

(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
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/181705 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058615
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 17 日(17.03.2016)
- (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 2015-096928 2015 年 5 月 11 日(11.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本放送協会(NIPPON HOSO KYOKAI)
[JP/JP]; 〒1508001 東京都渋谷区神南 2 丁目 2 番
1 号 Tokyo (JP). 株式会社日本触媒(NIPPON
SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大
阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 深川 弘彦(FUKAGAWA, Hirohiko); 〒
1578510 東京都世田谷区砧一丁目 1 0 番 1 1 号
日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 清水
貴央(SHIMIZU, Takahisa); 〒1578510 東京都世田谷
区砧一丁目 1 0 番 1 1 号 日本放送協会放送技
術研究所内 Tokyo (JP). 森井 克行(MORII, Kat-

suyuki); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8
号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 長谷川 宗
弘(HASEGAWA, Munehiro); 〒5648512 大阪府吹田
市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
Osaka (JP). 郷田 隼(GOHDA, Syun); 〒5648512 大
阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触
媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所
(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大
阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).

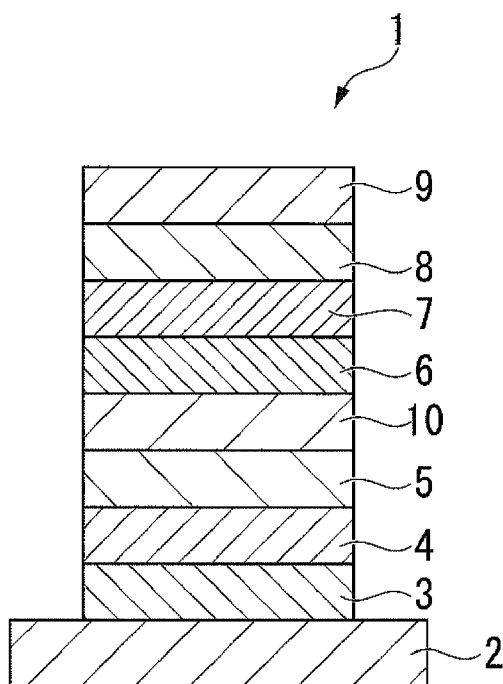
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC THIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC THIN FILM, ORGANIC ELECTROLUMINES-
CENCE ELEMENT, DISPLAY DEVICE, ILLUMINATION DEVICE, ORGANIC THIN FILM SOLAR CELL, THIN FILM TRANSISTOR, AND
COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 有機薄膜および有機薄膜の製造方法、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置、照明装置、有機
薄膜太陽電池、薄膜トランジスタ、塗料組成物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an organic thin film with which excellent electron injection performance can be obtained when used in an electron injection layer of an organic EL element, and a method for manufacturing the organic thin film. The present invention is an organic thin film containing at least a first material, which is an organic material having an acid dissociation constant pKa of 1 or greater, and a second material for transporting electrons. The first material comprises one or more materials selected from tertiary amines, phosphazene compounds, guanidine compounds, heterocyclic compounds having an amidine structure, a hydrocarbon compound having a ring structure, and ketone compounds.

(57) 要約: 本発明は、有機EL素子の電子注入層に用いた場合に、優れた電子注入性が得られる有機薄膜およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明は、酸解離定数pKaが1以上の有機材料である第1材料と、電子を輸送する第2材料とを少なくとも含み、前記第1材料が、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、環構造を有する炭化水素化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか1種または2種以上からなる有機薄膜とする。



ロツパ (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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機薄膜および有機薄膜の製造方法、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置、照明装置、有機薄膜太陽電池、薄膜トランジスタ、塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜および有機薄膜の製造方法、有機エレクトロルミネッセンス（以下、エレクトロルミネッセンス（電界発光）を「EL」と記す場合がある。）素子、表示装置、照明装置、有機薄膜太陽電池、薄膜トランジスタ、塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 有機EL素子は、薄く、柔軟でフレキシブルである。また、有機EL素子を用いた表示装置は、現在主流となっている液晶表示装置およびプラズマ表示装置と比べて、高輝度、高精細な表示が可能である。また、有機EL素子を用いた表示装置は、液晶表示装置に比べて視野角が広い。このため、有機EL素子を用いた表示装置は、今後、テレビや携帯電話のディスプレイ等としての利用の拡大が期待されている。

また、有機EL素子は、照明装置としての利用も期待されている。

[0003] 有機EL素子は、陰極と発光層と陽極とが積層されたものである。有機EL素子では、陽極の仕事関数と発光層の最高占有軌道（HOMO）エネルギー差は、陰極の仕事関数と発光層の最低非占有軌道（LUMO）エネルギー差と比較して小さい。したがって、発光層に、陽極から正孔を注入することと比較して、陰極から電子を注入することは困難である。このため、従来の有機EL素子では、陰極と発光層との間に、電子注入層を配置して、陰極から発光層への電子の注入を促進している。また、陰極と発光層との間に配置される層にドーパントをドーピングすることで、電子注入・輸送性を改善する取り組みもなされている（例えば、非特許文献1、非特許文献2参照。）

。

[0004] 有機EL素子の電子注入層としては、無機の酸化物層が挙げられる（例えば、非特許文献3参照。）。しかし、無機の酸化物層は電子注入性が不十分である。

また、無機の酸化物層の上に、さらに電子注入層を成膜することにより、有機EL素子の電子注入性を改善する技術がある。例えば、非特許文献4には、ポリエチレンイミンからなる電子注入層を有する有機EL素子が記載されている。また、非特許文献5には、アミンが電子の注入速度の改善に有効であることが記載されている。非特許文献6、7、8には、電極と有機層との界面において、アミノ基が電子注入に及ぼす効果について記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：カーステン ウェーバー (Karsten Walzer) 他3名「ケミカル レビュー (Chemical Review)」第107巻、2007年、p1233-1271

非特許文献2：ペン ウェイ、外3名「ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)」、第132巻、2010年、p8852

非特許文献3：ジャンシャン チェン (Jiangshan Chen) 外6名「ジャーナル オブ マテリアルズ ケミストリー (Journal of Materials Chemistry)」、第22巻、2012年、p5164-5170

非特許文献4：ヒョサン チョイ (Hyosung Choi) 外8名「アドバンスド マテリアルズ (Advanced Materials)」、第23巻、2011年、p2759

非特許文献5：ウィンファ チョウ (Yinhua Zho) 外21名「サイエンス (Science)」、第336巻、2012年、p327

非特許文献6：ヨンフーン キム (Young-Hoon Kim) 外5名「アドバンスド ファンクショナル マテリアルズ (Advanced Functional Materials)」、2014年、DOI: 10.1002/adfm.201304163

非特許文献7：ステファン フォーフル、外4名「アドバンスド マテリアルズ (Advanced Materials)」、2014年、DOI: 10.1002/adma.201304666

非特許文献8：ステファン フォーフル、外5名「アドバンスド マテリアルズ (Advanced Materials)」、第26巻、2014年、DOI: 10.1002/adma.201400332

非特許文献9：ペン ウェイ、外3名「ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)」、第132巻、2010年、p 8852

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の電子注入層を含む有機EL素子では、電子注入性をより一層向上させることが要求されていた。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、有機EL素子の電子注入層に用いた場合に、優れた電子注入性が得られる有機薄膜、この有機薄膜を製造する際に好適に用いることができる塗料組成物および有機薄膜の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、本発明の有機薄膜を用いた有機EL素子、この有機EL素子を備えた表示装置および照明装置、本発明の有機薄膜を含む有機薄膜太陽電池および有機薄膜トランジスタを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、有機EL素子の電子注入層に用いる材料として、塩基性の有機材料に着目して検討した。その結果、三級アミン、フォスファゼン化合

物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、環構造を有する炭化水素化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか１種または２種以上の酸解離定数 pK_a が１以上の有機材料と、電子を輸送する材料とを含む有機薄膜を、有機ＥＬ素子の電子注入層として用いればよいことが分かった。

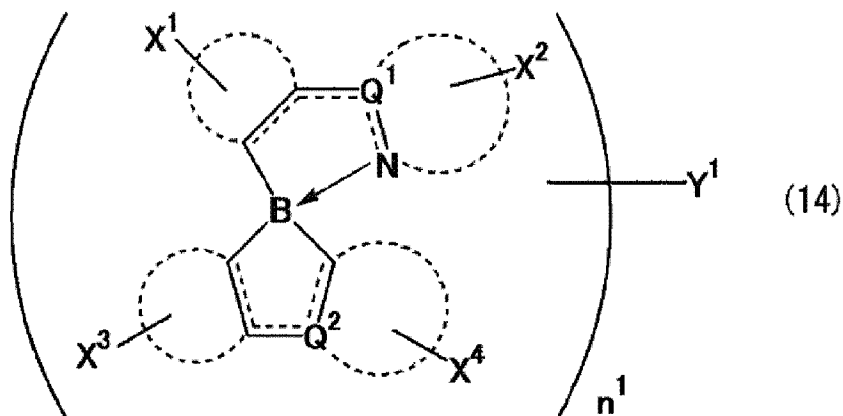
[0009] すなわち、上記の pK_a が１以上の有機材料は、他の材料からプロトン (H^+) を引き抜く能力を有する。このため、上記の有機薄膜からなる電子注入層を有する有機ＥＬ素子では、 pK_a が１以上の有機材料が電子を輸送する材料からプロトン (H^+) を引き抜くことにより、マイナス電荷が生じ、電子注入性が向上するものと推定される。

[0010] 本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は、以下のとおりである。

[１] 酸解離定数 pK_a が１以上の有機材料である第１材料と、電子を輸送する第２材料とを少なくとも含み、前記第１材料が、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、環構造を有する炭化水素化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか１種または２種以上であることを特徴とする有機薄膜。

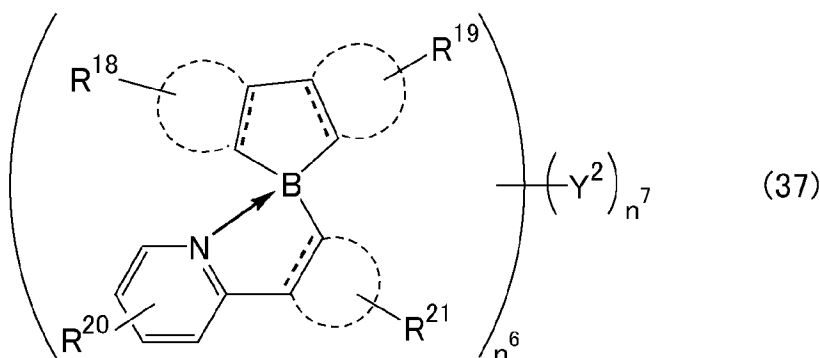
[0011] [２] 前記第２材料が、下記一般式（１４）、（３７）、（３９）、（１６）及び（１８）で表されるホウ素含有化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする[１]に記載の有機薄膜。

[0012] [化１]



[0013] (一般式(14)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q¹及びQ²は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。n¹は2～10の整数を表す。Y¹は直接結合又はn¹価の連結基であり、n¹個存在するY¹以外の構造部分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、Q¹、Q²、X¹、X²、X³、X⁴におけるいずれか1箇所で結合していることを表す。)

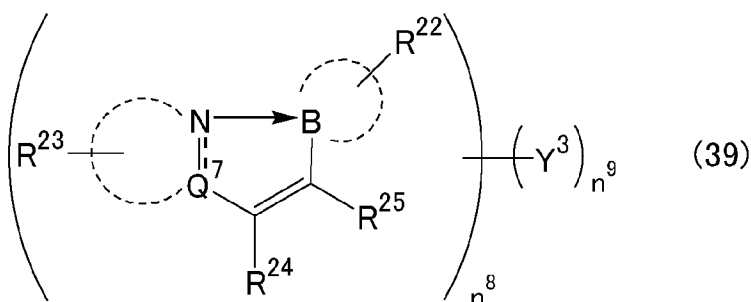
[0014] [化2]



[0015] (一般式(37)中、点線の円弧は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。R¹⁸～R²¹は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。R¹⁸、R¹⁹及びR²¹は、それぞれ、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。R²⁰は、ピリジン環構造に複数個結合していても

よい。 R^{21} が結合している環は、芳香族複素環である。 n^6 は、1～4の整数である。 n^7 は、0又は1である。 n^7 が1の場合、 Y^2 は、 n^6 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、又は、 R^{21} のいずれか1箇所で結合していることを表す。 n^7 が0の場合、 n^6 は、1であり、 $R^{18} \sim R^{21}$ の少なくとも1つは、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。)

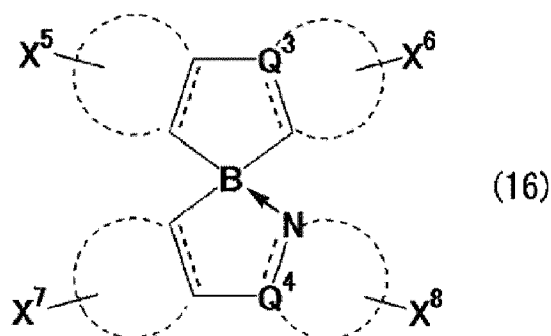
[0016] [化3]



[0017] (一般式(39)中、点線の円弧は、ホウ素原子又は実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表し、該環構造は、同一又は異なって、1つの環から構成される単環構造であってもよく、複数の環から構成される縮環構造であってもよい。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。 Q^7 は、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。 R^{22} 及び R^{23} は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 R^{24} 及び R^{25} は、同一又は異なって、水素原子、1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。 R^{24} と R^{25} とは、互いに結合して二重線で表される骨格部分と共に環構造を形成していない。 n^8 は、1～4の整数である。 n^9 は、0又は1である。 n^9 が1の場合、 Y^3 は、 n^8 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、又は、 R^{25} のいずれ

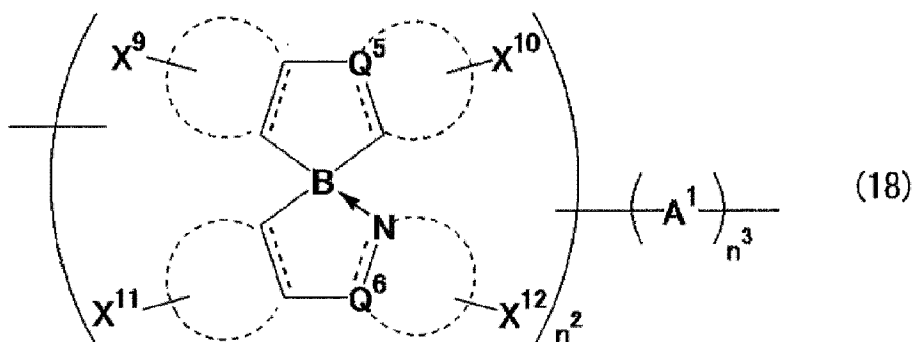
か1箇所で結合していることを表す。)

[0018] [化4]



[0019] (一般式(16)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q³及びQ⁴は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X⁵、X⁶は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。X⁷、X⁸は、同一又は異なって、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基を表す。X⁵、X⁶、X⁷及びX⁸は、それぞれ点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。)

[0020] [化5]



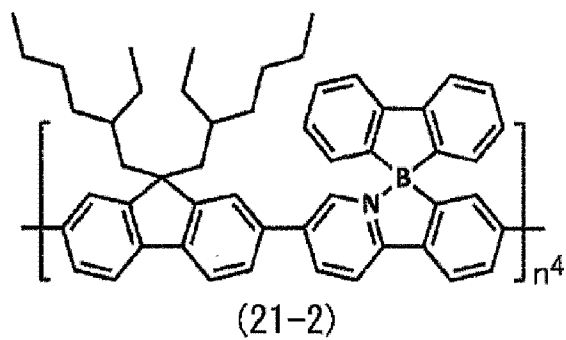
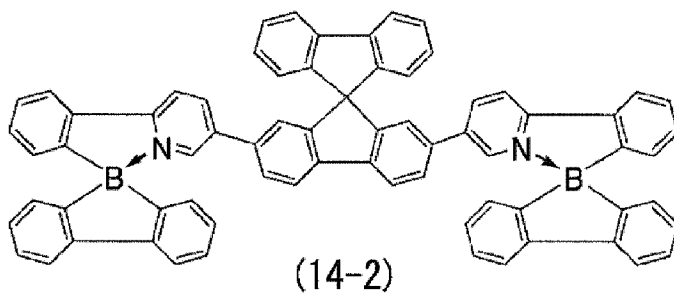
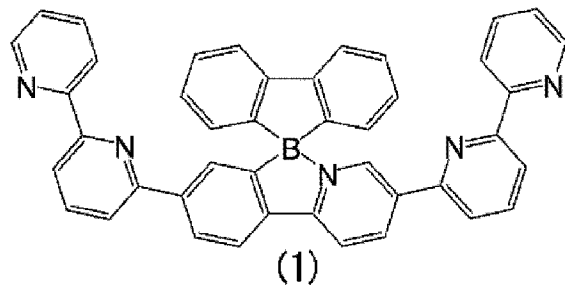
[0021] (一般式(18)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は

、点線で結ばれる 1 対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q⁵及びQ⁶は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X⁹、X¹⁰、X¹¹及びX¹²は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる 1 価の置換基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。A¹は、同一又は異なって、2 価の基を表す。n²を付した括弧内の構造単位は、X⁹、X¹⁰、X¹¹及びX¹²のいずれか 2 つで隣の構造単位と結合している。n²、n³は、それぞれ独立に、同一又は異なって、1 以上の数を表す。)

[0022] [3] 前記第 2 材料が、下記一般式 (1) (14-2) (21-2) で示されるいずれか一種のホウ素含有化合物または下記一般式 (2) で示されるフォスフィンオキサイド誘導体であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の有機薄膜。

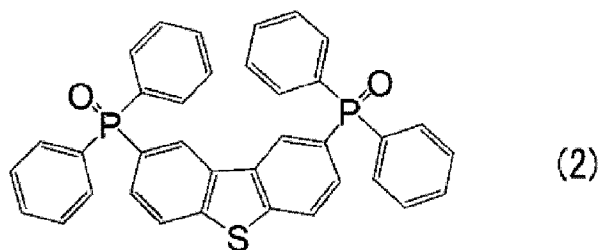
[0023]

[化6]



[0024] (一般式 (21-2) 中、 n^4 は、1 以上の数を表す。)

[0025] [化7]



[0026] [4] 前記第1材料の酸解離定数 pK_a が 1.1 以上であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載の有機薄膜。

[0027] [5] 酸化物層と、該酸化物層上に形成された [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機薄膜の層とからなる積層膜。

[0028] [6] 陰極と陽極との間に発光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、前記陰極と前記発光層との間に [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機薄膜又は [5] に記載の積層膜を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[7] 前記有機薄膜の平均厚さが 5 ~ 100 nm であることを特徴とする [6] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[8] 前記陰極と前記有機薄膜との間に、無機の酸化物層を有することを特徴とする [6] または [7] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0029] [9] [6] ~ [8] 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を備えることを特徴とする表示装置。

[10] [6] ~ [8] 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を備えることを特徴とする照明装置。

[0030] [11] [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機薄膜又は [5] に記載の積層膜を含むことを特徴とする有機薄膜太陽電池。

[12] [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機薄膜又は [5] に記載の積層膜を含むことを特徴とする薄膜トランジスタ。

[0031] [13] [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機薄膜を製造する方法であり、前記第 1 材料と、前記第 2 材料とを少なくとも含む塗料組成物を、前記有機薄膜の被形成面上に塗布する工程を含むことを特徴とする有機薄膜の製造方法。

[14] 酸解離定数 pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを少なくとも含み、前記第 1 材料が、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、環構造を有する炭化水素化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上からなることを特徴とする塗料組成物。

[15] 前記第 1 材料の酸解離定数 pK_a が 11 以上であることを特徴とする [14] に記載の塗料組成物。

発明の効果

[0032] 本発明の有機薄膜は、少なくとも酸解離定数 pK_a が 1 以上の特定の有機材料からなる第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを含む。このため、本発明の有機薄膜を、例えば、有機 EL 素子の電子注入層に用いた場合、優れた電子注入性が得られる。

本発明の有機 EL 素子は、陰極と発光層との間に本発明の有機薄膜を有するため、有機薄膜によって優れた電子注入性が得られる。

[0033] 本発明の有機薄膜の製造方法は、酸解離定数 pK_a が 1 以上の特定の有機材料からなる第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを含む塗料組成物を、有機薄膜の被形成面上に塗布する工程を含むため、容易に形成できる。また、本発明の有機薄膜の製造方法によれば、表面の平滑な有機薄膜が得られるため、これを有機 EL 素子の電子注入層として形成する場合、製造時におけるリークを十分に防止できる。

本発明の塗料組成物は、酸解離定数 pK_a が 1 以上の特定の有機材料からなる第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを含む。したがって、本発明の塗料組成物を有機薄膜の被形成面上に塗布することにより、有機 EL 素子の電子注入層に好適な有機薄膜が得られる。

[0034] 本発明の表示装置および照明装置は、本発明の有機 EL 素子を備えているため、駆動電圧が低く、優れた特性を有する。

また、本発明の有機薄膜太陽電池および有機薄膜トランジスタは、本発明の有機薄膜を含むものであるため、優れた特性を有する。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の有機 EL 素子の一例を説明するための概略断面図である。

[図2]素子番号 1 ～ 4 の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

[図3]素子番号 1、3、4 の初期輝度を 1000 cd/m^2 として連続駆動した場合の経過時間に対する輝度の変化を示したグラフである。

[図4]素子番号 1、3、5 の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

[図5]素子番号 1、4、6 の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

[図6]素子番号9、10の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

[図7]素子番号1、3、4、7、11～18に4.8Vの電圧を印加した場合の電流密度と発光輝度の関係を示したグラフである。

[図8]素子番号1、3、4、11～18に使用した、第1材料のpKaと、4.8Vの電圧を印加した場合の発光輝度の関係を示したグラフである。

[図9]素子番号1、8、15、16の初期輝度を1000cd/m²として連続駆動した場合の経過時間に対する輝度の変化を示したグラフである。

[図10]素子番号1、16の素子と同じ素子構成で封止を行わなかったものの大気下に置いて発光面の変化を観察した結果を示した図である。

[図11]素子番号21および素子番号22の印加電圧と、輝度および電流密度との関係を示したグラフである。

[図12]ホウ素化合物Cの¹H-NMR測定の結果を示すグラフである。

[図13]素子番号23および素子番号24の印加電圧と、輝度および電流密度との関係を示したグラフである。

[図14]素子番号25および素子番号26の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。

[図15]素子番号25および素子番号26の発光時間と、相対輝度との関係を示したグラフである。

[図16]素子番号27および素子番号28の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。

[図17]合成例8の生成物である2-(3-(5H-ジベンゾ[b, d]ボロロール-5-イル)-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン-2-イル)-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジンの¹H-NMR測定結果を示した図である。

[図18]合成例9で合成したホウ素化合物E(6''-(5-([2, 2'-ビピリジン]-6-イル)-3-(5H-ジベンゾ[b, d]ボロロール-5-イル)チオフェン-2-イル)-2, 2':6'3''-ターピリジン)の¹H

—NMR測定結果を示した図である。

[図19]ホウ素化合物Eを含む有機薄膜を電子注入層とする素子番号29の有機EL素子の電圧—電流密度・輝度特性を示した図である。

[図20]素子番号30および素子番号31の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。

[図21]素子番号32および素子番号33の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。

[図22]素子番号32および素子番号33の発光時間と、相対輝度との関係を示したグラフである。

[図23]素子番号34および素子番号35の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。

[図24]素子番号34および素子番号35の発光時間と、相対輝度との関係を示したグラフである。

[図25]素子番号100および素子番号101の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明について、詳細に説明する。

「有機薄膜」

本実施形態の有機薄膜は、酸解離定数 pK_a が1以上の有機材料である第1材料と、電子を輸送する第2材料とを少なくとも含む。本実施形態の有機薄膜における第1材料は、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか1種または2種以上からなる。

[0037] 本実施形態の有機薄膜を構成している第1材料は、 pK_a が1以上の上記有機材料であるため、第2材料からプロトン(H^+)を引き抜く能力を有する。第1材料は、 pK_a が5以上であることが好ましく、11以上であることがさらに好ましい。第1材料は pK_a が高い材料である程、第2材料からプロトンを引き抜く能力がより高いものとなる。その結果、有機薄膜を、例え

ば、有機EL素子の電子注入層として用いた場合に、優れた電子注入性が得られる。また、無機化合物の欠損箇所に好適に配位することから、外部から侵入する酸素や水との界面での反応を妨げ、素子の大気安定性を高める効果があることも確認されている。

したがって、本発明の有機薄膜は、有機化合物のみから構成される素子だけではなく、特に、有機化合物と無機化合物とで構成される素子に対しても用いることができ、電子注入性や大気安定性を高める効果を発揮することに行うことができる。

なお、本発明において、「 pK_a 」は通常は「水中における酸解離定数」を意味するが、水中で測定できないものは「ジメチルスルホキシド（DMSO）中における酸解離定数」を意味し、DMSO中でも測定できないものは、「アセトニトリル中の酸解離定数」を意味する。好ましくは「水中における酸解離定数」を意味する。

[0038] 第1材料に用いられる三級アミン（三級アミン誘導体）としては、鎖状や環状等のアミン化合物であっても良く、環状である場合には複素環式のアミン化合物であっても良く、脂肪族アミンや芳香族アミン等の複素環式のアミン化合物であっても良い。三級アミンはアミノ基を1～4個有していることが好ましく、1または2個有していることがより好ましい。また、アミン化合物としては、アルキル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を有する化合物であってもよい。具体的には、例えば、（モノ、ジ、トリ）アルキルアミン；アルキルアミノ基を1～3つ有する芳香族アミン；アルコキシ基を1～3つ有する芳香族アミン等が挙げられる。

[0039] 三級アミンとしては、1級アミンおよび2級アミンを含まないものが好ましい。具体的には、第1材料に用いる三級アミンとして、下記一般式（3）または（4）で示されるジメチルアミノピリジン（DMAPI）等のジアルキルアミノピリジン、下記一般式（5）で示されるトリエチルアミン等の $NR^1R^2R^3$ で表される構造を有するアミン（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一又は異なって、置換基を有しても良い炭化水素基を表す。）、下記一般式（43）

で示されるアクリジンオレンジ（A O B）などが挙げられる。上記炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 30 のものが好ましく、炭素数 1 ～ 8 のものがより好ましく、炭素数 1 ～ 4 のものがさらに好ましく、炭素数 1 または 2 のものがよりさらに好ましい。炭化水素基が置換基を有する場合には、置換基も含めた全体として上記炭素数であることが好ましい。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が例示されるが、アルキル基が好ましい。置換基を有する炭化水素基における置換基としては、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基等が例示される。ジメチルアミノピリジンとしては、電子供与基であるジメチルアミノ基のピリジン環に結合している位置が、2 位（2-DMA P）または 4 位（4-DMA P）であることが好ましい。特に、ピリジン環の 4 位にジメチルアミノ基が結合している 4-ジメチルアミノピリジンは、 pK_a が高く、しかも、これを含む有機薄膜を有機 EL 素子の電子注入層として用いた場合に長い寿命が得られるため好ましい。

[0040] 第 1 材料に用いられる三級アミンとしては、メトキシピリジン誘導体等のアルコキシピリジン誘導体も用いることができる。アルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基がより好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基がさらに好ましく、1 または 2 のアルコキシ基がよりさらに好ましい。アルコキシピリジン誘導体には、アルコキシピリジンの水素原子の 1 または 2 以上が、置換基で置換された構造の化合物も含まれる。置換基としては、上記の三級アミンの炭化水素基の置換基と同様のものが例示される。

メトキシピリジン誘導体としては、メトキシ基のピリジン環に結合している位置が 4 位である下記一般式（6）で示される 4-メトキシピリジン（4-Me O P）または 3 位である下記一般式（7）で示される 3-メトキシピリジン（3-Me O P）であることが好ましい。特に、ピリジン環の 4 位にメトキシ基が結合している 4-メトキシピリジンは、 pK_a が高いため好ましい。

三級アミンとしては、ジアルキルアミノ基および／またはアルコキシ基を有する複素環式芳香族アミン、トリアルキルアミンから選択される１種又は２種以上を用いることが好ましく、ジアルキルアミノピリジン、トリアルキルアミン、アルコキシピリジン誘導体から選択される１種又は２種以上を用いることが、電子注入性、寿命の向上の観点から特に好ましい。

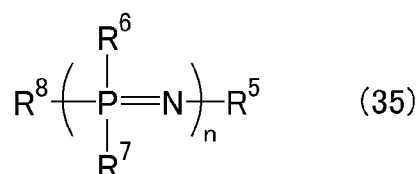
[0041] 第１材料としては、アミジン構造を含む複素環式化合物も用いられる。ここでアミジン構造とは、 $R^1-C(=NR^2)-NR^3R^4$ で表される構造（ただし、 $R^1\sim R^3$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を表す。）である。アミジン構造を含む複素環式化合物としては、ジアザビシクロノネン誘導体やジアザビシクロウンデセン誘導体等が挙げられる。

[0042] ジアザビシクロノネン誘導体としては、下記一般式（８）で示される１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノネン－５（ＤＢＮ）などが挙げられる。ＤＢＮは、これを含む有機薄膜を有機ＥＬ素子の電子注入層として用いた場合に、長い寿命が得られるため好ましい。

ジアザビシクロウンデセン誘導体としては、下記一般式（９）で示される１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデセン－７（ＤＢＵ）などが挙げられる。ジアザビシクロノネン誘導体には、ジアザビシクロノネンの水素原子の１または２以上が、置換基で置換された構造の化合物も含まれ、ジアザビシクロウンデセン誘導体には、ジアザビシクロウンデセン水素原子の１または２以上が、置換基で置換された構造の化合物も含まれる。置換基としては、上記の三級アミンの炭化水素基の置換基と同様のものが例示される。

[0043] フォスファゼン化合物（ホスファゼン塩基誘導体）とは、例えば、下記一般式（３５）で表される構造を含む化合物である。

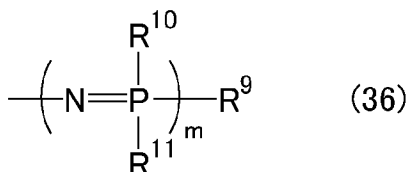
[0044] [化８]



[0045] R^5 は、水素原子又は炭化水素基を表し、 $R^6\sim R^8$ は、水素原子、炭化水素基

、 $-NR'R''$ （ただし、 R' 、 R'' は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基を表す。）、又は下記式（36）で表される基を表し、 n は1～5の数を表す。

[0046] [化9]



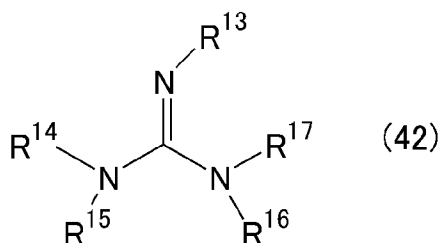
[0047] 上記式（36）において、 $R^9 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭化水素基、又は $-NR'R''$ （ただし、 R' 、 R'' は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基を表す。）を表し、 m は1～5の数を表す。

上記式（35）、（36）における炭化水素基としては、炭素数1～8の基が好ましく、炭素数1～4の基が好ましい。また、炭化水素基としては、アルキル基が好ましい。上記 R^5 としては、ターシャリーブチル基が特に好ましい。

フォスファゼン塩基誘導体としては、下記一般式（10）で示される *Phosphazene base P2-t-Bu* などが挙げられる。

[0048] グアニジン化合物とは、下記一般式（42）で表される構造を含む化合物である。

[0049] [化10]

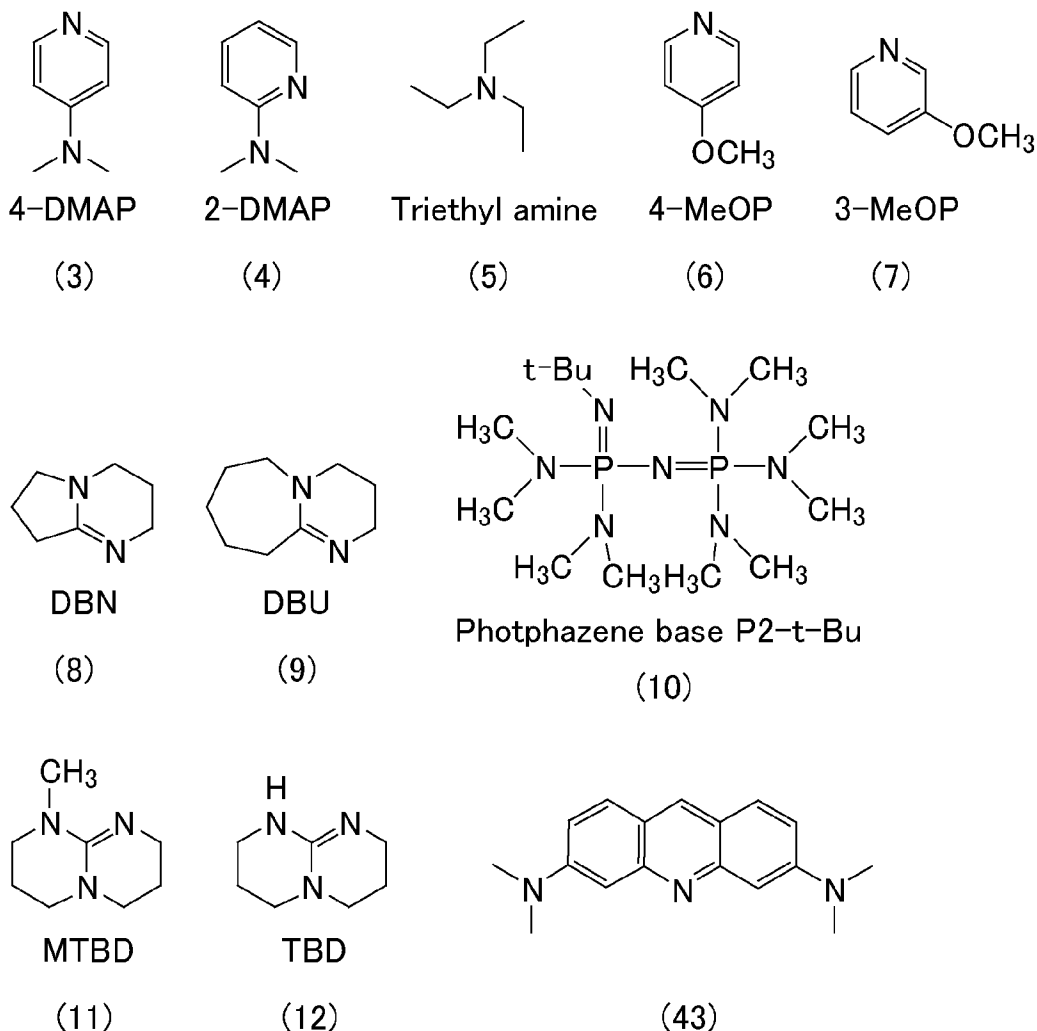


[0050] （一般式（42）中、 $R^{13} \sim R^{17}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を表し、 $R^{13} \sim R^{17}$ のうち2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。）

グアニジン化合物としては、グアニジン環状誘導体等を用いることができる

。グアニジン環状誘導体としては、下記一般式（１１）で示される 7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン（MTBD）、下記一般式（１２）で示される 1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン（TBD）などが挙げられる。

[0051] [化11]

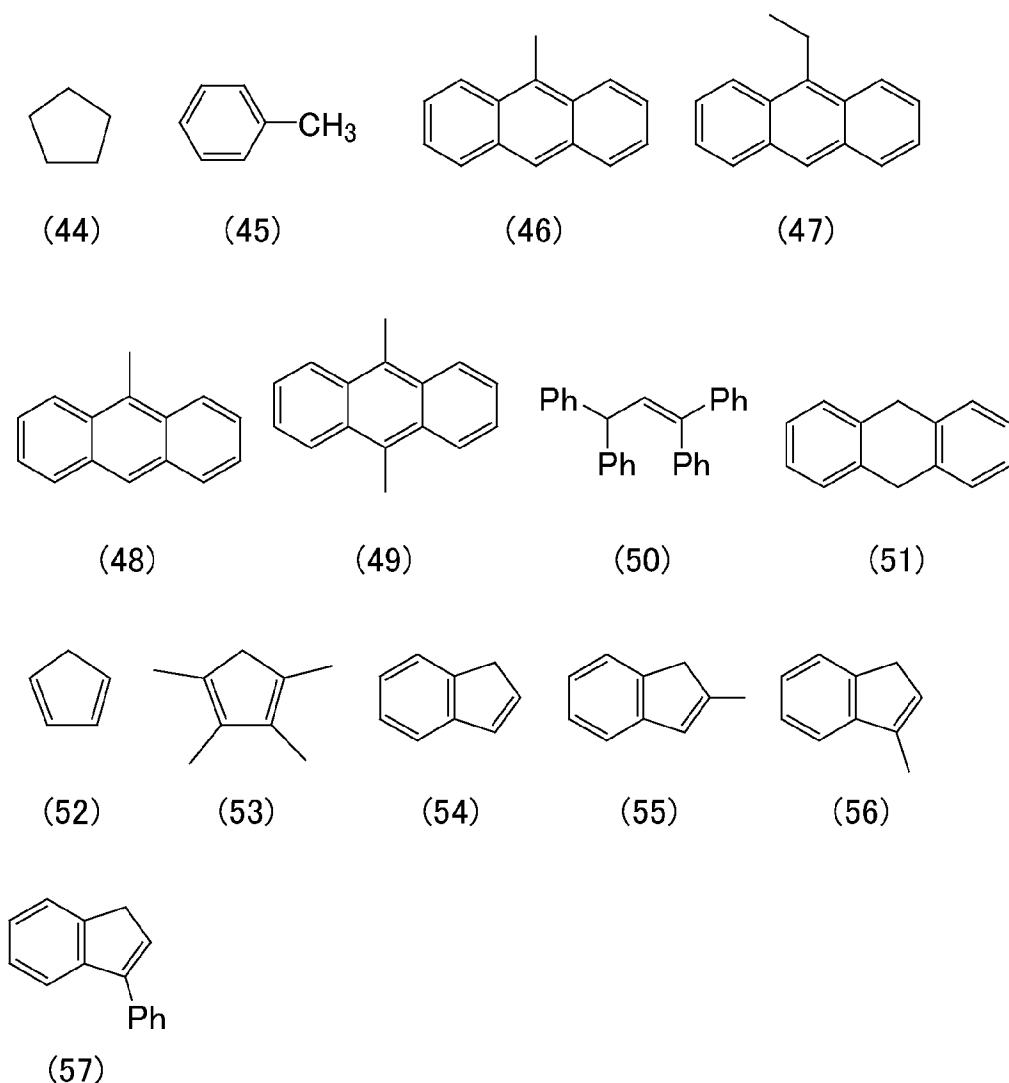


[0052] 環構造を有する炭化水素化合物としては、環構造として 5 員環又は 6 員環を有する化合物が好ましく、5 員環と 6 員環とが縮環した環構造や、複数の 6 員環が縮環した環構造を有する化合物も好ましい。5 員環としては、シクロペンタン環やシクロペンタジエン環等が挙げられ、6 員環としては、ベンゼン環等が挙げられる。

環構造を有する炭化水素化合物としては環構造のみの化合物、環構造に炭素

数 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～5 のアルキル基が結合した構造の化合物や、複数の環構造が直接又は炭素数 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～5 の炭化水素の連結基を介して結合した構造の化合物が好ましい。環構造を有する炭化水素化合物の具体例としては、下記一般式 (44)～(57) のものが例示される。一般式 (50)、(57) の Ph はフェニル基を表す。

[0053] [化12]



[0054] ケトン化合物としては、炭素数が 2～30 のケトンが好ましく、環状構造を有していても良い。具体的には、メチルエチルケトン (MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルイソプロピルケトン (MIPK)、ジイソブチルケトン (DIBK)、3, 5, 5

ートリメチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が例示される。

また、第1材料として三級アミン誘導体、メトキシピリジン誘導体、ジアザビシクロノネン誘導体、ジアザビシクロウンデセン誘導体、フォスファゼン塩基誘導体、グアニジン環状誘導体から選ばれるいずれか1種または2種以上を用いてもよい。

[0055] 第2材料は、電子を輸送する材料であればよく、有機材料であることが好ましい。より好ましくは、最低非占有軌道（LUMO）準位が2.0 eV～4.0 eVまでの有機材料、その中でも、LUMO準位が2.5 eV～3.5 eVのn型有機半導体材料である。例えば、有機EL素子の電子輸送層の材料として、下記に示す従来公知のいずれの材料を用いてもよいが、これらの中でも、上記LUMO準位の要件を満たす材料が好ましい。

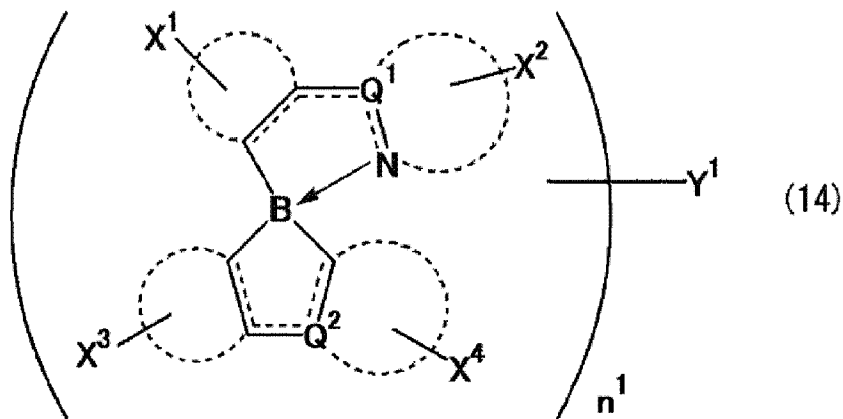
第2材料としては、具体的には、フェニルーディピレニルホスフィンオキサイド（POPy₂）のようなホスフィンオキサイド誘導体、トリス-1,3,5-（3'-（ピリジン-3''-イル）フェニル）ベンゼン（TmPhPyB）のようなピリジン誘導体、（2-（3-（9-カルバゾリル）フェニル）キノリン（mCQ））のようなキノリン誘導体、2-フェニルー4,6-ビス（3,5-ジピリジルフェニル）ピリミジン（BPYP₂PM）のようなピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、バソフェナントロリン（BPhen）のようなフェナントロリン誘導体、2,4-ビス（4-ビフェニル）-6-（4'-（2-ピリジニル）-4-ビフェニル）-[1,3,5]トリアジン（MPT）のようなトリアジン誘導体、3-フェニルー4-（1'-ナフチル）-5-フェニルー1,2,4-トリアゾール（TAZ）のようなトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）のようなオキサジアゾール誘導体、2,2',2''-（1,3,5-ベントリイル）-トリス（1-フェニルー1-H-ベンズイミダゾール）（TPBI）のようなイミダゾール誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香

環テトラカルボン酸無水物、ビス〔2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾラト〕亜鉛（ $Zn(BTZ)_2$ ）、トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（ Alq_3 ）などに代表される各種金属錯体、2,5-ビス（6'-（2', 2''-ビピリジル））-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール（ $PyPySPyPy$ ）、等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体、特願2012-228460、特願2015-503053、特願2015-053872、特願2015-081108および特願2015-081109に記載のホウ素含有化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0056] これらの第2材料の中でも、 POP_y_2 のようなホスフィンオキサイド誘導体、ホウ素含有化合物、 Alq_3 のような金属錯体、 $TmPhPyB$ のようなピリジン誘導体を用いることがより好ましい。これらの第2材料の中でも、特に、第2材料が、上記一般式（1）（14-2）（21-2）で示されるいずれか一種のホウ素含有化合物または上記一般式（2）で示されるホスフィンオキサイド誘導体であることが好ましい。

[0057] 第2の材料に用いられるホウ素含有化合物としては、例えば、下記の一般式（14）で表されるホウ素含有化合物が挙げられる。

[0058] [化13]



[0059] （一般式（14）中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す

。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。 Q^1 及び Q^2 は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 n^1 は2～10の整数を表す。 Y^1 は直接結合又は n^1 価の連結基であり、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか1箇所で結合していることを表す。)

[0060] 上記一般式(14)において、点線の円弧は、実線で表される骨格部分、すなわちホウ素原子と Q^1 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部又はホウ素原子と Q^2 とを繋ぐ骨格部分の一部、と共に環構造が形成されていることを表している。これは、上記一般式(14)で表される化合物が構造中に少なくとも4つの環構造を有し、上記一般式(14)において、ホウ素原子と Q^1 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分及びホウ素原子と Q^2 とを繋ぐ骨格部分が、該環構造の一部として含まれていることを表している。なお、 X^1 の結合する環構造は、その環構造骨格が炭素原子以外の原子を含まず、炭素原子からなるものであることが好ましい。

上記一般式(14)において、実線で表される骨格部分、すなわちホウ素原子と Q^1 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分及びホウ素原子と Q^2 とを繋ぐ骨格部分、における点線部分は、それぞれの骨格部分において点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。

[0061] 上記一般式(14)において、窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。ここで、配位しているとは、窒素原子がホウ素原子に対して配位子と同様に作用して化学的に影響していることを意味し、配位結合(共有結合)となってもよく、配位結合を形成していなくてもよい。好ましくは、配位結合となっていることである。

[0062] 上記一般式(14)において、 Q^1 及び Q^2 は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しているものであって、置換基を有していてもよい。これは、 Q^1 及び Q^2 がそれぞれ、該環構造の一部として組み込まれていることを表している。

[0063] 上記一般式(14)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。すなわち、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が水素原子である場合には、上記一般式(14)で表される化合物の構造中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 を有する4つの環構造は置換基を有していないことを示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のいずれか又は全てが1価の置換基である場合には、該4つの環構造のいずれか又はいずれもが置換基を有する。その場合には、1つの環構造の有する置換基の数は1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

なお、本明細書中において置換基とは、炭素を含む有機基と、ハロゲン原子、ヒドロキシ基等の炭素を含まない基とを含めた基を意味している。

[0064] 上記一般式(14)において、 n^1 は2～10の整数を表し、 Y^1 は、直接結合又は n^1 価の連結基である。すなわち、上記一般式(14)で表される化合物においては、 Y^1 が、直接結合であり、2個存在する Y^1 以外の構造部分どうしがそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか1箇所で結合しているか、又は、 Y^1 が n^1 価の連結基であり、上記一般式(14)における Y^1 以外の構造部分が複数存在し、それらが連結基である Y^1 を介して結合することとなる。

[0065] 上記一般式(14)において、 Y^1 が、直接結合である場合、上記一般式(14)は、2個存在する Y^1 以外の構造部分の一方の、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか1箇所と、もう一方の、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか1箇所とが直接結合していることを表す。当該結合位置は

特に制限されないが、 Y^1 以外の構造部分の一方の X^1 が結合している環又は X^2 が結合している環と、もう一方の X^1 が結合している環又は X^2 が結合している環とが直接結合していることが好ましい。より好ましくは、 Y^1 以外の構造部分の一方の X^2 が結合している環と、もう一方の X^2 が結合している環とが直接結合していることである。この場合、2個存在する Y^1 以外の構造部分の構造は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0066] 上記一般式(14)において、 Y^1 が、 n^1 価の連結基であり、上記一般式(14)における Y^1 以外の構造部分が複数存在し、それらが連結基である Y^1 を介して結合している場合、 Y^1 以外の構造部分が直接結合している構造よりも、酸化に強くなり製膜性も向上することから好ましい。

[0067] なお、 Y^1 が、 n^1 価の連結基である場合、 Y^1 は、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか1箇所で結合しているものである。これは、 Y^1 以外の構造部分が、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか1箇所で Y^1 と結合していればよく、 Y^1 以外の構造部分の Y^1 との結合部位は、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分それぞれに独立であって、全て同一部位であってもよいし、一部が同一部位であってもよいし、全て異なる部位であってもよい。

[0068] 当該結合位置は特に制限されないが、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分の全てが、 X^1 が結合している環又は X^2 が結合している環で Y^1 と結合していることが好ましい。より好ましくは、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分の全てが、 X^2 が結合している環で Y^1 と結合していることである。

また、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分の構造は、全て同一であってもよいし、一部が同一であってもよいし、全て異なってもよい。

[0069] 上記一般式(14)における Y^1 が n^1 価の連結基である場合、該連結基としては、例えば、置換基を有してもよい鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、置換基を有してもよいヘテロ元素を含む基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基が挙げられる。こ

れらの中でも、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基といった芳香環を有する基であることが好ましい。すなわち、上記一般式(14)におけるY¹は、芳香環を有する基であることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

更に、Y¹は、上述した連結基が複数組み合わせさせた構造を有する連結基であってもよい。

[0070] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基としては、下記式(2-1)～(2-8)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式(2-1)、(2-7)がより好ましい。

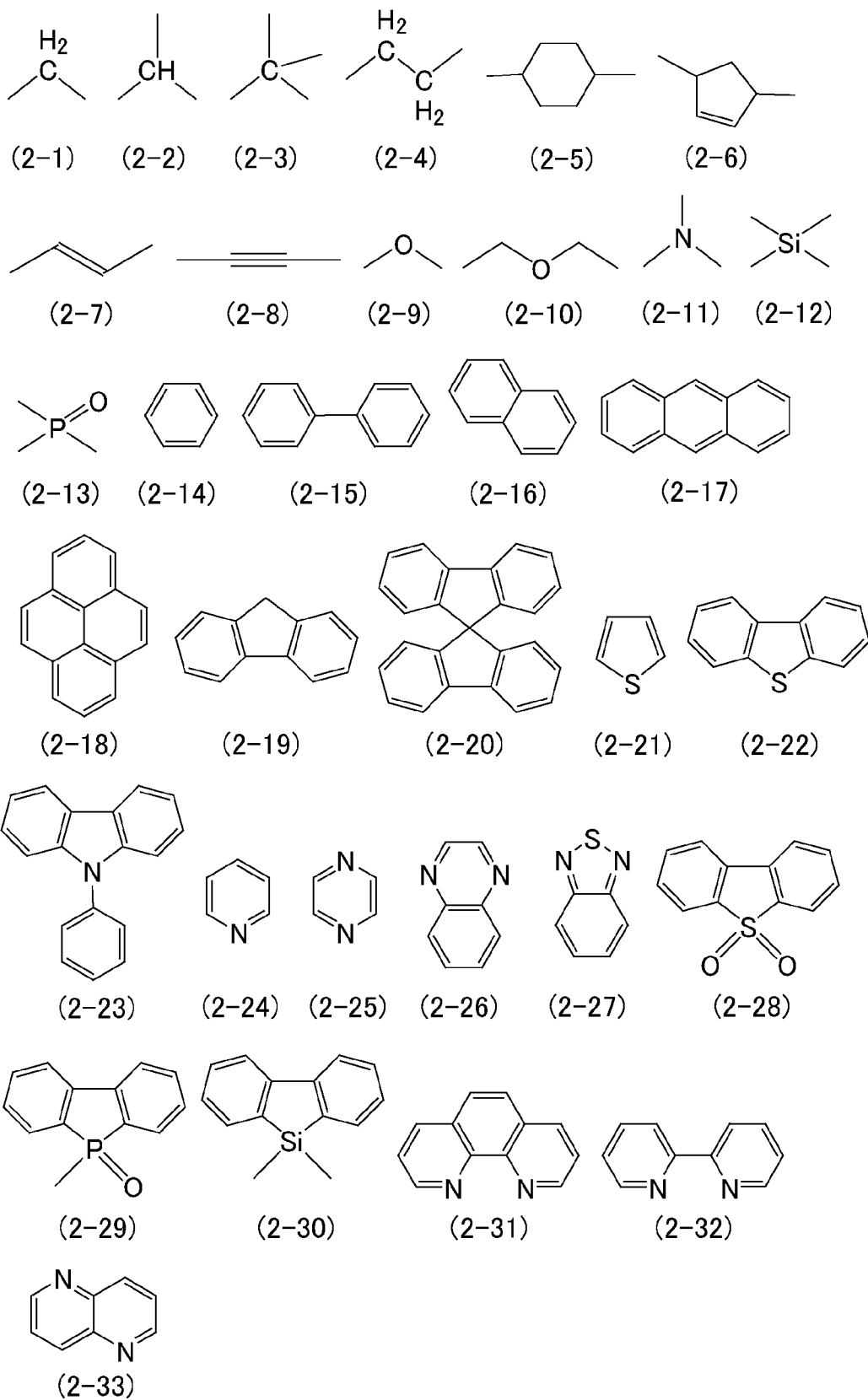
上記ヘテロ元素を含む基としては、下記式(2-9)～(2-13)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式(2-12)、(2-13)がより好ましい。

[0071] 上記アリール基としては、下記式(2-14)～(2-20)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式(2-14)、(2-20)がより好ましい。

[0072] 上記複素環基としては、下記式(2-21)～(2-33)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式(2-23)、(2-24)がより好ましい。

[0073]

[化14]



[0074] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、アリー

ル基、複素環基が有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子；フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7の環状アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等の炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～10のアルキル基を有するジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基等のジアリールアミノ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、スチリル基等の炭素数2～30のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、プロパルギル基等の炭素数2～30のアルキニル基；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基等で置換されていてもよいアリール基；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基で置換されていてもよい複素環基；N，N-ジメチルカルバモイル基、N，N-ジエチルカルバモイル基等のN，N-ジアルキルカルバモイル基；ジオキサボロラニル基、スタニル基、シリル基、エステル基、ホルミル基、チオエーテル基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。なお、これらの基は、ハロゲン原子やヘテロ元素、アルキル基、芳香環等で置換されていてもよい。

[0075] これらの中でも、Y¹における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、アリール基、複素環基が有する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、ジアリールアミノ基が好ましい。より好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基

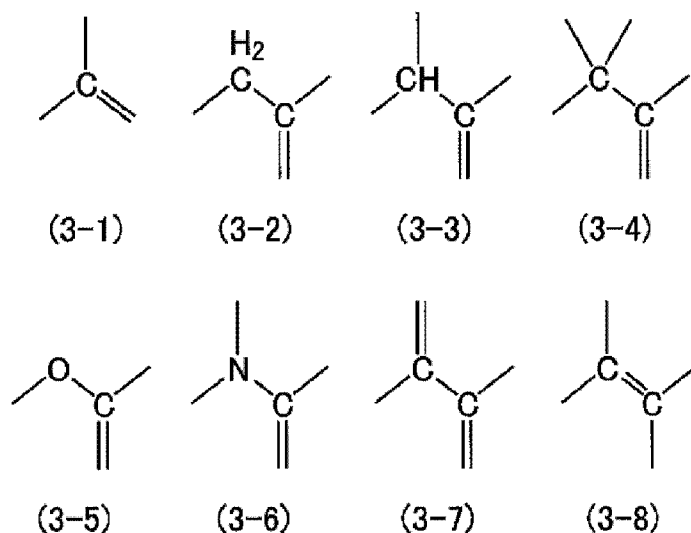
、ジアリールアミノ基である。

上記Y¹における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、アリール基、複素環基が置換基を有する場合、置換基が結合する位置や数は特に制限されない。

[0076] 上記一般式(14)におけるn¹は、2～10の整数を表すが、好ましくは、2～6の整数である。より好ましくは、2～5の整数であり、更に好ましくは、2～4の整数であり、特に好ましくは、溶媒への溶解性の観点から、2又は3である。最も好ましくは2である。すなわち、上記一般式(14)で表されるホウ素含有化合物は、二量体であることが最も好ましい。

[0077] 上記一般式(14)におけるQ¹及びQ²としては、下記式(3-1)～(3-8)；で表される構造が挙げられる。

[0078] [化15]



[0079] なお、上記式(3-2)は、炭素原子に水素原子が2つ結合し、更に3つの原子が結合する構造であるが、当該水素原子以外の、炭素原子に結合する3つの原子は、いずれも水素原子以外の原子である。上記式(3-1)～(3-8)の中でも、(3-1)、(3-7)、(3-8)のいずれかが好ましい。より好ましくは、(3-1)である。すなわち、Q¹及びQ²が、同一又は異なって、炭素数1の連結基を表すこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

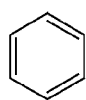
[0080] 上記一般式(14)において、点線の円弧と、実線で表される骨格部分の一部とによって形成される環構造は、 X^1 の結合する環構造の骨格が炭素原子からなる限り、環状構造であれば特に制限されない。

[0081] 上記一般式(14)において、 Y^1 が直接結合であって、 n^1 が2である場合、 X^1 が結合している環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、トリフェニレン環、ピレン環、フルオレン環、インデン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、インドール環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環、フェナントリジン環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられ、これらはそれぞれ、下記式(4-1)～(4-36)で表される。

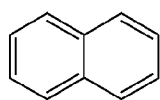
[0082] これらの中でも、環構造骨格が炭素原子のみからなるものが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、トリフェニレン環、ピレン環、フルオレン環、インデン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環であり、更に好ましくは、ベンゼン環である。

[0083]

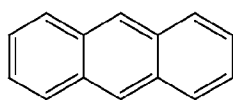
[化16]



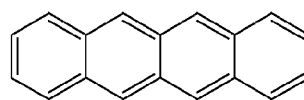
(4-1)



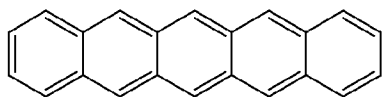
(4-2)



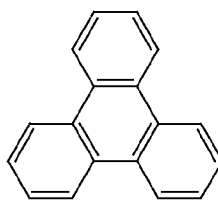
(4-3)



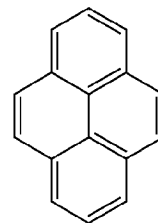
(4-4)



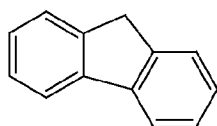
(4-5)



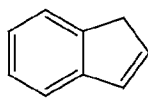
(4-6)



(4-7)



(4-8)



(4-9)



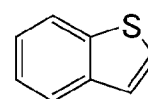
(4-10)



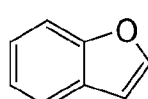
(4-11)



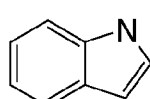
(4-12)



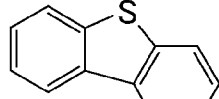
(4-13)



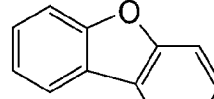
(4-14)



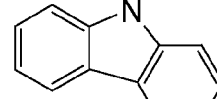
(4-15)



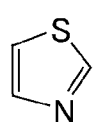
(4-16)



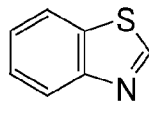
(4-17)



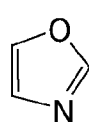
(4-18)



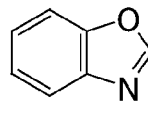
(4-19)



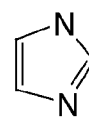
(4-20)



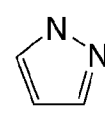
(4-21)



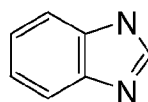
(4-22)



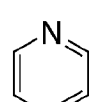
(4-23)



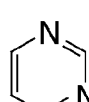
(4-24)



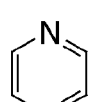
(4-25)



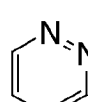
(4-26)



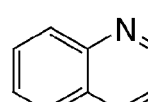
(4-27)



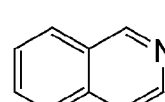
(4-28)



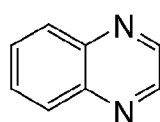
(4-29)



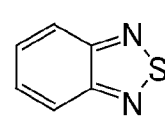
(4-30)



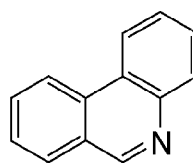
(4-31)



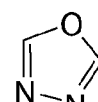
(4-32)



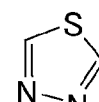
(4-33)



(4-34)



(4-35)



(4-36)

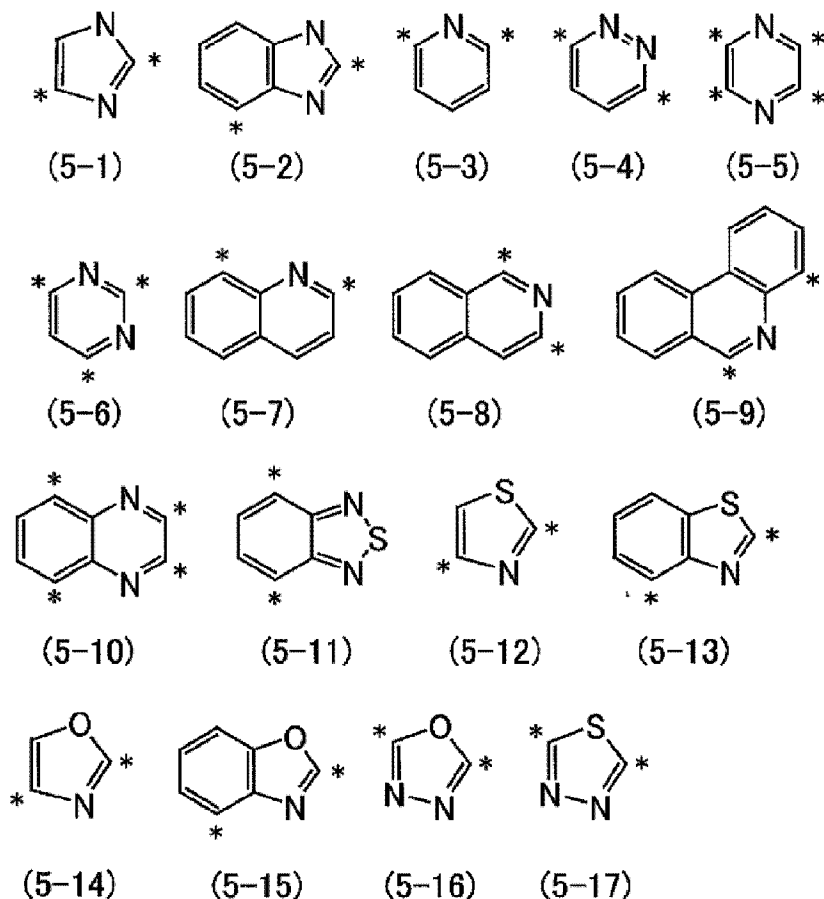
[0084] 上記一般式(14)において、Y¹が直接結合であって、n¹が2である場

合、 X^2 が結合している環としては、例えば、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。これらはそれぞれ、下記式(5-1)～(5-17)で表される。

[0085] なお、下記式(5-1)～(5-17)中の*印は、 X^1 が結合している環を構成し、かつ、上記一般式(14)におけるホウ素原子と Q^1 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分を構成する炭素原子が、*印の付された炭素原子のいずれか1つと結合することを表している。また、*印の付された炭素原子を除く位置で他の環構造と縮環していてもよい。これらの中でも、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、フェナントリジン環が好ましい。より好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環である。更に好ましくは、ピリジン環である。

[0086]

[化17]



[0087] また、上記一般式（14）において、 Y^1 が直接結合であって、 n^1 が2である場合、 X^3 が結合している環及び X^4 が結合している環としては、上記式（4-1）～（4-33）で表される環が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環である。

[0088] 上記一般式（14）において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。該1価の置換基としては特に制限されないが、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 としては、例えば、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、複素環基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、シリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、チオール基、エポキ

シ基、アシル基、置換基を有していてもよいオリゴアリール基、1価のオリゴ複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アゾ基、スタニル基、ホスフィノ基、置換基を有していてもよいアリールホスフィノ基、置換基を有していてもよいアルキルホスフィノ基、アリールホスフィニル基、置換基を有していてもよいアルキルホスフィニル基、シリルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有していてもよいアリールカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、置換基を有していてもよいアリールスルフィニル基、置換基を有していてもよいアルキルスルフィニル基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基；メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基等のアルキルスルホネート基；ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基等のアリールスルホネート基；ベンジルスルホネート基等のアリールアルキルスルホネート基、ボリル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、アリールスルホネート基、アルデヒド基、アセトニトリル基等が挙げられる。

[0089] 上記X¹、X²、X³及びX⁴における置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子；塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7の環状アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ

基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等の炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基；ヒドロキシ基；チオール基；ニトロ基；シアノ基；アミノ基；アゾ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～40のアルキル基を有するモノ又はジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基などのアミノ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、スチリル基等の炭素数2～20のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、プロパルギル基、フェニルアセチニル等の炭素数2～20のアルキニル基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基；エチニルオキシ基、フェニルアセチルオキシ基等のアルキニルオキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基、ピレニルオキシ基等のアリールオキシ基；トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロフェニル基等のパーフルオロ基及び更に長鎖のパーフルオロ基；ジフェニルボリル基、ジメシチルボリル基、ビス（パーフルオロフェニル）ボリル基、4，4，5，5-テトラメチルー1，3，2-ジオキサボロラニル基等のボリル基；アセチル基、ベンゾイル基等のカルボニル基；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等のスルフィニル基；メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のスルホニル基；アルキルスルホニルオキシ基；アリールスルホニルオキシ基；ホスフィノ基；ジエチルホスフィニル基、ジフェニルホスフィニル基等のホスフィニル基；トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルーtert-ブチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリフェニルシリル基等のシリル基；シリルオキシ基；スタニル基；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基等で置換されていてもよいフェニル基、2，6-キシリル基、メシチル基、デュリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、トルイル基、アニシ

ル基、フルオロフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、フェナンスレニル基等のアリール基（置換されていてもよい芳香族炭化水素環基）；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基等で置換されていてもよい、チエニル基、フリル基、シラシクロペンタジエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリミジル基、イミダゾリル基等のヘテロ環基（置換されていてもよい芳香族複素環基）；カルボキシル基；カルボン酸エステル；エポキシ基；イソシアノ基；シアネート基；イソシアネート基；チオシアネート基；イソチオシアネート基；カルバモイル基；N，N－ジメチルカルバモイル基、N，N－ジエチルカルバモイル基等のN，N－ジアルキルカルバモイル基；ホルミル基；ニトロソ基；ホルミルオキシ基；等が挙げられる。

なお、これらの基は、ハロゲン原子やアルキル基、アリール基等で置換されていてもよい。更に、これらの基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していてもよい。

[0090] これらの中でも、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 としては、水素原子；ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシ基、チオール基、エポキシ基、アミノ基、アゾ基、アシル基、アリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、シアノ基、シリル基、スタニル基、ボリル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等の反応性基；炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数

1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；アリール基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アリール基；オリゴアリール基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、オリゴアリール基；1価の複素環基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、1価の複素環基；1価のオリゴ複素環基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、1価のオリゴ複素環基；アルキルチオ基；アリールオキシ基；アリールチオ基；アリールアルキル基；アリールアルコキシ基；アリールアルキルチオ基；アルケニル基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アルケニル基；アルキニル基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アルキニル基；アルキルアミノ基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又

は該反応性基で置換された、アルキルアミノ基；アリールアミノ基；炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 2～8 のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アリールアミノ基；アリールホスフィノ基；炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 2～8 のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アリールホスフィノ基；アリールホスフィニル基；炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 2～8 のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アリールホスフィニル基；アリールスルホニル基；炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 2～8 のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アリールスルホニル基のいずれかが好ましい。

[0091] より好ましくは、水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アミノ基、ボリル基、アルキニル基、アルケニル基、ホルミル基、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、該反応性基で置換されたアリール基、該反応性基で置換されたオリゴアリール基、1 価の複素環基又は該反応性基で置換された 1 価の複素環基、該反応性基で置換された 1 価のオリゴ複素環基、アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基、アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基である。

[0092] 中でも、 X^1 及び X^2 として更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、含窒素複素芳香族基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基等の還元に強い官能基である。特に好ましくは、水素原子、アリール基、含窒素複素芳香族基である。

また、 X^3 及び X^4 として更に好ましくは、水素原子、カルバゾリル基、ト

リフェニルアミノ基、チエニル基、フラニル基、アルキル基、アリール基、インドリル基等の酸化に強い官能基である。特に好ましくは、水素原子、カルバゾリル基、トリフェニルアミノ基、チエニル基である。

このように、 X^1 及び X^2 として還元に強い官能基を有し、 X^3 及び X^4 として酸化に強い官能基を有するものとする、ホウ素含有化合物全体として更に還元にも酸化にも強い化合物となるものと考えられる。

なお、上記 $X^1 \sim X^4$ 、及び、 $X^1 \sim X^4$ における置換基において、複素環基を形成する複素環としては、上記(4-10)～(4-36)で表されるものが挙げられる。オリゴ複素環基を形成するオリゴ複素環、含窒素複素芳香族基を形成する含窒素複素芳香環としては、上記(4-10)～(4-36)の中で、それぞれオリゴ複素環、含窒素複素芳香環に該当するものが挙げられる。

なお、上記一般式(14)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が1価の置換基である場合、環構造に対する X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の結合位置や結合する数は、特に制限されない。

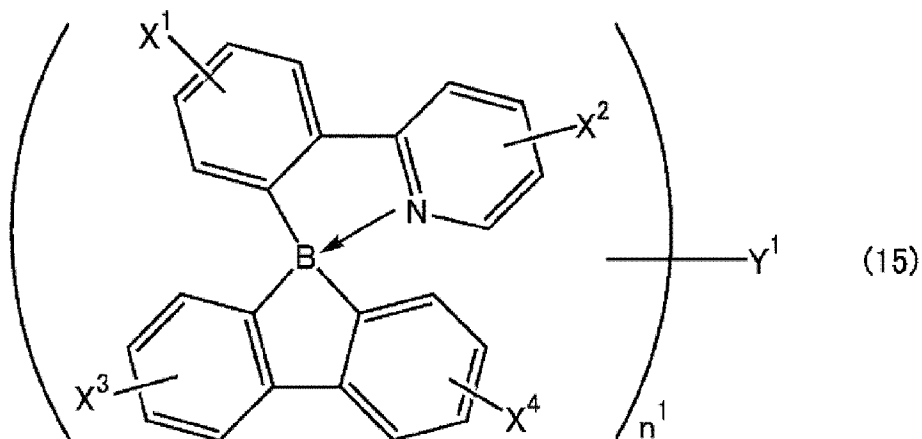
[0093] 上記一般式(14)において、 Y^1 が n^1 価の連結基であり、 n^1 が2～10である場合、 X^1 が結合している環としては、上記一般式(14)において、 Y^1 が直接結合であり、 n^1 が2である場合に X^1 が結合している環と同様である。それらの環の中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環である。

[0094] 上記一般式(14)において、 Y^1 が n^1 価の連結基であり、 n^1 が2～10である場合、 X^2 が結合している環、 X^3 が結合している環、及び、 X^4 が結合している環としては、それぞれ、上記一般式(14)において Y^1 が直接結合であり、 n^1 が2である場合に X^2 が結合している環、 X^3 が結合している環、及び X^4 が結合している環として挙げられた環と同様であり、好ましい構造も同様である。

[0095] すなわち、上記一般式(14)における Y^1 が直接結合であって、 n^1 が2である場合、及び、 Y^1 が n^1 価の連結基であり、 n^1 が2～10である場合の

いずれの場合においても、上記一般式（１４）で表されるホウ素含有化合物が、下記一般式（１５）で表されるホウ素含有化合物であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

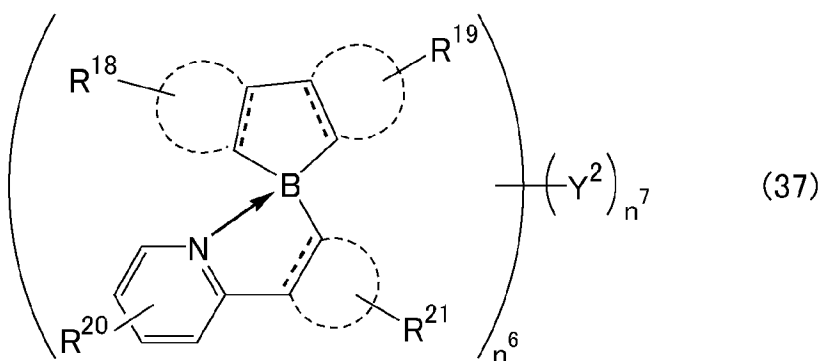
[0096] [化18]



[0097] （一般式（１５）中、窒素原子からホウ素原子への矢印、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 n^1 及び Y^1 は一般式（１４）と同様である。）

[0098] 第２材料に用いられるホウ素含有化合物としてはまた、下記一般式（３７）で表されるホウ素含有化合物も好ましい。

[0099] [化19]



[0100] （一般式（３７）中、点線の円弧は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる１対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。 $R^{18} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原

子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{21} は、それぞれ、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 R^{20} は、ピリジン環構造に複数個結合していてもよい。 R^{21} が結合している環は、芳香族複素環である。 n^6 は、1～4の整数である。 n^7 は、0又は1である。 n^7 が1の場合、 Y^2 は、 n^6 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、又は、 R^{21} のいずれか1箇所で結合していることを表す。 n^7 が0の場合、 n^6 は、1であり、 $R^{18} \sim R^{21}$ の少なくとも1つは、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。)

[0101] 上記一般式(37)で表されるホウ素含有化合物は、ホウ素原子に対して窒素原子が配位した構造であることに加え、上記一般式(37)で表される剛直な環構造を有することにより、高い安定性を有する化合物である。また、上記一般式(37)で表されるホウ素含有化合物は、各種溶剤への溶解性が良好であり、塗布等により良好な塗膜を容易に形成することができるものである。更に、本発明のホウ素含有化合物は、ホウ素上の置換基が特定の環構造であるため、LUMOのエネルギー準位が低くなり、有機EL素子としての性能に優れると考えられる。

先ず、上記一般式(37)における Y^2 以外の構造部分について説明する。

[0102] 上記一般式(37)において、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表している。該実線で表される骨格部分は、該実線に沿って点線が併記されている部分である。該環構造は3つあり、該環構造のそれぞれを、本明細書中、 R^{18} が結合している環、 R^{19} が結合している環、 R^{21} が結合している環と呼ぶ。

上記一般式(37)において、実線で表される骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印の意味は、上記一般式(14)におけるそれらと同じである。

[0103] 上記一般式(37)において、 R^{21} が結合している環は、芳香族複素環である。該芳香族複素環は、環内に1つ以上のヘテロ元素を有する。該ヘテロ元

素は、窒素原子、硫黄原子、酸素原子であることが好ましく、窒素原子、硫黄原子であることがより好ましい。

該芳香族複素環は、単環であってもよく、縮環であってもよい。

該芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、インドール環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環、フェナントリジン環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。これらはそれぞれ、上記（４－１０）～４－３６）で表される。

- [0104] 上記芳香族複素環が単環（単環式芳香族複素環）であることが、上記一般式（３７）で表されるホウ素含有化合物における好ましい形態の１つである。該単環式芳香族複素環は、５～７員環であることが好ましく、５員環又は６員環であることがより好ましい。該単環式芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。これらはそれぞれ、上記式（４－１０）～（４－１２）、（４－１９）、（４－２１）、（４－２３）、（４－２６）～（４－２９）、（４－３５）、（４－３６）で表される。これらの中でも、チオフェン環、ピリジン環、ピリミジン環が好ましく、チオフェン環、ピリジン環がより好ましい。

- [0105] 上記一般式（３７）において、 R^{18} 、 R^{19} が結合している環は、芳香族性を有しない環であってもよいが、本発明のホウ素含有化合物を安定化する観点から、芳香族炭化水素環、芳香族複素環等の芳香環であることが好ましい。該芳香環としては、上記一般式（１４）において、 Y^1 が直接結合であって、 n^1 が２である場合の X^1 が結合している環と同様のものが挙げられる。

[0106] 上記一般式 (37) において、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。該1価の置換基としては特に制限されないが、上記一般式 (14) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が1価の置換基である場合の具体例と同様の基が挙げられる。

[0107] 上記のものの中でも、 $R^{18} \sim R^{21}$ としては、上記一般式 (14) における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の好ましい基と同様の基が好ましい。

$R^{18} \sim R^{21}$ としては、より好ましくは、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；シリル基；アルキルアミノ基；アリールアミノ基；ボリル基；スタニル基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；アリール基；オリゴアリール基；1価の複素環基；1価のオリゴ複素環基；アリールホスフィニル基；アリールスルホニル基のいずれかである。

[0108] 上記2価の基としては、例えば、上述した環構造の置換基となる1価の置換基から水素原子が1つ脱離したものを使用できる。

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} は、同一又は異なって、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 R^{20} は同一又は異なって、ピリジン環構造に複数個結合していてもよい。また、該1価の置換基の環構造に対する結合位置は、特に制限されない。

[0109] 上記一般式 (37) において、 R^{20} 、 R^{21} は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。中でも、 R^{20} 及び R^{21} の少なくとも1つが、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基であることが好ましい。 R^{20} 、 R^{21} として電子輸送性の置換基を有することで、上記一般式 (37) で表されるホウ素含有化合物は、電子輸送性に優れた材料となる。

上記電子輸送性の1価の置換基は、芳香環を有することが好ましい。芳香環を有する電子輸送性の1価の置換基としては、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピラ

ゾール環、ピリジン環、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、ベンゾチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環等の環内に炭素－窒素二重結合（C＝N）を有する窒素原子含有複素環由来の1価の基；一つ以上の電子求引性置換基を有するベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、カルバゾール環等の環内に炭素－窒素二重結合を有しない芳香族炭化水素環または芳香族複素環由来の1価の基；ジベンゾチオフェンジオキシド環、ジベンゾホスホールオキシド環、シロール環等が挙げられる。

なお、上記電子求引性置換基としては、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{PO}(\text{Ph})_2$ 等が挙げられる。ここで、Rは、水素原子又は1価の炭化水素基を表す。

上記電子輸送性の1価の置換基は、中でも、環内に炭素－窒素二重結合を有する窒素原子含有複素環由来の1価の基、環内に炭素－窒素二重結合を有しない芳香族複素環由来の1価の基のように、芳香族複素環を有することが好ましい。

これらの中でも、電子輸送性の1価の置換基は、環内に炭素－窒素二重結合を有する窒素原子含有芳香族複素環を有することがより好ましい。該環内に炭素－窒素二重結合を有する窒素原子含有芳香族複素環は、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環であることが好ましく、ピリジン環であることがより好ましい。

また上記 R^{20} 及び R^{21} の少なくとも1つが、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリフェニルシリル基等のシリル基であることもまた本発明の好ましい形態の1つである。

[0110] 上記 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{21}$ における置換基としては、上記一般式(14)における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 における置換基と同様の基が挙げられる。

中でも、上記 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{21}$ における置換基が、芳香族炭化水素環基、芳香族複

素環基といった芳香環を有する基であることが好ましい。

例えば、上記一般式(37)における $R^{18} \sim R^{21}$ の少なくとも1つが、上記芳香族複素環を構成する炭素原子の1つに更に芳香環が結合したものであることが好ましい。該芳香族複素環を構成する炭素原子の1つに更に結合した芳香環としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。該芳香族炭化水素環基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオレニル基が好ましい。該芳香族複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、ピリミジル基、チアゾール基、イミダゾール基が好ましい。

なお、上述した置換基は、ハロゲン原子やアルキル基、アリアル基等で更に置換されていてもよく、例えば炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基で置換されていることが好ましい。更に、これらの置換基が互いに任意の場所で結合して環を形成していてもよい。

[0111] 以下では、上記一般式(37)における Y^2 、 n^6 、 n^7 について説明する。

上記 n^6 は、1～4の整数である。 n^7 は、0又は1である。 n^7 が1の場合、 Y^2 は、 n^6 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、又は、 R^{21} のいずれか1箇所で結合していることを表す。

[0112] 上記一般式(37)において、 n^6 が1である場合、 n^7 は0であり、上記一般式(37)における Y^2 以外の構造部分のみからなる化合物となる。この場合、 $R^{18} \sim R^{21}$ の少なくとも1つは、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。中でも、 R^{20} 及び R^{21} の少なくとも1つが、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基を表すことが好ましい。

上記一般式(37)において、 n^6 が2である場合、上記一般式(37)における Y^2 以外の構造部分が2つ存在することになる。ここで、 Y^2 が2価の連結基である場合、2つ存在する Y^2 以外の構造部分が2価の連結基である Y^2 を介して結合することになる。 Y^2 が直接結合である場合、2つ存在する Y^2 以外の構造部分が直接結合することになる。

上記一般式 (37) で表される化合物において、 n^6 が 3 以上である場合、 Y^2 は n^6 価の連結基であり、上記一般式 (37) における Y^2 以外の構造部分が n^6 個存在し、それらが連結基である Y^2 を介して結合することとなる。

[0113] 上記一般式 (37) における n^6 は、好ましくは、1～3 であり、より好ましくは、1～2 である。すなわち、本発明のホウ素含有化合物は、単量体又は二量体であることがより好ましい。

[0114] なお、 Y^2 が n^6 価の連結基である場合、 Y^2 は n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、又は、 R^{21} のいずれか 1 箇所で結合しているが、これは、 Y^2 以外の構造部分の Y^2 との結合部位は、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分それぞれに独立であって、全て同一部位であってもよいし、一部が同一部位であってもよいし、全て異なる部位であってもよい、ということを意味している。当該結合位置は特に制限されないが、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分の全てが、 R^{20} 又は R^{21} で結合していることが好ましい。

また、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分の構造は、全て同一であってもよいし、一部が同一であってもよいし、全て異なってもよい。

[0115] 上記一般式 (37) における Y^2 が、 n^6 価の連結基である場合、該連結基としては、例えば、置換基を有してもよい鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、置換基を有してもよいヘテロ元素を含む基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい芳香族複素環基が挙げられる。これらの中でも、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい芳香族複素環基といった芳香環を有する基であることが好ましい。すなわち、上記一般式 (37) における Y^2 は、芳香環を有する基であることもまた、本発明の好適な実施形態の 1 つである。

更に、 Y^2 は、上述した連結基が複数組み合わせさせた構造を有する連結基であってもよい。

[0116] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基としては、上記式 (2-1) ～ (2-8) のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、

上記式(2-1)、(2-7)がより好ましい。

上記ヘテロ元素を含む基としては、上記式(2-9)～(2-13)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、上記式(2-12)、(2-13)がより好ましい。

[0117] 上記芳香族炭化水素環基としては、上記式(2-14)～(2-20)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、上記式(2-14)、(2-19)、(2-20)がより好ましい。

[0118] 上記芳香族複素環基としては、上記式(2-21)～(2-33)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、上記式(2-24)、(2-32)がより好ましい。

[0119] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が有する置換基としては、上述した一般式(37)において、上記 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

これらの中でも、 Y^2 における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が有する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、ジアリールアミノ基が好ましい。より好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、ジアリールアミノ基である。

上記 Y^2 における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が置換基を有する場合、置換基が結合する位置や数は特に制限されない。

[0120] 上記一般式(14)で表されるホウ素含有化合物や、上記一般式(37)で表されるホウ素含有化合物は、Suzukiカップリング反応等の通常用いられる種々の反応を用いることにより合成できる。また、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(Journal of the American Chemical Society)、200

9年、第131巻、第40号、14549-14559頁に記載の手法によっても合成可能である。

[0121] 下記反応式(1)～(111)は、上記一般式(14)で表されるハウ素含有化合物や、上記一般式(37)で表されるハウ素含有化合物の合成方法の一例として、一般式(14-1)で表されるハウ素含有化合物と(14-2)で表されるハウ素含有化合物の合成方法の一例を示したものである。なお、上記一般式(14)で表されるハウ素含有化合物や、上記一般式(37)で表されるハウ素含有化合物の製造方法は、これに制限されない。下記反応式(1)～(111)中、THFはテトラヒドロフランである。下記反応式(111)中、 $n\text{-BuLi}$ は n -ブチルリチウムである。

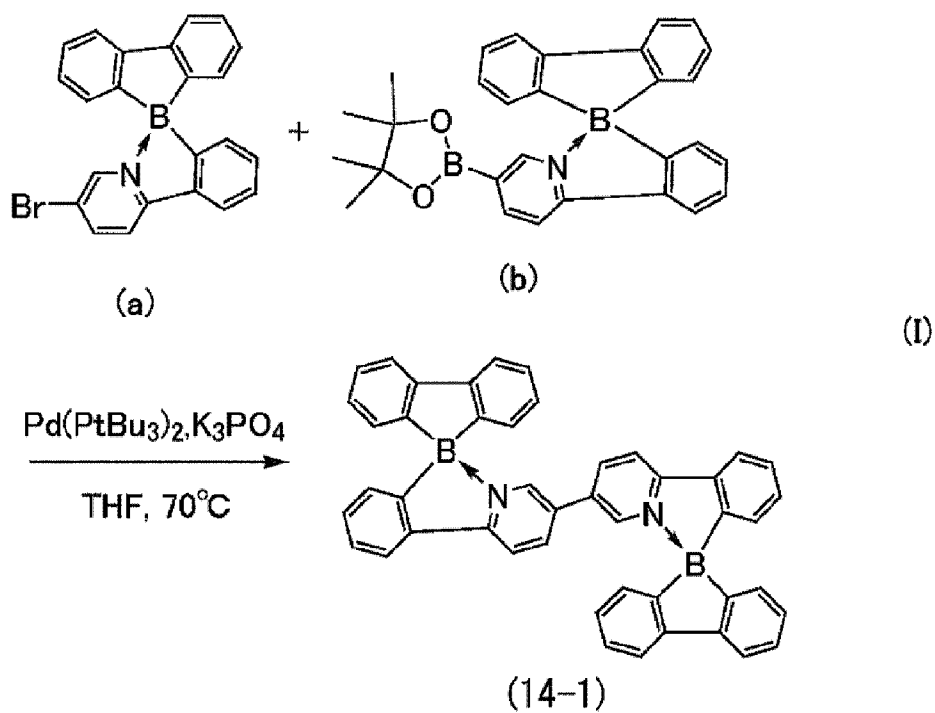
[0122] 下記反応式(1)は、上記一般式(14)で表されるハウ素含有化合物であって、 Y^1 が直接結合であり、 n^1 が2である場合、及び、上記一般式(37)で表されるハウ素含有化合物であって、 Y^2 が直接結合であり、 n^6 が2であり、 n^7 が1である場合に該当する一般式(14-1)で表されるハウ素含有化合物の合成例を表す。

下記反応式(11)は、上記一般式(14)で表されるハウ素含有化合物であって、 Y^1 が n^1 価の連結基であり、 n^1 が2である場合、及び、上記一般式(37)で表されるハウ素含有化合物であって、 Y^2 が2価の連結基であり、 n^6 が2であり、 n^7 が1である場合に該当する一般式(14-2)で表されるハウ素含有化合物(2,7-ビス(3-ジベンゾボロリル-4-ピリジルフェニル)-9,9'-スピロフルオレン)の合成例を表している。

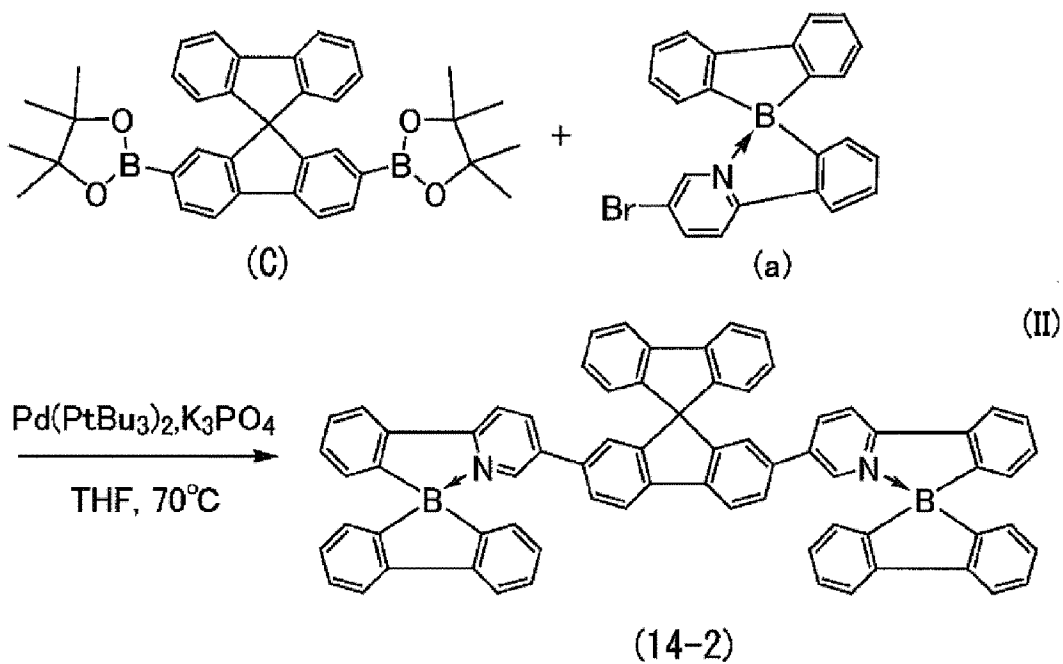
[0123] なお、下記反応式(1)～(111)において、原料として用いる一般式(a)で表される2-(ジベンゾボロリルフェニル)-5-ブロモピリジンは、例えば、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(Journal of Organic Chemistry)、2010年、第75巻、第24号、8709-8712頁に記載の手法により合成可能である。また、下記反応式(1)において、原料として用いる一般式(b)で表される化合物は、一般式(a)で表される2-(ジベンゾボロリルフェニル)-

5-ブロモピリジンに対して、下記反応式(III)で表されるホウ素化反応により合成できる。

[0124] [化20]

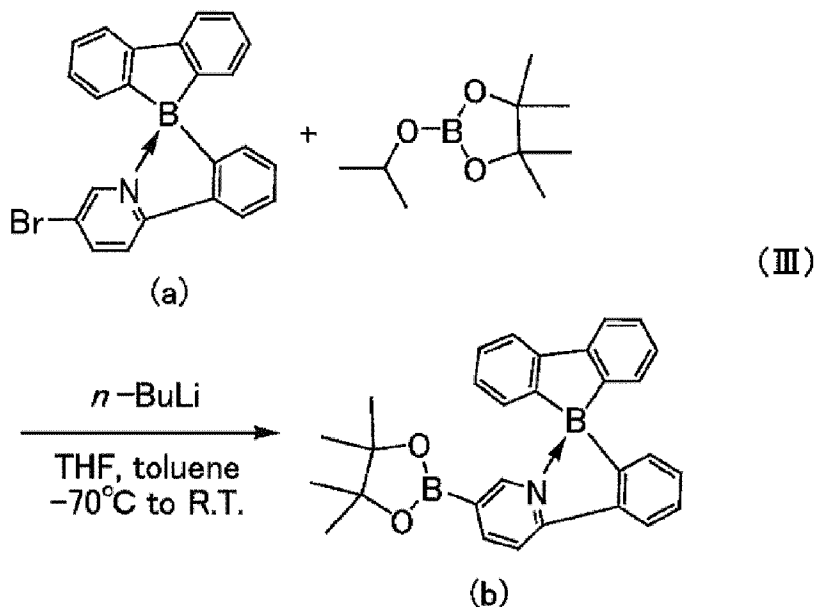


[0125] [化21]



[0126]

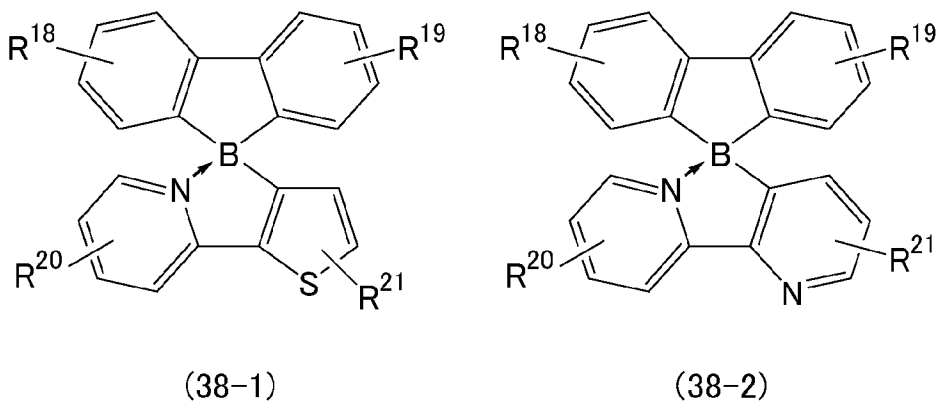
[化22]



[0127] 上記一般式(14)で表されるホウ素含有化合物は、特に、一般式(14-1)または(14-2)で表されるホウ素含有化合物であることが好ましく、一般式(14-2)で表されるホウ素含有化合物であることが最も好ましい。

[0128] また、上記一般式(37)で表されるホウ素含有化合物が、下記式(38-1)又は下記式(38-2)；

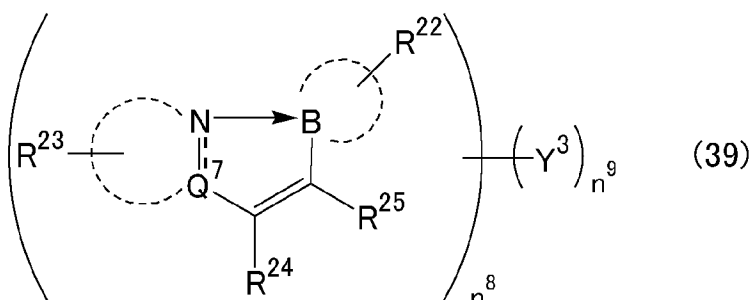
[0129] [化23]



[0130] (式中、窒素原子からホウ素原子への矢印、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} は一般式(37)と同様である。)で表されるホウ素含有化合物であることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

[0131] 第2材料に用いられるホウ素含有化合物としてはまた、下記の一般式(39)で表されるホウ素含有化合物も好ましい。

[0132] [化24]



[0133] (一般式(39)中、点線の円弧は、ホウ素原子又は実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表し、該環構造は、同一又は異なって、1つの環から構成される単環構造であってもよく、複数の環から構成される縮環構造であってもよい。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q⁷は、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。R²²及びR²³は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。R²⁴及びR²⁵は、同一又は異なって、水素原子、1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。R²⁴とR²⁵とは、互いに結合して二重線で表される骨格部分と共に環構造を形成していない。n⁸は、1~4の整数である。n⁹は、0又は1である。n⁹が1の場合、Y³は、n⁸価の連結基、又は、直接結合を表し、n⁸個存在するY³以外の構造部分とそれぞれ独立に、R²²、R²³、R²⁴、又は、R²⁵のいずれか1箇所と結合していることを表す。)

[0134] 上記一般式(39)で表されるホウ素含有化合物は、ホウ素原子に対して窒素原子が配位した構造であることに加え、上記一般式(39)で表される剛直な環構造を有することにより、高い安定性を有する化合物である。また、

上記一般式(39)で表されるホウ素含有化合物は、各種溶剤への溶解性が良好であり、塗布等により良好な塗膜を容易に形成することができるものである。更に、本発明のホウ素含有化合物は、ホウ素上の置換基が特定の環構造であるため、LUMOのエネルギー準位が低くなり、有機EL素子としての性能に優れると考えられる。

先ず、上記一般式(39)における Y^3 以外の構造部分について説明する。

[0135] 上記一般式(39)において、点線の円弧、実線で表される骨格部分における点線部分、及び、窒素原子からホウ素原子への矢印の意味は、上記一般式(37)におけるものと同様である。上記一般式(39)では点線の円弧とホウ素原子又は実線で表される骨格部分とで形成される環構造は2つあり、該環構造のそれぞれを、本明細書中、 R^{22} が結合している環、 R^{23} が結合している環と呼ぶ。

[0136] 上記一般式(39)において、 Q^7 は、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しているものであって、置換基を有していてもよい。これは、 Q^7 が、該環構造の一部として組み込まれていることを表している。

上記式(39)における Q^7 としては、上述した式(3-1)～(3-8)で表される構造が挙げられ、中でも、式(3-1)、式(3-7)、式(3-8)のいずれかが好ましい。より好ましくは、式(3-1)である。すなわち、 Q^7 が、炭素数1の連結基を表すこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

[0137] 上記一般式(39)において、 R^{22} が結合している環は、芳香族性を有しない環であってもよいが、芳香環であることが好ましい。また、 R^{22} が結合している環は、1つの環から構成される単環構造であってもよいが、複数の環から構成される縮環構造であることが好ましく、例えば後述する一般式(40)で表されるホウ素含有化合物のように、少なくとも3つの環から構成される縮環構造であることがより好ましい。更に、 R^{22} が結合している環は、環内にホウ素原子以外のヘテロ元素を有していてもよく、有していなくても

よい。

[0138] 上記一般式(39)において、 R^{23} が結合している環は、芳香族性を有しない含窒素複素環であってもよいが、本発明のホウ素含有化合物を安定化し、有機電界発光素子材料として優れた性能を発現する観点から、含窒素芳香族複素環であることが好ましい。該含窒素芳香族複素環としては、例えば、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。これらはそれぞれ、上記式(5-1)～(5-17)で表される。なお、式(5-1)～(5-17)中の*印は、 R^{24} と結合する炭素原子が、*印の付された炭素原子のいずれか1つと結合することを表している。また、式(5-1)～(5-17)で表される環は、*印の付された炭素原子を除く位置で他の環構造と縮環していてもよい。これらの中でも、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、フェナントリジン環のように6員環を含む含窒素複素芳香族環が好ましい。 R^{23} が結合している環は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、又は、キノリン環であることがより好ましく、ピリジン環であることが更に好ましい。

[0139] 上記一般式(39)において、 R^{22} 及び R^{23} は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。 R^{24} 及び R^{25} は、同一又は異なって、水素原子、1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。 R^{22} 、 R^{23} における環構造の置換基となる1価の置換基、 R^{24} 、 R^{25} における1価の置換基としては特に制限されないが、上記一般式(14)における、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が環構造の置換基となる1価の置換基である場合の具体例と同様の置換基が挙げられ、その中で好ましい置換基も X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の好ましい置換基と同様である。

[0140] 上記一般式(39)において、 R^{24} と R^{25} とは、互いに結合して二重線で表される骨格部分と共に環構造を形成していない。該環構造は、その骨格部分

に配位結合を有するものを含む。

R^{24} としては、上記一般式（39）において二重線で表される骨格部分の炭素原子に直接結合する原子が酸素原子以外の原子であることが更に好ましい。

R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} としては、特に好ましくは、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；シリル基；アルキルアミノ基；アリールアミノ基；ボリル基；スタニル基；炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；アリール基；オリゴアリール基；1価の複素環基；1価のオリゴ複素環基；アリールホスフィニル基；アリールスルホニル基のいずれかである。

[0141] 上記 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} における2価の基としては、例えば、上述した1価の置換基から水素原子が1つ脱離したものを使用できる。

R^{22} 、 R^{23} は、同一又は異なって、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。また、上記1価の置換基の環構造に対する結合位置は、特に制限されない。

[0142] 上記一般式（39）において、 R^{23} 、 R^{24} 、及び、 R^{25} の少なくとも1つが、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基を表すことが好ましい。

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} として電子輸送性の置換基を有することで、本発明のホウ素含有化合物は、電子輸送性に優れた材料となる。中でも、 R^{25} が電子輸送性の置換基を有することがより好ましい。

上記電子輸送性の1価の置換基は、芳香環を有することが好ましい。例えば、 R^{25} が、芳香環を有する1価の置換基を表すことが好ましい。芳香環を有する1価の置換基としては、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、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、ベンゾチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環等の環内に炭素－窒素二重結合（ $C=N$ ）を有する窒素原子含有複素環由来の1価の基；一つ以上の電子求引性置換基を有するベン

ゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、カルバゾール環等の環内に炭素－窒素二重結合を有しない芳香族炭化水素環または芳香族複素環由来の1価の基；ジベンゾチオフェンジオキシド環、ジベンゾホスホールオキシド環、ジアリールホスフィンオキシド基、シロール環等が挙げられる。

なお、上記電子求引性置換基としては、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{PO}(\text{Ph})_2$ 等が挙げられる。ここで、 R は、水素原子又は1価の炭化水素基を表す。

上記電子輸送性の1価の置換基は、中でも、環内に炭素－窒素二重結合を有する窒素原子含有複素環由来の1価の基、環内に炭素－窒素二重結合を有しない芳香族複素環由来の1価の基のように、芳香族複素環を有することが好ましい。

これらの中でも、電子輸送性の1価の置換基は、環内に炭素－窒素二重結合を有する窒素原子含有芳香族複素環を有することがより好ましい。該環内に炭素－窒素二重結合を有する窒素原子含有芳香族複素環は、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環であることが好ましく、ピリジン環であることがより好ましい。

本発明のホウ素含有化合物の電子移動度を高める観点からは、上記一般式(39)において、 R^{23} が結合している環は、含窒素芳香族複素環であり、 R^{25} が、芳香環を有する1価の置換基を表すことが特に好ましい。中でも、 R^{23} が結合している環は、ピリジン環であり、 R^{25} が、ベンゼン環を表すことが最も好ましい。

[0143] 上記 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} における置換基としては、上述した一般式(14)の X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 における置換基と同様の基が挙げられる。

中でも、上記 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} における置換基が、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基といった芳香環を有する基であることが好ましい。

例えば、上記一般式(39)における R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} の少なくとも1つが、上記芳香族複素環を構成する炭素原子の1つに更に芳香環が結合したも

のであることが好ましい。該芳香族複素環を構成する炭素原子の1つに更に結合した芳香環としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。該芳香族炭化水素環基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオレニル基が好ましい。該芳香族複素環基としては、ピリジル基、ピロリル基、キノリル基、ピリミジル基、チアゾール基、イミダゾール基が好ましい。具体的には、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} の少なくとも1つが、ビピリジンであることは電子注入性向上の観点から好適な一例である。

なお、上述した置換基は、ハロゲン原子やアルキル基、アリアル基等で更に置換されていてもよく、例えば炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基で置換されていることが好ましい。更に、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していてもよい。

[0144] 以下では、上記一般式(39)における Y^3 、 n^8 、 n^9 について説明する。

上記 n^8 は、1～4の整数である。 n^9 は、0又は1である。 n^9 が1の場合、 Y^3 は、 n^8 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、又は、 R^{25} のいずれか1箇所で結合していることを表す。

[0145] 上記一般式(39)において、 n^8 が1である場合、 n^9 は0であり、上記一般式(39)における Y^3 以外の構造部分のみからなる化合物となる。

本発明のホウ素含有化合物の熱安定性を向上する観点からは、上記一般式(39)において、 n^8 は、2～4の整数であり、 n^9 は、1であることが好ましい。

上記一般式(39)において、 n^8 が2である場合、上記一般式(39)における Y^3 以外の構造部分が2つ存在することになる。ここで、 Y^3 が2価の連結基である場合、2つ存在する Y^3 以外の構造部分が2価の連結基である Y^3 を介して結合することになる。 Y^3 が直接結合である場合、2つ存在する Y^3 以外の構造部分が直接結合することになる。

上記一般式(39)で表される化合物において、 n^8 が3以上である場合、 Y

Y^3 は n^8 価の連結基であり、上記一般式(39)における Y^3 以外の構造部分が n^8 個存在し、それらが連結基である Y^3 を介して結合することとなる。

[0146] なお、 Y^3 が n^8 価の連結基である場合、 Y^3 は n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、又は、 R^{25} のいずれか1箇所で結合しているが、これは、 Y^3 以外の構造部分の Y^3 との結合部位は、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分それぞれに独立であって、全て同一部位であってもよいし、一部が同一部位であってもよいし、全て異なる部位であってもよい、ということを意味している。当該結合位置は特に制限されないが、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分の全てが、 R^{23} 、 R^{24} 、又は、 R^{25} で結合していることが好ましい。

また、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分の構造は、全て同一であってもよいし、一部が同一であってもよいし、全て異なってもよい。

[0147] 上記一般式(39)における Y^3 が、 n^8 価の連結基である場合、該連結基としては、例えば、置換基を有してもよい鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、置換基を有してもよいヘテロ元素を含む基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい芳香族複素環基が挙げられる。これらの中でも、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい芳香族複素環基といった芳香環を有する基であることが好ましい。すなわち、上記一般式(39)における Y^3 は、芳香環を有する n^8 価の連結基を表すこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

更に、 Y^3 は、上述した連結基が複数組み合わせさせた構造を有する連結基であってもよい。

[0148] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基としては、上述した式(2-1)～(2-8)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、式(2-1)、(2-7)がより好ましい。

上記ヘテロ元素を含む基としては、上述した式(2-9)～(2-13)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、式(2-1

2)、(2-13)がより好ましい。

[0149] 上記芳香族炭化水素環基としては、上述した式(2-14)～(2-20)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、式(2-14)、(2-19)、(2-20)がより好ましい。

[0150] 上記芳香族複素環基としては、上述した式(2-21)～(2-33)のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、式(2-24)、(2-32)がより好ましい。

[0151] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が有する置換基としては、上述した一般式(39)において、上記 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

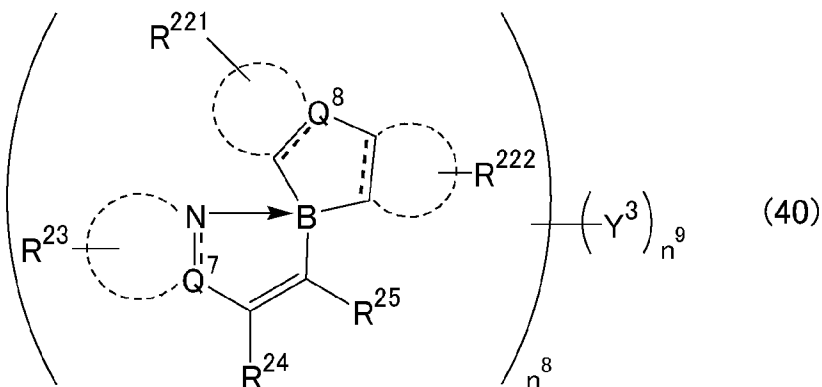
これらの中でも、 Y^3 における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が有する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、ジアリールアミノ基が好ましい。より好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、ジアリールアミノ基である。

上記 Y^3 における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が置換基を有する場合、置換基が結合する位置や数は特に制限されない。

[0152] 上述したように、上記一般式(39)において、 R^{22} が結合している環は、少なくとも3つの環から構成される縮環構造であることがより好ましい。すなわち、本発明のホウ素含有化合物が、下記一般式(40)；

[0153]

[化25]



[0154] (式中、点線の円弧は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。 Q^8 は、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。 R^{221} 及び R^{222} は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 n^9 が1の場合、 Y^3 は、 n^8 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{221} 、 R^{222} 、 R^{23} 、 R^{24} 、又は、 R^{25} のいずれか1箇所で結合していることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印、 Q^7 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 n^8 、及び、 n^9 は一般式(39)と同様である。)で表されることがより好ましい。

[0155] 上記一般式（４０）において、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表している。該実線で表される骨格部分は、該実線に沿って点線が併記されている部分である。該環構造は３つあり、該環構造のそれぞれを、本明細書中、 R^{221} が結合している環、 R^{222} が結合している環、 R^{23} が結合している環と呼ぶ。

上記一般式 (40) において、実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる 1 対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。

[0156] 上記一般式(40)において、 R^{221} 、 R^{222} が結合している環は、芳香族性

を有しない環であってもよいが、本発明のホウ素含有化合物を安定化する観点から、芳香族炭化水素環、芳香族複素環等の芳香環であることが好ましい。該芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、トリフェニレン環、ピレン環、フルオレン環、インデン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、インドール環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環、フェナントリジン環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられ、これらはそれぞれ、上述した式(4-1)～(4-36)で表される。これらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環である。

[0157] 上記一般式(40)において、 R^{23} が結合している環は、上述した上記一般式(39)の R^{23} が結合している環と同様である。

上記一般式(40)において、 R^{221} 及び R^{222} は、それぞれ、上述した上記一般式(39)の R^{22} と同様である。

上記一般式(40)において、 Q^8 は、上述した上記一般式(39)の Q^7 と同様である。例えば、上記 Q^7 及び Q^8 の少なくとも一方が、炭素数1の連結基を表すことが好ましい。

[0158] なお、上記一般式(40)において、 Y^3 が n^8 個の連結基である場合、 Y^3 は n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{221} 、 R^{222} 、 R^{23} 、 R^{24} 、又は、 R^{25} のいずれか1箇所で結合しているが、これは、 Y^3 以外の構造部分の Y^3 との結合部位は、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分それぞれに独立であって、全て同一部位であってもよいし、一部が同一部位であってもよいし、全て異なる部位であってもよい、ということを意味している。当該結合位置は特に制限されないが、 n^8 個存在する Y^3 以外の構造部分の全てが、

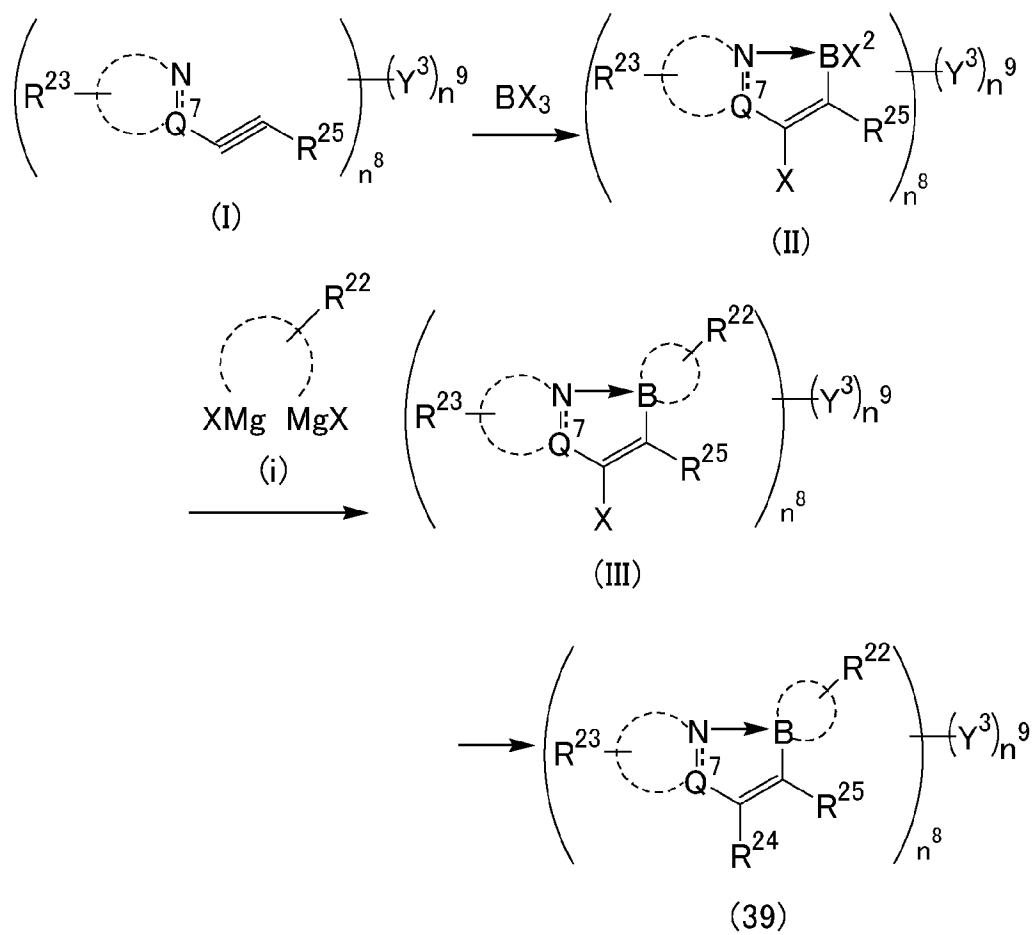
[0161] (式中、窒素原子からホウ素原子への矢印、点線の円弧、実線で表される骨

格部分における点線部分、 Q^7 、 R^{221} 、 R^{222} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び、 Y^3 は一般式(40)と同様である。)のいずれかで表されるホウ素含有化合物であることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。これにより、熱安定性が向上する。中でも、本発明のホウ素含有化合物が、上記式(41-2)で表されることがより好ましい。

[0162] 上記一般式(39)で表されるホウ素含有化合物は、例えば、特許第5553149号公報に記載の方法に基づいて製造することができる。すなわち、下記反応式で示されるように、式(1)で表されるアルキン化合物を出発物質とし、これをハロゲン化ホウ素化合物 BX_3 と反応させて式(11)で表されるアルケン化合物を得、更に、これを式(i)又は式(ia)で表されるマグネシウム元素含有化合物と反応させて、式(111)又は式(111a)で表される化合物を製造する。なお、この環化する反応は、特願2013-202578号に記載の方法と同様の方法を用いている。この式(111)又は式(111a)で表される化合物が有するハロゲン原子Xを、 $t-BuLi$ 等のリチオ化剤でハロゲン-リチウム交換を行い、求電子剤と反応させることにより水素原子や1価の置換基に置換したり、特許第5553149号公報に記載されるように水素原子又は1価の置換基に置換したりして、一般式(39)又は一般式(40)で表されるホウ素含有化合物を得ることができる。また、下記反応式中、Xは、同一又は異なって、ヨウ素原子、臭素原子、又は、塩素原子を表す。点線の円弧は、式(i)で表されるマグネシウム元素含有化合物以外の化合物では、上述した一般式(39)と同様であり、式(i)で表されるマグネシウム元素含有化合物では、式(111)で表される化合物のホウ素原子と共に環構造を形成している点線の円弧の構造部位と対応しており、該構造部位と結合している末端の2つの MgX が、互いに結合して環構造を形成しておらず、式(111)で表される化合物のホウ素原子と入れ替わるものである。また、実線で表される骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印、 Q^7 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 Y^3 、 n^8 、及び、 n^9 は、上述した一般式(39)と同様である。 Q^8

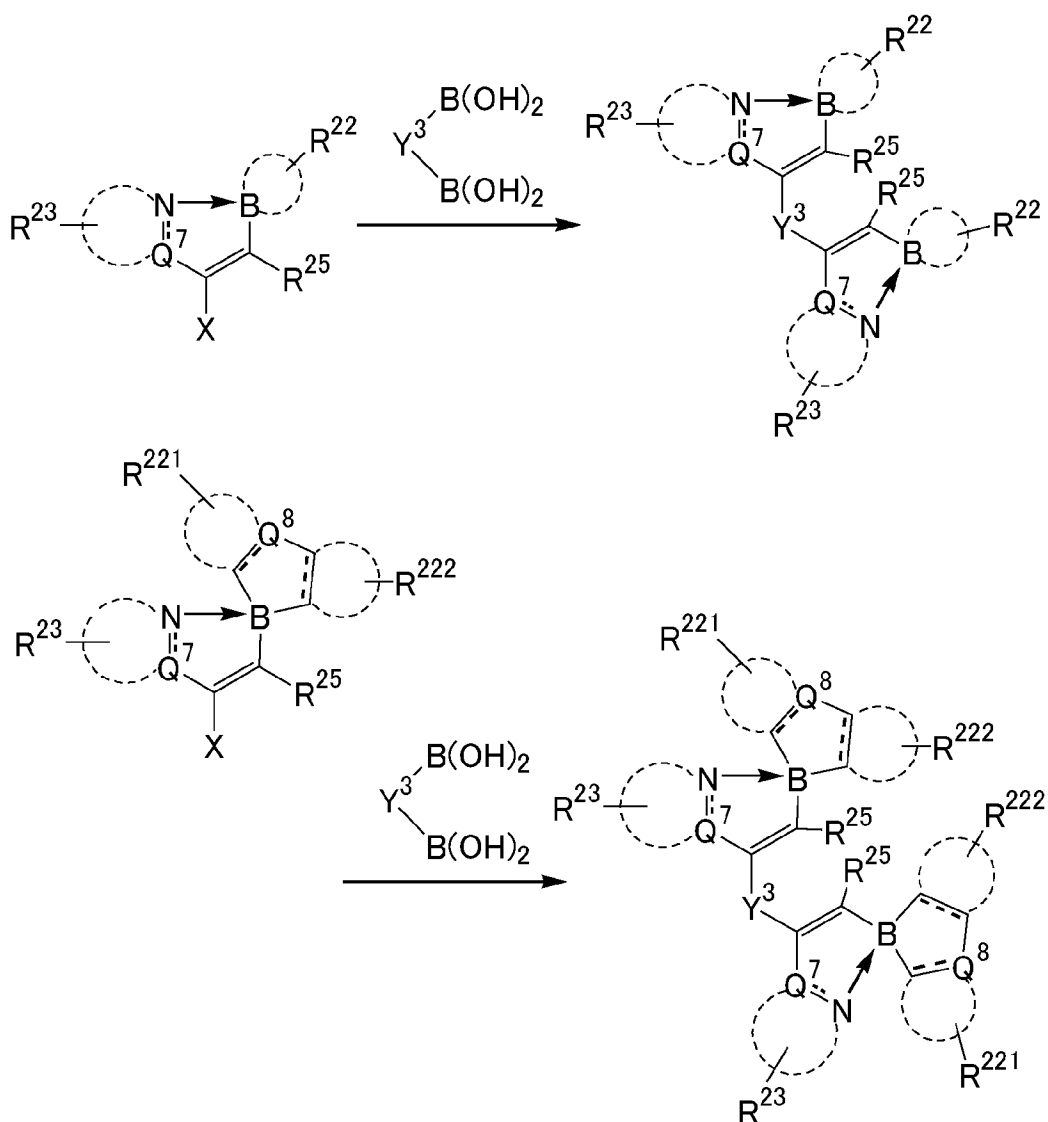
、 R^{221} 、 R^{222} は、上述した一般式(40)と同様である。

[0163] [化27-1]



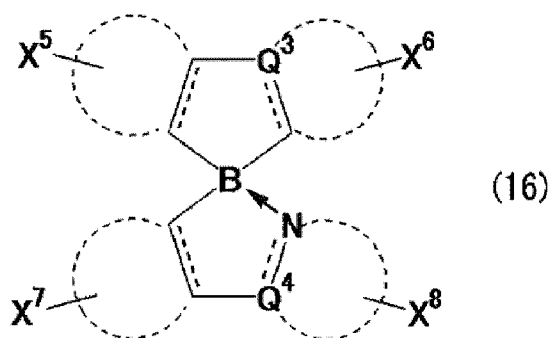
[0164]

[化28]



[0167] また、第2材料に用いられるホウ素含有化合物としては、下記一般式（16）で表されるホウ素含有化合物も好ましい。

[0168] [化29]



[0169] (一般式(16)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。 Q^3 及び Q^4 は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。 X^5 、 X^6 は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。 X^7 、 X^8 は、同一又は異なって、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基を表す。 X^5 、 X^6 、 X^7 及び X^8 は、それぞれ点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。)

[0170] 上記一般式(16)において、点線の円弧は、実線で表される骨格部分、すなわちホウ素原子と Q^3 とを繋ぐ骨格部分の一部又は、ホウ素原子と Q^4 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表している。これは、一般式(16)で表される化合物が構造中に少なくとも4つの環構造を有し、一般式(16)において、ホウ素原子と Q^3 とを繋ぐ骨格部分及びホウ素原子と Q^4 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分が、該環構造の一部として含まれていることを表している。

[0171] 上記一般式(16)において、実線で表される骨格部分、すなわちホウ素原子と Q^3 とを繋ぐ骨格部分、及び、ホウ素原子と Q^4 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分は、それぞれの骨格部分において点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。

[0172] 上記一般式(16)において、窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。ここで、配位しているとは、窒素原子がホウ素原子に対して配位子と同様に作用して化学的に影響していることを意味する。

[0173] 上記一般式(16)において、 Q^3 及び Q^4 は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分

と共に環構造を形成しているものであって、置換基を有していてもよい。これは、 Q^3 及び Q^4 がそれぞれ、該環構造の一部として組み込まれていることを表している。

[0174] 上記一般式(16)における Q^3 及び Q^4 としては、上記式(3-1)～(3-8)で表される構造が挙げられる。なお、一般式(3-2)は、炭素原子に水素原子が2つ結合し、更に3つの原子が結合する構造であるが、当該水素原子以外の、炭素原子に結合する3つの原子は、いずれも水素原子以外の原子である。上記一般式(3-1)～(3-8)の中でも、(3-1)、(3-7)、(3-8)のいずれかが好ましい。より好ましくは、(3-1)である。すなわち、 Q^3 及び Q^4 が、同一又は異なって、炭素数1の連結基を表すこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

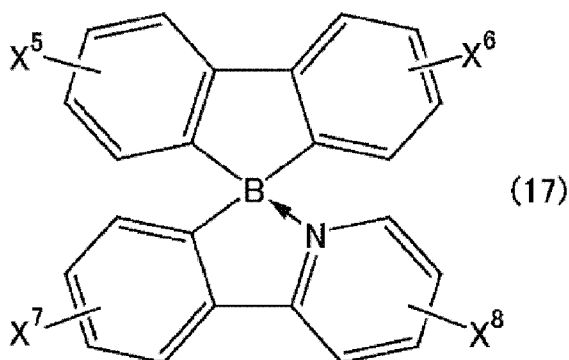
[0175] 上記一般式(16)において、 $X^5 \sim X^7$ が結合している環としては、上記一般式(14)において、 Y^1 が直接結合であって、 n^1 が2である場合、 X^1 が結合している環の具体例と同様の環が挙げられる。それらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環、チオフェン環である。

[0176] 上記一般式(16)において、 X^8 が結合している環としては、上記一般式(14)において、 Y^1 が直接結合であって、 n^1 が2である場合、 X^2 が結合している環の具体例と同様の環が挙げられ、その中での好ましい環構造も同様である。なお、上記式(5-1)～(5-17)中の*印は、 X^7 が結合している環を構成し、かつ、一般式(16)におけるホウ素原子と Q^4 と窒素原子とを繋ぐ骨格部分を構成する炭素原子が、*印の付された炭素原子のいずれか1つと結合することを表している。また、*印の付された炭素原子を除く位置で他の環構造と縮環していてもよい。

[0177] すなわち、上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物が、下記一般式(17)で表されるホウ素含有化合物であることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

[0178]

[化30]



[0179] (一般式(17)中、窒素原子からホウ素原子への矢印、 X^5 、 X^6 、 X^7 及び X^8 は一般式(16)と同様である。)

[0180] 上記一般式(17)で表されるホウ素含有化合物は、ホウ素原子に配位している窒素原子を除いて、 X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 の結合している環が炭素原子のみで構成されることとなるため、Sなどのヘテロ原子を環内に含む化合物と比べて、軌道の広がりが小さくなり、一般論としてHOMO-LUMOのエネルギーギャップが広く保たれる。よって、例えば、有機EL素子の電子注入層として好適に用いることができる。

[0181] 上記一般式(16)において、 X^5 、 X^6 は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。該1価の置換基としては特に制限されないが、上記一般式(14)における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の1価の置換基の具体例と同様のものが挙げられ、より好ましい置換基としてオリゴアリール基、1価の複素環基、1価のオリゴ複素環基も含まれる他は、好ましい置換基も同様である。

なお、上記一般式(16)において、 X^5 、 X^6 、 X^7 及び X^8 が1価の置換基である場合、環構造に対する X^5 、 X^6 、 X^7 及び X^8 の結合位置や結合する数は、特に制限されない。

[0182] 上記一般式(16)において、 X^7 、 X^8 は、同一又は異なって、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基を表す。 X^7 、 X^8 として電子輸送性の置換基を有することで、上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物は、電子輸送性に優れた材料となる。

該電子輸送性の1価の置換基としては、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環等の環内に炭素-窒素二重結合 ($C=N$) を有する窒素原子含有複素環由来1価の基；一つ以上の電子求引性置換基を有するベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、カルバゾール環等の環内に炭素-窒素二重結合を有しない芳香族炭化水素環または芳香族複素環由来の1価の基；ジベンゾチオフェンジオキシド環、ジベンゾホスホールオキシド環、シロール環等が挙げられる。

[0183] 上記電子求引性置換基としては、 $-CN$ 、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、 $-CHO$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_2Ph$ 、 $-PO(Ph)_2$ 等が挙げられる。ここで、Rは、水素原子又は1価の炭化水素基を表す。

これらの中でも、電子輸送性の1価の置換基は、環内に炭素-窒素二重結合 ($C=N$) を有する窒素原子含有複素環に由来する基であることが好ましい。

電子輸送性の1価の置換基は、環内に炭素-窒素二重結合を有する複素芳香環化合物に由来する1価の基のいずれかであることがより好ましい。

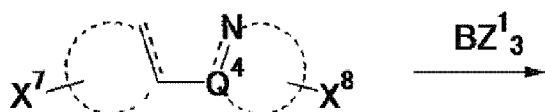
[0184] 上記 X^5 、 X^6 、 X^7 及び X^8 における置換基としては、上記一般式(14)の X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 における置換基と同様である。

[0185] 上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物は、例えば、下記の第1工程と第2工程とを行う合成方法により合成できる。なお、下記反応式中、 Z^1 は、臭素原子又はヨウ素原子を表し、 Z^2 は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

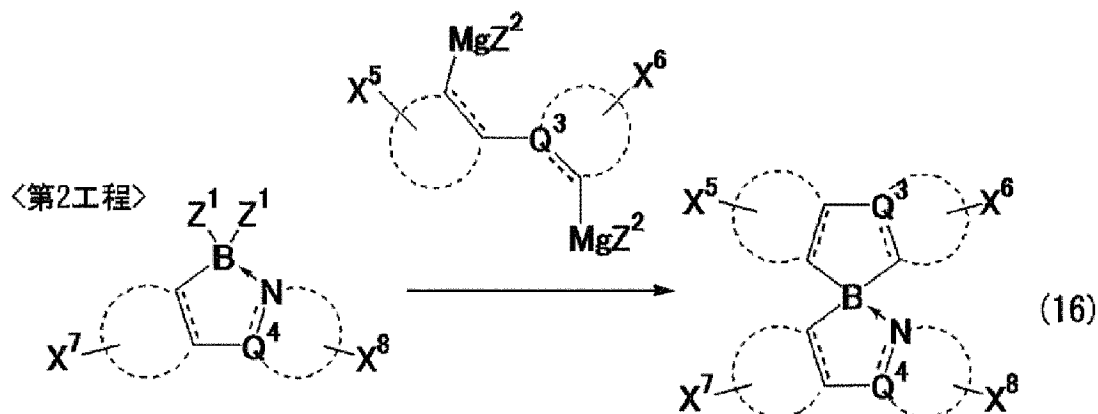
[0186]

[化31]

<第1工程>



<第2工程>



[0187] 上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物の合成方法において、第1工程に用いる溶媒としては、特に制限されないがヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテルなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

なお、上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物の合成方法における第1工程は、特開2011-184430号公報の記載を参照して行うことができる。

[0188] 第2工程の反応を行う温度は、 0°C ～ 40°C が好ましく、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で反応を行ってもよい。

第2工程の反応を行う時間は、3～48時間が好ましい。

[0189] 上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物の合成方法では、上記第2工程の後に更に、 X^5 ～ X^8 のいずれか1つ以上の置換基を別の置換基に交換する1つ又は複数の工程を行ってもよい。例えば、 X^5 ～ X^8 のいずれかがハロゲン原子である場合は、Stilleクロスカップリング反応や鈴木-宮浦クロスカップリング反応、園頭クロスカップリング反応、Heckクロスカップリング反応、楢山カップリング反応、根岸カップリング反応等を用い

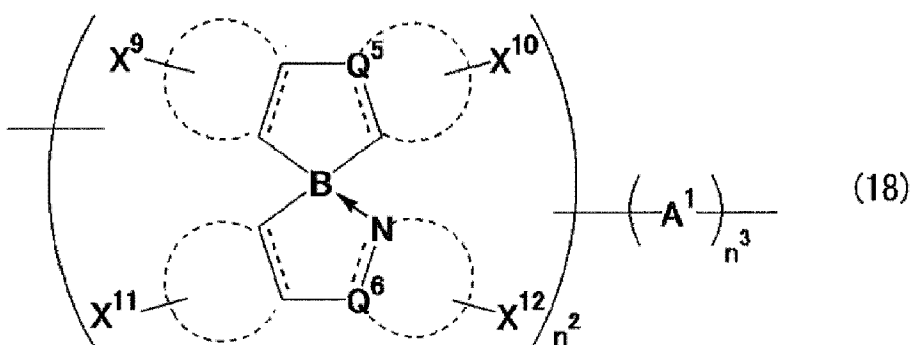
ることで、ハロゲン原子を置換基Xに交換することができる。

また、上記カップリング反応の反応条件としては、各カップリング反応が通常行われる反応条件を適宜採用することができる。

[0190] 上記一般式(16)で表されるホウ素含有化合物は、一般式(1)で表されるホウ素含有化合物であることが最も好ましい。

[0191] また、第2材料に用いられるホウ素含有化合物としては、下記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物も好ましい。

[0192] [化32]



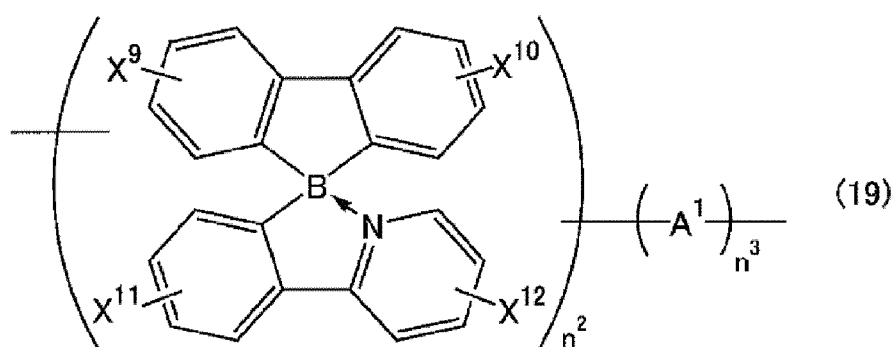
[0193] (一般式(18)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q⁵及びQ⁶は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X⁹、X¹⁰、X¹¹及びX¹²は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。A¹は、同一又は異なって、2価の基を表す。n²を付した括弧内の構造単位は、X⁹、X¹⁰、X¹¹及びX¹²のいずれか2つで隣の構造単位と結合している。n²、n³は、それぞれ独立に、同一又は異なって、1以上の数を表す。)

[0194] 上記一般式(18)におけるQ⁵、Q⁶はそれぞれ、上記一般式(16)に

おける Q^3 、 Q^4 と同様であり、好ましい形態も同様である。すなわち、 Q^5 及び Q^6 は、同一又は異なって、炭素数1の連結基を表すことが好ましい。

上記一般式(18)において、点線の円弧、実線で表される骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印は、上記一般式(16)と同様の意味であり、点線の円弧の好ましい構造も上記一般式(16)と同様である。すなわち、一般式(18)で表されるホウ素含有化合物は、下記一般式(19)で表されるホウ素含有化合物であることが好ましい。

[0195] [化33]



[0196] (一般式(19)中、窒素原子からホウ素原子への矢印、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} 、 A^1 、 n^2 及び n^3 は、一般式(18)と同様である。 n^2 を付した括弧内の構造単位の隣の構造単位との結合も一般式(18)と同様である。)

[0197] 上記一般式(18)において、 n^2 は、 n^2 を付した括弧内の構造単位の数を表し、1以上の数を表す。 n^3 は、 n^3 を付した括弧内の構造単位の数を表し、1以上の数を表す。 n^2 、 n^3 は、それぞれ独立に、同一又は異なって、1以上の数を表すが、これは、以下のような意味である。 n^2 、 n^3 は、それぞれ独立した数である。このため、 n^2 、 n^3 は同じ数であってもよいし、異なる数であってもよい。

[0198] 上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物は、上記一般式(18)で表される繰り返し単位の構造を1つ有するものであってもよく、複数有するものであってもよい。ホウ素含有化合物が、上記一般式(18)で表される繰り返し構造を複数有する場合、ある構造における n^2 、 n^3 と、隣り合う構造における n^2 、 n^3 とは、同一であってもよいし異なってもよい。

[0199] したがって、上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物には、交互共重合体(上記一般式(18)で表される繰り返し構造を2つ以上有し、全ての一般式(18)で表される構造において、 n^2 が同じ数であり、 n^3 も同じ数である)、ブロック共重合体(上記一般式(18)で表される繰り返し構造を1つ有し、 n^2 、 n^3 の少なくとも1つが2以上)、ランダム共重合体(上記一般式(18)で表される繰り返し構造を2つ以上有し、該複数の一般式(18)で表される構造の中に少なくとも1つ、 n^2 、 n^3 のいずれか又は両方が他の構造における n^2 、 n^3 と異なるものがある)のいずれの構造のものも含まれる。

上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物は、これらの中でも、交互共重合体であることが好ましい。

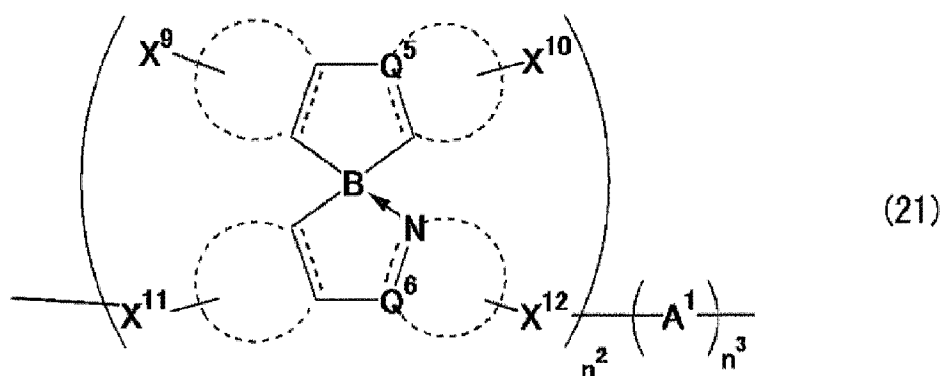
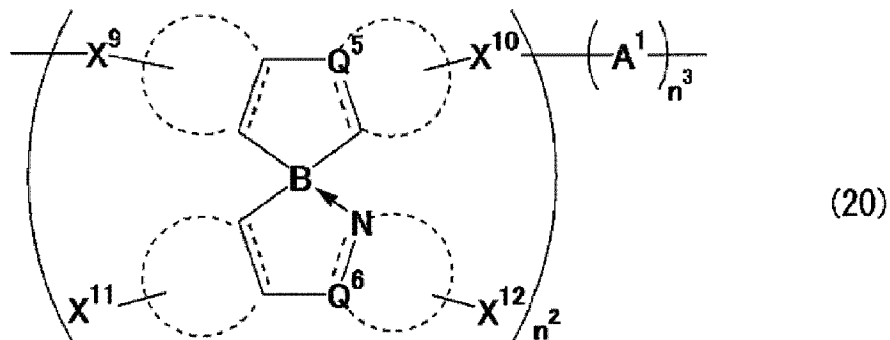
[0200] 上記一般式(18)において、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、又は、直接結合を表す。

上記一般式(18)では、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} のいずれか2つが、重合体の主鎖の一部として結合を形成することになる。 $X^9 \sim X^{12}$ のうち、重合体の主鎖の一部として結合を形成するものは、直接結合となる。 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} のうち、重合に関与しないものは、水素原子又は1価の置換基となる。

X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} のうち、重合に関与しない1価の基の具体例及び好ましいものは、上述した一般式(16)で表されるホウ素含有化合物の X^5 、 X^6 の具体例及び好ましいものと同様である。

[0201] 上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物において、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} のうち、直接結合は、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} のいずれのものであってもよいが、 X^9 と X^{10} 、又は、 X^{11} と X^{12} とが直接結合であることが好ましい。この場合、上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物は、下記一般式(20)または一般式(21)で表される繰り返し単位の構造を有する重合体となる。

[0202] [化34]



[0203] (一般式(20)および(21)中、点線の円弧、実線で表される骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印、 Q^5 、 Q^6 、 A^1 、 n^2 及び n^3 は、一般式(18)と同様である。一般式(20)中、 X^9 、 X^{10} は、直接結合を表し、 X^{11} 、 X^{12} は、水素原子又は1価の置換基を表す。一般式(21)中、 X^{11} 、 X^{12} は、直接結合を表し、 X^9 、 X^{10} は、水素原子又は1価の置換基を表す。)

[0204] 第2材料として用いるホウ素含有化合物が重合体である場合、重量平均分子量は5,000～1,000,000であることが好ましい。重量平均分子量がこのような範囲であると、第2材料と、第1材料とを含む塗料組成物を塗布する方法により有機薄膜を製造する場合に容易に薄膜化できる。重量平均分子量は、より好ましくは10,000～500,000であり、更に好ましくは30,000～200,000である。

[0205] 上記重量平均分子量は、ポリスチレン換算によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって、以下の装置、及び、測定条件で測定で

きる。

高速GPC装置：HLC-8220GPC（東ソー社製）

展開溶媒 クロロホルム

カラム TSK-gel GMHXL ×2本

溶離液流量 1ml/min

カラム温度 40℃

[0206] 上記一般式（18）におけるA¹としては、2価の基であれば、特に制限されないが、アルケニル基、アリーレン基、2価の芳香族複素環基のいずれかが好ましい。

上記アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、環を構成する炭素数は通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。該芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。

[0207] 上記アリーレン基としては、例えば、下記一般式（15-1）～（15-23）で表される基等が挙げられる。これらの中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンーゼイル基、スチルベンーゼイル基が好ましい。

[0208] なお、一般式（15-1）～（15-23）において、Rは、同一若しくは異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。

[0209] 一般式 (1 5 - 1) ~ (1 5 - 2 3) では、一般式 (1 5 - 1) 中において $x - y$ で示した線のように、環構造に交差して付された線は、環構造が被結合部分における原子と直接結合していることを意味する。すなわち、一般式 (1 5 - 1) においては、 $x - y$ で示される線が付された環を構成する炭素原子のいずれかと直接結合することを意味し、その環構造における結合位置は限定されない。

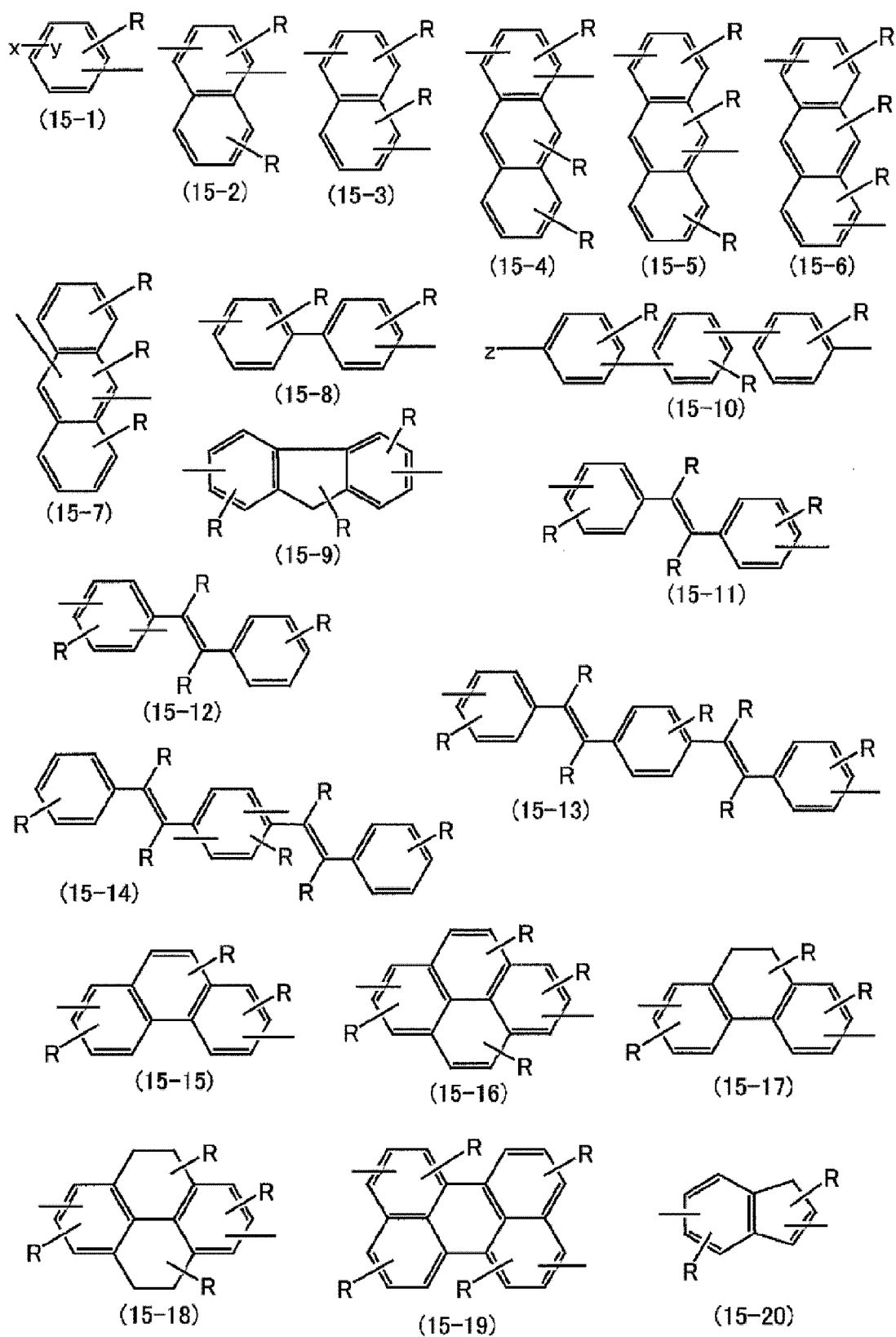
また、一般式 (1 5 - 1) ~ (1 5 - 2 3) では、一般式 (1 5 - 1 0) 中において $z -$ で示した線のように、環構造の頂点に付された線は、その位置において環構造が被結合部分における原子と直接結合していることを意味する。

また、環構造に交差して付された R の付いた線は、R が、その環構造に対して 1 つ結合していてもよく、複数結合していてもよいことを意味し、その結合位置も限定されない。

[0210] また、一般式 (1 5 - 1) ~ (1 5 - 1 0) 及び (1 5 - 1 5) ~ (1 5 - 2 0) において、炭素原子は窒素原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

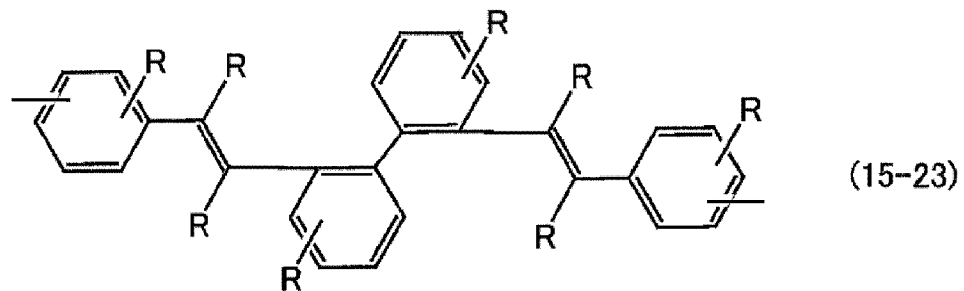
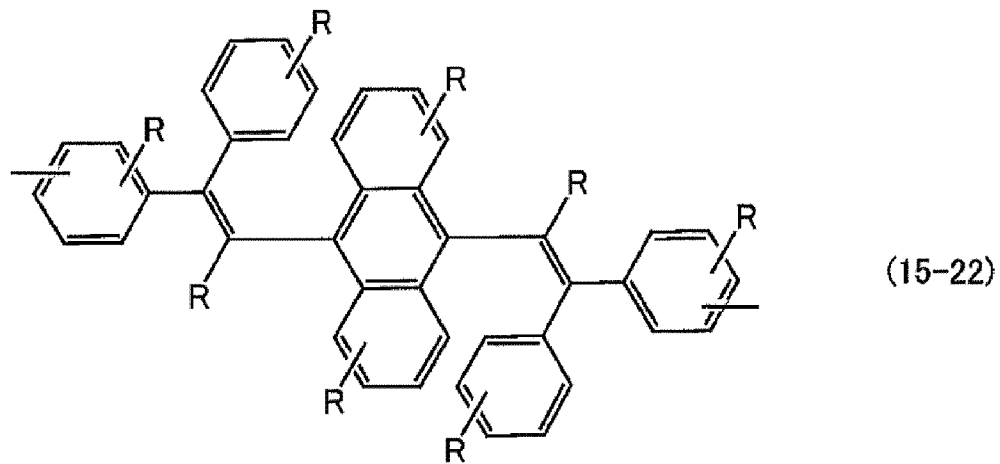
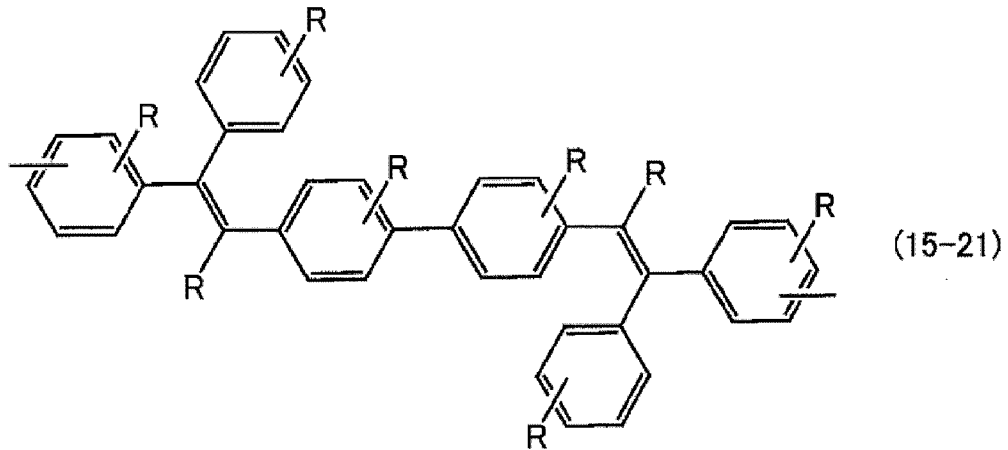
[0211]

[化35]



[0212]

[化36]



[0213] 上記2価の芳香族複素環基とは、芳香族複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、環を構成する炭素数は通常3～60程度である。該芳香族複素環化合物としては、環式構造をもつ芳香族有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものも含まれる。

[0214] 上記2価の芳香族複素環基としては、例えば、下記一般式(16-1)～

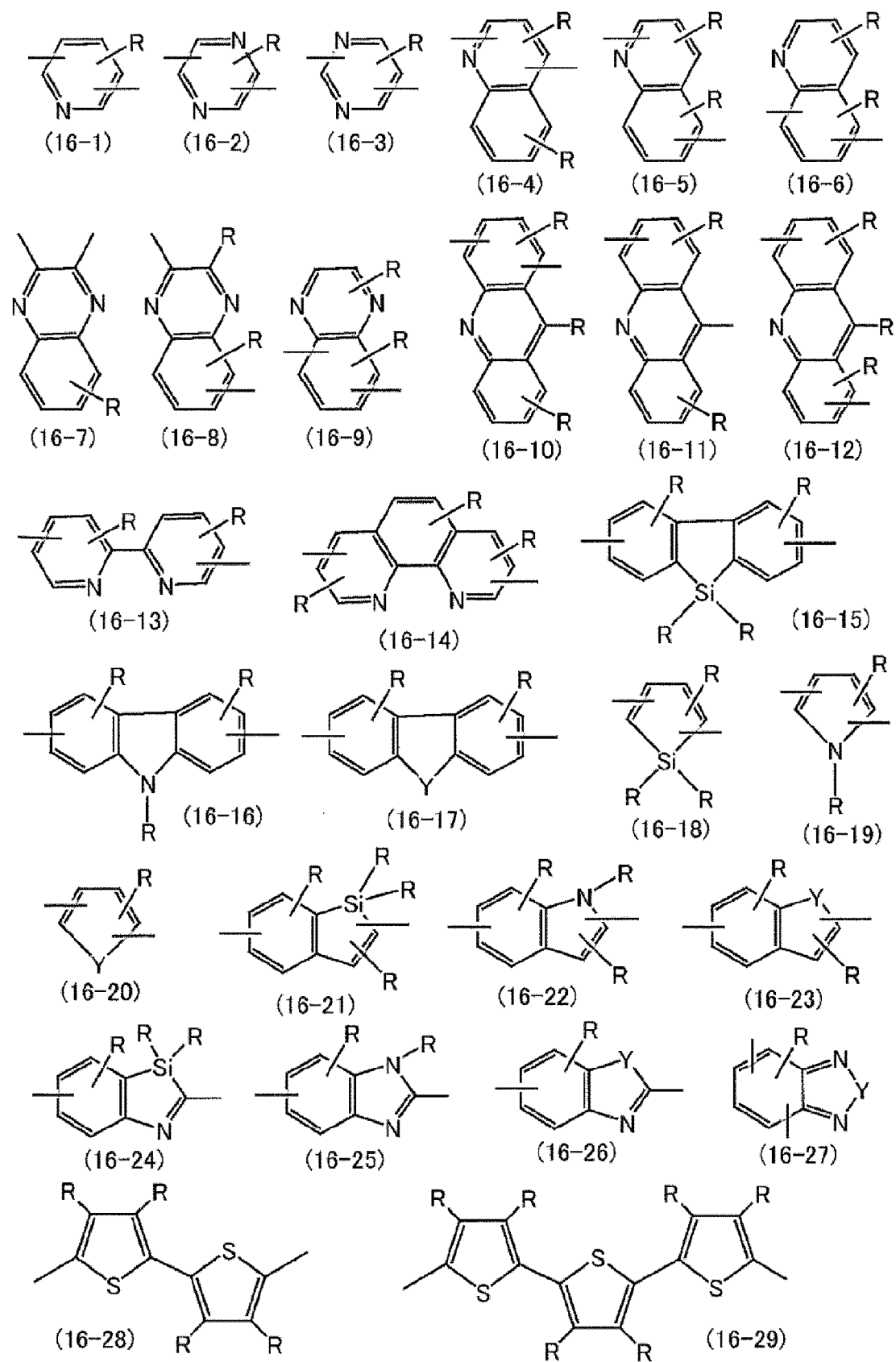
(16-38) で表される複素環基等が挙げられる。

なお、一般式 (16-1) ~ (16-38) において、R は、上記アリーレン基の有する R と同様である。Y は、O、S、SO、SO₂、Se、又は、Te を表す。環構造に交差して付された線、環構造の頂点に付された線、環構造に交差して付された R の付いた線については、一般式 (15-1) ~ (15-23) と同様である。

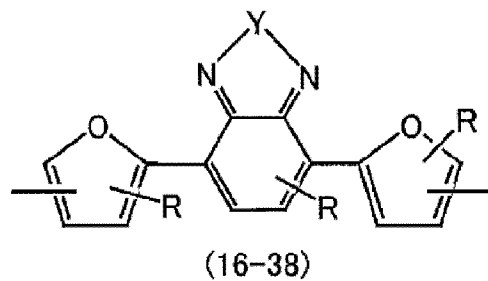
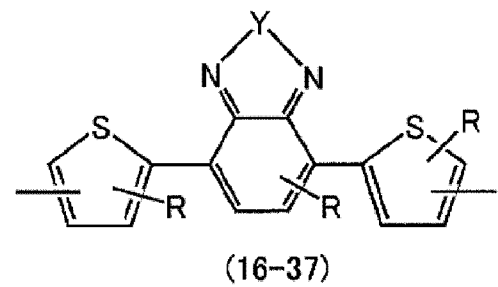
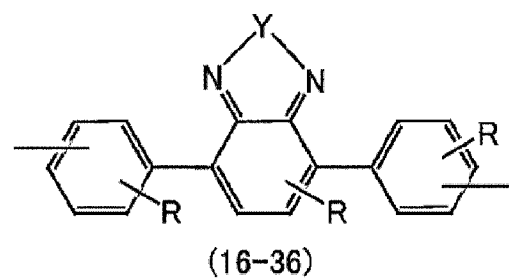
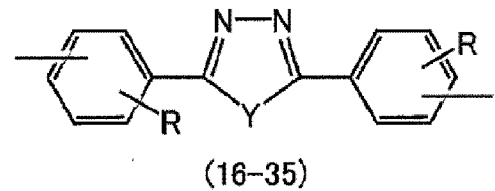
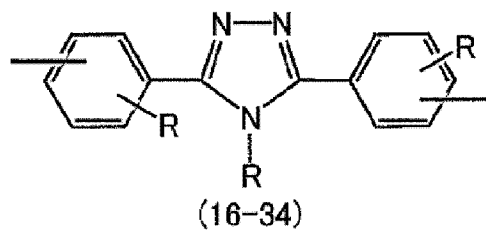
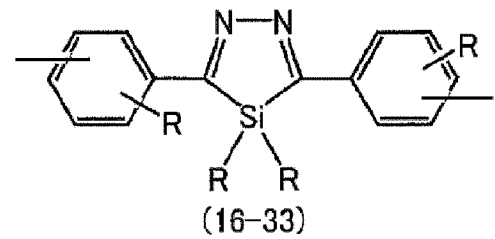
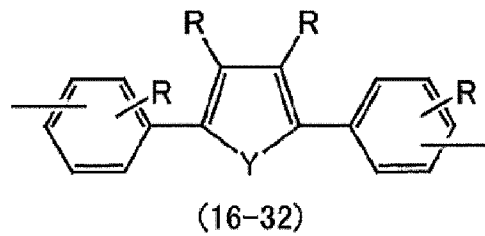
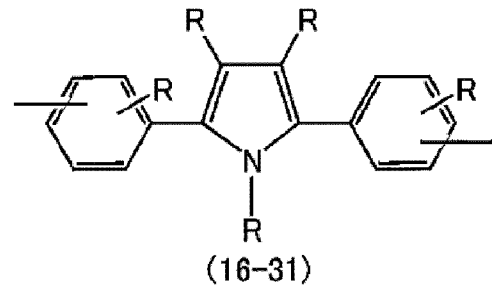
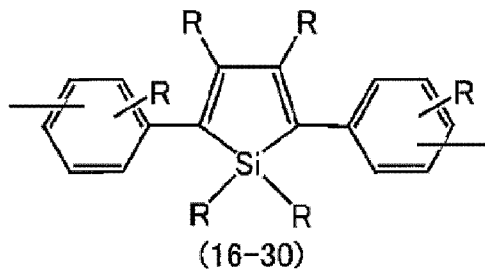
また、一般式 (16-1) ~ (16-38) において、炭素原子は窒素原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

[0215]

[化37]



[0216] [化38]



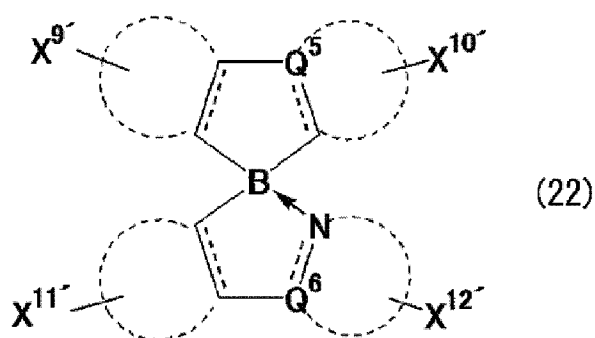
[0217] 上記一般式(18)におけるA¹としては、上述したものの中でも(15-1)、(15-9)、(16-1)、(16-9)、(16-16)、(16-17)が好ましく、より好ましくは(15-1)、(15-9)である。この場合、上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物である第2材

料と、第 1 材料とを含む塗料組成物を塗布する方法により有機薄膜を製造する場合に、優れた製膜性が得られる。

[0218] 上記一般式 (18) で表されるホウ素含有化合物の製造方法は、特に制限されないが、例えば、特開 2011-184430 号公報に記載の製造方法により製造できる。

上記一般式 (18) で表されるホウ素含有化合物は、例えば、下記一般式 (22) で表される反応性基を有するホウ素含有化合物と、下記一般式 (23) で表される化合物とを含む単量体成分を反応させて製造することが好ましい。

[0219] [化39]



[0220] (一般式 (22) 中、点線の円弧、実線で表される骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印、 Q^5 及び Q^6 は、一般式 (18) と同様である。 $X^{9'}$ 、 $X^{10'}$ 、 $X^{11'}$ 及び $X^{12'}$ は、同一又は異なって、水素原子又は環構造の置換基となる 1 価の置換基を表し、 $X^{9'}$ 、 $X^{10'}$ 、 $X^{11'}$ 及び $X^{12'}$ のうち少なくとも 2 つは、下記一般式 (23) の X^{13} 、 X^{14} と反応する反応性基である。)

[0221] $X^{13} - A^1 - X^{14}$ (23)

(式中、 A^1 は、一般式 (18) と同様である。 X^{13} 、 X^{14} は、反応性基を表す。)

[0222] 一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物と一般式 (23) で表される化合物とを反応させると、重縮合反応により、一般式 (18) で表されるホウ素含有重合体が合成される。

$X^{9'} \sim X^{12'}$ のうち、一般式 (23) の X^{13} 、 X^{14} と反応する反応性基以外の 1 価の置換基は、上記一般式 (18) における $X^9 \sim X^{12}$ の 1 価の置換基と同様である。

[0223] 重縮合反応し得る反応性基の組み合わせとしては、以下のいずれかのものが好ましく、一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物と一般式 (23) で表される化合物とが、これらのいずれかの重縮合反応し得る反応性基の組み合わせにより、重縮合反応することが好ましい。

ボリル基とハロゲン原子、スタニル基とハロゲン原子、アルデヒド基とホスホニウムメチル基、ビニル基とハロゲン原子、アルデヒド基とホスホネートメチル基、ハロゲン原子とハロゲン化マグネシウム、ハロゲン原子とハロゲン原子、ハロゲン原子とシリル基、ハロゲン原子と水素原子。

[0224] 上記一般式 (18) で表されるホウ素含有化合物を製造するために使用する単量体成分は、一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物と一般式 (23) で表される化合物とを含む限り、その他の単量体を含んでいてもよい。

その他の単量体を含む場合、単量体成分全体 100 モル% に対して、一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物と一般式 (23) で表される化合物との合計が 90 モル% 以上であることが好ましく、より好ましくは 95 モル% 以上であり、最も好ましくは 100 モル% である。すなわち、単量体成分は、一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物と一般式 (23) で表される化合物のみを含むことが最も好ましい。

[0225] 上記その他の単量体としては、一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物または一般式 (23) で表される化合物と反応し得る反応性基を有する化合物が挙げられる。なお、上記単量体成分として、一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物および一般式 (23) で表される化合物は、それぞれ 1 種のみ含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。

[0226] 単量体成分中における一般式 (22) で表されるホウ素含有化合物と一般式 (23) で表される化合物とのモル比は、100/0 ~ 10/90 であることが好ましく、より好ましくは 70/30 ~ 30/70 であり、最も好ま

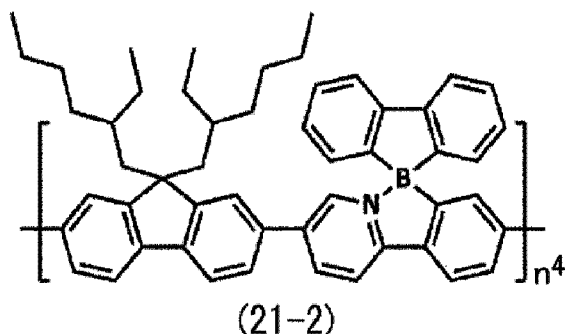
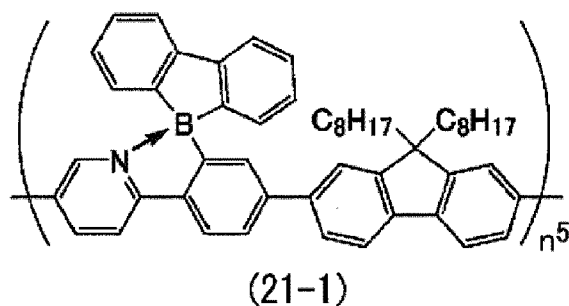
しくは、50/50である。

また、重合反応の際における単量体成分の固形分濃度は、0.01質量%～溶媒に溶解する最大濃度の範囲で適宜設定することが好ましい。固形分濃度が希薄すぎると、反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなる恐れがあることから、好ましい固形分濃度は0.05～10質量%である。

[0227] 上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物は、一般式(21-1)または(21-2)で表されるホウ素含有化合物であることが最も好ましい。上記一般式(18)で表されるホウ素含有化合物としては、特に、溶媒に溶解しやすく、第1材料と第2材料とを含む塗料組成物を容易に調製できる一般式(21-2)で表されるホウ素含有化合物が好ましい。

(一般式(21-1)中、 n^5 は、1以上の数を表す。)(一般式(21-2)中、 n^4 は、1以上の数を表す。)

[0228] [化40]



[0229] 以上まとめると、上記一般式(14)(16)(18)で表されるホウ素含有化合物を、電子輸送性を有する第2材料として用いた場合、第1材料と第2材料とを含む塗料組成物を塗布する方法により容易に均一な有機薄膜が得られる。

また、上記一般式（１４）（１６）（１８）で表されるホウ素含有化合物は、最低非占有軌道（ＬＵＭＯ）エネルギーが深いため、有機ＥＬ素子の電子注入層としての材料として好適である。したがって、これらのホウ素含有化合物を第２材料として含む有機薄膜は、特に有機ＥＬ素子の電子注入層として好適である。

[0230] 本実施形態の有機薄膜に含まれる第１材料と第２材料との混合比は、特に限定されるものではなく、第１材料および第２材料それぞれに使用する化合物の種類に応じて適宜決定できる。第１材料と第２材料との混合比は、質量比（第１材料：第２材料）で０．０１：９９．９～１０：１であることが好ましい。例えば、第１材料としてジメチルアミノピリジン（DMA P）を用い、第２材料として一般式（１）で表されるホウ素含有化合物を用いた場合には、第１材料と第２材料との混合比は、質量比（第１材料：第２材料）で０．５：１～４０：１であることが好ましく、２：１～２０：１であることがより好ましい。上記混合比である場合、有機薄膜に第１材料と第２材料とが含まれていることによる電子輸送性および電子注入性の向上効果が顕著となる。

[0231] 本実施形態の有機薄膜は、第１材料と第２材料のみからなるものであってもよいし、本発明の効果が得られる範囲で、第１材料と第２材料の他の材料を含むものであってもよい。第１材料と第２材料の他の材料を含む場合、例えば、有機薄膜中の他の材料の含有量（質量％）は、第２材料の含有量（質量％）以下であることが好ましい。

[0232] 第１材料と第２材料の他の材料としては電子輸送材料を用いることが好ましい。電子輸送材料としては、例えば、有機ＥＬ素子の電子輸送層の材料として従来公知のいずれの材料を用いてもよい。具体的には、フェニルーディピレニルホスフィンオキサイド（POP_{y2}）のようなホスフィンオキサイド誘導体、トリスー１，３，５－（３’－（ピリジン－３’－イル）フェニル）ベンゼン（TmPyPhB）のようなピリジン誘導体、（２－（３－（９－カルバゾリル）フェニル）キノリン（mCQ））のようなキノリン誘導

体、2-フェニル-4,6-ビス(3,5-ジピリジルフェニル)ピリミジン(BPyPPM)のようなピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、バソフェナントロリン(BPhen)のようなフェナントロリン誘導体、2,4-ビス(4-ビフェニル)-6-(4'-(2-ピリジニル)-4-ビフェニル)-[1,3,5]トリアジン(MPT)のようなトリアジン誘導体、3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール)(PBD)のようなオキサジアゾール誘導体、2,2',2''-(1,3,5-ベントリイル)-トリス(1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール)(TPBI)のようなイミダゾール誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛($Zn(BTZ)_2$)、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq_3)などに代表される各種金属錯体、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1'-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)、等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体、ホウ素含有化合物等などが挙げられる。

[0233] なお、本実施形態の有機薄膜における第1材料は、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、ケトン化合物から選ばれるいずれか1種または2種以上からなる。第1材料として上記の他の材料を用いた場合、有機EL素子の電子注入層として好ましくない有機薄膜となる恐れがある。

例えば、第1材料としてポリエチレンイミンを用いた場合には、ポリエチレンイミンの分子中に電氣的刺激に対して不安定な一級アミンおよび二級アミンが混在しているため、輝度の劣化が早く、有機EL素子の電子注入層として好ましい有機薄膜は得られない。

[0234] 「有機薄膜の製造方法」

次に、本実施形態の有機薄膜の製造方法について、例を挙げて説明する。

本実施形態においては、上述した pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料と、上述した電子を輸送する第 2 材料とを含む塗料組成物を作成する。次いで、得られた塗料組成物を有機薄膜の被形成面上に塗布する。

[0235] 塗料組成物は、例えば、容器に入れた溶媒中に第 1 材料と第 2 材料をそれぞれ所定量供給して攪拌し、溶解させる方法により得られる。

第 1 材料および第 2 材料を溶解するために用いる溶媒としては、例えば、無機溶媒や有機溶媒、またはこれらを含む混合溶媒等を用いることができる。

無機溶媒としては、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等が挙げられる。

[0236] 有機溶媒としては、メチルエチルケトン (MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルイソプロピルケトン (MIPK)、ジイソブチルケトン、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール (DEG)、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)、テトラヒドロピラン (THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル (カルビトール) 等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMA) 等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエ

タン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒等が挙げられ、これらの中でもメチルエチルケトン（MEK）、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルイソプロピルケトン（MIPK）、ジイソブチルケトン、3,5,5-トリメチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン等のケトン系溶媒が好ましい。

[0237] 第1材料および第2材料を含む塗料組成物を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、キャストイング法、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、ワイヤーバーコート法、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、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。

[0238] このようにして塗料組成物を塗布した後、アニール処理を施すことが好ましい。アニール処理の条件は、70～200℃で0.1～5時間、窒素雰囲気または大気下で行うことが好ましい。このようなアニール処理を施すことにより、溶媒を気化させて有機薄膜を成膜できる。

[0239] 「有機EL素子」

次に、本発明の有機EL素子について、例を挙げて詳細に説明する。

図1は、本発明の有機EL素子の一例を説明するための概略断面図である。図1に示す本実施形態の有機EL素子1は、陰極3と陽極9との間に発光層6を有する。図1に示す有機EL素子1では、陰極3と発光層6との間に、上記有機薄膜からなる電子注入層5を有している。

本実施形態の有機EL素子1は、基板2上に、陰極3と、無機の酸化物層4と、電子注入層5と、電子輸送層10と、発光層6と、正孔輸送層7と、正孔注入層8と、陽極9とがこの順に形成された積層構造を有する。

[0240] 図1に示す有機EL素子1は、基板2と発光層6との間に陰極3が配置された逆構造の有機EL素子（iOLED素子）である。また、図1に示す有機EL素子1は、有機EL素子を構成する層の一部（少なくとも無機の酸化物質層4）を、無機化合物を用いて形成した有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子（HOLED素子）である。

図1に示す有機EL素子1は、基板2と反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよいし、基板2側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

[0241] 本実施形態においては、逆構造の有機EL素子を例に挙げて説明するが、本発明の有機EL素子は、基板と発光層との間に陽極が配置された順構造のものであってもよい。本発明の有機EL素子が順構造である場合も、逆構造の場合と同様に、陰極と発光層との間に上記有機薄膜を有する。また逆構造の場合、該電子注入層を有機バッファ層と呼ぶこともある。

[0242] 「基板」

基板2の材料としては、樹脂材料、ガラス材料等が挙げられる。

基板2に用いられる樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等が挙げられる。基板2の材料として、樹脂材料を用いた場合、柔軟性に優れた有機EL素子1が得られるため好ましい。

基板2に用いられるガラス材料としては、石英ガラス、ソーダガラス等が挙げられる。

[0243] 有機EL素子1がボトムエミッション型のものである場合には、基板2の材料として、透明基板を用いる。

有機EL素子1がトップエミッション型のものである場合には、基板2の材料として、透明基板だけでなく、不透明基板を用いてもよい。不透明基板としては、例えば、アルミナのようなセラミックス材料からなる基板、ステンレス鋼のような金属板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成した基板、樹脂材

料で構成された基板等が挙げられる。

[0244] 基板2の平均厚さは、基板2の材料等に応じて決定でき、0.1～30mmであることが好ましく、0.1～10mmであることがより好ましい。基板2の平均厚さは、デジタルマルチメーター、ノギスにより測定できる。

[0245] 「陰極」

陰極3は、基板2上に直接接触して形成されている。

陰極3の材料としては、ITO（インジウム酸化錫）、IZO（インジウム酸化亜鉛）、FTO（フッ素酸化錫）、 In_3O_3 、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、Al含有 ZnO 等の酸化物の導電材料が挙げられる。この中でも、陰極3の材料として、ITO、IZO、FTOを用いることが好ましい。

陰極3の平均厚さは、特に制限されないが、10～500nmであることが好ましく、100～200nmであることがより好ましい。

陰極3の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

[0246] 「酸化物層」

無機の酸化物層4は、電子注入層としての機能および／または陰極としての機能を備えている。

酸化物層4は、半導体もしくは絶縁体積層薄膜の層である。具体的には、酸化物層4は、単体の金属酸化物からなる層、二種類以上の金属酸化物を混合した層と単体の金属酸化物からなる層のいずれか一方または両方を積層した層、二種類以上の金属酸化物を混合した層のいずれであってもよい。

酸化物層4を形成する金属酸化物を構成する金属元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、インジウム、ガリウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ケイ素が挙げられる。

[0247] 酸化物層4が、二種類以上の金属酸化物を混合した層を含む場合、金属酸化物を構成する金属元素の少なくとも一つが、マグネシウム、アルミニウム

、カルシウム、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、チタン、亜鉛からなる層であることが好ましい。

酸化物層 4 が、単体の金属酸化物からなる層である場合、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛からなる群から選ばれる金属酸化物からなる層であることが好ましい。

[0248] 酸化物層 4 が、二種類以上の金属酸化物を混合した層と単体の金属酸化物からなる層のいずれか一方または両方を積層した層、または二種類以上の金属酸化物を混合した層である場合、酸化チタン／酸化亜鉛、酸化チタン／酸化マグネシウム、酸化チタン／酸化ジルコニウム、酸化チタン／酸化アルミニウム、酸化チタン／酸化ハフニウム、酸化チタン／酸化ケイ素、酸化亜鉛／酸化マグネシウム、酸化亜鉛／酸化ジルコニウム、酸化亜鉛／酸化ハフニウム、酸化亜鉛／酸化ケイ素、酸化カルシウム／酸化アルミニウム、から選ばれる二種の金属酸化物の組合せを積層及び／又は混合したもの、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化マグネシウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ジルコニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化アルミニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ハフニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ケイ素、酸化インジウム／酸化ガリウム／酸化亜鉛、から選ばれる三種の金属酸化物の組合せを積層及び／又は混合したものなどが挙げられる。

[0249] 酸化物層 4 は、特殊な組成として良好な特性を示す酸化物半導体である InGaZnO （酸化インジウムガリウム亜鉛）および／またはエレクトライドである $\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むものであってもよい。

酸化物層 4 の平均厚さは、特に限定されないが、 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $2 \sim 100 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

酸化物層 4 の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

[0250] 「電子注入層」

電子注入層 5 は、陰極から発光層 6 への電子の注入の速度・電子輸送性を

改善するものである。電子注入層 5 は、上記有機薄膜からなる。

電子注入層 5 の平均厚さは、5 ～ 100 nm であることが好ましく、10 ～ 50 nm であることがより好ましい。電子注入層 5 の平均厚さが 5 nm 以上である場合、第 1 材料と第 2 材料とを含む塗料組成物を塗布する方法、または第 1 材料と第 2 材料とをそれぞれ積層製膜する方法を用いて、電子注入層 5 を形成することにより、表面の平滑な電子注入層 5 が得られ、有機 EL 素子 1 の製造時におけるリークを十分に防止できる。また、電子注入層 5 の平均厚さが 100 nm 以下である場合、電子注入層 5 を設けることによる有機 EL 素子 1 の駆動電圧の上昇を十分に抑制できる。

なお、上記第 1 材料と第 2 材料とをそれぞれ積層製膜する場合、当該積層膜全体が電子注入層を構成するものであってもよいが、第 2 材料が電子輸送層や発光層等の電子注入層に隣接する層に含まれており、第 2 材料の層が電子注入層以外の層を構成するものであってもよい。例えば、第 1 材料が電子注入層であって、第 2 材料が電子輸送層に含まれる場合や、有機 EL 素子が電子輸送層を有さない素子であって、第 1 材料が電子注入層であり、第 2 材料の層が発光層に含まれる場合も、本発明に含まれる。

電子注入層 5 の平均厚さは、例えば、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

[0251] 上述したとおり、 pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料は、他の材料からプロトン (H^+) を引く抜く能力を有する材料であることから、酸化物層 4 からの電子注入を十分に進めるため、第 1 材料は酸化物層 4 側により多く存在することが好ましい。したがって、電子注入層 5 は、酸化物層 4 側から電子輸送層 10 側に向かって第 1 材料が濃度が薄くなってゆくような濃度分布を有することが好ましい。

このような濃度分布を有する電子注入層を形成する方法としては、第 1 材料を含む溶液を酸化物層 4 上に塗布して塗膜を形成した後、第 2 材料を含む溶液を第 1 材料の塗膜上に塗布する方法が挙げられるが、濃度分布が形成できるのであれば、このプロセスに限定されるものではない。

また、上記濃度分布は、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）などで測定できる。

[0252] 上記のとおり、 pK_a が1以上の有機材料である第1材料は、他の材料からプロトン（ H^+ ）を引く抜く能力を有する材料であり、無機化合物（酸化物）の欠損箇所に好適に配位し外部から侵入する酸素や水との界面での反応を妨げることから、本発明の有機薄膜の効果を十分に発揮する点から、本発明の有機薄膜は、酸化物層上に層を形成することが好ましい。そのようにして得られる積層構造の膜、すなわち、酸化物層と、該酸化物層上に形成された本発明の有機薄膜の層とからなる積層膜もまた本発明の1つである。

有機EL素子が積層構造中に酸化物層と、該酸化物層上に形成された本発明の有機薄膜の層とを含む場合、該有機EL素子は、本発明の積層膜を含んで構成されているといえることができる。このような本発明の積層膜を含んで構成される有機EL素子もまた、本発明の1つである。

[0253] 「電子輸送材料」

電子輸送層 10 としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの材料を用いてもよい。

[illegible]

リル) - 5 - (4-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール) (PBD) のようなオキサジアゾール誘導体、2, 2', 2'' - (1, 3, 5-ベントリイル) - トリス (1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール) (TPBI) のようなイミダゾール誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、ビス [2 - (2-ヒドロキシフェニル) ベンゾチアゾラト] 亜鉛 ($Zn(BTZ)_2$)、トリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (Alq_3) などに代表される各種金属錯体、2, 5-ビス (6' - (2', 2'' - ビピリジル)) - 1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロール ($PyPySPyPy$)、等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体、特願2012-228460、特願2015-503053、特願2015-053872、特願2015-081108および特願2015-081109に記載のホウ素含有化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

これらの電子輸送層10の材料の中でも、特に、 $POPy_2$ のようなホスフィンオキサイド誘導体、 Alq_3 のような金属錯体、 $TmPhPyB$ のようなピリジン誘導体を用いることが好ましい。

[0254] 電子輸送層10の平均厚さは、特に限定されないが、10~150nmであることが好ましく、20~100nmであることが、より好ましい。

電子輸送層10の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

[0255] 「発光層」

発光層6を形成する材料としては、発光層6の材料として通常用いることのできるいずれの材料を用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。具体的には、例えば、発光層6として、ビス [2 - (2-ベンゾチアゾリル) フェノラト] 亜鉛 (II) ($Zn(BTZ)_2$) と、トリス [1-フェニルイソキノリン] イリジウム (III) ($Ir(piq)_3$) とを含むものとすることができる。

また、発光層6を形成する材料は、低分子化合物であってもよいし、高分

子化合物であってもよい。なお、本発明において低分子材料とは、高分子材料（重合体）ではない材料を意味し、分子量が低い有機化合物を必ずしも意味するものではない。

[0256] 発光層6を形成する高分子材料としては、例えば、トランス型ポリアセチレン、シス型ポリアセチレン、ポリ（ジフェニルアセチレン）（PDPA）、ポリ（アルキルフェニルアセチレン）（PAPA）のようなポリアセチレン系化合物；ポリ（パラフェニレン）（PPV）、ポリ（2,5-ジアルコキシパラフェニレンビニレン）（RO-PPV）、シアノ置換ポリ（パラフェニレン）（CN-PPV）、ポリ（2-ジメチルオクチルシリルパラフェニレンビニレン）（DMOS-PPV）、ポリ（2-メトキシ, 5-（2'-エチルヘキソキシ）パラフェニレンビニレン）（MEH-PPV）のようなポリパラフェニレンビニレン系化合物；ポリ（3-アルキルチオフェン）（PAT）、ポリ（オキシプロピレン）トリオール（POPT）のようなポリチオフェン系化合物；ポリ（9,9-ジアルキルフルオレン）（PDAF）、ポリ（ジオクチルフルオレン-アルト-ベンゾチアジアゾール）（F8BT）、 α , ω -ビス[N, N'-ジ（メチルフェニル）アミノフェニル]-ポリ[9,9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン-2,7-ジル]（PF2/6am4）、ポリ（9,9-ジオクチル-2,7-ジビニレンフルオレニル-オルト-コ（アントラセン-9,10-ジイル））のようなポリフルオレン系化合物；ポリ（パラフェニレン）（PPP）、ポリ（1,5-ジアルコキシパラフェニレン）（RO-PPP）のようなポリパラフェニレン系化合物；ポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）のようなポリカルバゾール系化合物；ポリ（メチルフェニルシラン）（PMPS）、ポリ（ナフチルフェニルシラン）（PNPS）、ポリ（ビフェニルフェニルシラン）（PBPS）のようなポリシラン系化合物；更には特願2010-230995号、特願2011-6457号に記載のホウ素化合物系高分子材料等が挙げられる。

[0257] 発光層6を形成する低分子材料としては、例えば、配位子に2,2'-ビ

ピリジン-4, 4'-ジカルボン酸を持つ、3配位のイリジウム錯体、ファクトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq₃）、トリス（4-メチル-8キノリノレート）アルミニウム（III）（Almq₃）、8-ヒドロキシキノリン亜鉛（Znq₂）、（1, 10-フェナントロリン）-トリス-（4, 4, 4-トリフルオロ-1-（2-チエニル）-ブタン-1, 3-ジオネート）ユーロピウム（III）（Eu（TTA）₃（phen））、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィンプラチナム（II）のような各種金属錯体；ジスチリルベンゼン（DSB）、ジアミノジスチリルベンゼン（DADSB）のようなベンゼン系化合物；ナフタレン、ナイルレッドのようなナフタレン系化合物；フェナントレンのようなフェナントレン系化合物；クリセン、6-ニトロクリセンのようなクリセン系化合物；ペリレン、N, N'-ビス（2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル）-3, 4, 9, 10-ペリレン-ジ-カルボキシイミド（BPPC）のようなペリレン系化合物；コロネンのようなコロネン系化合物；アントラセン、ビススチリルアントラセンのようなアントラセン系化合物；ピレンのようなピレン系化合物；4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（パラ-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）のようなピラン系化合物；アクリジンのようなアクリジン系化合物；スチルベンのようなスチルベン系化合物；2, 5-ジベンゾオキサゾールチオフェンのようなチオフェン系化合物；ベンゾオキサゾールのようなベンゾオキサゾール系化合物；ベンゾイミダゾールのようなベンゾイミダゾール系化合物；2, 2'-（パラ-フェニレンジビニレン）-ビスベンゾチアゾールのようなベンゾチアゾール系化合物；ビスチリル（1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン）、テトラフェニルブタジエンのようなブタジエン系化合物；ナフタルイミドのようなナフタルイミド系化合物；クマリンのようなクマリン系化合物；ペリノンのようなペリノン系化合物；オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物；アルダジン系化合物；1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1

、 3-シクロペンタジエン（PPCP）のようなシクロペンタジエン系化合物；キナクリドン、キナクリドンレッドのようなキナクリドン系化合物；ピロロピリジン、チアジアゾロピリジンのようなピリジン系化合物；2, 2', 7, 7'-テトラフェニル-9, 9'-スピロビフルオレンのようなスピロ化合物；フタロシアニン（H₂Pc）、銅フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物；更には特開2009-155325号公報、特開2011-184430号公報および特願2011-6458号に記載のホウ素化合物材料等が挙げられる。

[0258] 発光層6の平均厚さは、特に限定されないが、10～150nmであることが好ましく、20～100nmであることがより好ましい。

発光層6の平均厚さは、触針式段差計により測定してもよいし、水晶振動子膜厚計により発光層6の成膜時に測定してもよい。

[0259] 「正孔輸送層」

正孔輸送層7に用いる正孔輸送性有機材料としては、各種p型の高分子材料（有機ポリマー）、各種p型の低分子材料を単独または組み合わせて用いることができる。

具体的には、正孔輸送層7の材料として、例えば、N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（ α -NPD）、N4, N4'-ビス（ジベンゾ[b, d]チオフェン-4-イル）-N4, N4'-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジアミン（DBTPB）、ポリアリーールアミン、フルオレン-アリーールアミン共重合体、フルオレン-ビチオフェン共重合体、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリヘキシルチオフェン、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂またはその誘導体等が挙げられる。これらの正孔輸送層7の材料は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、正孔輸送層7の材料として用いられるポリチオフェンを含有する混

合物として、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン／スチレンスルホン酸）（PEDOT／PSS）等が挙げられる。

[0260] 正孔輸送層 7 の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１５０ nm であることが好ましく、２０～１００ nm であることがより好ましい。

正孔輸送層 7 の平均厚さは、例えば、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

[0261] 「正孔注入層」

正孔注入層 8 は、無機材料からなるものであってもよいし、有機材料からなるものであってもよい。無機材料は、有機材料と比較して安定であるため、有機材料を用いた場合と比較して、酸素や水に対する高い耐性が得られやすい。

無機材料としては、特に制限されないが、例えば、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化モリブデン（ MoO_3 ）、酸化ルテニウム（ RuO_2 ）等の金属酸化物を１種又は２種以上を用いることができる。

有機材料としては、ジピラジノ〔２，３－f：２′，３′－h〕キノキサリンー２，３，６，７，１０，１１－ヘキサカルボニトリル（HAT-CN）や２，３，５，６－テトラフルオロ－７，７，８，８－テトラシアノーキノジメタン（F4-TCNQ）等を用いることができる。

[0262] 正孔注入層 8 の平均厚さは、特に限定されないが、１～１０００ nm であることが好ましく、５～５０ nm であることがより好ましい。

正孔注入層 8 の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0263] 「陽極」

陽極 9 に用いられる材料としては、ITO、IZO、Au、Pt、Ag、Cu、Al またはこれらを含む合金等が挙げられる。この中でも、陽極 9 の材料として、ITO、IZO、Au、Ag、Al を用いることが好ましい。

陽極 9 の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１０００ nm であることが好ましく、３０～１５０ nm であることがより好ましい。また、陽極 9

の材料として不透過な材料を用いる場合でも、例えば、平均厚さを10～30nm程度にすることで、トップエミッション型の有機EL素子における透明な陽極として使用できる。

陽極9の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により陽極9の成膜時に測定できる。

[0264] 「封止」

図1に示す有機EL素子1は、必要に応じて、封止されていてもよい。

例えば、図1に示す有機EL素子1は、有機EL素子1を収容する凹状の空間を有する封止容器（不図示）と、封止容器の縁部と基板2とを接着する接着剤とによって封止されていてもよい。また、封止容器に有機EL素子1を収容し、紫外線（UV）硬化樹脂などからなるシール材を充填することにより封止してもよい。また、例えば、図1に示す有機EL素子1は、陽極9上に配置された板部材（不図示）と、板部材の陽極9と対向する側の縁部に沿って配置された枠部材（不図示）とからなる封止部材と、板部材と枠部材との間および枠部材と基板2との間とを接着する接着剤とを用いて封止されていてもよい。

[0265] 封止容器または封止部材を用いて有機EL素子1を封止する場合、封止容器内または封止部材の内側に、水分を吸収する乾燥材を配置してもよい。また、封止容器または封止部材として、水分を吸収する材料を用いてもよい。また、封止された封止容器内または封止部材の内側には、空間が形成されていてもよい。

[0266] 図1に示す有機EL素子1を封止する場合に用いる封止容器または封止部材の材料としては、樹脂材料、ガラス材料等を用いることができる。封止容器または封止部材に用いられる樹脂材料およびガラス材料としては、基板2に用いる材料と同様のものが挙げられる。

[0267] 本実施形態の有機EL素子1において、有機薄膜として、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、ケトン化合物から選ばれるいずれか1種または2種以上からなる第1材

料と、上記一般式（１）で示されるホウ素含有化合物または上記一般式（２）で示されるフォスフィンオキサイド誘導体からなる第２材料とからなるものを用いて電子注入層を形成した場合には、例えば、電子注入層として大気中で不安定な材料であるアルカリ金属を用いた場合と比較して、優れた耐久性が得られる。このため、封止容器または封止部材の水蒸気透過率が $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度であれば、有機ＥＬ素子１の劣化を十分に抑制できる。したがって、封止容器または封止部材の材料として、水蒸気透過率が $10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度以下の樹脂材料を用いることが可能であり、柔軟性に優れた有機ＥＬ素子１を実現できる。

[0268] 「有機ＥＬ素子の製造方法」

次に、本発明の有機ＥＬ素子の製造方法の一例として、図１に示す有機ＥＬ素子１の製造方法を説明する。

図１に示す有機ＥＬ素子１を製造するには、まず、基板２上に陰極３を形成する。

陰極３は、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法、スプレー熱分解（SPD）法、原子層堆積（ALD）法、気相成膜法、液相成膜法等により形成することができる。陰極３の形成には、金属箔を接合する方法を用いてもよい。

[0269] 次に、陰極３上に無機の酸化物層４を形成する。

酸化物層４は、例えば、スプレー熱分解法、ゾルゲル法、スパッタ法、真空蒸着法等の方法を用いて形成する。このようにして形成された酸化物層４の表面は、平滑ではなく凹凸を有するものとなる場合がある。

[0270] 次に、酸化物層４上に電子注入層５を形成する。

電子注入層５は、上述した有機薄膜の製造方法により形成できる。

[0271] 次に、電子注入層５上に、電子輸送層１０、発光層６と、正孔輸送層７とをこの順で形成する。

電子輸送層１０、発光層６、正孔輸送層７の形成方法は、特に限定されず、電子輸送層１０、発光層６、正孔輸送層７それぞれに用いられる材料の特

性に合わせて、従来公知の種々の形成方法を適宜用いることができる。

[0272] 具体的には、電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 の各層を形成する方法として、電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 となる有機化合物を含む有機化合物溶液を塗布する塗布法、真空蒸着法、ESDUS (Evaporative Spray Deposition from Ultra-dilute Solution) 法などが挙げられる。これらの電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 の形成方法の中でも特に、塗布法を用いることが好ましい。なお、電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 となる有機化合物の溶媒溶解性が低い場合には、真空蒸着法、ESDUS 法を用いることが好ましい。

[0273] 塗布法を用いて電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 を形成する場合には、電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 となる有機化合物をそれぞれ溶媒に溶解することにより、電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 となる有機化合物をそれぞれ含む有機化合物溶液を形成する。

[0274] 電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 となる有機化合物を溶解するために用いる溶媒としては、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等が好ましく、これらを単独または混合して用いることができる。

[0275] 電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 となる有機化合物を含む有機化合物溶液を塗布する方法としては、スピンコート法、キャストイング法、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、ワイヤーバーコート法、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、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。これらの塗布法の中でも、膜厚をより制御しやすいという点で、スピンコート法やスリットコート法を用いること

が好ましい。

[0276] 次に、正孔輸送層 7 上に正孔注入層 8 と、陽極 9 とをこの順に形成する。

正孔注入層 8 が無機材料からなるものである場合、正孔注入層 8 は、例えば、酸化物層 4 と同様にして形成できる。

正孔輸送層 9 が有機材料からなるものである場合、正孔注入層 8 は、例えば、電子輸送層 10、発光層 6、正孔輸送層 7 と同様にして形成できる。

陽極 9 は、例えば、陰極 3 と同様にして形成できる。

以上の工程により、図 1 に示す有機 EL 素子 1 が得られる。

[0277] 「封止方法」

図 1 に示す有機 EL 素子 1 を封止する場合には、有機 EL 素子の封止に用いられる通常の方法を使用して封止できる。

[0278] 本実施形態の有機 EL 素子 1 は、上述した pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを含む有機薄膜からなる電子注入層 5 を有しているため、第 1 材料が第 2 材料からプロトン (H^+) を引き抜くことにより、マイナス電荷が生じ、優れた電子注入性が得られる。したがって、陰極 3 から発光層 6 への電子注入・電子輸送の速度が速く、駆動電圧の低い有機 EL 素子 1 となる。

また、上述したように、上述した pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを含む有機薄膜が積層膜であって、第 2 材料によって形成される層が第 1 材料によって形成される電子注入層とは異なる層である有機 EL 素子 1 も本発明の有機 EL 素子の別の実施形態である。このような実施形態の有機 EL 素子においても、陰極 3 から発光層 6 への電子注入・電子輸送の速度が速く、駆動電圧の低い有機 EL 素子 1 となる。

[0279] 「他の例」

本発明の有機 EL 素子は、上述した実施形態において説明した有機 EL 素子に限定されるものではない。

具体的には、上述した実施形態においては、有機薄膜が電子注入層として機能する場合を例に挙げて説明したが、本発明の有機 EL 素子は、陰極と発

光層との間に有機薄膜を有していればよい。したがって、有機薄膜は、電子注入層に限定されるものではなく、電子注入層と電子輸送層とを兼ねる層として設けられていてもよいし、電子輸送層として設けられていてもよい。

[0280] また、図1に示す有機EL素子1においては、無機の酸化物層4、電子輸送層10、正孔輸送層7、正孔注入層8は、必要に応じて形成すればよく、設けられていなくてもよい。

また、陰極3、酸化物層4、電子注入層5、電子輸送層10、発光層6、正孔輸送層7、正孔注入層8、陽極9の各層は、1層で形成されているものであってもよいし、2層以上からなるものであってもよい。

[0281] また、図1に示す有機EL素子1においては、図1に示す各層の間に他の層を有するものであってもよい。具体的には、有機EL素子の特性をさらに向上させる等の理由から、必要に応じて、電子阻止層などを有していてもよい。

[0282] また、上述した実施形態では、基板2と発光層6との間に陰極3が配置された逆構造の有機EL素子（iOLED素子）を例に挙げて説明したが、基板と発光層との間に陽極が配置された順構造のものであってもよい。

[0283] 本発明の有機EL素子は、発光層などの材料を適宜選択することによって発光色を変化させることができるし、カラーフィルター等を併用して所望の発光色を得ることもできる。そのため、表示装置の発光部位や照明装置として好適に用いることができる。

[0284] 本発明の表示装置は、陰極と発光層との間に有機薄膜を有し、生産性に優れ、駆動電圧が低い本発明の有機EL素子を備える。このため、表示装置として好ましいものである。

また、本発明の照明装置は、生産性に優れ、駆動電圧が低い本発明の有機EL素子を備える。このため、照明装置として好ましいものである。

[0285] 本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の有機薄膜は、例えば、有機薄膜太陽電池、薄膜トランジスタなどのデバイスに用いることができる。

本発明の有機薄膜太陽電池は、有機薄膜を含む。例えば、有機薄膜を有機薄膜太陽電池の電子注入層に用いた場合、有機薄膜の第1材料が第2材料からプロトン (H^+) を引き抜くことにより、マイナス電荷が生じるため、電子輸送の速度が速く、高い発電効率を得られる。したがって、有機薄膜太陽電池として好ましいものである。

また、本発明の薄膜トランジスタは、有機薄膜を含む。例えば、薄膜トランジスタのチャネル層を有機薄膜で形成した場合、電子移動度の高いチャネル層が得られる。

また、電極上に該有機薄膜を形成した場合、接触抵抗の低減が期待できる。

実施例

[0286] 「実施例1」

(有機EL素子の作製)

以下に示す方法により、図1に示す有機EL素子1を製造し、評価した。

[工程1]

基板2として、ITOからなる幅3mmにパターニングされた電極(陰極3)を有する平均厚さ0.7mmの市販の透明ガラス基板を用意した。

そして、陰極3を有する基板2を、アセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ10分間ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中で5分間煮沸した。その後、陰極3を有する基板2を、イソプロパノール中から取り出し、窒素ブローにより乾燥させ、UVオゾン洗浄を20分間行った。

[0287] [工程2]

[工程1]において洗浄した陰極3の形成されている基板2を、亜鉛金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。スパッタ装置のチャンバー内を、約 1×10^{-4} Paの圧力となるまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、基板2の陰極3上に膜厚約7nmの酸化亜鉛層(酸化物層4)を作製した。なお、酸化亜鉛層を作製する際には、電極取り出しのために、ITO電極(陰極3)上の一部に酸化亜

鉛が成膜されないようにした。酸化物層 4 を成膜した基板 2 に、大気下で 400℃、1 時間のアニールを行った。

[0288] [工程 3]

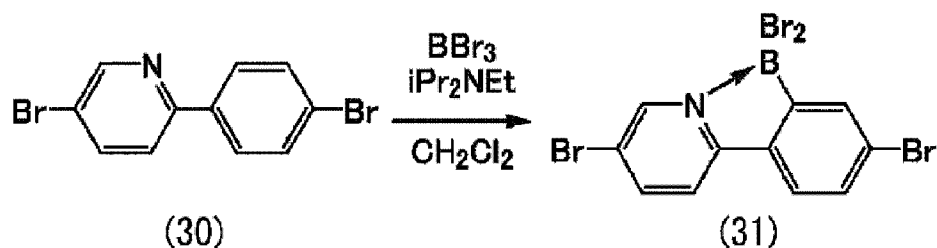
次に、酸化物層 4 上に電子注入層 5 として、以下に示す方法により、表 1 に示す割合で第 1 材料と第 2 材料とを含む有機薄膜を形成した。

表 1 に示すホウ素化合物は、一般式 (1) で示されるホウ素化合物 A であり、下記の (合成例 1) ~ (合成例 3) を行うことにより製造した。

(合成例 1)

下記一般式 (31) で表されるホウ素含有化合物を、以下に示す方法により合成した。

[0289] [化 41]



[0290] アルゴン雰囲気下で、一般式 (30) で表される 5-ブロモ-2-(4-ブロモフェニル)ピリジン (94 mg、0.30 mmol) を含むジクロロメタン溶液 (0.3 ml) に、エチルジイソプロピルアミン (39 mg、0.30 mmol) を加えた。その後、0℃で三臭化ホウ素 (1.0 M ジクロロメタン溶液、0.9 ml、0.9 mmol) を加え、室温で 9 時間攪拌して反応させた。その後、反応溶液を 0℃まで冷却し、飽和炭酸カリウム水溶液を加え、クロロホルムで抽出した。そして、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させて濾過した。その後、濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し、生成した白色固体を濾取し、ヘキサンで洗浄して、上記一般式 (31) で表されるホウ素含有化合物 (40 mg、0.082 mmol) を収率 28% で得た。

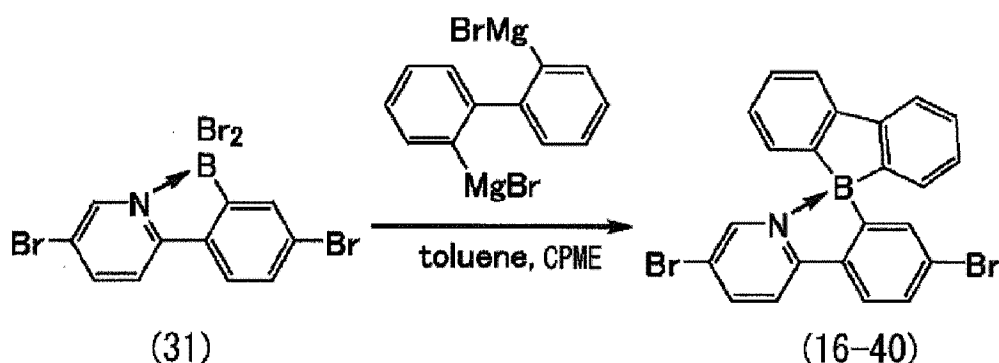
[0291] 得られたホウ素含有化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ を用いて行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.57–7.59 (m, 2H), 7.80 (dd, $J=8.4, 0.6\text{ Hz}$, 1H), 7.99 (s, 1H), 8.27 (dd, $J=8.4, 2.1\text{ Hz}$, 1H), 9.01 (d, $J=1.5\text{ Hz}$, 1H).

[0292] (合成例2)

上記一般式(31)で表されるホウ素含有化合物を用いて、下記一般式(16-40)で表されるホウ素含有化合物を、以下に示す方法により合成した。

[0293] [化42]



[0294] 50 mLの2口フラスコにマグネシウム(561 mg, 23.1 mmol)を入れ、反応容器内を窒素雰囲気にした。その後、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)(10 mL)を入れ、ヨウ素をひとかけら投入し、着色がなくなるまで攪拌した。次いで、反応容器内に2,2'-ジブロモビフェニル(3.0 g, 9.6 mmol)のシクロペンチルメチルエーテル溶液(9 mL)を滴下し、室温で12時間、50℃で1時間攪拌し、Grignard試薬を調製した。

[0295] 別の200 mLの3口フラスコに、上記一般式(31)で表されるホウ素含有化合物(3.71 g, 7.7 mmol)を入れて窒素雰囲気下にし、トルエン(77 mL)を入れた。これを−78℃にて攪拌しながら上記Grignard試薬をキャヌラーで一度に加えた。10分間攪拌した後、室温まで昇温し、さらに12時間攪拌した。この反応溶液に水を加え、トルエンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させて

濾過した。その後、ろ液を濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより上記一般式（16-40）で表されるホウ素含有化合物3.0 g（収率82%）得た。

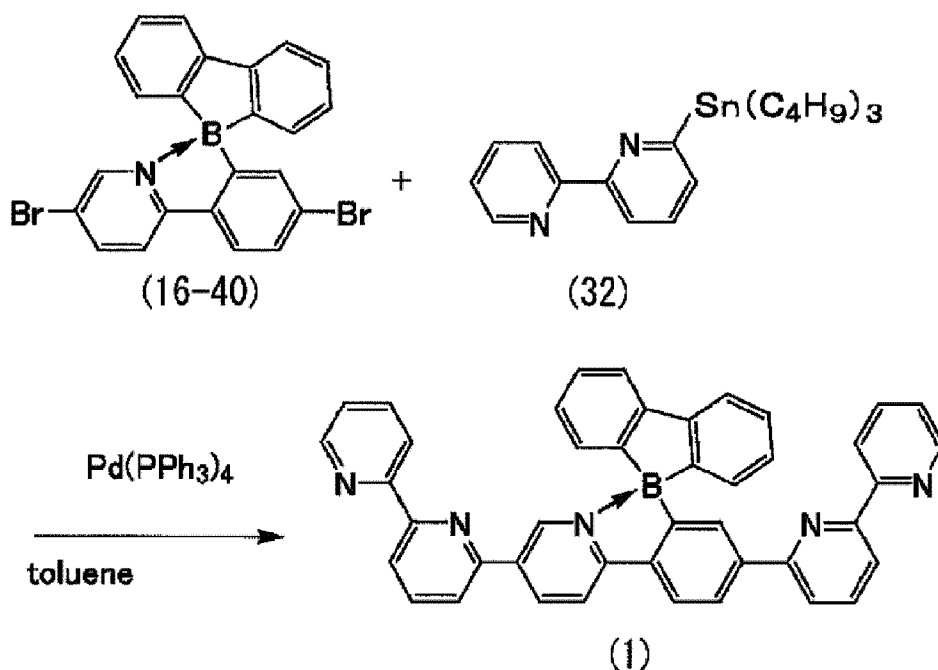
[0296] 得られたホウ素含有化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ を用いて行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.85 (d, $J=7.04\text{ Hz}$, 2H), 7.05 (t, $J=7.19\text{ Hz}$, 2H), 7.32 (t, $J=7.48\text{ Hz}$, 2H), 7.47 (s, 1H) 7.49–7.57 (m, 1H), 7.74–7.84 (m, 3H), 7.90–8.00 (m, 2H), 8.07–8.20 (m, 1H).

[0297] (合成例3)

一般式（16-40）で表されるホウ素含有化合物を用いて、下記一般式（1）で表されるホウ素化合物Aを、以下に示す方法により合成した。

[0298] [化43]



[0299] 50 mL の二口フラスコに、一般式（16-40）で表されるホウ素含有化合物（2.50 g, 5.26 mmol）、一般式（32）で表される6-トリ（*n*-ブチルスタニル）-2,2'-ビピリジン（5.62 g, 12.6 mmol）、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ （610 mg, 0.53 mmol）、トル

エン（26 mL）を入れた。その後、フラスコ内を窒素雰囲気とし、120℃で24時間攪拌し、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却して濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより一般式（1）で表されるホウ素化合物Aを2.0 g（収率60%）得た。

[0300] 得られたホウ素化合物Aの同定は¹H-NMRを用いて行った。

¹H-NMR (CDCl₃) : 6.6.96 (d, J=6.8 Hz, 2H), 7.04 (t, J=7.2 Hz, 2H), 7.29–7.35 (m, 4H), 7.49 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.73–7.85 (m, 7H), 8.01 (d, J=0.8 Hz, 1H), 8.16 (d, J=8.4 Hz, 1H), 8.23 (d, J=8.6 Hz, 1H), 8.30–8.42 (m, 5H), 8.60 (d, J=8.0 Hz, 1H), 8.66–8.67 (m, 2H), 8.89 (d, J=8.0 Hz, 1H).

[0301] 次に、以下に示す方法により、表1に示す割合で第1材料と第2材料とを含む有機薄膜を、酸化物層4上に電子注入層5として形成した。表1に記載のフォスフィンオキサイド誘導体は、一般式（2）で示されるフォスフィンオキサイド誘導体である。

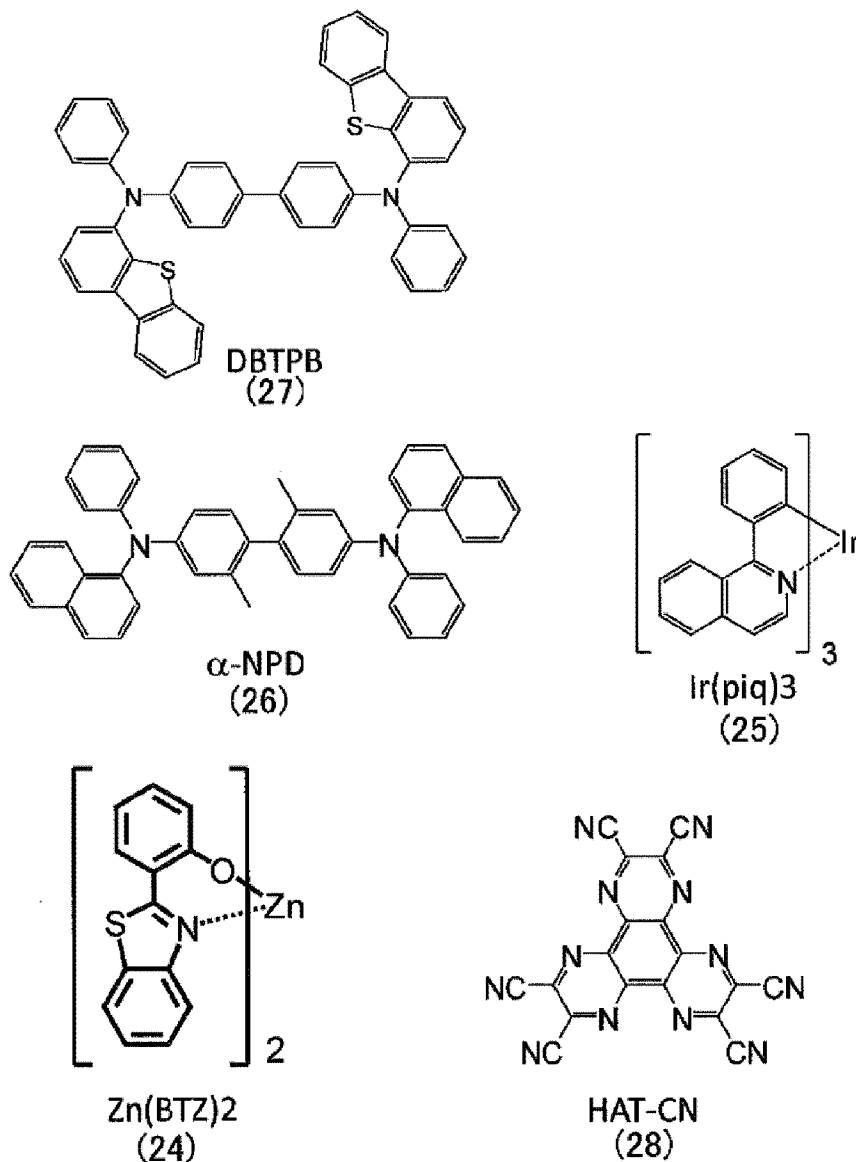
まず、表1に示す割合で第1材料と第2材料とをシクロペンタノンに溶解し、塗料組成物を得た。次に、[工程2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピンコーターに設置した。そして、塗料組成物を酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分3000回転で30秒間回転させて塗膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて窒素雰囲気下で120℃、2時間のアニール処理を施し、電子注入層5を形成した。得られた電子注入層5の平均厚さは30 nmであった。

[0302] [工程4]

次に、電子注入層5までの各層が形成された基板2を、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また、下記一般式（24）で示されるビス〔2-（2-ベンゾチアゾリル）フェノラト〕亜鉛（11）（Zn(BTZ)₂）と、下記一般式（25）で示されるトリス〔1-フェニルイソキノリン〕イリジ

ウム (111) ($\text{Ir}(\text{piq})_3$) と、下記一般式 (26) で示される N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (α -NPD) と、下記一般式 (27) で示される N4, N4'-ビス(ジベンゾ[b, d]チオフェン-4-イル)-N4, N4'-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジアミン (DBTPB) と、下記一般式 (28) で示される 1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン-2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサカルボニトリル (HAT-CN) と、Al とを、それぞれアルミナルツボに入れて蒸着源としてセットした。

[0303] [化44]



[0304] そして、真空蒸着装置のチャンバー内を 1×10^{-5} Paの圧力となるまで減圧して、抵抗加熱による真空蒸着法により、電子輸送層10、発光層6、正孔輸送層7、正孔注入層8、陽極9を連続して形成した。

[0305] まず、 $Zn(BTZ)_2$ からなる厚み10 nmの電子輸送層10を形成した。続いて、 $Zn(BTZ)_2$ をホスト、 $Ir(piq)_3$ をドーパントとして25 nm共蒸着し、発光層6を成膜した。この時、ドーパント濃度は、 $Ir(piq)_3$ が発光層6全体に対して6質量%となるようにした。次に、発光層6まで形成した基板2上に、DBTPBを10 nm、 α -NPDを30 nm成膜し、正孔輸送層7を形成した。さらに、HAT-CNを10 nm成膜し、正孔注入層8を形成した。次に、正孔注入層8まで形成した基板2上に、真空蒸着法によりアルミニウムからなる膜厚100 nmの陽極9を成膜した。

[0306] なお、陽極9は、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅3 mmの帯状になるように形成し、作製した有機EL素子の発光面積を 9 mm^2 とした。

[0307] [工程5]

次に、陽極9までの各層を形成した基板2を、凹状の空間を有するガラスキャップ（封止容器）に収容し、紫外線（UV）硬化樹脂からなるシール材を充填することにより封止し、表1に示す素子番号1～18の有機EL素子を得た。

[0308]

[表1]

素子番号	第1材料	第2材料
1	—	ホウ素化合物(1 質量%)
2	2-DMAP (1 質量%)	
3	2-DMAP (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
4	4-DMAP (1 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
5	2-DMAP (20 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
6	4-DMAP (0.5 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
7	TBD (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
8	N-DMBI (0.01 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
9	—	フォスフィン誘導体(1 質量%)
10	2-DMAP (2 質量%)	フォスフィン誘導体(1 質量%)
11	3-MeOP (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
12	Triethyl amine(2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
13	4-MeOP (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
14	DBU (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
15	MTBD (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
16	DBN (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)
17	Phosphazene base P2-t-Bu solution (1 質量%) (THF)	ホウ素化合物 (0.5 質量%)
18	Pyrrole (2 質量%)	ホウ素化合物(1 質量%)

[0309] このようにして得られた素子番号1～18に対して、ケースレー社製の「2400型ソースメーター」を用いて電圧を印加し、コニカミノルタ社製の「LS-100」を用いて輝度を測定し、印加電圧と輝度の関係を調べた。

[0310] また、素子番号1、3、4、8、15、16に対して、ケースレー社製の「2400型ソースメーター」を用いて電圧を印加し、コニカミノルタ社製の「LS-100」を用いて輝度を測定し、初期輝度を1000cd/m²として連続駆動し、経過時間に対する輝度の変化を調べた。

[0311] また、素子番号1、3、4、7、11～18に対して、ケースレー社製の「2400型ソースメーター」を用いて4.8Vの電圧を印加したときの電流密度と輝度を調べた。また、素子番号1及び16について、封止をしていない（[工程5]を行っていない）ものを作製し、大気下に置いて発光面の経時変化を観察した。

それらの結果を、図1～図10、表2に示す。

[0312] 図2は、素子番号1～4の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

。

表 1 および図 2 に示すように、第 1 材料と第 2 材料とを含む電子注入層を有する素子番号 3 および素子番号 4 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 1 および第 1 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 2 と比較して、印加電圧が同じである場合に高い輝度を得られており、駆動電圧が低かった。これは、表 2 に示す pK_a が 1 以上の有機材料である 2-DMAP (素子 3) または 4-DMAP (素子 4) と、一般式 (1) で示されるホウ素含有化合物と含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。

[0313] 図 3 は、素子番号 1、3、4 の初期輝度を 1000 cd/m^2 として連続駆動した場合の経過時間に対する輝度の変化を示したグラフである。

表 1 および図 3 に示すように、第 1 材料として 2-DMAP を含む素子番号 3 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 1 よりも耐久性が優れていた。

また、第 2 材料として 4-DMAP を含む素子番号 4 の耐久性は、素子番号 1 と同等であった。

[0314] 図 2 および図 3 に示すように、素子番号 3 および素子番号 4 に使用した有機薄膜は、駆動電圧が低く、しかも有機 EL 素子の寿命に及ぼす影響が小さく、電子注入層の材料として適切であることが確認できた。

[0315] 図 4 は、素子番号 1、3、5 の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

表 1 および図 4 に示す素子番号 1、3、5 の結果から、第 1 材料として 2-DMAP を含む場合、2-DMAP を第 2 材料に対して質量比で (第 1 材料 : 第 2 材料) 2 : 1 ~ 20 : 1 含むことが好ましいことが分かった。

[0316] 図 5 は、素子 1、4、6 の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

表 1 および図 5 に示す素子 1、4、6 の結果から、第 1 材料として 4-DMAP を含む場合、4-DMAP を第 2 材料に対して質量比で (第 1 材料 : 第 2 材料) 0.5 : 1 ~ 1 : 1 含むことが好ましいことが分かった。

[0317] 図6は、素子9、10の印加電圧と輝度との関係を示したグラフである。

表1および図6に示すように、第2材料として一般式(2)で示されるフォスフィンオキサイド誘導体を含み、第1材料として2-DMAPを含む素子10では、一般式(2)で示されるフォスフィンオキサイド誘導体からなる電子注入層を有する素子9と比較して、印加電圧が同じである場合に高い輝度を得られており、駆動電圧が低いものであった。

[0318] 図7は、素子1、3、4、7、11~18に4.8Vの電圧を印加した場合の電流密度(横軸)と発光輝度(縦軸)の関係を示したグラフである。

表2および図7に示すように、高い電流密度が得られるにつれて高い輝度を得られていることが分かる。

[0319] 図8は、素子1、3、4、7、8、11~18に使用した、第1材料のpKa(水中における酸解離定数)(横軸)と、4.8Vの電圧を印加した場合の発光輝度(縦軸)の関係を示したグラフである。また、表2に、素子1、3、4、7、8、11~18に使用した、第1材料のpKa(水中における酸解離定数)と、4.8Vの電圧を印加した場合の電流密度と発光輝度を示す。なお、表2において、pKaの欄に記載の「-」は、測定値が存在しないという意味である。

[0320] [表2]

素子番号	第1材料	pKa (H ₂ O)	電流密度 (V=4.8)	発光輝度 (V=4.8)
1	-	-	1.2	87.9
3	2-DMAP	6.99	2.59	195
11	3-MeOP	4.88	2.74	225
12	Triethylamine	10.7	3.2	308.6
13	4-MeOP	6.6	3.81	315.5
4	4-DMAP	9.7	3.81	375
14	DBU	12.5	4.17	296
15	MTBD	15	6.74	589
17	Phosphazene base P2-t-Bu	20	13.9	1204
16	DBN	12.7	14.8	1288
18	Pyrrole	0.4	1.89	141
7	TBD	15	9.72	826
8	N-DMBI	-	12.8	1110

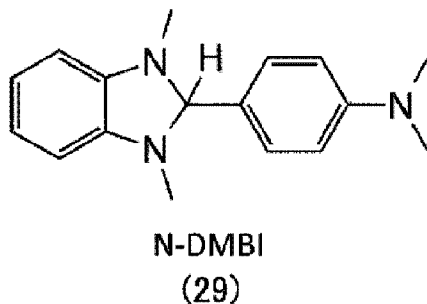
[0321] 表2および図8に示すように、pKaが高いほど発光輝度が大きくなる傾

向があることが分かった。また、第1材料として pK_a が1以上の材料を用いることで、有機EL素子の輝度が向上し、好ましくは pK_a が5以上の材料を用いることで、有機EL素子の輝度がより一層向上することが分かった。

[0322] 図9は、素子1、8、15、16の初期輝度を $1000\text{cd}/\text{m}^2$ として連続駆動した場合の経過時間に対する輝度の変化を示したグラフである。

表1および図9に示すように、第1材料としてMTBDを含む素子15、および第1材料としてDBNを含む素子16は、第2材料のみからなる電子注入層を有する素子1と同等の耐久性を有し、第1材料として下記一般式(29)で示されるN-DMBIを含む素子8よりも、耐久性が優れていた。

[0323] [化45]



[0324] これは、素子15および素子16の機能と、素子8との機能の違いによるものと推定される。すなわち、素子8では、非特許文献9に記載されているように、N-DMBIから電子輸送材料に電子を与える、いわゆるnドーピングにより電子移動度が向上している。これに対し、素子15および素子16では、第1材料が第2材料からプロトン(H^+)を引き抜くことにより、マイナス電荷が生じ、第2材料が負に帯電し、電子移動度(電子注入性)が向上している。素子8では、第1材料の pK_a が1以上でないため、素子15および素子16のような機構を用いることができず、耐久性が不足したものと考えられる。

[0325] 図10は、素子1、16を封止しないで大気下に置いた場合の発光面の経時変化を観察した結果である。図からわかるように、第1材料としてDBNを含む素子16は、第2材料のみを含む素子1に比べて150時間後の発光面

の劣化が少なく、大気安定性に優れていた。

[0326] 図2～図10より、本発明の有機薄膜を有する有機EL素子は、高い電子注入性、高い耐久性を有することが確認できた。

[0327] 「実施例2」

(有機EL素子の作製)

以下に示す方法により、図1に示す有機EL素子1を製造し、評価した。

上述した実施例1と同様にして[工程1]および[工程2]を行った。その後、[工程3]の前に酸化物層4上のUV（紫外線）オゾン洗浄を30分間行った。次に、[工程3]として、以下に示す方法により合成したホウ素化合物Bを用いて、表3に示す割合で第1材料と第2材料とを含む有機薄膜を形成した。

[0328] 「ホウ素化合物Bの合成」

ホウ素化合物Bは、一般式(14-2)で示されるホウ素含有化合物(2, 7-ビス(3-ジベンゾボロリル-4-ピリジルフェニル)-9, 9'-スピロフルオレン)であり、上述した反応式(11)を用いて下記の方法により製造した。

[0329] 100mLの二口ナスフラスコに、一般式(a)で示される2-(ジベンゾボロリルフェニル)-5-ブロモピリジン(2.6g、6.5mmol)、一般式(c)で示される2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9'-スピロフルオレン(1.5g、2.7mmol)、Pd(PtBu₃)₂(170mg、0.32mmol)を入れた。その後、フラスコ内を窒素雰囲気にし、THF(65mL)を加えて攪拌し、2Mリン酸三カリウム水溶液(11mL、22mmol)を加えて、70℃で還流させながら加熱して攪拌し、反応させた。12時間反応させた後、室温まで冷却し、反応溶液を分液ロートに移して水を加え、酢酸エチルで抽出した。そして、有機層を3N塩酸、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。その後、濾過した濾液を濃縮し、得られた固体をメタノールで洗浄し、一般式(14-2)で示されるホウ

素含有化合物を収率47%で得た(1.2g、1.3mmol)。

[0330] 得られたホウ素含有化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ を用いて行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.67 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 6.75 (d, $J=1.2\text{ Hz}$, 2H), 6.82 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 4H), 6.97 (dt, $J=7.2, 1.2\text{ Hz}$, 4H), 7.09 (dt, $J=7.2, 0.8\text{ Hz}$, 2H), 7.24–7.40 (m, 14H), 7.74–7.77 (m, 6H), 7.84–7.95 (m, 10H)

[0331] 次に、以下に示す方法により、表3に示す割合で第1材料と第2材料とを含む有機薄膜を、酸化物層4上に電子注入層5として形成した。

まず、表3に示す割合で第1材料と第2材料とをシクロペンタノンに溶解し、塗料組成物を得た。次に、[工程2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピコーターに設置した。そして、塗料組成物を酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分3000回転で90秒間回転させて塗膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて窒素雰囲気下で120℃、1時間のアニール処理を施し、電子注入層5を形成した。得られた電子注入層5の平均厚さは10nmであった。

[0332] [表3]

素子番号	第1材料	第2材料
21	—	ホウ素化合物B(1質量%)
22	2-DMAP(10質量%)	ホウ素化合物B(1質量%)
23	—	ホウ素化合物C(1質量%)
24	2-DMAP(10質量%)	ホウ素化合物C(1質量%)

[0333] [工程4]

次に、電子注入層5までの各層が形成された基板2を、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。さらに、HAT-CNの代わりに三酸化モリブデンを用いて正孔注入層8を形成したこと以外は、実施例1と同様にして[工程4-2]を行った。その後、実施例1と同様にして[工程5]を行うことにより、表3に示す素子番号21および素子番号22の有機EL素子を得た。

[0334] このようにして得られた素子番号21および素子番号22の有機EL素子

について、実施例 1 と同様にして印加電圧と、輝度および電流密度との関係を調べた。その結果を、図 1 1 に示す。

図 1 1 は、素子番号 2 1 および素子番号 2 2 の印加電圧と、輝度および電流密度との関係を示したグラフである。図 1 1 に示すように、第 1 材料と第 2 材料とを含む電子注入層を有する素子番号 2 2 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 2 1 と比較して、印加電圧が同じである場合、電流密度が同等で高い輝度が得られており、駆動電圧が低かった。これは、 pK_a が 1 以上の有機材料である 2-DMAP と、一般式 (14-2) で示されるホウ素含有化合物と含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。

[0335] 「実施例 3」

(有機 EL 素子の作製)

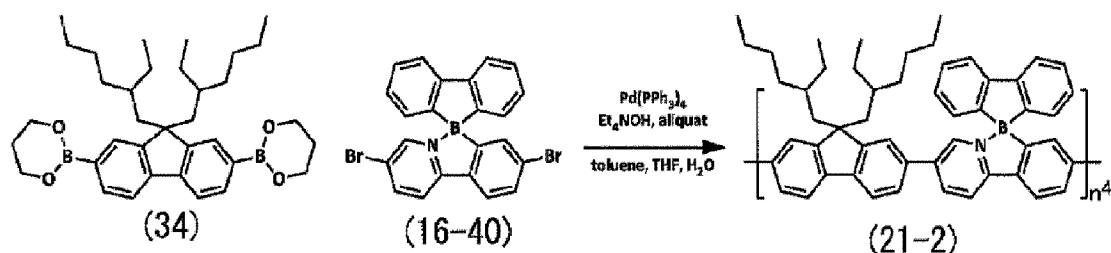
以下に示す方法により、図 1 に示す有機 EL 素子 1 を製造し、評価した。

上述した実施例 1 と同様にして [工程 1] および [工程 2] を行った。次に、[工程 3] として、以下に示す方法により合成したホウ素化合物 C を用いて、表 3 に示す割合で第 1 材料と第 2 材料とを含む有機薄膜を形成した。

[0336] 「ホウ素化合物 C の合成」

ホウ素化合物 C は、一般式 (21-2) で示されるホウ素含有化合物であり、一般式 (16-40) で表されるホウ素含有化合物を用いて、下記の方法により製造した。

[0337] [化 46]



[0338] ニ口フラスコに一般式 (16-40) で表されるホウ素含有化合物 (1.0 g, 2.11 mmol) を入れ、反応容器内を窒素雰囲気にした後、一般

式(34)で表される9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジボロン酸ビス(1,3-プロパンジオール)エステル(0.5Mトルエン溶液(4.3mL, 2.15mmol))とTHF(12mL)、35wt%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(3.5mL)、水(4.6mL)、aliquat(登録商標)(85mg)のトルエン溶液(12mL)を加えた。これにPd(PPh₃)₄(73mg, 0.063mmol)を加えて115℃で24時間加熱攪拌し、ブロモベンゼン(430mg, 2.74mmol)を加えて115℃で10時間攪拌した後、さらにフェニルボロン酸(1.21g, 9.9mmol)を加えて115℃で終夜攪拌して反応させた。その後、室温まで放冷した反応溶液をトルエンで希釈して分液ロートに移し、水で洗浄した。そして、有機層を濃縮し、得られた残渣をトルエンに溶解させ、シリカゲルショートカラムに通した。この溶液を濃縮し、クロロホルムに溶解させた後、メタノールに投入し、得られた黄色沈殿物をろ取した。この黄色沈殿物をソックスレー抽出(メタノール、ヘキサン)することにより、一般式(21-2)で示されるホウ素含有化合物を10.5mg得た。

[0339] 得られたホウ素含有化合物の同定は¹H-NMRを用いて行った。¹H-NMR測定の結果を図12に示す。

得られたホウ素含有化合物は、数平均分子量(M_n)=11,607、重量平均分子量(M_w)=29,887、PDI(M_w/M_n)=2.58であった。

[0340] 次に、以下に示す方法により、表3に示す割合で第1材料と第2材料とを含む有機薄膜を、酸化物層4上に電子注入層5として形成した。

まず、表3に示す割合で第1材料と第2材料とをシクロペンタノンに溶解し、塗料組成物を得た。次に、[工程2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピンコーターに設置した。そして、塗料組成物を酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分2000回転で90秒間回転させて塗膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて窒素雰囲気下で

120℃、1時間のアニール処理を施し、電子注入層5を形成した。得られた電子注入層5の平均厚さは15nmであった。

[0341] 次に、実施例2と同様にして〔工程4〕〔工程5〕を行うことにより、表3に示す素子番号23および素子番号24の有機EL素子を得た。

得られた素子番号23および素子番号24の有機EL素子について、実施例1と同様にして印加電圧と、輝度および電流密度との関係を調べた。その結果を、図13に示す。

[0342] 図13は、素子番号23および素子番号24の印加電圧と、輝度および電流密度との関係を示したグラフである。図13に示すように、第1材料と第2材料とを含む電子注入層を有する素子番号24は、第2材料のみからなる電子注入層を有する素子番号23と比較して、印加電圧が同じである場合、電流密度が同等で高い輝度が得られており、駆動電圧が低かった。これは、 pK_a が1以上の有機材料である2-DMAPと、一般式(21-2)で示されるホウ素含有化合物と含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。

[0343] 「実施例4」

(有機EL素子の作製)

以下に示す方法により、図1に示す有機EL素子1を製造し、評価した。

上述した実施例1と同様にして〔工程1〕を行った後、以下のようにして〔工程2-2〕を行った。

〔工程2-2〕

〔工程1〕において洗浄した陰極3の形成されている基板2を、亜鉛金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。スパッタ装置のチャンバー内を、約 1×10^{-4} Paの圧力となるまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、基板2の陰極3上に膜厚約7nmの酸化亜鉛層を作製した。なお、酸化亜鉛層を作製する際には、電極取り出しのために、ITO電極(陰極3)上の一部に酸化亜鉛が成膜されないようにした。酢酸マグネシウムの1%水-エタノール(体積比で1:3(原

子数比)) 混合溶液を作成し、酸化亜鉛層を作製した基板 2 をスピンコーターにセットした。この基板上に酢酸マグネシウム溶液を滴下し、毎分 1 3 0 0 回転で 6 0 秒間回転させた。その後、この基板 2 に、大気下で 4 0 0 °C、1 時間のアニールを行って、酸化物層 4 を積層した基板とした。

[0344] 次に、下記 [工程 3 - 2] のようにして、表 4 に示す割合で第 1 材料と第 2 材料とを含む有機薄膜を、酸化物層 4 上に電子注入層 5 として形成した。なお、素子番号 2 6 の素子の場合は、D B N の塗膜を形成する操作は行わなかった。

[工程 3 - 2]

[工程 2 - 2] で作製した陰極 3 および酸化物層 4 の形成されている基板 2 をスピンコーターに設置した。そして、第 1 材料を酸化物層 4 上に滴下しながら、基板 2 を毎分 2 0 0 0 回転で 9 0 秒間回転させて第 1 材料の塗膜を形成した。次に、第 2 材料をシクロペンタノンに溶解したものを第 1 材料の塗膜を形成した基板 2 上に滴下しながら、基板 2 を毎分 2 0 0 0 回転で 9 0 秒間回転させて第 2 材料の塗膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて 1 2 0 °C、1 時間のアニール処理を施し、電子注入層 5 を形成した。得られた電子注入層 5 の平均厚さは 1 5 n m であった。

[0345] [表 4]

素子番号	第1材料	第2材料
25	DBN	ホウ素化合物A
26	-	ホウ素化合物A

[0346] 次に、実施例 2 と同様の [工程 4 - 2] 、及び、実施例 1 と同様の [工程 5] を行った。これにより、表 4 に示す素子番号 2 5 および素子番号 2 6 の有機 E L 素子を得た。

得られた素子番号 2 5 および素子番号 2 6 の有機 E L 素子について、実施例 1 と同様にして印加電圧と、輝度との関係を調べた。更に、時間と相対輝度との関係も調べた。その結果を、図 1 4 、 1 5 に示す。

[0347] 図 1 4 は、素子番号 2 5 および素子番号 2 6 の印加電圧と、輝度との関係を

示したグラフである。図 1 4 に示すように、第 1 材料と第 2 材料とを含む電子注入層を有する素子番号 2 5 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 2 6 と比較して、印加電圧が同じである場合、高い輝度が得られており、駆動電圧が低かった。また、図 1 5 に示すように、素子番号 2 5 は、素子番号 2 6 と比較して、輝度の低下が遅く、より長時間輝度を維持することができる結果となった。これは、 pK_a が 1 以上の有機材料である DBN と、上記ホウ素化合物 A と含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。またこの結果から、第 1 材料と第 2 材料とを予め混合した組成物を塗布して電子注入層を形成した場合だけでなく、第 1 材料の層と第 2 材料の層を形成した場合にも、低い駆動電圧で高い輝度が得られることが確認された。

[0348] 「実施例 5」

(有機 EL 素子の作製)

以下に示す方法により、図 1 に示す有機 EL 素子 1 を製造し、評価した。

上述した実施例 1 と同様にして [工程 1] を行った後、実施例 4 と同様にして [工程 2-2] を行った。

次に、[工程 3] として、以下に示す方法により合成したホウ素化合物 D を用いて、表 5 に示す割合で第 1 材料と第 2 材料とを含む有機薄膜を形成した。

[0349] 「ホウ素化合物 D の合成」

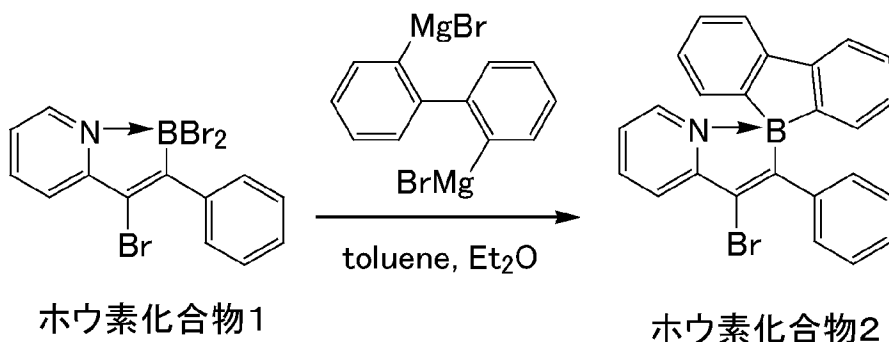
ホウ素化合物 D は、下記式 (4 2) で示されるホウ素含有化合物であり、下記の合成例 4 ~ 7 により製造した。

(合成例 4)

下記ホウ素化合物 2 を、以下の方法により合成した。

[0350]

[化47]



[0351] 3つ口フラスコにマグネシウム（1.23 g, 50.5 mmol）を入れ反応容器内を窒素雰囲気下にした後、ジエチルエーテル（50 mL）を入れ、ヨウ素を一かけら投入し、着色がなくなるまで撹拌した。これに2, 2'-ジブロモビフェニル（7.5 g, 24 mmol）を加え、室温で10時間、50℃で1時間撹拌しグリニャール（Grignard）試薬を調整した。この反応溶液にトルエン（204 mL）を入れ、-78℃に冷却後、ホウ素含有化合物1（8.8 g, 20.4 mmol）を加えた。室温まで昇温し、終夜撹拌した。水で反応を停止させ、2 N塩酸を加えた後、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ濾過した。濾液を濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、粗生成物を得た。この粗生成物をトルエンから再結晶することにより、ホウ素化合物2を2.72 g（6.4 mmol, 収率32%）得た。この反応は、上記式のように表される。

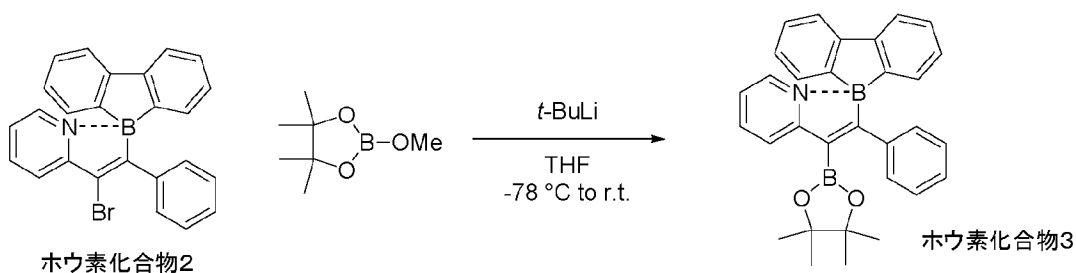
ホウ素化合物2の¹H-NMR測定結果は以下のとおりである。

¹H-NMR（600 MHz, CDCl₃）：δ = 8.02（t, J = 7.9 Hz, 1H）, 7.95（td, J = 1.0, 8.2 Hz, 1H）, 7.73–7.69（m, 3H）, 7.44–7.34（m, 2H）, 7.31–7.23（m, 2H）, 7.15–7.11（m, 3H）, 7.08（dd, J = 1.3, 5.8, 7.3 Hz, 1H）, 7.06–7.02（m, 4H）。

[0352]（合成例5）

合成例 4 で合成したホウ素化合物 2 から、以下の方法によりホウ素化合物 3 を合成した。

[0353] [化48]



[0354] 100 mL ニ口ナスフラスコに、ホウ素化合物 1 (3.1 g, 7.2 mmol) を入れ、反応容器内を窒素雰囲気下にした後、THF (36 mL) を加え、 -78°C に冷却した。

この溶液に *tert*-ブチルリチウム（1.61 M ペンタン溶液，9.0 mL，14.5 mmol）をゆっくり加え、1 時間攪拌した。2-メトキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン（3.5 mL，21.7 mmol）を加え、 -78°C で 1 時間攪拌後、室温まで昇温し終夜攪拌した。この反応溶液に水を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。

ろ液を濃縮し得られた残差をクロロホルムに溶解させ、シリカゲルショートカラムに通した後、溶液を濃縮した。残渣にヘキサンを加え、析出する固体をろ取し、ホウ素化合物3を1.6 g 得た (3.1 mmol, 47%)。

ホウ素化合物3の¹H-NMR測定結果は以下のとおりである。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 8.01 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.83 (dt, J = (8.2, 7.4, 1.6, 1.2 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.19–7.23 (m, 2H), 6.97–7.09 (m, 9H), 6.92 (t, J = 6.6 Hz, 1H).

[0355] (合成例 6)

6-(4-ブロモフェニル)-2, 2'-ビピリジンを以下のようにして合

[0360] 100 mL ニ口ナスフラスコにホウ素化合物 3 (2.0 g, 4.2 mmol)、6-(4-ブロモフェニル)-2,2'-ビピリジン (0.93 g, 3.0 mmol)、Pd(P^tBu₃)₂ (77 mg, 0.15 mmol) を入れ、反応容器内を窒素雰囲気下にした後、THF (30 mL) を入れ、溶解させた。これに K₃PO₄ 水溶液 (1.78 g, 8.4 mmol, 4.2 mL) を加え、還流させながら終夜加熱攪拌した。室温まで放冷後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。

ろ液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しホウ素化合物 D を 460 mg 得た (0.80 mmol, 27%)。

得られたホウ素化合物 D の ¹H-NMR 測定結果は以下のとおりである。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 7.72 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 8.68 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.28 (d, J = 7.6 Hz), 7.73–7.95 (m, 7H), 7.57 (dd, J = 6.8, 2.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 6.4, 6.0 Hz, 1H), 7.26–7.30 (m, 2H), 7.15 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.08 (t, J = 7.2, 6.8 Hz, 2H), 6.86–6.99 (m, 6H) .

[0361] 次に、以下に示す方法により、表 5 に示す割合で第 1 材料と第 2 材料とを含む有機薄膜を、酸化物層 4 上に電子注入層 5 として形成した。

まず、表 5 に示す割合で第 1 材料と第 2 材料とをシクロペンタノンに溶解し、塗料組成物を得た。次に、[工程 2] で作製した陰極 3 および酸化物層 4 の形成されている基板 2 をスピンコーターに設置した。そして、塗料組成物を酸化物層 4 上に滴下しながら、基板 2 を毎分 2000 回転で 90 秒間回転させて塗膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて窒素雰囲気下で 120℃、1 時間のアニール処理を施し、電子注入層 5 を形成した。得られた電子注入層 5 の平均厚さは 15 nm であった。

[0362] [表5]

素子番号	第1材料	第2材料
27	DBN(2質量%)	ホウ素化合物D(1質量%)
28	—	ホウ素化合物D(1質量%)

[0363] 次に、実施例2と同様の〔工程4－2〕、及び、実施例1と同様の〔工程5〕を行った。これにより、表5に示す素子番号27および素子番号28の有機EL素子を得た。

得られた素子番号27および素子番号28の有機EL素子について、実施例1と同様にして印加電圧と、輝度との関係を調べた。その結果を、図16に示す。

[0364] 図16は、素子番号27および素子番号28の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。図16に示すように、第1材料と第2材料とを含む電子注入層を有する素子番号27は、第2材料のみからなる電子注入層を有する素子番号28と比較して、印加電圧が同じである場合、高い輝度が得られており、同輝度の場合、駆動電圧が低かった。これは、 pK_a が1以上の有機材料であるDBNと、上記ホウ素化合物Dと含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。

[0365] 「実施例6」

(有機EL素子の作製)

以下に示す方法により、以下に示す方法により合成したホウ素化合物Eを用いて、図1に示す有機EL素子1を製造し、評価した。

[0366] 「ホウ素化合物Eの合成」

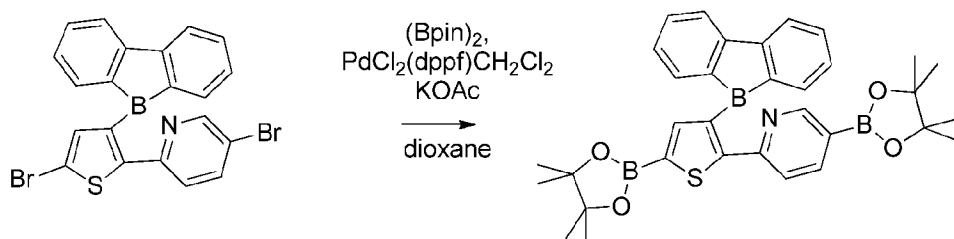
ホウ素化合物Eは、一般式(16－40)で表されるホウ素含有化合物を用いて、下記合成例8、9により製造した。

[0367] (合成例8)

以下のようにして、2－(3－(5H－ジベンゾ[b, d]ボロール－5－イル)－5－(4, 4, 5, 5－テトラメチル－1, 3, 2－ジオキサボロラン－2－イル)チオフェン－2－イル)－5－(4, 4, 5, 5－テトラメ

チル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン)を合成した。

[0368] [化51]



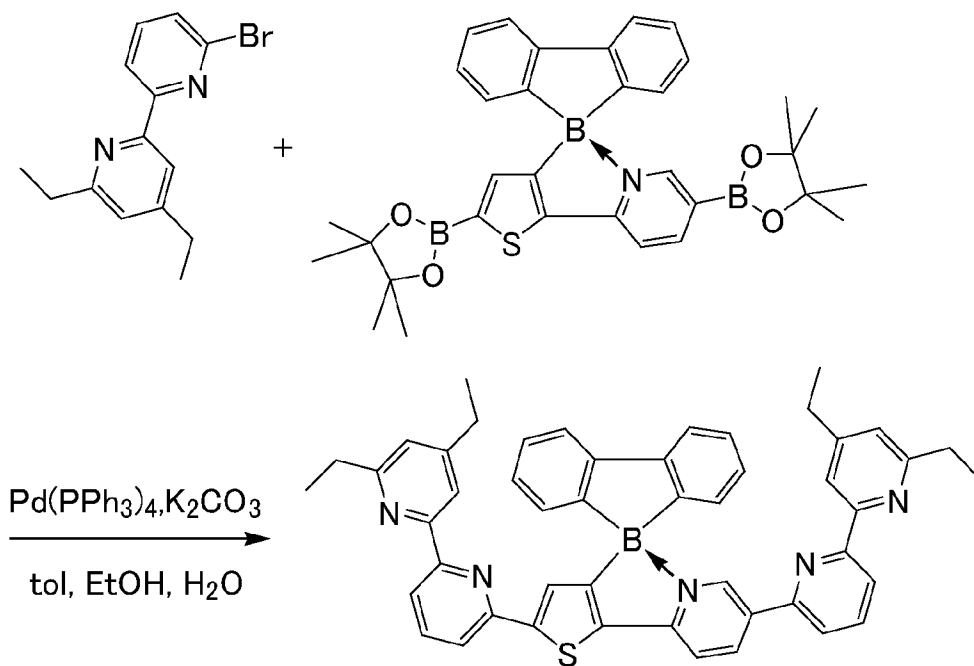
[0369] 5-ブromo-2-(5-ブromo-3-(5H-ジベンゾ[b, d]ボロール-5-イル)チオフェン-2-イル)ピリジン (1.0 g)、ビスピナコラートジボロン ((Bpin)₂、東京化成工業株式会社、2.1 g)、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド ジクロロメタン錯体 (PdCl₂(dppf)CH₂Cl₂、アルドリッチ社、0.04 g)、酢酸カリウム (和光純薬工業株式会社、0.6 g) を脱水ジオキサン (和光純薬工業株式会社、20 ml) に溶解し、80℃で終夜攪拌反応させた。反応後、室温に戻したのち濃縮し、残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、2-(3-(5H-ジベンゾ[b, d]ボロール-5-イル)-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン-2-イル)-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン)を0.4 g得た。合成は¹H-NMR測定により確認した (図17)。

[0370] (合成例9)

以下のようにして、ホウ素化合物Eを合成した。

[0371]

[化52]



ホウ素化合物E

[0372] 2-(3-(5H-ジベンゾ[b, d]ボロール-5-イル)-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン-2-イル)-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン (0.40 g)、6'-ブromo-4, 6-ジエチル-2, 2'-ビピリジン (0.61 g)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (東京化成工業株式会社、0.025 g) を脱水トルエン (和光純薬工業株式会社、14 ml)、脱水エタノールに (和光純薬工業株式会社、5.6 ml) の混合溶媒に溶解し、そこへ炭酸カリウム水溶液 (0.22 g を水 2.8 ml に溶かしたもの) を加え 100℃ で終夜攪拌反応させた。反応後、室温に戻したのち、クロロホルムで抽出し、水洗し有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後ろ過濃縮し、残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、6''-(3-(5H-ジベンゾ[b, d]ボロール-5-(4', 6'-ジエチル-[2, 2'-ビピリジン]-6-イル)チオフェン-2-イル)-4, 6-ジエチル-2, 2': 6', 3''-ターピリジン (C4-S-SPBBPy2: ホウ素化合物E) を 0.2 g 得

た。ホウ素化合物Eの合成は、 ^1H -NMR測定により確認した（図18）。

[0373] （有機EL素子の製造）

〔工程1-6〕市販されている平均厚さ0.7mmのITO付き透明ガラス基板を用意した。

〔工程2-6〕この基板をイソプロパノール、アセトンで洗浄後、UVオゾン洗浄を20分間行った。

〔工程3-6〕このITO電極上に、亜鉛金属をターゲットとし、反応ガスとして酸素をキャリアガスとしてアルゴンを用いたスパッタ法により、平均厚さ10nmの酸化亜鉛（ ZnO ）層（金属酸化物層）を形成した。その後、イソプロパノール、アセトンで洗浄を行った。さらに、本基板を大気下でホットプレートにより400℃1時間アニールを行った。

〔工程4-6〕ホウ素化合物Eの0.5%のシクロペンタノン溶液を作製した。工程〔3-6〕で作製した金属酸化物層上にスピコートによりホウ素化合物Eからなる電子注入層を形成した。電子注入層の平均厚さは10nmであった。

〔工程5-6〕次に、トリス〔1-フェニルイソキノリン-C2, N〕イリジウム（ $\text{Ir}(\text{pic})_3$ ）、ビス〔2-(o-ヒドロキシフェニルベンゾチアゾール) 亜鉛（ $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ ）、N4, N4'-ビス（ジベンゾ〔b, d〕チオフェン-4-イル）-N4, N4'-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジアミン（DBTPB）、N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（ α -NPD）を約 1×10^{-4} Paの真空度下でそれぞれ真空蒸着した。 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 中に6% $\text{Ir}(\text{pic})_3$ 含有するようにして膜厚30nmとなるように共蒸着を行い、発光層を製膜した。次に正孔輸送層として、DBTPBを10nm、 α -NPDを30nm蒸着し、正孔輸送層を製膜した。

〔工程6-6〕続けて、正孔注入性金属酸化物層および陽極の作製を行った。有機化合物層の上に酸化モリブテン（ MoO_3 ）層（正孔注入性金属酸化物

層)を平均厚さ10nmで蒸着し、平均厚さ100nmでアルミニウム(AI)(陽極)を蒸着し、有機EL素子(素子番号29)を作製した。

[0374] (有機EL素子の発光特性測定)

ケースレー社製の「2400型ソースメーター」により、素子への電圧印加と、電流測定を行った。トプコン社製の「BM-7」により、発光輝度を測定した。また、目視により発光面の均一性を確認した。実施例6で製造した素子番号29の有機EL素子に、窒素雰囲気下で0V~12Vまでの直流電圧を印加した時の電圧-電流効率特性を図19に示した。

図19より、素子番号29のデバイスも特性は、低印加電圧から発光を実現できており、特性が良好である事が示された。これは、第1材料であるシクロペンタノンによる第2材料であるホウ素化合物Eへの効果により電子注入性が向上したためと推察される。

[0375] 「実施例7」

(有機EL素子の作製)

以下に示す方法により、図1に示す有機EL素子30、31を製造し、評価した。

上述した実施例1と同様の[工程1]、及び、実施例4と同様の[工程2-2]を行った。次に、実施例1の[工程3]の代わりに、下記[工程3-2]を行った。

[工程3-2]

[工程2-2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピンコーターに設置した。そして、DBNを酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分2000回転で90秒間回転させて塗膜を形成した。

[0376] 次に、以下に示す[工程4-7]、及び、実施例1と同様の[工程5]を行った。これにより、素子番号30の有機EL素子を得た。上記[工程3-2]を行わないこと以外は素子番号30の有機EL素子と同様にし、素子番号31の有機EL素子を得た。

[工程4-7]

次に、電子注入層 5 までの各層が形成された基板 2 を、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また、一般式 (24) ~ (27) で示される $Zn(BTZ)_2$ と、 $Ir(piq)_3$ と、 α -NPD と、DBTPB と、三酸化モリブデン (MoO_3) と、Al とを、それぞれルツボに入れて蒸着源としてセットした。

そして、真空蒸着装置のチャンバー内を 1×10^{-5} Pa の圧力となるまで減圧して、抵抗加熱による真空蒸着法により、発光層 6、正孔輸送層 7、正孔注入層 8、陽極 9 を連続して形成した。

まず、 $Zn(BTZ)_2$ をホスト、 $Ir(piq)_3$ をドーパントとして 20 nm 共蒸着し、発光層 6 を成膜した。この時、ドーパ濃度は、 $Ir(piq)_3$ が発光層 6 全体に対して 6 質量%となるようにした。次に、発光層 6 まで形成した基板 2 上に、DBTPB を 10 nm、 α -NPD を 30 nm 成膜し、正孔輸送層 7 を形成した。さらに、 MoO_3 を 10 nm 成膜し、正孔注入層 8 を形成した。次に、正孔注入層 8 まで形成した基板 2 上に、真空蒸着法によりアルミニウムからなる膜厚 100 nm の陽極 9 を成膜した。

なお、陽極 9 は、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅 3 mm の帯状になるように形成し、作製した有機 EL 素子の発光面積を 9 mm^2 とした。

得られた素子番号 30、31 の有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして印加電圧と、輝度との関係を調べた。その結果を、図 20 に示す。

[0377] 図 20 は、素子番号 30、31 の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。素子番号 30 では、発光層に含まれる $Zn(BTZ)_2$ を第 2 材料とみなすことができる。図 20 に示すように、第 1 材料、第 2 材料の順に積層した素子番号 30 は、第 1 材料を有さない、つまり第 2 材料のみの素子番号 31 と比較して、印加電圧が同じである場合、高い輝度が得られており、同輝度では駆動電圧が低かった。

[0378] 「実施例 8」

(有機 EL 素子の作製)

以下に示す方法により、図 1 に示す有機 E L 素子 1 を製造し、素子番号 3 2、3 3 を評価した。

上述した実施例 4 と同様にして〔工程 1〕〔工程 2－2〕を行った。

〔工程 3－2〕

〔工程 2－2〕で作製した陰極 3 および酸化物層 4 の形成されている基板 2 をスピンコーターに設置した。そして、第 1 材料を酸化物層 4 上に滴下しながら、基板 2 を毎分 2 0 0 0 回転で 9 0 秒間回転させて第 1 材料の塗膜を形成した。次に、第 2 材料としてホウ素化合物 A を真空蒸着により平均膜厚 1 0 n m で製膜した。これにより電子注入層 5 を得た。なお、素子番号 3 3 の素子の場合、D B N の塗膜を形成する操作は行わなかった。

[0379] [表6]

素子番号	第1材料	第2材料
32	DBN	ホウ素化合物A
33	－	ホウ素化合物A

[0380] 次に、実施例 2 と同様の〔工程 4－2〕、及び、実施例 1 と同様の〔工程 5〕を行った。これにより、表 6 に示す素子番号 3 2 および素子番号 3 3 の有機 E L 素子を得た。

得られた素子番号 3 2 および素子番号 3 3 の有機 E L 素子について、実施例 1 と同様にして印加電圧と、輝度との関係を調べた。更に、時間と相対輝度との関係も調べた。その結果を、図 2 1、2 2 に示す。

[0381] 図 2 1 は、素子番号 3 2 および素子番号 3 3 の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。図 2 1 に示すように、第 1 材料と第 2 材料とを含む電子注入層を有する素子番号 3 2 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 3 3 と比較して、印加電圧が同じである場合、高い輝度を得られており、同輝度である場合、駆動電圧が低かった。また、素子番号 3 2 は、素子番号 3 3 と比較して、輝度の低下が遅く、1 0 0 倍もの長時間、輝度を維持することができる結果となった。これは、p K a が 1 以上の有機材料である D B N と、上記ホウ素化合物 A と含むことにより、電子注入性が向上し

たためであると推定される。またこの結果から、第 1 材料と第 2 材料とを予め混合した組成物を塗布して電子注入層を形成した場合だけでなく、第 1 材料の層と第 2 材料の層を形成した場合にも、低い駆動電圧で高い輝度が得られることが確認された。

[0382] 「実施例 9」

(有機 EL 素子の作製)

以下に示す方法により、図 1 に示す有機 EL 素子 1 を製造し、素子番号 34、35 を評価した。

上述した実施例 4 と同様にして [工程 1] [工程 2-2] を行った。

次に、前記 [工程 3-2] を行った。但し、第 1 材料および第 2 材料は以下の表 7 に示すものである。なお、素子番号 35 の素子の場合、上述した式 (54) で表されるインデンの塗膜を形成する操作は行わなかった。

[0383] [表 7]

素子番号	第1材料	第2材料
34	インデン	ホウ素化合物A
35	—	ホウ素化合物A

[0384] 次に、実施例 2 と同様の [工程 4-2]、及び、実施例 1 と同様の [工程 5] を行った。これにより、表 7 に示す素子番号 34 および素子番号 35 の有機 EL 素子を得た。

得られた素子番号 34 および素子番号 35 の有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして印加電圧と、輝度との関係を調べた。更に、時間と相対輝度との関係も調べた。その結果を、図 23、24 に示す。

[0385] 図 23 は、素子番号 34 および素子番号 35 の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。図 23 に示すように、第 1 材料と第 2 材料とを含む電子注入層を有する素子番号 34 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 35 と比較して、印加電圧が同じである場合、高い輝度を得られており、同輝度である場合、駆動電圧が低かった。また、素子番号 34 は、素子番号 35 と比較して、輝度の低下が遅かった。これは、 pK_a が 1 以上

の有機材料であるインデンと、上記ホウ素化合物Aと含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。またこの結果からも、第1材料と第2材料とを予め混合した組成物を塗布して電子注入層を形成した場合だけでなく、第1材料の層と第2材料の層を形成した場合にも、低い駆動電圧で高い輝度を得られることが確認された。

[0386] 「実施例10」

(有機EL素子の作製)

以下に示す方法により、図1に示す有機EL素子1を製造し、素子番号100、101を評価した。

上述した実施例1と同様にして[工程1][工程2]を行った。

次に、スピコートした後のアニール処理を150℃、1時間とした以外は前記[工程3]と同様の工程を行った。但し、第1材料および第2材料は以下の表8に示すものである。なお、素子番号100の素子の場合は、上述した式(43)で表されるAOBを用いなかった。

[0387] [表8]

素子番号	第1材料	第2材料
100	—	ホウ素化合物A(1質量%)
101	AOB(0.03質量%)	ホウ素化合物A(0.97質量%)

[0388] 次に、実施例1と同様の[工程4]を行うが、以下の膜厚に変更して製膜を行った。

これにより、表8に示す素子番号100および素子番号101の有機EL素子を得た。

まず、 $Zn(BTZ)_2$ からなる厚み10nmの電子輸送層10を形成した。続いて、 $Zn(BTZ)_2$ をホスト、 $Ir(piq)_3$ をドーパントとして20nm共蒸着し、発光層6を成膜した。この時、ドーパ濃度は、 $Ir(piq)_3$ が発光層6全体に対して6質量%となるようにした。次に、発光層6まで形成した基板2上に、DBTPBを10nm、 α -NPDを40nm成膜し、正孔輸送層7を形成した。さらに、HAT-CNを10nm成膜し、正

孔注入層 8 を形成した。次に、正孔注入層 8 まで形成した基板 2 上に、真空蒸着法によりアルミニウムからなる膜厚 100 nm の陽極 9 を成膜した。

[0389] 図 25 は、素子番号 100 および素子番号 101 の印加電圧と、輝度との関係を示したグラフである。図 25 に示すように、第 1 材料と第 2 材料とを含む電子注入層を有する素子番号 101 は、第 2 材料のみからなる電子注入層を有する素子番号 100 と比較して、印加電圧が同じである場合、高い輝度を得られており、同輝度である場合、駆動電圧が低かった。これは、 pK_a が 1 以上の有機材料である AOB と、上記ホウ素化合物 A と含むことにより、電子注入性が向上したためであると推定される。

符号の説明

[0390] 1 : 有機 EL 素子、2 : 基板、3 : 陰極、4 : 酸化物層、5 : 電子注入層、6 : 発光層、7 : 正孔輸送層、8 : 正孔注入層、9 : 陽極、10 : 電子輸送層。

請求の範囲

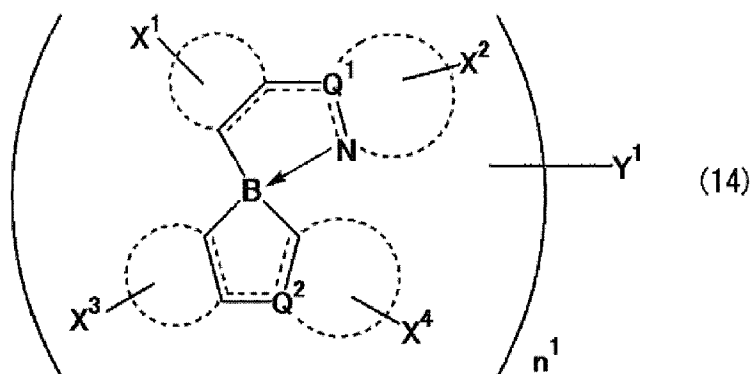
[請求項1] 酸解離定数 pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを

少なくとも含み、

前記第 1 材料が、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、環構造を有する炭化水素化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上であることを特徴とする有機薄膜。

[請求項2] 前記第 2 材料が、下記一般式 (14)、(37)、(39)、(16) 及び (18) で表されるホウ素含有化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜。

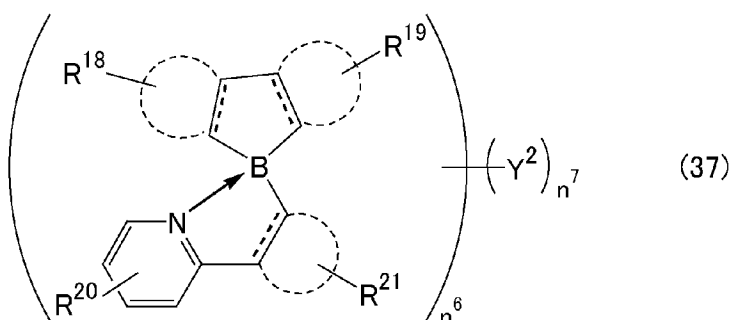
[化1]



(一般式 (14) 中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる 1 対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q¹ 及び Q² は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X¹、X²、X³ 及び X⁴ は、同一又は異なって、水素原

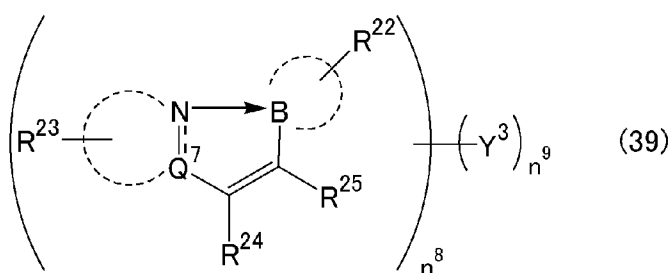
子、又は、環構造の置換基となる 1 価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 n^1 は 2 ～ 10 の整数を表す。 Y^1 は直接結合又は n^1 価の連結基であり、 n^1 個存在する Y^1 以外の構造部分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 におけるいずれか 1 箇所で結合していることを表す。)

[化2]



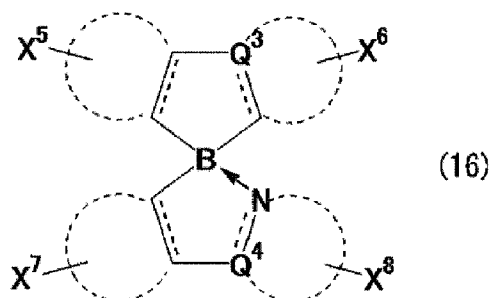
(一般式 (37) 中、点線の円弧は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる 1 対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。 $R^{18} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる 1 価の置換基、2 価の基、又は、直接結合を表す。 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{21} は、それぞれ、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 R^{20} は、ピリジン環構造に複数個結合していてもよい。 R^{21} が結合している環は、芳香族複素環である。 n^6 は、1 ～ 4 の整数である。 n^7 は、0 又は 1 である。 n^7 が 1 の場合、 Y^2 は、 n^6 価の連結基、又は、直接結合を表し、 n^6 個存在する Y^2 以外の構造部分とそれぞれ独立に、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、又は、 R^{21} のいずれか 1 箇所で結合していることを表す。 n^7 が 0 の場合、 n^6 は、1 であり、 $R^{18} \sim R^{21}$ の少なくとも 1 つは、環構造の置換基となる 1 価の置換基を表す。)

[化3]



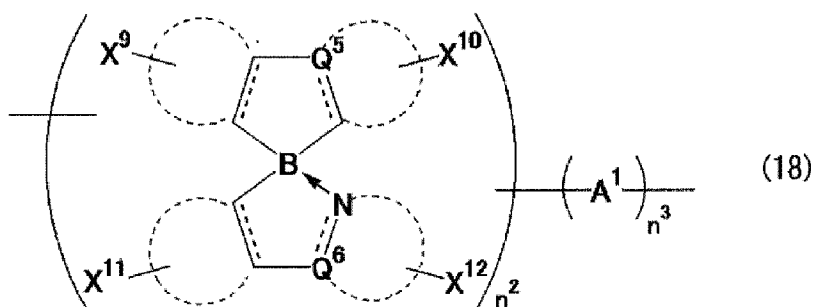
(一般式(39)中、点線の円弧は、ホウ素原子又は実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表し、該環構造は、同一又は異なって、1つの環から構成される単環構造であってもよく、複数の環から構成される縮環構造であってもよい。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q⁷は、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。R²²及びR²³は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。R²⁴及びR²⁵は、同一又は異なって、水素原子、1価の置換基、2価の基、又は、直接結合を表す。R²⁴とR²⁵とは、互いに結合して二重線で表される骨格部分と共に環構造を形成していない。n⁸は、1～4の整数である。n⁹は、0又は1である。n⁹が1の場合、Y³は、n⁸価の連結基、又は、直接結合を表し、n⁸個存在するY³以外の構造部分とそれぞれ独立に、R²²、R²³、R²⁴、又は、R²⁵のいずれか1箇所て結合していることを表す。)

[化4]



(一般式(16)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q³及びQ⁴は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X⁵、X⁶は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる1価の置換基を表す。X⁷、X⁸は、同一又は異なって、環構造の置換基となる電子輸送性の1価の置換基を表す。X⁵、X⁶、X⁷及びX⁸は、それぞれ点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。)

[化5]

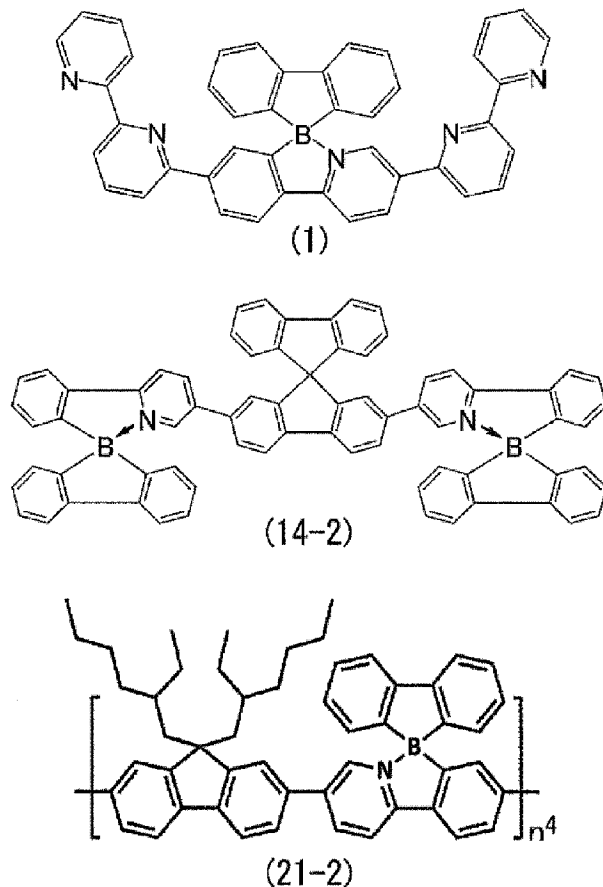


(一般式(18)中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる1対の原子が二重結合で結ばれていて

もよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。 Q^5 及び Q^6 は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} は、同一又は異なって、水素原子、環構造の置換基となる1価の置換基、又は、直接結合を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。 A^1 は、同一又は異なって、2価の基を表す。 n^2 を付した括弧内の構造単位は、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 及び X^{12} のいずれか2つで隣の構造単位と結合している。 n^2 、 n^3 は、それぞれ独立に、同一又は異なって、1以上の数を表す。)

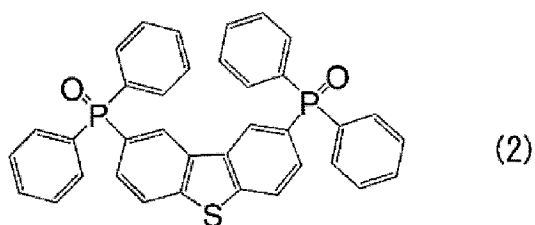
[請求項3] 前記第2材料が、下記一般式(1)(14-2)(21-2)で示されるいずれか一種のホウ素含有化合物または下記一般式(2)で示されるフォスフィンオキサイド誘導体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機薄膜。

[化6]



(一般式 (21-2) 中、 n^4 は、1 以上の数を表す。)

[化7]



[請求項4] 前記第1材料の酸解離定数 pK_a が1以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機薄膜。

[請求項5] 酸化物層と、該酸化物層上に形成された請求項1～4のいずれかに記載の有機薄膜の層とからなる積層膜。

[請求項6] 陰極と陽極との間に発光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、

前記陰極と前記発光層との間に請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の有機薄膜又は請求項 5 に記載の積層膜を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項7] 前記有機薄膜の平均厚さが 5 ～ 100 nm であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8] 前記陰極と前記有機薄膜との間に、無機の酸化物層を有することを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9] 請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする表示装置。

[請求項10] 請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする照明装置。

[請求項11] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の有機薄膜又は請求項 5 に記載の積層膜を含むことを特徴とする有機薄膜太陽電池。

[請求項12] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の有機薄膜又は請求項 5 に記載の積層膜を含むことを特徴とする薄膜トランジスタ。

[請求項13] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の有機薄膜を製造する方法であり、

前記第 1 材料と、前記第 2 材料とを少なくとも含む塗料組成物を、前記有機薄膜の被形成面上に塗布する工程を含むことを特徴とする有機薄膜の製造方法。

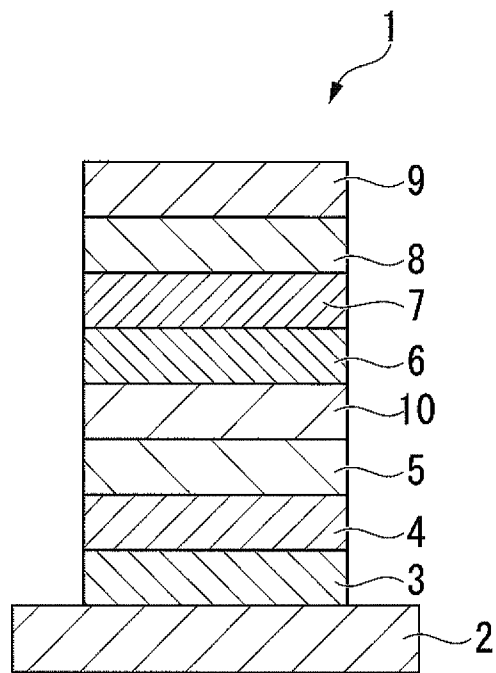
[請求項14] 酸解離定数 pK_a が 1 以上の有機材料である第 1 材料と、電子を輸送する第 2 材料とを少なくとも含み、

前記第 1 材料が、三級アミン、フォスファゼン化合物、グアニジン化合物、アミジン構造を含む複素環式化合物、環構造を有する炭化水素化合物、及び、ケトン化合物から選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上からなることを特徴とする塗料組成物。

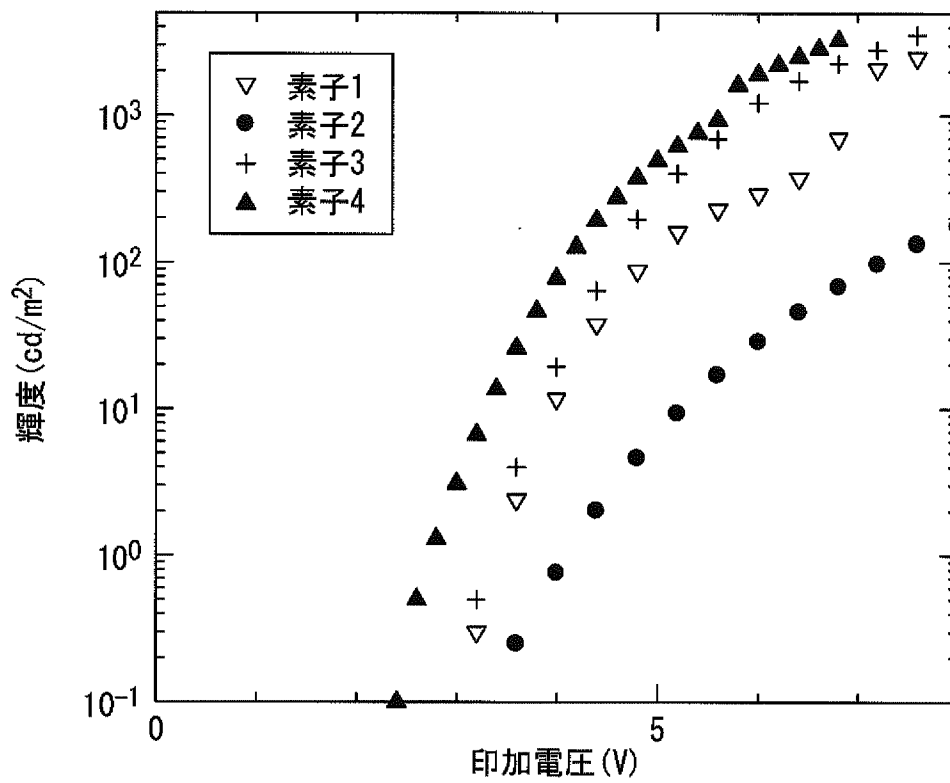
[請求項15] 前記第 1 材料の酸解離定数 pK_a が 11 以上であることを特徴とす

る請求項 1 4 に記載の塗料組成物。

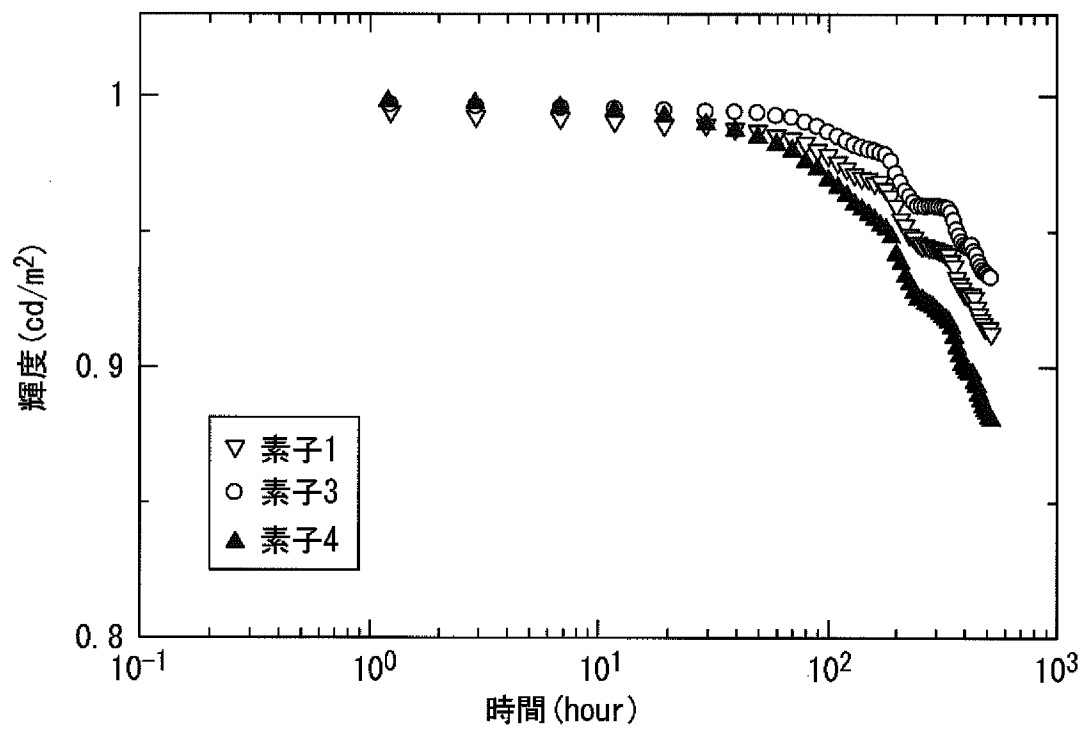
[図1]



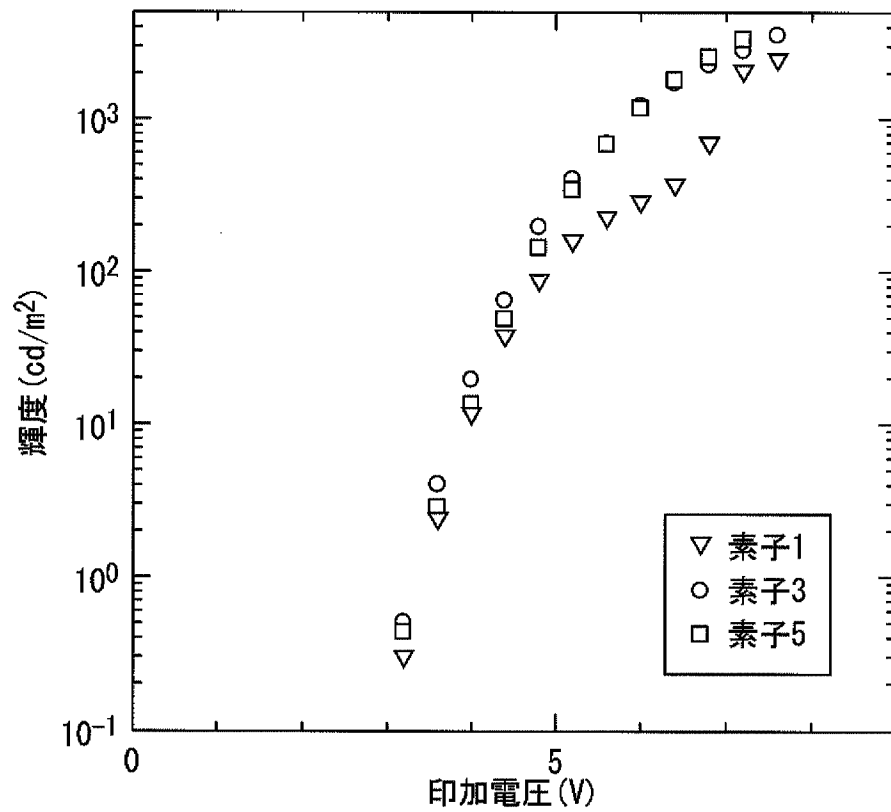
[図2]



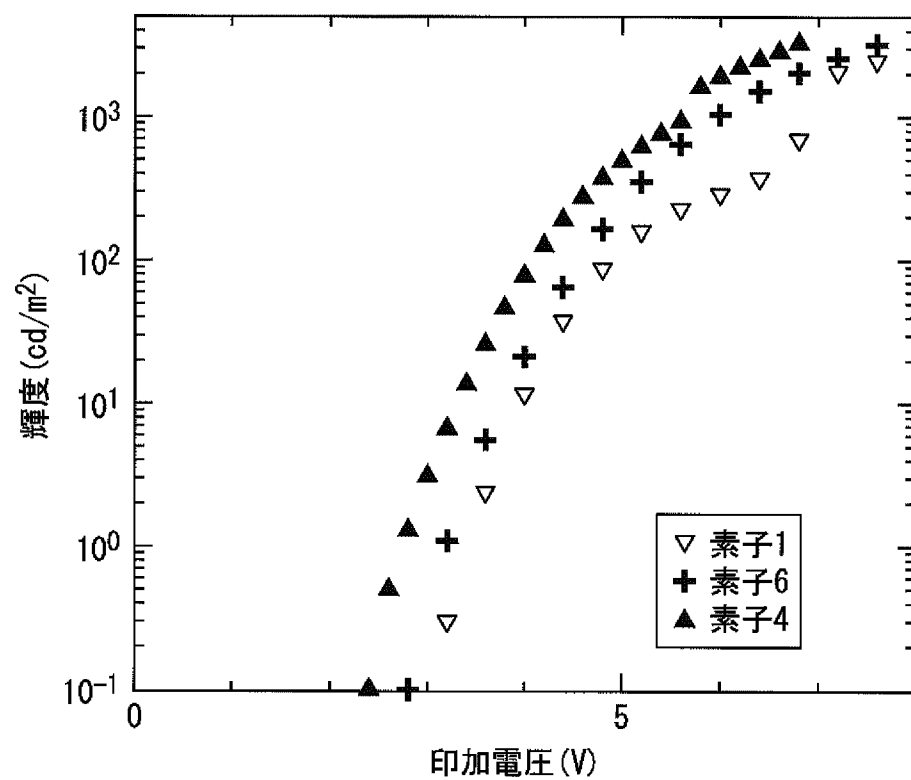
[図3]



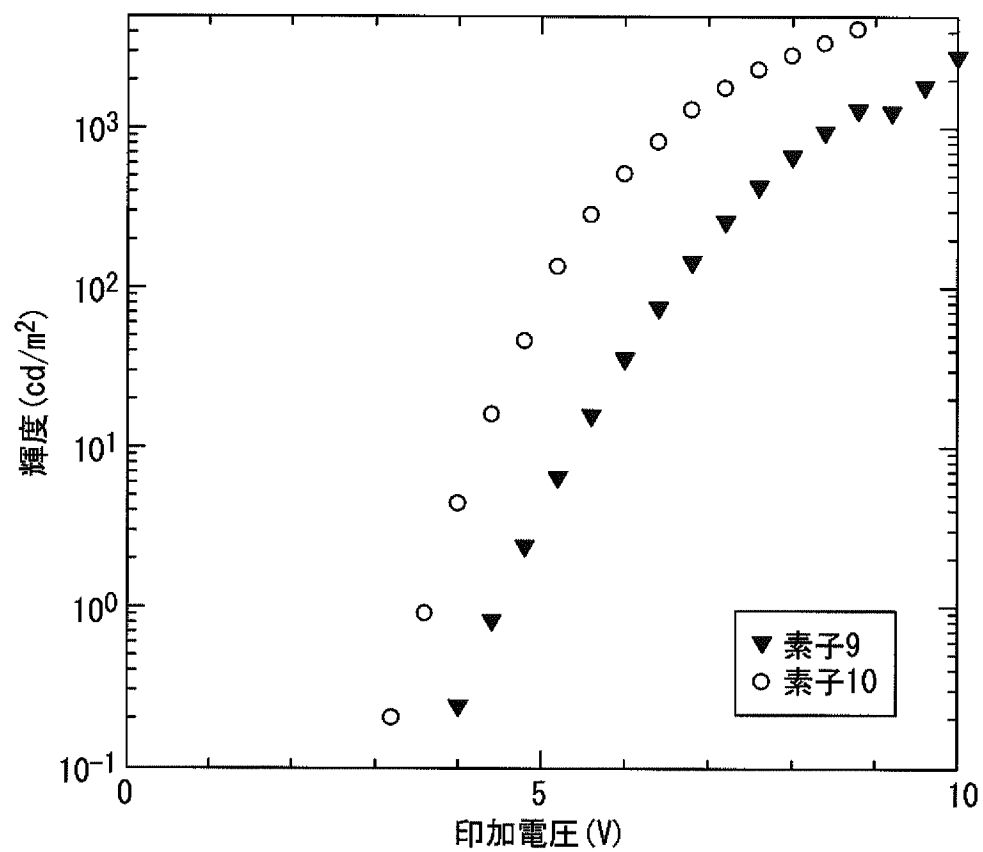
[図4]



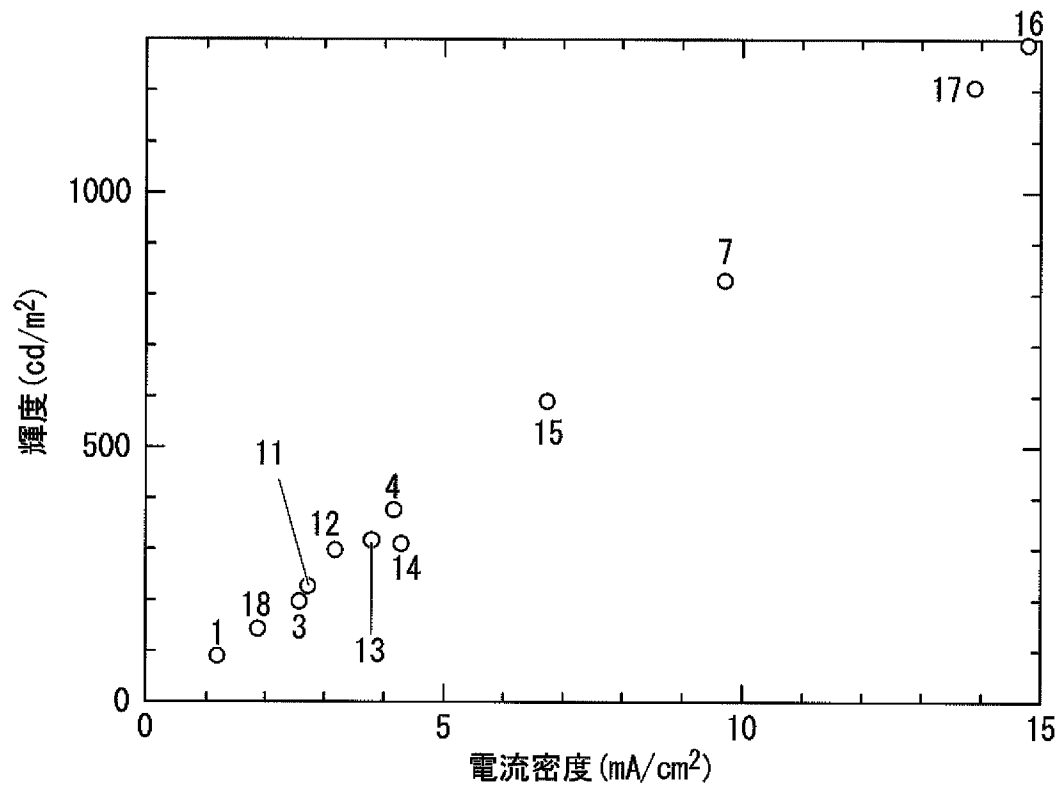
[図5]



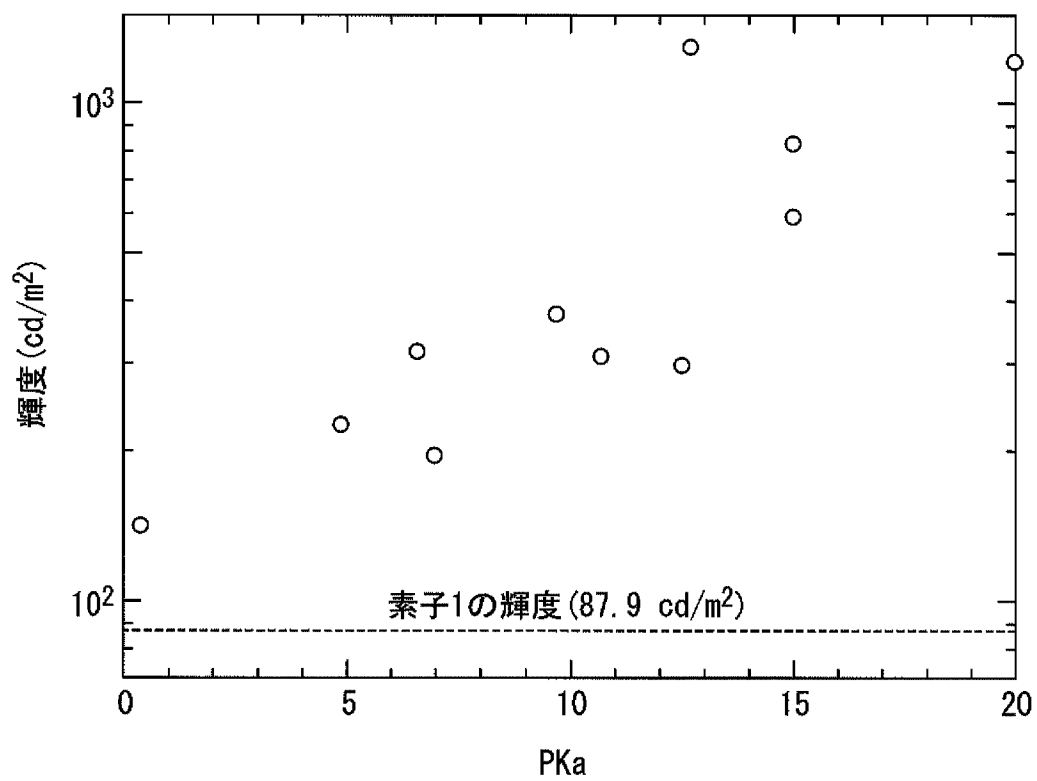
[図6]



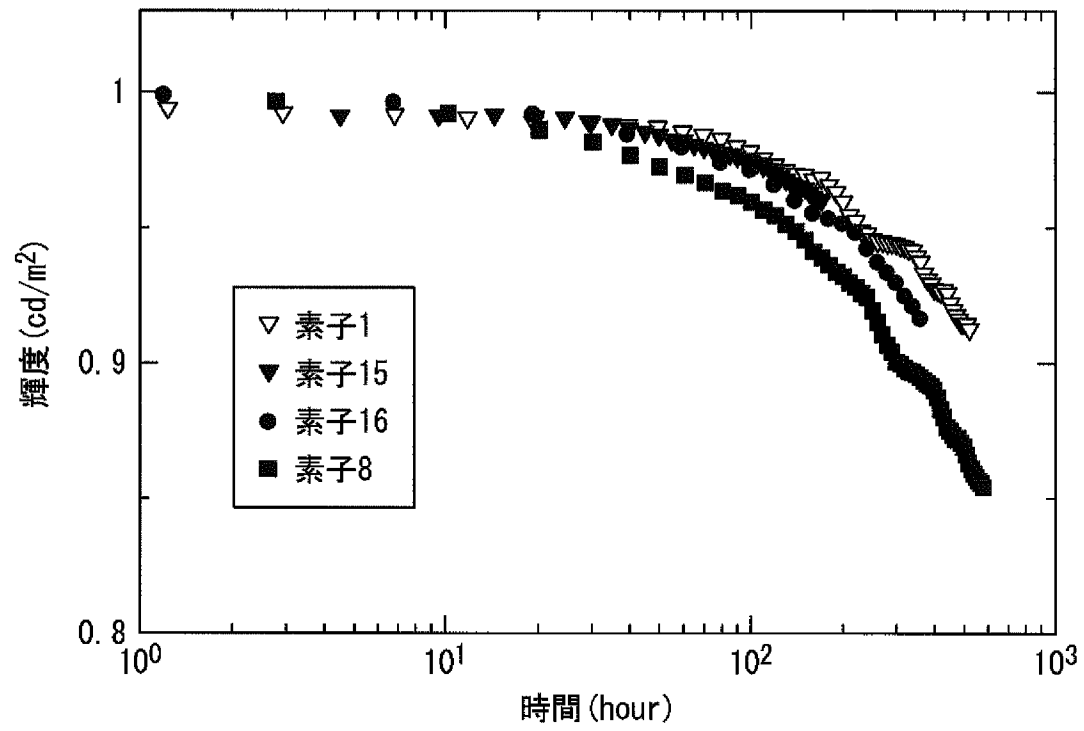
[図7]



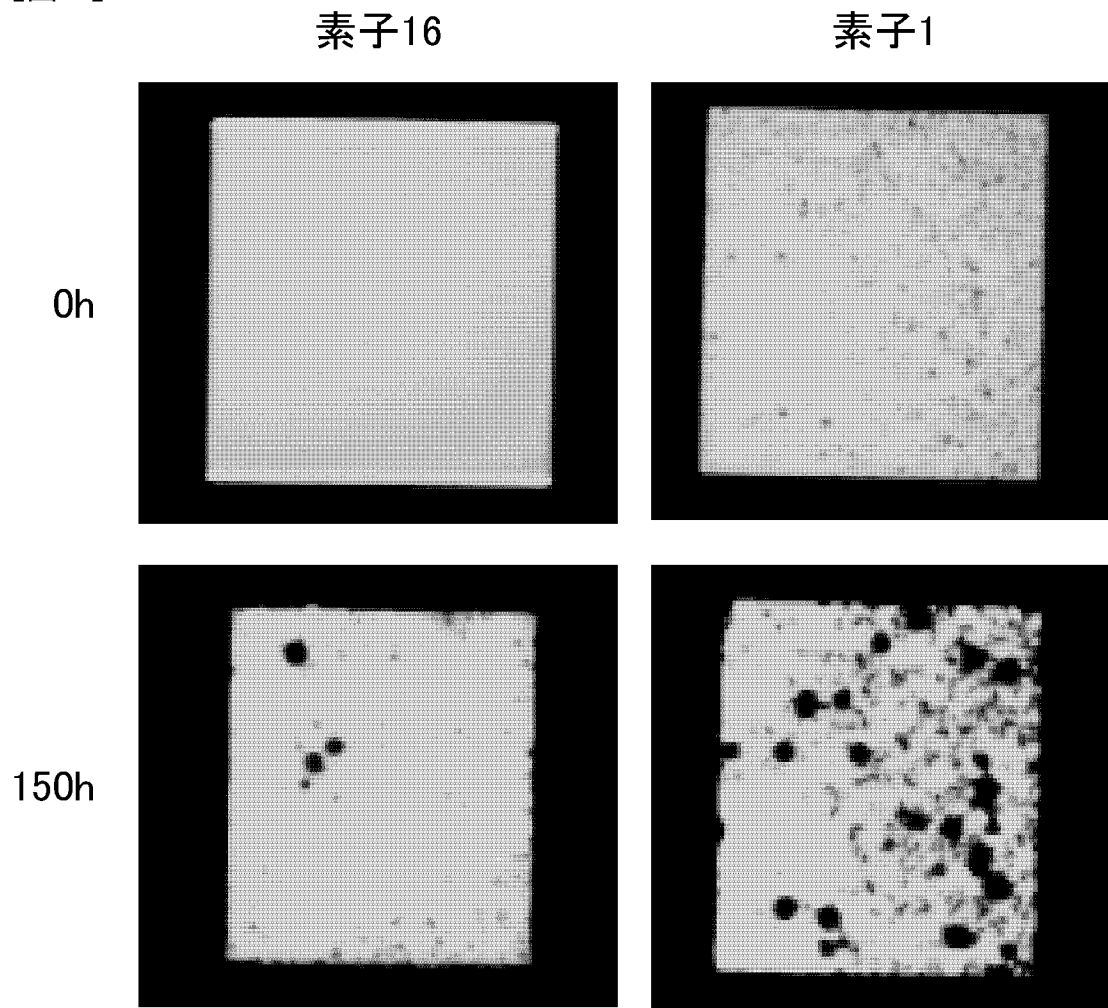
[図8]



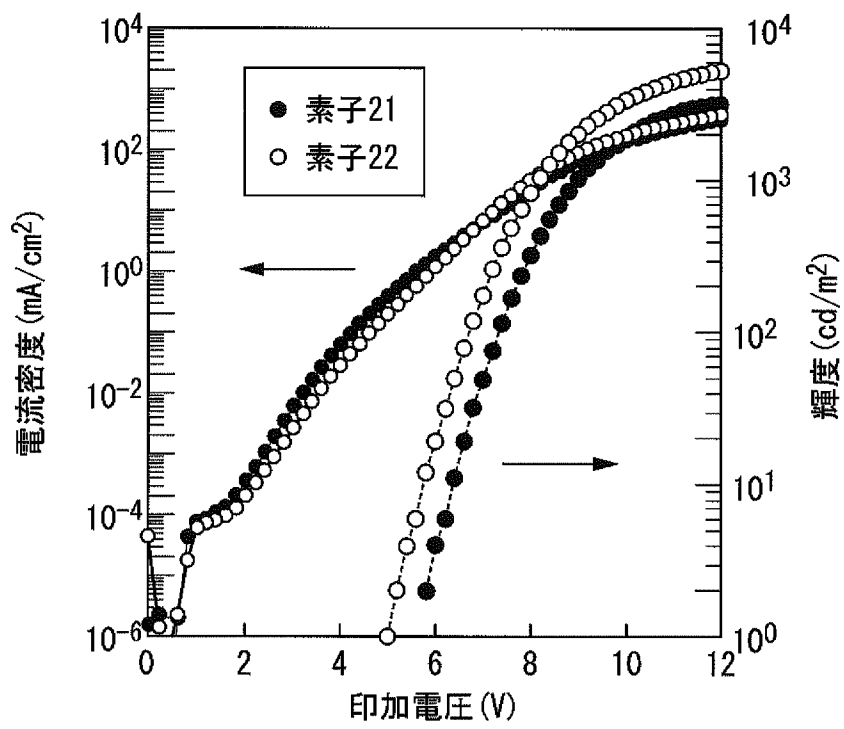
[図9]



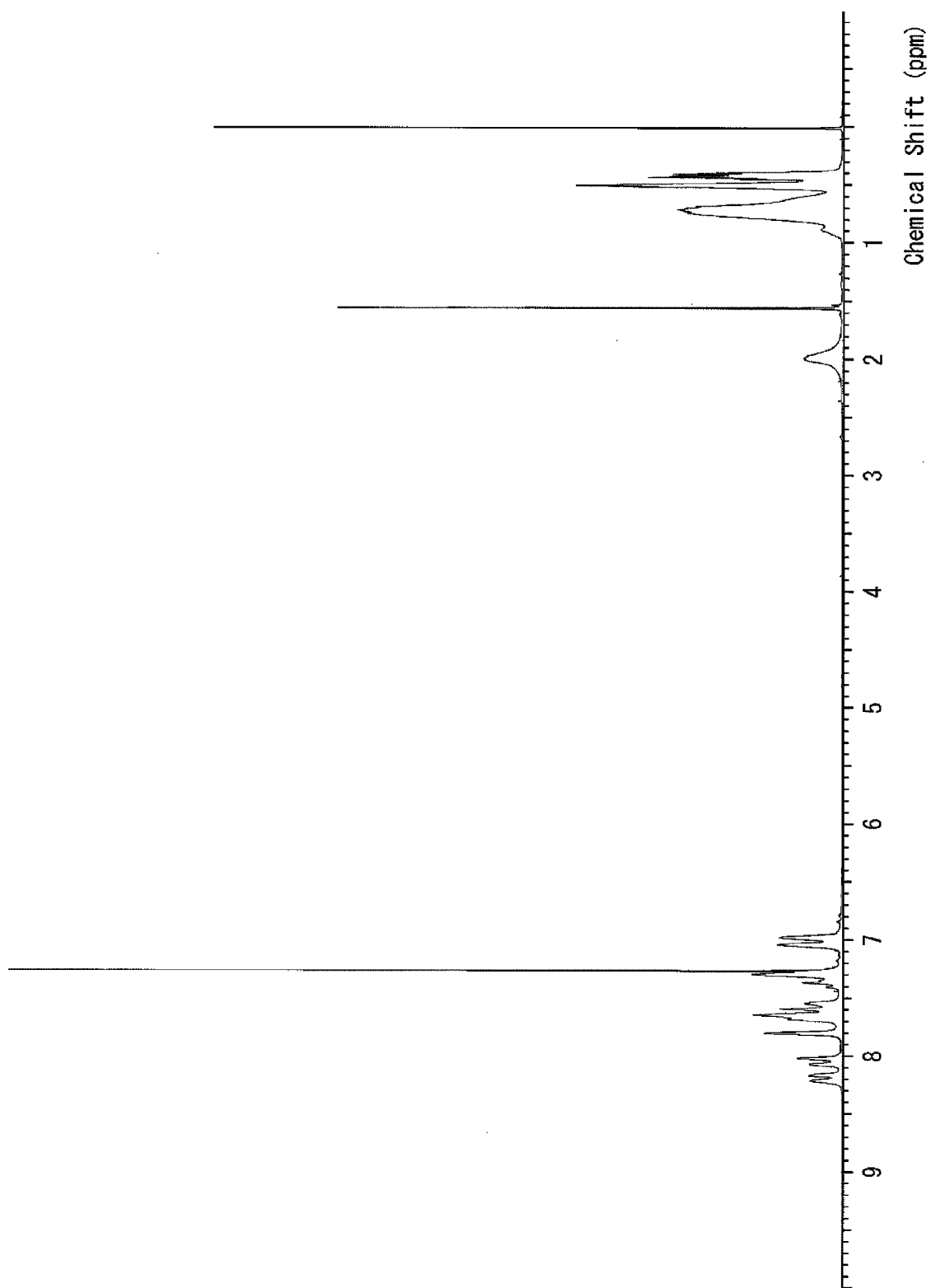
[図10]



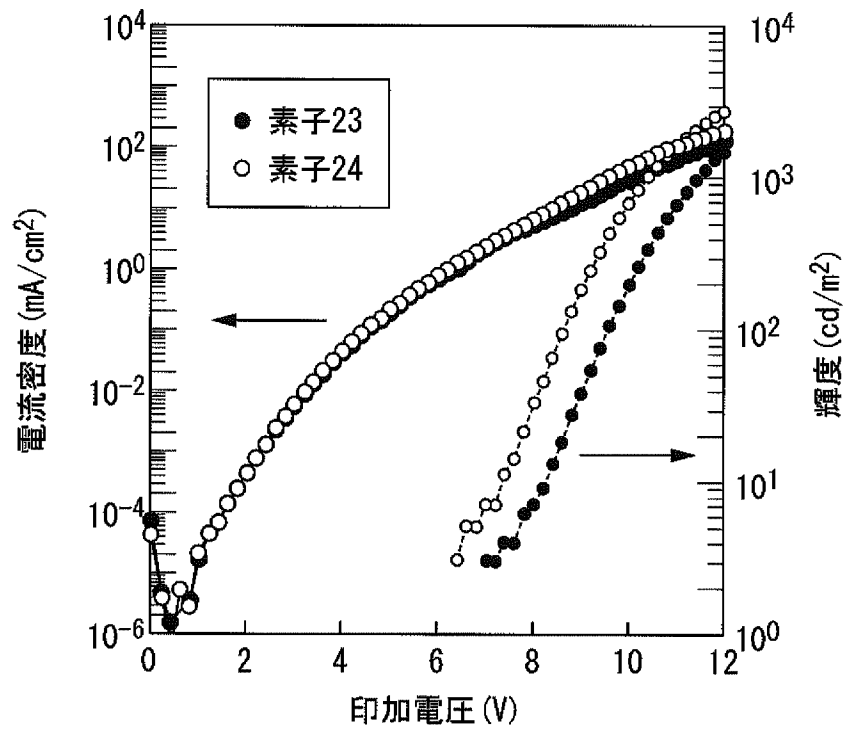
[図11]



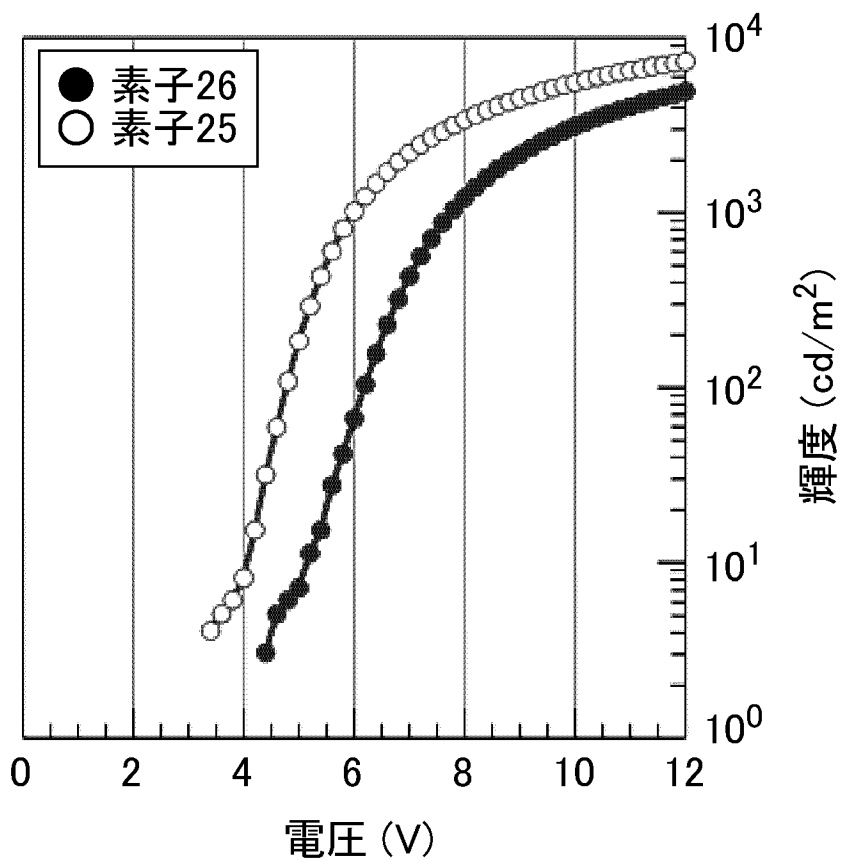
[図12]



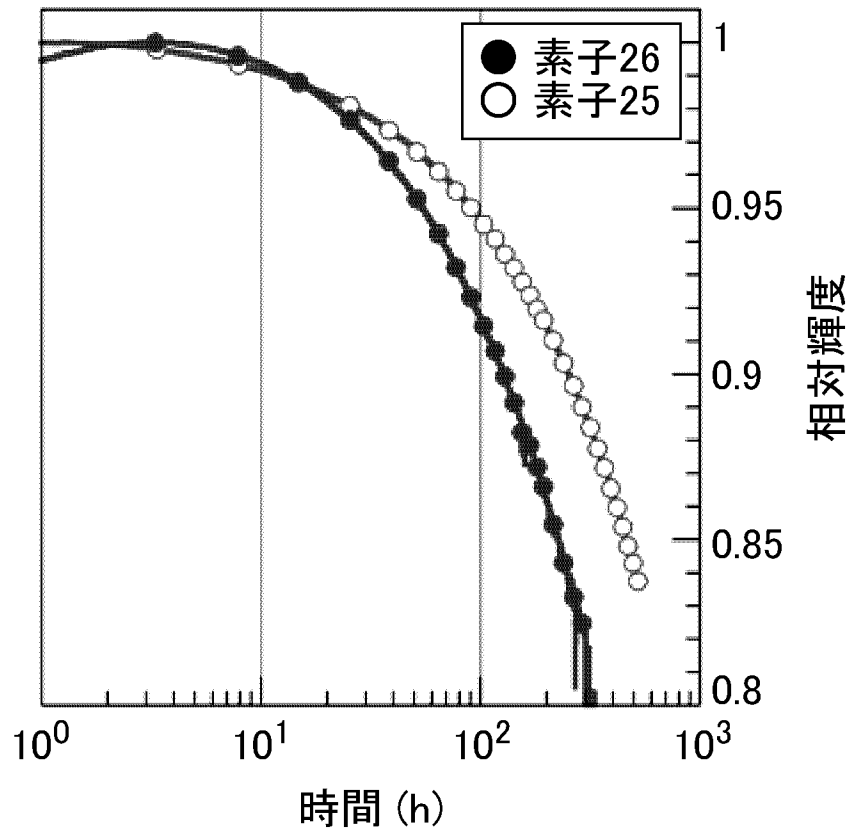
[図13]



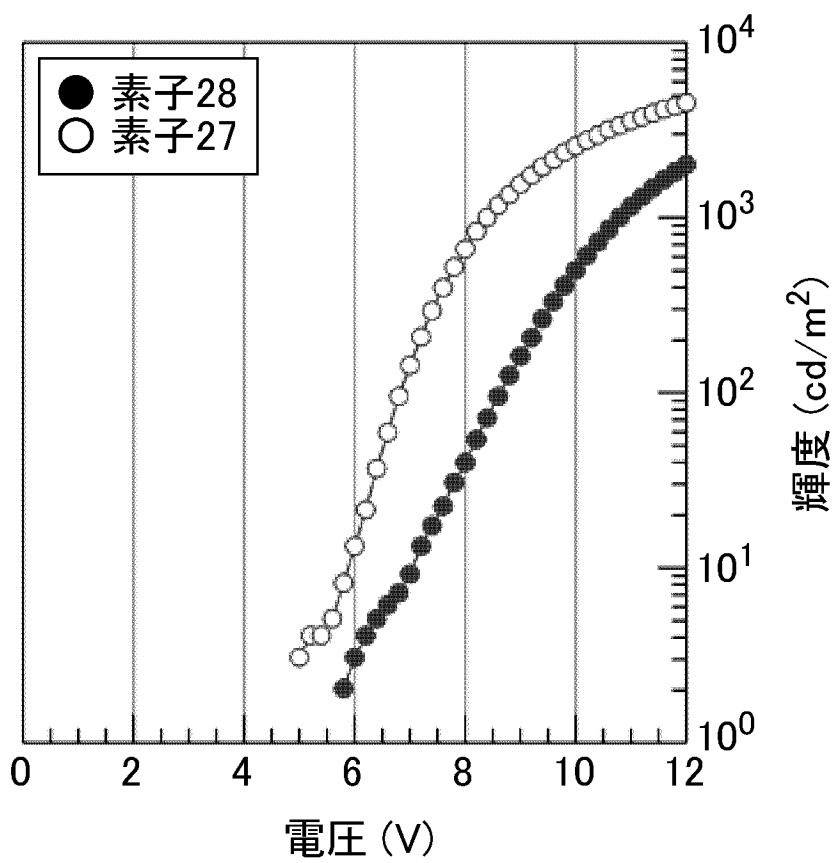
[図14]



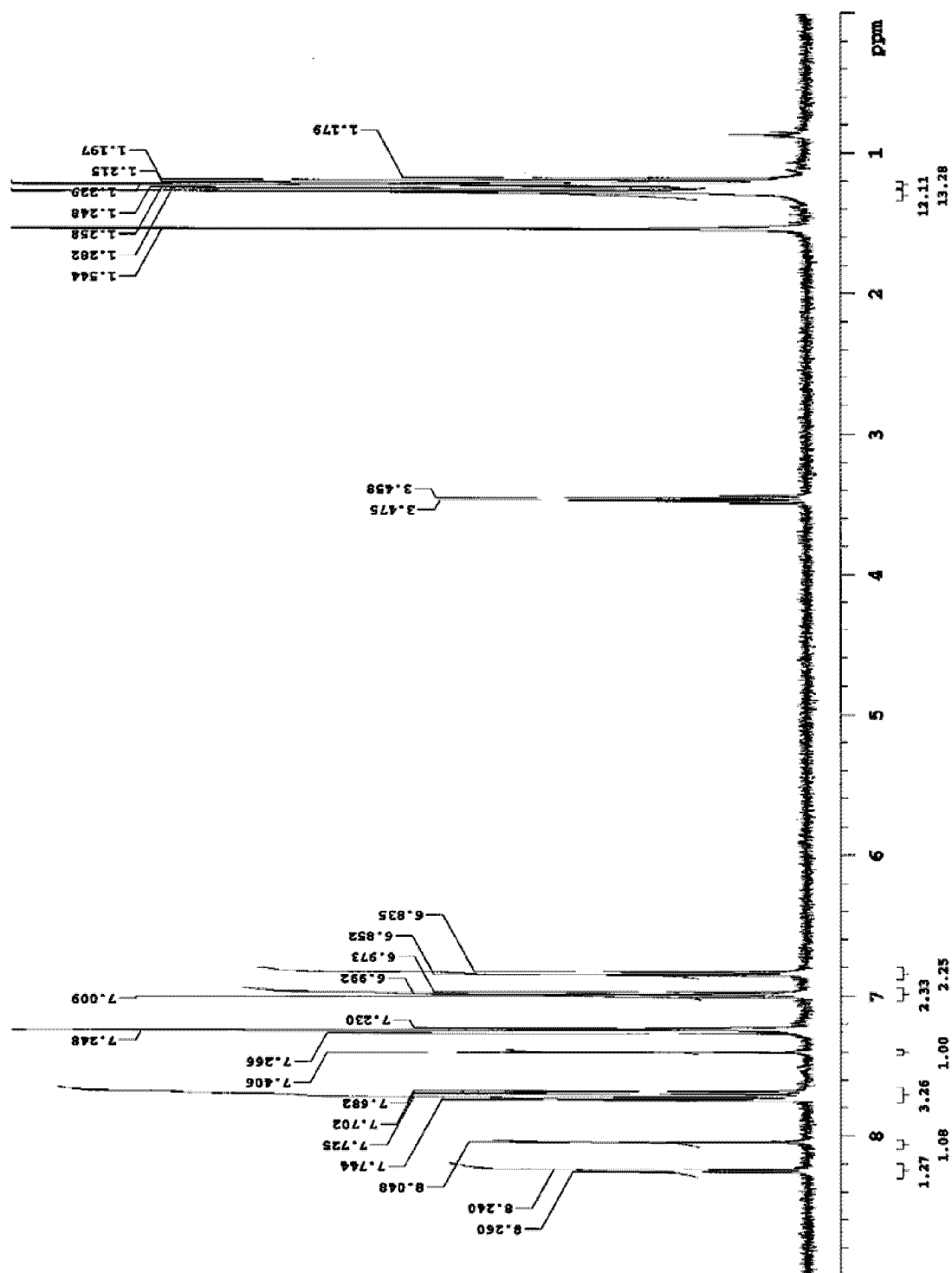
[図15]



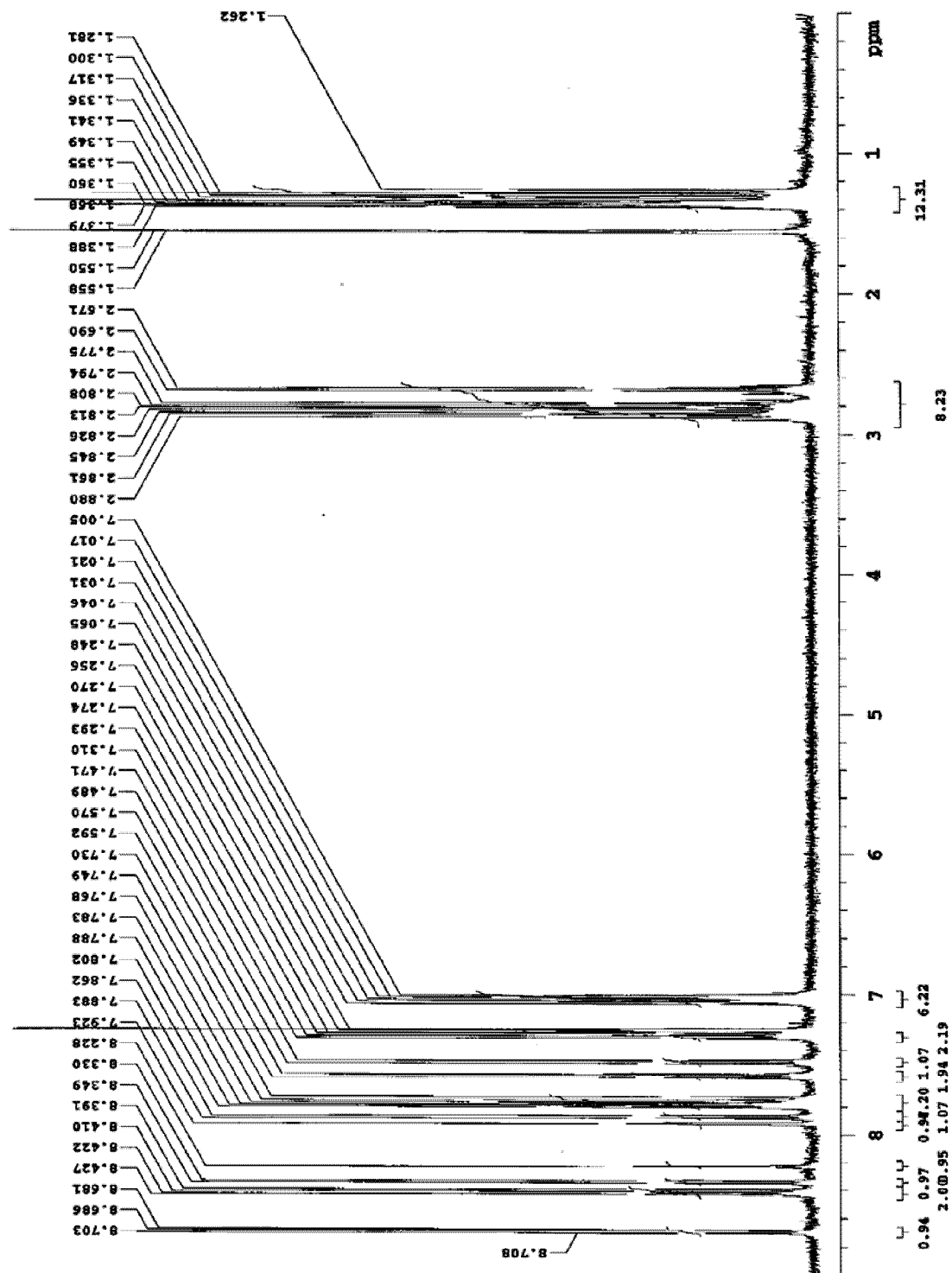
[図16]



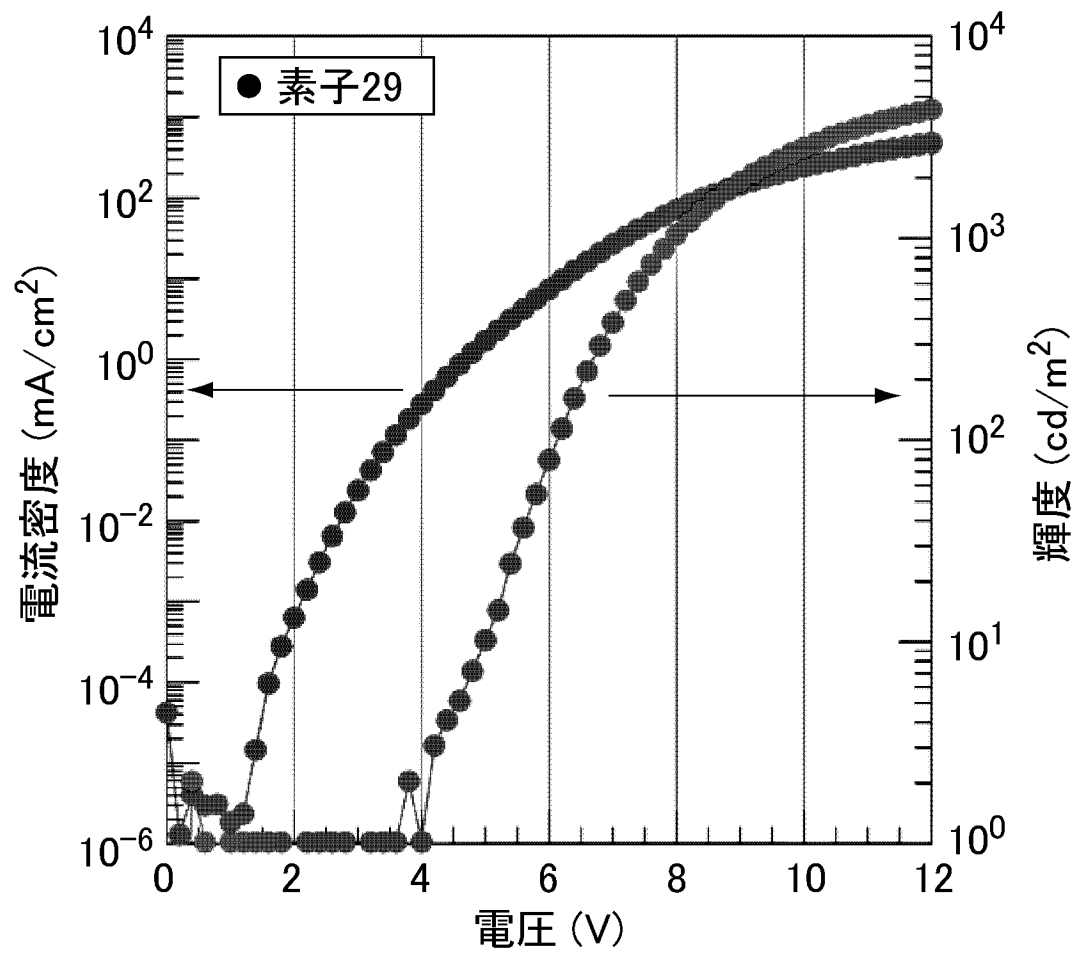
[図17]



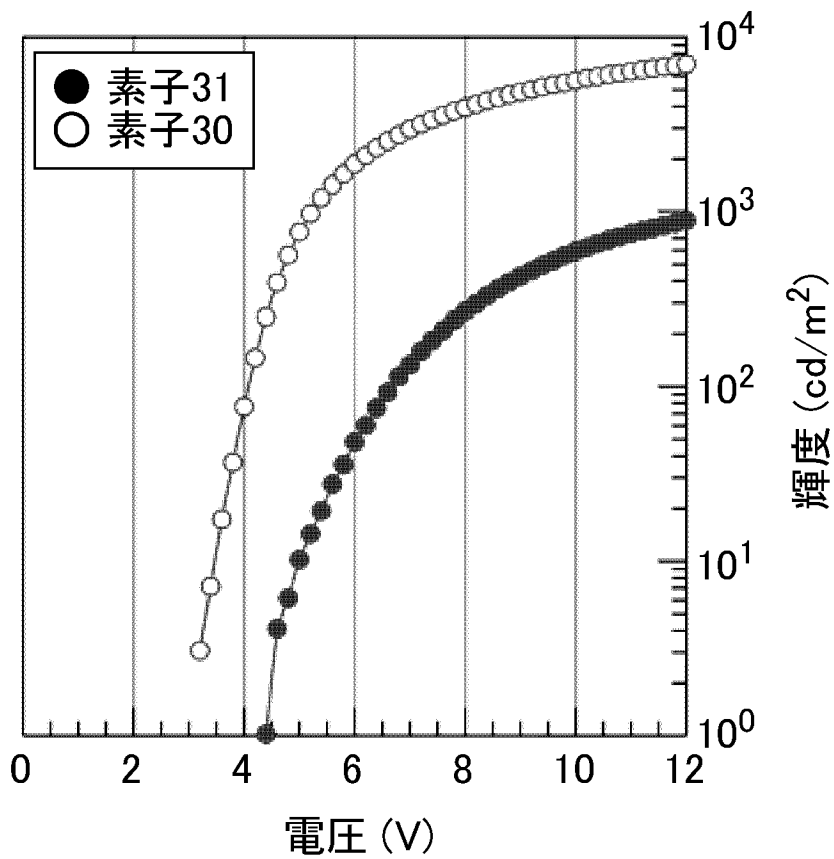
[18]



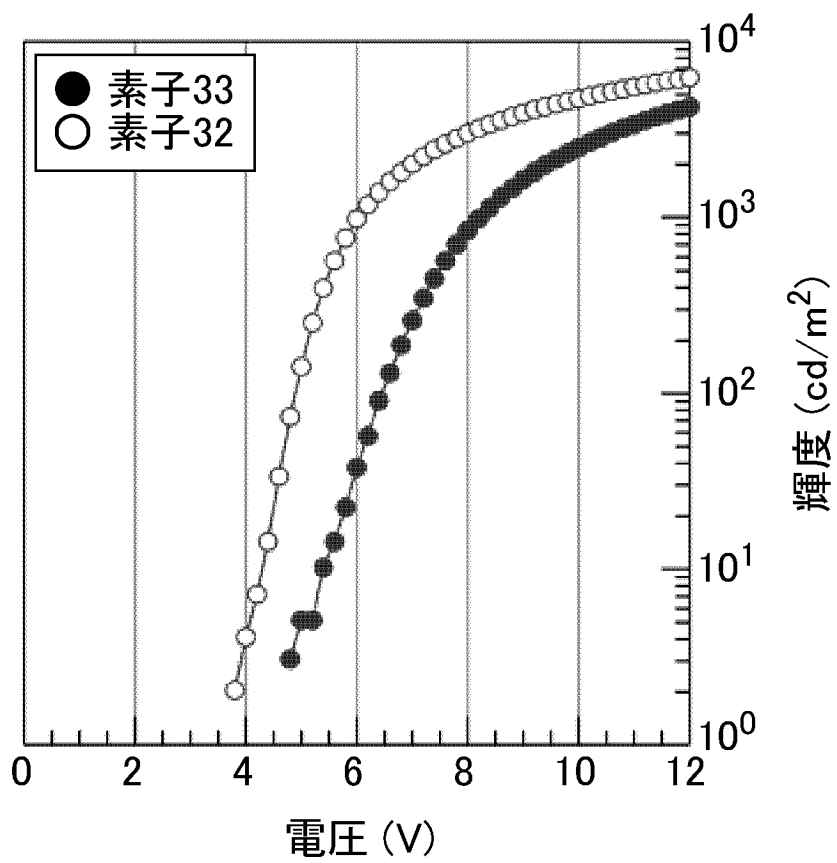
[図19]



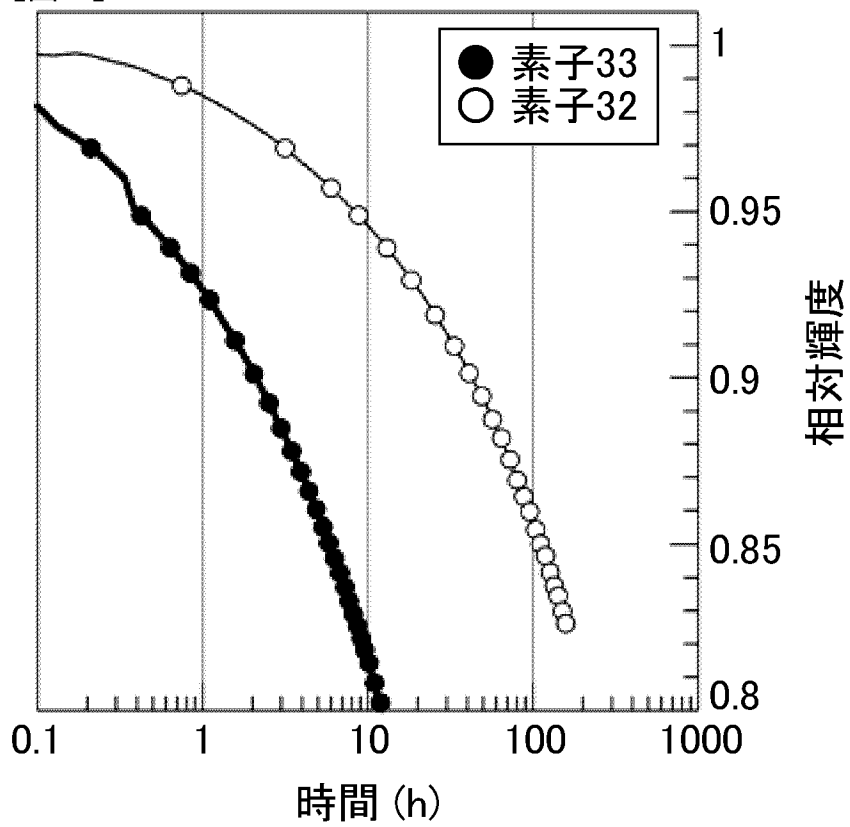
[図20]



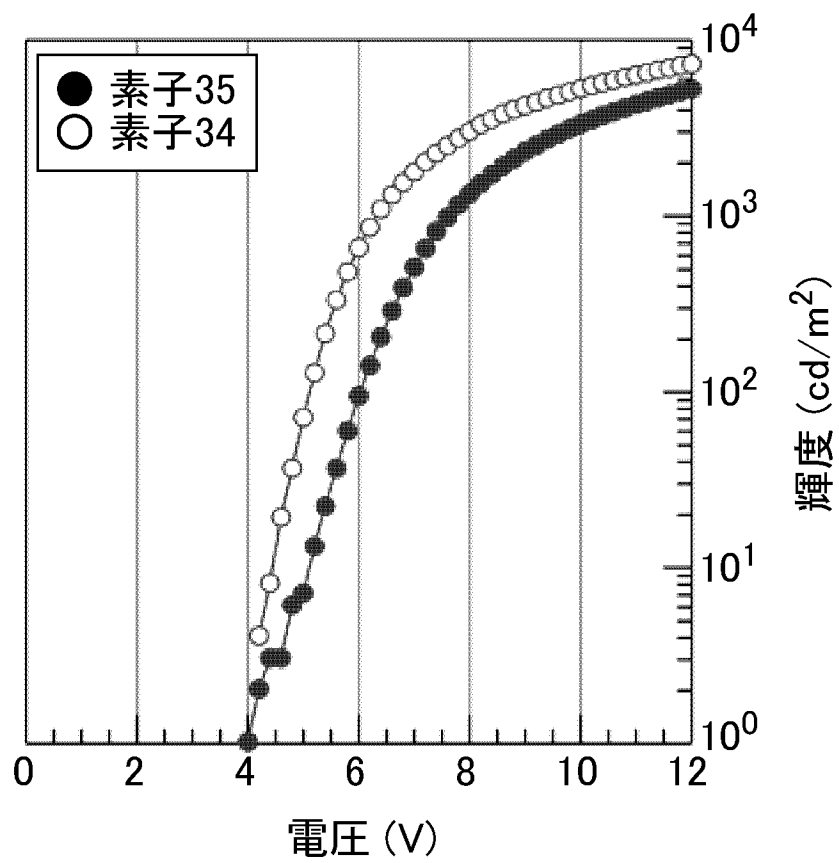
[図21]



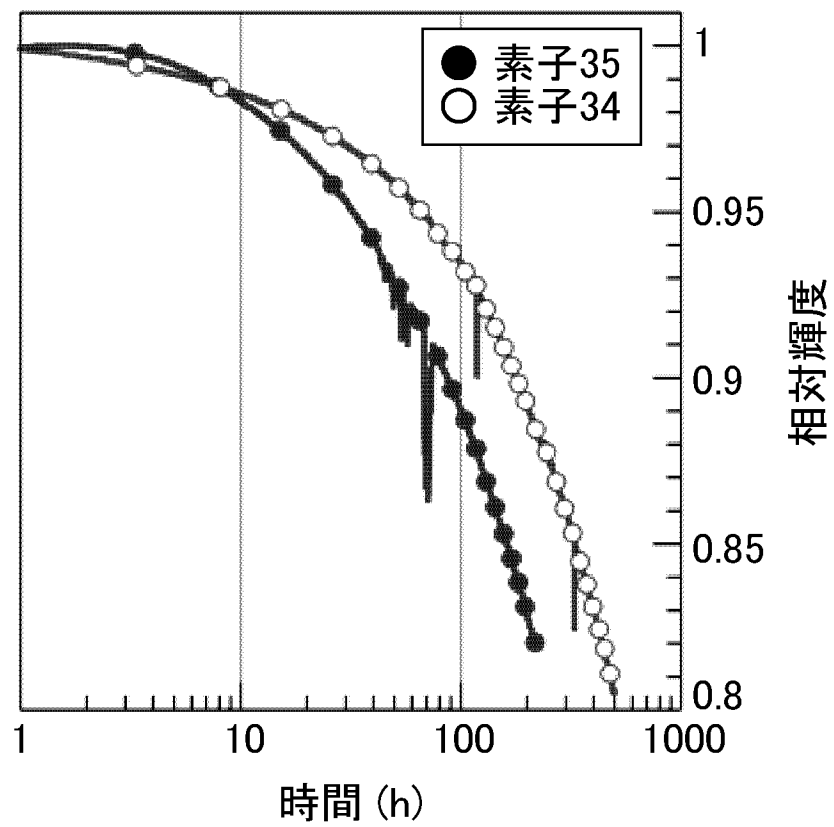
[図22]



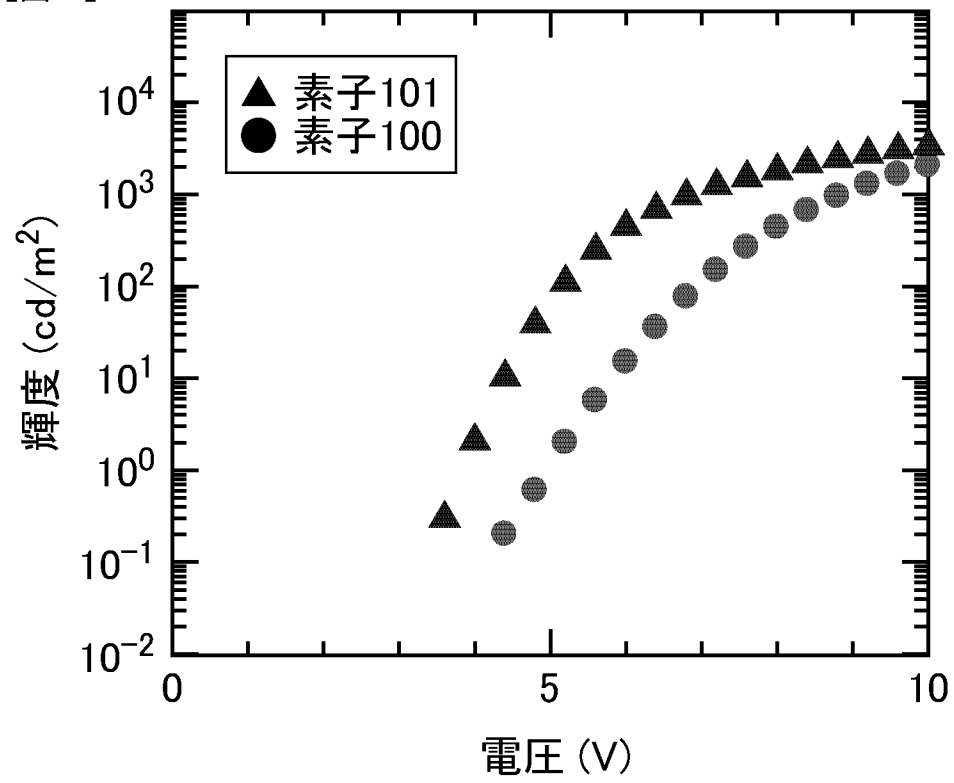
[図23]



[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i, H05B33/10(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, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/46, H05B33/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	US 2007/0145355 A1 (Werner et al.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims 1 to 14; paragraphs [0046] to [0054] (Family: none)	1 2-15
X Y	JP 4-85389 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 March 1992 (18.03.1992), claims; pages 4 to 5 (Family: none)	1, 4, 6-7, 13 1-15
X	JP 2006-278549 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims 1 to 5; paragraphs [0010] to [0020], [0077] to [0079] (Family: none)	1, 6-7, 9, 13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
08 June 2016 (08.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/058615

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 2015-79838 A (Nippon Hoso Kyokai), 23 April 2015 (23.04.2015), claims 1 to 7; paragraphs [0015] to [0044], [0066], [0070] (Family: none)	1-15
Y	JP 2013-53123 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims 1 to 8; paragraph [0084] (Family: none)	11-12
X	JP 2014-40067 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 March 2014 (06.03.2014), paragraph [0069] (Family: none)	14-15
X	JP 2012-128954 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraph [0150] (Family: none)	14-15

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, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/30(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i, H05B33/10(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, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/46, H05B33/10

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

CPlus/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 A	US 2007/0145355 A1 (Werner et al.) 2007.06.28, Claim 1.-14., para[0046]-[0054] (ファミリーなし)	1 2-15
X Y	JP 4-85389 A (株式会社リコー) 1992.03.18, 特許請求の範囲, 第 4-5 ページ (ファミリーなし)	1, 4, 6-7, 13 1-15
X	JP 2006-278549 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.10.12, 【請求項 1】 - 【請求項 5】 , 段落 【0010】 - 【0020】 , 【0077】 - 【0079】 (ファミリーなし)	1, 6-7, 9, 13

☑ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 6

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)

濱野 隆

2 0

9 1 0 8

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 2015-79838 A (日本放送協会) 2015. 04. 23, 【請求項 1】 - 【請求項 7】, 段落 【0015】 - 【0044】, 【0066】, 【0070】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2013-53123 A (株式会社日本触媒) 2013. 03. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 8】, 段落 【0084】 (ファミリーなし)	11-12
X	JP 2014-40067 A (凸版印刷株式会社) 2014. 03. 06, 段落 【0069】 (ファミリーなし)	14-15
X	JP 2012-128954 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012. 07. 05, 段落 【0150】 (ファミリーなし)	14-15