

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157268 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058403
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-072424 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
特願 2013-077135 2013 年 4 月 2 日(02.04.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲高▼ 秀雄(TAKA, Hideo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 池水 大(IKEMIZU, Dai); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 田中 達夫(TANAKA, Tatsuo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 北 弘志(KITA,

Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).

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

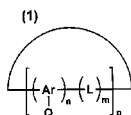
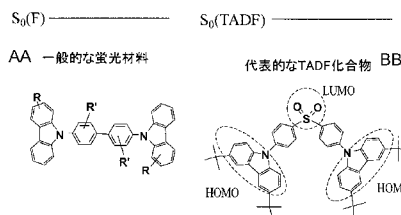
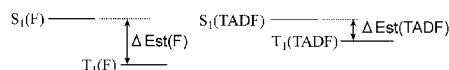
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, LIGHTING DEVICE AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置

FIG.1



AA Commonly-used fluorescent material
BB Typical TADF compound

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide an organic electroluminescent element which has improved luminous efficiency and improved durability. An organic electroluminescent element of the present invention is characterized in that an organic layer contains a thermally activated delayed fluorescent compound that has a structure represented by general formula (1). (In general formula (1), Ar represents an optionally fused aromatic hydrocarbon ring group or aromatic heterocyclic group, which is substituted by Q at least at one position; n represents a natural number, and if n is 2 or more, the plurality of Ar moieties may be different from each other; Q represents an electron-donating group or an electron-accepting group; L represents a divalent linking group; m represents a natural number, and if m is 2 or more, the plurality of L moieties may be different from each other; and p represents a natural number, and if p is 2 or more, the plurality of Ar moieties, the plurality of Q moieties and the plurality of L moieties may be different from each other, respectively.)

(57) 要約: 本発明の課題は、発光効率及び耐久性が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機層が、一般式(1)で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有することを特徴とする。【化1】(一般式(1)中、Arは、縮合していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、少なくとも一箇所がQで置換されている。nは自然数を表し、nが2以上の場合、各々のArは異なってもよい。Qは、電子供与性基又は電子受容性基を表す。Lは、2価の連結基を表す。mは自然数を表し、mが2以上の場合、各々のLは異なってもよい。pは自然数を表し、pが2以上の場合、各々のAr、Q及びLは異なってもよい。)



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：

有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置に関し、特に発光効率及び耐久性が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置に関する。

背景技術

[0002] 有機材料のエレクトロルミネッセンス (electro luminescence: 以下「EL」と記す。) を利用した有機EL素子 (「有機電界発光素子」ともいう。) は、平面発光を可能とする新しい発光システムとしてすでに実用化されている技術である。有機EL素子は、電子ディスプレイはもとより、最近では照明機器にも適用され、その発展が期待されている。

[0003] このような有機EL素子のプロトタイプ (蛍光発光材料を利用するタイプ) が発表されたのは1987年である。さらに、一重項励起子と三重項励起子のすべてをエレクトロルミネッセンスに利用し、高発光効率を実現するリン光発光材料を用いた有機EL素子が発表されたのは1998年である。

リン光発光性有機EL素子において、緑色発光及び赤色発光については、発光効率と発光寿命の両方で実用域の材料や技術が開発され、電子ディスプレイや照明などに活用されている。

一方、青色発光は、赤や緑に比べ発光材料自体の三重項エネルギーを高くする必要があることから、基底状態と励起状態のエネルギー準位のギャップを広くする必要がある。結果として分子が脆弱化し発光素子寿命が短くなることが知られている (例えば、非特許文献1参照。) 。

また、発光色をより純青又は青紫に近づけようとする、さらにその前記ギャップを広くしなければならず、発光波長の短波化と発光素子の長寿命化は完全にトレードオフの関係になり、現状では、両者の両立は達成されてい

ない。

[0004] 有機EL素子に利用することができる発光材料として、リン光発光材料の他に蛍光を発する蛍光発光材料が従来知られている。この蛍光材料についても近年新しい動きが出てきた。

例えば、特許文献1には、二つの三重項励起子の衝突融合により一重項励起子が生成する現象（以下、Triplet-Triplet Fusion:「TTF現象」と呼ぶ。）に着目し、TTF現象を効率的に起こして蛍光素子の高効率化を図る技術が開示されている。この技術により青色の蛍光発光材料の電力効率は従来の蛍光発光材料の2～3倍まで向上しているが、励起三重項エネルギー準位から励起一重項エネルギー準位への変換率はもともと50%であることから、前記高発光効率のリン光発光材料のレベルに到達するには原理的に限界がある。

[0005] さらに特許文献2には、銅錯体を用いた遅延蛍光発光性化合物を利用し、発光効率を向上させる技術が開示されている。しかしながら、ここで使用されている化合物は、緑から赤色の発光を示し、かつ従来の蛍光発光材料に比して発光効率の向上は見られるものの、前記高発光効率のリン光発光材料のレベルには程遠い状況である。

[0006] また、最近では遅延蛍光発光性化合物の一つであるが、その発光スキームが異なる熱活性化型遅延蛍光発光性化合物（以下、TADF化合物ともいう。）の有機EL素子への利用の可能性等が発見された（例えば、非特許文献2～7及び特許文献3参照。）。

[0007] このTADF化合物の発光機構の特徴は、図1に示すようなTADF化合物の特異なエネルギーダイアグラムにある。すなわち、通常の蛍光発光材料に比べ、一重項励起エネルギー準位と三重項励起エネルギー準位の差が小さい（図1では、 $\Delta E_{st}(TADF)$ が $\Delta E_{st}(F)$ よりも小さい。）ことが特徴である。したがって、この準位間のエネルギー差が小さいことで、電界励起により75%の確率で発生する三重項励起子が、本来なら発光に寄与できないところ、有機EL素子の駆動時の熱で一重項励起状態に遷移し、その

状態から基底状態へ輻射失活（「輻射遷移」又は「放射失活」ともいう。）し、蛍光発光を起こすものである。

[0008] しかしながら、この場合でも、三重項励起エネルギー T_1 （TADF）は必ず一重項励起エネルギー S_1 （TADF）よりも小さい（即ち、安定とも言える）。このため、75%の三重項励起子の一部又は大部分は一重項に項間交差することはできずに、熱的に失活してしまうものと考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2012/133188号

特許文献2：国際公開第2011/161425号

特許文献3：特開2011-213643号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：「照明に向けた燐光有機EL技術の開発」応用物理 第80巻、第4号、2011年

非特許文献2：H.Uoyama, et al., Nature, 2012, 492, 234-238

非特許文献3：S.Y.Lee et al., Applied Physics Letters, 2012, 101, 093306-093309

非特許文献4：Q.Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 14706-14709

非特許文献5：T.Nakagawa et al., Chem. Commun., 2012, 48, 9580-9582

非特許文献6：A.Endo et al., Adv. Mater., 2009, 21, 4802-4806

非特許文献7：有機EL討論会 第10回例会予稿集 p11-12, 2010

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、発光効率及び耐久性が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。また、当該有機エレクトロルミネッセンス素子を具備する

照明装置及び表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決すべく、熱活性化型遅延蛍光発光性化合物（TADF化合物）の三重項励起子の無輻射失活を抑制し、できるだけ有効に活用することはできないかという観点から、上記問題の原因等について検討したところ、発光効率の高い新たなTADF化合物を見出し本発明に至った。

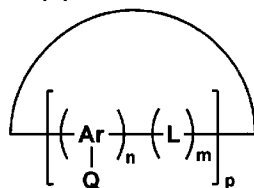
[0013] すなわち、本発明にかかる上記課題は、以下の手段により解決される。

[0014] 1. 陽極と陰極との間に、発光層を含む有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機層が、下記一般式（1）で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含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。

[化1]

一般式(1)

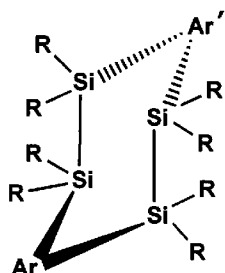


（一般式（1）中、Arは、縮合していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、少なくとも一箇所がQで置換されている。nは自然数を表し、nが2以上の場合、各々のArは異なってもよい。Qは、電子供与性基又は電子受容性基を表す。Lは、2価の連結基を表す。mは自然数を表し、mが2以上の場合、各々のLは異なってもよい。pは自然数を表し、pが2以上の場合、各々のAr、Q及びLは異なってもよい。）

[0015] 2. 下記一般式（2）で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(2)

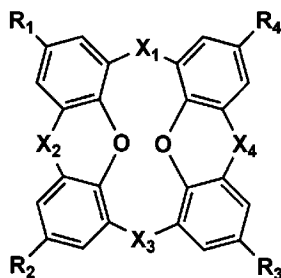


(一般式(2)中、Ar及びAr'は、縮環していてもよい置換基を有する芳香族炭化水素環基、又は置換基を有する芳香族複素環基を表す。ArとAr'は、異なってもよい。Rは、メチル基又はフェニル基を表す。)

[0016] 3. 下記一般式(3)で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(3)



(一般式(3)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ、水素原子、分岐アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はシアノ基を表す。X₁～X₄は、それぞれ、硫黄原子、スルフィニル基又はスルホニル基を表す。)

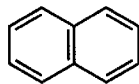
[0017] 4. 前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Arとして、下記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有することを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]

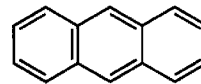
Ar-1



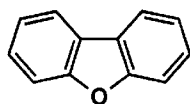
Ar-2



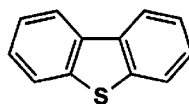
Ar-3



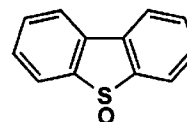
Ar-4



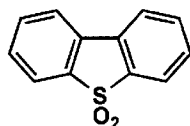
Ar-5



Ar-6



Ar-7



Ar-8



(Ar-8中、R' はアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

[0018] 5. 前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Ar'として、前記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を有することを特徴とする第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019] 6. 第1項から第5項まで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が備えられていることを特徴とする照明装置。

[0020] 7. 第1項から第5項まで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が備えられていることを特徴とする表示装置。

発明の効果

[0021] 本発明の上記手段により発光効率及び耐久性を向上させた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。また、当該有機エレクトロルミネッセンス素子を具備する照明装置及び表示装置を提供することができる。

[0022] 前述のようにTADFによる発光方式は、理論的にはリン光発光方式同等の高効率への期待から、大きな期待が寄せられている。その一方で、TADFの理論的な背景から、様々な制約があり、分子設計の点で大きな障壁とな

ってきた。その一つが、基底状態と励起状態での構造変化が少ないリジットな構造と分子間スタックというトレードオフの解消であった。

[0023] すなわち、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極との間に、発光層を含む有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層が、前記一般式（１）で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する。前記一般式（１）で表される構造、すなわち２価のアリーレンユニットを２価の連結基によって連結した環状化合物は、そのリジットな構造による分子運動の抑制とともに、非平面性を確保することが出来る特異な構造となることがわかった。これにより、前述のトレードオフが解消され、TADF化合物の分子間のスタックによる発光波長の長波化やエネルギー移動等による発光効率の損失を抑制し、TADF機構による効果を十分引き出すことが可能となった。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]一般的な蛍光材料と代表的なTADF化合物のエネルギーダイアグラムを示した模式図

[図2]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

[図3]アクティブマトリクス方式による表示装置の模式図

[図4]画素の回路を示した概略図

[図5]パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図

[図6]照明装置の概略図

[図7]照明装置の模式図

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極との間に、発光層を含む有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層が、前記一般式（１）で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有することを特徴とする。この特徴は、請求項１から請求項７までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0026] 本発明の実施態様としては、前記一般式（２）で表される構造を有する熱

活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することが好ましい。
これにより、TADF分子同士のスタックによる発光波長の長波化やエネルギー移動等による発光効率の損失を抑制することができる。

[0027] また、本発明においては、前記一般式(3)で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することが好ましい。これにより、TADF分子同士のスタックによる発光波長の長波化やエネルギー移動等による発光効率の損失を抑制することができる。

[0028] また、本発明においては、前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Arとして、前記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有することが本発明の効果をより一層高めるために好ましい。

[0029] また、本発明においては、前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Ar'として、前記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を有することが本発明の効果をより一層高めるために好ましい。

[0030] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明装置に好適に具備され得る。これにより、発光効率が改善された照明装置を得ることができる。

[0031] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、表示装置に好適に具備され得る。これにより、発光効率が改善された表示装置を得ることができる。

[0032] 以下、本発明とその構成要素および本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。

なお、本発明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用する。

[0033] <熱活性化型遅延蛍光発光の原理とエネルギー準位>

一般的な蛍光発光性化合物（以下、蛍光材料ともいう。）とTADF化合物のエネルギー準位の関係及びTADF現象について説明する。

一般的な蛍光材料では、通常、一重項励起状態から基底状態に輻射失活するいわゆる蛍光発光が観測され、通常その寿命は短い。

一方で、TADF化合物においては、図1に示すように、一般的な蛍光材料よりも励起一重項エネルギー準位と励起三重項エネルギー準位が近い。このため、熱などの外部刺激により三重項励起子が一重項励起状態に遷移し、蛍光を発すること（TADF現象）が知られている。

[0034] [最低励起一重項エネルギー S_1 (TADF)]

TADF化合物の最低励起一重項エネルギー S_1 については、本発明においても通常の手法と同様にして算出されるもので定義される。すなわち、測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温（300 K）でこの試料の吸収スペクトル（縦軸：吸光度、横軸：波長とする。）を測定する。この吸収スペクトルの長波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。但し、本発明において使用するTADF化合物は、分子自体の凝集性が比較的高いため、薄膜の測定においては凝集による誤差を生じる可能性がある。本発明におけるTADF化合物はストークスシフトが比較的小さいこと、さらに励起状態と基底状態の構造変化が極めて小さいことも考慮し、本発明における最低励起一重項エネルギーは、室温におけるTADF化合物の溶液状態の発光波長のピーク値を近似値として用いた。ここで、使用する溶媒は、TADF化合物の凝集状態に影響を与えない、すなわち溶媒効果の影響が小さい溶媒、例えばシクロヘキサンやトルエン等の非極性溶媒等を用いることができる。

[0035] [最低励起三重項エネルギー T_1 (TADF)]

TADF化合物の最低励起三重項エネルギーについては、溶液もしくは薄膜のフォトルミネッセンス（PL）特性により算出した。例えば薄膜における算出方法としては、希薄状態のTADF化合物の分散物を薄膜にした後に、ストリークカメラを用い、過渡PL特性を測定することで、蛍光成分とリン光成分の分離を行い、そのエネルギー差を ΔE_{st} として最低励起一重項エネルギーから最低励起三重項エネルギーを求めることが出来る。また、TADF化合物の温度依存性を利用することもできる。例えば低温（8.5 K

）状態では最低励起三重項エネルギーからの発光がメインであるため、低温状態でのメインの発光から直接最低励起三重項エネルギーを求めることもできる。

[0036] 〔最低励起三重項エネルギー $T_1(P)$ 〕

本発明においてリン光発光性金属錯体を併用する場合、リン光発光性金属錯体の、最低励起三重項エネルギー $T_1(P)$ は、測定対象となる化合物を溶媒に溶解させた試料を低温（77 K）でリン光スペクトル（縦軸：リン光発光強度、横軸：波長とする。）を測定し、このリン光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式（ $E \div 1240 / \lambda$ [eV]、 λ ：波長 [nm]）から算出することができる。

[0037] 測定・評価にあたって、絶対PL量子収率の測定については、絶対PL量子収率測定装置C9920-02（浜松ホトニクス社製）を用いた。発光寿命は、ストリークカメラC4334（浜松ホトニクス社製）を用いて、サンプルをレーザー光で励起させながら測定した。

[0038] ＜TADF化合物＞

本発明で利用できる熱活性化型遅延蛍光発光性化合物（TADF化合物）は次のような特徴を有する。

- （1）室温（298 K）での発光寿命が、マイクロ秒レベルである
- （2）室温（298 K）での発光波長が、低温（77 K）の発光波長よりも短い
- （3）室温（298 K）での発光寿命が、低温（77 K）の発光寿命より大幅に短い
- （4）温度の上昇により、発光強度が向上する

その他には、非特許文献2～7で示されるように最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差 ΔE_{st} （TADF）が非常に小さいことも特徴である。その許容幅は0～1.0 eVの範囲内と言われているが、好ましくは $0 \text{ eV} \leq \Delta E_{st} \text{ (TADF)} \leq 0.5 \text{ eV}$ で

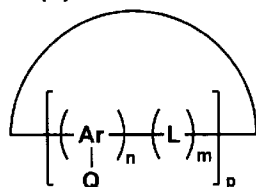
ある。さらに、構造の最適化により、基底状態と励起状態もしくは一重項励起状態と三重項励起状態の構造変化を限りなく小さくし、無輻射失活 ($K_n r$) を抑制することで、量子収率を向上させることも出来る。

[0039] TADF化合物の最低励起一重項エネルギーは所望の波長によってそれぞれ異なるが、用途によって好ましい最低励起一重項エネルギーの化合物を用いることが出来る。例えばTADF化合物と共に発光するリン光発光性金属錯体がスカイブルーの発光をする場合には、TADF化合物はライトグリーンからディープブルーの発光を示す、すなわちTADF化合物の最低励起一重項エネルギー準位 (S_1 (TADF)) が2.4～3.5 eVの範囲内であることが好ましい。

[0040] 本発明に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機層が、下記一般式(1)で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有することを特徴とする。

[化5]

一般式(1)

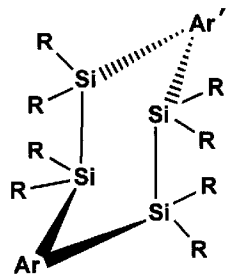


(一般式(1)中、Arは、縮合していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、少なくとも一箇所がQで置換されている。nは自然数を表し、nが2以上の場合、各々のArは異なってもよい。Qは、電子供与性基又は電子受容性基を表す。Lは、2価の連結基を表す。mは自然数を表し、mが2以上の場合、各々のLは異なってもよい。pは自然数を表し、pが2以上の場合、各々のAr、Q及びLは異なってもよい。)

[0041] また、本発明に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子は、下記一般式(2)で表される構造を有する熱活性型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することが好ましい。

[化6]

一般式(2)

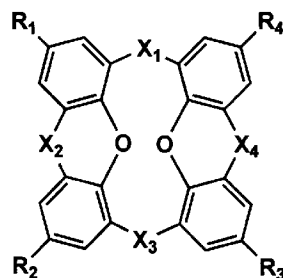


(一般式(2)中、Ar及びAr'は、縮環していてもよい置換基を有する芳香族炭化水素環基、又は置換基を有する芳香族複素環基を表す。ArとAr'は、異なってもよい。Rは、メチル基又はフェニル基を表す。)

[0042] また、本発明に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子は、下記一般式(3)で表される構造を有する熱活性型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することが好ましい。

[化7]

一般式(3)



(一般式(3)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ、水素原子、分岐アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はシアノ基を表す。X₁～X₄は、それぞれ、硫黄原子、スルフィニル基又はスルホニル基を表す。)

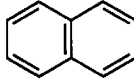
[0043] また、前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Arとして、下記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を有することが好ましい。

[化8]

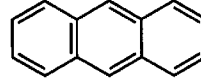
Ar-1



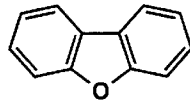
Ar-2



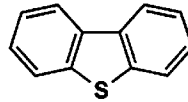
Ar-3



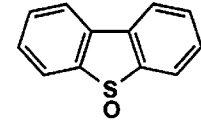
Ar-4



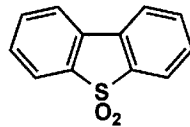
Ar-5



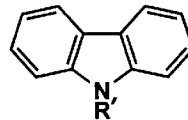
Ar-6



Ar-7



Ar-8



(Ar-8中、R' はアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

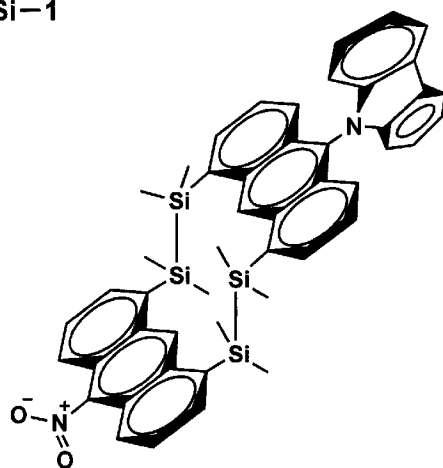
[0044] また、前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Ar'として、前記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を有することが好ましい。

[0045] 以下に本発明で好ましく用いられる一般式(2)で表される熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を例に挙げるが、本発明はこれに限定されない。

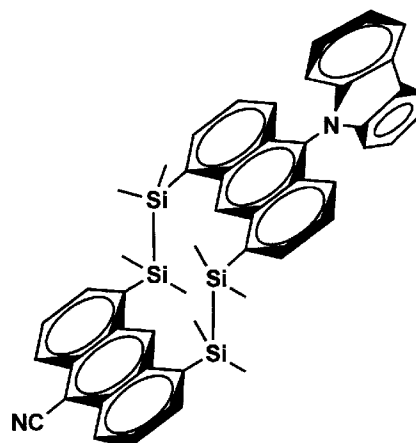
[0046]

[化9]

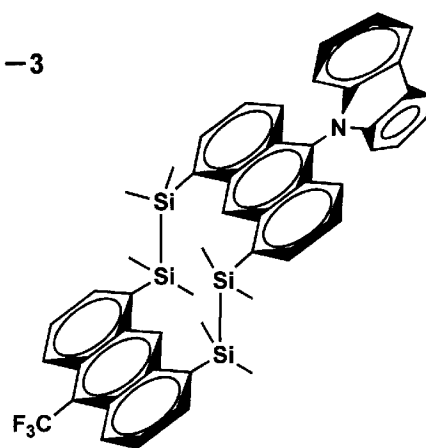
Si-1



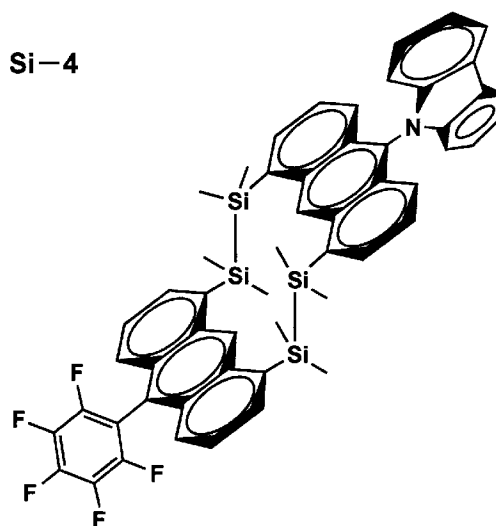
Si-2



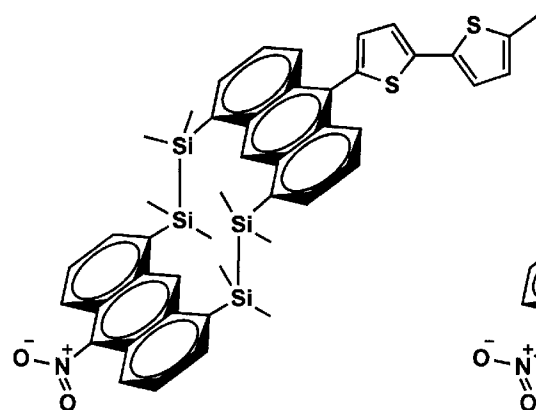
Si-3



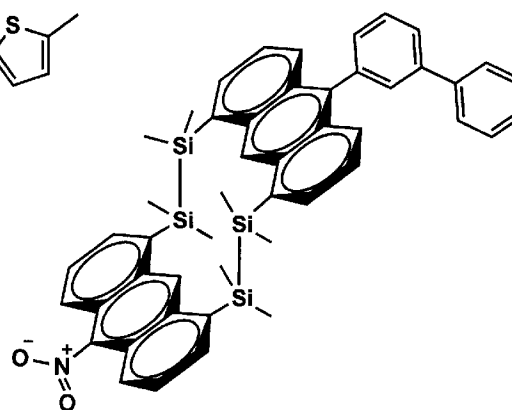
Si-4



Si-5

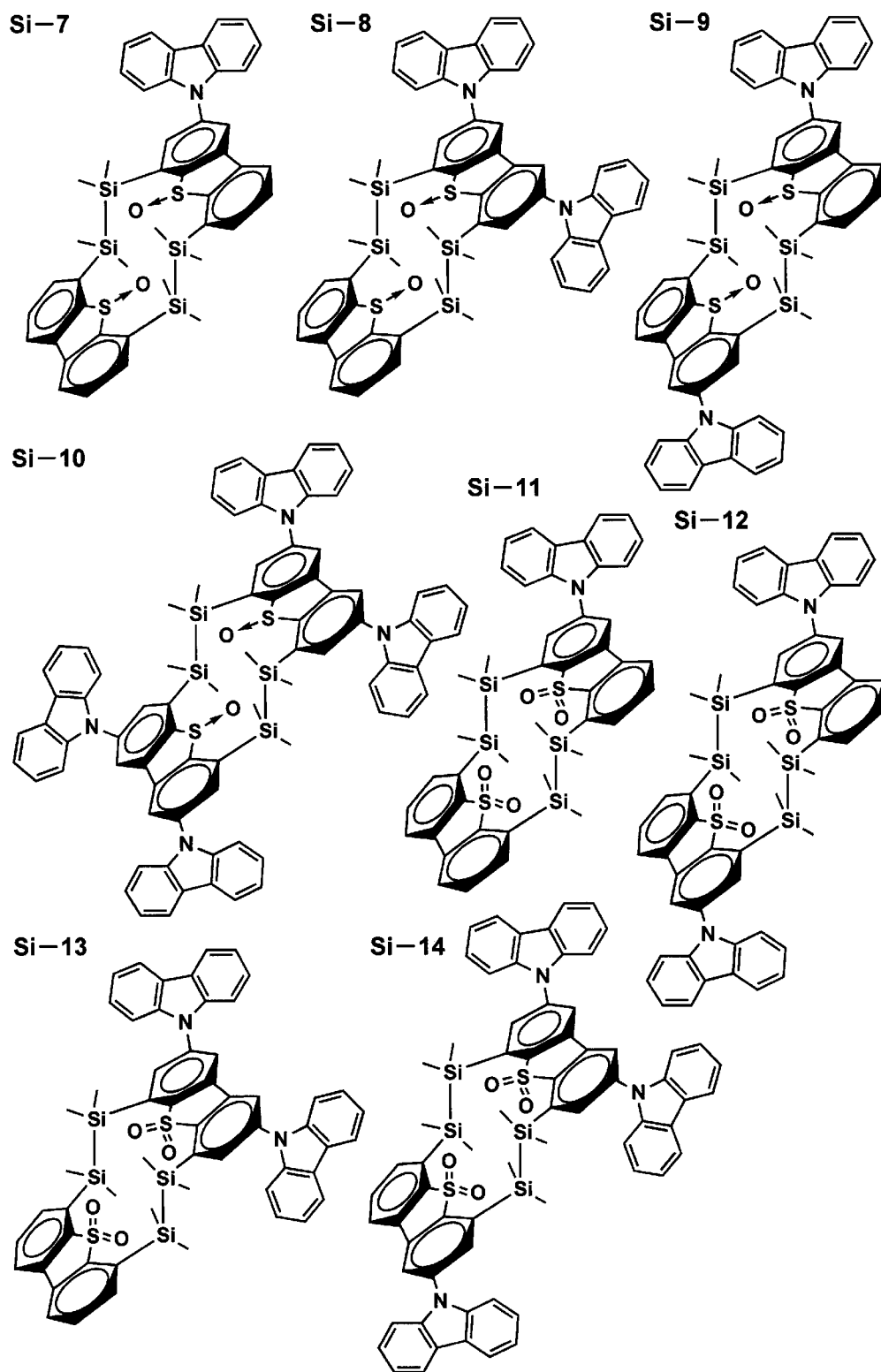


Si-6



[0047]

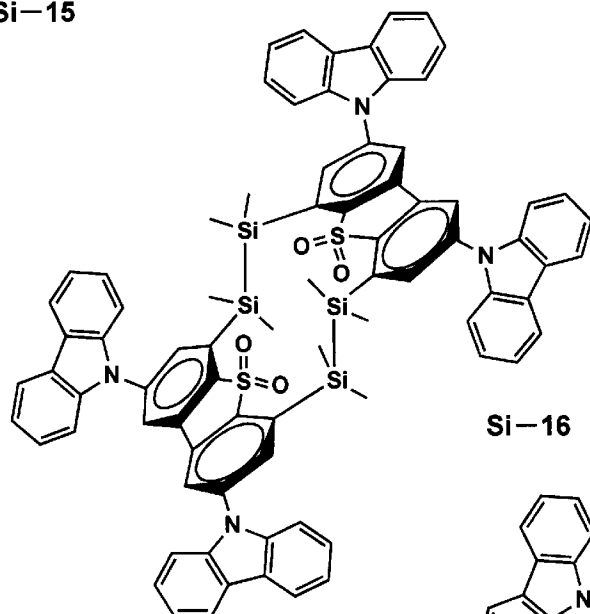
[化10]



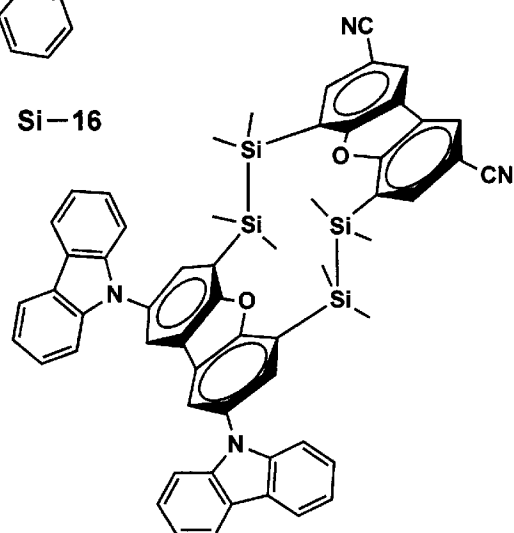
[0048]

[化11]

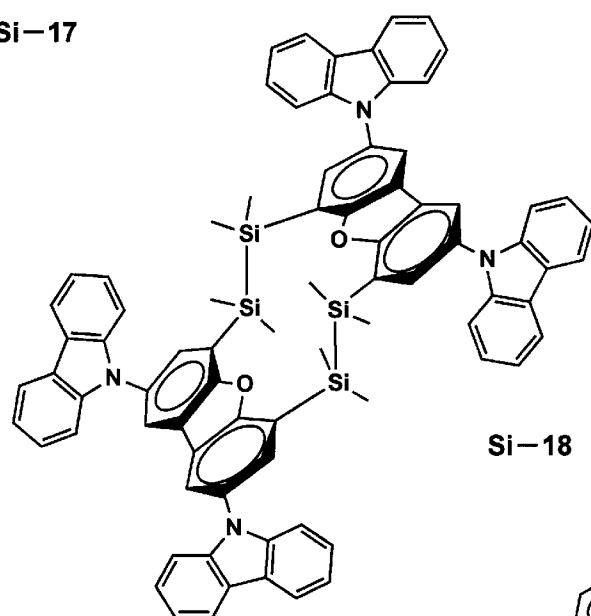
Si-15



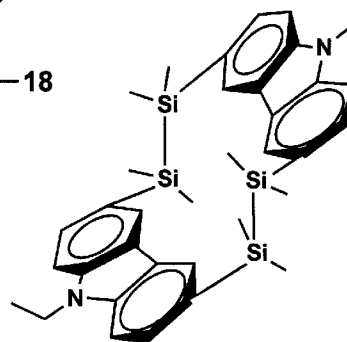
Si-16



Si-17



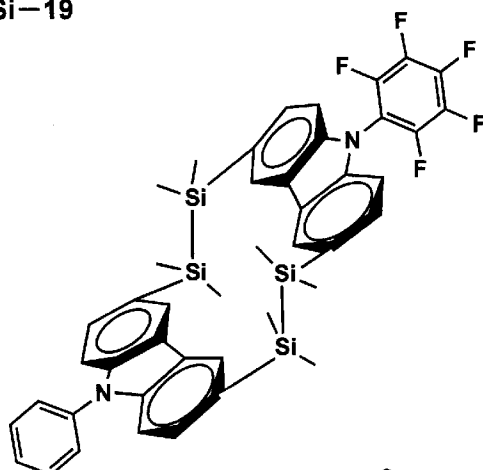
Si-18



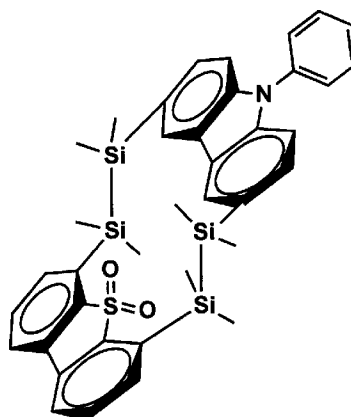
[0049]

[化12]

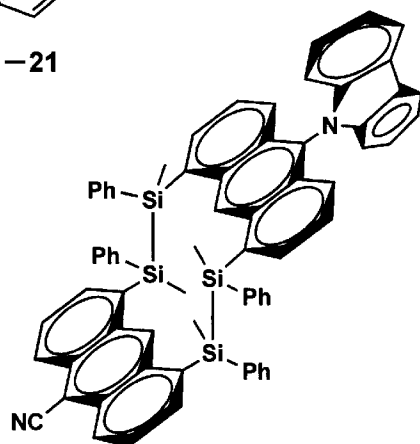
Si-19



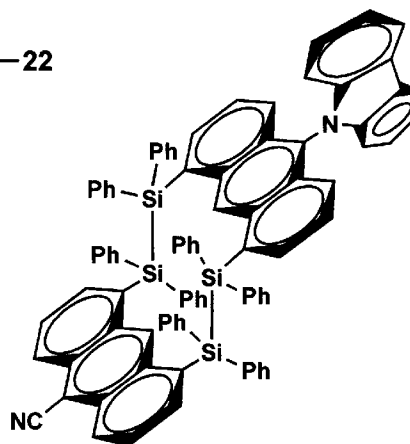
Si-20



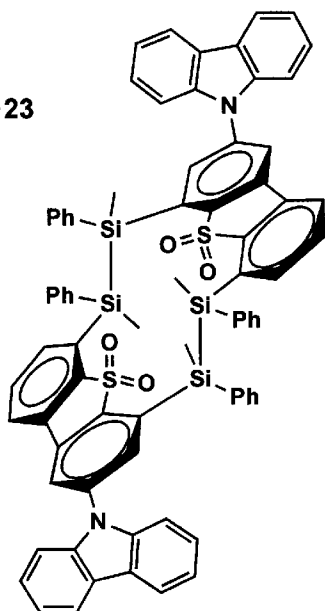
Si-21



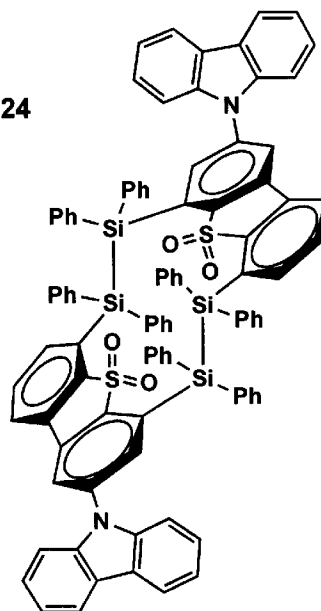
Si-22



Si-23



Si-24

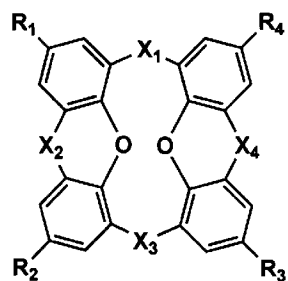


[0050] 以下に本発明で好ましく用いられる一般式(3)で表される熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を例に挙げるが、本発明はこれに限定されない。一般式

(3) で表される熱活性化型遅延蛍光発光性化合物は、具体的には、 $X_1 \sim X_4$ 、 $R_1 \sim R_4$ が、表1及び表2に記載の元素で置換した化合物を表す。なお、表1及び表2中、 C_z はカルバゾリル基を表す。

[0051] [化13]

一般式(3)



[0052]

[表1]

化合物番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
C-1	S	S	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-2	S	S	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-3	S	S	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-4	S	S	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-5	S	S	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-6	S	S	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-7	S	S	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-8	S	S	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-9	S	SO	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-10	S	SO	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-11	S	SO	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-12	S	SO	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-13	S	SO	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-14	S	SO	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-15	S	SO	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-16	S	SO	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-17	S	SO	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-18	S	SO ₂	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-19	S	SO ₂	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-20	S	SO ₂	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-21	S	SO ₂	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-22	S	SO ₂	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-23	S	SO ₂	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-24	S	SO ₂	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-25	S	SO ₂	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-26	S	SO ₂	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-27	SO	S	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-28	SO	S	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-29	SO	S	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-30	SO	S	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-31	SO	S	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-32	SO	S	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-33	SO	S	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-34	SO	S	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-35	SO	S	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-36	SO	SO	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-37	SO	SO	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-38	SO	SO	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-39	SO	SO	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-40	SO	SO	SO	SO	Cz	H	Cz	tBu
C-41	SO	SO	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-42	SO	SO	SO	SO	Cz	H	Cz	H
C-43	SO	SO	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-44	SO	SO	SO ₂	S	Cz	iPr	Cz	iPr
C-45	SO	SO	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-46	SO	SO	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-47	SO	SO	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu

[0053]

[表2]

化合物番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
C-48	SO	SO ₂	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-49	SO	SO ₂	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-50	SO	SO ₂	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-51	SO	SO ₂	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-52	SO	SO ₂	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-53	SO	SO ₂	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-54	SO	SO ₂	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-55	SO	SO ₂	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-56	SO	SO ₂	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-57	SO ₂	S	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-58	SO ₂	S	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-59	SO ₂	S	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-60	SO ₂	S	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-61	SO ₂	S	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-62	SO ₂	S	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-63	SO ₂	S	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-64	SO ₂	S	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-65	SO ₂	S	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-66	SO ₂	SO	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-67	SO ₂	SO	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-68	SO ₂	SO	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-69	SO ₂	SO	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-70	SO ₂	SO	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-71	SO ₂	SO	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-72	SO ₂	SO	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-73	SO ₂	SO	SO ₂	SO	Cz	tBu	tBu	Cz
C-74	SO ₂	SO	SO ₂	SO	Cz	tBu	tBu	2-Pyridyl
C-75	SO ₂	SO	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-76	SO ₂	SO	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-77	SO ₂	SO ₂	S	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-78	SO ₂	SO ₂	S	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-79	SO ₂	SO ₂	S	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-80	SO ₂	SO ₂	SO	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-81	SO ₂	SO ₂	SO	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-82	SO ₂	SO ₂	SO	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-83	SO ₂	SO ₂	SO ₂	S	Cz	tBu	Cz	tBu
C-84	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO	Cz	tBu	Cz	tBu
C-85	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂	Cz	tBu	Cz	tBu
C-86	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂	Ph	Cz	Cz	Cz
C-87	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂	Cz	Cz	Cz	Cz
C-88	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂	2-indolyl	Cz	Cz	Cz

[0054] 一般式(1)で示される化合物の合成は、実験化学講座(日本化学会編)等、公知の合成反応を用いることで、合成することができる。例えば、一般式(2)で示される化合物は、Chem. Lett. 2012, 1652等を参考に合成することができる。

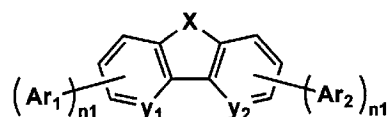
[0055] [ホスト化合物]

本発明で利用できる好ましいホスト化合物について述べる。本発明に利用できるホスト化合物としては特に制限はないが、TADF化合物と共に使用する場合、TADF化合物の最低励起一重項エネルギーより大きな励起エネルギーを持つものが好ましい。

[0056] 更には、本発明に係るホスト化合物が、下記一般式(Ⅰ)で示される化合物が好ましい。これは、下記式(Ⅰ)で表される化合物は、縮環構造を有するためにキャリア輸送性が高く、また前記の広い三重項エネルギー（リン光のO-O遷移バンドに対するエネルギー）を有するためである。

[0057] [化14]

一般式(Ⅰ)



[0058] 上記一般式(Ⅰ)において、Xは、NR''、酸素原子、硫黄原子、CR''、R' '' 又はSiR'' R' '' を表す。y₁及びy₂は、各々CR'' 又は窒素原子を表す。R'' 及びR' '' は、各々水素原子又は置換基を表す。Ar₁及びAr₂は、各々芳香環を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。n₁は0～4の整数を表す。本発明に係る一般式(Ⅰ)で表されるホスト化合物としては、特に、カルバゾール誘導体であることが好ましい。

[0059] 一般式(Ⅰ)におけるX、y₁及びy₂において、R'' 及びR' '' で各々表される置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル

基、ピレニル基、ビフェニリル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル

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

はヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、フッ化炭化水素基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0060] 中でも、LUMOのエネルギー準位が浅く、電子輸送性に優れる構造として、一般式(1)中でXが、NR'' または酸素原子である化合物が好ましい。すなわち、(アザ)カルバゾール環または(アザ)ジベンゾフラン環を有する化合物であることが好ましい。より好ましくは、より電子輸送性に優れる(アザ)カルバゾール環を有する化合物である。ここでR'' としては、芳香族炭化水素基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基）、又は芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）が特に好ましい。

[0061] 上記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式(1)のXにおいて、R'' 及びR' '' で各々表される置換基を有してもよい。

[0062] 一般式(1)において、y₁及びy₂で表される原子としては、CR'' また

は窒素原子が挙げられるが、より好ましくはCR''である。このような化合物は正孔輸送性にも優れ、陽極・陰極から注入された正孔・電子を効率よく発光層内で再結合・発光させることができる。

[0063] 一般式(1)において、Ar₁及びAr₂により表される芳香環としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも、一般式(1)のXにおいて、R''及びR' ''で各々表される置換基を有してもよい。

[0064] 一般式(1)において、Ar₁及びAr₂により表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。

[0065] 一般式(1)で表される部分構造において、Ar₁及びAr₂により表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す）等が挙げられる。

[0066] これらの環は、更に一般式(1)において、R''及びR' ''で各々表される置換基を有してもよい。

[0067] 上記の中でも、一般式(1)において、Ar₁及びAr₂により表される芳

香環として、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環であり、より好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環が挙げられる。

[0068] また、一般式 (I) において、 $A r_1$ 及び $A r_2$ により表される芳香環としては、各々 3 環以上の縮合環が好ましい一態様であり、3 環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナфтаセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

[0069] また、3 環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す）、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオファントレン環（ナフトチオフェン環）等が挙げられる。なお、これら

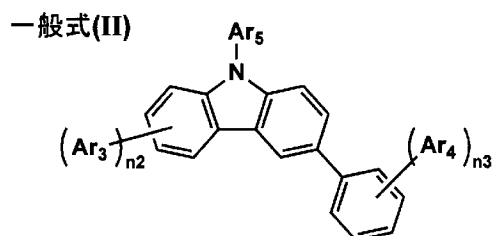
の環は更に置換基を有していてもよい。

[0070] また、一般式（I）において、 n は0～4の整数を表すが、0～2であることが好ましく、特に、 X が、酸素原子または硫黄原子である場合には、1～2であることが好ましい。

[0071] 本発明においては、特に、ジベンゾフラン環とカルバゾール環をともに有するホスト化合物が好ましい。

[0072] 本発明に係るホスト化合物として、前記一般式（I）で表される化合物が、下記一般式（II）で表される化合物であることが好ましい。すなわち、3位がフェニル基で置換されたカルバゾール環を有する化合物であることが好ましい。このような化合物は、特にキャリア輸送性に優れる傾向があるためである。

[0073] [化15]



[0074] 上記一般式（II）において、 $Ar_3 \sim Ar_5$ は各々芳香環を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。 n_2 は0～4の整数を表し、 n_3 は0～5の整数を表す。

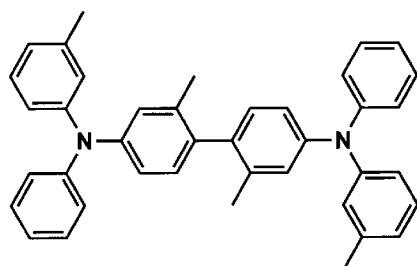
[0075] $Ar_3 \sim Ar_5$ で表される芳香環は、前記一般式（I）において Ar_1 及び Ar_2 により表される芳香環と同様のものを挙げることができる。

[0076] 以下に、リン光スペクトルにおける0-0遷移バンドに帰属される発光波長が414～459 nm（2.7～3.0 eV）の範囲にある本発明に係るホスト化合物として、一般式（I）で表される化合物、一般式（II）で表される化合物及びその他の構造からなる化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

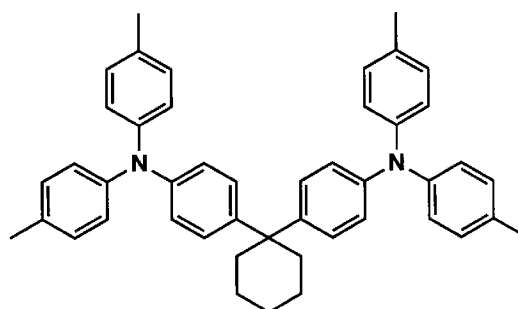
[0077]

[化16]

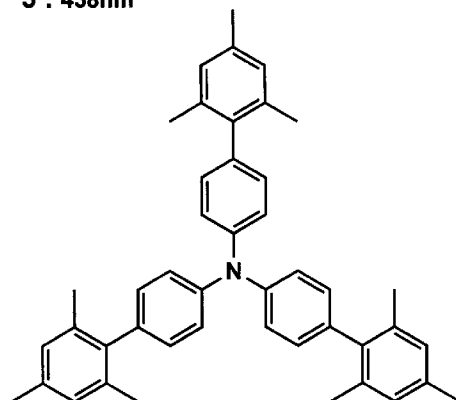
H-1 : 442nm



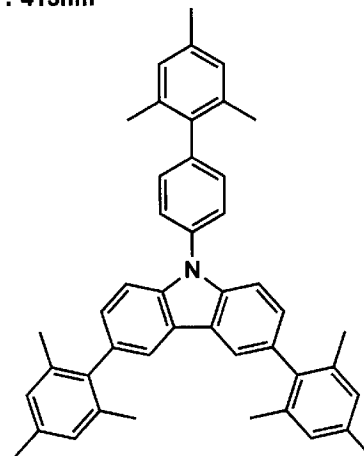
H-2 : 421nm



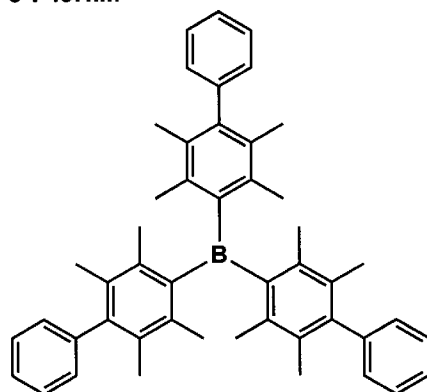
H-3 : 438nm



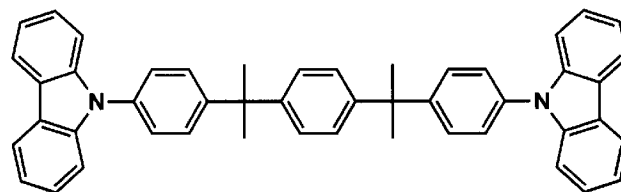
H-4 : 415nm



H-5 : 437nm



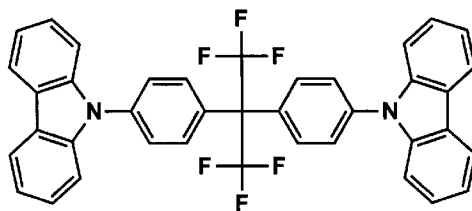
H-6 : 411nm



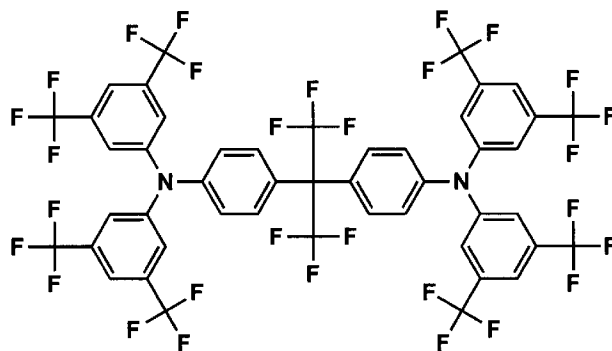
[0078]

[化17]

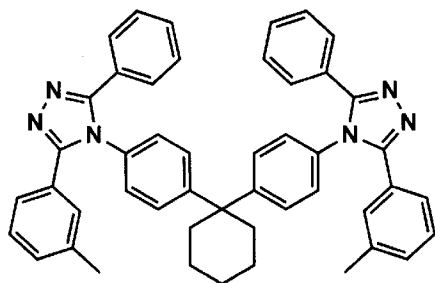
H-7 : 412nm



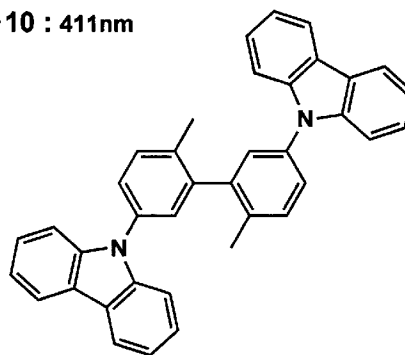
H-8 : 430nm



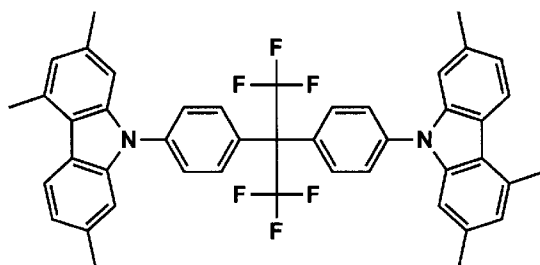
H-9 : 451nm



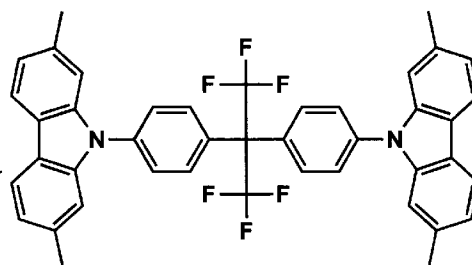
H-10 : 411nm



H-11 : 420nm



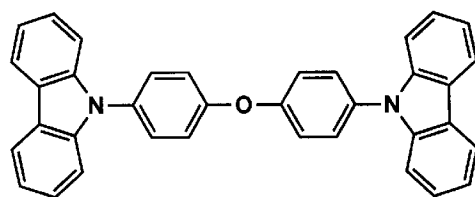
H-12 : 424nm



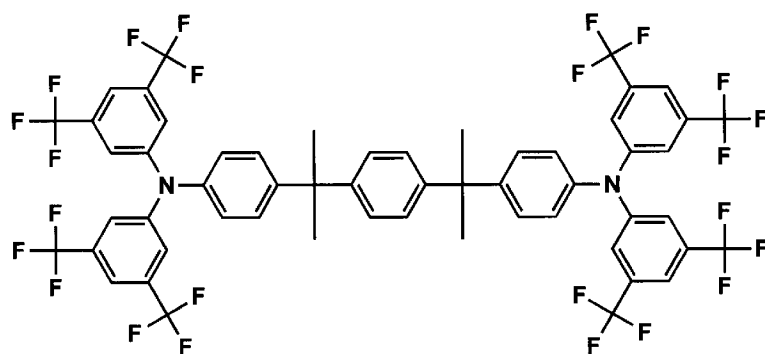
[0079]

[化18]

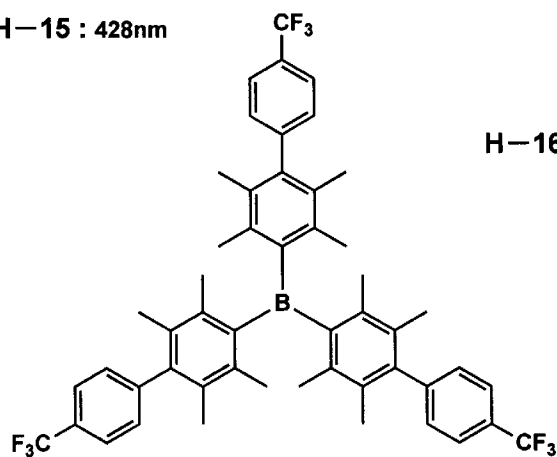
H-13 : 410nm



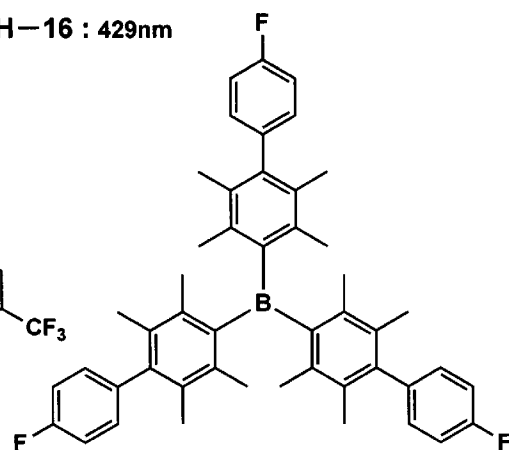
H-14 : 442nm



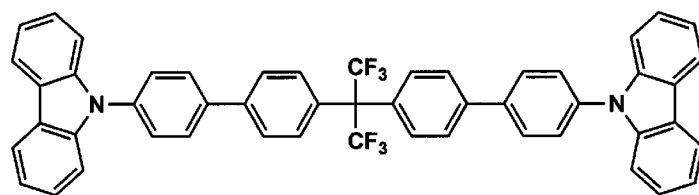
H-15 : 428nm



H-16 : 429nm



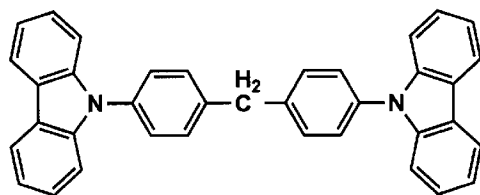
H-17 : 457nm



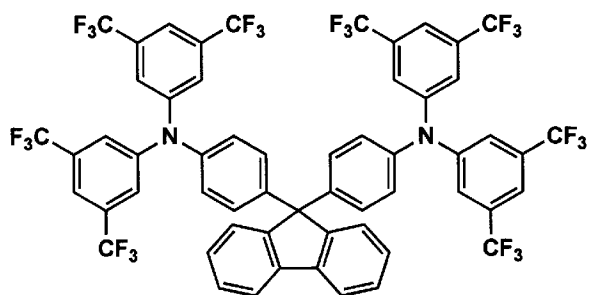
[0080]

[化19]

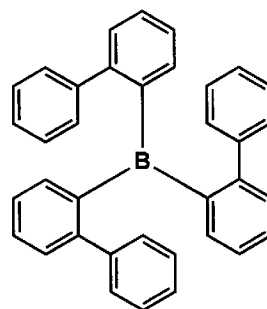
H-18 : 411nm



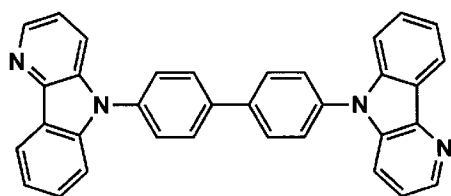
H-19 : 440nm



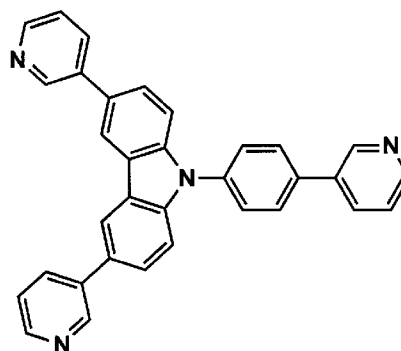
H-20 : 410nm



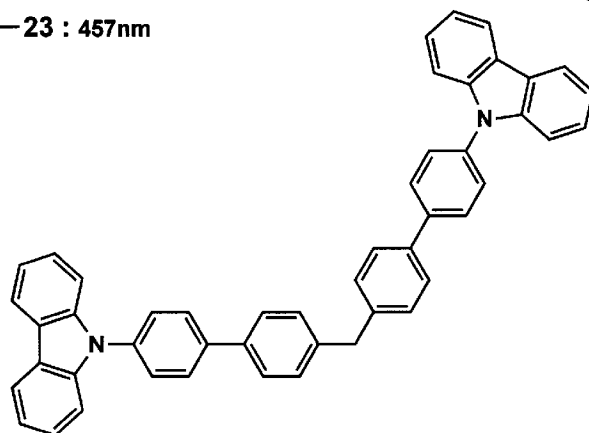
H-21 : 459nm



H-22 : 452nm



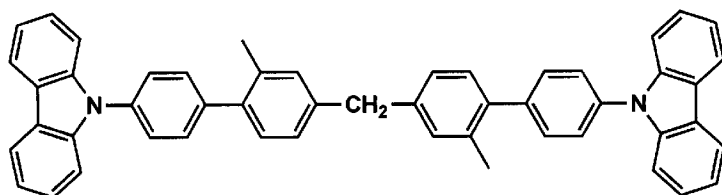
H-23 : 457nm



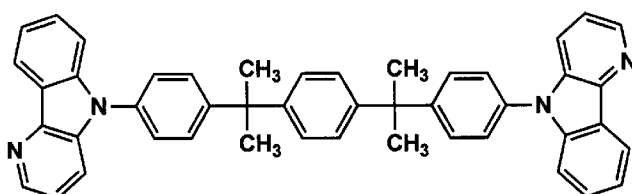
[0081]

[化20]

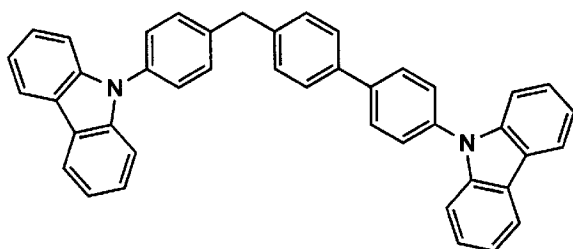
H-24 : 440nm



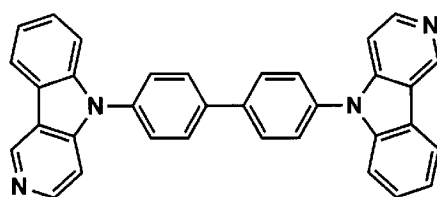
H-25 : 425nm



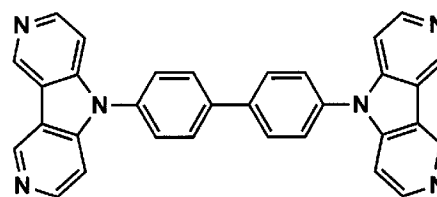
H-26 : 456nm



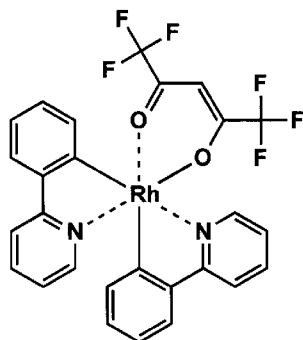
H-27 : 455nm



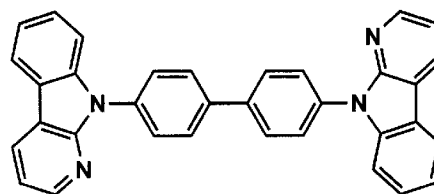
H-28 : 449nm



H-29 : 451nm

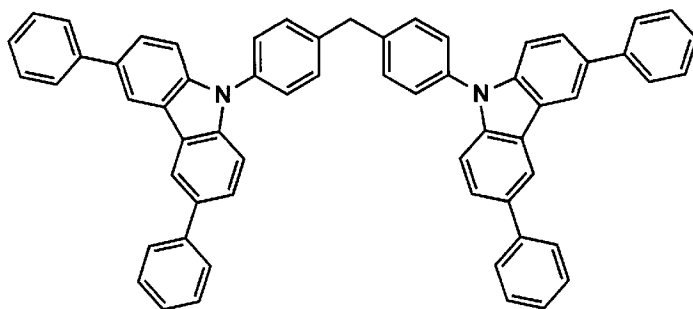
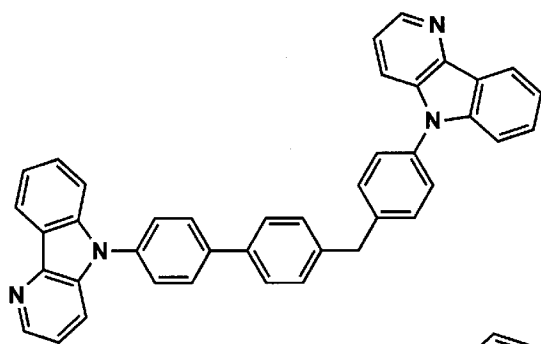
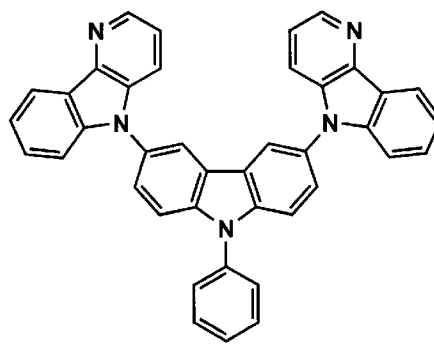
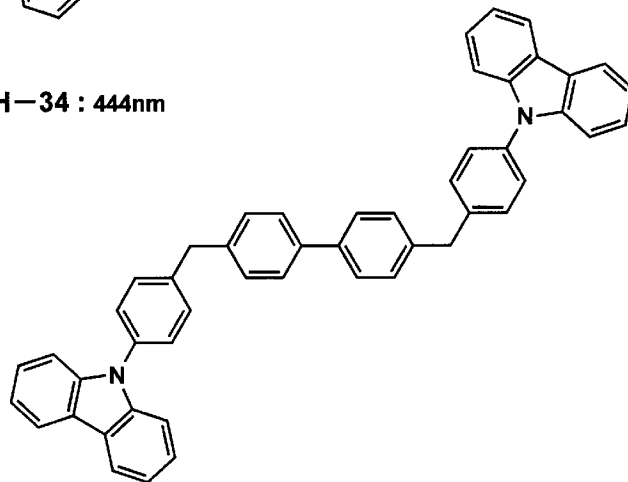
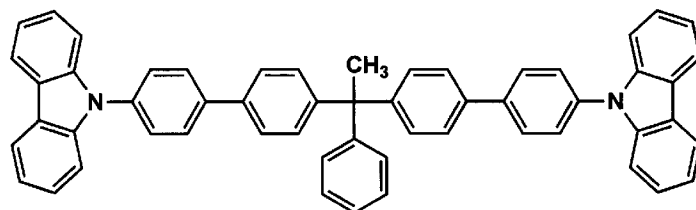


H-30 : 458nm



[0082]

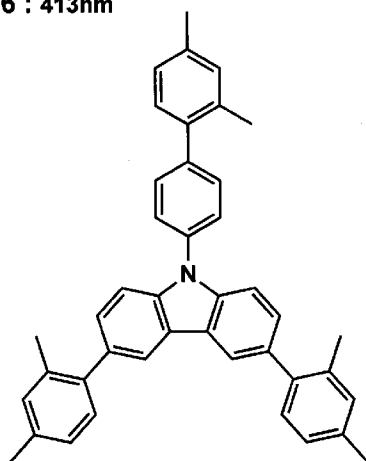
[化21]

H-31 : 448nm**H-32 : 432nm****H-33 : 428nm****H-34 : 444nm****H-35 : 456nm**

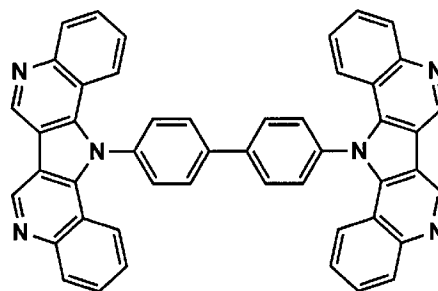
[0083]

[化22]

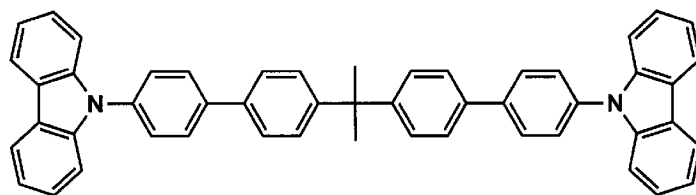
H-36 : 413nm



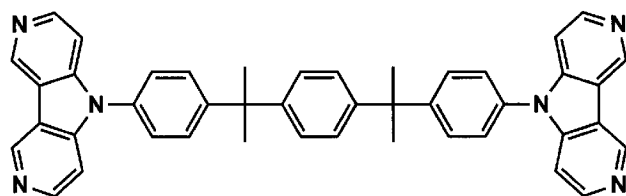
H-37 : 440nm



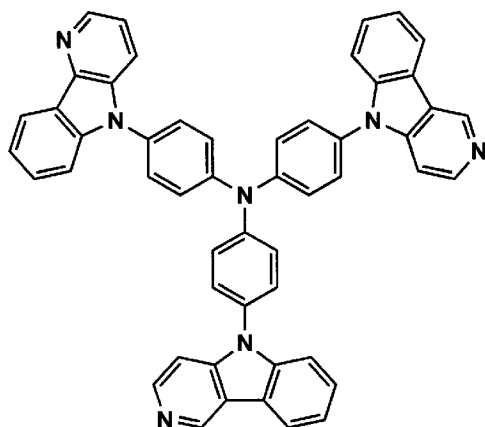
H-38 : 434nm



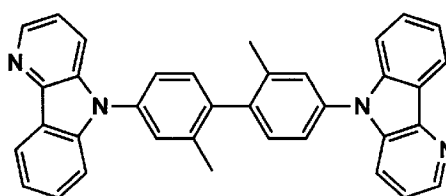
H-39 : 395nm



H-40 : 432nm



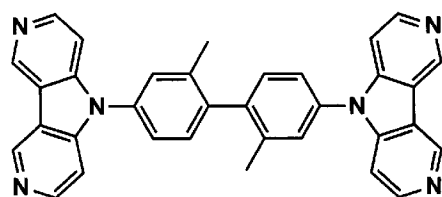
H-41 : 420nm



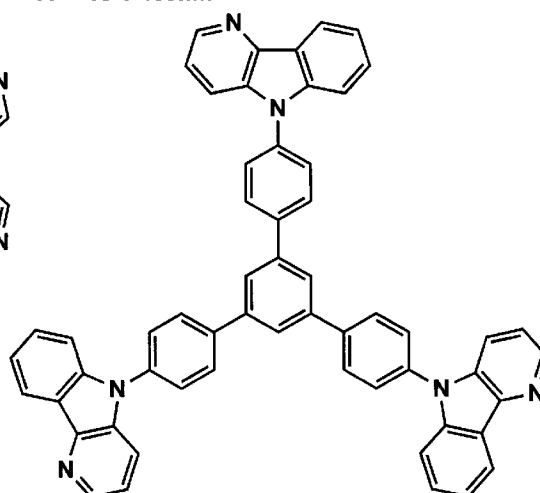
[0084]

[化23]

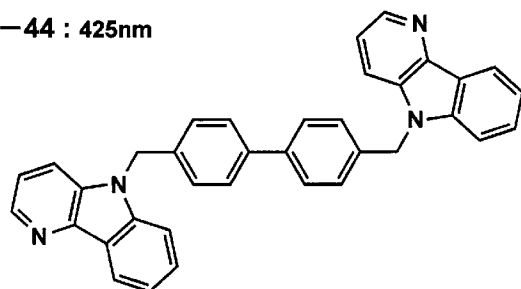
H-42 : 398nm



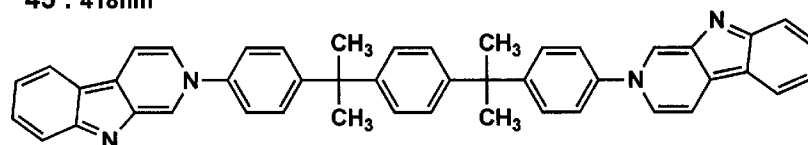
H-43 : 453nm



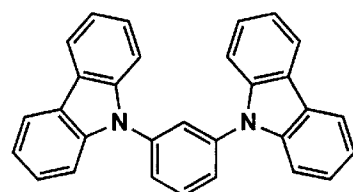
H-44 : 425nm



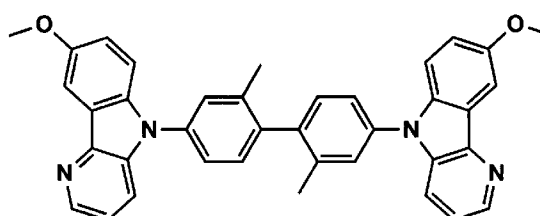
H-45 : 418nm



H-46 : 411nm



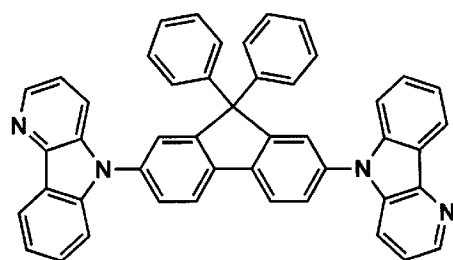
H-47 : 442nm



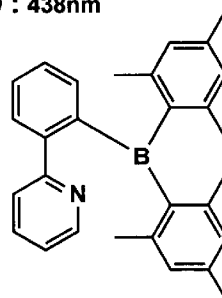
[0085]

[化24]

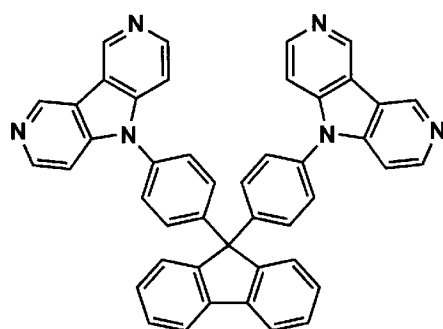
H-48 : 449nm



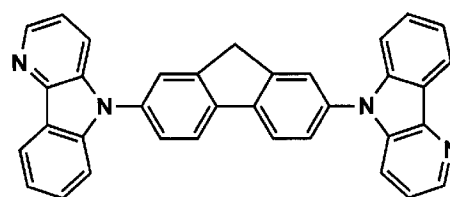
H-49 : 438nm



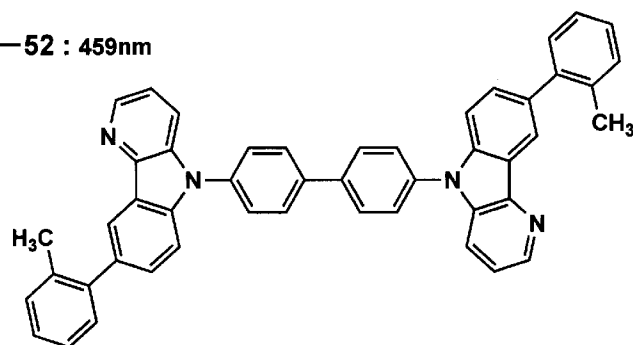
H-50 : 432nm



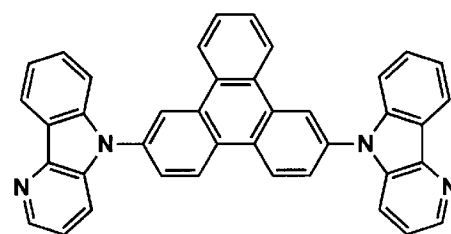
H-51 : 453nm



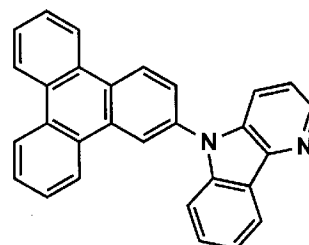
H-52 : 459nm



H-53 : 444nm



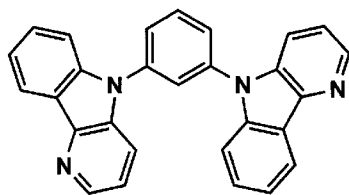
H-54 : 439nm



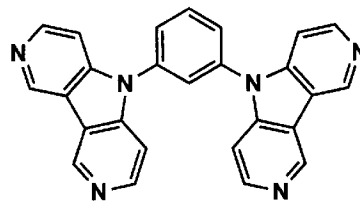
[0086]

[化25]

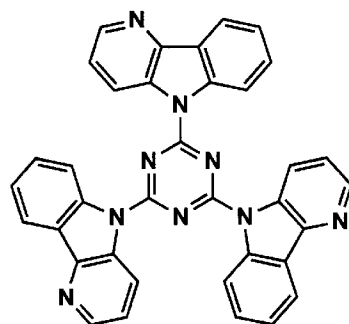
H-55 : 420nm



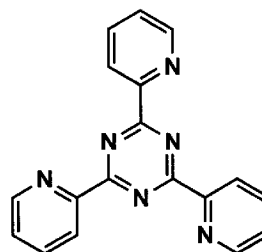
H-56 : 397nm



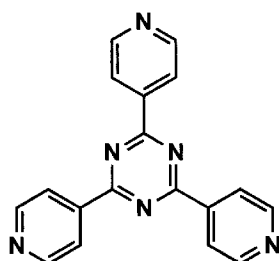
H-57 : 417nm



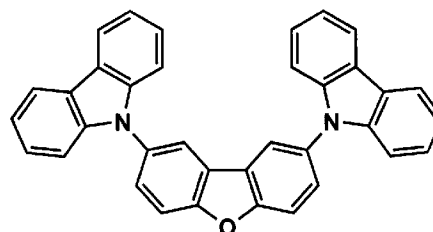
H-58 : 413nm



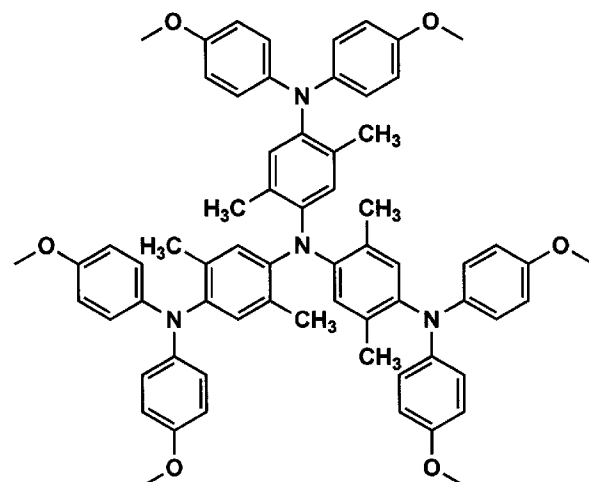
H-59 : 397nm



H-60 : 414nm



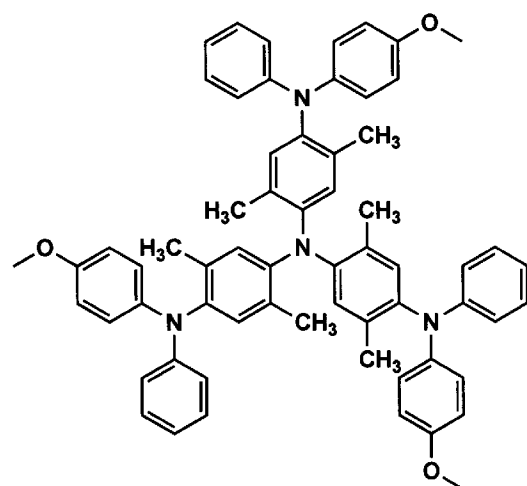
H-61 : 449nm



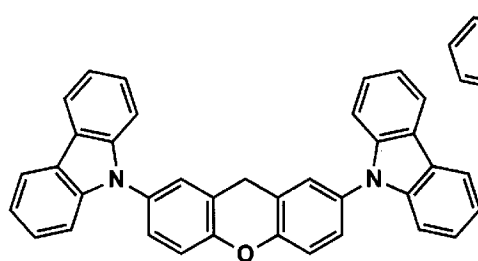
[0087]

[化26]

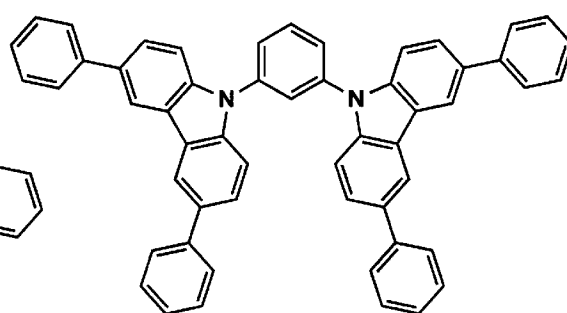
H-62 : 444nm



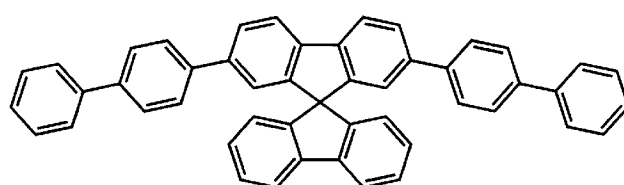
H-63 : 411nm



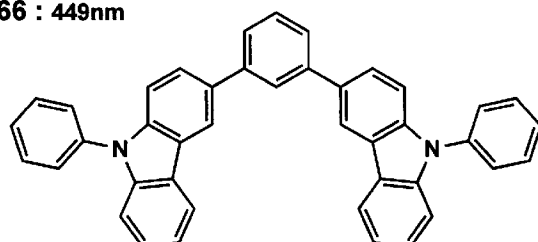
H-64 : 448nm



H-65 : 452nm



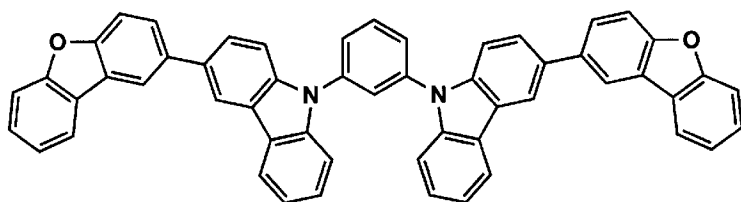
H-66 : 449nm



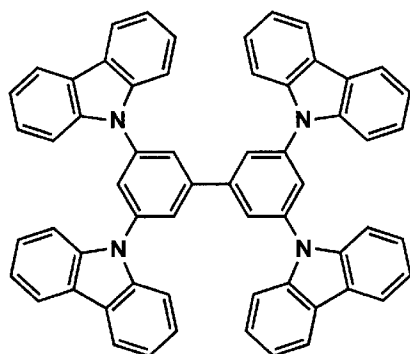
[0088]

[化27]

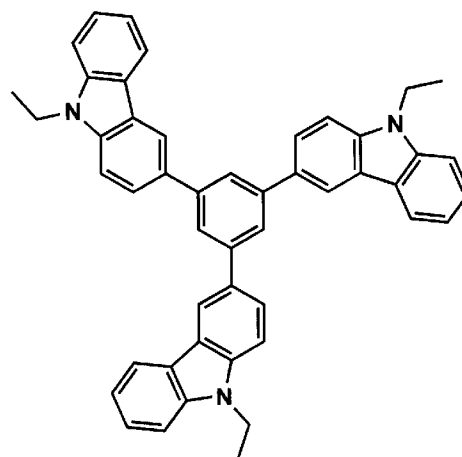
H-67 : 442nm



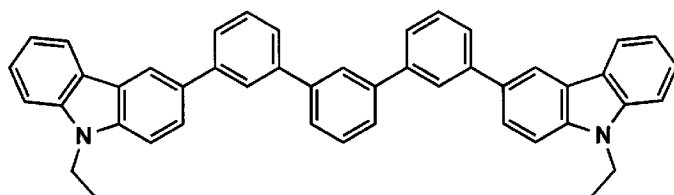
H-68 : 446nm



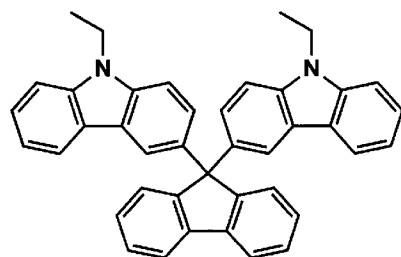
H-69 : 450nm



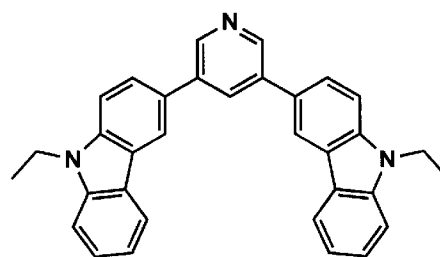
H-70 : 451nm



H-71 : 432nm



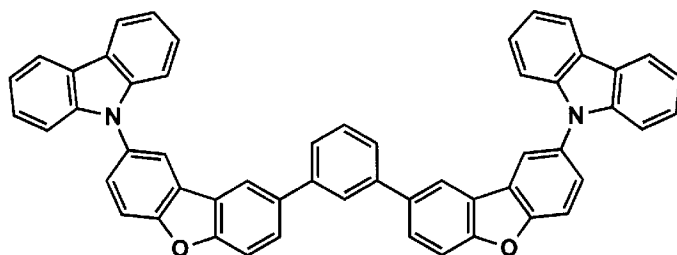
H-72 : 454nm



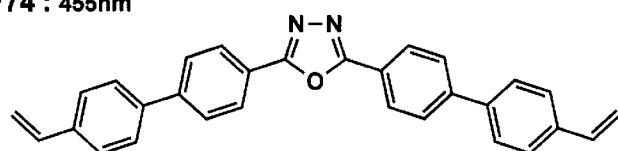
[0089]

[化28]

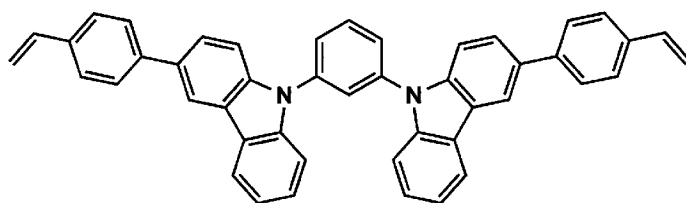
H-73 : 437nm



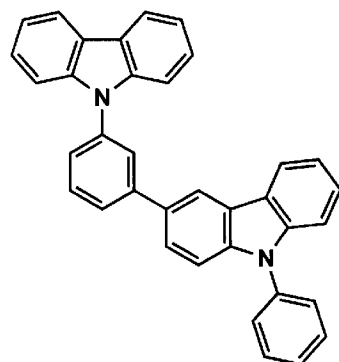
H-74 : 455nm



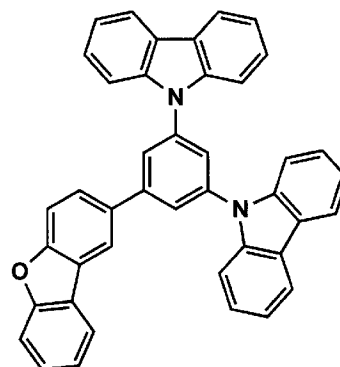
H-75 : 441nm



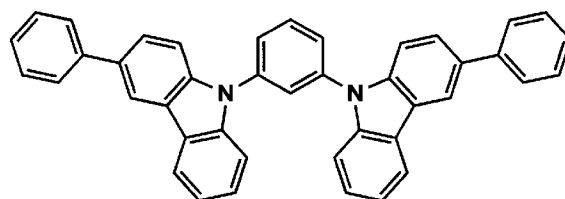
H-76 : 446nm



H-77 : 436nm



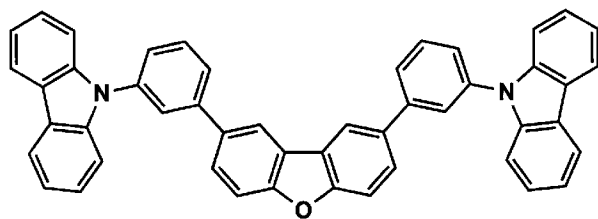
H-78 : 446nm



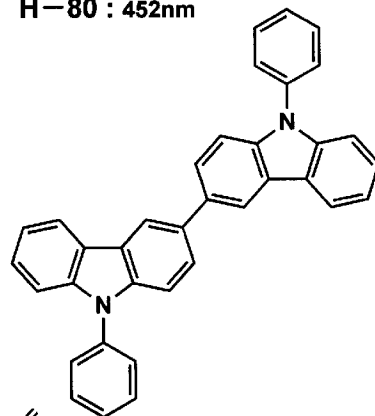
[0090]

[化29]

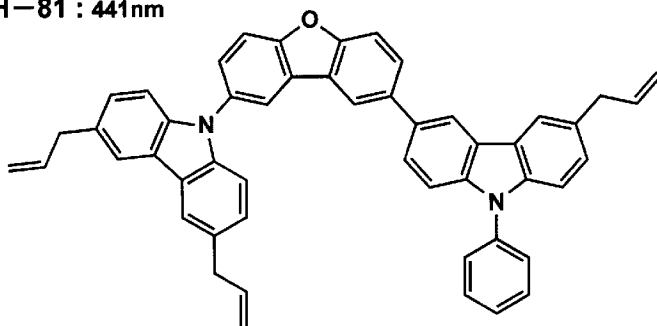
H-79 : 436nm



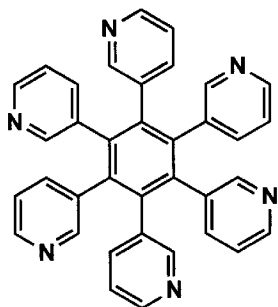
H-80 : 452nm



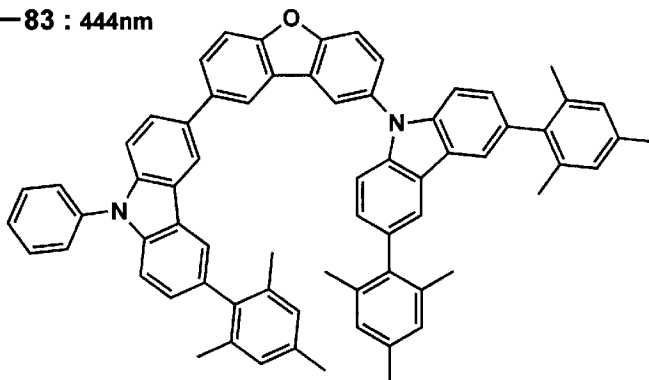
H-81 : 441nm



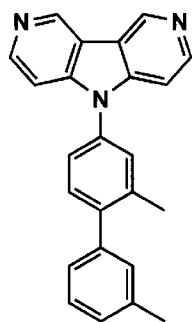
H-82 : 419nm



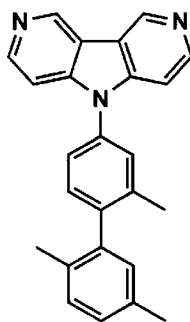
H-83 : 444nm



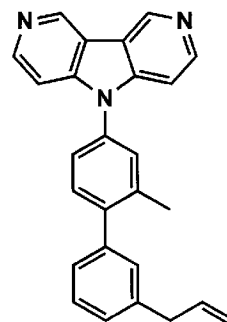
H-84 : 431nm



H-85 : 397nm



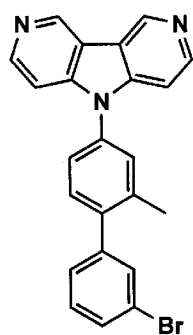
H-86 : 436nm



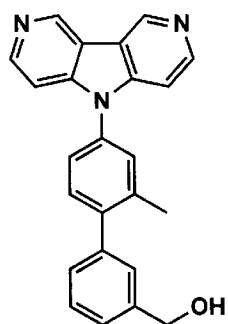
[0091]

[化30]

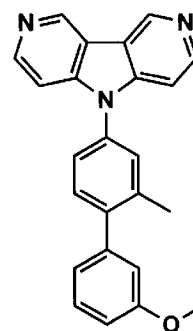
H-87 : 430nm



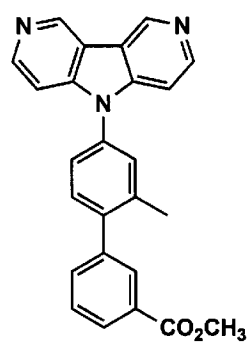
H-88 : 431nm



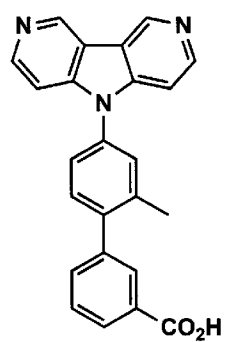
H-89 : 426nm



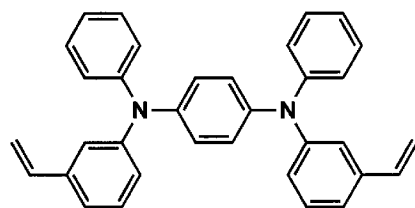
H-90 : 430nm



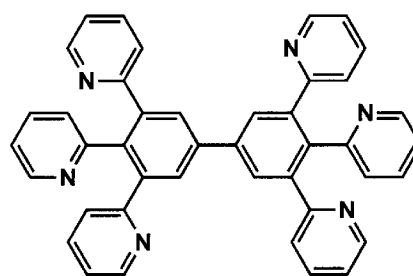
H-91 : 430nm



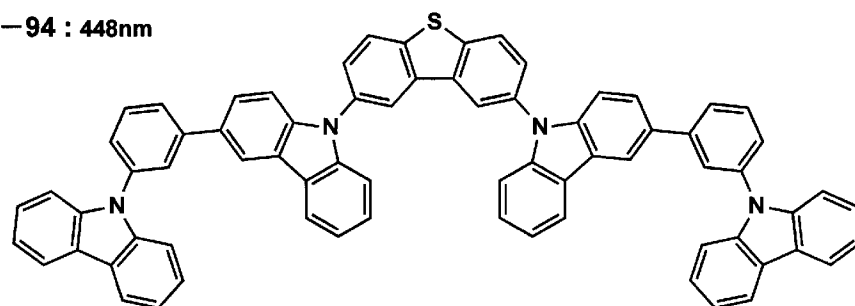
H-92 : 447nm



H-93 : 398nm

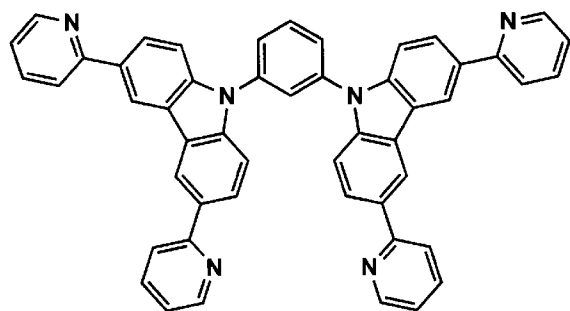
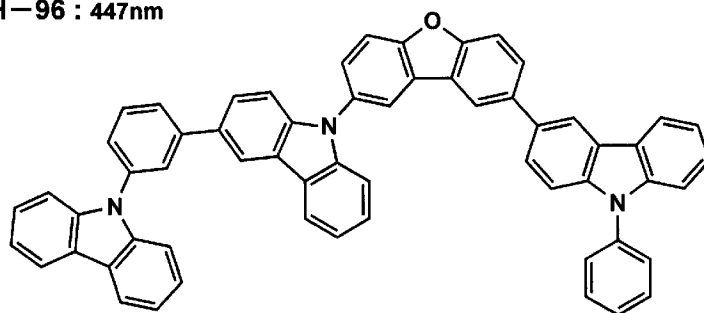
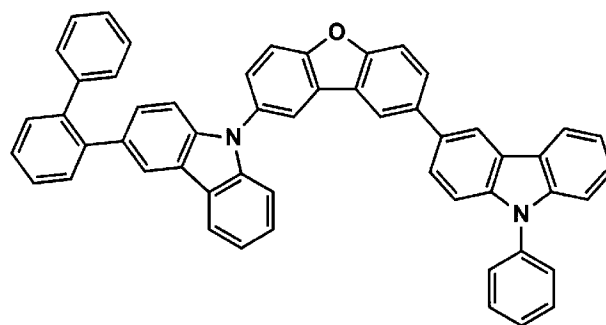
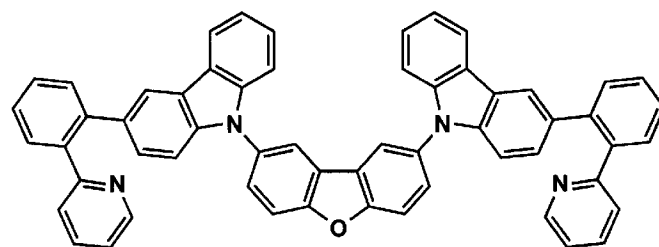


H-94 : 448nm



[0092]

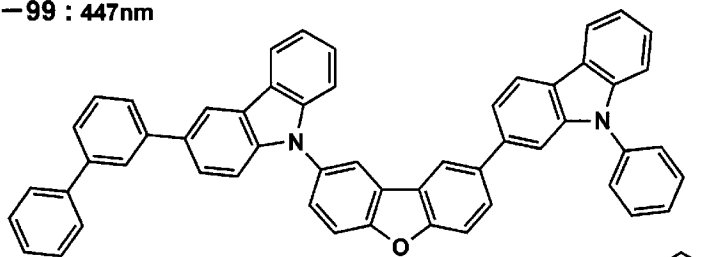
[化31]

H-95 : 447nm**H-96 : 447nm****H-97 : 443nm****H-98 : 415nm**

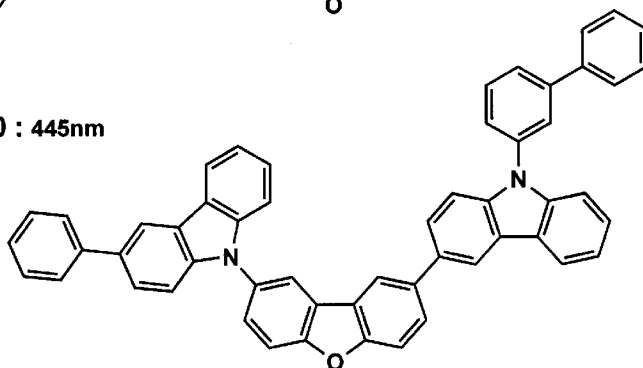
[0093]

[化32]

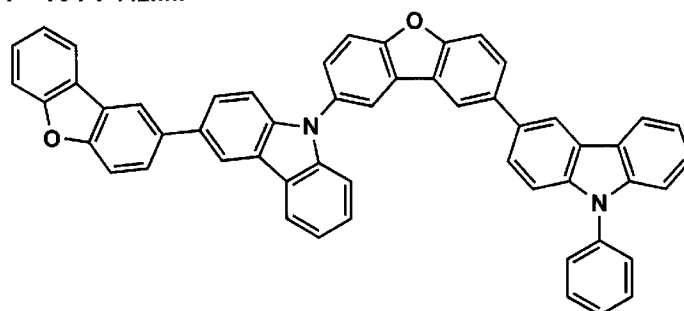
H-99 : 447nm



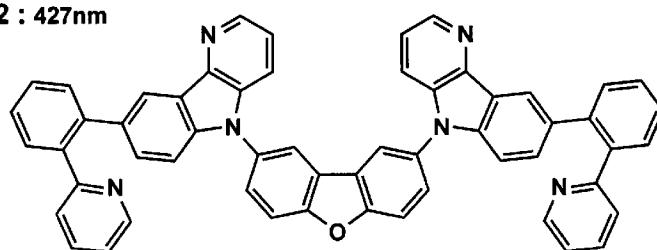
H-100 : 445nm



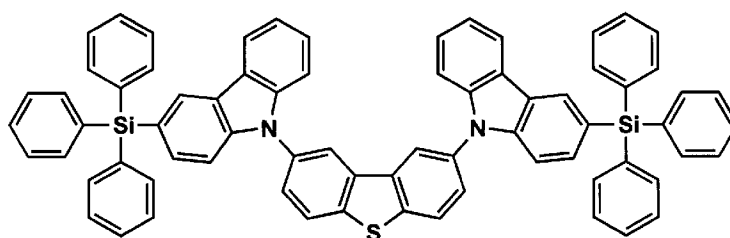
H-101 : 442nm



H-102 : 427nm



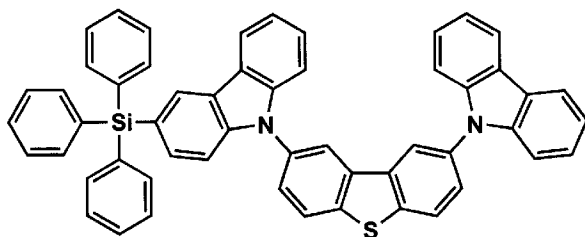
H-103 : 430nm



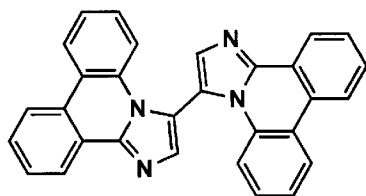
[0094]

[化33]

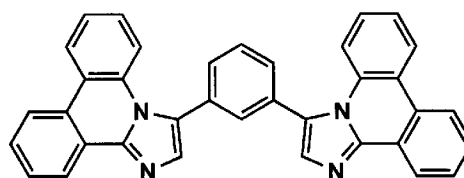
H-104 : 430nm



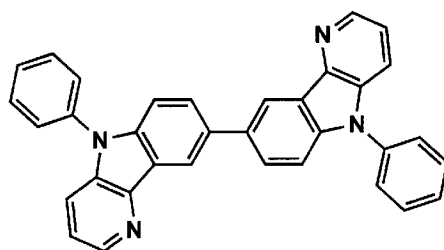
H-105 : 430nm



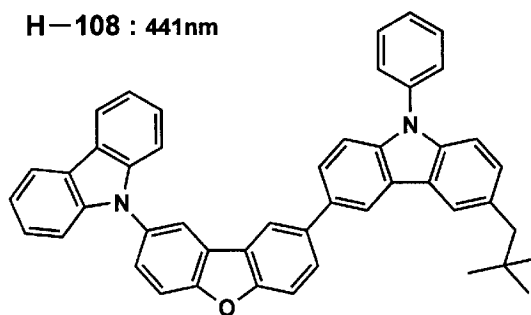
H-106 : 430nm



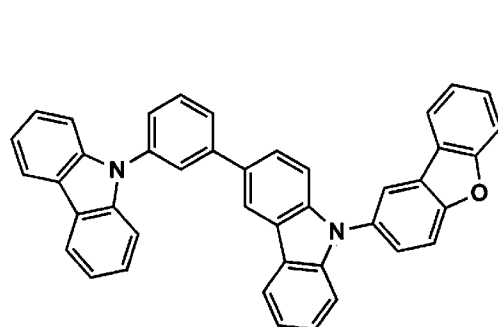
H-107 : 448nm



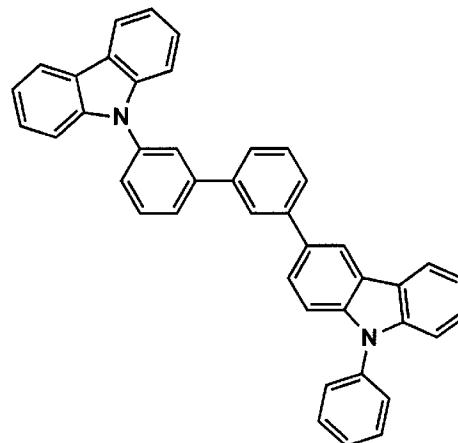
H-108 : 441nm



H-109 : 446nm



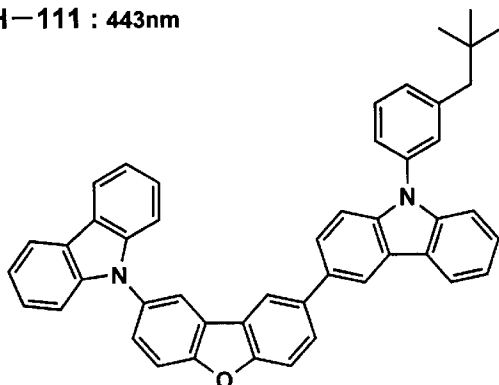
H-110 : 449nm



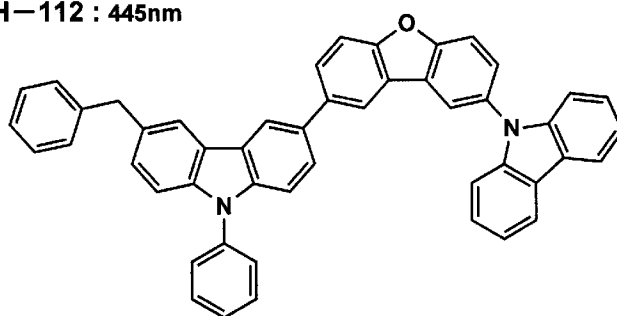
[0095]

[化34]

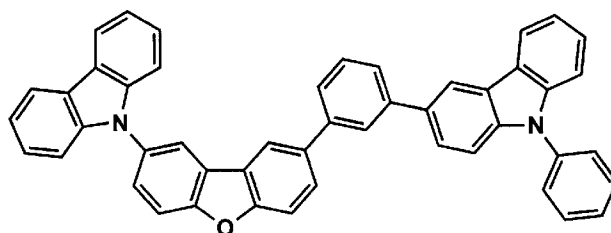
H-111 : 443nm



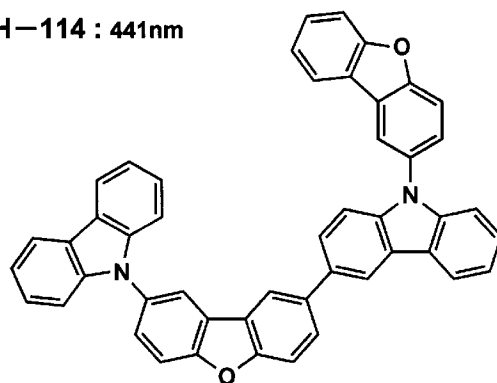
H-112 : 445nm



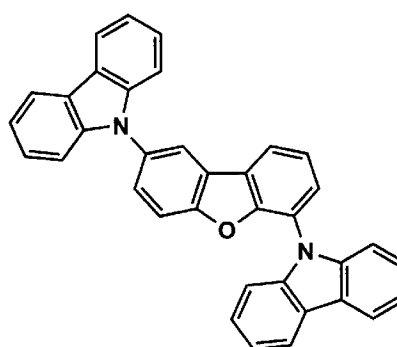
H-113 : 449nm



H-114 : 441nm



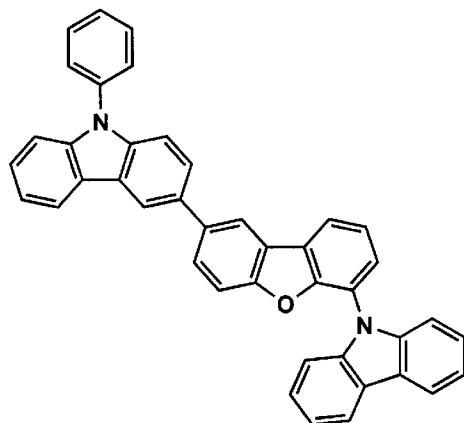
H-115 : 419nm



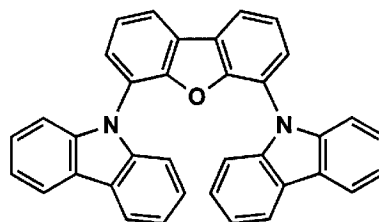
[0096]

[化35]

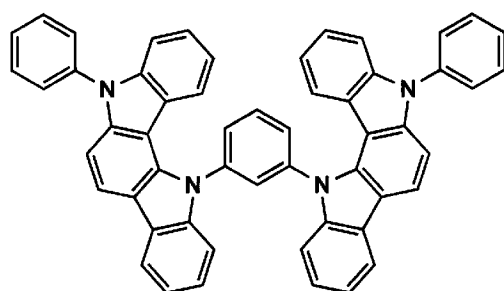
H-116 : 448nm



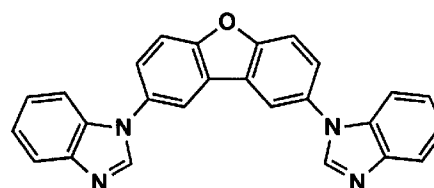
H-117 : 423nm



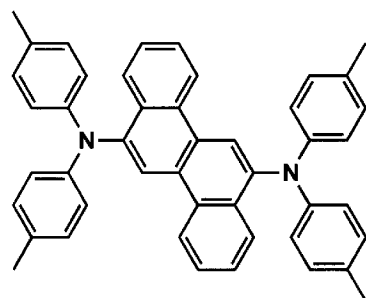
H-118 : 431nm



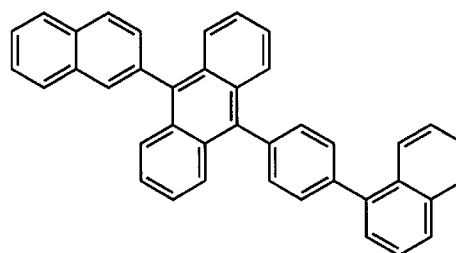
H-119 : 413nm



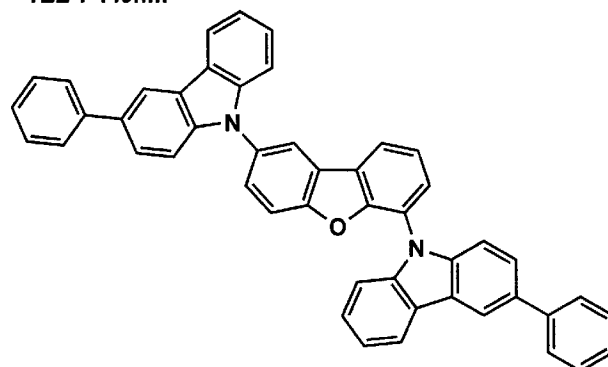
H-120 : 403nm



H-121 : 408nm



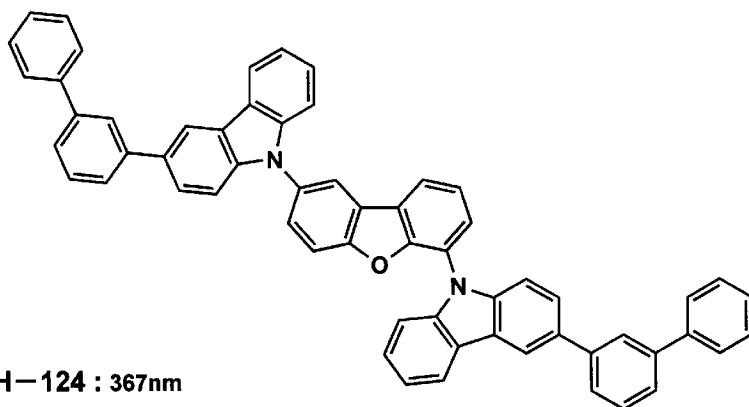
H-122 : 449nm



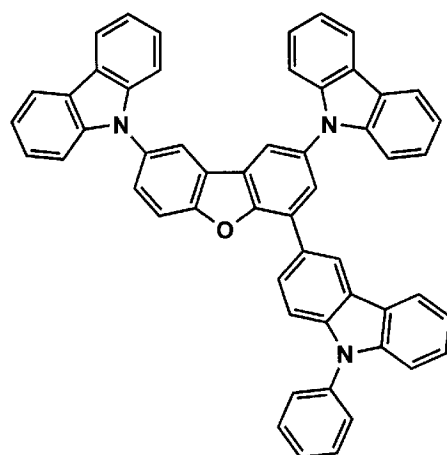
[0097]

[化36]

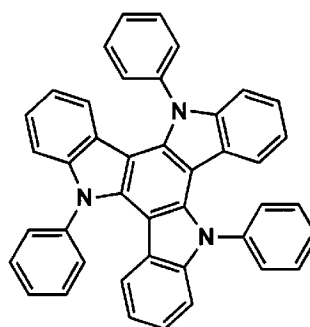
H-123 : 449nm



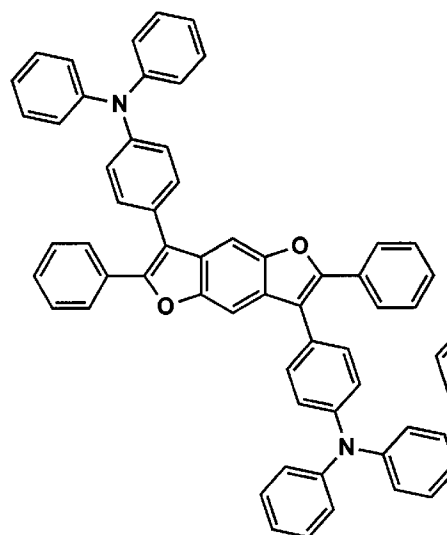
H-124 : 367nm



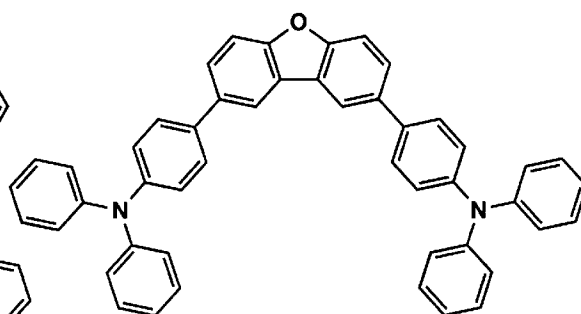
H-125 : 436nm



H-126 : 423nm



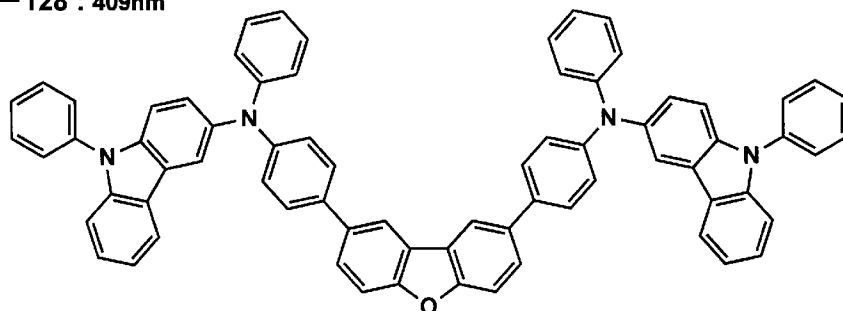
H-127 : 374nm



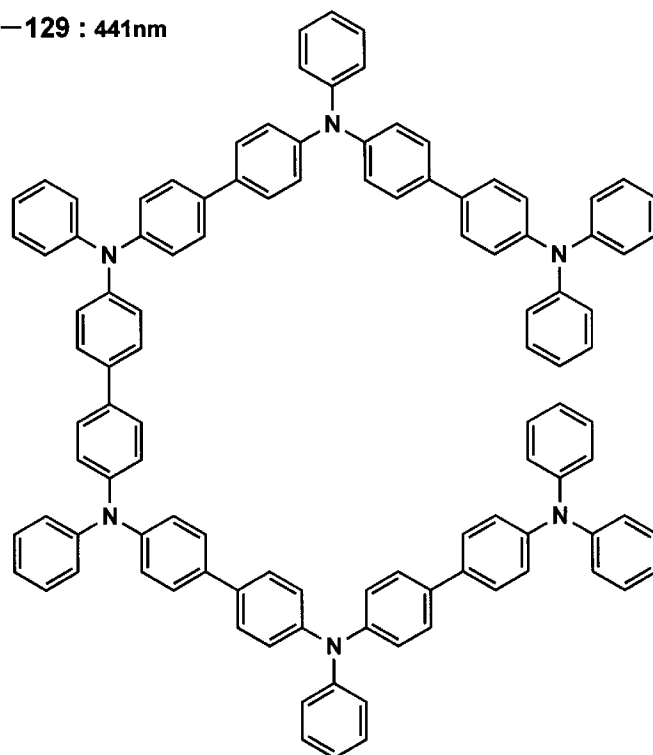
[0098]

[化37]

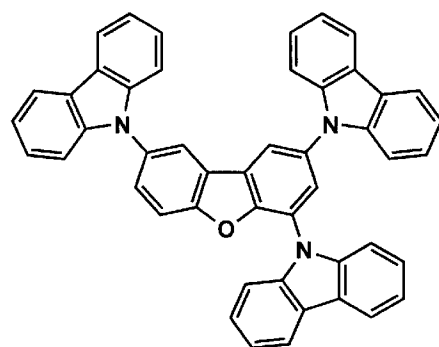
H-128 : 409nm



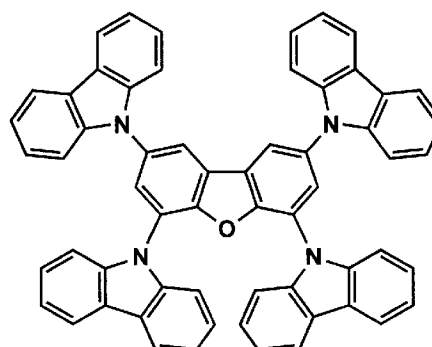
H-129 : 441nm



H-130 : 422nm



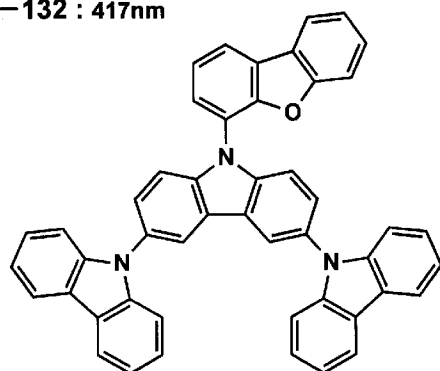
H-131 : 430nm



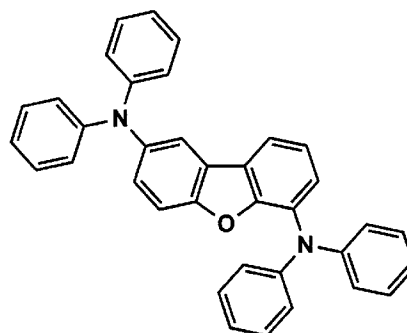
[0099]

[化38]

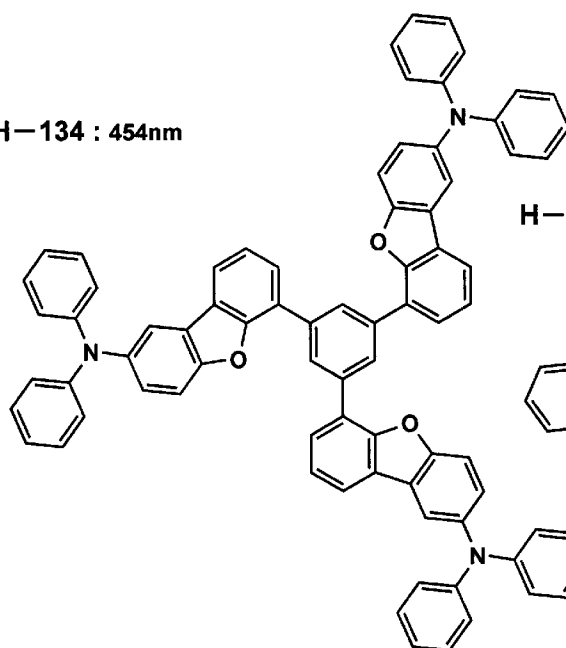
H-132 : 417nm



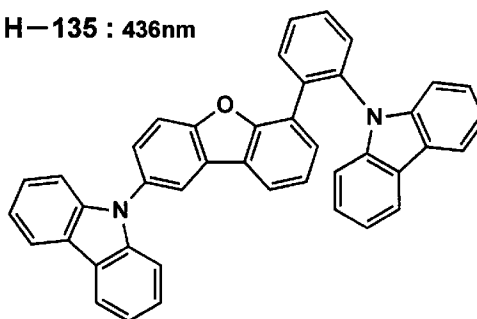
H-133 : 451nm



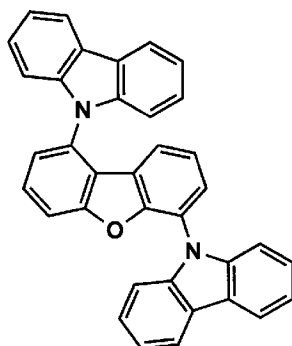
H-134 : 454nm



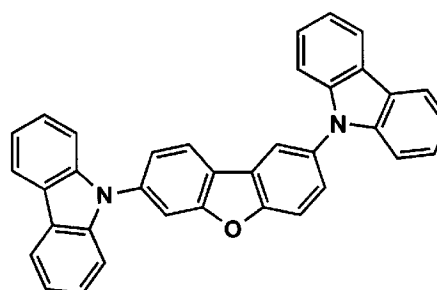
H-135 : 436nm



H-136 : 418nm



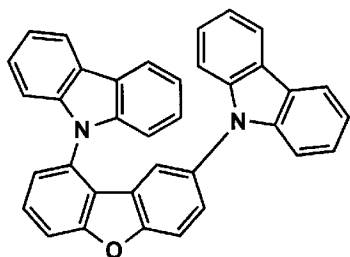
H-137 : 434nm



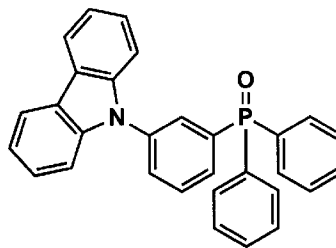
[0100]

[化39]

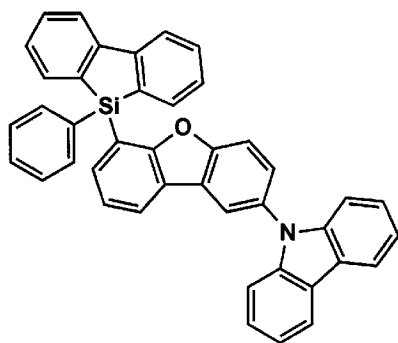
H-138 : 420nm



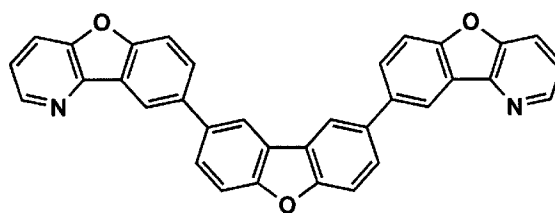
H-139 : 411nm



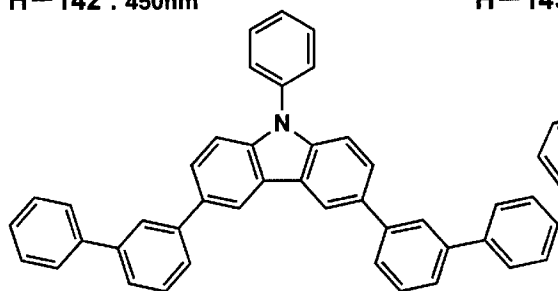
H-140 : 452nm



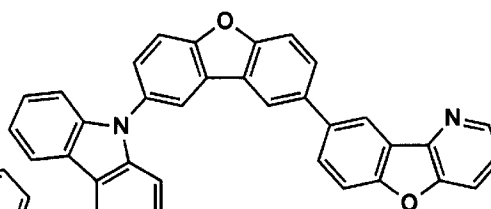
H-141 : 419nm



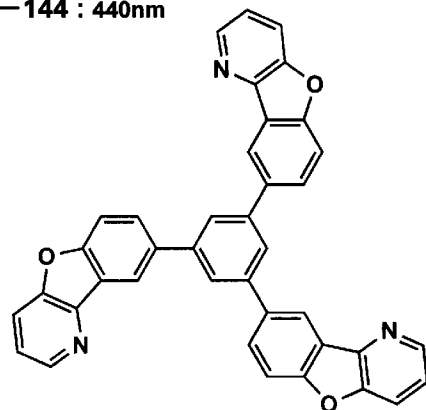
H-142 : 450nm



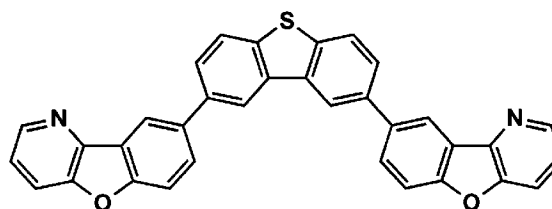
H-143 : 416nm



H-144 : 440nm



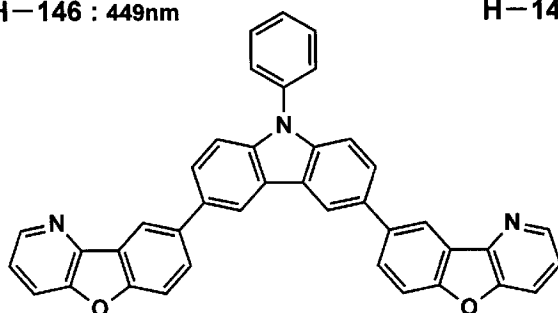
H-145 : 415nm



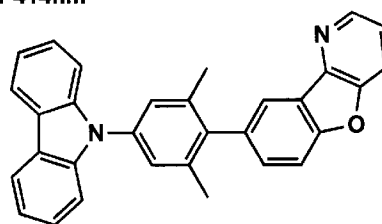
[0101]

[化40]

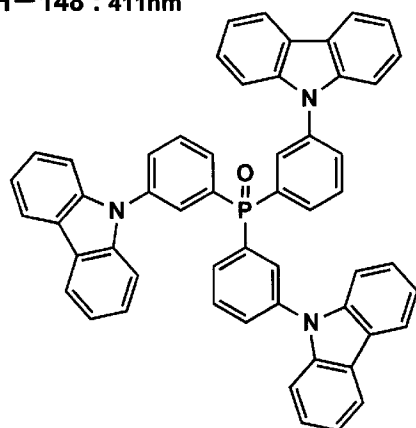
H-146 : 449nm



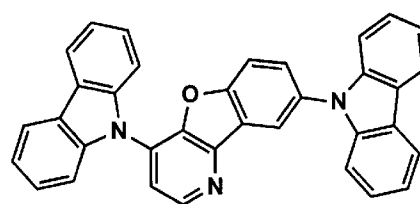
H-147 : 414nm



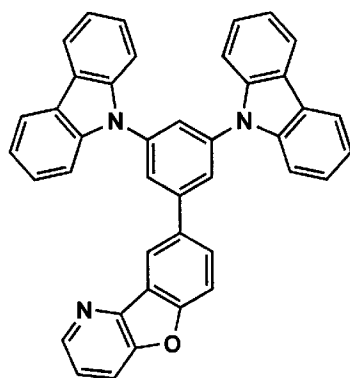
H-148 : 411nm



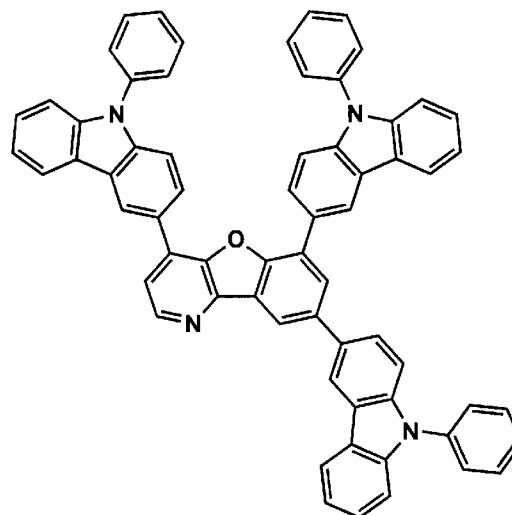
H-149 : 415nm



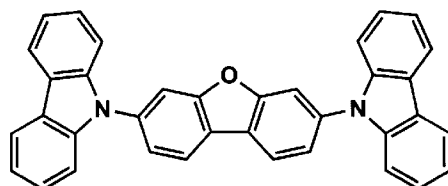
H-150 : 414nm



H-151 : 458nm



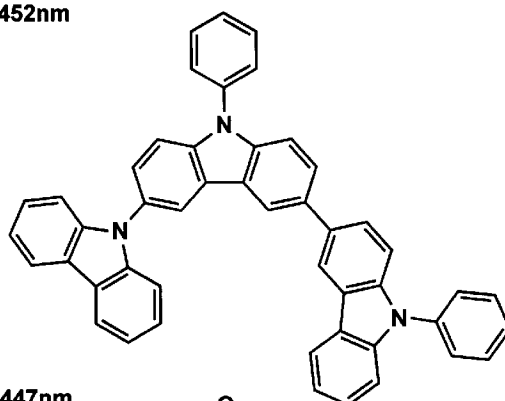
H-152 : 447nm



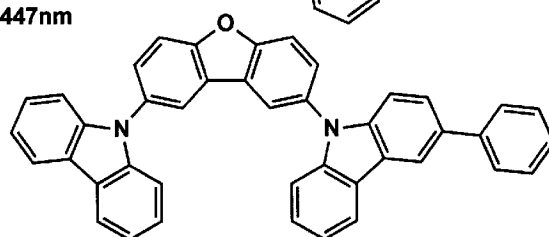
[0102]

[化41]

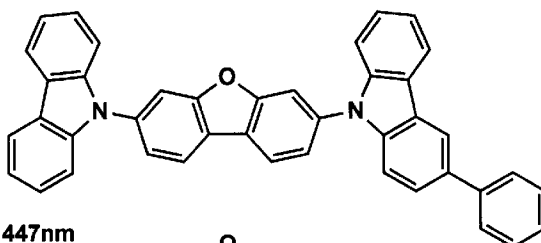
H-153 : 452nm



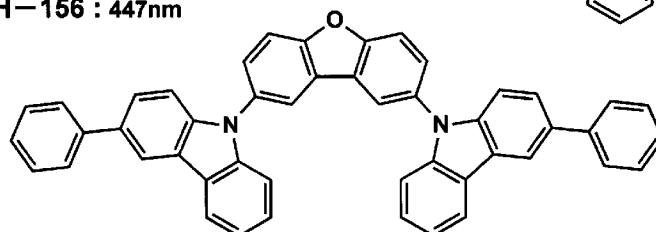
H-154 : 447nm



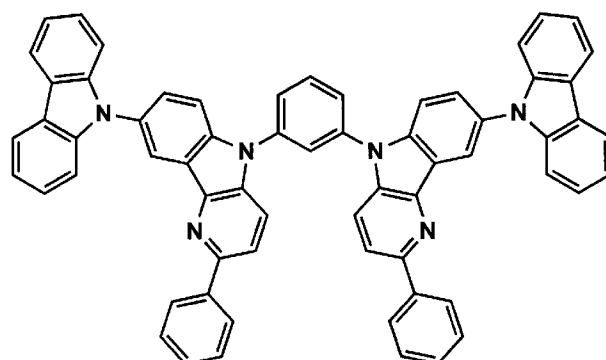
H-155 : 447nm



H-156 : 447nm



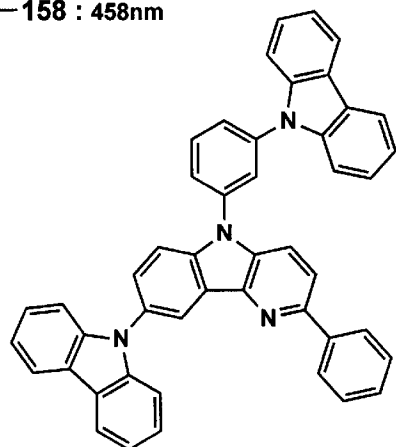
H-157 : 459nm



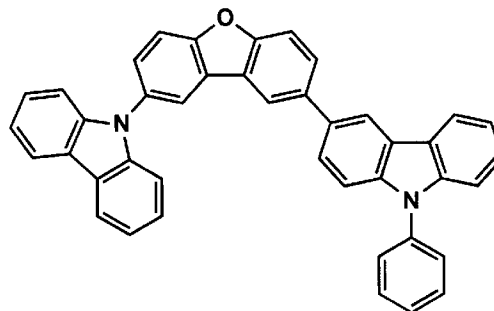
[0103]

[化42]

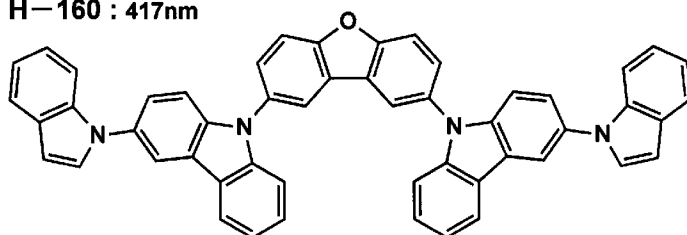
H-158 : 458nm



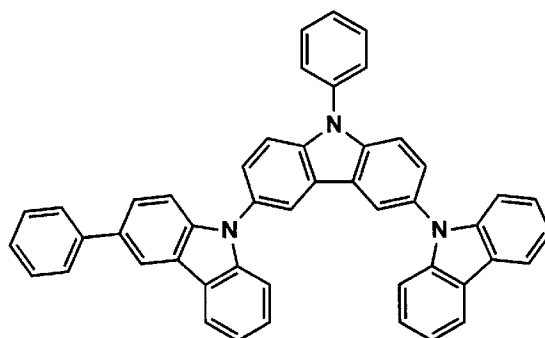
H-159 : 444nm



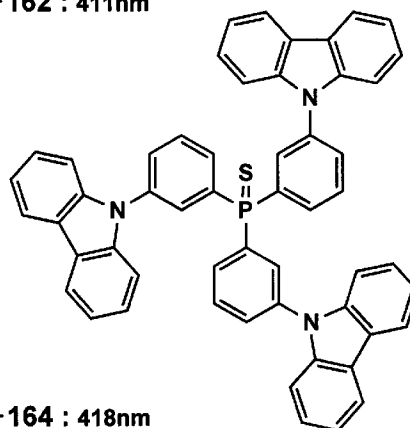
H-160 : 417nm



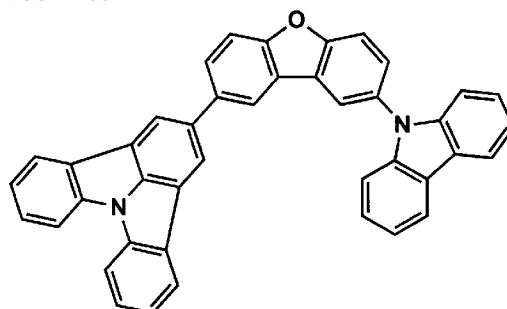
H-161 : 446nm



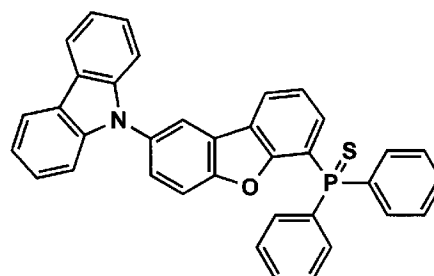
H-162 : 411nm



H-163 : 439nm

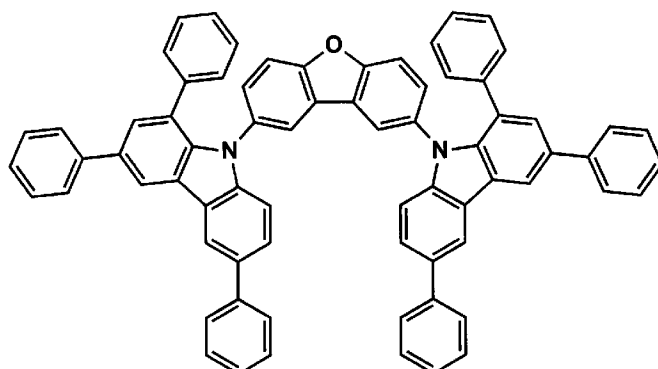
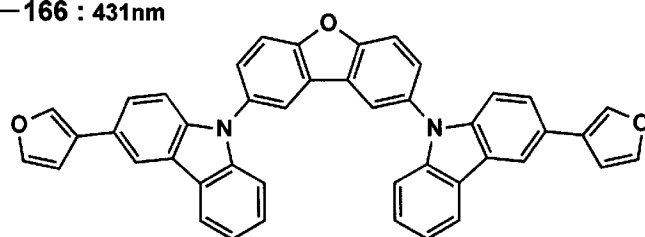
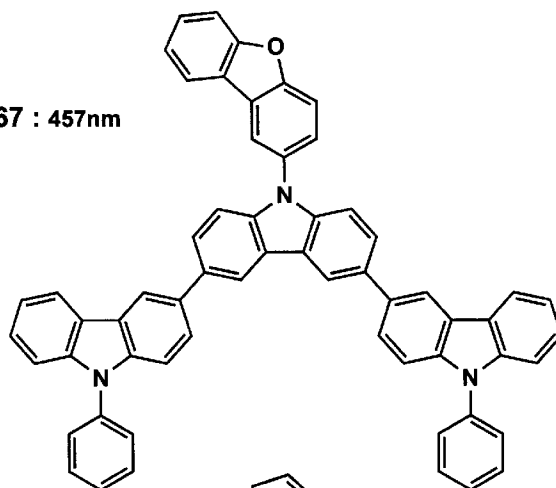
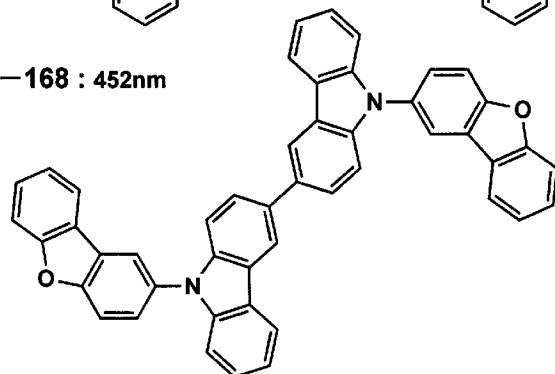


H-164 : 418nm



[0104]

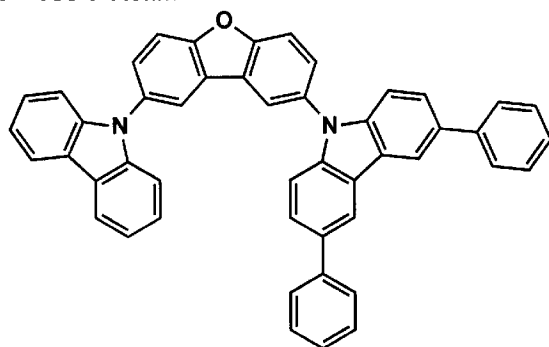
[化43]

H-165 : 450nm**H-166 : 431nm****H-167 : 457nm****H-168 : 452nm**

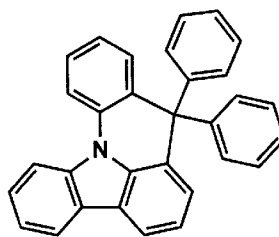
[0105]

[化44]

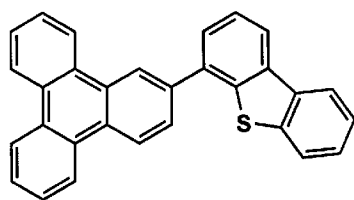
H-169 : 449nm



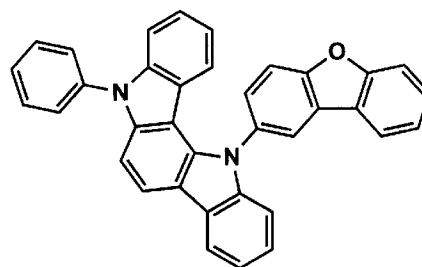
H-170 : 418nm



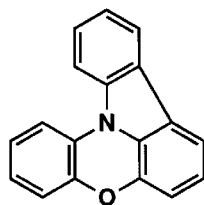
H-171 : 337nm



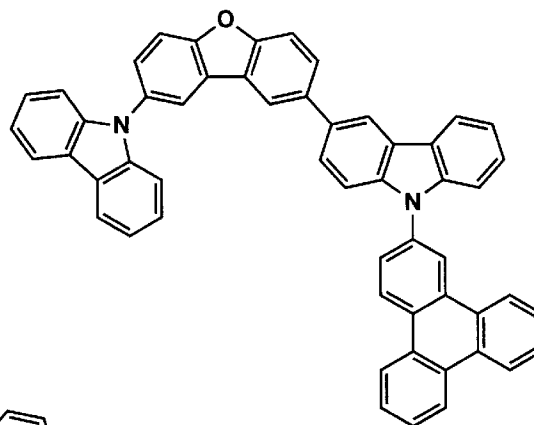
H-172 : 430nm



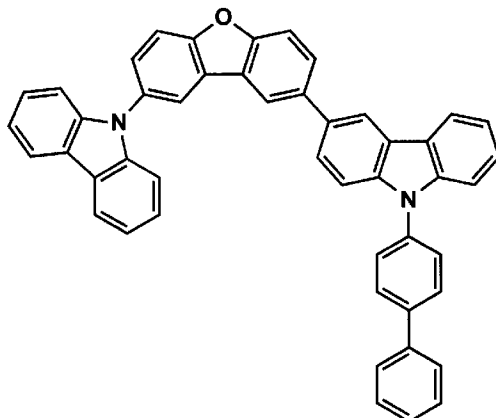
H-173 : 366nm



H-174 : 442nm

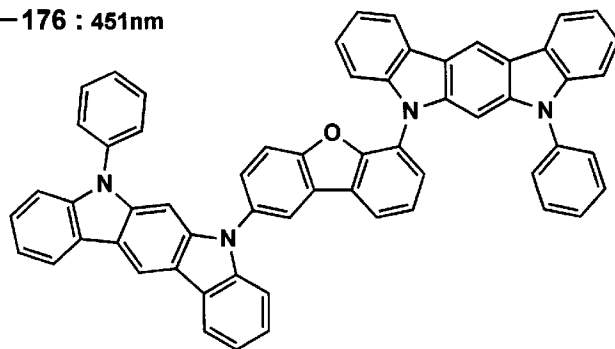
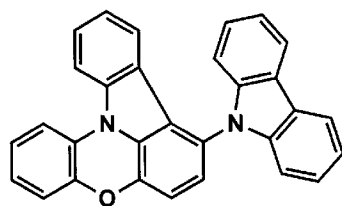
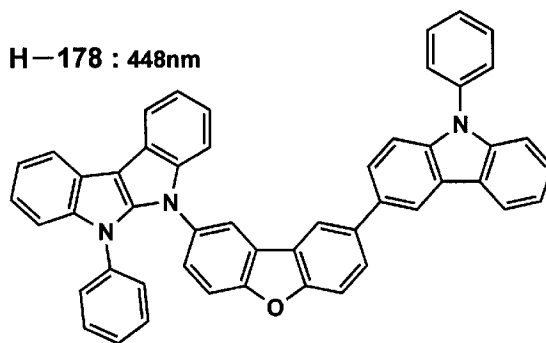
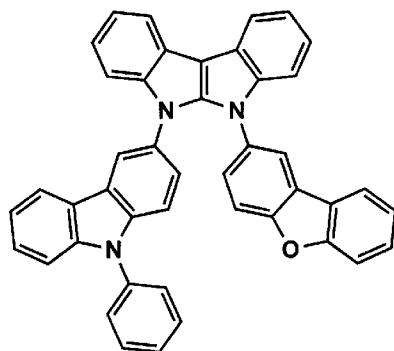
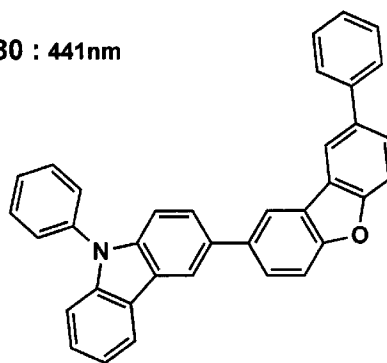
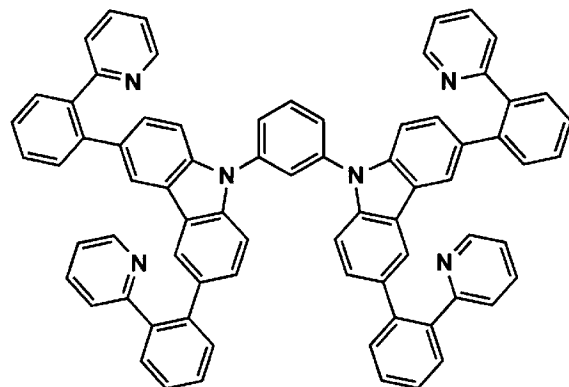


H-175 : 455nm



[0106]

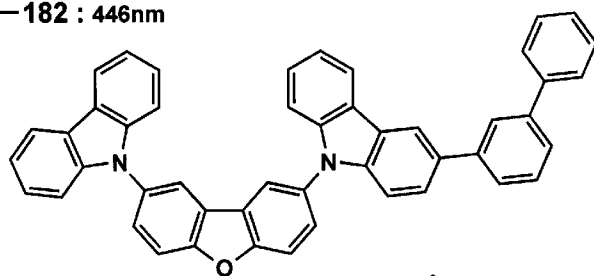
[化45]

H-176 : 451nm**H-177 : 451nm****H-178 : 448nm****H-179 : 414nm****H-180 : 441nm****H-181 : 445nm**

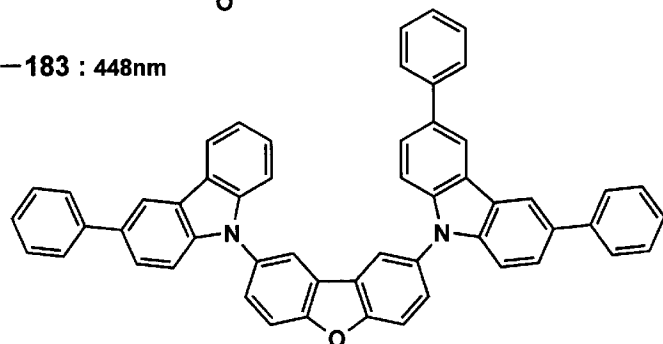
[0107]

[化46]

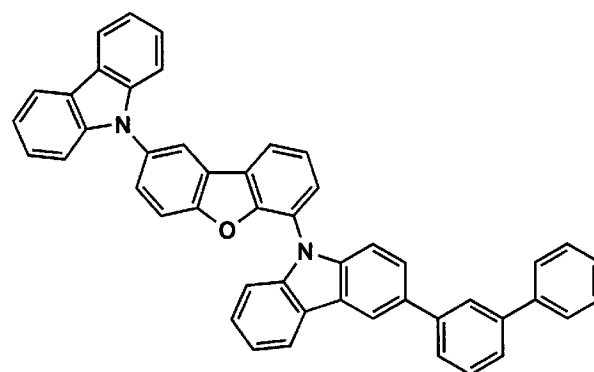
H-182 : 446nm



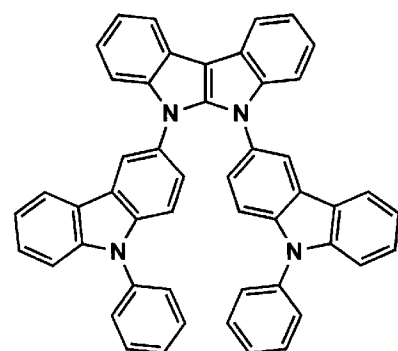
H-183 : 448nm



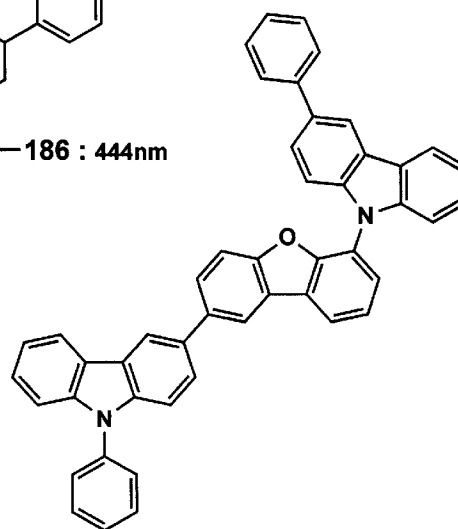
H-184 : 445nm



H-185 : 414nm



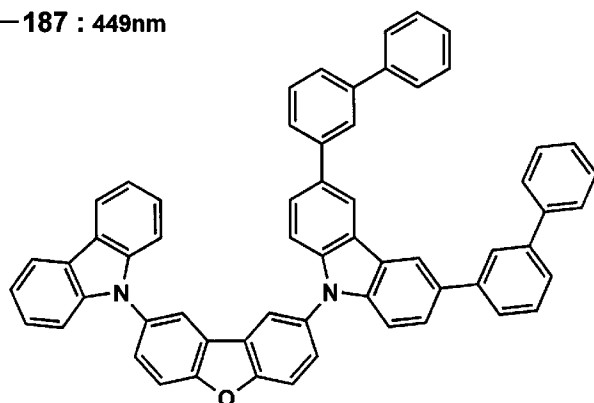
H-186 : 444nm



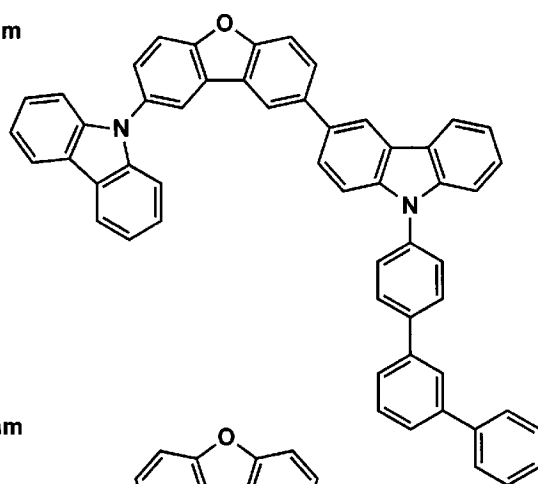
[0108]

[化47]

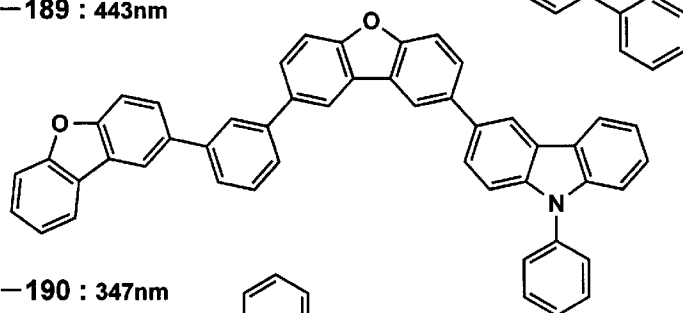
H-187 : 449nm



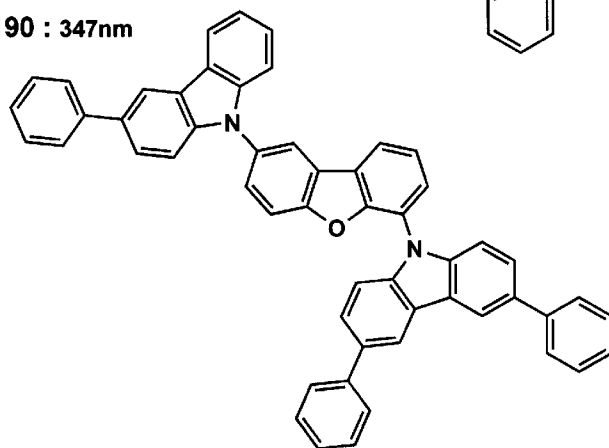
H-188 : 456nm



H-189 : 443nm



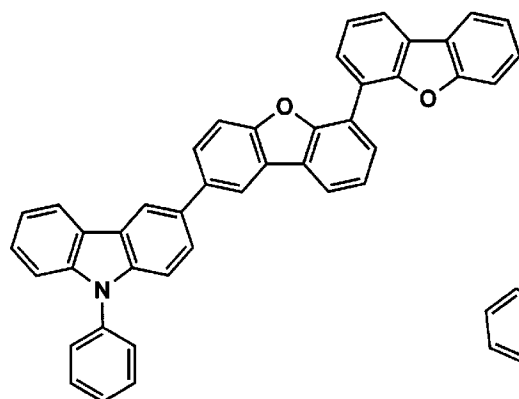
H-190 : 347nm



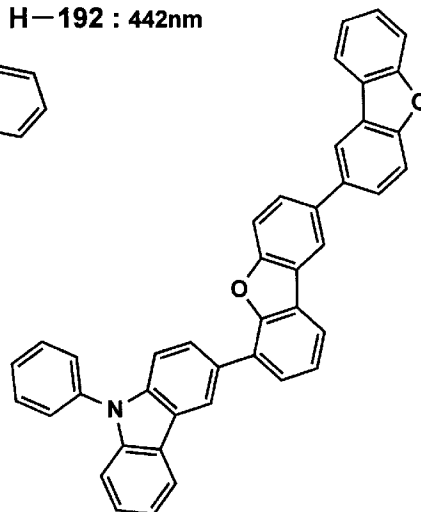
[0109]

[化48]

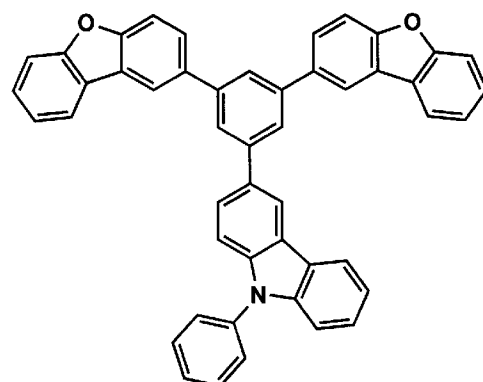
H-191 : 449nm



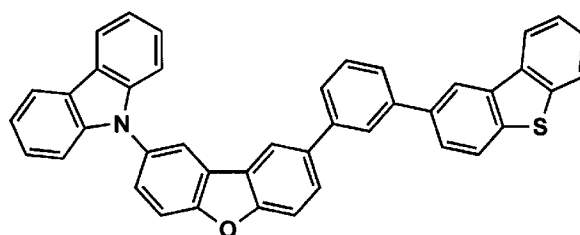
H-192 : 442nm



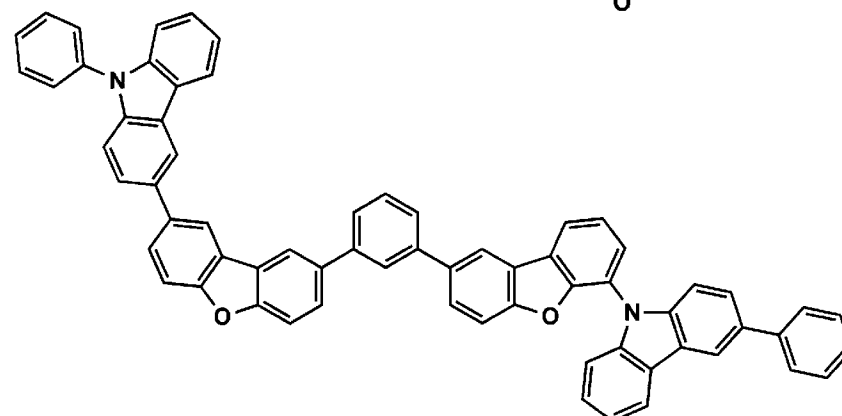
H-193 : 448nm



H-194 : 445nm



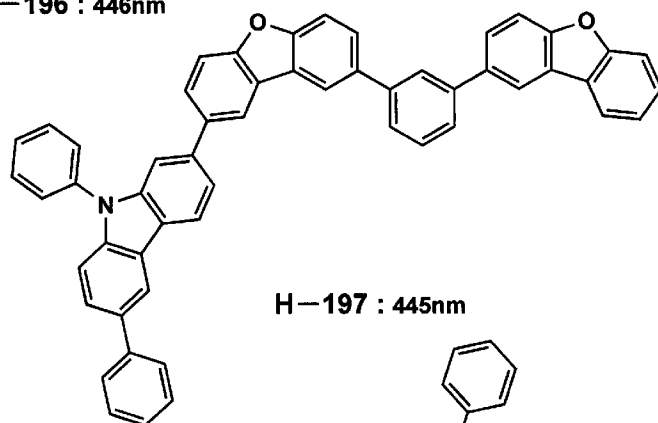
H-195 : 444nm



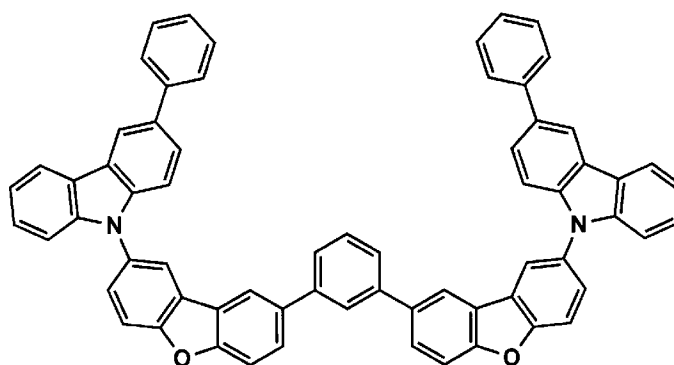
[0110]

[化49]

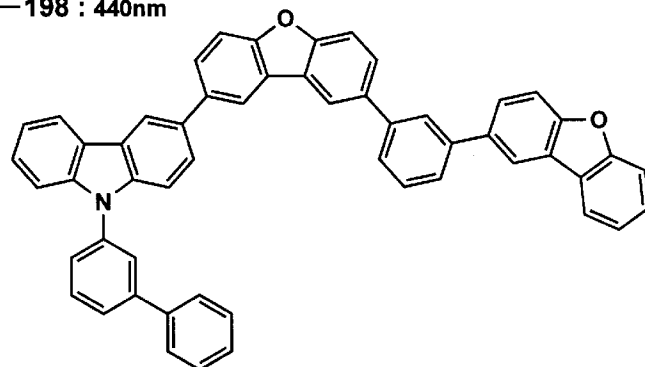
H-196 : 446nm



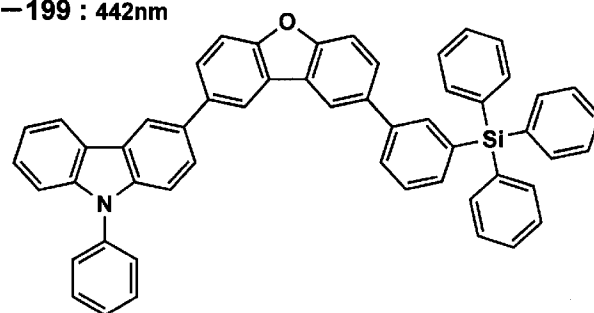
H-197 : 445nm



H-198 : 440nm



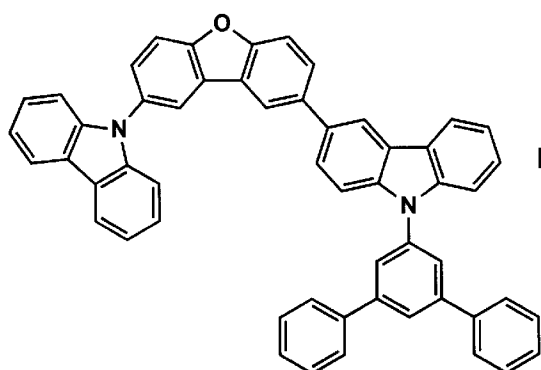
H-199 : 442nm



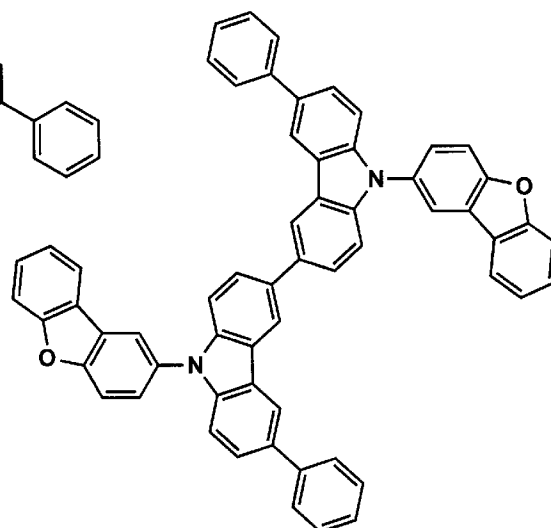
[0111]

[化50]

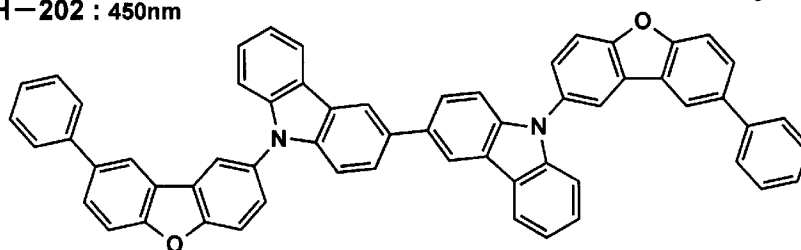
H-200 : 439nm



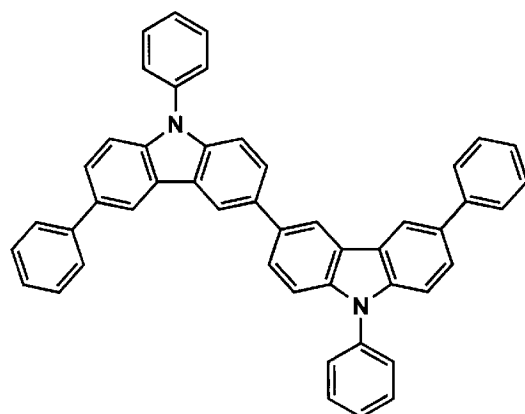
H-201 : 451nm



H-202 : 450nm

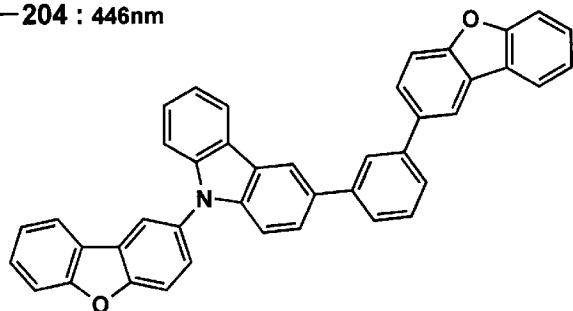
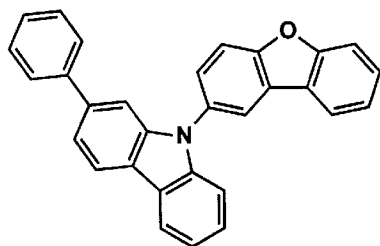
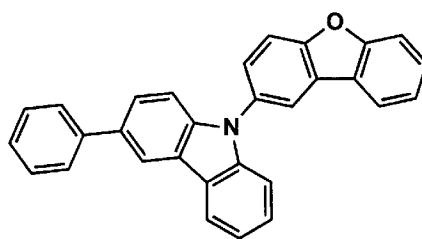
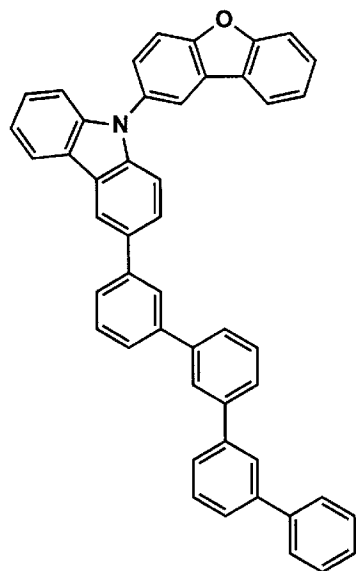
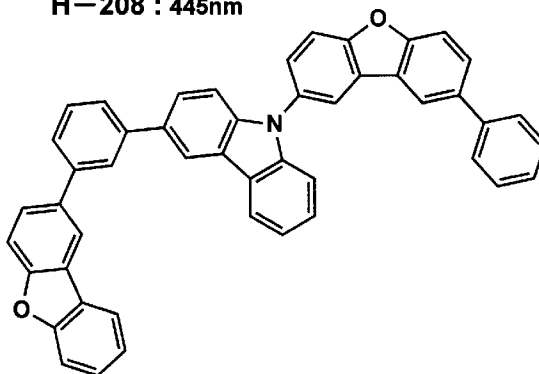
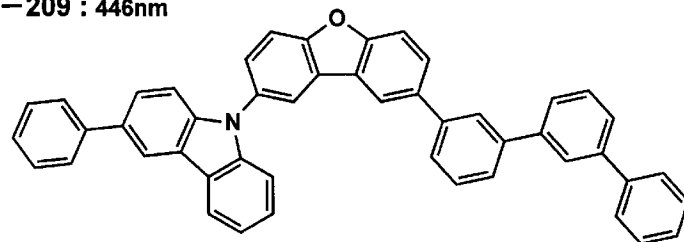


H-203 : 451nm



[0112]

[化51]

H-204 : 446nm**H-205 : 430nm****H-206 : 419nm****H-207 : 445nm****H-208 : 445nm****H-209 : 446nm**

[0113] <有機EL素子の構成層>

本発明の有機EL素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を

挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- (3) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- (4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の中で（7）の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

本発明に係る発光層は、単層または複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

- [0114] 必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう。）や電子注入層（陰極バッファ層ともいう。）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層（陽極バッファ層ともいう。）を設けてもよい。

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

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

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」ともいう。

- [0115] （タンデム構造）

また、本発明の有機EL素子は、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

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

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

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

[0116] 複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 ZnO_2 、TiN、ZrN、HfN、 TiO_x 、 VO_x 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 LaB_6 、 RuO_2 、Al等の導電性無機化合物層や、Au/ Bi_2O_3 等の二層膜や、 $SnO_2/Ag/SnO_2$ 、 $ZnO/Ag/ZnO$ 、 $Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3$ 、 $TiO_2/TiN/TiO_2$ 、 $TiO_2/ZrN/TiO_2$ 等の多層膜、また C_{60} 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0117] 発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた（１）～（７）の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0118] タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第6337492号明細書、米国特許第7420203号明細書、米国特許第7473923号明細書、米国特許第6872472号明細書、米国特許第6107

734号明細書、米国特許第6337492号明細書、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号公報、特開2006-24791号公報、特開2006-49393号公報、特開2006-49394号公報、特開2006-49396号公報、特開2011-96679号公報、特開2005-340187号公報、特許第4711424号、特許第3496681号、特許第3884564号、特許第4213169号、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、特開2003-272860号公報、特開2003-045676号公報及び国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0119] 以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0120] [発光層]

本発明に係る発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。本発明に係る発光層は、本発明で規定する要件を満たしていれば、その構成に特に制限はない。

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

また、本発明の個々の発光層の層厚としては、2nm～1μmの範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは2～200nmの範囲内に調整され、更に好ましくは3～150nmの範囲内に調整される。

本発明に係る発光層には、前述のTADF化合物を発光ドーパント（以下、発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。

）として含有し、前述のホスト化合物（マトリックス材料、単にホストともいう。）とを含有することが好ましい。

[0121] 〔電子輸送層〕

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

本発明の電子輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は2 nm～5 μmの範囲内であり、より好ましくは2～500 nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～200 nmの範囲内である。

[0122] また、有機EL素子においては発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総層厚を数nm～数μmの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

一方で、電子輸送層の層厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に層厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

[0123] 電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という。）としては、電子の注入性または輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の1つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフ

エン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等）等が挙げられる。

[0124] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0125] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

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

[0126] 本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、n性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等のn型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等の文献に記載されたものが挙げられる。

[0127] 本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれら

に限定されない。

米国特許第6528187号明細書、米国特許第7230107号明細書、米国特許出願公開第2005/0025993号明細書、米国特許出願公開第2004/0036077号明細書、米国特許出願公開第2009/0115316号明細書、米国特許出願公開第2009/0101870号明細書、米国特許出願公開第2009/0179554号明細書、国際公開第2003/060956号、国際公開第2008/132085号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号明細書、米国特許出願公開第2009/030202号明細書、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、EP2311826号、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-124114号公報、特開2008-277810号公報、特開2006-156445号公報、特開2005-340122号公報、特開2003-45662号公報、特開2003-31367号公報、特開2003-282270号公報、国際公開第2012/115034号等である。

[0128] 本発明におけるより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘

導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0129] [正孔阻止層]

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

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

本発明の有機EL素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

本発明に係る正孔阻止層の層厚としては、好ましくは3～100nmの範囲であり、更に好ましくは5～30nmの範囲である。

正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0130] [電子注入層]

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

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

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

電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

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

[0131] [正孔輸送層]

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

本発明の正孔輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲内であり、より好ましくは2～500 nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～200 nmの範囲内である。

正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という。）としては、正孔の注入性または輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0132] 例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、トリアリーラルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖または側鎖に導入した高分子材料またはオリゴマー、ポリシラン

、導電性ポリマーまたはオリゴマー（例えばPEDOT/PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

[0133] トリアリールアミン誘導体としては、 α -NPDに代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

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

[0134] さらに不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。

その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

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

[0135] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖または側鎖に導入した高分子材料またはオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0136] 本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

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

pl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、
Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth.
Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 1
11, 421 (2000)、SID Symposium Digest
, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3
, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1
994)、Chem. Mater. 15, 3148 (2003)、米
国特許出願公開第2003/0162053号明細書、米国特許出願公開第
2002/0158242号明細書、米国特許出願公開第2006/024
0279号明細書、米国特許出願公開第2008/0220265号明細書
、米国特許第5061569号、国際公開第2007/002683号、国
際公開第2009/018009号、EP650955、米国特許出願公開
第2008/0124572号明細書、米国特許出願公開第2007/02
78938号明細書、米国特許出願公開第2008/0106190号明細
書、米国特許出願公開第2008/0018221号明細書、国際公開第2
012/115034号、特表2003-519432号公報、特開200
6-135145号公報、米国特許出願番号13/585981号等である
。

[0137] 正孔輸送材料は、単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0138] [電子阻止層]

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

また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止

層として用いることができる。

本発明の有機EL素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

本発明に係る電子阻止層の層厚としては、好ましくは3～100nmの範囲であり、更に好ましくは5～30nmの範囲である。

電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も電子阻止層に好ましく用いられる。

[0139] [正孔注入層]

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

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

[0140] 正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

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

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を

併用して用いてもよい。

[0141] [添加物]

前述した本発明における有機層は、更に他の添加物が含まれていてもよい。

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

添加物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1 0 0 0 p p m以下であることが好ましく、より好ましくは5 0 0 p p m以下であり、さらに好ましくは5 0 p p m以下である。

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

[0142] [有機層の形成方法]

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

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

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

[0143] 本発明に係る有機EL材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シ

クロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

[0144] また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

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

[0145] 本発明に係る有機層の形成は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0146] [陽極]

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上、好ましくは4.5 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウム・スズ酸化物（ITO）、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0147] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極

より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。

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

[0148] [陰極]

陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する。)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0149] 陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μ m、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

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

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

[0150] [支持基板]

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

[0151] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0152] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸

気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

- [0153] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

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

- [0154] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

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

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

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

- [0155] [封止]

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

限定されない。

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウムおよびタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

[0156] 本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムはJIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\%$) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のものであることが好ましい。

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

[0157] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱および化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から8

0℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0158] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、たとえば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

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

[0159] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相および液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

吸湿性化合物としては、たとえば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物および過塩素酸類においては無水塩が好適に用

いられる。

[0160] [保護膜、保護板]

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

[0161] [光取り出し向上技術]

有機エレクトロルミネッセンス素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0162] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書参照。）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報参照。）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報参照。）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報参照。）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報参照。）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成す

る方法（例えば、特開平 1 1 - 2 8 3 7 5 1 号公報参照。）などが挙げられる。

[0163] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

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

[0164] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚さで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。

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

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

[0165] 全反射を起こす界面又は、いずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が 1 次の回折や、2 次の回折といった、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするもので

ある。

[0166] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

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

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

[0167] [集光シート]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、支持基板（基板）の光取出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは、所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

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

集光シートとしては、例えば液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）などを用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば基材に頂角 90° 、ピッチ 50

μm の Δ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であっても良い。

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

[0168] [用途]

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

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

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

[0169] 本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4. 16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタオプティクス(株)製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0170] また、本発明の有機EL素子が白色素子の場合には、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ でのCIE 1931表色系における色度が $X=0.33\pm0.07$ 、 $Y=0.33\pm0.1$ の領域内にあることをいう。

[0171] <表示装置>

本発明の表示装置は、本発明の有機EL素子を具備したものである。本発明の表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは多色表示装置について説明する。

[0172] 多色表示装置の場合は発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法又は印刷法等で膜を形成できる。

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、スピンコート法及び印刷法である。

[0173] 表示装置に具備される有機EL素子の構成は、必要に応じて上記の有機EL素子の構成例の中から選択される。

[0174] また、有機EL素子の製造方法は、上記の本発明の有機EL素子の製造の一態様に示したとおりである。

[0175] このようにして得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧2～40V程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0176] 多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ又は各種発光光源として用いることができる。表示デバイス又はディスプレイにおいて、青、赤及び緑発光の三種の有機EL素子を用いることによりフルカラーの表示が可能となる。

[0177] 表示デバイス又はディスプレイとしては、テレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示及び自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。

[0178] 発光光源としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト

、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0179] 以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

図2は有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

[0180] ディスプレイ1は複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B、表示部Aと制御部Bとを電氣的に接続する配線部C等を有する。

制御部Bは表示部Aと配線部Cを介して電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線ごとの画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

[0181] 図3はアクティブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部Cと複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

図3においては、画素3の発光した光が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

[0182] 配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示していない）。

画素3は走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0183] 次に、画素の発光プロセスを説明する。図4は画素の回路を示した概略図

である。

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサー13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色及び青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

[0184] 図4において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサー13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

[0185] 画像データ信号の伝達により、コンデンサー13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

[0186] 制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサー13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

即ち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでい

る。

[0187] ここで、有機EL素子10の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサー13の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

[0188] 図5は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図5において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

本発明の有機EL素子を用いることにより、発光効率が向上した表示装置が得られた。

[0189] <照明装置>

本発明の照明装置は上記有機EL素子を有する。

本発明の有機EL素子は、共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

また、本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）とし

て使用してもよい。

動画再生用の表示装置として使用する場合は、パッシブマトリクス方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を二種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0190] また、本発明に用いられるTADF化合物及びリン光発光性金属錯体は、照明装置として、実質的に白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。複数の発光材料（TADF化合物及びリン光発光性金属錯体）により複数の発光色を同時に発光させて、混色することで白色発光を得ることができる。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色及び青色の3原色の三つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した二つの発光極大波長を含有したものでもよい。

[0191] また、本発明の有機EL素子の形成方法は、発光層、正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよい。他層は共通であるのでマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法及び印刷法等で、例えば、電極膜を形成でき、生産性も向上する。

この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

[0192] [本発明の照明装置の一態様]

本発明の有機EL素子を具備した、本発明の照明装置の一態様について説明する。

本発明の有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ300 μ mのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止し、図6及び図7に示すような照明装置を形成することができる。

図6は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）。

図7は、照明装置の断面図を示し、図7において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

本発明の有機EL素子を用いることにより、発光効率が向上した照明装置が得られた。

実施例

[0193] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0194] <実施例1>

《TADF化合物の評価》

[薄膜No. 1の作製方法]

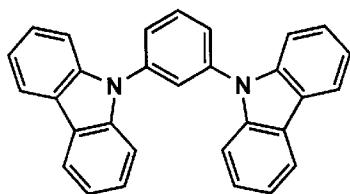
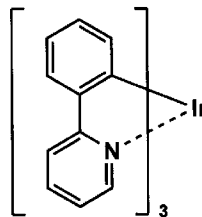
本発明に係るTADF化合物の有用性を確認するため、後述の方法により薄膜を形成し、その発光強度及び発光強度の経時安定性について検討を行った。

[0195] 30mm×30mm×1.1mmの石英基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、石英基板を真空蒸着装置に取付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、TADF化合物としてSi-1とホスト化合物として以下に示すmCPをそれぞれ、 $0.1 \text{ \AA/s}$ 、 $0.9 \text{ \AA/s}$ の蒸着スピードで共蒸着を行い、厚さ40nmの発光層を形成し、薄膜No. 1を作製した。

[0196]

[化52]

mCP

Ir(ppy)₃

[0197] [薄膜No. 2～20の作製方法]

薄膜No. 1の作製方法のうちのTADF化合物を表3に記載のTADF化合物に置き換えた以外は全く同様にして、薄膜No. 2～20を作製した。

[0198] [経時安定性の評価方法]

得られた薄膜をグローブボックス中で、スポット光源（浜松ホトニクス社製LC-8）を用いて発光させ、分光放射輝度計（コニカミノルタ光学社製CS-1000）を用いて、輝度のモニターリングを行った。

初期輝度100,000 cd/cm²となるように光源強度を調節し、60分間照射を行った。60分後の輝度と初期輝度の比（％表示）を経時安定性とした。即ち、60分後の輝度が100,000 cd/cm²で輝度の減少がなかった場合、100,000（60分後）／100,000（初期）×100＝100％となる。

表中、Ir(ppy)₃の経時安定性を100とした場合の相対値で示した。結果を表3に示す。

[0199]

[表3]

薄膜No.	TADF化合物	経時安定性 [%]	備考
1	Si-1	117	本発明
2	Si-2	120	本発明
3	Si-9	119	本発明
4	Si-10	126	本発明
5	Si-14	120	本発明
6	Si-15	118	本発明
7	Si-16	121	本発明
8	Si-17	129	本発明
9	Si-19	117	本発明
10	C-2	115	本発明
11	C-18	108	本発明
12	C-33	107	本発明
13	C-41	110	本発明
14	C-42	112	本発明
15	C-59	107	本発明
16	C-73	111	本発明
17	C-74	106	本発明
18	C-87	109	本発明
19	C-88	109	本発明
20	Ir(ppy) ₃	100	比較例

[0200] 分光蛍光光度計（日立ハイテック社製 F-4500型）を用いて、得られた薄膜No. 1～20の量子収率を算出したところ、いずれも $\phi=0.72\sim0.93$ の範囲内となり、Ir(ppy)₃の量子収率 $\phi=0.92$ とほぼ同等の高い量子収率を示した。

また、前述の薄膜の量子収率および発光波長は、希薄溶液中での量子収率および発光波長とほぼ同等であり、差がなかったことから、本発明に用いられるTADF化合物が、分子間スタック等による長波化や、エネルギー損失がないことが確認できた。

また、表3の結果から明らかな通り、いずれも有意差があり、材料の計時安定性が確認された。これは、Ir錯体など有機金属錯体の結合エネルギー、特に、金属－典型元素間の結合エネルギーが典型元素同士の結合エネルギーに比べて弱いことに起因する結果と考えられる。

[0201] 《有機EL素子の評価方法》

＜実施例 2＞

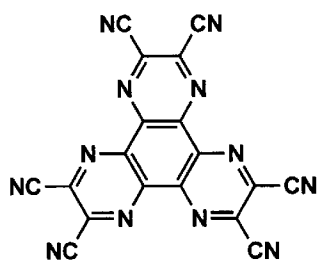
[有機EL素子No. 1の作製方法]

100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、陽極としてITO（インジウム・スズ酸化物）を100nmパターニングした基板（AvanStrate（株）製、NA-45）を透明支持基板として用いた。その後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥して、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板を真空蒸着装置に取付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、以下に示すHAT-CNを層厚20nm蒸着し、正孔注入層を形成した。次いでEB-1を20nm蒸着し電子阻止層を兼ねた正孔輸送層を形成、TADF化合物（発光材料）としてSi-15とホスト化合物としてH-159をそれぞれ、 $0.1 \text{ \AA/s}$ 、 $0.9 \text{ \AA/s}$ の蒸着スピードで共蒸着を行い、厚さ40nmの発光層を形成した。さらに、HB-1を層厚20nmで蒸着し、正孔阻止層を兼ねた電子輸送層を形成した。電子注入層として、LiFを1nm蒸着した後、Alを100nm蒸着し、陰極を形成することで、有機EL素子No. 1を作製した。

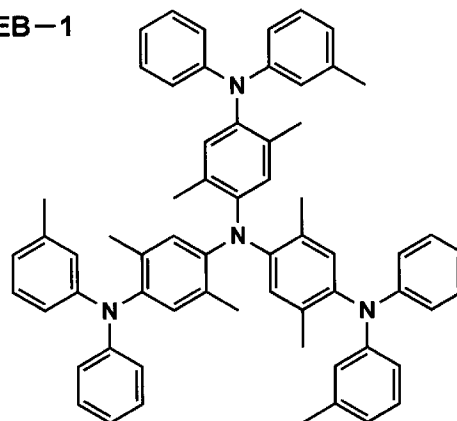
[0202]

[化53]

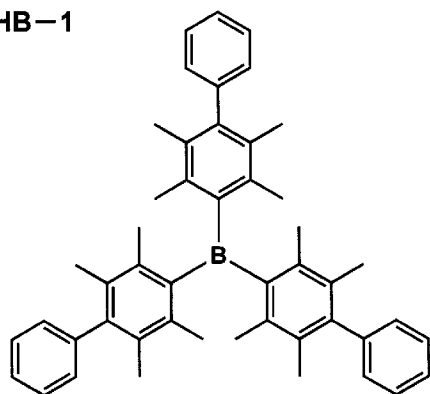
HAT-CN



EB-1



HB-1



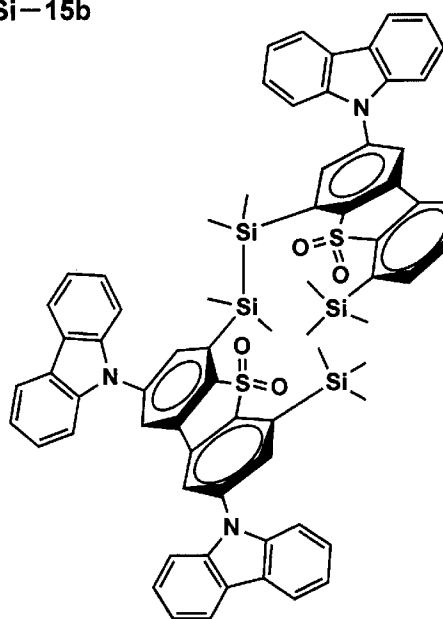
[0203] [有機EL素子No. 2及び3の作製方法]

有機EL素子No. 1の発光層中のTADF化合物Si-15の代わりに以下に示すSi-15b、Si-15cを用いることで、有機EL素子No. 2及び3の作製を行った。

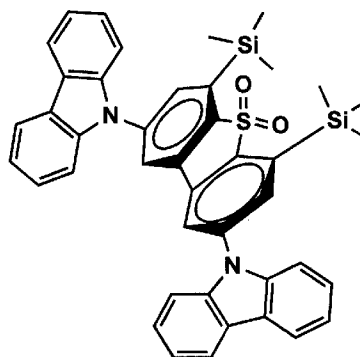
[0204]

[化54]

Si-15b



Si-15c



[0205] [表4]

有機EL素子 No.	正孔注入層	正孔輸送層 (電子阻止層)	発光層		電子輸送層 (正孔阻止層)	電子注入層	備考
			ホスト化合物	発光材料			
1	HAT-CN	EB-1	H-159	Si-15	HB-1	LiF	本発明
2	HAT-CN	EB-1	H-159	Si-15b	HB-1	LiF	比較例
3	HAT-CN	EB-1	H-159	Si-15c	HB-1	LiF	比較例

[0206] [有機EL素子の発光効率及び耐久性]

上記のようにして作製した有機EL素子No. 1～3について、下記の方法に従って、各評価を行った。

[0207] (1) 発光効率の評価

各有機EL素子について、室温25℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で、2.5 mA/cm²の定電流を印加したときの外部取り出し量子効率(%)を測定し、これを発光効率の指標とした。測定には、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタオプティクス社製)を用いた。

なお、発光効率は、有機EL素子No. 3の外部量子効率の測定値を100としたときの相対値で表した。数値が大きいほど、発光効率に優れていることを表す。

[0208] (2) 耐久性（半減寿命）の評価

各有機EL素子を、50℃の一定環境条件下で、初期輝度が1000cd/m²を与える電流で定電流駆動させ、初期輝度の1/2（500cd/m²）に到達するまでの時間（高温保存時の半減寿命）を求め、これを耐久性の尺度とした。

耐久性は、有機EL素子No. 3の半減寿命を100とした相対値で求めた。数値が大きいほど、素子寿命が高く、耐久性に優れていることを表す。

[0209] [表5]

有機EL素子 No.	発光効率 (相対値)	耐久性 (相対値)	備考
1	105	125	本発明
2	35	45	比較例
3	100	100	比較例

[0210] 表5の結果から明らかなように、本発明に係るSi-15に対し、非環状体となるSi-15bの有機EL素子性能は、大きな乖離を見せることがわかる。これは、分子量の大きな鎖状構造となることで、分子運動に起因する熱失活が生じ、初期での発光効率の低下を招き、経時的にも、分子運動による発光層のモルフォロジー変化が加速されることで耐久性の低下を招いたものと推測される。また、単位ユニットを有するSi-15cとSi-15を比較すると、初期の発光性能では大きな差を見せないのに対し、耐久性では、大きな差を示す結果となった。これは、堅牢な縮合芳香族環同士を2つの2価連結基によって、さらに強固につなぎとめられ、基底状態と励起状態の差、所謂、再配向エネルギーが抑制され、結果として分子運動による発光層のモルフォロジー変化が抑制されたと理解できる。

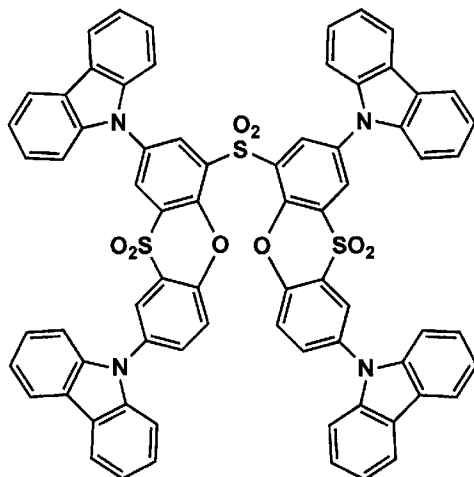
[0211] <実施例3>

[有機EL素子No. 4～6の作製方法]

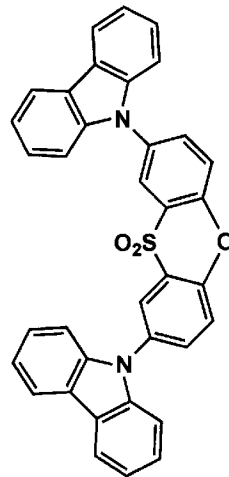
また、表6に示すホスト化合物及びTADF化合物（発光材料）を用いた以外は有機EL素子No. 1と全く同様に、C-87、以下に示すC-87b、C-87cを用いることで、有機EL素子No. 4～6の作製を行った

。 [0212] [化55]

C-87b



C-87c



[0213] [表6]

有機EL素子 No.	正孔注入層	正孔輸送層 (電子阻止層)	発光層		電子輸送層 (正孔阻止層)	電子注入層	備考
			ホスト化合物	発光材料			
4	PEDOT/PSS	EB-1	mCP	C-87	HB-1	LiF	本発明
5	PEDOT/PSS	EB-1	mCP	C-87b	HB-1	LiF	比較例
6	PEDOT/PSS	EB-1	mCP	C-87c	HB-1	LiF	比較例

[0214] [有機EL素子の発光効率及び耐久性]

作製した有機EL素子No. 4～6について、有機EL素子No. 1～3と同様に、発光効率及び耐久性を有機EL素子No. 6に対する相対値として求め、各評価を行った。

[0215] [表7]

有機EL素子 No.	発光効率 (相対値)	耐久性 (相対値)	備考
4	126	210	本発明
5	21	12	比較例
6	100	100	比較例

[0216] 表7の結果も、表5と同様な傾向にあり、本発明に係るC-87に対し、非環状体となるC-87bの有機EL素子性能は、大きな機能低下を見せることがわかる。これは、Si-15の場合と同じく、鎖状構造となることで

、分子運動に起因する熱失活により初期での発光効率の低下を招き、経時的にも、分子運動による発光層のモルフォロジー変化が加速されたためと考えられる。また、単位ユニットを有するC-87cとC-87の比較においても、前述と同様に理解可能である。

[0217] 以上、TADF化合物による発光方式は、理論的にはリン光発光方式同等の高効率への期待から、大きな期待が寄せられている。その一方で、TADFの理論的な背景から、様々な制約やトレードオフの関係があり、分子設計の点で大きな障壁となっていることも事実である。その一つに、分子構造の経時的な変化、ミクロなスケールでは基底状態と励起状態変化の差とみなせるが、この性能は分子のリジットさと強い相関がある。その一方、通常リジットな構造と平面性の間には相関があり、平面性と分子間スタックには相関があることが知られている。すなわち、リジットな構造を追求すると分子間スタックが生じやすいという結果になり、発光材料であるTADF化合物の観点からは、好ましくないエネルギー移動が生じる。これにより、失活の原因となったり、発光波長の長波化や経時的な発光波長の変化などの点で好ましくない。しかしながら、本発明に係る2価のアリーレンユニットを2価の連結基によって連結した環状化合物は、そのリジットな構造による分子運動の抑制とともに、非平面性を確保することが出来る特異な構造であり、本発明の目的であるTADFによる発光材料に非常にマッチした構造であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0218] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子により、発光効率及び耐久性を向上させた有機EL素子を得ることができ、当該有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイや、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等の広い発光光源として好適に利用できる。

符号の説明

- [0219] 1 ディスプレイ
- 3 画素
 - 5 走査線
 - 6 データ線
 - 7 電源ライン
 - 10 有機EL素子
 - 11 スイッチングトランジスタ
 - 12 駆動トランジスタ
 - 13 コンデンサー
 - 101 有機EL素子
 - 102 ガラスカバー
 - 105 陰極
 - 106 有機EL層
 - 107 透明電極付きガラス基板
 - 108 窒素ガス
 - 109 捕水剤
- A 表示部
- B 制御部
- C 配線部

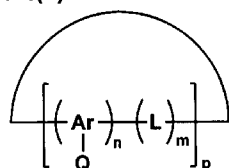
請求の範囲

[請求項1] 陽極と陰極との間に、発光層を含む有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機層が、下記一般式（１）で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含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。

[化1]

一般式(1)

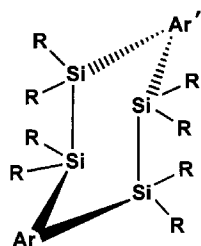


（一般式（１）中、A rは、縮合していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、少なくとも一箇所がQで置換されている。nは自然数を表し、nが2以上の場合、各々のA rは異なってもよい。Qは、電子供与性基又は電子受容性基を表す。Lは、2価の連結基を表す。mは自然数を表し、mが2以上の場合、各々のLは異なってもよい。pは自然数を表し、pが2以上の場合、各々のA r、Q及びLは異なってもよい。）

[請求項2] 下記一般式（２）で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することを特徴とする請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(2)



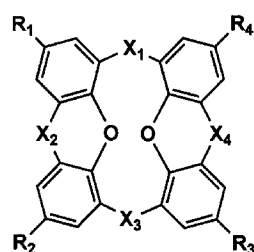
（一般式（２）中、A r及びA r' は、縮環していてもよい置換基を

有する芳香族炭化水素環基、又は置換基を有する芳香族複素環基を表す。 A_r と $A_{r'}$ は、異なってもよい。 R は、メチル基又はフェニル基を表す。)

[請求項3] 下記一般式(3)で表される構造を有する熱活性化型遅延蛍光発光性化合物を含有する有機層を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(3)



(一般式(3)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ、水素原子、分岐アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はシアノ基を表す。 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ、硫黄原子、スルフィニル基又はスルホニル基を表す。)

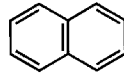
[請求項4] 前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記 A_r として、下記 $A_{r-1} \sim A_{r-8}$ で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]

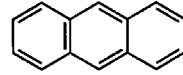
Ar-1



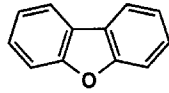
Ar-2



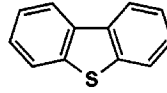
Ar-3



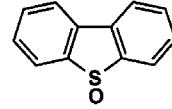
Ar-4



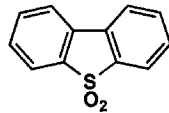
Ar-5



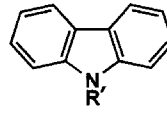
Ar-6



Ar-7



Ar-8



(Ar-8中、R' はアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

[請求項5]

前記熱活性化型遅延蛍光発光性化合物が、前記Ar'として、前記Ar-1～Ar-8で表される構造の化合物に由来する芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を有することを特徴とする請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

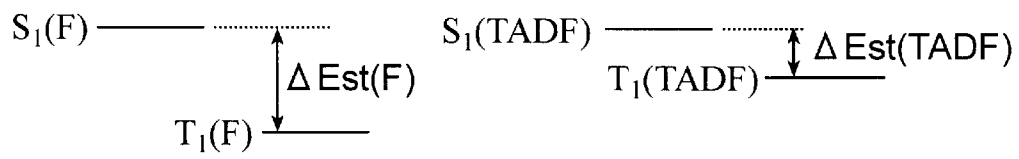
[請求項6]

請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が備えられていることを特徴とする照明装置。

[請求項7]

請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が備えられていることを特徴とする表示装置。

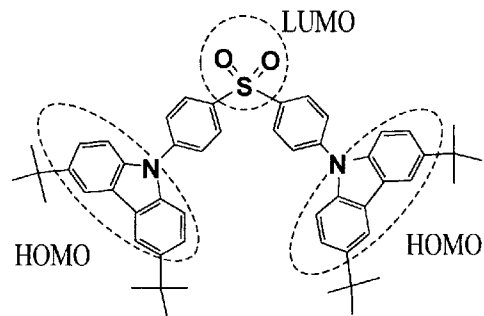
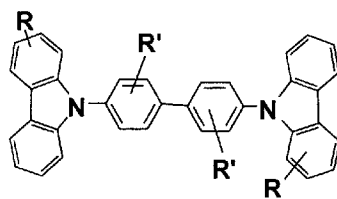
[図1]

FIG.1

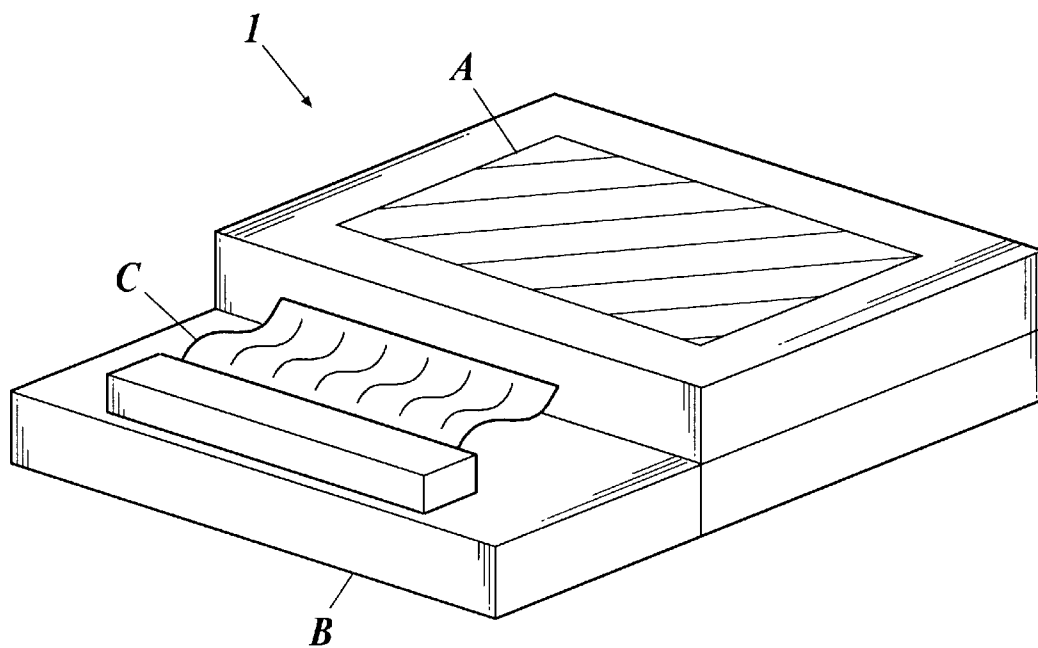
一般的な蛍光材料



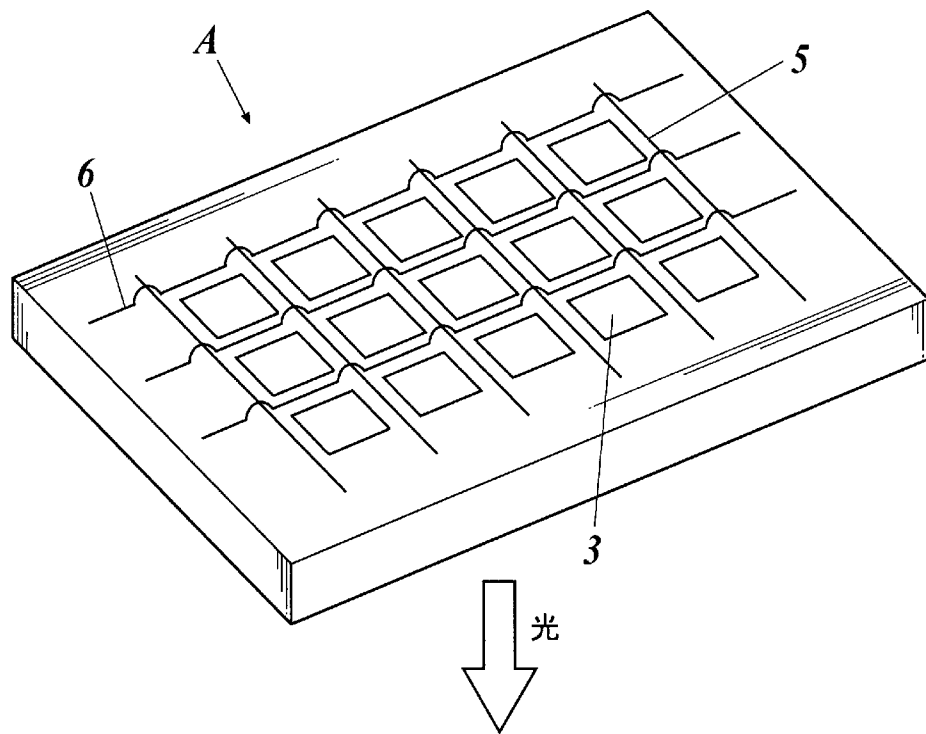
代表的なTADF化合物



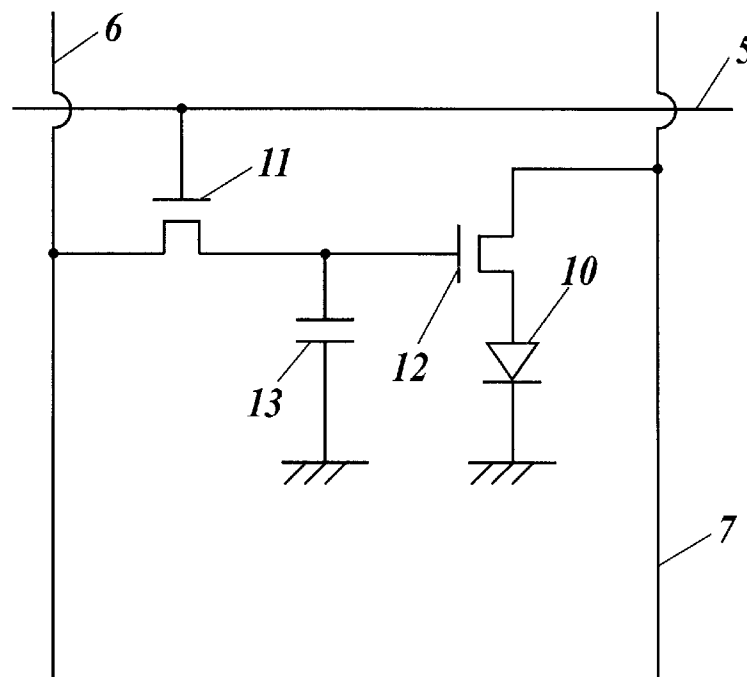
[図2]

FIG.2

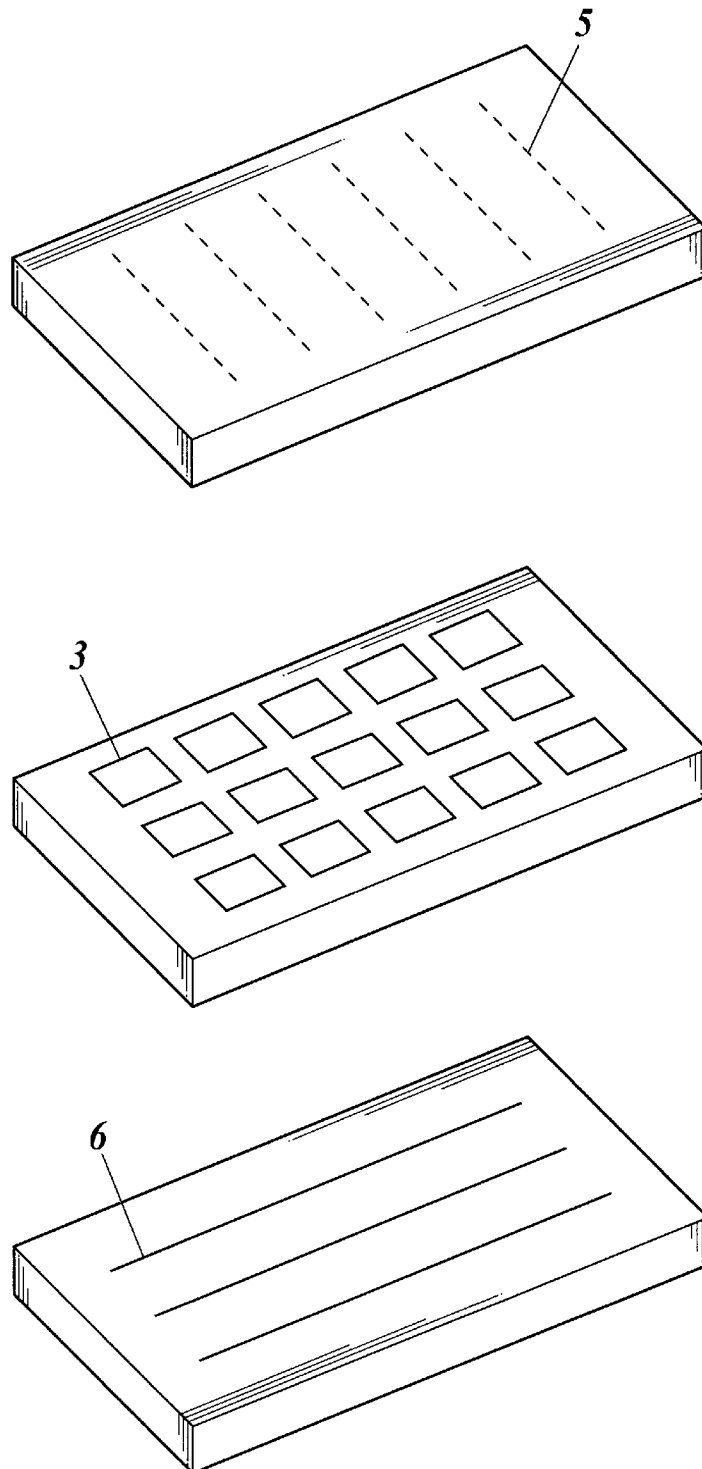
[図3]

FIG.3

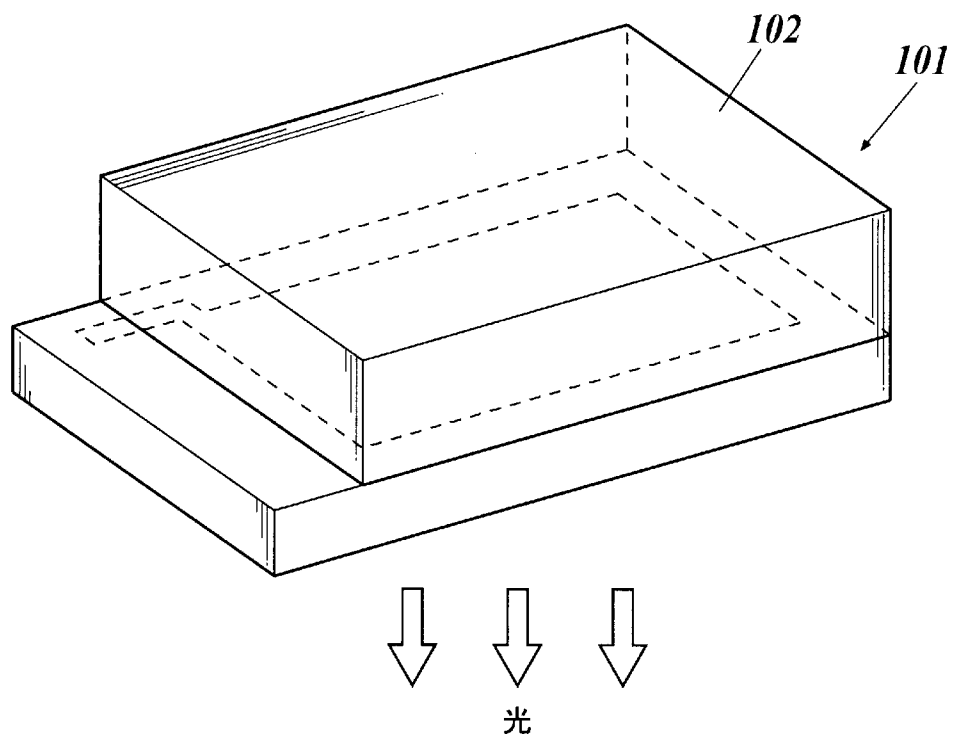
[図4]

FIG.4

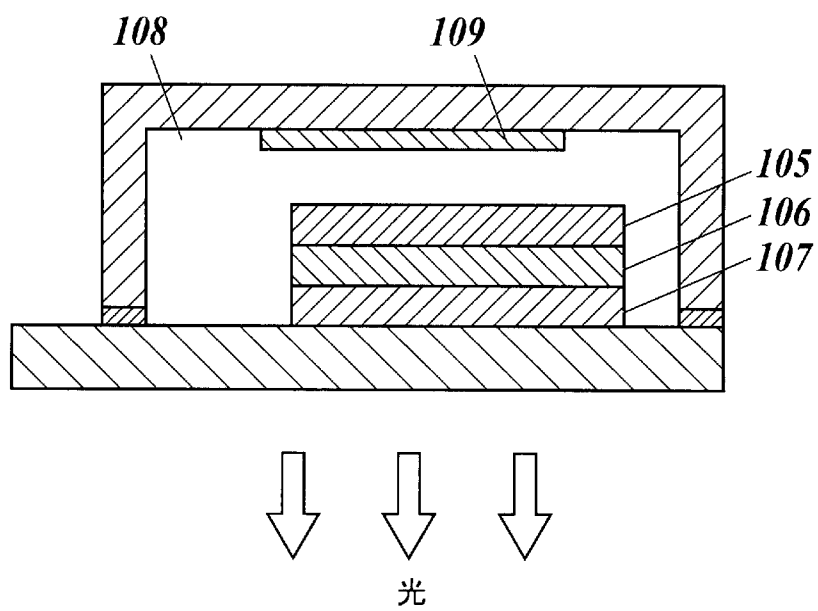
[図5]

FIG.5

[図6]

FIG. 6

[図7]

FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-104638 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraphs [0048], [0267] (Family: none)	1-2, 4-7 3
X A	WO 2011/132493 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; paragraphs [0070], [0433] (Family: none)	1-2, 4-7 3
A	Yuka Nakamura et al., Synthesis of Mono- and 1,3-Diaminocalix[4]arenes via Ullmann-Type Amination and Amidation of 1,3-Bistriflate Esters of Calix[4]arenes, The Journal of Organic Chemistry, 2011.03.07, 76, 2168-2179	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2014 (10.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shinya Tanaka et al., Ullmann coupling reaction of 1,3-bistriflate esters of calix[4]arenes: facile syntheses of monoaminocalix[4]arenes and 4,4':6,6'-diepithiobis (phenoxathiine), Tetrahedron Letters, 2007.08.31, 48, 7660-7664	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

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	JP 2012-104638 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.05.31, 【特許請求の範囲】，【0048】，【0267】（ファミリー なし）	1-2, 4-7 3
X A	WO 2011/132493 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2011.10.27, 請求の範囲, [0070], [0433]（ファミリーなし）	1-2, 4-7 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

後藤 慎平

2 0

4 0 0 7

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
A	Yuka Nakamura et al., Synthesis of Mono- and 1,3-Diaminocalix [4]arenes via Ullmann-Type Amination and Amidation of 1,3-Bistriflate Esters of Calix[4]arenes, The Journal of Organic Chemistry, 2011.03.07, 76, 2168-2179	3
A	Shinya Tanaka et al., Ullmann coupling reaction of 1,3-bistriflate esters of calix[4]arenes: facile syntheses of monoaminocalix[4]arenes and 4,4':6,6'-diepithiobis (phenoxathiine), Tetrahedron Letters, 2007.08.31, 48, 7660-7664	3