13】, 段落【0083】 - 【0085】, 【0230】 - 【0244】 (ファミリーなし)	12
Y	JP 2012-104525 A (ソニー株式会社) 2012.05.31, 段落【0162】 - 【0171】, 【図 7】 & US 2012/0112173 A1 & CN 102456711 A & KR 10-2012-0048472 A & TW 201236062 A & RU 2011143758 A	13-23