

(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  
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号  
**WO 2020/189236 A1**

(51) 国際特許分類:  
C07D 519/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008650

(22) 国際出願日: 2020年3月2日(02.03.2020)

(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 2019-050036 2019年3月18日(18.03.2019) JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小田 一磨 (ODA, Kazuma); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 菅原 隆太郎 (SUGAWARA, Ryutaro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 巽 大樹 (TATSUMI, Hiroki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

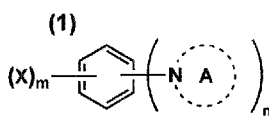
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ORGANIC FILM AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: An organic film according to the present invention contains a charge-transport material having a structure represented by general formula (1). [In general formula (1), n represents an integer of 4-6 and m represents an integer of 0-2, provided that n+m=6 is satisfied. X represents a hydrogen atom or a substituent, and a plurality of X's may be the same as or different from each other. An aromatic ring A is a specific nitrogen-containing aromatic compound, a plurality of aromatic rings A may be the same as or different from each other, but when n is 6, there are at least two types of aromatic rings A.]

(57) 要約: 本発明の有機膜は、一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料を含有する。[一般式(1)中、nは4~6の整数を表し、mは0~2の整数を表す。ただし、n+m=6を満たす。Xは水素原子又は置換基を表し、複数のXは同じであっても異なってもよい。芳香環Aは、特定の含窒素芳香族化合物であり、複数の芳香環Aは同じであっても異なってもよいが、nが6の場合は少なくとも二種類の芳香環Aを有する。]



WO 2020/189236 A1

## 明 細 書

発明の名称：有機膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、嵩高い芳香族置換基での $\pi$ スタック抑制と軸異性体混合により凝集性を低下させ、かつ高い電子移動度を有する有機膜、特に有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層として用いる有機膜等に関する。

### 背景技術

[0002] 有機半導体はフレキシブル電子デバイスを実現する材料として期待され、電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス (Electro Luminescence: 以下「EL」と略記する) 素子などへ実用化がなされている。

[0003] 有機材料を電子デバイスとして用いる場合、キャリア移動度の大きさは重要な特性である。キャリア移動度はバンドモデル又はホッピングモデルの二種類の手法で理論上算出されるが、有機半導体の場合は、ホッピングモデルを考慮することが多い。ホッピングモデルでのキャリア移動度 $k_{et}$ はMarcus方程式 (下記式 (1)) で与えられる。

[0004] [数1]

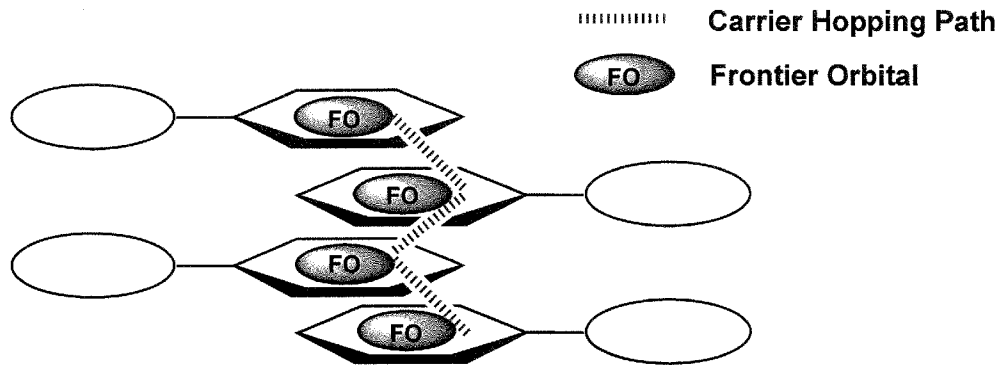
式 (1)

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right)$$

[0005] 前記式 (1) 中、 $\lambda$  はキャリアの受け渡しに伴う分子構造変化のエネルギー (再配向エネルギー)、 $t$  は分子間でのフロンティア軌道の重なり具合 (移動積分)、 $k_B$  はボルツマン定数を表す。式 (1) より、有機半導体のキャリア移動度 $k_{et}$  を大きくするには、再配向エネルギー ( $\lambda$ ) が小さくなるように剛直な構造を有し、移動積分 ( $t$ ) が大きくなる (すなわち、フロンティア軌道間の距離が小さくなる (下記参照。)) ように分子間相互作用を高める分子

設計が必要であることが分かる。

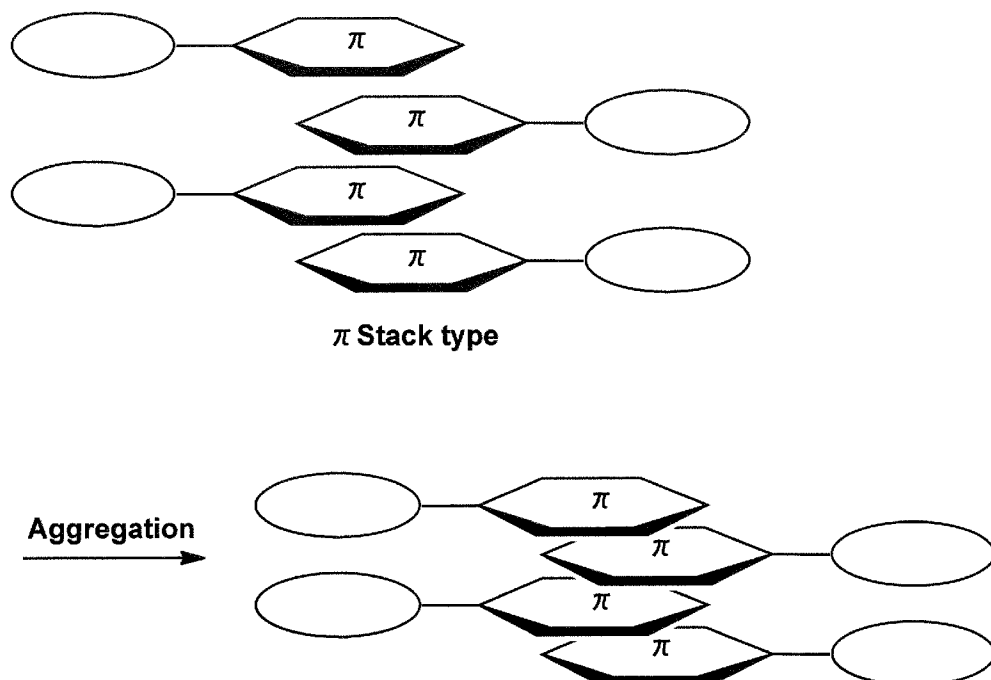
[0006] [化1]



[0007] 以上の要件を満たす化合物として、アントラセン、ピレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、フェナントレン、ベンズイミダゾールなどに代表される縮合多環芳香族分子が挙げられる。縮合多環芳香族分子は縮環構造を持つことで剛直性が高く、分子間では広い $\pi$ 共役平面間での強い $\pi-\pi$ 相互作用が可能であるため、有機半導体材料として広く研究されている(例えば、特許文献1参照)。

[0008] しかしながら、 $\pi$ スタックにより分子間相互作用を高めると、分子の凝集性が高まり、特に有機デバイス材料として用いる場合に大きな問題となる。

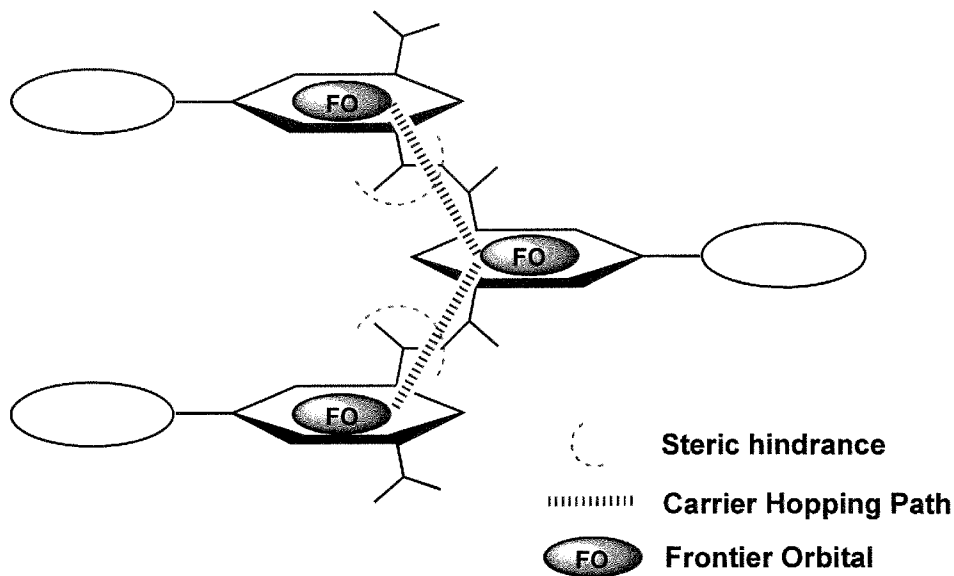
[0009] [化2]



[0010] 例えば、有機EL素子駆動条件下では、電場印加及び熱運動によって分子凝集しやすくなり、キャリアトラップ領域の発生や、キャリアバランス変動をもたらす。キャリアバランスの変動は、駆動電圧の上昇や発光効率の低下すなわち素子劣化を起こしやすくなり、素子駆動寿命を低下させる要因となる。

[0011] 縮合多環芳香族分子の周辺部に、ターシャリーブチル基などの嵩高い脂肪族置換基を導入することで $\pi$ スタックを阻害することもできるが、フロンティア軌道間の距離が大きくなり、移動度（移動積分（ $t$ ））が低下する。

[0012] [化3]



[0013] そこで、脂肪族置換基ではなく、芳香族置換基を導入することで、移動度を維持したまま $\pi$ スタックを抑制できると考えられる。

特許文献2、特許文献3及び非特許文献1にはベンゼン環周りの隣接する位置に芳香族置換基を導入した化合物を正孔輸送材料又はホスト材料として用いる技術が開示されている。しかし、 $\pi$ スタック抑制による凝集性低減や膜状態の安定性、電子移動能については言及されていない。

[0014] また、前記特許文献2及び3に示される例示化合物は、いずれも分子構造の対称性が高いことが見て取れる。対称性の高い構造は、熱力学的な安定構造をとりやすく、凝集しやすくなると考えられる。凝集性の高い分子を電子

デバイス材料として用いた場合は、前述のように駆動電圧の上昇や発光効率の低下、すなわち素子劣化を起こしやすくなる。より凝集性を抑制し膜安定性を向上させるには分子構造の対称性を低下させる必要がある。

[0015] 非特許文献2には、ベンゼン環にカルバゾールを5つ導入し、特許文献2及び3と比較して対称性の低い構造を持った化合物の発光性に関する技術が開示されているが、化合物のスタッキング構造や凝集性及び電子輸送性への言及はされていない。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0016] 特許文献1：特許第5493333号公報

特許文献2：特開2006-100394号公報

特許文献3：特表2007-513217号公報

#### 非特許文献

[0017] 非特許文献1：J. Mater. Chem., 2012, 22, 23485

非特許文献2：Chem. Lett., 2016, 45, 770-772

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、電子移動度が高く、かつ電圧を印加した際に、電圧上昇率が小さく膜安定性に優れた有機膜、及び、当該有機膜を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0019] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、母骨格と直交しそれぞれ隣接した位置に嵩高い芳香族置換基を導入することで、立体障害により隣接分子との $\pi-\pi$ スタッキングを抑制

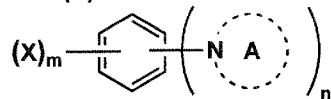
し、かつ非対称な置換基とすることで軸異性体を形成し、膜のエントロピー増大により、膜凝集性を低下させ、通電による電圧上昇を抑制できることを見だし、本発明に至った。

本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0020] 1. 下記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料を含有する有機膜。

[化4]

一般式(1)



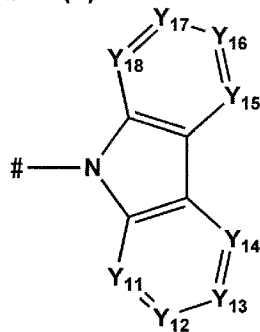
[一般式(1)中、nは4~6の整数を表し、mは0~2の整数を表す。ただし、n+m=6を満たす。

Xは水素原子又は置換基を表し、複数のXは同じであっても異なってもよい。

芳香環Aは、下記一般式(2)で表される構造を有する含窒素芳香族化合物であり、複数の芳香環Aは同じであっても異なってもよいが、nが6の場合は少なくとも二種類の芳香環Aを有する。前記芳香環Aのいずれかは、Y<sub>11</sub>~Y<sub>18</sub>のうち少なくとも一つが窒素原子である構造を有する。]

[化5]

一般式(2)



[一般式(2)中、Y<sub>11</sub>~Y<sub>18</sub>は、それぞれ独立に窒素原子又はCRを表す。Rは水素原子又は置換基であり、該置換基は複数の互いに結合して環を形成していてもよく、#は一般式(1)における連結位置を表す。]

- [0021] 2. 前記一般式(1)において、置換基Xのうちいずれかが電子吸引性の置換基である第1項に記載の有機膜。
- [0022] 3. 前記一般式(1)において、置換基Xのうちいずれかがシアノ基である第1項又は第2項に記載の有機膜。
- [0023] 4. 前記一般式(1)において、nが5であり、かつ、mが1である第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [0024] 5. 前記一般式(1)において、芳香環Aのうちいずれかが、Y<sub>14</sub>が窒素原子である構造を有する第1項から第4項までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [0025] 6. 前記電荷輸送材料が、熱活性化遅延蛍光を示す化合物である第1項から第5項までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [0026] 7. 湿式法により形成された第1項から第6項までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [0027] 8. 前記電荷輸送材料が、電子輸送性材料である第1項から第7項までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [0028] 9. 陽極と陰極間に、1つ又は複数の有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、  
前記少なくとも1層の有機化合物層が、電子輸送層として第1項から第8項までのいずれか一項に記載の有機膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0029] 10. 前記少なくとも1層の有機化合物層が、熱活性化遅延蛍光を示す発光性化合物を含有する第9項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0030] 11. 前記少なくとも1層の有機化合物層が、湿式法により形成された第9項又は第10項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 発明の効果

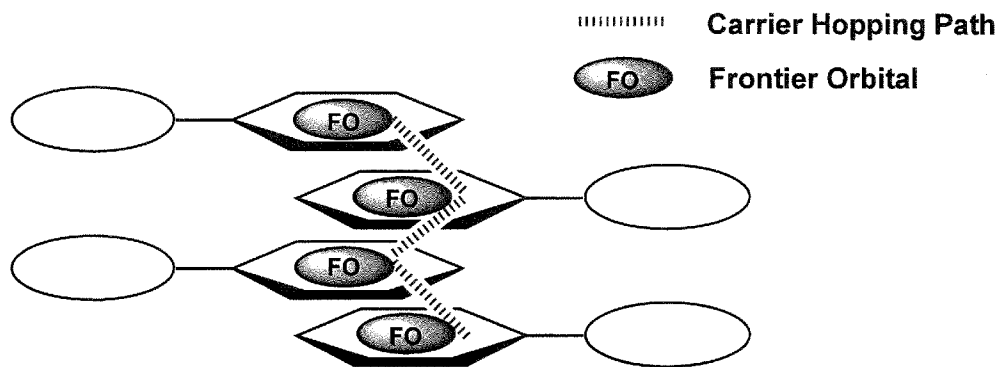
- [0031] 本発明では、母骨格と直交しそれぞれ隣接した位置に嵩高い芳香族置換基を導入することで、立体障害により隣接分子との $\pi-\pi$ スタッキングを抑制する。さらに、非対称な置換基とすることで、膜のエントロピーを増大させ

る。その結果、電子移動度が高く、かつ電圧を印加した際に、電圧上昇を抑制することができ、膜安定性に優れた有機膜、及び、当該有機膜を用いた有機エレクトロルミネッセンスを提供することができる。

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

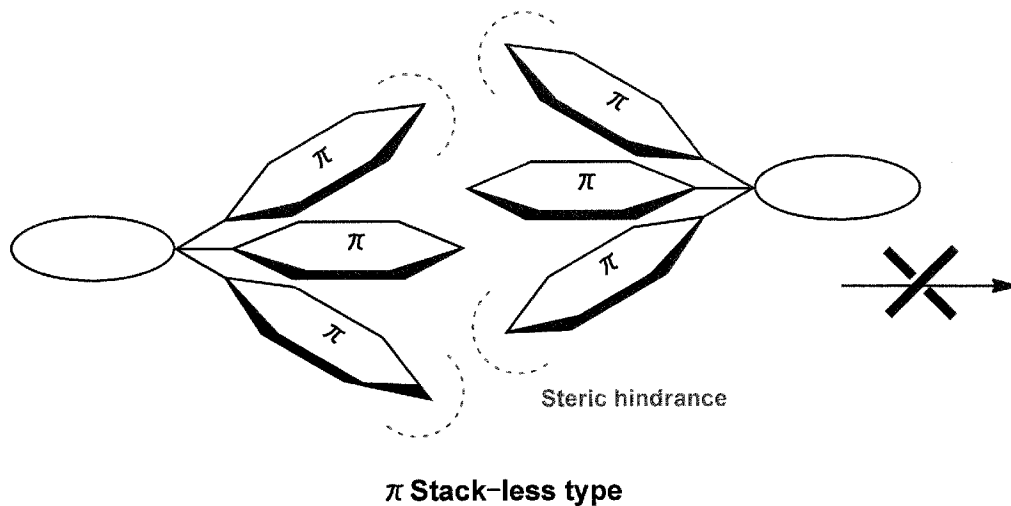
従来の設計指針に基づき平面性の高い構造で構成された電荷輸送材料では、平面性の高い部位同士の強い $\pi-\pi$ 相互作用により、密にパッキングすると考えられる。

[0032] [化6]



[0033] 一方、母骨格と直交しそれぞれ隣接した位置に嵩高い芳香族置換基の導入した本発明の化合物では、隣接する置換基の立体障害により、分子間での $\pi-\pi$ スタッキングは形成できないと考えられる。

[0034] [化7]



[0035] また、隣接した位置に置換基を有しているため、置換基は母核に対して回転が抑制されており、非対称な置換基とした場合には、軸異性体が形成される。軸異性体ごとの分子内双極子モーメントの大きさ及び向きは異なるため、異性体同士の静電力は減少する。

以上の2つの効果によって分子間相互作用が低減され、分子の凝集性が抑制できると考えられる。

さらに、軸異性体を含む化合物が膜中に存在する場合、分子の成分数が大きくなるため、デバイス駆動前の膜のエントロピーは増大すると考えられる。膜中の化合物は駆動による熱運動によって互いに凝集していくが、エントロピー増大によって膜が安定化された場合には、凝集が抑制できる。

また、置換基周辺部に長鎖脂肪族鎖などの絶縁性部位を有しておらず、 $\pi$ 共役化合物同士の相互作用で膜を形成しているため、高い電子移動度を発現できると考えられる。

以上の効果によって、高い電子移動度を有しながら、電圧印加時における凝集を抑制し、電圧上昇を低減させることができると推察される。

### 図面の簡単な説明

[0036] [図1]インクジェット印刷方式を用いた有機EL素子の製造方法の一例を示す概略図

[図2A]インクジェット印刷方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図

[図2B]インクジェット印刷方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図

[図3]照明装置の概略図

[図4]照明装置の模式図

### 発明を実施するための形態

[0037] 本発明の有機膜は、前記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料を含有する。この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

[0038] 本発明の実施態様としては、前記一般式（１）において、置換基Xのうちいずれかが電子吸引性の置換基であることが、電子注入性向上の点で好ましい。

また、前記一般式（１）において、置換基Xのうちいずれかがシアノ基であることが、より電子注入性を向上させる点で好ましい。

[0039] 前記一般式（１）において、nが5であり、かつ、mが1であることが、膜安定性向上の点で好ましい。

前記一般式（１）において、芳香環Aのうちいずれかが、Y<sub>14</sub>が窒素原子である構造を有することが、より膜安定性を向上させる点で好ましい。

[0040] 前記電荷輸送材料が、熱活性化遅延蛍光を示す化合物であることが、発光領域変動の影響を低減し、輝度半減寿命を向上させる点で好ましい。

湿式法により形成されたことが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から好ましい。

さらに、前記電荷輸送材料が、電子輸送性材料であることが本発明の効果発現の点から好ましい。

[0041] 本発明の有機膜は、陽極と陰極間に、1つ又は複数の有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に好適に用いられ、少なくとも1層の有機化合物層が、電子輸送層として前記有機膜を有する。これにより、電子移動度が高く、かつ電圧を印加した際に、電圧上昇率が小さく膜安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子とすることができる。

[0042] 前記少なくとも1層の有機化合物層が、熱活性化遅延蛍光を示す発光性化合物を含有することが、発光層材料と電荷輸送材料の会合を抑制し輝度半減寿命を向上させる点で好ましい。

前記少なくとも1層の有機化合物層が、湿式法により形成されたことが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から好ましい。

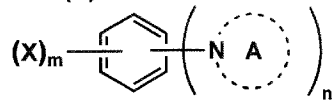
[0043] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

## [0044] [本発明の有機膜の概要]

本発明の有機膜は、下記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料を含有する。

## [化8]

## 一般式(1)



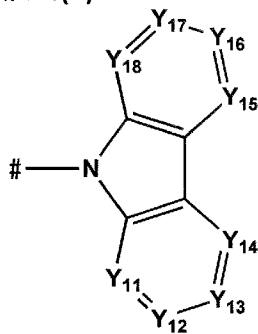
[一般式(1)中、nは4～6の整数を表し、mは0～2の整数を表す。ただし、 $n+m=6$ を満たす。

Xは水素原子又は置換基を表し、複数のXは同じであっても異なってもよい。

芳香環Aは、下記一般式(2)で表される構造を有する含窒素芳香族化合物であり、複数の芳香環Aは同じであっても異なってもよいが、nが6の場合は少なくとも二種類の芳香環Aを有する。前記芳香環Aのいずれかは、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ のうち少なくとも一つが窒素原子である構造を有する。]

## [化9]

## 一般式(2)



[一般式(2)中、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に窒素原子又はCRを表す。Rは水素原子又は置換基であり、該置換基は複数の互いに結合して環を形成していてもよく、#は一般式(1)における連結位置を表す。]

[0045] 前記一般式(1)において、Xは水素原子又は置換基を表し、複数のXは同じであっても異なってもよい。

前記Xで表される置換基としては、例えば、直鎖又は分岐アルキル基(例

例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいう。例えば、ベンゼン環、ビフェニル、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、*o*-ターフェニル環、*m*-ターフェニル環、*p*-ターフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、インデン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環、テトラリン等から導出される基)、芳香族複素環基(例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ジベンゾチオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環等から導出される基。))、非芳香族炭化水素環基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、非芳香族複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基

等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル

基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、フッ化炭化水素基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）、重水素原子等が挙げられる。

[0046] 特に、前記一般式（1）において、置換基Xのうちいずれかが電子吸引性の置換基であることが、電子注入性向上の点で好ましい。

前記Xで表される電子吸引性の置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、フッ化炭化水素基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-

エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、電子求引性基で置換された芳香族炭化水素環基、又は置換されていてもよい電子求引性の複素環基等が挙げられる。

[0047] 前記の電子求引性基で置換された芳香族炭化水素環基における芳香環基は、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

当該芳香族炭化水素環基が有しうる電子求引性基の例には、フッ素原子、シアノ基、フッ素で置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいカルボニル基、置換されていてもよいスルホニル基、置換されていてもよいホスフィンオキサイド基、置換されていてもよいボリル基、置換されていてもよい電子求引性の複素環基が挙げられる。

[0048] 前記の置換されていてもよい電子求引性の複素環基は、炭素原子数3～24の電子求引性の芳香族複素環から誘導される基であることが好ましい。

そのような電子求引性の芳香族複素環の例には、ジベンゾチオフェンオキシド環、ジベンゾチオフェンジオキシド環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、アザジベンゾフラン環、ジアザジベンゾフラン環、ジベンゾシロール環、ジベンゾボロール環、ジベンゾホスホールオキシド環等が含まれる。中でも、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、アザジベンゾフラン環、ジアザジベンゾフラン環が好ましく、含窒素芳香族複素環がより好ましく、含窒素芳香族六員環、アザジベンゾフラン環、及びジアザジベンゾフラン環がさらに好ましい。

なお、電子求引性の芳香族複素環は、同一の又は異なる2以上の上記芳香族複素環を連結したものであってもよい。

[0049] 当該電子求引性の複素環基が有しうる置換基の例には、重水素原子、フッ素原子、シアノ基、フッ素で置換されていてもよいアルキル基、フッ素で置換されていてもよいアルキル基で置換されていてもよい芳香族炭化水素環基、フッ素で置換されていてもよい芳香族炭化水素環基が含まれ、好ましくはフッ素原子、シアノ基、フッ素で置換されていてもよいアルキル基、及びフ

ッ素で置換されていてもよい芳香族炭化水素環基である。

[0050] また、前記一般式(1)において、置換基Xのうちいずれかがシアノ基であることが、より電子注入性を向上させる点で好ましい。

[0051] 前記一般式(1)において、nは4~6の整数を表し、mは0~2の整数を表す。ただし、 $n+m=6$ を満たす。また、nが5であり、かつ、mが1であることが、より膜安定性を向上させる点で好ましい。

[0052] 前記一般式(1)において、芳香環Aは、前記一般式(2)で表される構造を有する含窒素芳香族化合物である。複数の芳香環Aは同じであっても異なってもよいが、nが6の場合は少なくとも二種類の芳香環Aを有する。

[0053] 前記一般式(2)において、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に窒素原子又はCRを表す。

前記Rは水素原子又は置換基であり、該置換基は複数の互いに結合して環を形成していてもよく、#は一般式(1)における連結位置を表す。

[0054] 前記一般式(2)において、前記Rで表される置換基としては、例えば、直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいう。例えば、ベンゼン環、ビフェニル、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、*o*-ターフェニル環、*m*-ターフェニル環、*p*-ターフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、インデン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環、テトラリン等から導出される基)、芳香族複素環基(例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ジベンゾチオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン

環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環等から導出される基。）、非芳香族炭化水素環基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、非芳香族複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリーロキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニル

ルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、重水素原子等が挙げられる。

[0055] 前記一般式(1)における芳香環Aのいずれかは、前記一般式(2)において $Y_{11} \sim Y_{18}$ のうち少なくとも一つが窒素原子である構造を有する。特に、

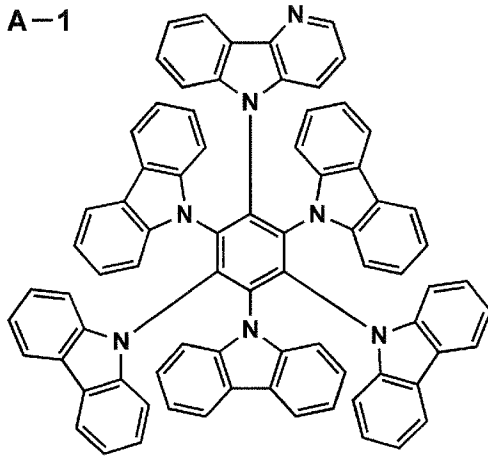
芳香環Aのうちいずれかが、Y<sub>14</sub>が窒素原子である構造を有することがより膜安定性を向上させる点で好ましい。

[0056] 前記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料の例示化合物を以下に示すが、これに限定されるものではない。

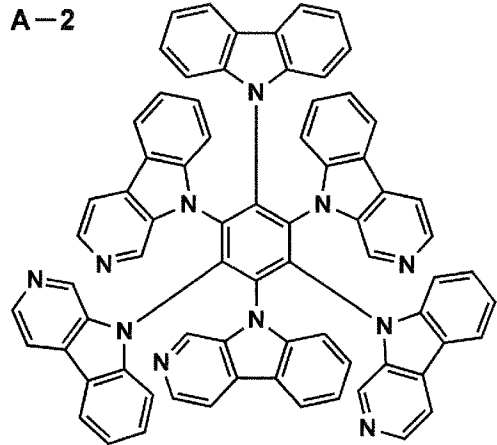
[0057]

[化10]

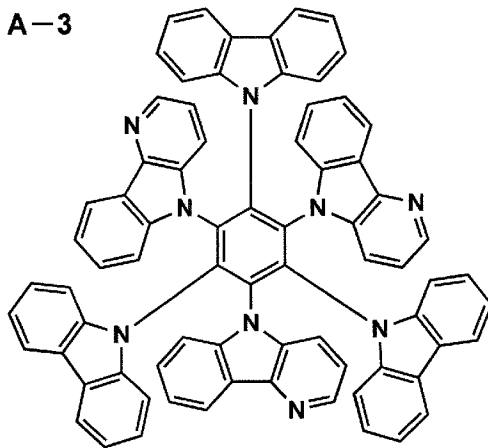
A-1



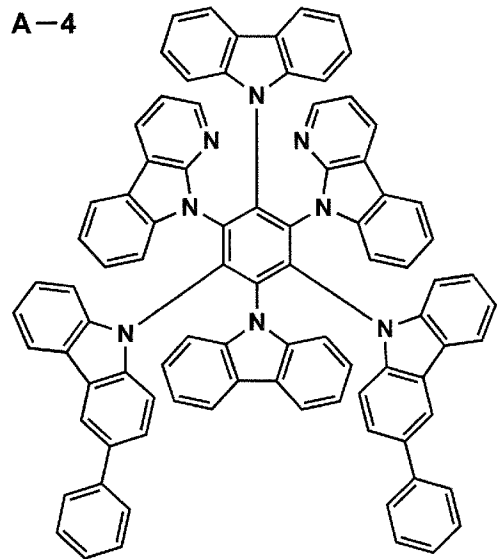
A-2



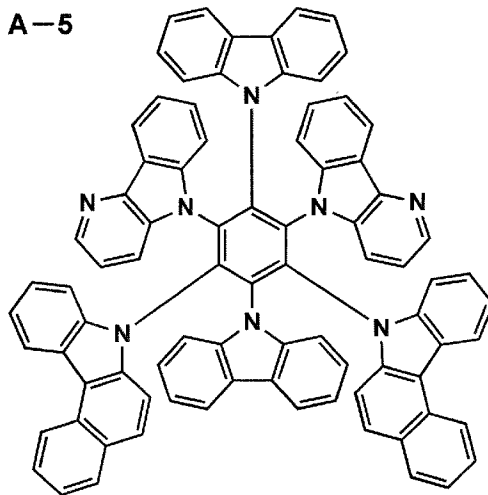
A-3



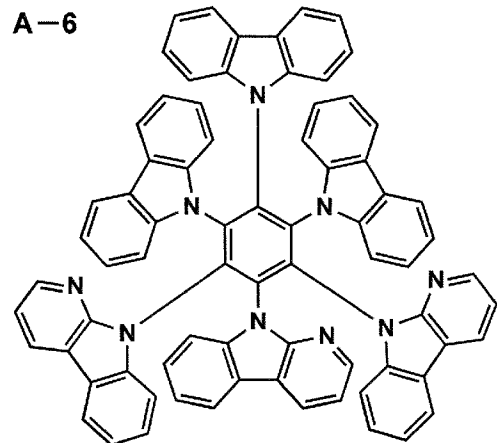
A-4



A-5



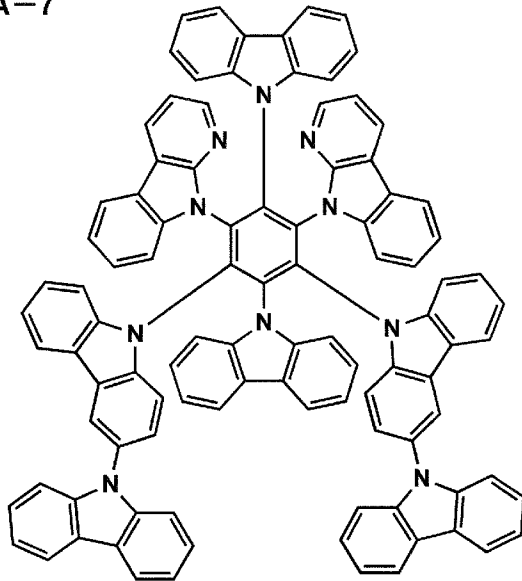
A-6



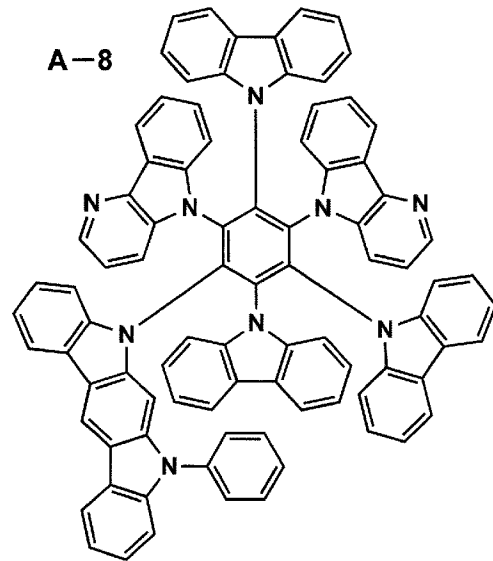
[0058]

[化11]

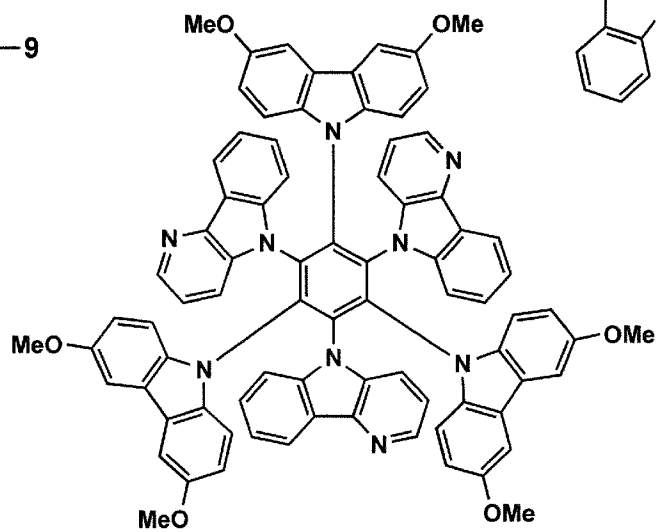
A-7



A-8



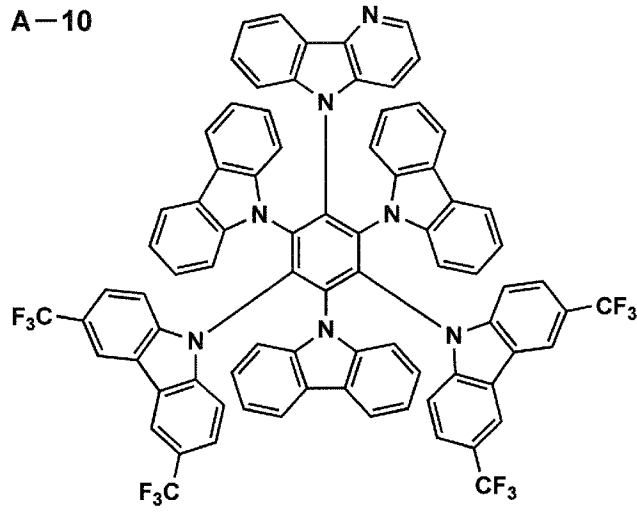
A-9



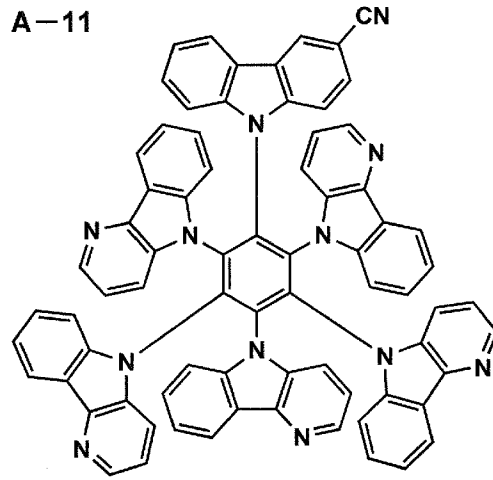
[0059]

[化12]

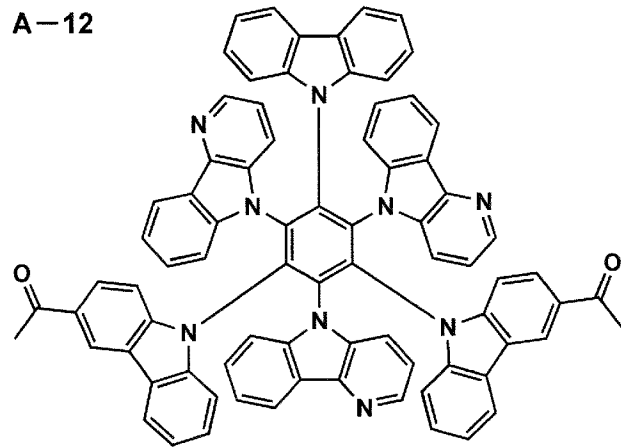
A-10



A-11

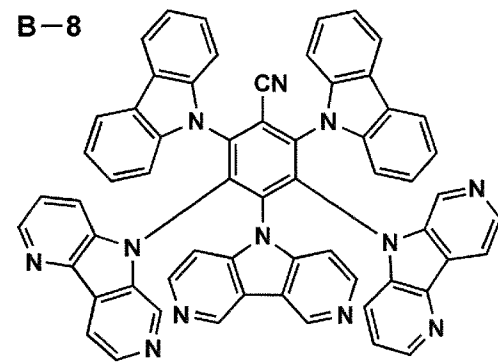
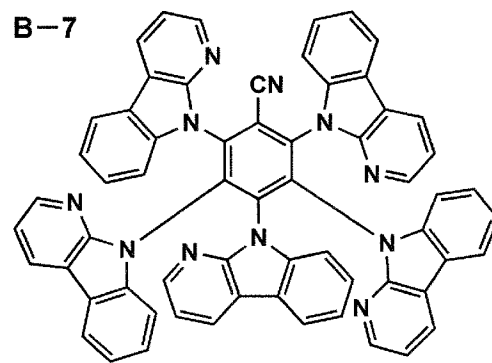
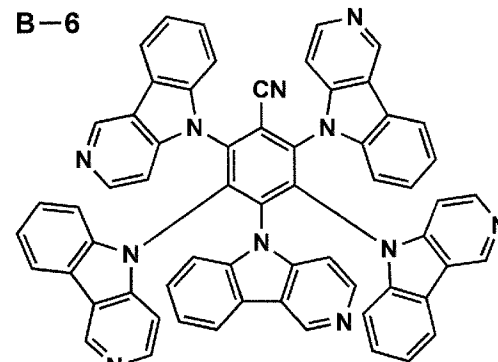
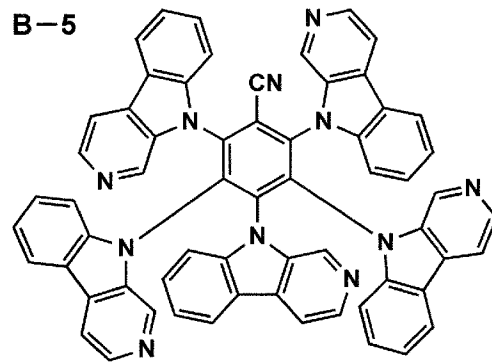
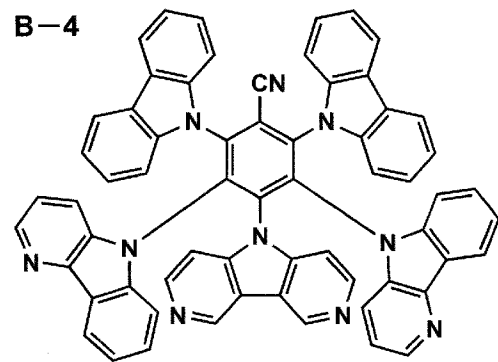
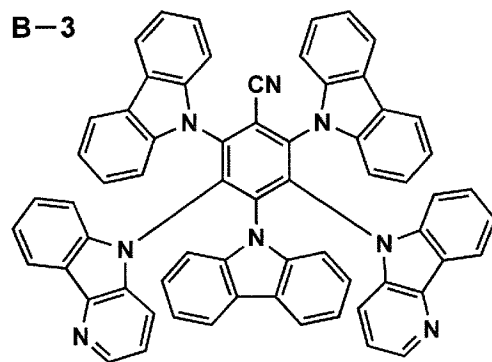
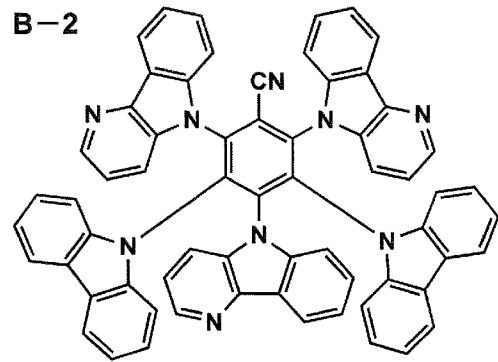
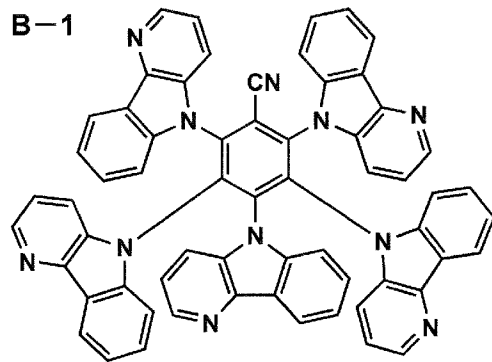


A-12



[0060]

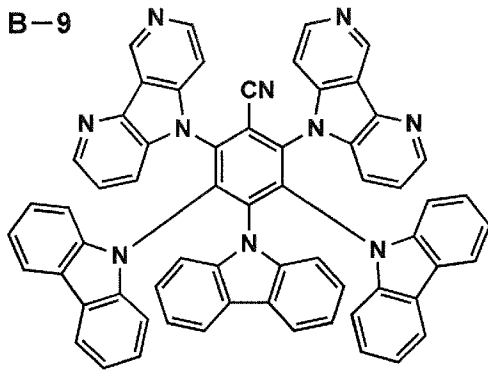
[化13]



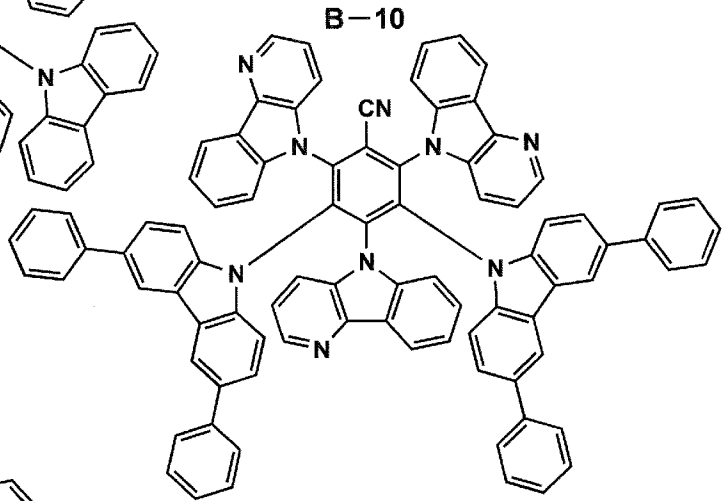
[0061]

[化14]

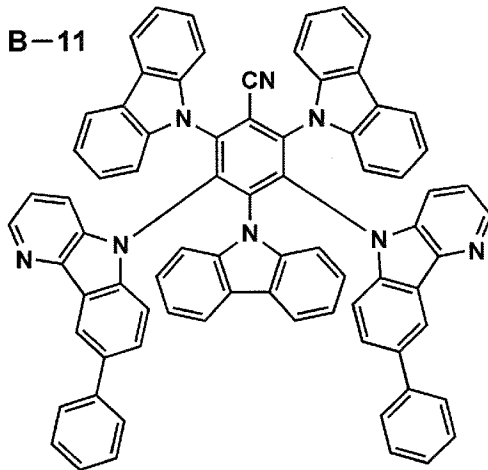
B-9



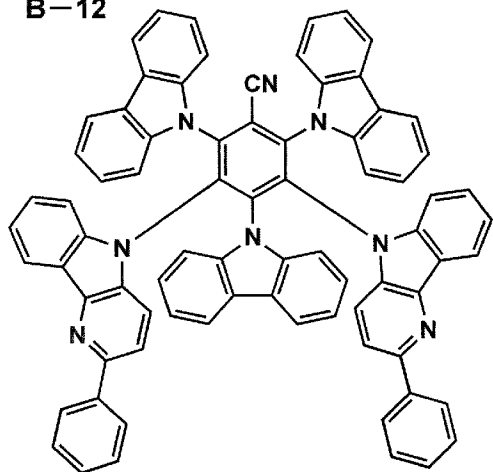
B-10



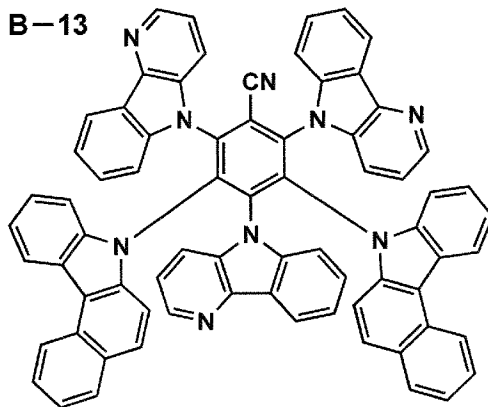
B-11



B-12

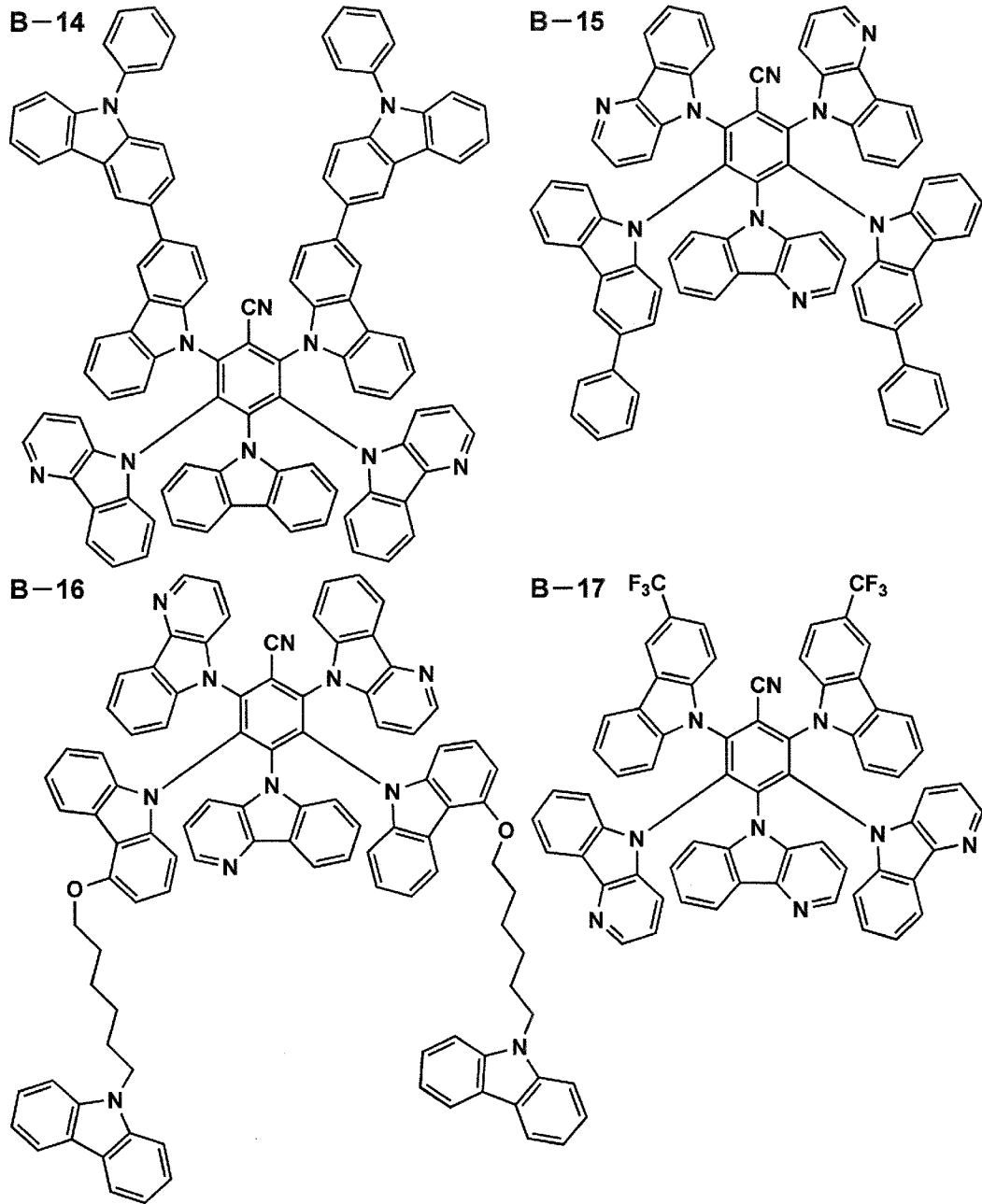


B-13



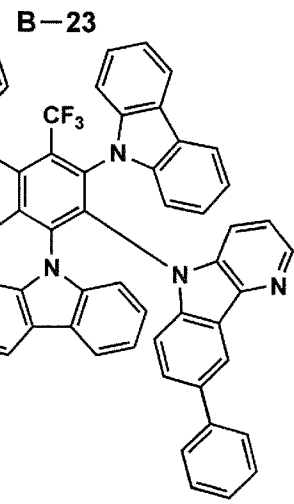
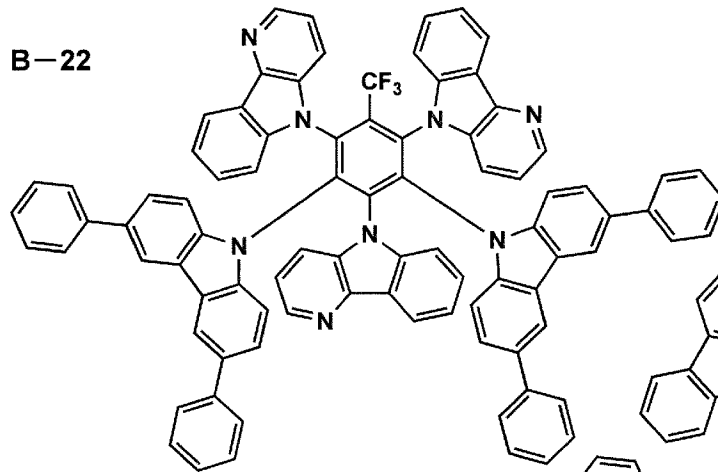
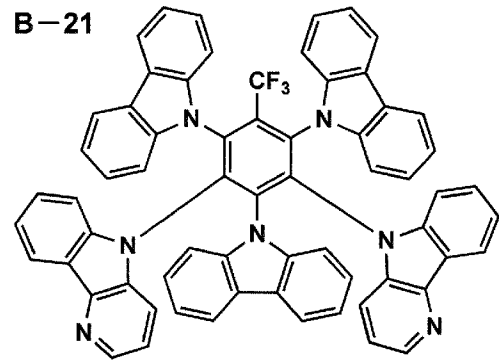
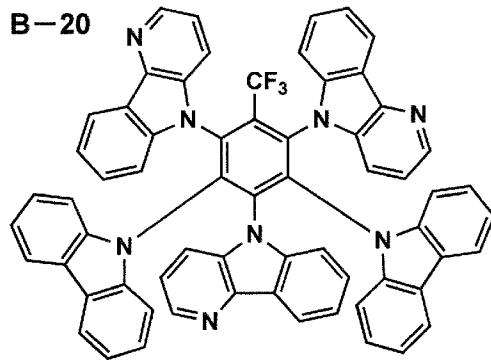
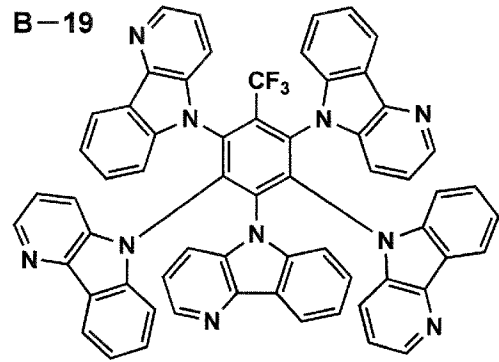
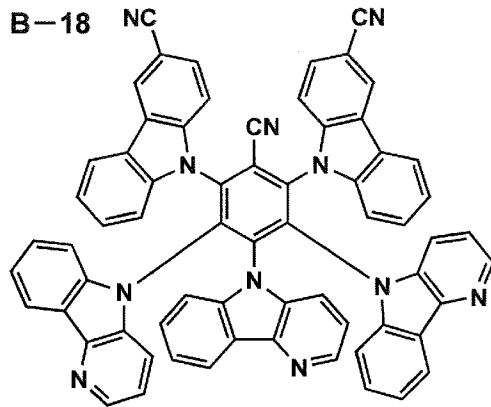
[0062]

[化15]



[0063]

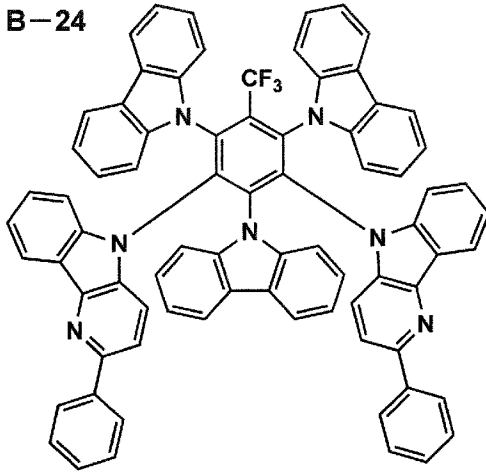
[化16]



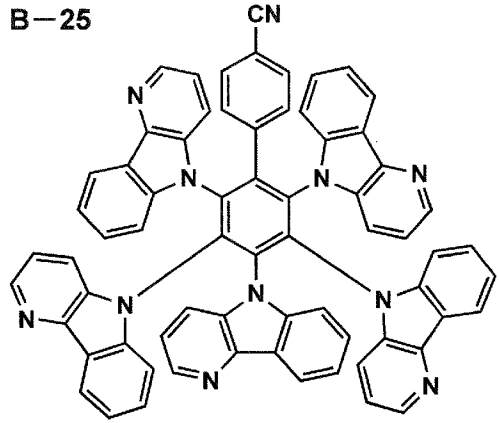
[0064]

[化17]

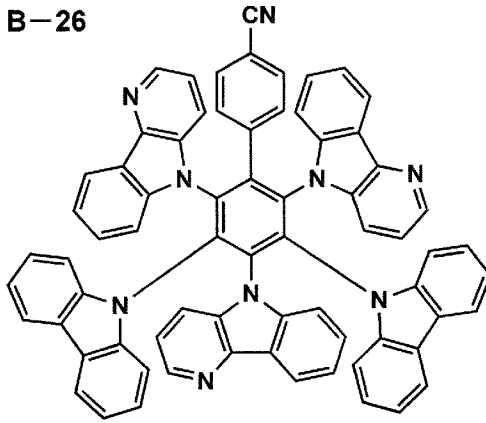
B-24



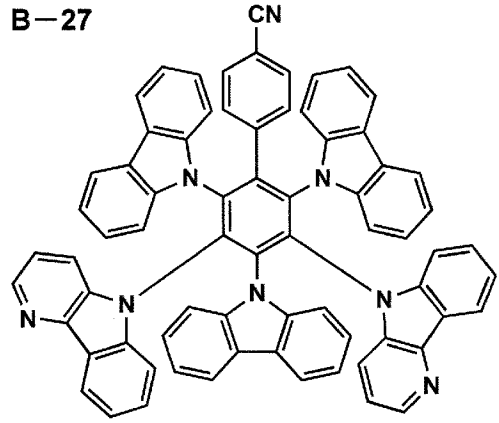
B-25



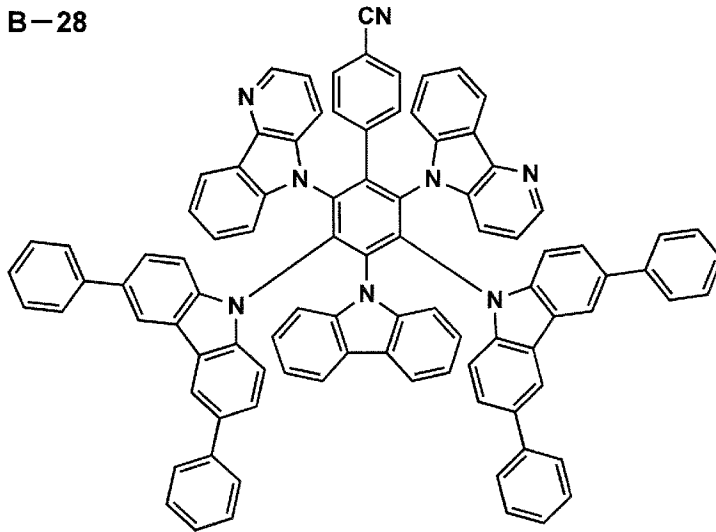
B-26



B-27



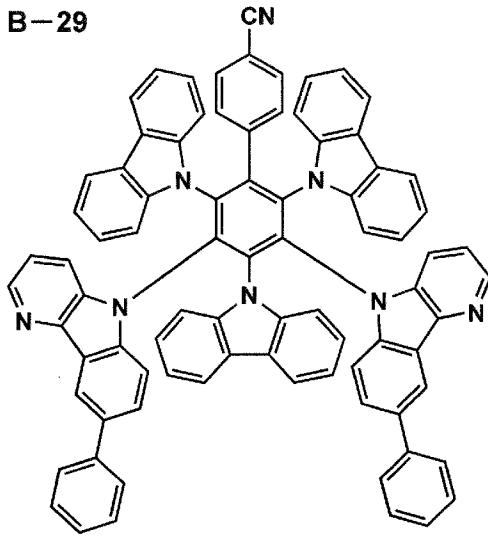
B-28



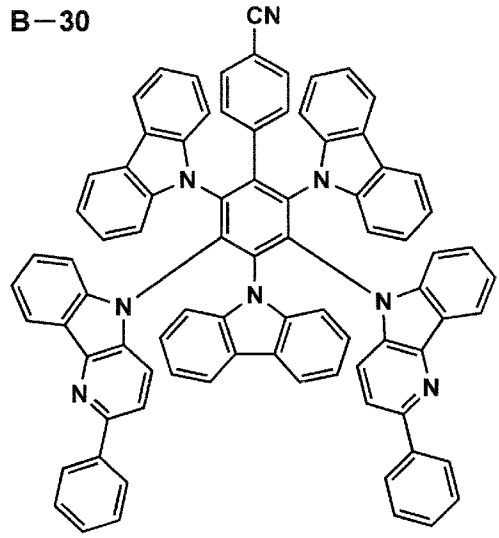
[0065]

[化18]

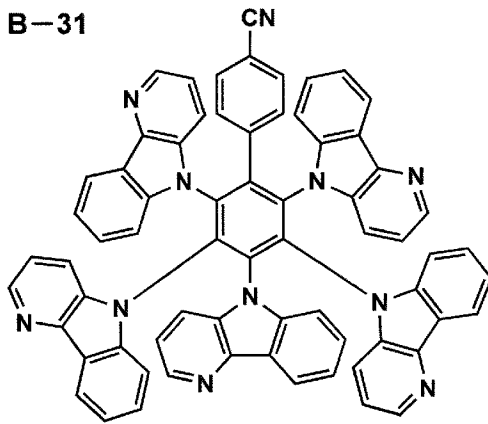
B-29



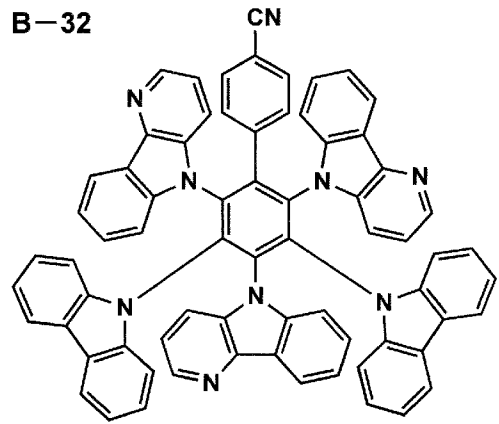
B-30



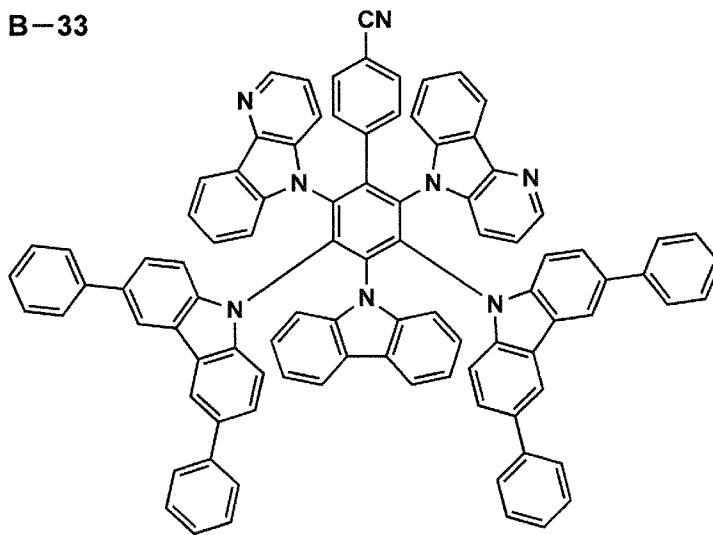
B-31



B-32



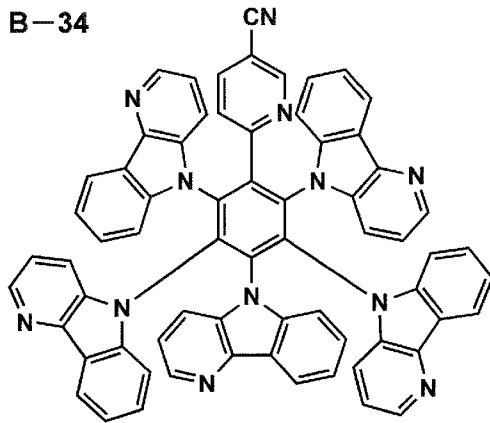
B-33



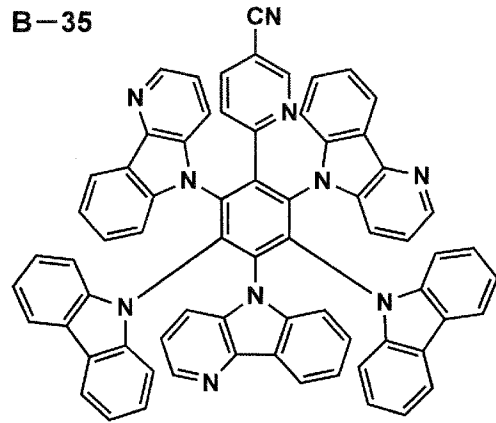
[0066]

[化19]

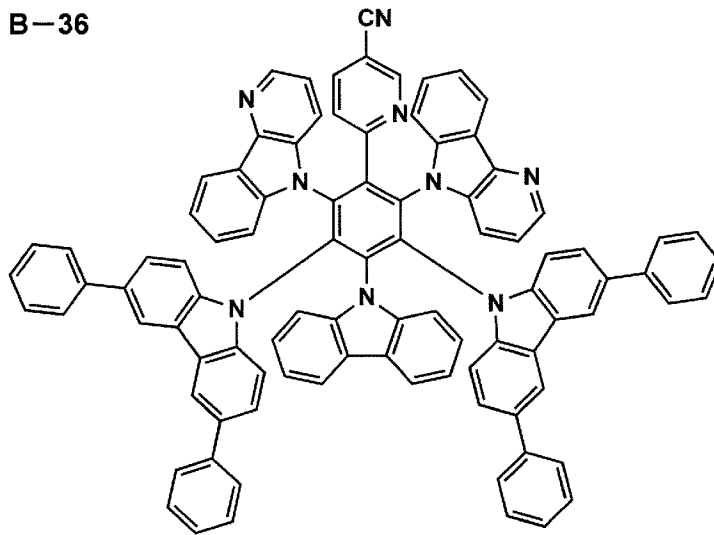
B-34



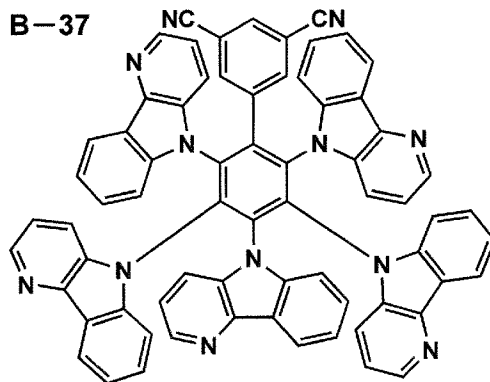
B-35



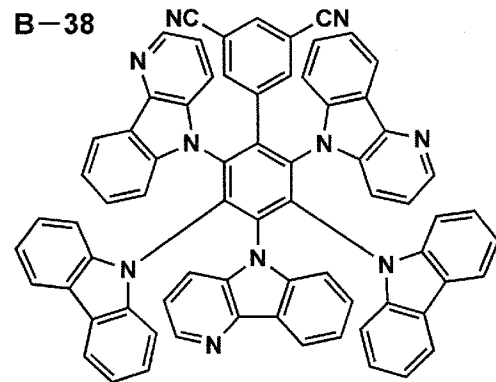
B-36



B-37



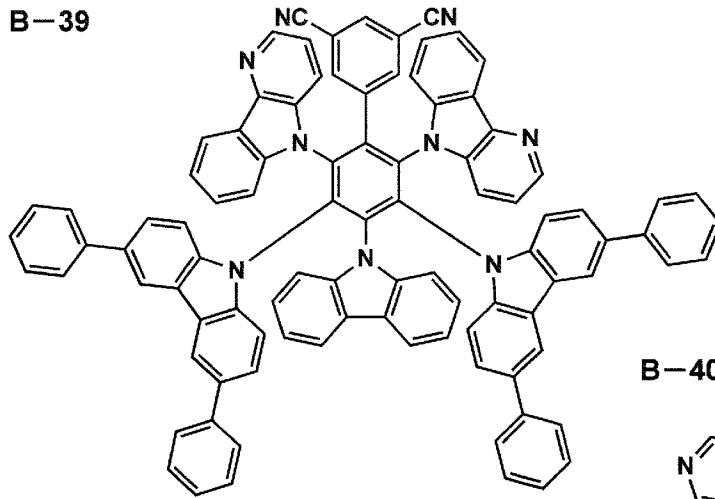
B-38



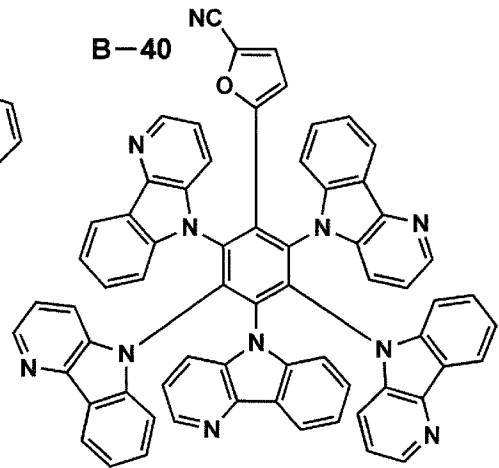
[0067]

[化20]

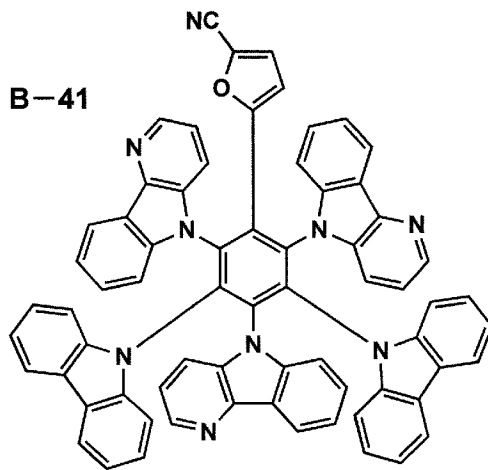
B-39



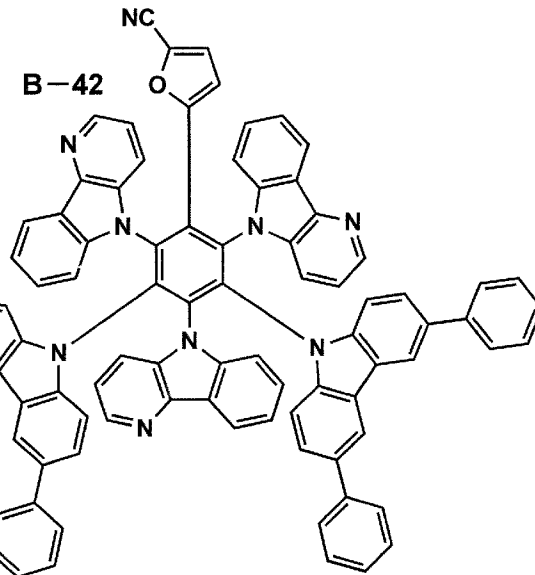
B-40



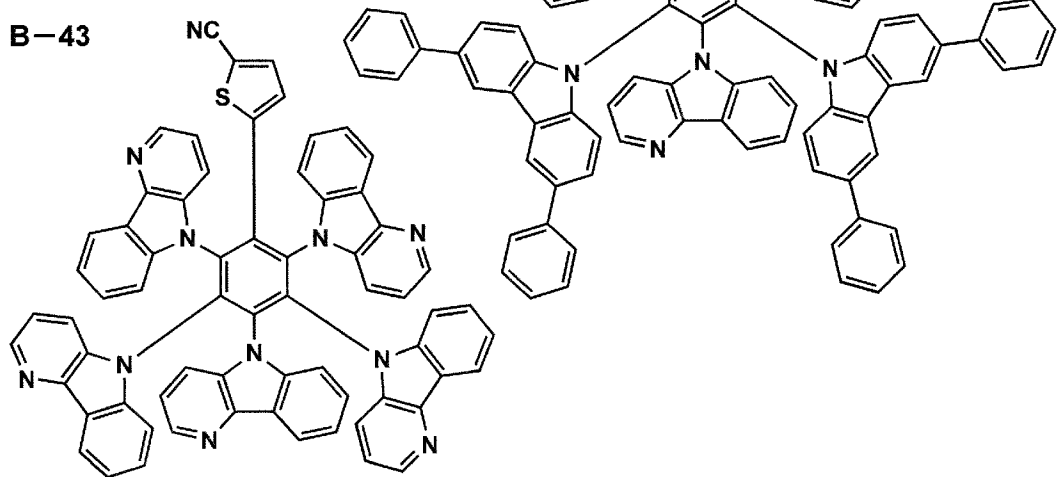
B-41



B-42



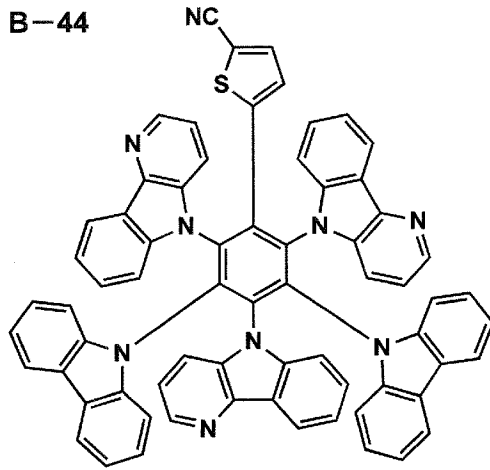
B-43



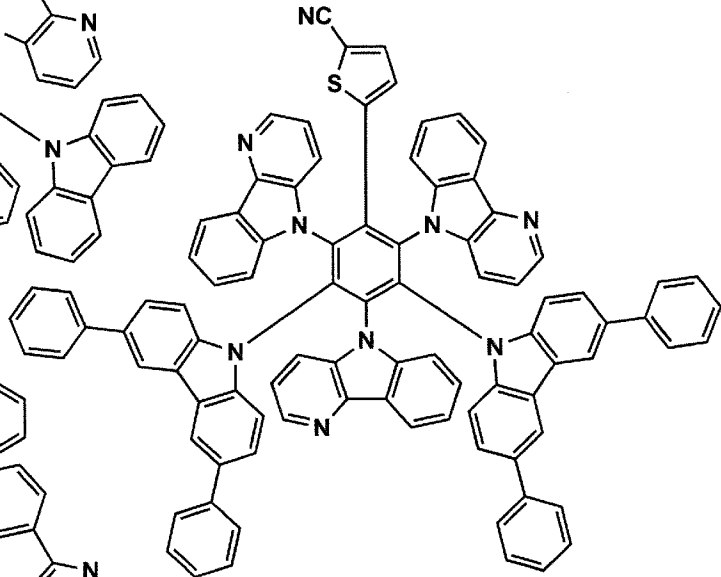
[0068]

[化21]

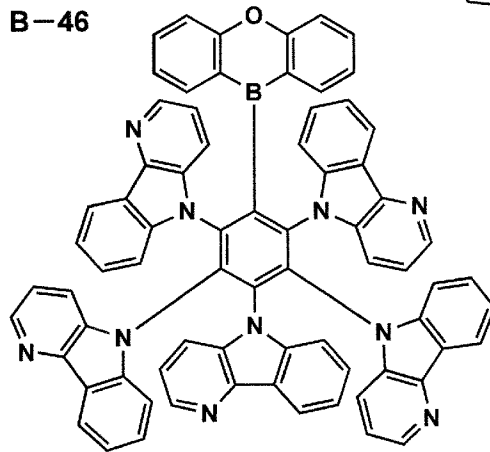
B-44



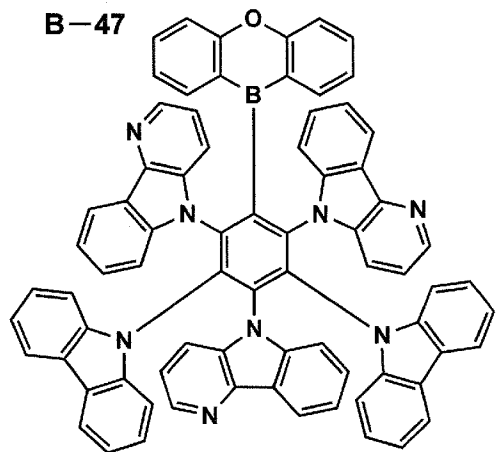
B-45



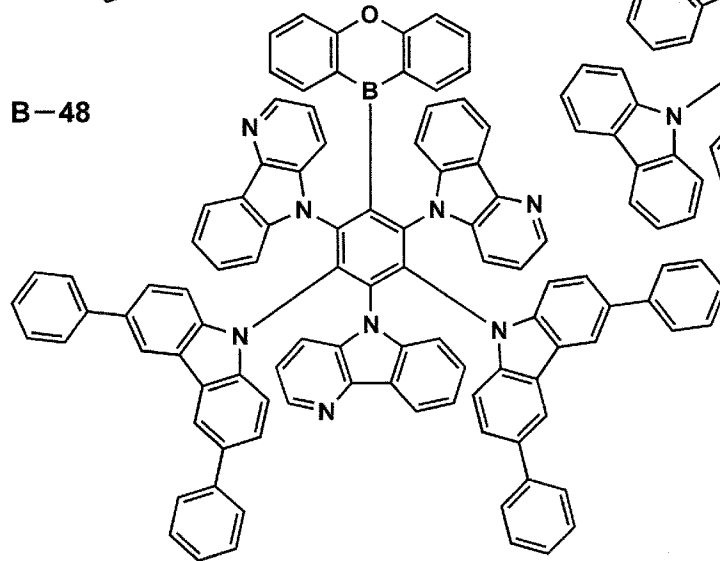
B-46



B-47



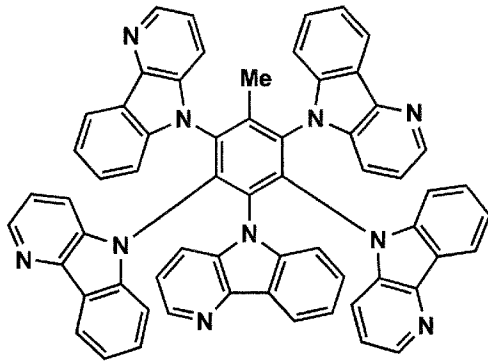
B-48



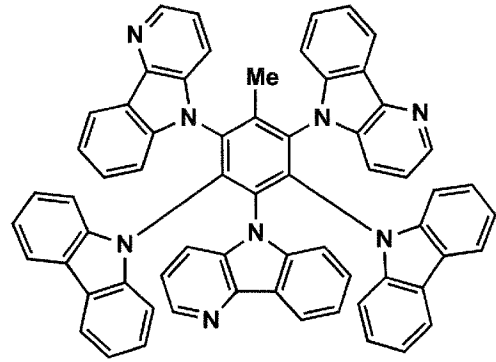
[0069]

[化22]

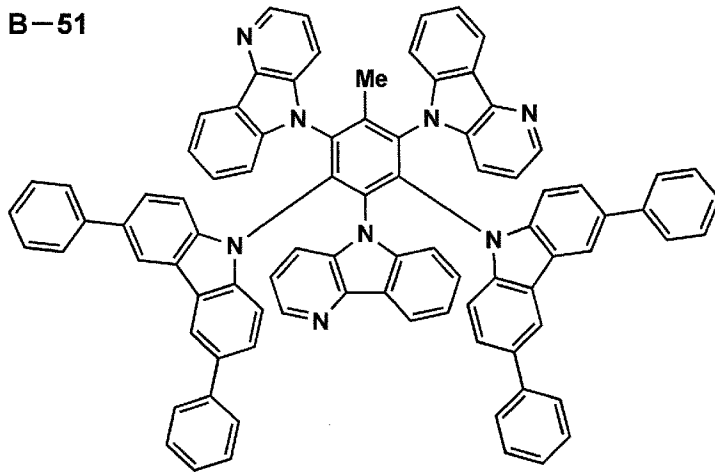
B-49



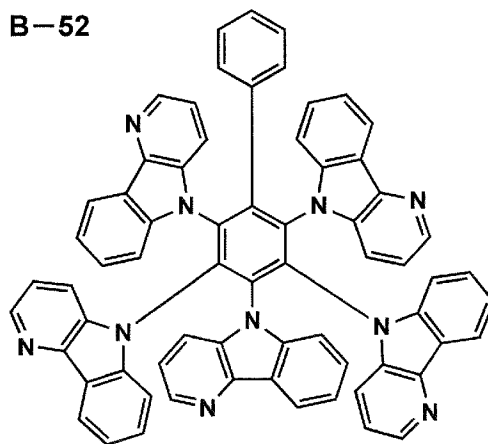
B-50



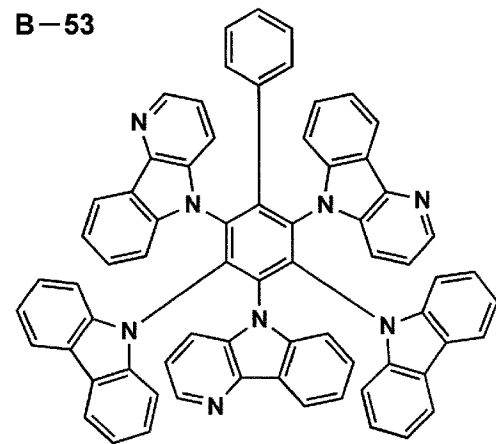
B-51



B-52



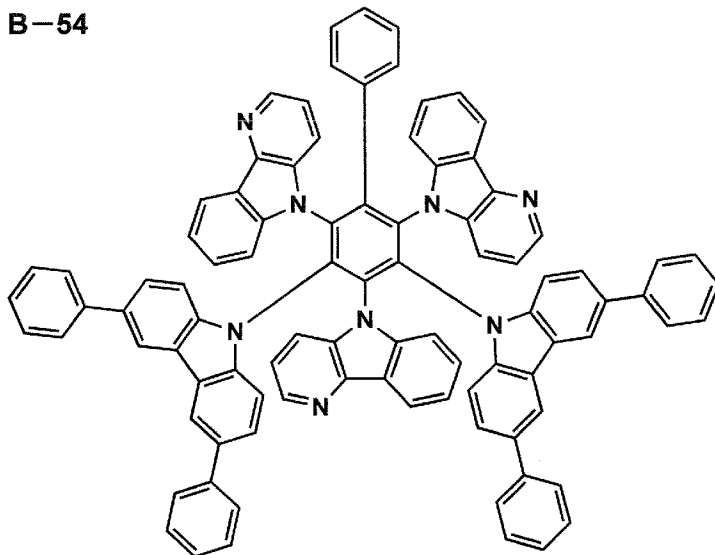
B-53



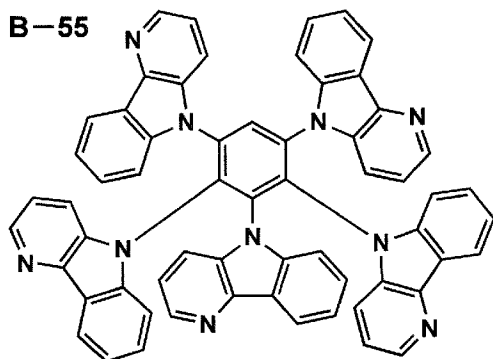
[0070]

[化23]

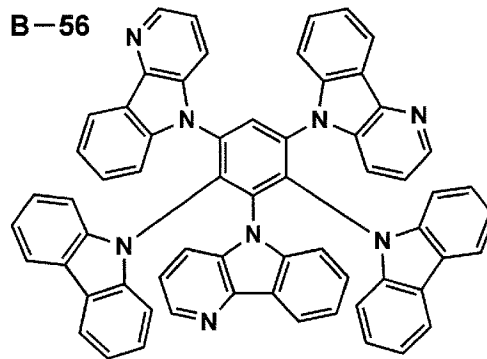
B-54



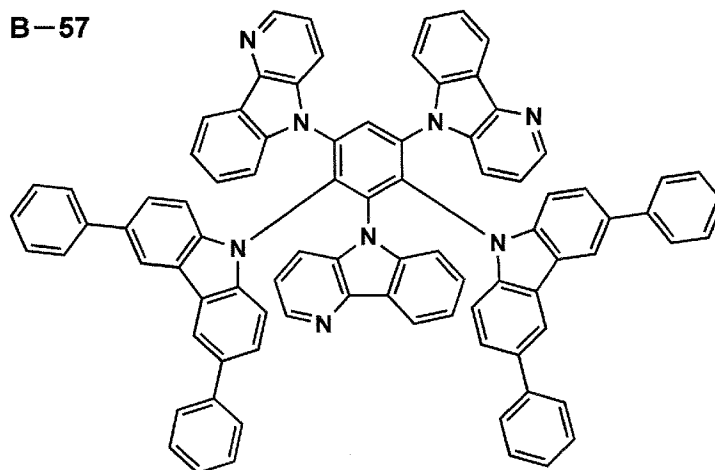
B-55



B-56

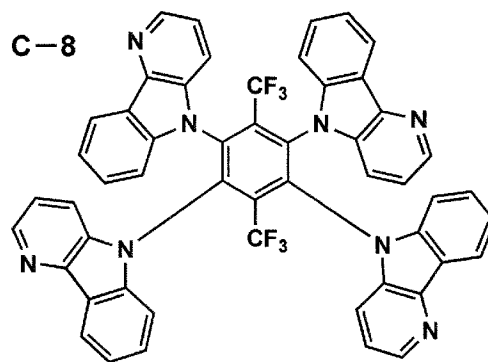
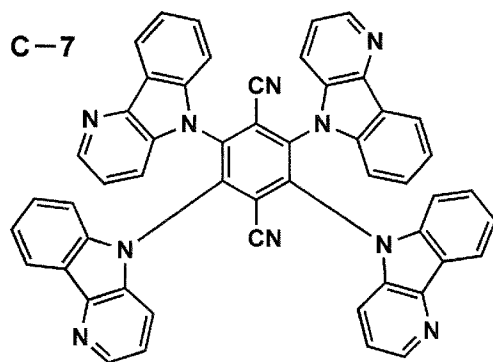
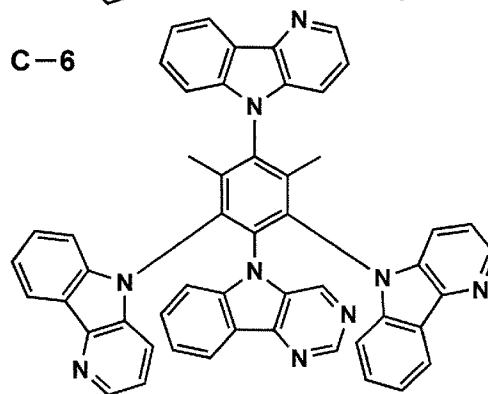
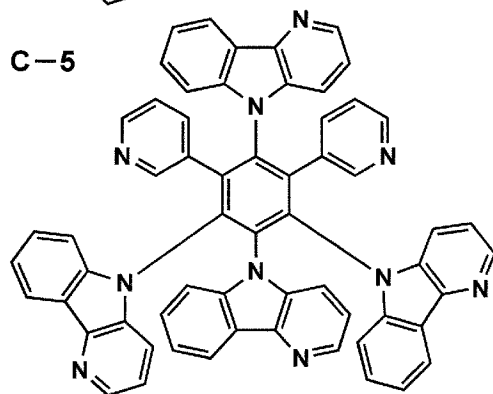
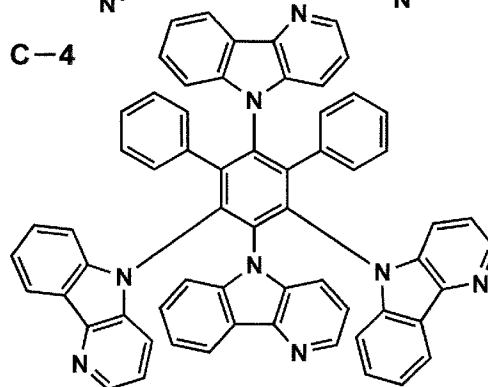
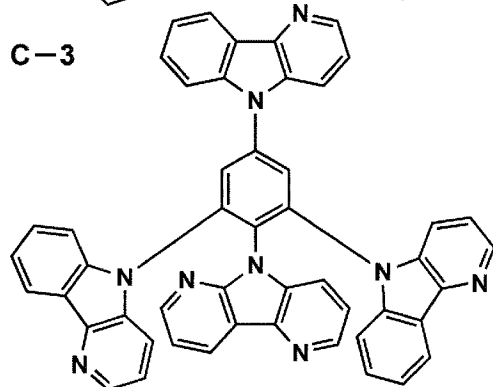
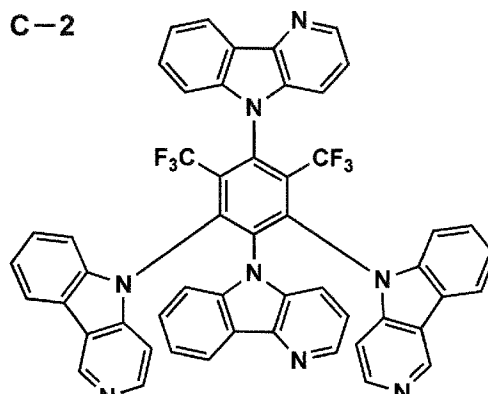
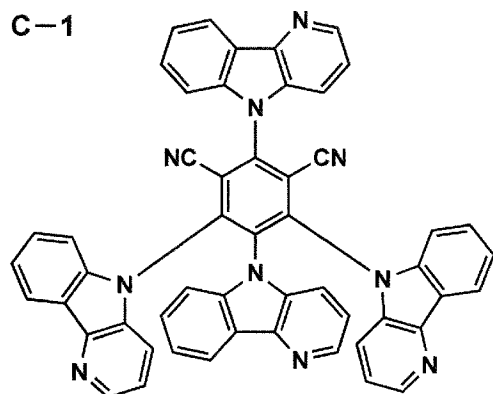


B-57



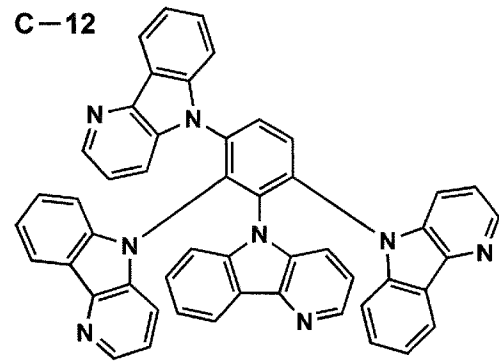
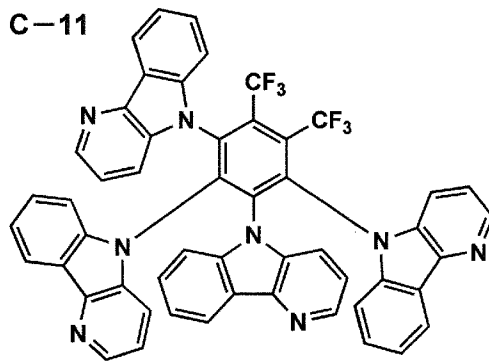
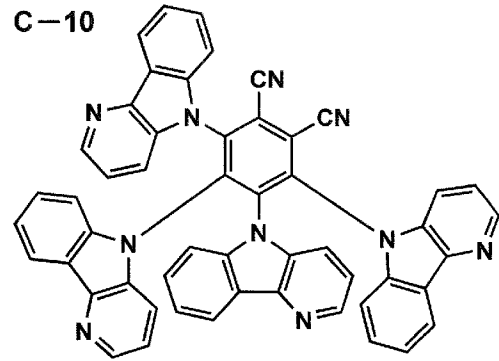
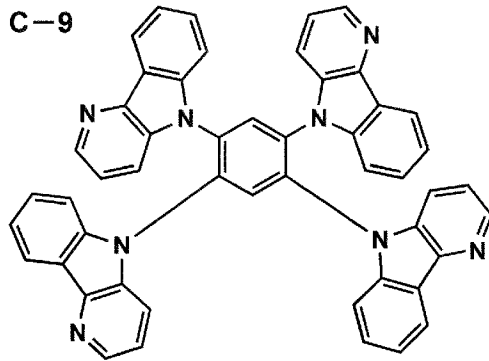
[0071]

[化24]



[0072]

[化25]



[0073] 本発明に係る前記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料は、電子輸送性材料であることが本発明の効果発現の点から好ましい。

[0074] [前記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料の製造方法]

前記一般式(1)で表される構造を有する電荷輸送材料の製造方法は、求核置換反応により前記置換基X、芳香環Aをベンゼン環にそれぞれ導入する。

具体的には、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾニトリルを溶媒(THF、DMF、NMP等)に溶解させ、強塩基(炭酸カリウム、炭酸セシウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等)存在下で、置換基を有していても良いカルバゾール又はアザカルバゾールを反応させることで製造することができる。

[0075] 次に、本発明の有機EL素子について説明する前に、技術思想と関連する、有機ELの発光方式及び発光材料について述べる。

[0076] <有機ELの発光方式>

有機ELの発光方式としては励起三重項状態から基底状態に戻る際に光を発する「リン光発光」と、励起一重項状態から基底状態に戻る際に光を発する「蛍光発光」の二通りがある。

[0077] 有機ELのような電界で励起する場合には、三重項励起子が75%の確率で、一重項励起子が25%の確率で生成するため、リン光発光の方が蛍光発光に比べ発光効率を高くすることが可能で、低消費電力化を実現するには優れた方式である。

[0078] 一方、蛍光発光においても、75%の確率で生成してしまう、通常では、励起子のエネルギーが、無輻射失活により、熱にしかならない三重項励起子を、高密度で存在させることによって、二つの三重項励起子から一つの一重項励起子を発生させて発光効率を向上させるTTA (Triplet-Triplet Annihilation、また、Triplet-Triplet Fusion:「TTF」と略記する。)機構を利用した方式が見つかっている。

[0079] さらに、近年では、安達らの発見により励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギーギャップを小さくすることで、発光中のジュール熱及び/又は発光素子が置かれる環境温度によりエネルギー準位の低い励起三重項状態から励起一重項状態に逆項間交差がおこり、結果としてほぼ100%に近い蛍光発光を可能とする現象(熱励起型遅延蛍光又は熱励起型遅延蛍光ともいう:「TADF」)とそれを可能にする蛍光物質が見いだされている(例えば、非特許文献1等参照。)

[0080] <リン光発光性化合物>

前述のとおり、リン光発光は発光効率的には蛍光発光よりも理論的には3倍有利であるが、励起三重項状態から一重項基底状態へのエネルギー失活(=リン光発光)は禁制遷移であり、また同様に励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差も禁制遷移であるため、通常その速度定数は小さい。すなわち、遷移が起こりにくいため、励起子寿命はミリ秒から秒オーダーと長

くなり、所望の発光を得ることが困難である。

[0081] ただし、イリジウムや白金などの重金属を用いた錯体が発光する場合には、中心金属の重原子効果によって、前記の禁制遷移の速度定数が3桁以上増大し、配位子の選択によっては、100%のリン光量子収率を得ることも可能となる。

[0082] しかしながら、このような理想的な発光を得るためには、希少金属であるイリジウムやパラジウム、白金などのいわゆる白金と呼ばれる貴金属を用いる必要があり、大量に使用されることになるとその埋蔵量や金属自体の値段が産業上大きな問題となってくる。

[0083] <蛍光発光性化合物>

一般的な蛍光発光性化合物は、リン光発光性化合物のような重金属錯体である必要性は特になく、炭素、酸素、窒素及び水素などの一般的な元素の組み合わせから構成される、いわゆる有機化合物が適用でき、さらに、リンや硫黄、ケイ素などその他の非金属元素を用いることも可能で、また、アルミニウムや亜鉛などの典型金属の錯体も活用できるなど、その多様性はほぼ無限と言える。

[0084] ただし、従来の蛍光化合物では前記のように励起子の25%しか発光に適用できないために、リン光発光のような高効率発光は望めない。

[0085] <遅延蛍光化合物>

[励起三重項－三重項消滅(TTA)遅延蛍光化合物]

蛍光発光性化合物の問題点を解決すべく登場したのが遅延蛍光を利用した発光方式である。三重項励起子同士の衝突を起源とするTTA方式は、下記のような一般式で記述できる。すなわち、従来、励起子のエネルギーが、無輻射失活により、熱にしか変換されなかった三重項励起子の一部が、発光に寄与しうる一重項励起子に逆項間交差できるメリットがあり、実際の有機EL素子においても従来の蛍光発光素子の約2倍の外部取り出し量子効率を得ることができている。

[0086] 一般式： $T^* + T^* \rightarrow S^* + S$

(式中、 $T^*$ は三重項励起子、 $S^*$ は一重項励起子、 $S$ は基底状態分子を表す。)

しかしながら、上式からも分かるように、二つの三重項励起子から発光に利用できる一重項励起子は一つしか生成しないため、この方式で100%の内部量子効率を得ることは原理上できない。

[0087] <熱活性型遅延蛍光 (TADF) 化合物>

もう一つの高効率蛍光発光であるTADF方式は、TTAの問題点を解決できる方式である。

[0088] 蛍光発光性化合物は前記のように無限に分子設計できる利点を持っている。すなわち、分子設計された化合物の中で、特異的に励起三重項状態と励起一重項状態のエネルギー準位差が極めて近接する化合物が存在する。

[0089] このような化合物は、分子内に重原子を持っていないにもかかわらず、 $\Delta E_{st}$ が小さいために通常では起こりえない励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差が起こる。さらに、励起一重項状態から基底状態への失活 (= 蛍光発光) の速度定数が極めて大きいことから、三重項励起子はそれ自体が基底状態に熱的に失活 (無輻射失活) するよりも、励起一重項状態経由で蛍光を発しながら基底状態に戻る方が速度論的に有利である。そのため、TADFでは理論的には100%の蛍光発光が可能となる。

[0090] < $\Delta E_{st}$ に関する分子設計思想>

上記 $\Delta E_{st}$ を小さくするための分子設計について説明する。

[0091]  $\Delta E_{st}$ を小さくするためには、原理上分子内の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) と最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) の空間的な重なりを小さくすることが最も効果的である。

[0092] 一般に分子の電子軌道において、HOMOは電子供与性部位に、LUMOは電子吸引性部位に分布することが知られており、分子内に電子供与性と電子吸引性の骨格を導入することによって、HOMOとLUMOが存在する位

置を遠ざけることが可能である。

[0093] 例えば、「実用化ステージを迎えた有機光エレクトロニクス」応用物理第82巻、第6号、2013年においては、シアノ基やトリアジンなどの電子吸引性の骨格と、カルバゾールやジフェニルアミノ基等の電子供与性の骨格とを導入することで、LUMOとHOMOとをそれぞれ局在化させている。

[0094] また、化合物の基底状態と励起三重項状態との分子構造変化を小さくすることも効果的である。構造変化を小さくする方法としては、例えば、化合物を剛直にすることなどが効果的である。ここで述べる剛直とは、例えば、分子内の環と環との結合における自由回転を抑制することや、 $\pi$ 共役面の大きい縮合環を導入するなど、分子内において自由に動ける部位が少ないことを意味する。特に、発光に関与する部位を剛直にすることによって、励起状態における構造変化を小さくすることが可能である。

[0095] <TADF化合物が抱える一般的な問題>

TADF化合物は、その発光機構及び分子構造の面から種々の問題を抱えている。以下に、一般的にTADF化合物が抱える問題の一部について記載する。

[0096] TADF化合物においては、 $\Delta E_{st}$ を小さくするためにHOMOとLUMOの存在する部位をできるだけ離すことが必要であるが、このため、分子の電子状態はHOMO部位とLUMO部位が分離したドナー／アクセプター型の分子内CT（分子内電荷移動状態）に近い状態となってしまう。

[0097] このような分子は、複数存在すると一方の分子のドナー部分と他方の分子のアクセプター部分とを近接させると安定化が図られる。そのような安定化状態は2分子間での形成に限らず、3分子間又は5分子間など、複数の分子間でも形成が可能であり、結果、広い分布を持った種々の安定化状態が存在することになり、吸収スペクトル及び発光スペクトルの形状はブロードとなる。また、2分子を超える多分子集合体を形成しない場合であっても、二つの分子の相互作用する方向や角度などの違いによって様々な存在状態を取り

得るため、基本的にはやはり吸収スペクトル及び発光スペクトルの形状はブロードになる。

[0098] 発光スペクトルがブロードになることは二つの大きな問題を発生する。

一つは、発光色の色純度が低くなってしまいう問題である。照明用途に適用する場合にはそれほど大きな問題にはならないが、電子ディスプレイ用途に用いる場合には色再現域が小さくなり、また、純色の色再現性が低くなることから、実際に商品として適用するのは困難になる。

[0099] もう一つの問題は、発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長（「蛍光0-0バンド」と呼ぶ。）が短波長化、すなわち高 $S_1$ 化（最低励起一重項エネルギー準位の高エネルギー化）してしまうことである。

[0100] 当然、蛍光0-0バンドが短波長化すると、 $S_1$ よりもエネルギーの低い $T_1$ に由来するリン光0-0バンドも短波長化（高 $T_1$ 化）してしまう。そのため、ホスト化合物に用いる化合物はドーパントからの逆エネルギー移動を起こさないようにするために、高 $S_1$ 化かつ高 $T_1$ 化する必要が生じてくる。

[0101] これは非常に大きな問題である。基本的に有機化合物からなるホスト化合物は、有機EL素子中で、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態及び励起状態という、複数の活性かつ不安定な化学種の状態を取るが、それら化学種は分子内の $\pi$ 共役系を拡大することで比較的安定に存在させることができる。

[0102] しかしながら、高 $S_1$ 化かつ高 $T_1$ 化を達成するには、分子内の $\pi$ 共役系を縮小するか若しくは断ち切ることが必要となり、安定性と両立させることが困難になって、結果的には発光素子の寿命を短くしてしまうことになる。

[0103] また、重金属を含まないTADF化合物においては、励起三重項状態から基底状態に失活する遷移は禁制遷移であるため、励起三重項状態での存在時間（励起子寿命）は数百 $\mu$ 秒からミリ秒オーダーと極めて長い。そのため、仮にホスト化合物の $T_1$ エネルギー準位が蛍光発光性化合物のそれよりも高いエネルギーレベルであったとしても、その存在時間の長さから蛍光発光性化合物の励起三重項状態からホスト化合物へと逆エネルギー移動を起こす確率

が増大してしまう。その結果、本来意図するTADF化合物の励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差が十分に起こらずに、ホスト化合物への好ましくない逆エネルギー移動が主流となって、十分な発光効率が得られないという不具合が生じてしまう。

[0104] 上記のような問題を解決するためには、TADF化合物の発光スペクトル形状をシャープ化し、発光極大波長と発光スペクトルの立ち上がり波長の差を小さくすることが必要となる。そのためには、基本的には励起一重項状態及び励起三重項状態の分子構造の変化を小さくすることにより達成することが可能である。

[0105] また、ホスト化合物への逆エネルギー移動を抑制するためには、TADF化合物の励起三重項状態の存在時間（励起子寿命）を短くすることが効果的である。それを実現するには、基底状態と励起三重項状態との分子構造変化を小さくすること及び禁制遷移をほどくのに好適な置換基や元素を導入することなどの対策を講じることで、問題点を解決することが可能である。

[0106] [有機EL素子]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極間に、1つ又は複数の有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記少なくとも1層の有機化合物層が、電子輸送層として前記有機膜を有する。

[0107] 本発明の有機EL素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(i) 陽極／発光層／陰極

(ii) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(v) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(vi) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(vii) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻

止層／) 電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の中で (vii) の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

[0108] 本発明に係る発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう）や電子注入層（陰極バッファ層ともいう）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層（陽極バッファ層ともいう）を設けてもよい。

本発明に係る電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

本発明に係る正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機化合物層（又は有機層）」ともいう。

[0109] （タンデム構造）

本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

陽極／第1発光ユニット／第2発光ユニット／第3発光ユニット／陰極

陽極／第1発光ユニット／中間層／第2発光ユニット／中間層／第3発光ユニット／陰極

ここで、上記第1発光ユニット、第2発光ユニット及び第3発光ユニットは全て同じであっても、異なってもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なってもよい。

また、第3発光ユニットはなくてもよく、一方で第3発光ユニットと電極の間にさらに発光ユニットや中間層を設けてもよい。

[0110] 複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料及び構成を用いることができる。

[0111] 中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 $ZnO_2$ 、TiN、ZrN、HfN、 $TiO_x$ 、 $VO_x$ 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaB_6$ 、 $RuO_2$ 、Al等の導電性無機化合物層や、Au/ $Bi_2O_3$ 等の2層膜や、 $SnO_2/Ag/SnO_2$ 、 $ZnO/Ag/ZnO$ 、 $Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3$ 、 $TiO_2/TiN/TiO_2$ 、 $TiO_2/ZrN/TiO_2$ 等の多層膜、また $C_{60}$ 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0112] 発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた(i)～(vii)の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0113] タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第6337492号、米国特許第7420203号、米国特許第7473923号、米国特許第6872472号、米国特許第6107734号、米国特許第6337492号、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号公報、特開2006-24791号公報、特開2006-49393号公報、特開2006-49394号公報、特開2006-49396号公報、特開2011-96679号公報、特開2005-340187号公報、特許第4711424号、特許第3496681号、特許第3884

564号、特許第4213169号、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、特開2003-272860号公報、特開2003-045676号公報、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0114] 以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。

発光層の厚さの総和は、特に制限はないが、形成する層の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm～5μmの範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは2～500nmの範囲内に調整され、さらに好ましくは5～200nmの範囲内に調整される。

また、個々の発光層の厚さとしては、2nm～1μmの範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは2～200nmの範囲内に調整され、さらに好ましくは3～150nmの範囲に調整される。

[0115] 発光層には、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）と、を含有することが好ましい。

[0116] （1）発光ドーパント

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう。）と、遅延蛍光性ドーパント、リン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう。）が好ましく用いられる。本発明においては、少なくとも1層の発光層が、前記一般式（1）で表される構造を有する化合物（電荷輸送材料）を含有することが好ましい。

本発明においては、発光層が発光ドーパントを5～100質量%の範囲内で含有することが好ましく、10～30質量%の範囲内で含有することがより好ましい。

発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定の発光ドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

また、発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なる発光ドーパント同士の組み合わせや、本発明の $\pi$ 共役系化合物や、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物とを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

[0117] 本発明に係る有機EL素子の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ（株）製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

本発明に係る有機EL素子における白色とは、特に限定はなく、橙色寄りの白色であっても青色寄りの白色であってもよいが、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、1000cd/m<sup>2</sup>でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

[0118] (1.1) リン光発光性ドーパント

本発明に係るリン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」ともいう。）について説明する。

本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化

合物であり、具体的には、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0119] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0120] 本発明において使用できるリン光ドーパントとしては、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許公開第2006/835469号、米国特許公開第2006/0202194号、米国特許公開第2007/0

087321号、米国特許公開第2005/0244673号、  
Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許公開第2002/0034656号、米国特許第7332232号、米国特許公開第2009/0108737号、米国特許公開第2009/0039776号、米国特許第6921915号、米国特許第6687266号、米国特許公開第2007/0190359号、米国特許公開第2006/0008670号、米国特許公開第2009/0165846号、米国特許公開第2008/0015355号、米国特許第7250226号、米国特許第7396598号、米国特許公開第2006/0263635号、米国特許公開第2003/0138657号、米国特許公開第2003/0152802号、米国特許第7090928号、Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chem. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許公開第2006/0251923号、米国特許公開第2005/0260441号、米国特許第7393599号、米国特許第7534505号、米国特許第74

45855号、米国特許公開第2007/0190359号、米国特許公開第2008/0297033号、米国特許第7338722号、米国特許公開第2002/0134984号、米国特許第7279704号、米国特許公開第2006/098120号、米国特許公開第2006/103874号、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、米国特許公開第2012/228583号、米国特許公開第2012/212126号、特開2012-069737号公報、特開2012-195554号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

[0121] 中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0122] (1. 2) 蛍光発光性ドーパント

本発明に係る蛍光発光性ドーパント（以下、「蛍光ドーパント」ともいう。）について説明する。

本発明に係る蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

本発明に係る蛍光ドーパントは、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を用いてもよいし、有機EL素子の発光層に使用される公知の蛍光ドーパントや遅延蛍光性ドーパントの中から適宜選択して用いてもよい。

[0123] 本発明に係る蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

[0124] 遅延蛍光性ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号公報、特開2010-93181号公報等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0125] (2) ホスト化合物

本発明に係るホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

好ましくは室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満の化合物である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0126] ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。

ホスト化合物としては、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を用いても良く、特に制限はなく、従来有機EL素子で用いられる化合物を用いることができる。低分子化合物でも繰り返し単位を有する高分

子化合物でもよく、また、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

逆エネルギー移動の観点から、ドーパントの励起一重項エネルギー準位より高い励起エネルギーをもつものが好ましく、さらにドーパントの励起三重項エネルギー準位より高い励起三重項エネルギーをもつものがより好ましい。

[0127] ホスト化合物は、発光層内においてキャリアの輸送及び励起子の生成を担う。そのため、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態、及び励起状態の全ての活性種の状態において安定に存在でき、分解や付加反応などの化学変化を起こさないこと、さらに、層中において通電経時でホスト分子がオングストロームレベルで移動しないことが好ましい。

[0128] また、特に併用する発光ドーパントがTADF発光を示す場合には、TADF化合物の励起三重項状態の存在時間が長いことから、ホスト化合物自体のT<sub>1</sub>エネルギー準位が高いこと、さらにホスト化合物同士が会合した状態で低T<sub>1</sub>状態を作らないこと、TADF化合物とホスト化合物とがエキサイプレックスを形成しないこと、ホスト化合物が電界によりエレクトロマーを形成しないことなど、ホスト化合物が低T<sub>1</sub>化しないような分子構造の適切な設計が必要となる。

[0129] このような要件を満たすためには、ホスト化合物自体が電子のホッピング移動性が高いこと、かつ、正孔のホッピング移動が高いこと、励起三重項状態となったときの構造変化が小さいことが必要である。このような要件を満たすホスト化合物の代表格としてカルバゾール骨格、アザカルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフエン骨格又はアザジベンゾフラン骨格などの、高T<sub>1</sub>エネルギー準位を有するものが好ましく挙げられる。

[0130] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有することが好ましい。好ましくはT<sub>g</sub>が90℃以上であり、より好ま

しくは120℃以上である。

ここで、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)とは、DSC(Differential Scanning Calorimetry:示差走査熱量法)を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0131] 本発明における有機EL素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第2003/0175553号、米国特許公開第2006/0280965号、米国特許公開第2005/0112407号、米国特許公開第2009/0017330号、米国特許公開第2009/0030202号、米国特許公開第2005/0238919号、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/

089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号公報、EP2034538、等である。

[0132] 《電子輸送層》

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。

本発明における電子輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は2nm～5 $\mu$ mの範囲内であり、より好ましくは2～500nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～200nmの範囲内である。

[0133] 電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という。）としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、本発明の前記一般式（1）で表される構造を有する化合物を用いてもよいし、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

従来公知の化合物としては、例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、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、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等）等が挙げられる。

[0134] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金

属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0135] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

また、これらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0136] 本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、n性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等のn型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等の文献に記載されたものが挙げられる。

[0137] 本発明に係る有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

米国特許第6528187号、米国特許第7230107号、米国特許公開第2005/0025993号、米国特許公開第2004/003607

7号、米国特許公開第2009/0115316号、米国特許公開第2009/0101870号、米国特許公開第2009/0179554号、国際公開第2003/060956号、国際公開第2008/132085号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号、米国特許公開第2009/030202号、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、EP2311826号、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-124114号公報、特開2008-277810号公報、特開2006-156445号公報、特開2005-340122号公報、特開2003-45662号公報、特開2003-31367号公報、特開2003-282270号公報、国際公開第2012/115034号、等である。

[0138] 本発明におけるより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、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、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0139] 《正孔阻止層》

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する層であり、好ましくは電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

前記正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

また、正孔阻止層の膜厚としては、好ましくは3～100 nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～30 nmの範囲内である。

正孔阻止層に用いられる材料としては、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を含む前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を含む前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0140] 《電子注入層》

本発明に係る電子注入層(「陰極バッファ層」ともいう)とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されている。

本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記のように陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1～5 nmの範囲内が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

[0141] 電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層

に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、本発明の $\pi$ 共役系化合物を含む前述の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を用いることも可能である。

また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

[0142] 《正孔輸送層》

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

前記正孔輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm~5  $\mu$ mの範囲内であり、より好ましくは2~500 nmの範囲内であり、さらに好ましくは5~200 nmの範囲内である。

[0143] 正孔輸送層に用いられる材料(以下、正孔輸送材料という)としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を用いてもよいし、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー(例えばPEDOT:PSS、アニリン系共重

合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等)等が挙げられる。

[0144] トリアリールアミン誘導体としては、 $\alpha$ -NPDに代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

さらに不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(ppy)<sub>3</sub>に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0145] 本発明に係る有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503

(2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chem. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許公開第2003/0162053号、米国特許公開第2002/0158242号、米国特許公開第2006/0240279号、米国特許公開第2008/0220265号、米国特許第5061569号、国際公開第2007/002683号、国際公開第2009/018009号、EP650955、米国特許公開第2008/0124572号、米国特許公開第2007/0278938号、米国特許公開第2008/0106190号、米国特許公開第2008/0018221号、国際公開第2012/115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号公報、米国特許出願番号13/585981号等である。

正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0146] 《電子阻止層》

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有する層であり、好ましくは正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止層として用いることができる。

前記電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

また、電子阻止層の膜厚としては、好ましくは3～100nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～30nmの範囲内である。

電子阻止層に用いられる材料としては、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を含む前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も電子阻止層に好ましく用いられる。

[0147] 《正孔注入層》

本発明に係る正孔注入層(「陽極バッファ層」ともいう)とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されている。

本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、上記のように陽極と発光層又は陽極と正孔輸送層との間に存在させてもよい。

[0148] 正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば、本発明の前記一般式(1)で表される構造を有する化合物を含む前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432や特開2006-135145等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0149] 《その他添加剤》

前述した本発明における有機層は、さらに他の添加剤が含まれていてもよい。

添加剤としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、P d、C a、N a等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

添加剤の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

[0150] 《有機層の形成方法》

本発明における有機層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。

本発明における有機層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット印刷法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット印刷法、スプレーコート法などのロール・トゥール方式適性の高い方法が好ましい。

[0151] 本発明に係る有機EL材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

- [0152] さらに層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 200\text{nm}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

本発明における有機層の形成は、1回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

- [0153] 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（ $4\text{eV}$ 以上、好ましくは $4.5\text{V}$ 以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、酸化インジウムスズ（ITO）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}$ （ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

- [0154] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、又はパターン精度を余り必要としない場合は（ $100\mu\text{m}$ 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

又は、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を $10\%$ より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\text{sq}$ 以下が好ましい。

陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0155] 《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい（5eV以下）金属（電子注入性金属と称する。）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、銀、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。

これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0156] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。又は、金属ナノ粒子のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。陰極としてのシート抵抗は数百Ω/sq. 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を

有する素子を作製することができる。

[0157] 《支持基板》

本発明における有機EL素子に用いることのできる支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう。）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0158] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アトロン（登録商標）（JSR社製）又はアペル（登録商標）（三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0159] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ $90 \pm 2$ ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方

法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$  以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0160] ガスバリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0161] ガスバリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0162] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

本発明に係る有機EL素子の発光の室温における外部取り出し量子効率とは、1%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

ここで、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数  $\times 100$  である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

[0163] <有機EL素子の作製方法>

本発明における有機層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。

前記有機層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法

、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、例えばグラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の印刷法のほか、スピコート法、キャスト法、インクジェット印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、ドクターコート法、LB法（ラングミュアプロジェクト法）等があるが、塗布液を容易に精度良く塗布することが可能で、かつ高生産性の点から、インクジェットヘッドを用いたインクジェット印刷法により塗布することがより好ましい。

[0164] さらに層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚0.1nm～5μm、好ましくは5～200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

本発明における有機層の形成は、1回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0165] 《インクジェット印刷法》

以下、インクジェット印刷法による有機層の形成方法について、その一例を、図を交えて説明する。

[0166] 図1は、インクジェット印刷方式を用いた有機EL素子の製造方法の一例を示す概略図である。

[0167] 図1には、インクジェットヘッド30を具備したインクジェット印刷装置を用いて、基材2上に、有機EL素子の有機層を形成する有機機能性材料等（必要に応じて本発明のπ共役系化合物を含む）を吐出する方法の一例を示してある。

[0168] 図1に示すように、一例として、基材2を連続的に搬送しながら、インク

ジェットヘッド30により、前記有機機能性材料等をインク液滴として順次、基材2上に射出して、有機EL素子1の有機機能層を形成する。

[0169] 本発明に係る有機EL素子の製造方法に適用可能なインクジェットヘッド30としては、特に限定はなく、例えば、インク圧力室に圧電素子を備えた振動板を有し、この振動板によるインク圧力室の圧力変化でインク組成物を吐出させる剪断モード型（ピエゾ型）のヘッドでもよいし、発熱素子を有し、この発熱素子からの熱エネルギーによりインク組成物の膜沸騰による急激な体積変化によりノズルからインク組成物を吐出させるサーマルタイプのヘッドであってもよい。

[0170] インクジェットヘッド30には、射出用のインク組成物の供給機構などが接続されている。インク組成物のインクジェットヘッド30への供給は、タンク38Aにより行われる。インクジェットヘッド30内のインク組成物の圧力を常に一定に保つようにこの例ではタンク液面を一定にする。その方法としては、インク組成物をタンク38Aからオーバーフローさせてタンク38Bに自然流下で戻している。タンク38Bからタンク38Aへのインク組成物の供給は、ポンプ31により行われており、射出条件に合わせて安定的にタンク38Aの液面が一定となるように制御されている。

[0171] なお、ポンプ31によりタンク38Aへインク組成物を戻す際には、フィルター32を通してから行われている。このように、インク組成物はインクジェットヘッド30へ供給される前に絶対濾過精度又は準絶対濾過精度が0.05~50 $\mu$ mの濾材を少なくとも1回は通過させることが好ましい。

[0172] また、インクジェットヘッド30の洗浄作業や液体充填作業などを実施するためにタンク36よりインク組成物が、タンク37より洗浄溶媒がポンプ39によりインクジェットヘッド30へ強制的に供給可能となっている。インクジェットヘッド30に対してこうしたタンクポンプ類は複数に分けてもよいし、配管の分岐を使用してもよい、またそれらの組み合わせでもかまわない。

[0173] 図1では配管分岐33を使用している。さらにインクジェットヘッド30

内のエアーを十分に除去するためにタンク36よりポンプ39にてインクジェット30へインク組成物を強制的に送液しながら下記に記すエアー抜き配管からインク組成物を抜き出して廃液タンク34に送ることもある。

[0174] 図2は、インクジェット印刷方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図である。

[0175] 図2Aは、本発明に適用可能なインクジェットヘッド100を示す概略斜視図であり、図2Bは、インクジェットヘッド100の底面図である。

[0176] 本発明に適用可能なインクジェットヘッド100は、インクジェット記録装置（図示略）に搭載されるものであり、インクをノズルから吐出させるヘッドチップと、このヘッドチップが配設された配線基板と、この配線基板とフレキシブル基板を介して接続された駆動回路基板と、ヘッドチップのチャンネルにフィルターを介してインクを導入するマニホールドと、内側にマニホールドが収納された筐体56と、この筐体56の底面開口を塞ぐように取り付けられたキャップ受板57と、マニホールドの第1インクポート及び第2インクポートに取り付けられた第1及び第2ジョイント81a、81bと、マニホールドの第3インクポートに取り付けられた第3ジョイント82と、筐体56に取り付けられたカバー部材59とを備えている。また、筐体56をプリンタ本体側に取り付けるための取り付け用孔68がそれぞれ形成されている。

[0177] また、図2Bで示すキャップ受板57は、キャップ受板取り付け部62の形状に対応して、外形が左右方向に長尺な略矩形板状として形成され、その略中央部に複数のノズルが配置されているノズルプレート61を露出させるため、左右方向に長尺なノズル用開口部71が設けられている。また、図2Aで示すインクジェットヘッド内部の具体的な構造に関しては、例えば、特開2012-140017号公報に記載されている図2等を参照することができる。

[0178] 図2にはインクジェットヘッドの代表例を示したが、そのほかにも、例えば、特開2012-140017号公報、特開2013-010227号公

報、特開2014-058171号公報、特開2014-097644号公報、特開2015-142979号公報、特開2015-142980号公報、特開2016-002675号公報、特開2016-002682号公報、特開2016-107401号公報、特開2017-109476号公報、特開2017-177626号公報等に記載されている構成からなるインクジェットヘッドを適宜選択して適用することができる。

[0179] 《インクジェットヘッド》

本発明に適用可能なインクジェットヘッドは、例えば、特開2012-140017号公報、特開2013-010227号公報、特開2014-058171号公報、特開2014-097644号公報、特開2015-142979号公報、特開2015-142980号公報、特開2016-002675号公報、特開2016-002682号公報、特開2016-107401号公報、特開2017-109476号公報、特開2017-177626号公報等に記載されている構成からなるインクジェットヘッドを適宜選択して適用することができる。

[0180] 湿式法に用いる塗布液は、有機層を形成する材料が液媒体に均一に溶解される溶液でも、材料が固形分として液媒体に分散される分散液でも良い。分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

液媒体としては特に制限はなく、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロヘキサノン等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒

、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド、水又はこれらの混合液媒体等が挙げられる。

これらの液媒体の沸点としては、迅速に液媒体を乾燥させる観点から乾燥処理の温度未満の沸点が好ましく、具体的には60～200℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、80～180℃の範囲内である。

[0181] 塗布液は、塗布範囲を制御する目的や、塗布後の表面張力勾配に伴う液流動（例えば、コーヒーリングと呼ばれる現象を引き起こす液流動）を抑制する目的に応じて、界面活性剤を含有することができる。

界面活性剤としては、溶媒に含まれる水分の影響、レベリング性、基板f1への濡れ性等の観点から、例えばアニオン性又はノニオン性の界面活性剤等が挙げられる。具体的には、含フッ素系活性剤等、国際公開第08/146681号、特開平2-41308号公報等に挙げられた界面活性剤を用いることができる。

[0182] 塗布膜の粘度についても、膜厚と同様に、有機層として必要とされる機能と有機材料の溶解度又は分散性により、適宜選択することが可能で、具体的には例えば0.3～100 mPa・sの範囲内で選択することができる。

塗布膜の膜厚は、有機層として必要とされる機能と有機材料の溶解度又は分散性により適宜選択することが可能で、具体的には例えば1～90 μmの範囲内で選択することができる。

湿式法により塗布膜を形成した後、上述した液媒体を除去する塗布工程を有することができる。乾燥工程の温度は特に制限されないが、有機層や透明電極や基材が損傷しない程度の温度で乾燥処理することが好ましい。具体的には、塗布液の組成等によって異なるため一概には言えないが、例えば、80℃以上の温度とすることができ、上限は300℃程度までは可能な領域と考えられる。時間は10秒以上10分以下程度とすることが好ましい。このような条件とすることにより、乾燥を迅速に行うことができる。

## [0183] 《封止》

有機EL素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されていればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

[0184] 本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムはJIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ $90 \pm 2$ ）%）が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ 以下のものが好ましい。

[0185] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、

エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0186] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

[0187] さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0188] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

吸湿性化合物としては、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシ

ウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0189] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜又は前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために、保護膜又は保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0190] 《光取り出し向上技術》

本発明における有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 $\theta$ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極又は発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極又は発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0191] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報）

、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）などが挙げられる。

[0192] 本発明においては、これらの方法を前記有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、又は基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚さで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。

本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、さらに高輝度又は耐久性に優れた素子を得ることができる。

[0193] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度の範囲内であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。またさらに1.35以下であることが好ましい。

また、低屈折率媒質の厚さは、媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚さが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0194] 全反射を起こす界面又は、いずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が1次の回折や、2次の回折といった、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、

発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間又は、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間、又は媒質中（透明基板内や透明電極内）でも良いが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約  $1/2 \sim 3$  倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0195] 《集光シート》

本発明における有機EL素子は、支持基板（基板）の光取出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工すること、又は、いわゆる集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取出し側に一辺が  $30 \mu\text{m}$  でその頂角が  $90$  度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

[0196] 集光シートとしては、例えば液晶表示装置のLEDバックライトで実用化

されているものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）などを用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば基材に頂角90度、ピッチ50 $\mu\text{m}$ の $\Delta$ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であっても良い。

また、有機EL素子からの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）などを用いることができる。

[0197] 《用途》

本発明における有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

発光光源として、例えば、照明装置（家庭用照明、車内照明）、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

本発明における有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェット印刷法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

[0198] 《照明装置の一態様》

本発明における有機EL素子を具備した、照明装置の一態様について説明する。

前記有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ300 $\mu\text{m}$ のガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、

これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止し、図3、図4に示すような照明装置を形成することができる。

図3は、照明装置の概略図を示し、本発明に係る有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）

。

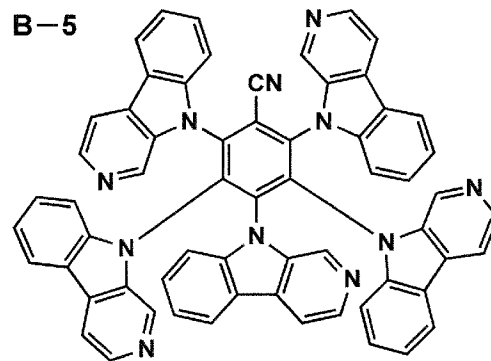
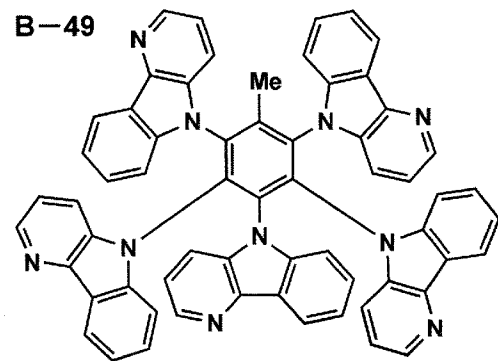
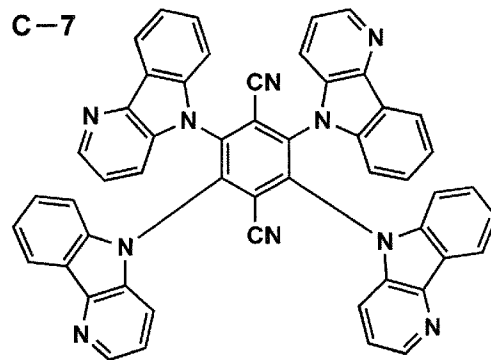
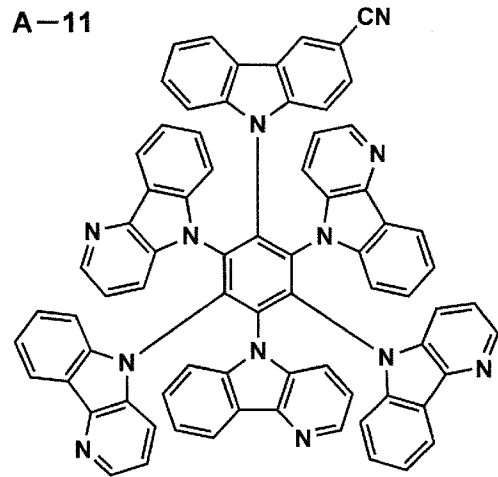
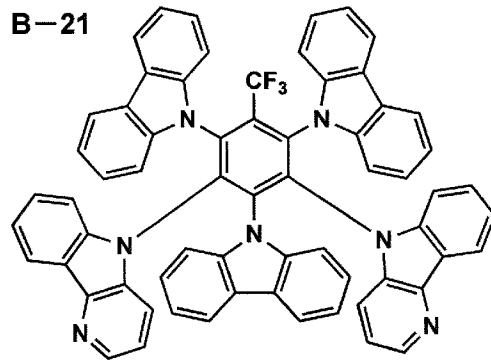
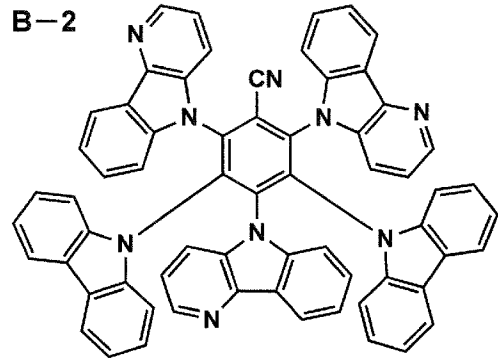
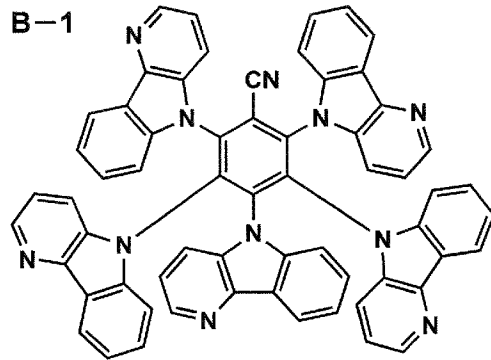
図3は、照明装置の断面図を示し、図4において、符号105は陰極、符号106は有機EL層、符号107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

### 実施例

[0199] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0200] 以下で用いた化合物を示す。

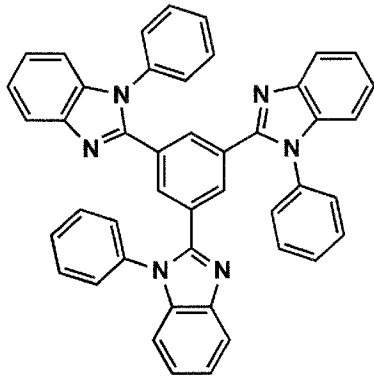
[化26]



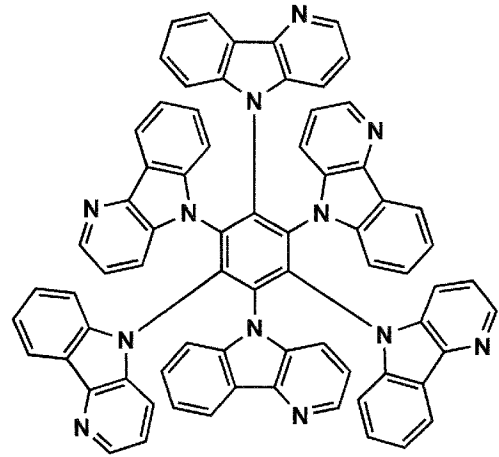
[0201]

[化27]

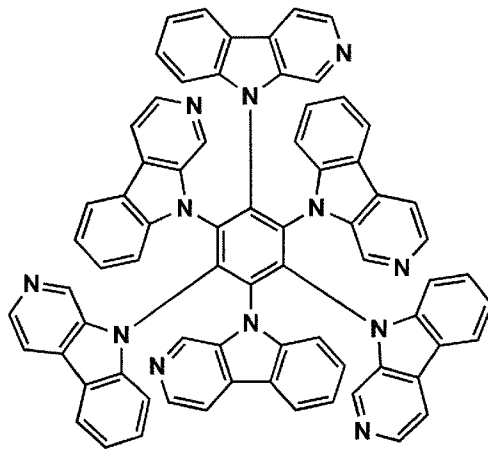
比較化合物1



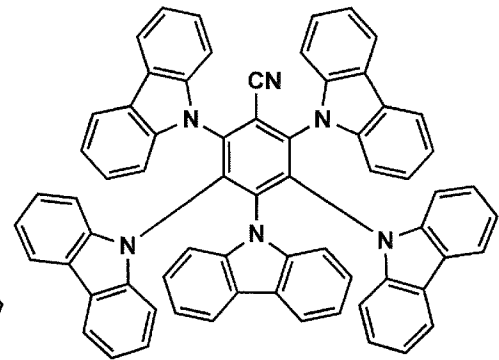
比較化合物2



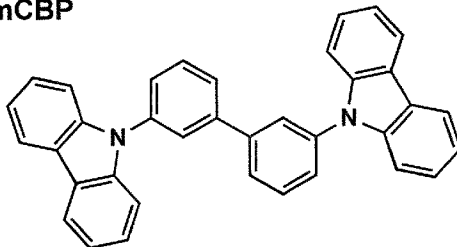
比較化合物3



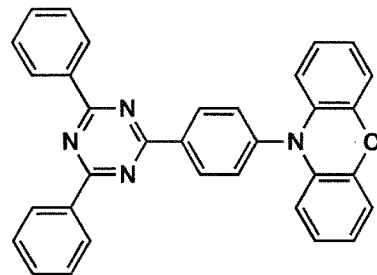
比較化合物4



mCBP



PXZ-TRZ

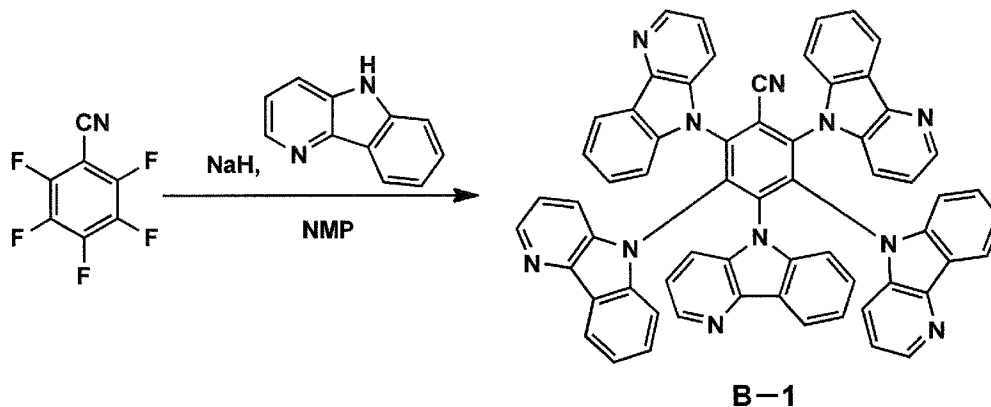


[0202] [実施例 1]

&lt;例示化合物 B-1 の合成&gt;

下記スキームにより合成した。

[0203] [化28]



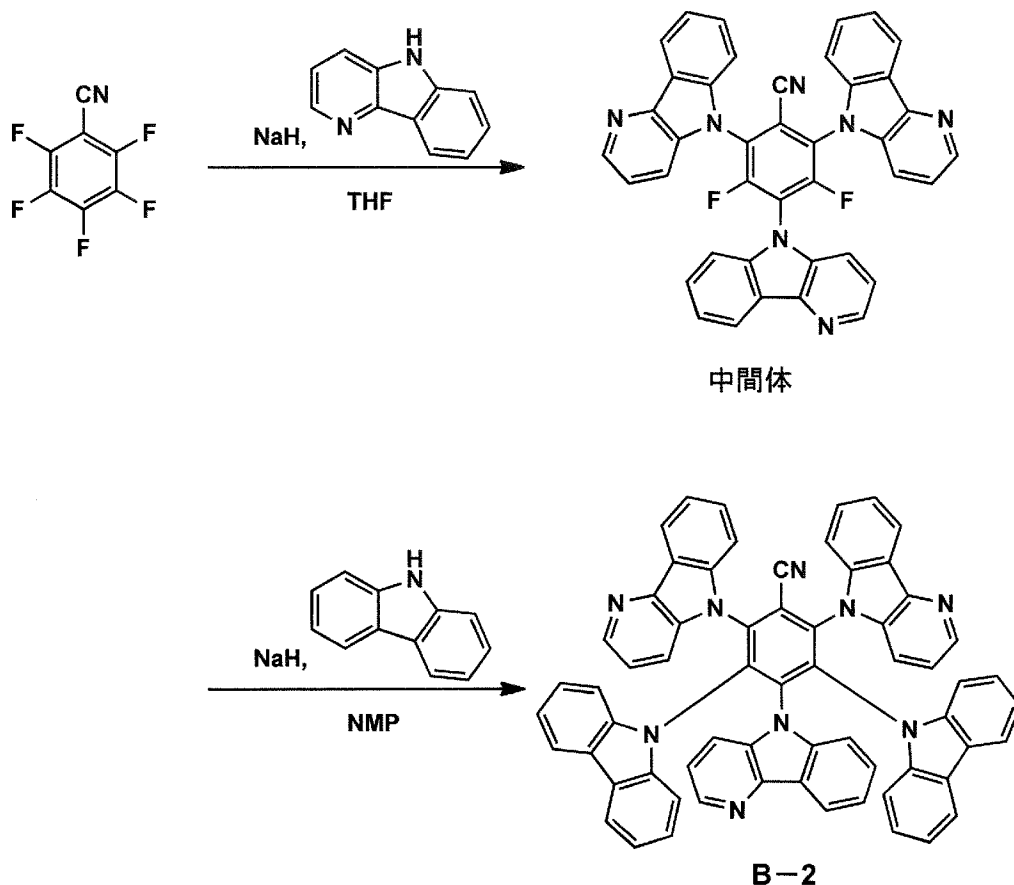
[0204] NMP (42 ml) 中にカルボリン (10.9 g、64.6 mol) を溶かし NaH (2.80 g、70.0 mol) を加え 30 分攪拌した。その後 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾニトリル (1.32 g、10.8 mol) を溶液に加え、120℃で5時間加熱攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これを再結晶して目的の例示化合物 (B-1) 9.20 g を得た。

[0205] <例示化合物 B-2 の合成>

下記スキームにより合成した。

[0206]

[化29]



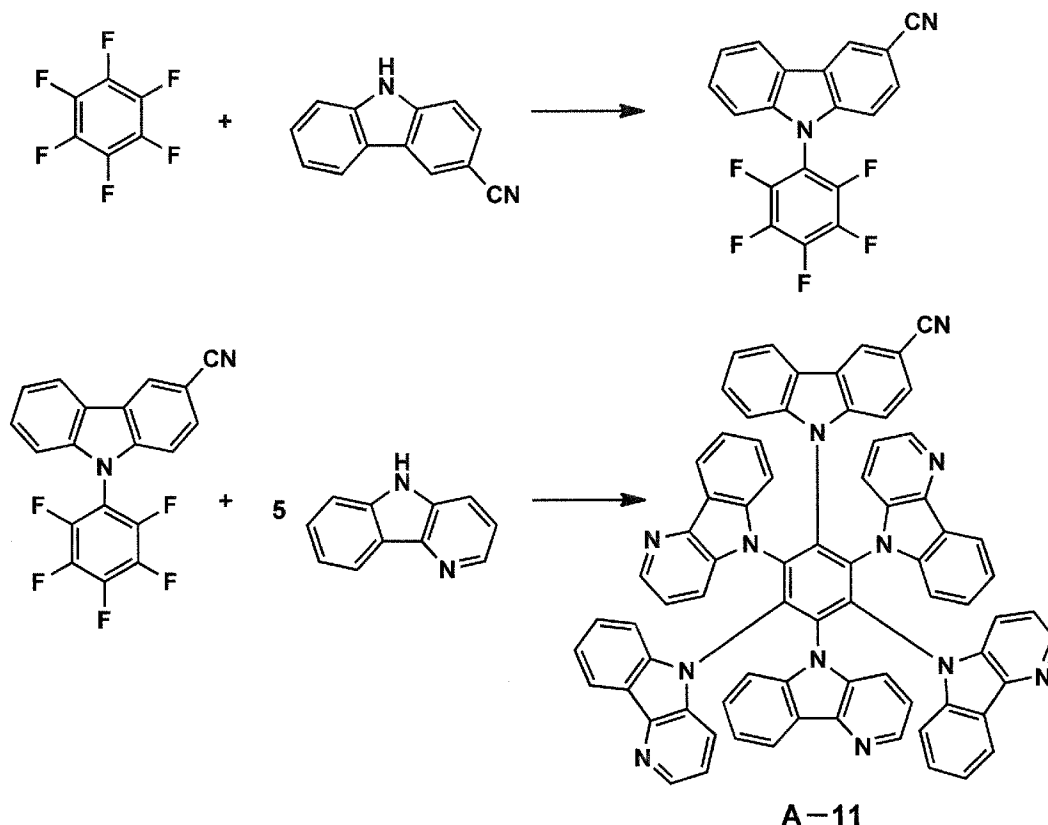
[0207] THF (42 ml) 中にカルボリン (6.54 g、38.68 mol) を溶かし NaH (1.68 g、42.0 mol) を加え 30 分攪拌した。その後 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾニトリル (1.32 g、10.8 mol) を溶液に加え、加熱還流させながら 5 時間攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これを再結晶して中間体を 6.50 g 得た。次に、NMP (42 ml) 中に 9H-カルバゾール (4.10 g、24.5 mol) を溶かし NaH (0.98 g、24.5 mol) を加え 30 分攪拌した。その後、中間体 (6.50 g、10.2 mol) を溶液に加え、120℃で 5 時間加熱攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これを再結晶して目的の例示化合物 (B-2) 8.20 g を得た。

[0208] <例示化合物 A-11 の合成>

下記スキームにより合成した。

[0209]

[化30]



[0210] THF (40 ml) 中に3-シアノカルバゾール (1.92 g、10.0 mmol) を溶かしNaH (0.40 g、10.0 mmol) を加え30分攪拌した。その後、ヘキサフルオロベンゼン (11.2 g、60.0 mmol) を溶液に加え、0℃で1時間加熱攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これをカラムクロマトグラフィーで精製して中間体2.5 gを得た。

次に、THF (40 ml) 中に5H-ピリド[3,2-b]インドール (8.07 g、48.0 mmol) を溶かしNaH (2.0 g、48.0 mmol) を加え30分攪拌した。その後、中間体2.5 gを溶液に加え、70℃で5時間加熱攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これをカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物 (A-11) 1.9 gを得た。

[0211] <その他の化合物の合成>

主に原材料を変更した以外は前述と同様にして、その他の化合物 (B-2

1、C-7、比較化合物1~4)を合成した。

[0212] <EOD1-1の作製>

下記のようにして、単電荷デバイス（エレクトロンオンリーデバイス：EOD）：ITO/Ca/有機層/Agを作製した。

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板の上にITO（インジウムチンオキsid）を100nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

このITO透明電極を設けた透明支持基板を真空蒸着装置に取付け、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。Caを $0.2 \text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着レートで5nmの膜厚になるように蒸着を行い、さらに例示化合物「B-1」を $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着レートで100nmの膜厚になるように蒸着を行った。

最後に、陰極として銀100nmを蒸着して陰極を形成し、EOD1-1を作製した。

[0213] <EOD1-2~1-11の作製>

単電荷デバイスEOD1-1の作製において、例示化合物「B-1」の代わりに、表1に記載の有機層の化合物（電荷輸送材料）に変更した以外は同様にして、EOD1-2~1-11を作製した。

[0214] <EOD1-1~1-11の評価>

作製したEOD1-1~1-11を用いて、本発明の化合物による膜質安定化の度合いを以下に記載の方法により評価した。

[0215] 各々のEODに $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流を一定時間流した時の加電圧を測定し、一定時間後の電圧変動（上昇）が比較に対して少ないものを膜質安定性が高いと評価した。

開始時の電圧を $V_0$ 、100時間経過後の電圧をそれぞれ $V_{100}$ とし、駆動電圧変化率 $V_{100}/V_0$ を算出し、比較であるEOD1-9の駆動電圧変化率を100とした時の相対値を表1に示した。

[0216] [表1]

表I

EOD素子 No.	電荷輸送材料	駆動電圧 変化率 (相対値)	備考
1-1	例示化合物B-1	70	本発明
1-2	例示化合物B-2	78	本発明
1-3	例示化合物B-5	85	本発明
1-4	例示化合物B-21	84	本発明
1-5	例示化合物B-49	92	本発明
1-6	例示化合物A-11	90	本発明
1-7	例示化合物C-7	87	比較例
1-8	比較化合物 1	135	比較例
1-9	比較化合物 2	100	比較例
1-10	比較化合物 3	105	比較例
1-11	比較化合物 4	129	比較例

[0217] 上記表Iの結果に示されるように、EOD1-1~EOD1-6と、EOD1-7~EOD1-11の駆動電圧変化率を比較すると、本発明の一般式(1)で表される構造を有する化合物が、当該化合物の凝集を抑制し、高い膜安定性を有していることが明らかである。

[0218] [実施例2]

<EOD1-1、1-2、1-4、1-5、1-8、1-9及び1-10の評価>

作製したEOD1-1、1-2、1-4、1-5、1-8、1-9及び1-10を用いて、本発明の化合物の電荷輸送材料としての性質を以下に記載の方法により評価した。

[0219] 各々のEODに電圧を印加して電子移動度と注入電圧を測定し、電子移動度が高くかつ注入電圧が小さいものを、電荷輸送材料として優れていると評価した。

比較であるEOD1-8の電子移動度及び注入電圧を100としたときの相対値を表IIに示した。

[0220]

[表2]

表 II

EOD素子 No.	電荷輸送材料	電子移動度 (相対値)	注入電圧 (相対値)	備考
1-1	例示化合物B-1	131	72	本発明
1-2	例示化合物B-2	120	86	本発明
1-4	例示化合物B-21	112	89	本発明
1-5	例示化合物B-49	105	94	本発明
1-8	比較化合物 1	100	100	比較例
1-9	比較化合物 2	84	130	比較例
1-10	比較化合物 3	86	128	比較例

[0221] 上記表IIの結果に示されるように、EOD 1-1、EOD 1-2、EOD 1-4、EOD 1-5と、EOD 1-8~EOD 1-10の電子移動度を比較すると、本発明の一般式(1)で表される構造を有する化合物が、高い電子移動度と低い注入電圧を有しており、電荷輸送材料として優れた性質を持つことが明らかである。

[0222] [実施例3]

<有機EL素子1-1の作製>

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキsid)を100nm成膜した基板(Avanstrat社製NA45)にパターニングを行った。その後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

この透明支持基板の上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083)を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、層厚20nmの正孔注入層を設けた。

その後、ポリビニルカルバゾール(Mw~1100000)を1,2ジクロロベンゼンに溶かした溶液を用いて2000rpm、30秒の条件下、ス

ピンコート法により薄膜を形成した後、 $120^{\circ}\text{C}$ にて10分間乾燥し、層厚 $15\text{nm}$ の正孔輸送層を設けた。

さらに、発光性化合物としてPXZ-TRZとホスト化合物としてmCBPが、それぞれ10%、90%の質量%になるようトルエンに溶かした溶液を用い、 $2000\text{rpm}$ 、30秒の条件下、ピンコート法により薄膜を形成した後、 $100^{\circ}\text{C}$ にて10分間乾燥し、層厚 $35\text{nm}$ の発光層を設けた。

[0223] 次に、この基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用つぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用つぼはモリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

真空度 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧した後、例示化合物B-1を蒸着速度 $1.0\text{nm}/\text{秒}$ で蒸着し、層厚 $30\text{nm}$ の電子輸送層を形成した。

さらに、フッ化リチウムを膜厚 $0.5\text{nm}$ で形成した後に、アルミニウム $100\text{nm}$ を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子1-1を作製した。

[0224] <有機EL素子1-2~1-3の作製>

電子輸送材料を下記表IIIに示すように変えた以外は有機EL素子1-1と同様の方法で有機EL素子1-2~1-3を作製した。

[0225] [評価]

<相対輝度半減時間>

上記準備した各素子を、初期輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ で点灯したときの輝度半減時間（輝度が $100\text{cd}/\text{m}^2$ から $50\text{cd}/\text{m}^2$ まで低下するのに要する時間）をそれぞれ測定した。

そして、下記表IIIに各素子の輝度半減時間の、有機EL素子1-3の輝度半減時間に対する相対値）を示した。

[0226]

[表3]

表 III

有機EL素子 No.	電子輸送材料	相対輝度 半減時間 (相対値)	備考
1-1	例示化合物B-1	280	本発明
1-2	例示化合物B-2	210	本発明
1-3	比較化合物 1	100	比較例

[0227] 上記結果より、比較化合物を用いた有機EL素子よりも本発明の化合物を用いた有機EL素子の方が、膜の変動抑制、発光材料と電子輸送材料の会合抑制、発光領域変動の影響低減の効果により、長い輝度半減時間を示した。

### 産業上の利用可能性

[0228] 本発明は、嵩高い芳香族置換基での $\pi$ スタック抑制と軸異性体混合により凝集性を低下させ、かつ高い電子移動度を有する有機膜、特に有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層として用いる有機膜及び当該有機エレクトロルミネッセンス素子に利用することができる。

### 符号の説明

- [0229] 1、101 有機EL素子  
 2 基材  
 30、100 インクジェットヘッド  
 31、39 ポンプ  
 32 フィルター  
 33 配管分岐  
 34 廃液タンク  
 35 制御部  
 36、37、38A、38B タンク  
 56 筐体  
 57 キャップ受板  
 59 カバー部材  
 61 ノズルプレート

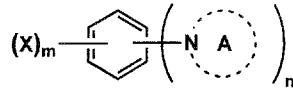
- 6 2 キャップ受板取り付け部
- 6 8 取り付け用孔
- 7 1 ノズル用開口部
- 8 1 a 第1ジョイント
- 8 1 b 第2ジョイント
- 8 2 第3ジョイント 1 0 2 ガラスカバー
- 1 0 2 ガラスカバー
- 1 0 5 陰極
- 1 0 6 有機EL層
- 1 0 7 透明電極付きガラス基板
- 1 0 8 窒素ガス
- 1 0 9 捕水剤

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される構造を有する電荷輸送材料を含有する有機膜。

[化1]

一般式(1)



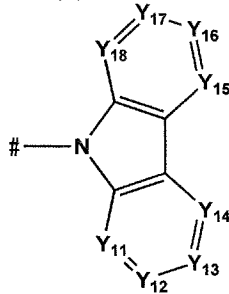
[一般式（1）中、nは4～6の整数を表し、mは0～2の整数を表す。ただし、n+m=6を満たす。

Xは水素原子又は置換基を表し、複数のXは同じであっても異なってもよい。

芳香環Aは、下記一般式（2）で表される構造を有する含窒素芳香族化合物であり、複数の芳香環Aは同じであっても異なってもよいが、nが6の場合は少なくとも二種類の芳香環Aを有する。前記芳香環Aのいずれかは、Y<sub>11</sub>～Y<sub>18</sub>のうち少なくとも一つが窒素原子である構造を有する。]

[化2]

一般式(2)

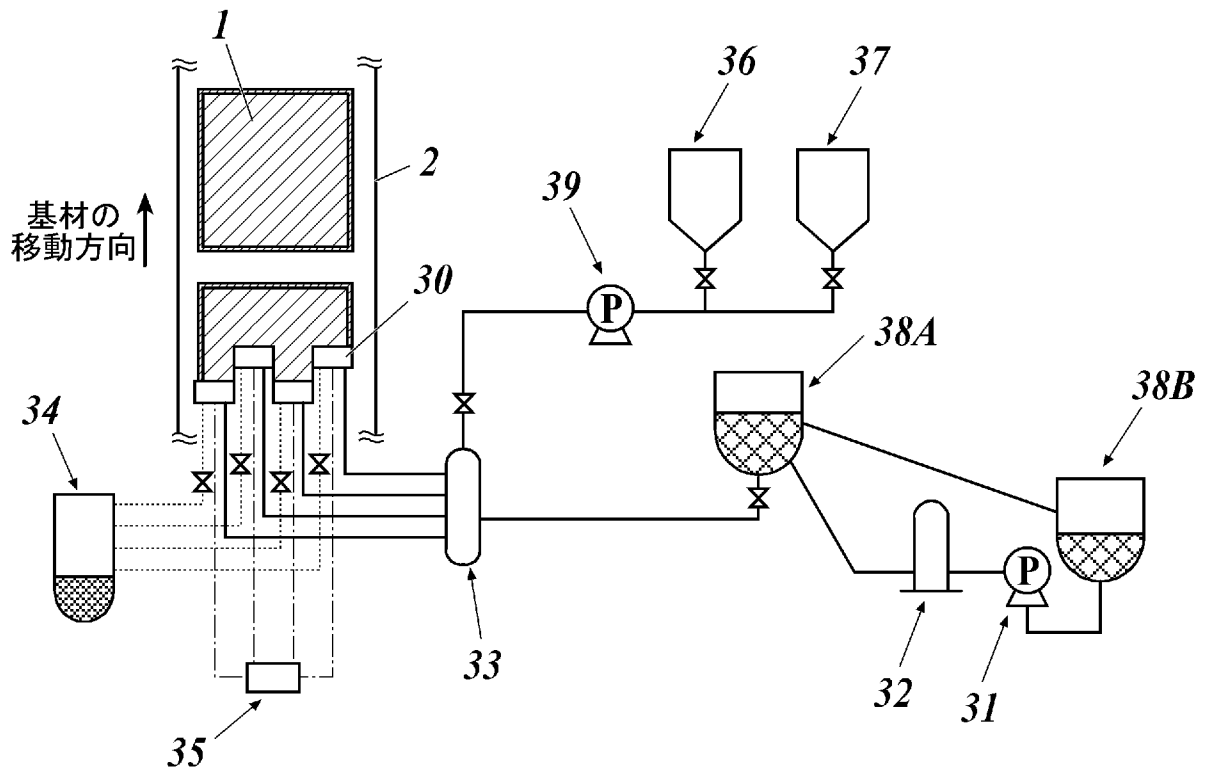


[一般式（2）中、Y<sub>11</sub>～Y<sub>18</sub>は、それぞれ独立に窒素原子又はCRを表す。Rは水素原子又は置換基であり、該置換基は複数の互いに結合して環を形成していてもよく、#は一般式（1）における連結位置を表す。]

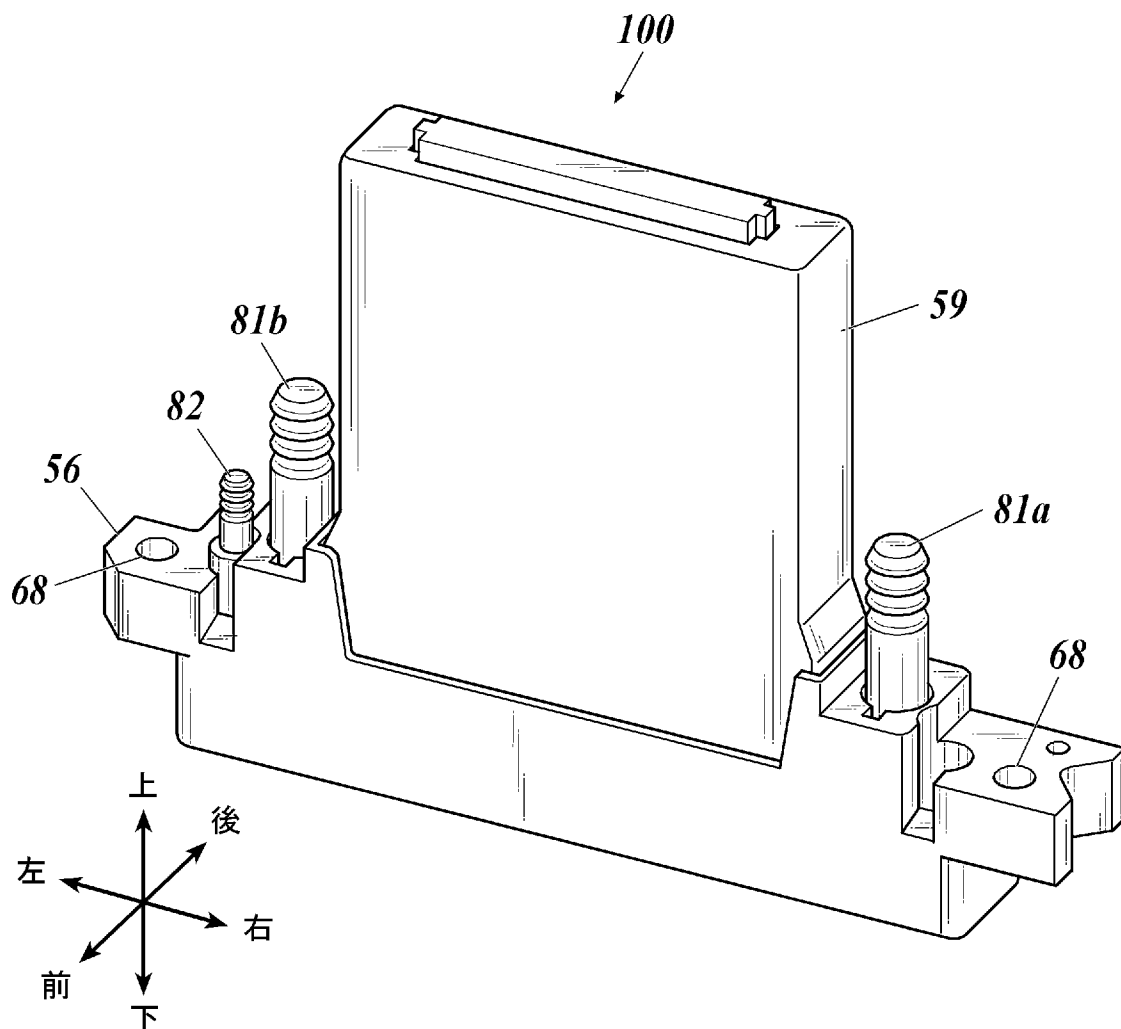
[請求項2] 前記一般式（1）において、置換基Xのうちいずれかが電子吸引性の置換基である請求項1に記載の有機膜。

- [請求項3] 前記一般式(1)において、置換基Xのうちいずれかがシアノ基である請求項1又は請求項2に記載の有機膜。
- [請求項4] 前記一般式(1)において、nが5であり、かつ、mが1である請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [請求項5] 前記一般式(1)において、芳香環Aのうちいずれかが、Y<sub>14</sub>が窒素原子である構造を有する請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [請求項6] 前記電荷輸送材料が、熱活性化遅延蛍光を示す化合物である請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [請求項7] 湿式法により形成された請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [請求項8] 前記電荷輸送材料が、電子輸送性材料である請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の有機膜。
- [請求項9] 陽極と陰極間に、1つ又は複数の有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、  
前記少なくとも1層の有機化合物層が、電子輸送層として請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の有機膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項10] 前記少なくとも1層の有機化合物層が、熱活性化遅延蛍光を示す発光性化合物を含有する請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項11] 前記少なくとも1層の有機化合物層が、湿式法により形成された請求項9又は請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

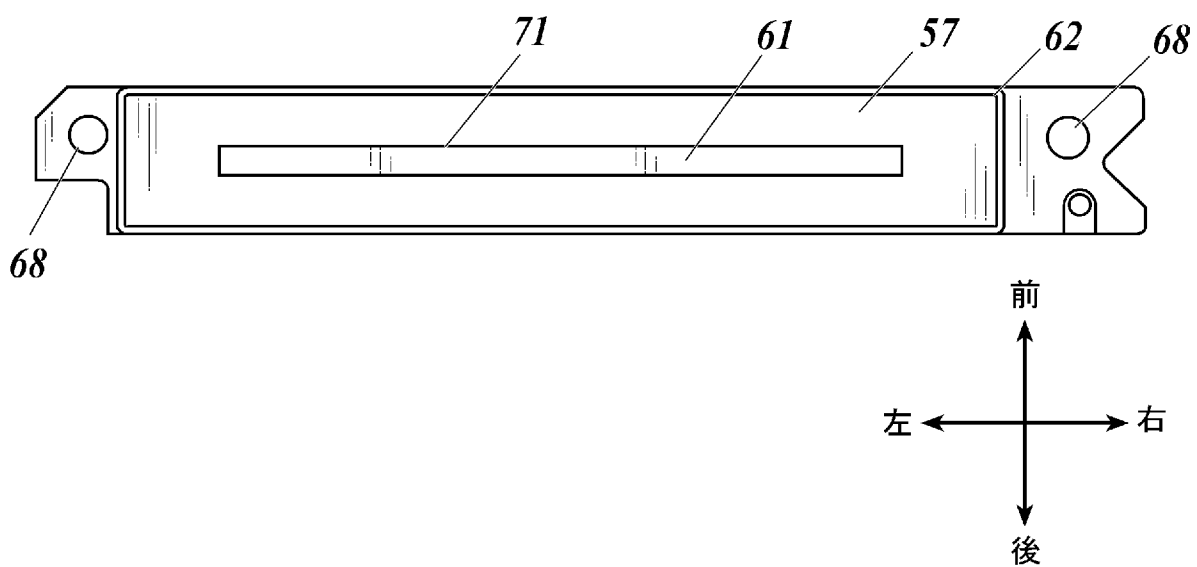
[図1]



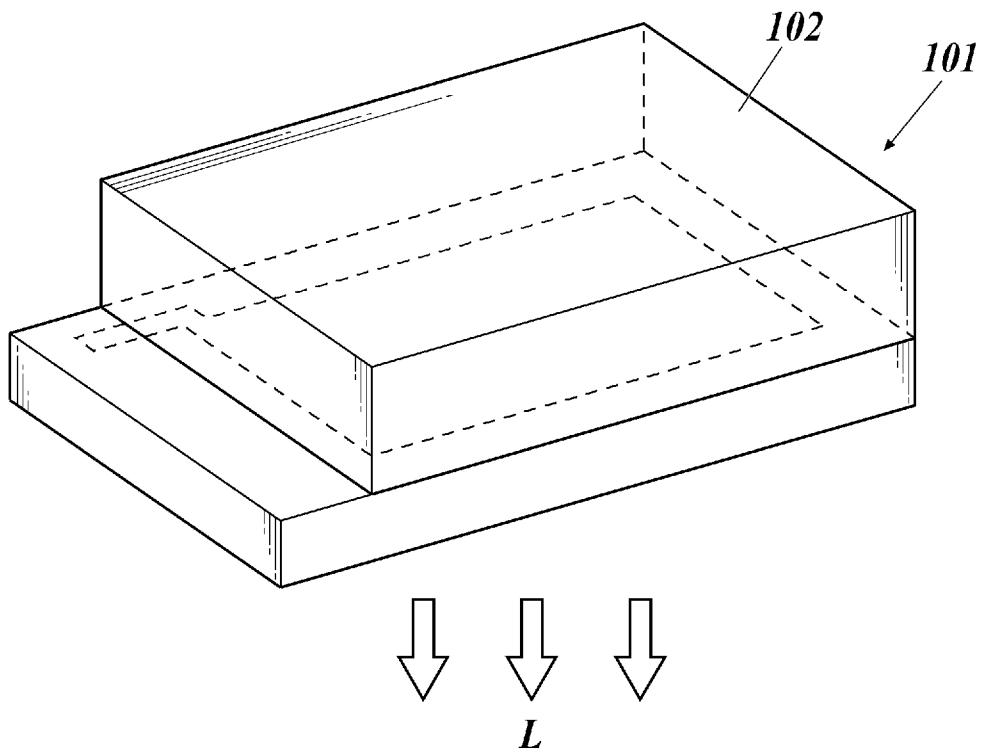
[図2A]



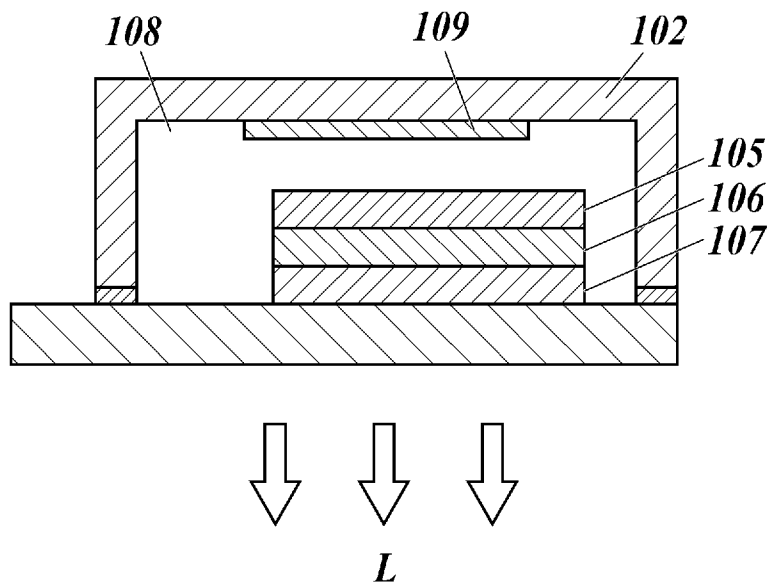
[図2B]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008650

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07D 519/00 (2006.01) i; H01L 51/50 (2006.01) i FI: H05B33/22 B; H05B33/14 B; C07D519/00 311  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50; C07D519/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-037135 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 04.04.2017 (2017-04-04) claims, compounds 6'-9, 6'-10, 6'-11, synthesis examples, paragraphs [0057], [0061], [0134], [0226]	1-11
X	WO 2015/022835 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 19.02.2015 (2015-02-19) claims, compounds 2-23, 2- 28, 4-1 to 4-8, 4-39, paragraphs [0029]-[0032], [0045]-[0047], [0207]-[0208], [0213], [0220], [0352]-[0365], [0402]-[0404]	1-11
P, X	CN 110066227 A (BEIJING ETERNAL MATERIAL TECH CO., LTD.) 30.07.2019 (2019-07-30) claims (in particular, claim 6, compounds P61, P62, P63)	1-2, 6-8
P, X	WO 2019/191665 A1 (KULUX, INC.) 03.10.2019 (2019- 10-03) entire text all drawings (in particular, page 90, right compound in third row, etc.)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 March 2020 (24.03.2020)		Date of mailing of the international search report 07 April 2020 (07.04.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/008650

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
KR 10-2017-037135 A	04 Apr. 2017	(Family: none)	
WO 2015/022835 A1	19 Feb. 2015	(Family: none)	
CN 110066227 A	30 Jul. 2019	(Family: none)	
WO 2019/191665 A1	03 Oct. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 519/00(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: H05B33/22 B; H05B33/14 B; C07D519/00 311		
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）） H01L51/50; C07D519/00 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	KR 10-2017-037135 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 04.04.2017 (2017-04-04) 請求の範囲, 化合物6'-9, 化合物6'-10, 化合物6'-11, 合成例, [0057] [0061] [0134] [0226]	1-11
X	WO 2015/022835 A1 (コニカミノルタ株式会社) 19.02.2015 (2015-02-19) 請求の範囲, 化合物2-23, 化合物2-28, 化合物4-1~4-8, 化合物4-39, [0029]- [0032], [0045]-[0047], [0207]-[0208], [0213], [0220], [0352]-[0365], [0402]- [0404]	1-11
P, X	CN 110066227 A (BEIJING ETERNAL MATERIAL TECH CO LTD) 30.07.2019 (2019-07-30) 請求の範囲(特に請求項6の化合物P61, P62, P63)	1-2, 6-8
P, X	WO 2019/191665 A1 (KULUX, INC.) 03.10.2019 (2019-10-03) 全文全図(特に第90頁の第3段目右側化合物等)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 24.03.2020		国際調査報告の発送日 07.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岩井 好子 20 4160 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/008650

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2017-037135 A	04.04.2017	(ファミリーなし)	
WO 2015/022835 A1	19.02.2015	(ファミリーなし)	
CN 110066227 A	30.07.2019	(ファミリーなし)	
WO 2019/191665 A1	03.10.2019	(ファミリーなし)	