

(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
2024年7月18日(18.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/150673 A1

(51) 国際特許分類:

H10K 50/12 (2023.01) H10K 50/17 (2023.01)
C09K 11/06 (2006.01) H10K 50/18 (2023.01)
H10K 50/15 (2023.01) H10K 71/16 (2023.01)
H10K 50/16 (2023.01) H10K 85/60 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046770

(22) 国際出願日: 2023年12月26日(26.12.2023)

(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 2023-002255 2023年1月11日(11.01.2023) JP

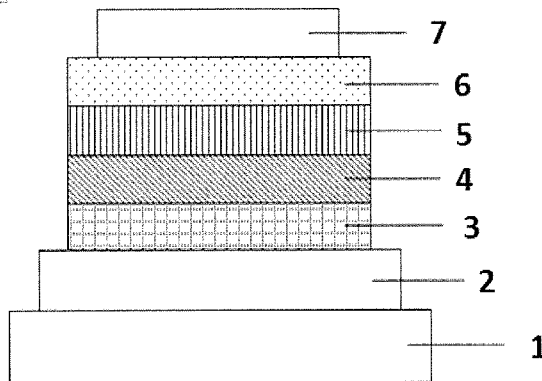
(71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社
(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山下 鉄郎 (YAMASHITA Tetsuro); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼木 皇遥(TAKAKI Koyo); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 池永 裕士(IKENAGA Yuji); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 小川 淳也(OGAWA Junya); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: MIXED COMPOSITION AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 混合組成物及び有機電界発光素子



(57) Abstract: Provided are a practically useful organic EL element having a high efficiency and a high service life despite having a low drive voltage, and a material suitable for the same. This mixed composition contains a compound represented by general formula (1) and a compound represented by general formula (2). The compound represented by general formula (1) is an indolocarbazole compound having a structure in which a substituted triazine ring is attached to one N of an indolocarbazole ring and a phenyl-group-substituted o-phenylene is attached to the other N. The compound represented by general formula (2) is a biscarbazole compound having a structure in which an aromatic hydrocarbon group is substituted on the N of a carbazole ring.

(57) 要約: 低駆動電圧でありながら、高効率かつ長寿命を有した実用上有用な有機EL素子及びそれに適する材料を提供する。一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)で表される化合物を含む混合組成物であり、一般式(1)で表される化合物はインドロカルバゾール環の一方のNには置換トリアジン環が結合し、他方のNにはフェニル基置換のo-フェニレンが結合した構造を有するインドロカルバゾール化合物であり、一般式(2)で表される化合物はカルバゾール環のNに芳香族炭化水素基が置換した構造を有するビスカルバゾール化合物である。

[続葉有]

WO 2024/150673 A1



(74) 代理人:佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.);
〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町 6 番
1 0 号 丸森ビル 7 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：混合組成物及び有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は混合組成物、及びそれを用いた有機電界発光素子（有機EL素子という）に関するものである。詳しくはインドロカルバゾール化合物、及びビスカルバゾール化合物からなる混合組成物とそれを使用した有機EL素子に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子（有機EL素子という。）に電圧を印加することで、陽極から正孔が、陰極からは電子がそれぞれ発光層に注入される。そして発光層において、注入された正孔と電子が再結合し、励起子が生成される。この際、電子スピンの統計則により、一重項励起子及び三重項励起子が1：3の割合で生成する。一重項励起子による発光を用いる蛍光発光型の有機EL素子は、内部量子効率 $\geq 25\%$ が限界であるといわれている。一方で三重項励起子による発光を用いる燐光発光型の有機EL素子は、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には、内部量子効率が100%まで高められることが知られている。

しかしながら、燐光発光型の有機EL素子に関しては、長寿命化が技術的な課題となっている。

[0003] さらに最近では、遅延蛍光を利用した高効率の有機EL素子の開発がなされている。例えば特許文献1には、遅延蛍光のメカニズムの一つであるTTF（Triplet-Triplet Fusion）機構を利用した有機EL素子が開示されている。TTF機構は2つの三重項励起子の衝突によって一重項励起子が生成する現象を利用するものであり、理論上内部量子効率を40%まで高められると考えられている。しかしながら、燐光発光型の有機EL素子と比較すると効率が低いため、更なる効率の改良が求められている。

一方で特許文献2では、TADF（Thermally Activated Delayed Fluorescence）

e) 機構を利用した有機EL素子が開示されている。TADF機構は一重項準位と三重項準位のエネルギー差が小さい材料において三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差が生じる現象を利用するものであり、理論上内部量子効率を100%まで高められると考えられている。しかしながら燐光発光型素子と同様に寿命特性の更なる改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：W02010/134350号

特許文献2：W02011/070963号

特許文献3：W02008/056746号

特許文献4：KR特許公開2013/132226号公報

特許文献5：特開2003-133075号公報

特許文献6：US特許公開2014/0197386号

特許文献7：US特許公開2015/0001488号

特許文献8：US特許公開2008/0286605号

特許文献9：W02016/194604号

特許文献10：W02018/198844号

特許文献11：W02018/061446号

特許文献12：W02022/255243号

特許文献13：W02023/008501号

[0005] 特許文献3、4ではインドロカルバゾール化合物について、ホスト材料としての使用を開示している。特許文献5ではビスカルバゾール化合物について、ホスト材料としての使用を開示している。

[0006] 特許文献6、7ではインドロカルバゾール化合物とビスカルバゾール化合物を混合ホストとして使用することを開示している。また、特許文献8では重水素化したカルバゾール化合物について、ホスト材料としての使用を開示している。

[0007] 特許文献9、10、11では複数のインドロカルバゾール化合物とビスカ

ルバゾール化合物の混合組成物を、ホスト材料として使用することを開示している。

[0008] 特許文献 1 2 では複数のインドロカルバゾール化合物と重水素化したビスカルバゾール化合物の混合組成物を、ホスト材料として使用することを開示している。

[0009] 特許文献 1 3 では、所定のインドロカルバゾール化合物と重水素化したビスカルバゾール化合物の混合組成物を、ホスト材料として使用することを開示している。

[0010] しかしながら、素子の駆動電圧低減、発光効率の向上、長寿命化を図る上で、いずれも十分なものとは言えず、更なる改良が望まれている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

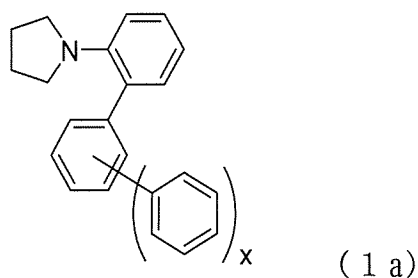
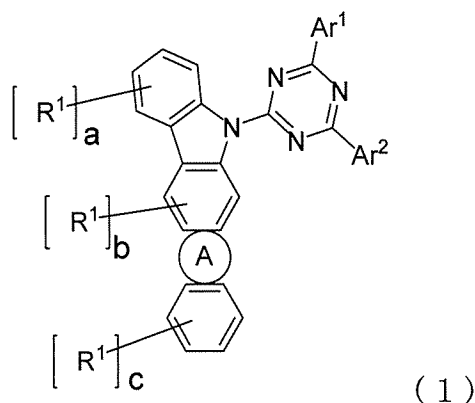
[0011] 有機 EL 素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に、素子の長寿命特性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、低駆動電圧でありながら、高効率かつ長寿命を有した実用上有用な有機 EL 素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のインドロカルバゾール化合物とビスカルバゾール化合物の混合組成物を有機 EL 素子に用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明は、一般式 (1) で表される化合物と、下記一般式 (2) で表される化合物とを含む混合組成物である。

[化1]



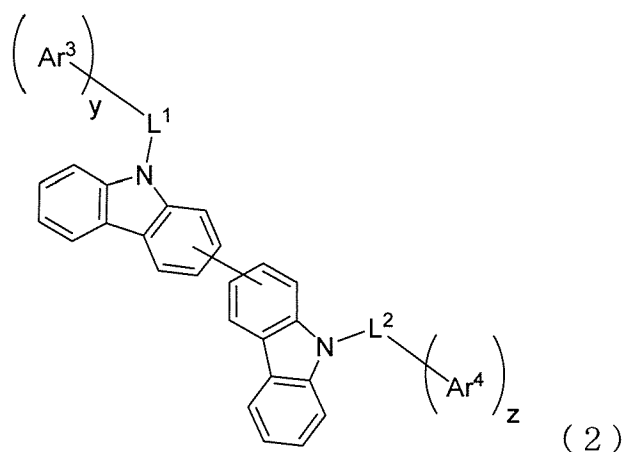
[0014] ここで環Aは、2つの隣接環と任意の位置で縮合する式(1a)で表される複素環である。Ar¹及びAr²はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基、置換若しくは未置換のターフェニル基、置換若しくは未置換のクアテルフェニル基である。Ar¹及びAr²に含まれるベンゼン環の数の合計は、2～6が好ましく、より好ましくは、2～4である。

[0015] R¹はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～12の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が2～5個連結した置換若しくは未置換の連結芳香族基であり、連結する場合の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は互いに同じであっても異なってもよい。

[0016] a～cは置換数を表し、a、cは0～4の整数、bは0～2の整数であり、好ましくは、a、cは0～2の整数、bは0～1の整数である。xは置換数であり、0～5の整数であり、好ましくは0～3であり、さらに好ましく

は0～2であり、より好ましくは0～1である。またxが2～5の場合は、かさ高い置換基となるため分子間の相互作用が抑制され、アモルファス安定性の高い膜を形成することができるという効果が期待できる。

[0017] [化2]



[0018] ここで、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～14の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族炭化水素基が2個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を示し、連結する場合の芳香族炭化水素基は同一であっても異なってもよい。 Ar^3 及び Ar^4 は、好ましくは置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基、置換若しくは未置換のナフチル基、又は置換若しくは未置換のフェナントリル基であり、より好ましくは未置換のフェニル基である。

[0019] また、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、直接結合、又は置換若しくは未置換のフェニレン基を表す。 y 及び z はそれぞれ独立に1～2の整数を表し、好ましくは $y = z = 1$ である。 y 又は z が2である場合は、 L^1 又は L^2 は直接結合であることはなく、フェニレン基は3価のフェニレン基となる。

[0020] 前記混合組成物は、前記一般式(1)で示される化合物と、前記一般式(2)で表される化合物との合計に対して、一般式(1)で表される化合物が20wt%以上70wt%以下であることが好ましい。

[0021] 前記一般式(1)で示される化合物又は一般式(2)で表される化合物の

少なくとも一方は、水素の一部若しくは全部が重水素で置換されていることが好ましい。

また、前記一般式（１）又は一般式（２）で表される化合物において、水素の一部若しくは全部が重水素で置換されており、その平均重水素化率が３０％以上であることが好ましい、４０％以上がより好ましい。

[0022] 混合組成物は、有機電界発光素子の少なくとも１層を蒸着法によって製造するための材料であって、蒸着前に事前に混合された予備混合物であることができる。

この予備混合物にあつては、前記一般式（１）で表される化合物と、一般式（２）で表される化合物との５０％重量減少温度の差が２０℃以内であるのがよい。

[0023] また、本発明は、陽極と陰極との間に複数の有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層の少なくとも１層に、前記の混合組成物を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。

[0024] 好ましくは、前記の混合組成物を含む有機層が、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層及び電子阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの層であり、より好ましくは、発光層である。また、混合組成物を含む有機層が発光層である場合、当該発光層は少なくとも１種の発光性ドーパントを含有するのがよく、更に好ましくは、第１ホストとして前記一般式（１）で表される化合物、及び第２ホストとして前記一般式（２）で表される化合物を含み、かつ該発光層が少なくとも１種の発光性ドーパントを含有するのがよい。

[0025] また、本発明は、陽極と陰極との間に発光層を含む複数の有機層を有する有機電界発光素子を製造する方法であって、前記の混合組成物を用意し、この混合組成物を使用して一つの蒸発源から蒸発させ、蒸着することで発光層を形成する工程を有することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

発明の効果

[0026] 有機EL素子の特性向上のためには、有機層に使用する材料の電荷に対する耐久性が高いことが必要であり、特に発光層においては周辺層への励起子および電荷の漏れを抑えることが重要である。この電荷/励起子の漏れ抑制には、発光層中における発光領域の偏りの改善が有効で、そのためには発光層への両電荷（電子/正孔）の注入量若しくは発光層中における両電荷の輸送性を好ましい範囲に制御することが必要である。

有機層に使用する材料の両電荷注入輸送性は、材料の分子軌道のエネルギー準位および分子間の相互作用の大きさにより大きく左右される。本発明の混合組成物を有機EL素子用材料として使用した場合は、式（1 a）で表されるオルト位連結のビフェニルジイル基を有するインドロカルバゾール化合物を含むため、特に電子注入輸送能が高いが、ビフェニルジイル基の立体障害効果からインドロカルバゾール分子同士の近接を抑えることができる。

そして、ビフェニルジイル基の置換基種や結合位置を変えることで発光層への電子注入輸送への寄与の大きな分子軌道の分子間相互作用を高いレベルで制御でき、優れた有機EL素子を与えられられる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]有機EL素子の一構造例を示す断面図である。

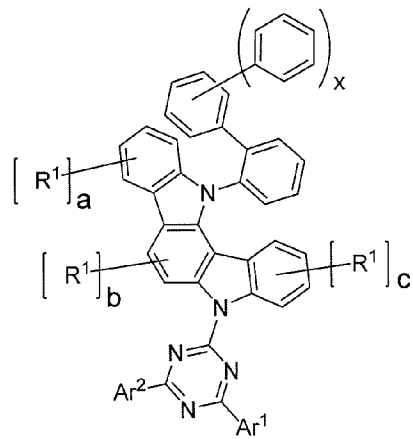
発明を実施するための形態

[0028] 本発明の混合組成物は、前記一般式（1）で表される化合物と、一般式（2）で表される化合物とを含む。

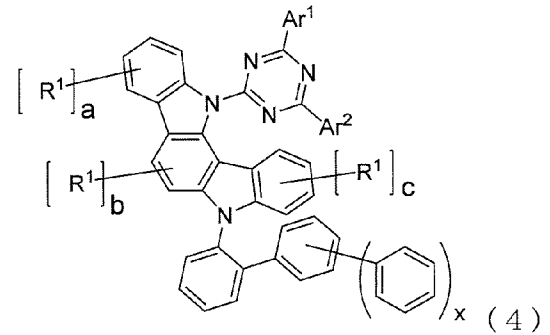
[0029] 一般式（1）において、環Aは式（1 a）で表される五員環の複素環であり、該複素環は2つの隣接環と任意の位置で縮合するが、Nを含む辺で縮合することはない。したがって、インドロカルバゾール環はいくつかの異性体構造を有するが、その数は限られる。

[0030] 具体的には、一般式（1）で表される化合物としては、下記式（3）～（8）のいずれかで表される態様があり、好ましくは式（6）～（8）であり、より好ましくは式（8）で表される構造である。なお、式（3）～（8）において、一般式（1）と共通する記号は同じ意味を有する。

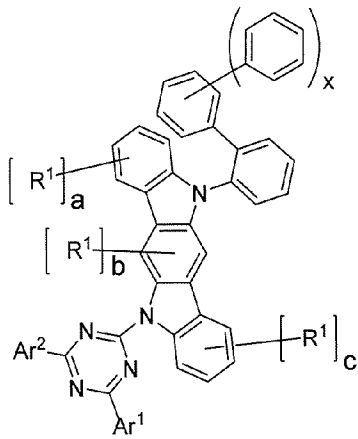
[化3]



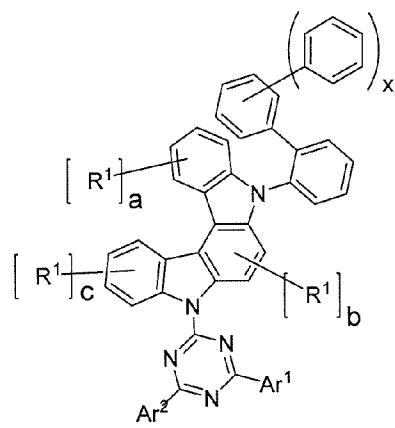
(3)



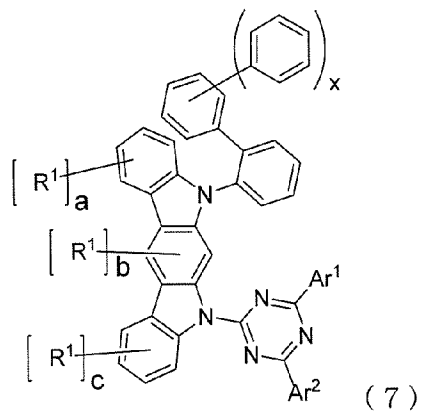
(4)



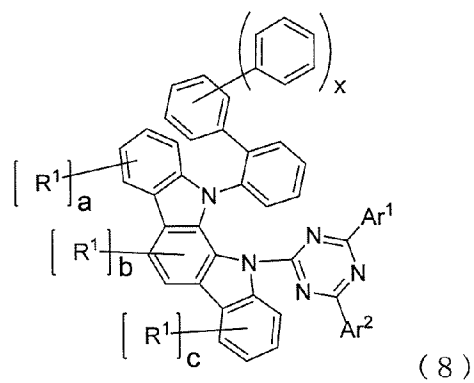
(5)



(6)



(7)



(8)

[0031] 一般式(1)において、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基、置換若しくは未置換のターフェニル基、又は置換若しくは未置換のクアテルフェニル基であり、好ましくは Ar^1 と Ar^2 のベンゼン環の数の和が5以下、より好ましく

は4以下である。ビフェニル基、ターフェニル基、又はクアテルフェニル基は、ベンゼン環が2、3又は4個連結した構造を有するが、各ベンゼン環の結合位は、*o*-、*m*-、*p*-位のいずれでもよい。また、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0032] R¹はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～12の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が2～5個連結した置換若しくは未置換の連結芳香族基であり、連結する場合の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は互いに同じであっても異なってもよい。

[0033] 本明細書において、連結芳香族基は、2以上の芳香族基の芳香族環が単結合で結合して連結した芳香族基をいう。これらの連結芳香族基は直鎖状であっても、分岐してもよい。ベンゼン環同士が連結する際の連結位置はオルト、メタ、パラ、いずれでもよいが、パラ連結、又はメタ連結が好ましい。芳香族基は芳香族炭化水素基であっても、芳香族複素環基であってもよく、複数の芳香族基は同一であっても、異なってもよい。

[0034] R¹が未置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、未置換の炭素数3～12の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が2～5個連結した未置換の連結芳香族基の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール又はこれらが2～5連結して構成される化合物から生じる基が挙げられる。

[0035] 本明細書において、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基は、それぞれ置換基を有してもよい。置換基を有する場合の置換基は、重水素、ハロゲン、シアノ基、トリアリールシリル基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基

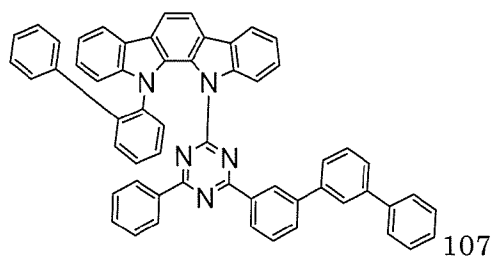
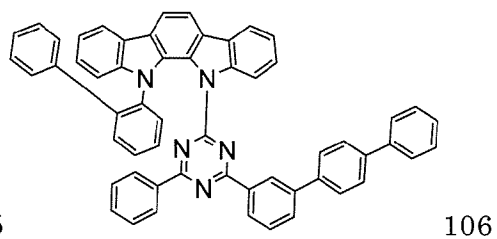
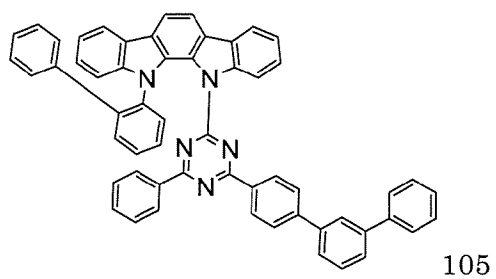
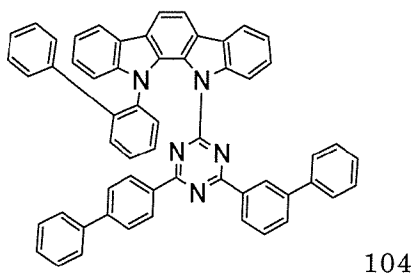
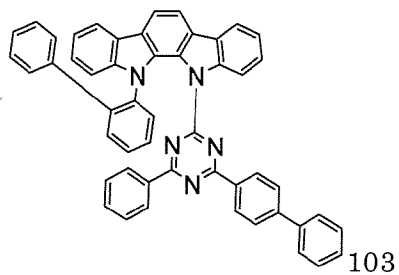
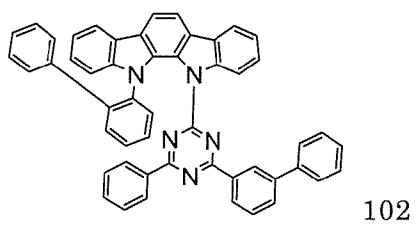
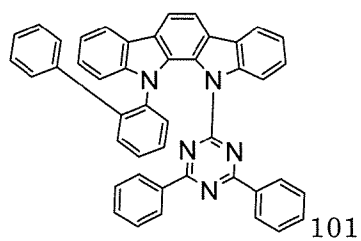
又は炭素数 12～44 のジアリールアミノ基が好ましい。ここで、置換基が炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基である場合、直鎖状、分岐状、環状であってもよい。上記トリアリールシリル基、又は上記ジアリールアミノ基が、前記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基の置換基となる場合、それぞれケイ素と炭素、又は窒素と炭素が単結合で結合する。

なお、上記置換基の数は 0～5 であるのがよく、好ましくは 0～2 がよい。また、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が置換基を有する場合の炭素数の計算には、置換基の炭素数を含まない。しかし、置換基の炭素数を含んだ合計の炭素数が上記範囲を満足することが好ましい。

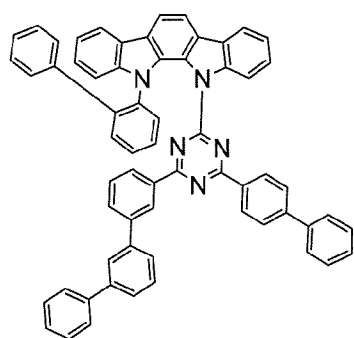
[0036] 上記置換基の具体例としては、重水素、シアノ、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、ジアントラニルアミノ、ジフェナンスレニルアミノ、ジピレニルアミノ等が挙げられる。好ましくは、重水素、シアノ、メチル、エチル、t-ブチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、又はオクチルジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、又はジナフチルアミノが挙げられる。

[0037] 一般式 (1) の具体的な例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、下記構造式において、置換された重水素 (D) の n の置換数は平均の数を意味し、平均重水素化率に応じて変化する。

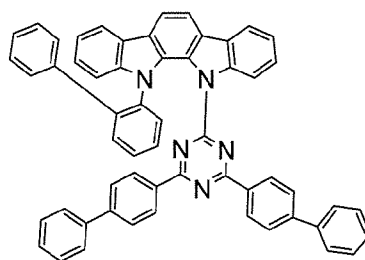
[化4]



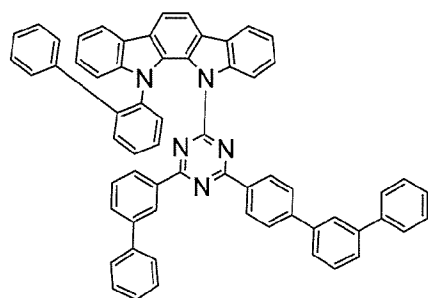
[化5]



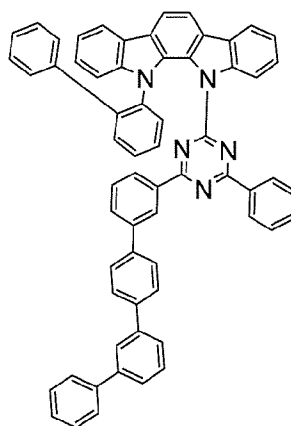
108



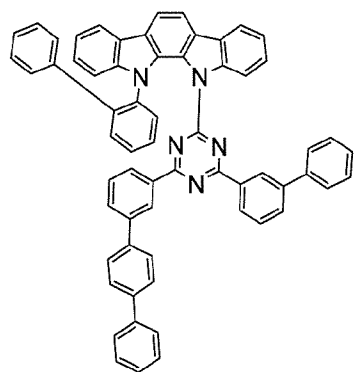
109



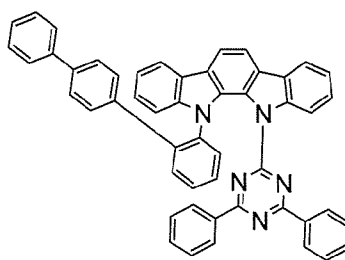
110



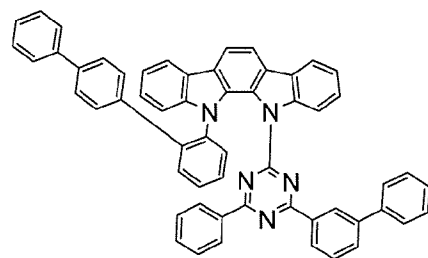
111



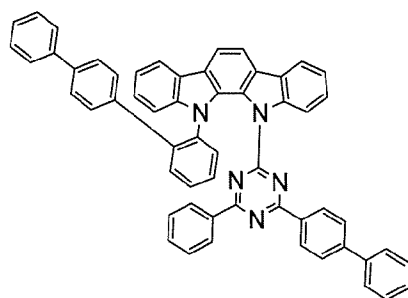
112



113

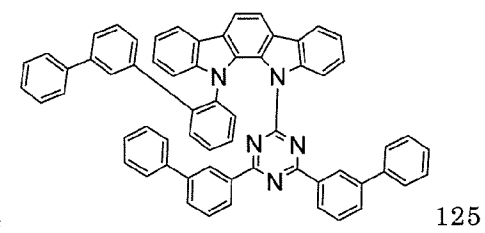
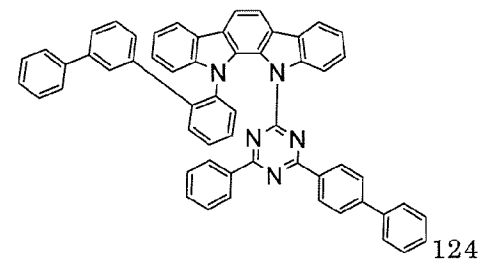
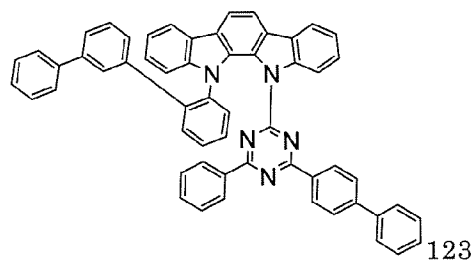
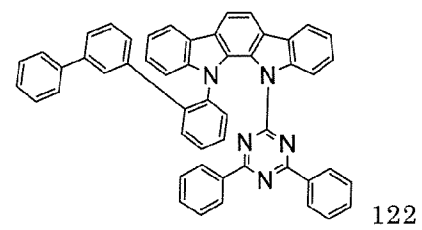
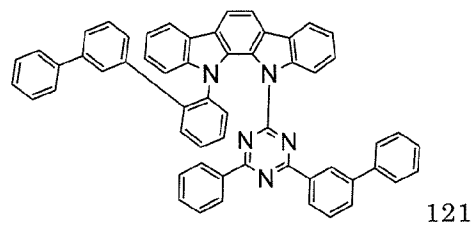
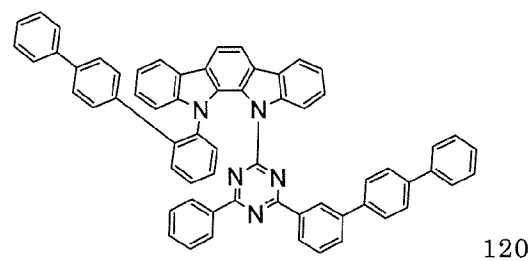
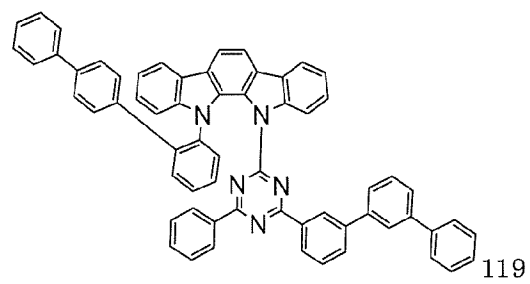
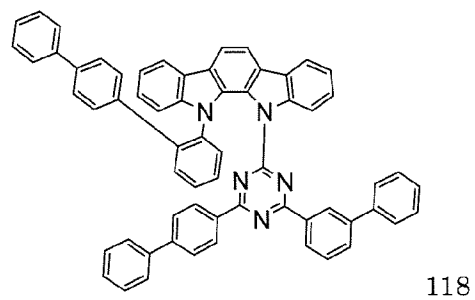
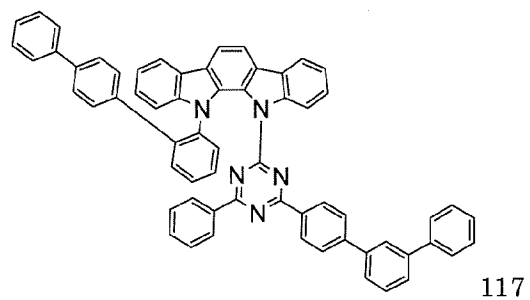
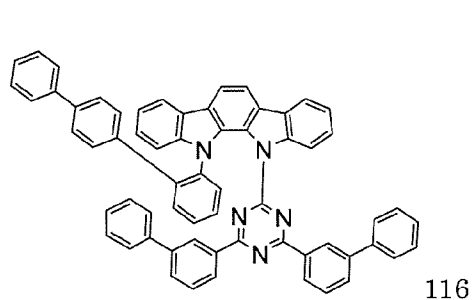


114

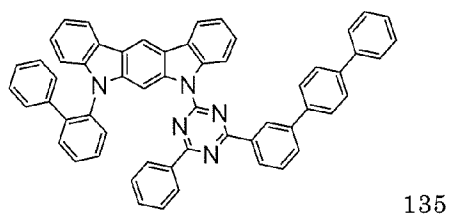
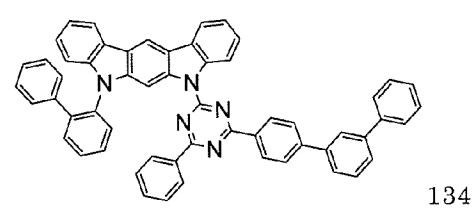
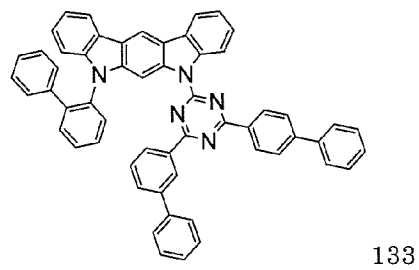
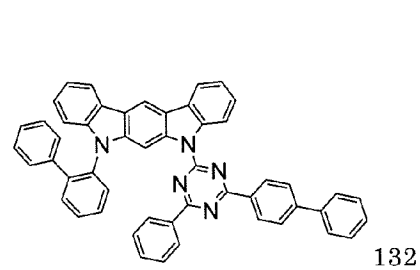
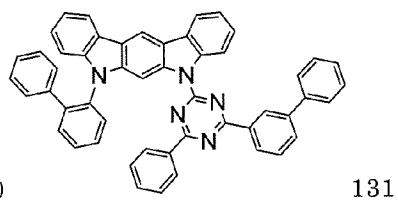
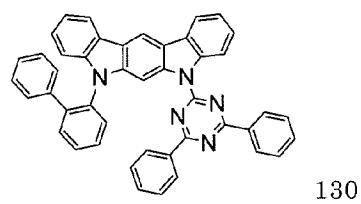
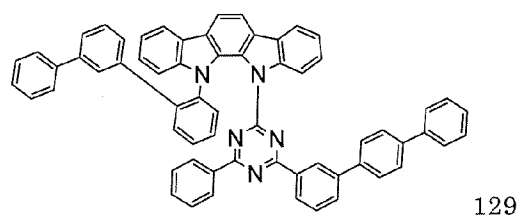
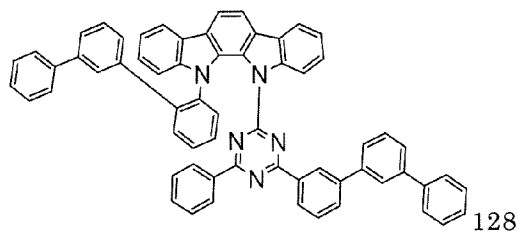
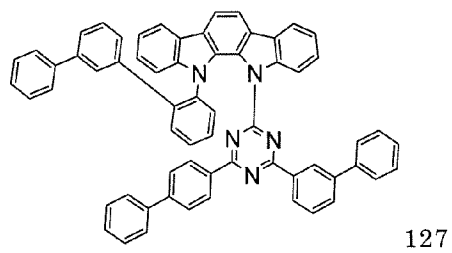
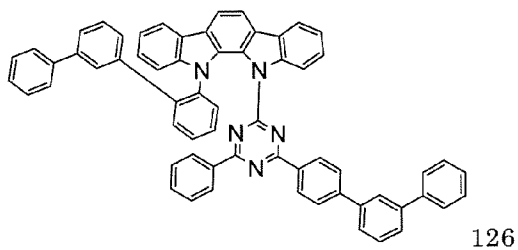


115

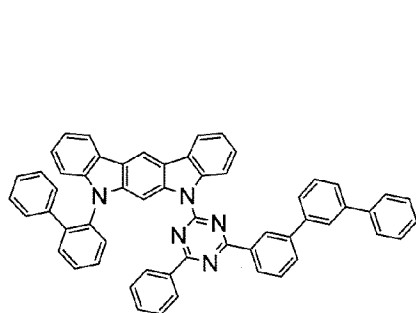
[化6]



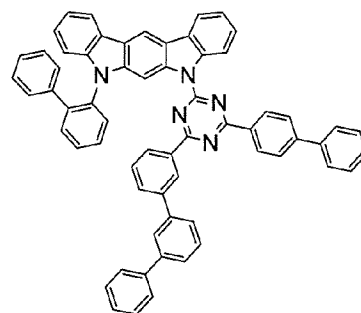
[化7]



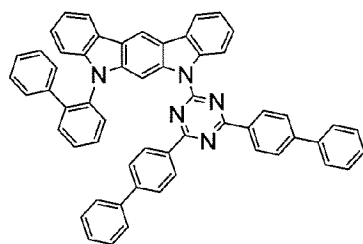
[化8]



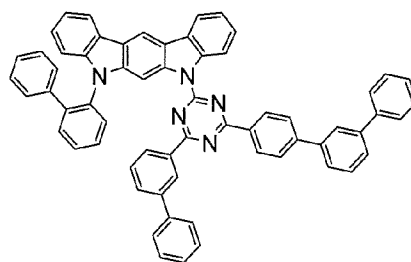
136



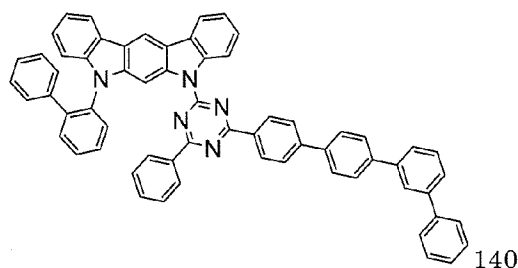
137



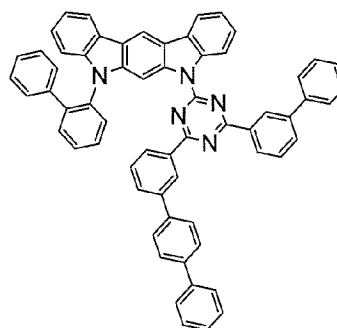
138



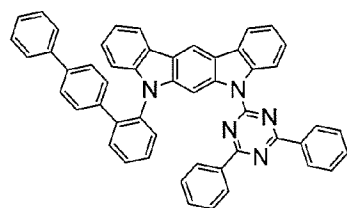
139



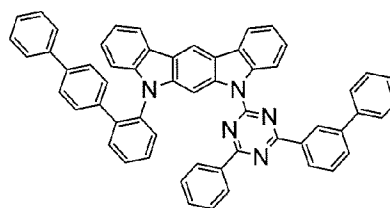
140



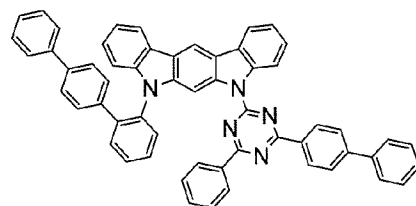
141



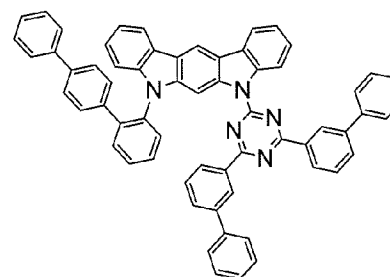
142



143

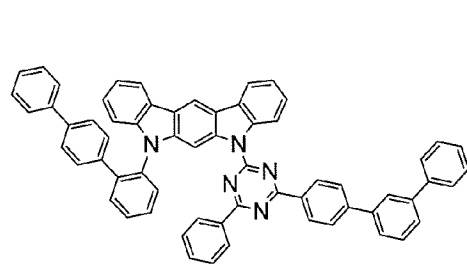


144

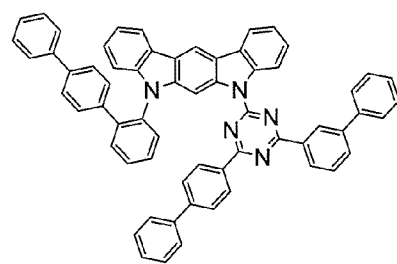


145

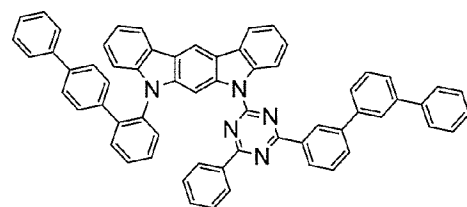
[化9]



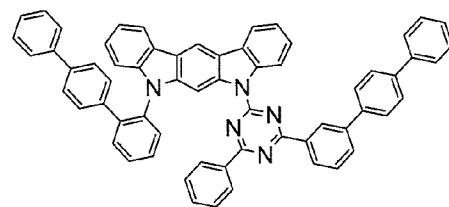
146



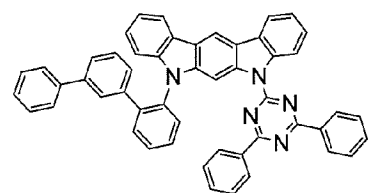
147



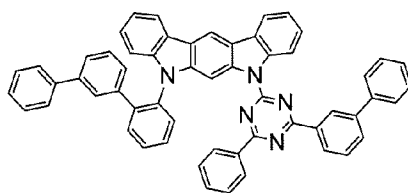
148



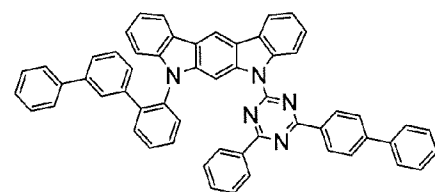
149



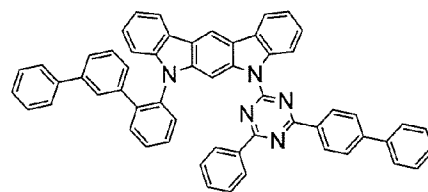
150



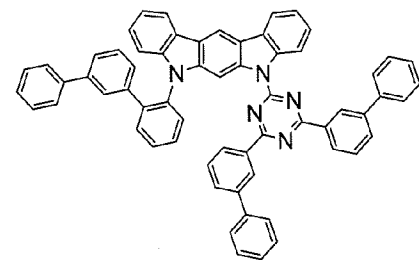
151



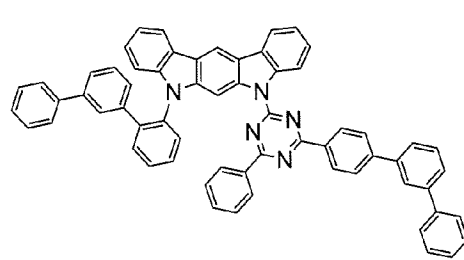
152



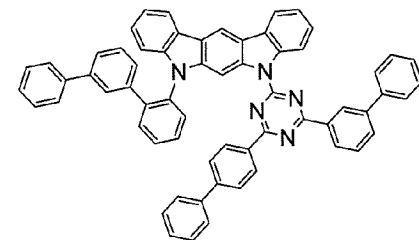
153



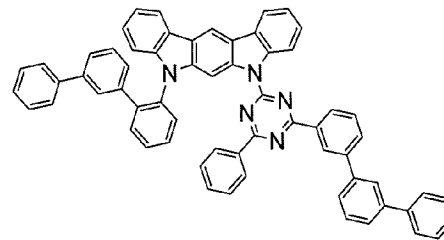
154



155

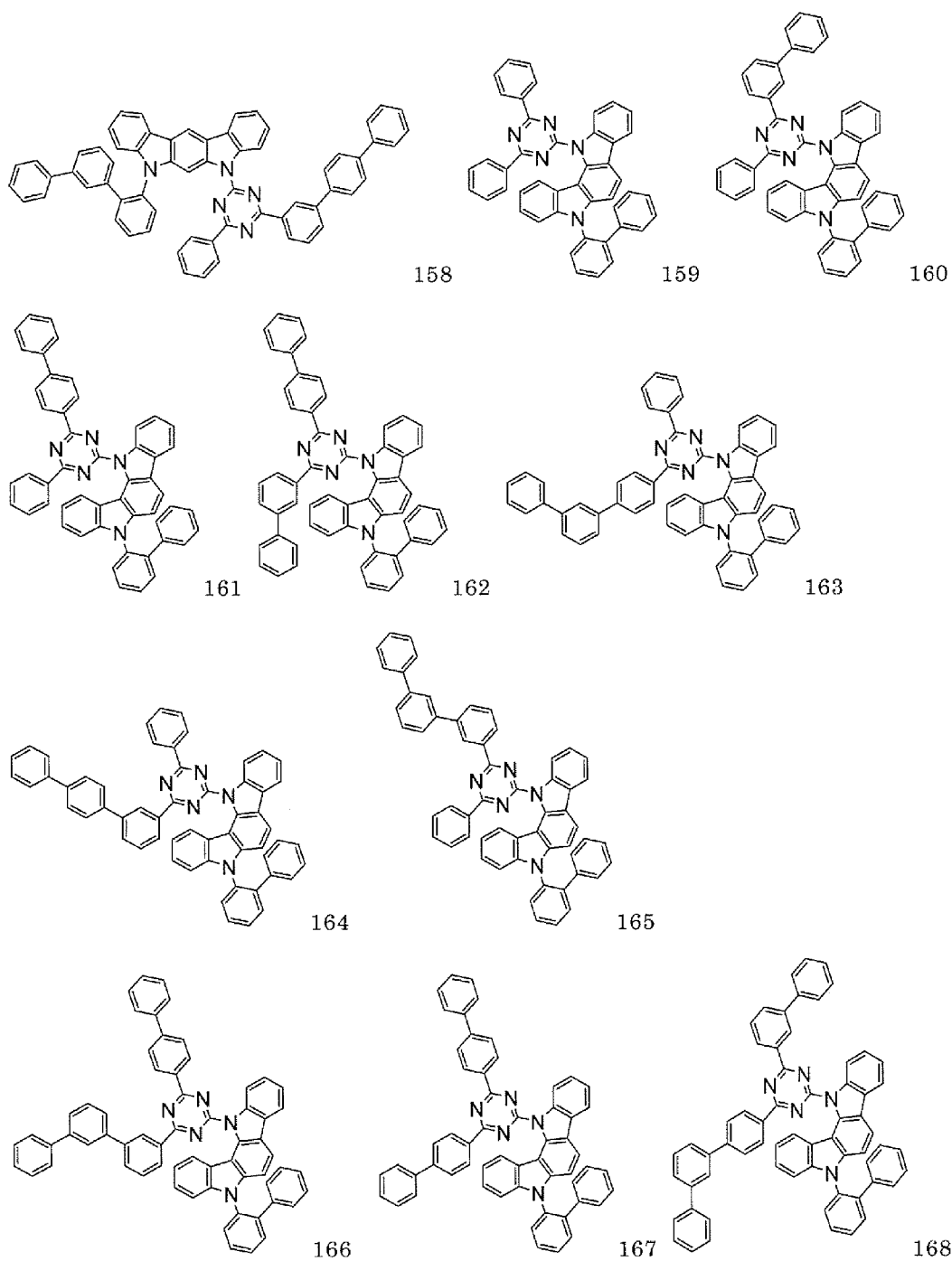


156

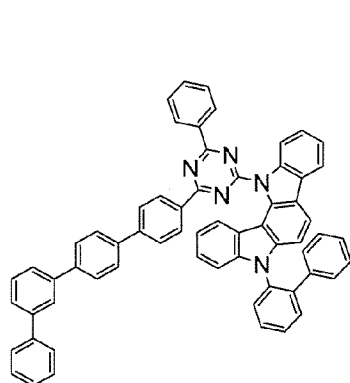


157

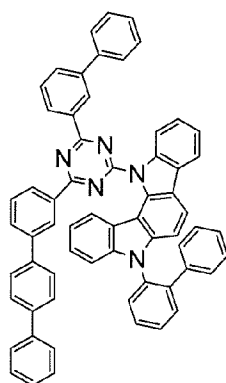
[化10]



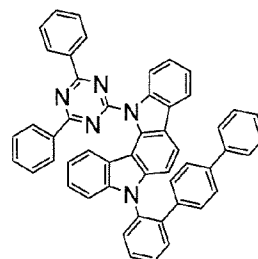
[化11]



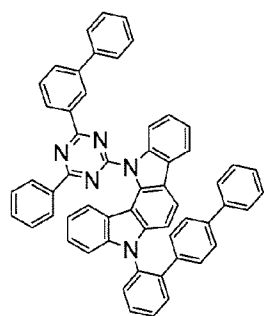
169



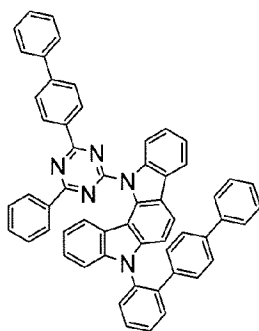
170



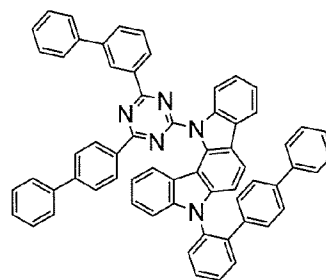
171



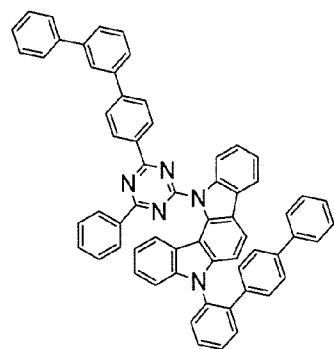
172



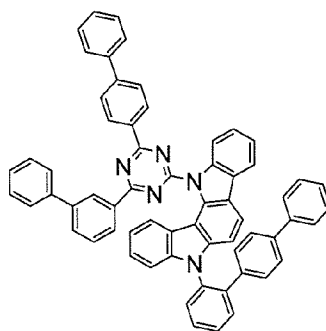
173



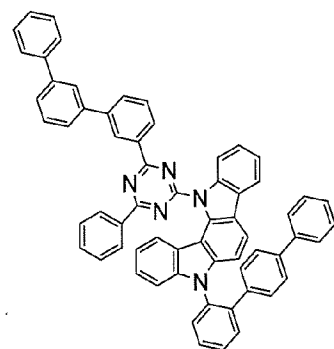
174



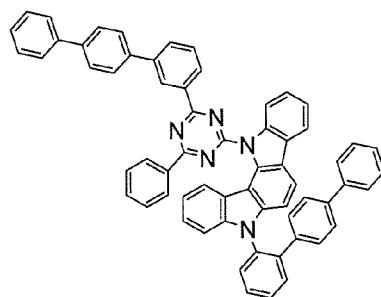
175



176

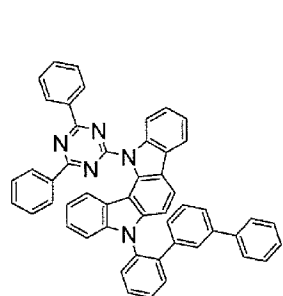


177

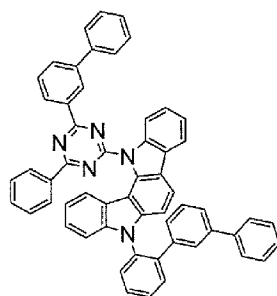


178

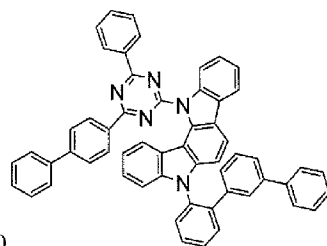
[化12]



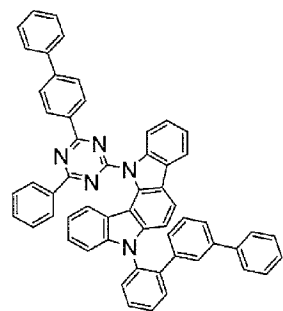
179



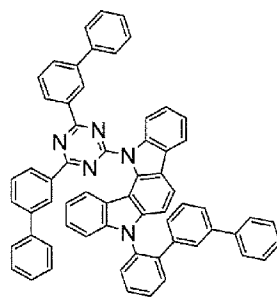
180



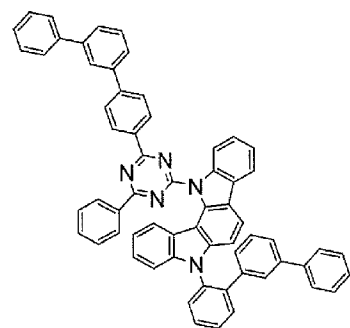
181



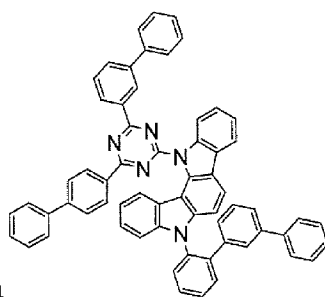
182



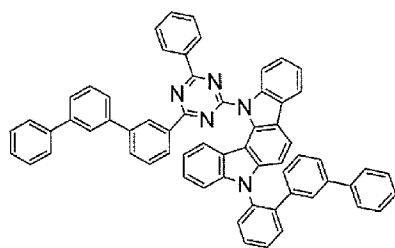
183



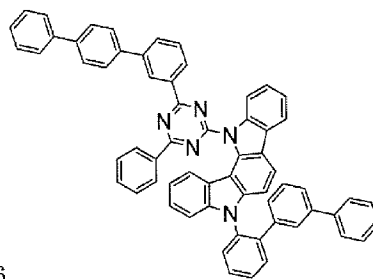
184



185

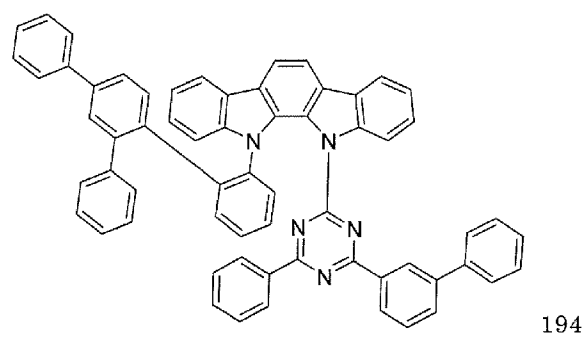
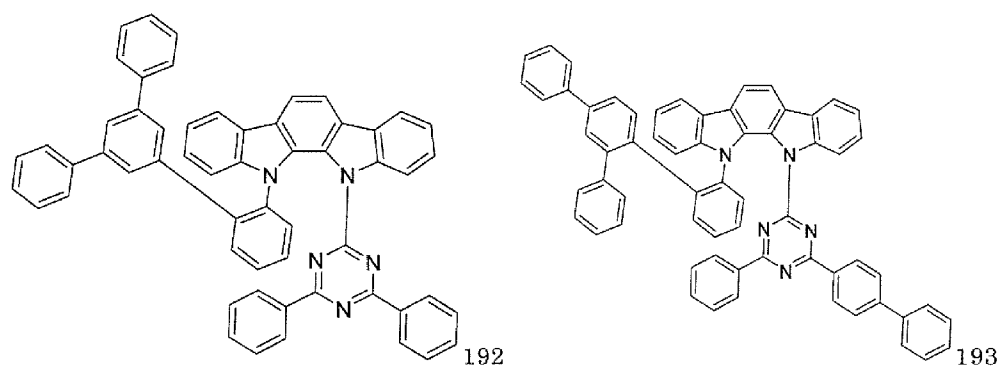
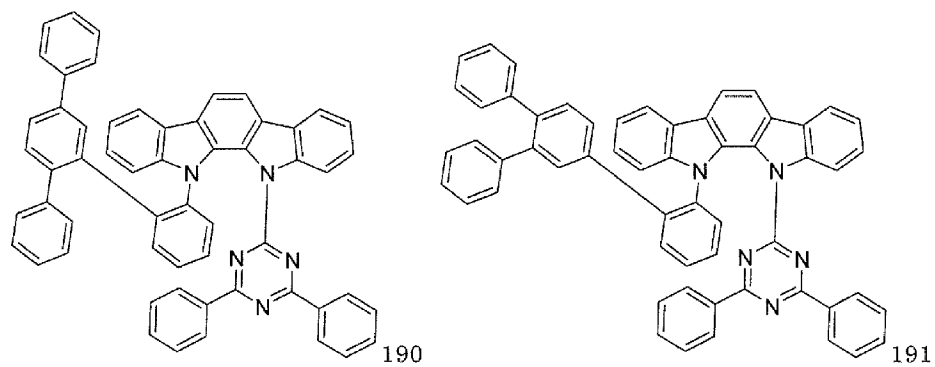
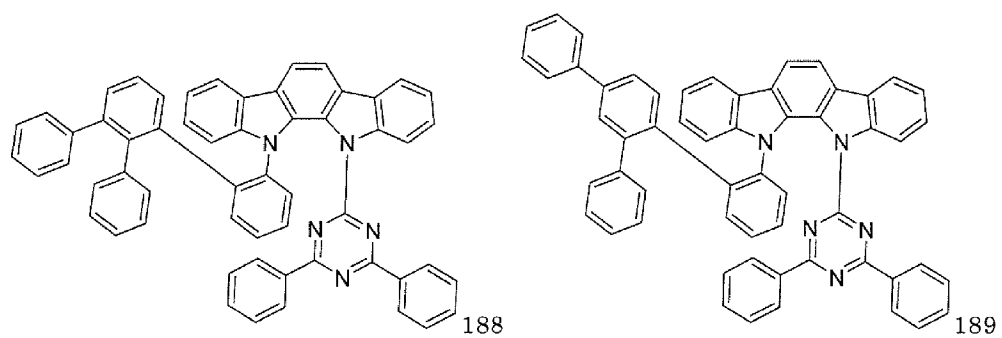


186

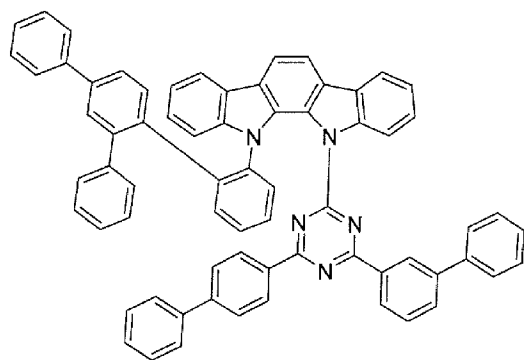


187

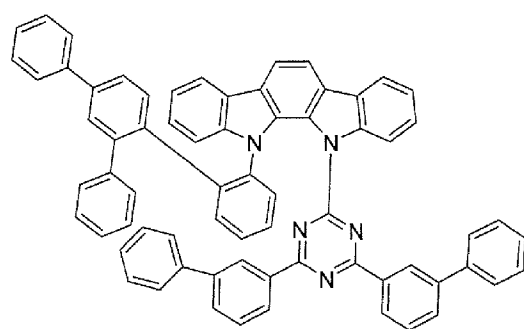
[化13]



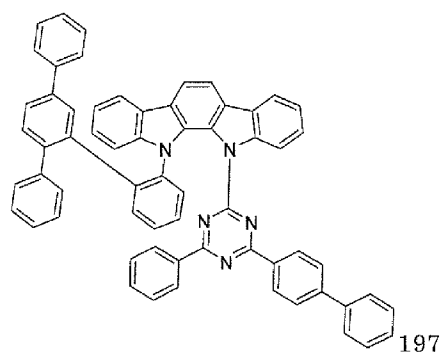
[化14]



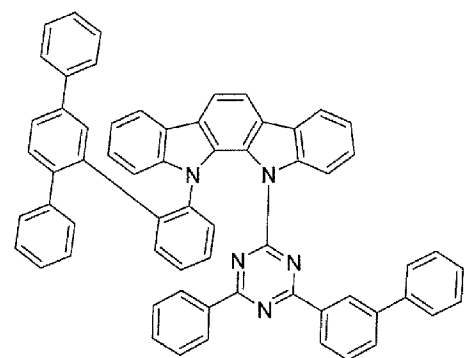
195



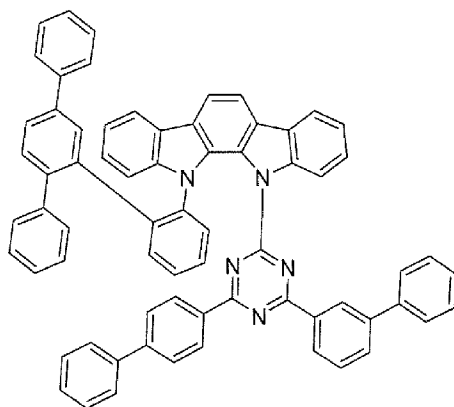
196



197

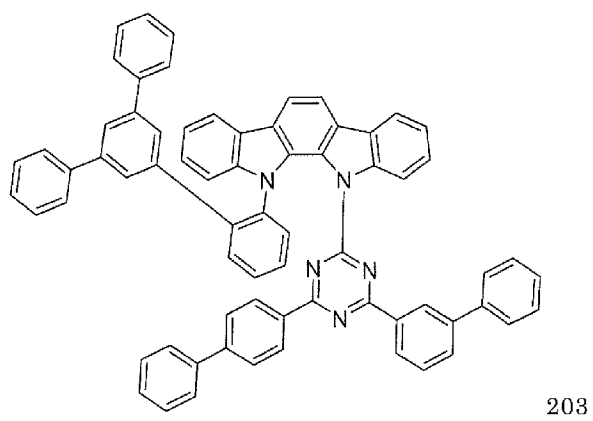
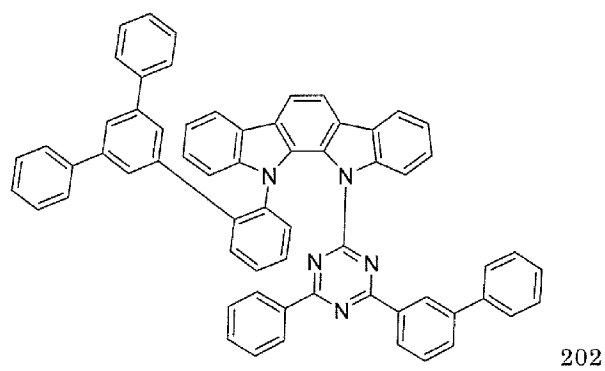
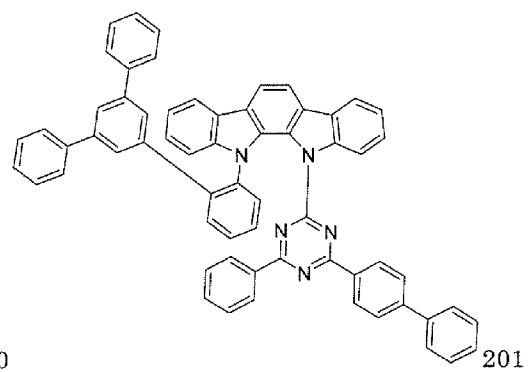
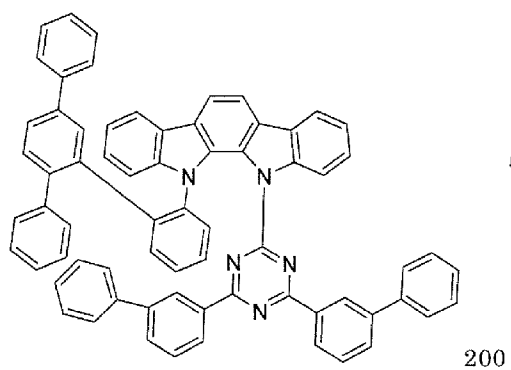


198

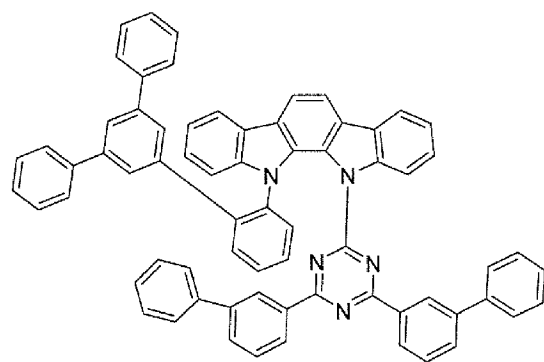


199

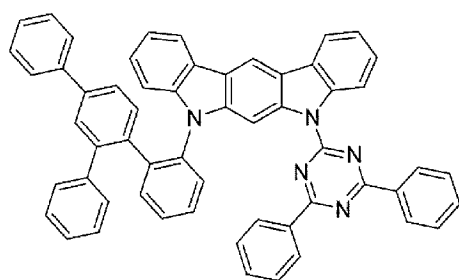
[化15]



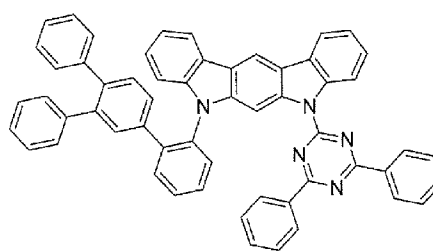
[化16]



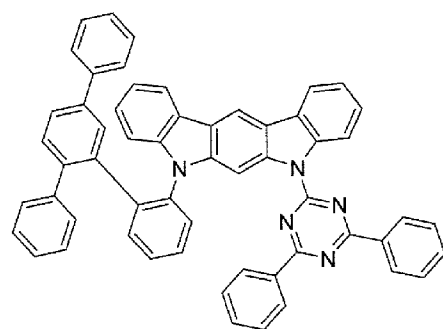
204



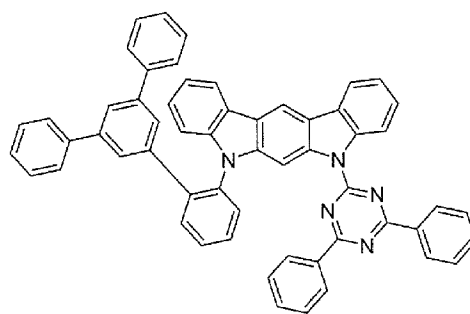
205



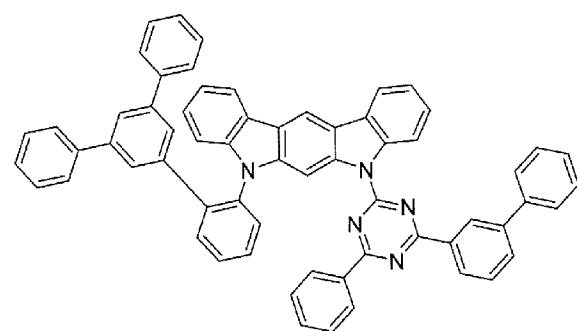
206



207

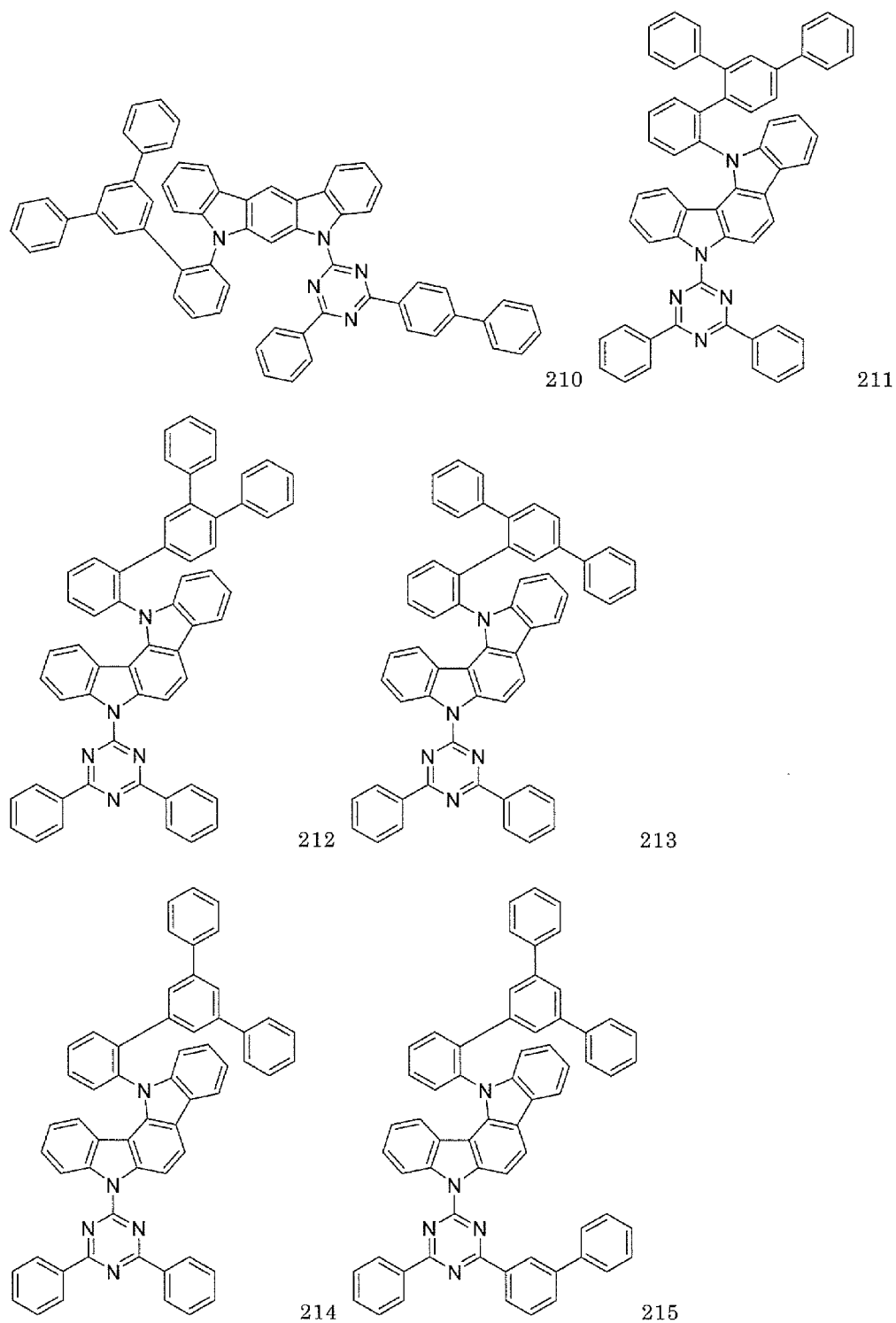


208

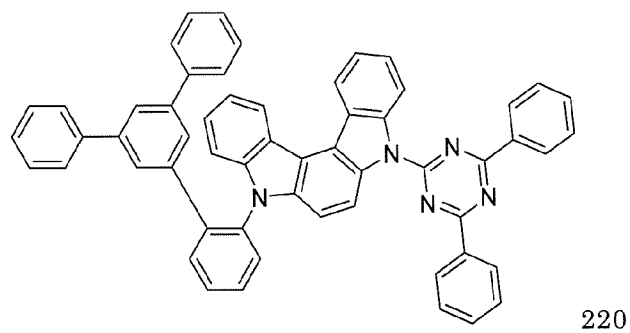
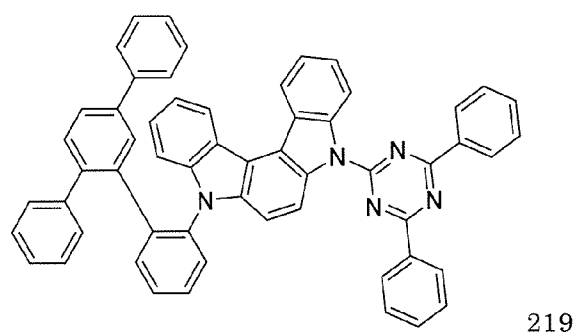
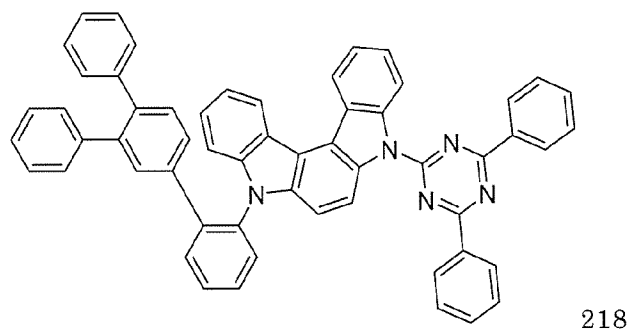
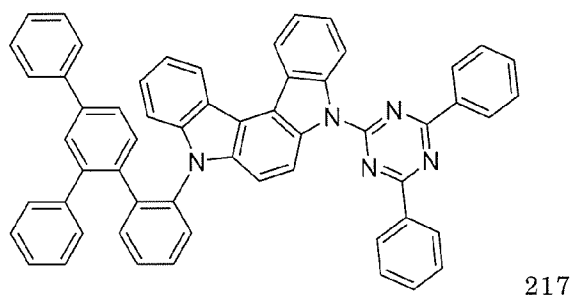
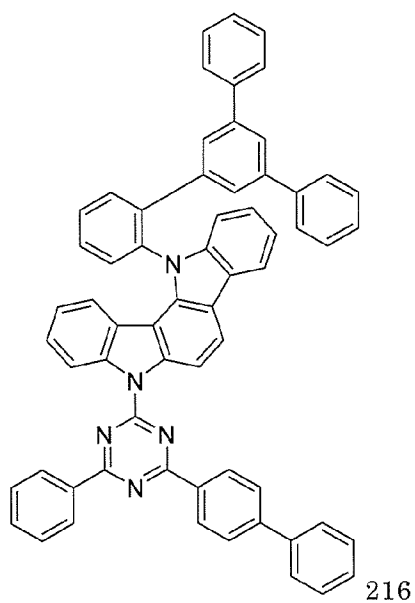


209

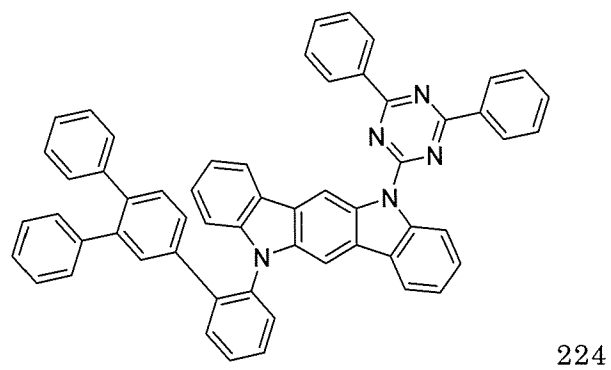
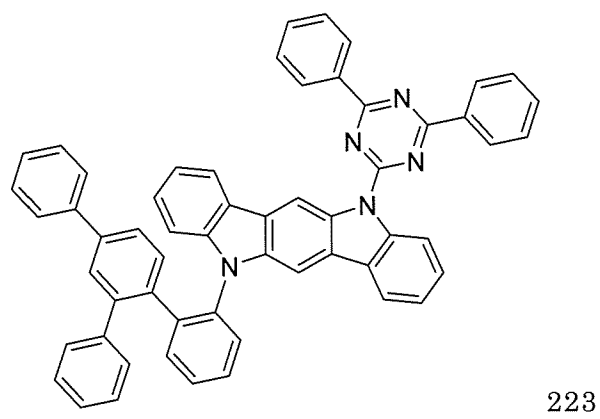
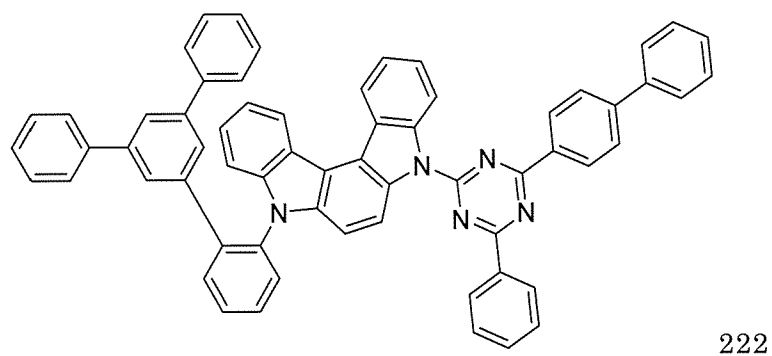
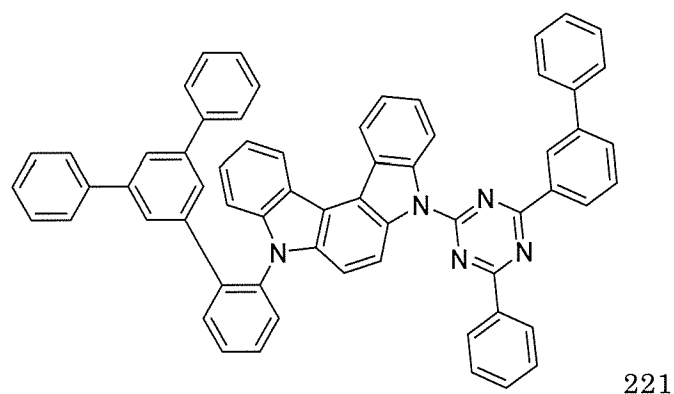
[化17]



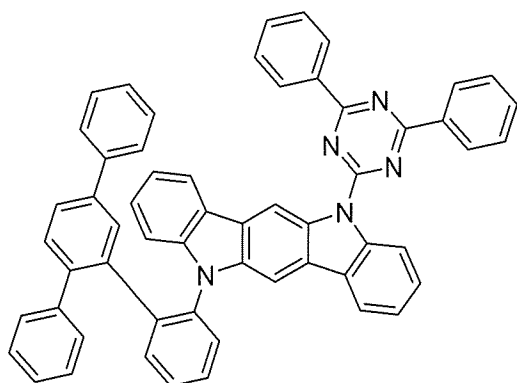
[化18]



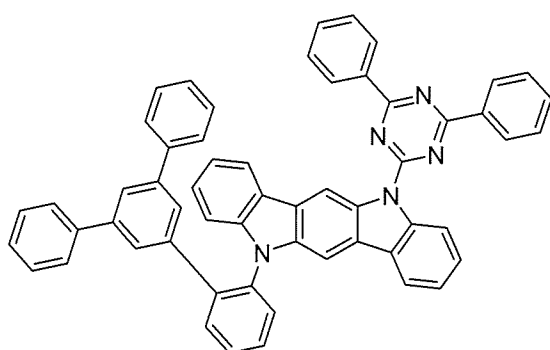
[化19]



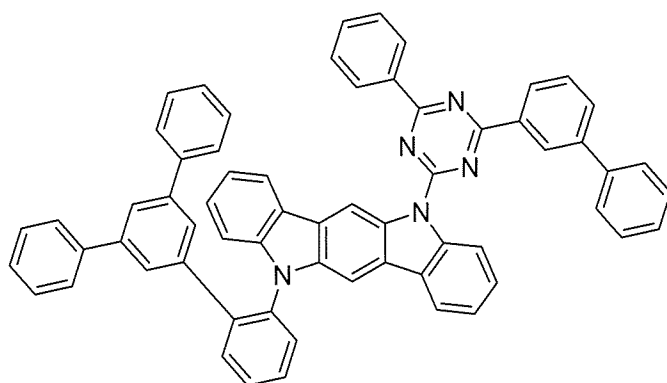
[化20]



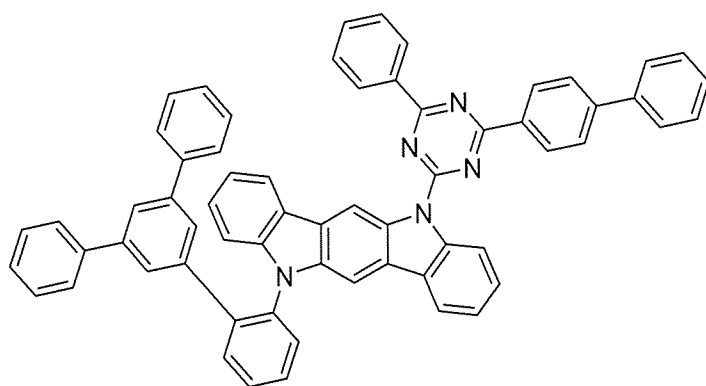
225



226

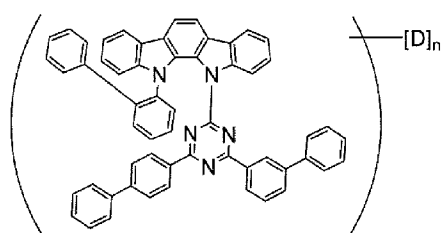


227

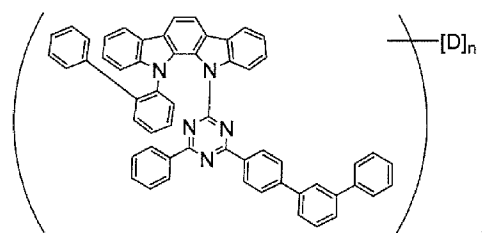


228

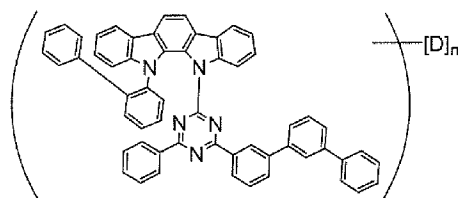
[化21]



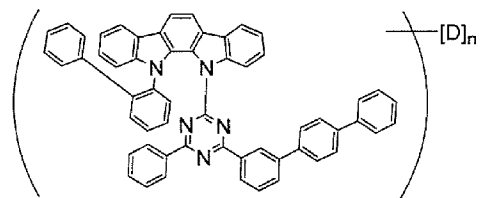
301



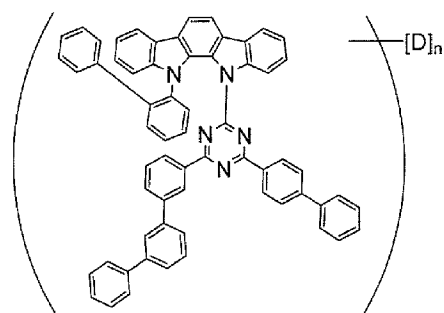
302



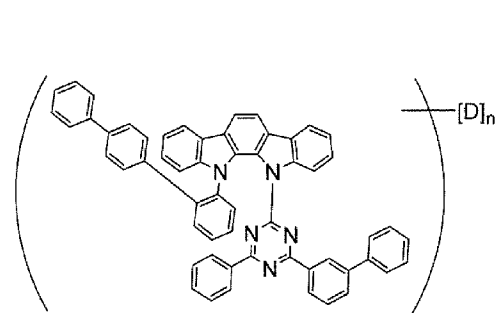
303



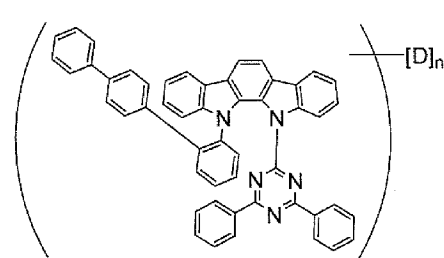
304



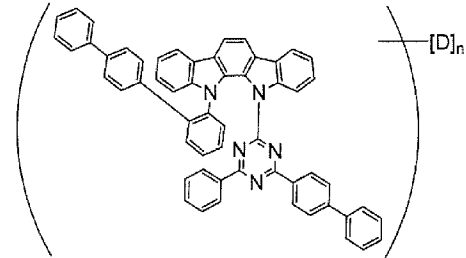
305



306

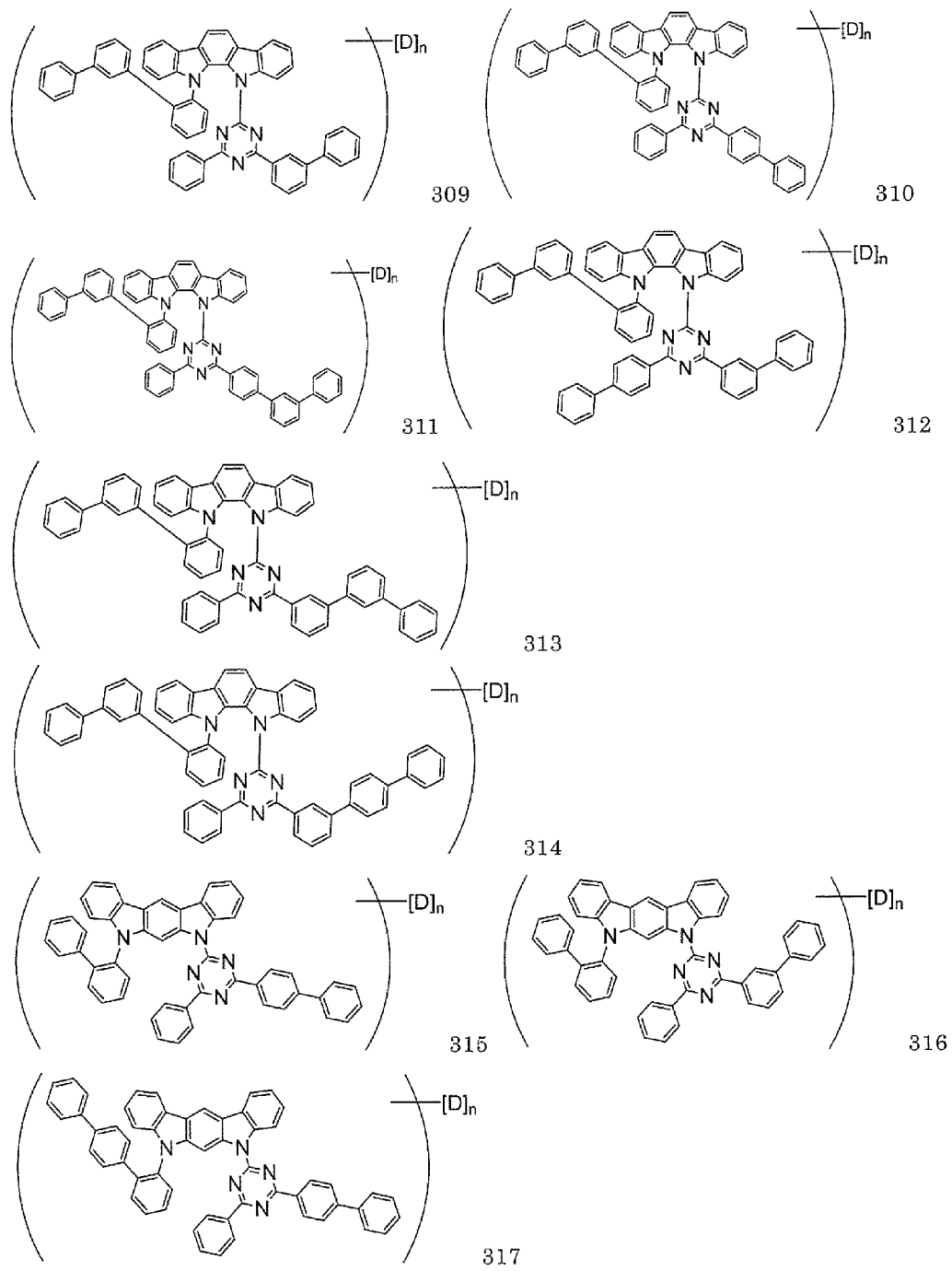


307

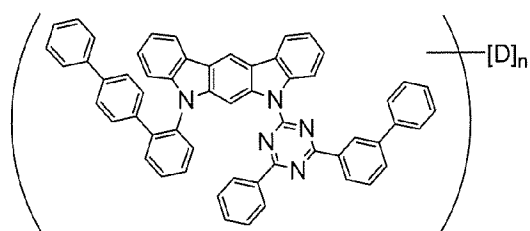


308

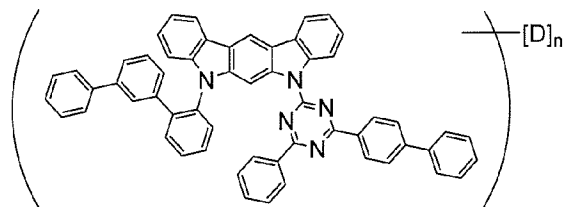
[化22]



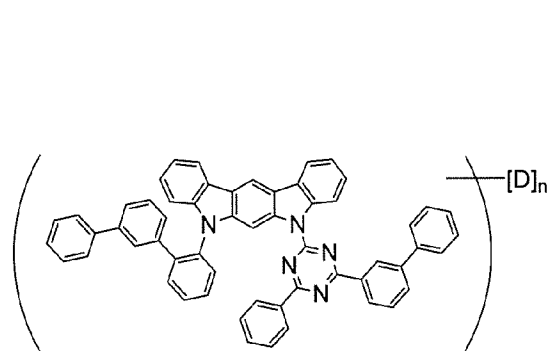
[化23]



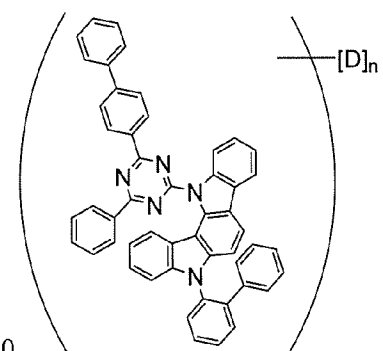
318



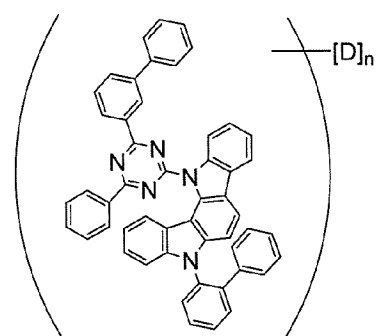
319



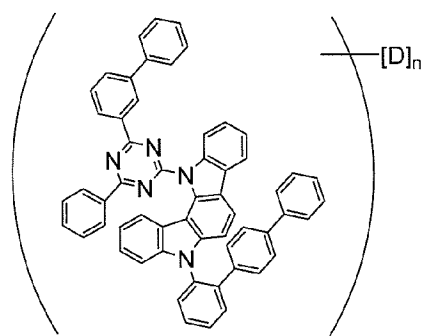
320



321

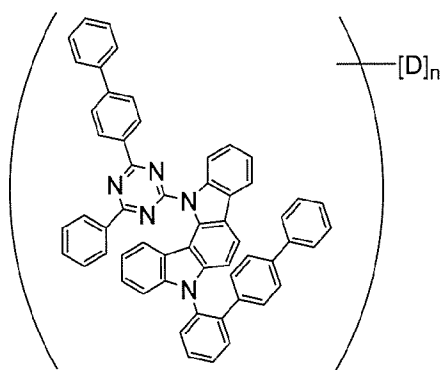


322

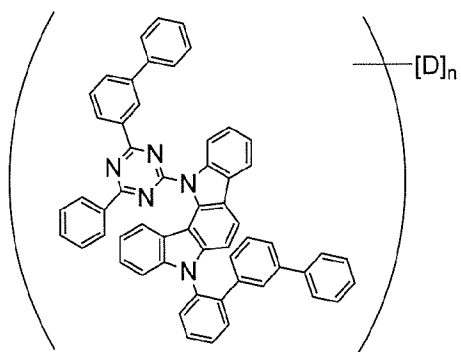


323

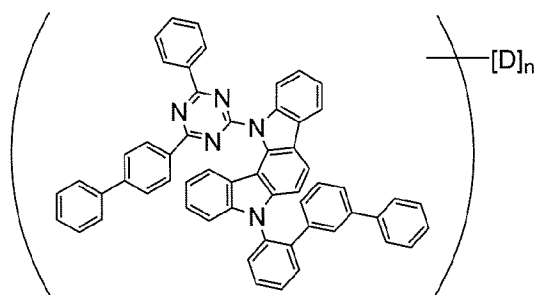
[化24]



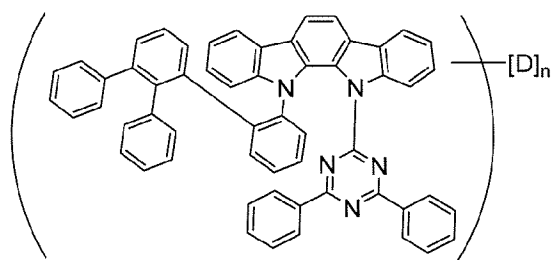
324



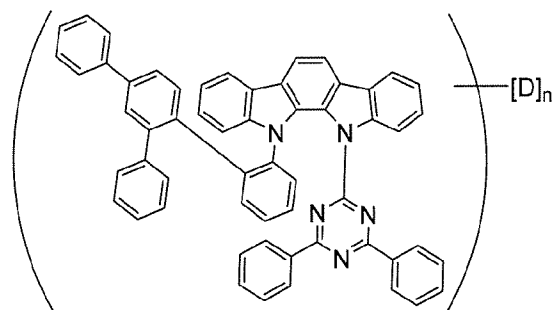
325



326

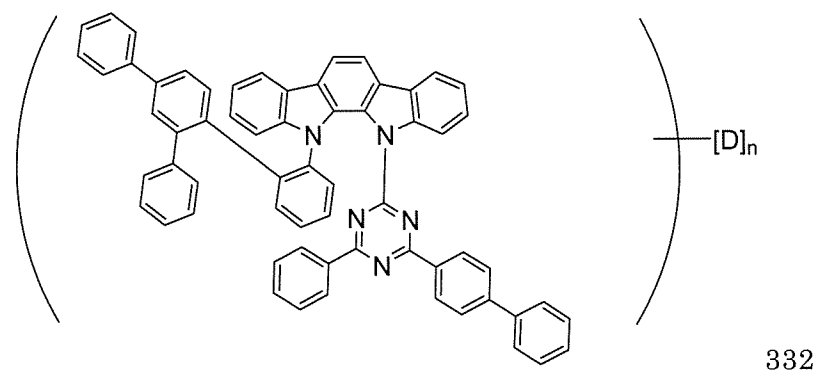
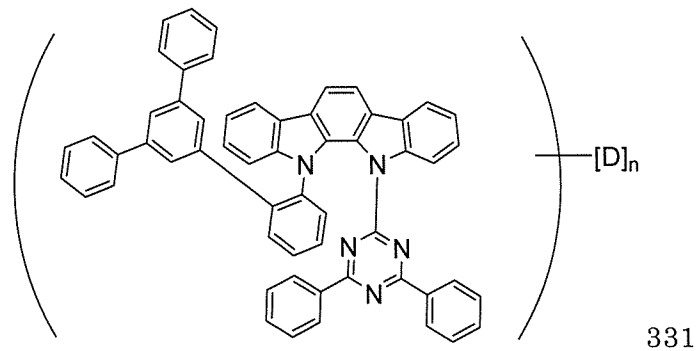
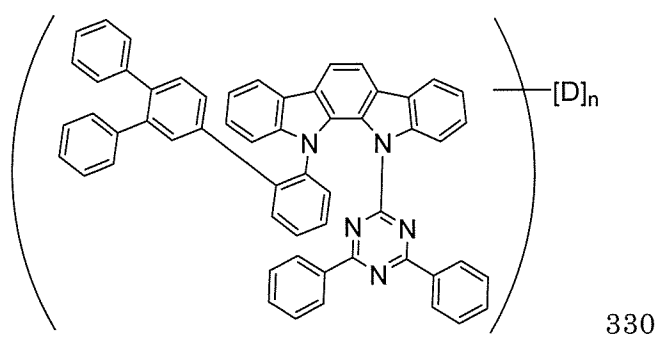
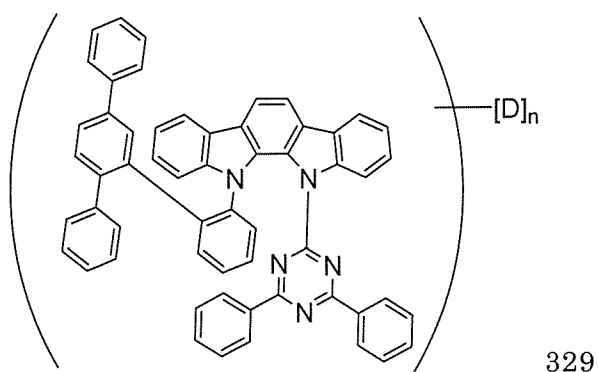


327

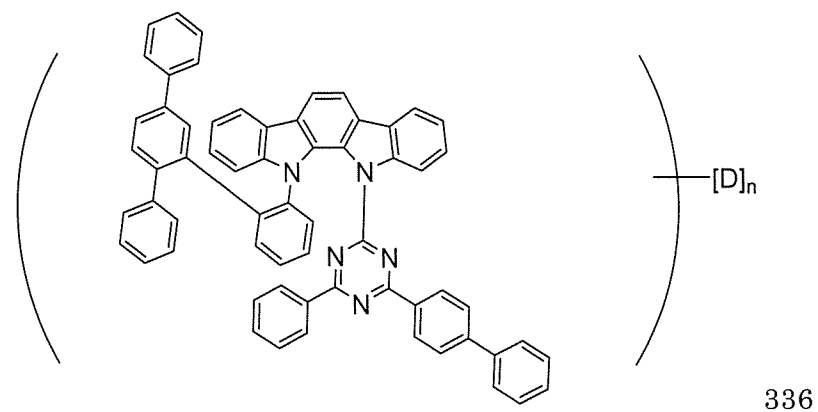
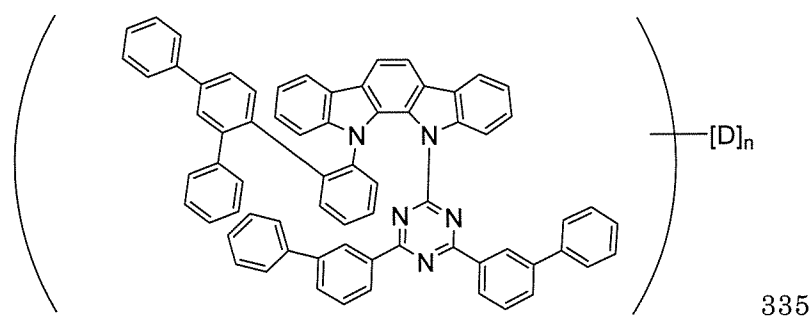
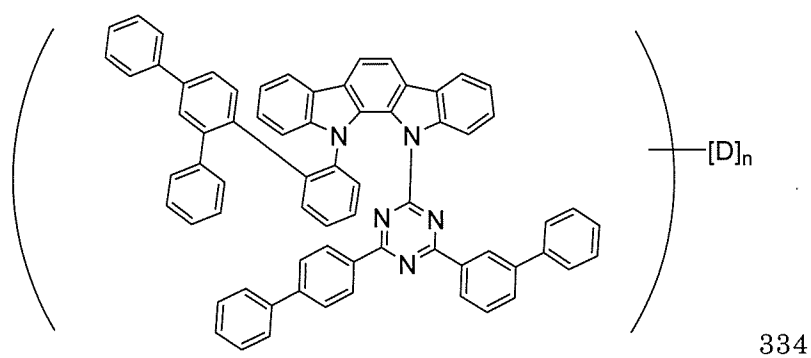
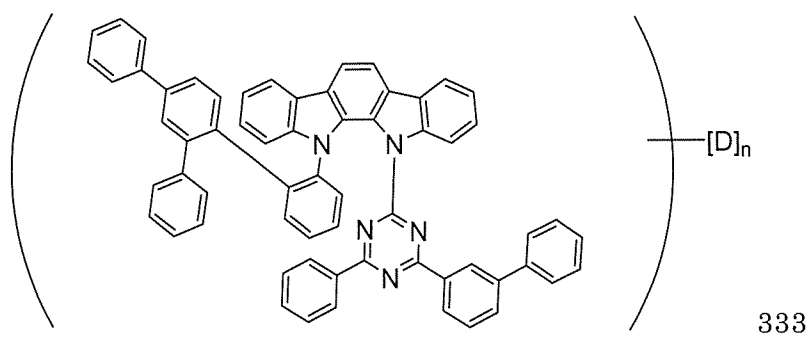


328

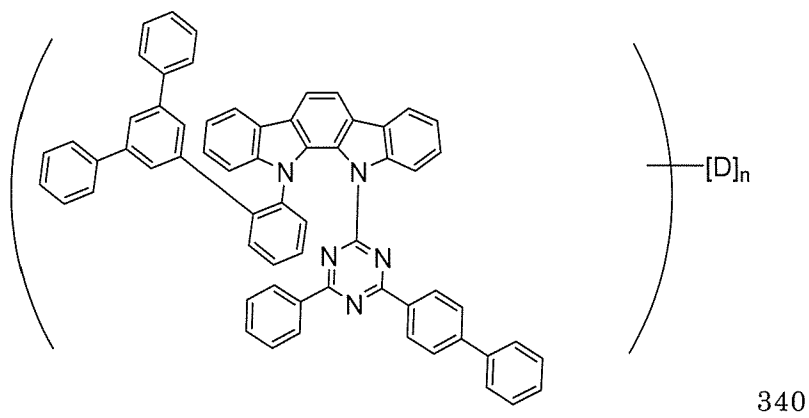
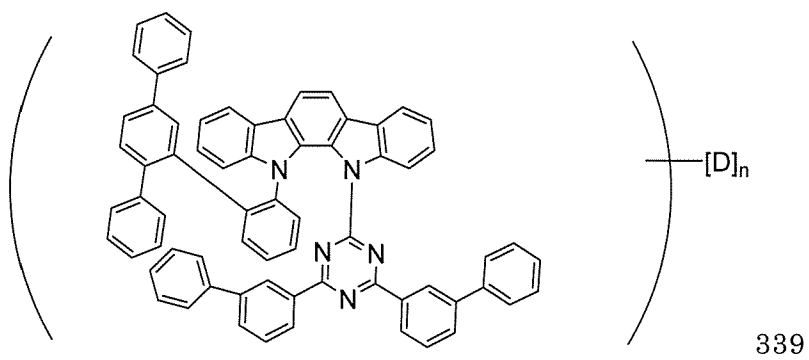
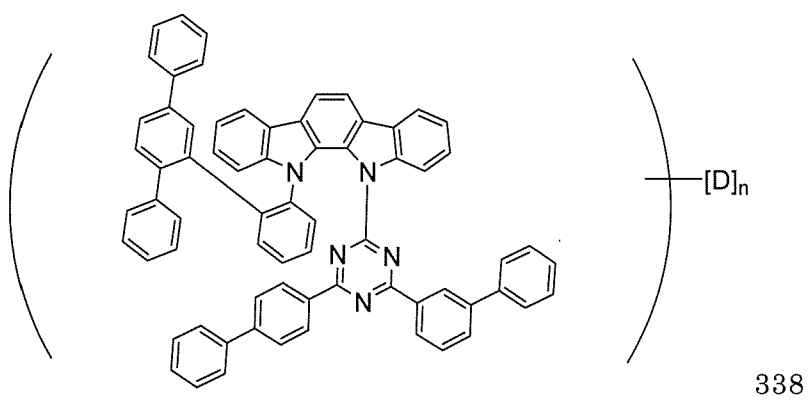
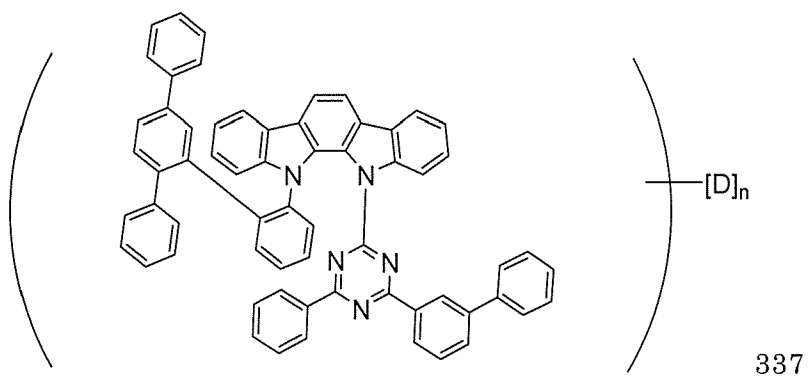
[化25]



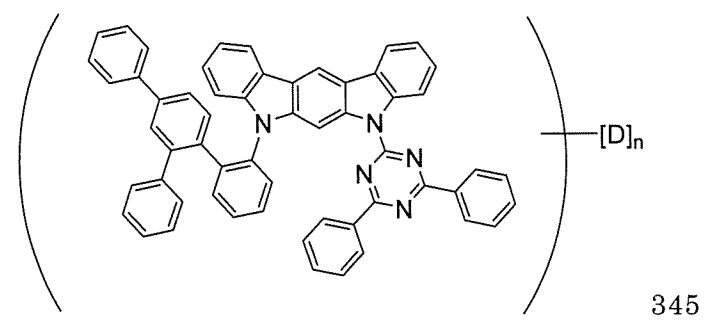
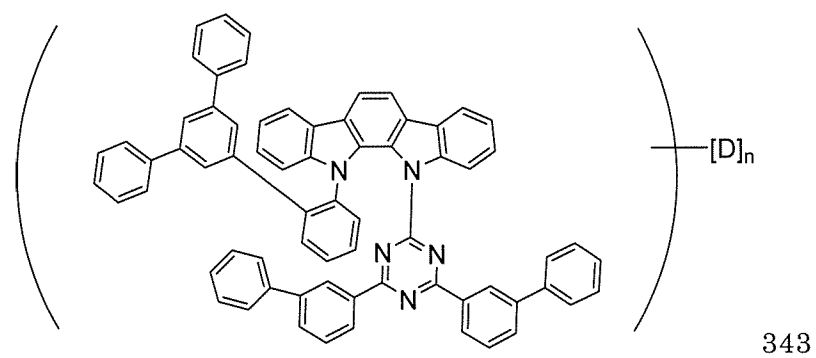
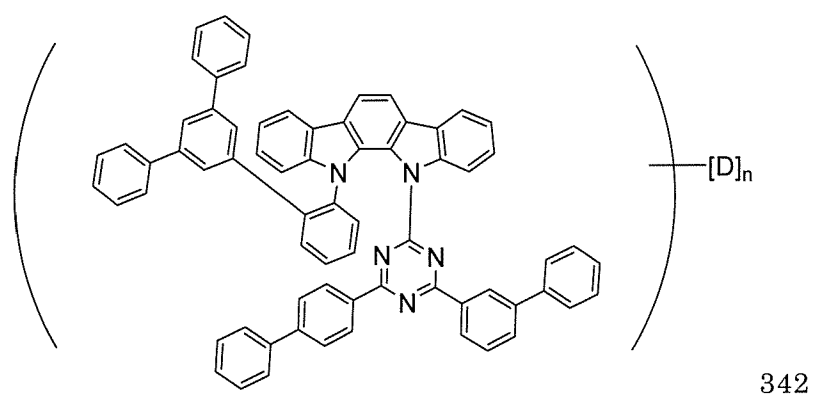
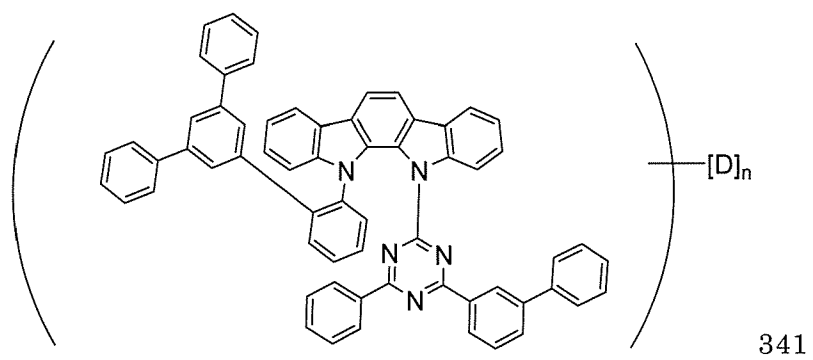
[化26]



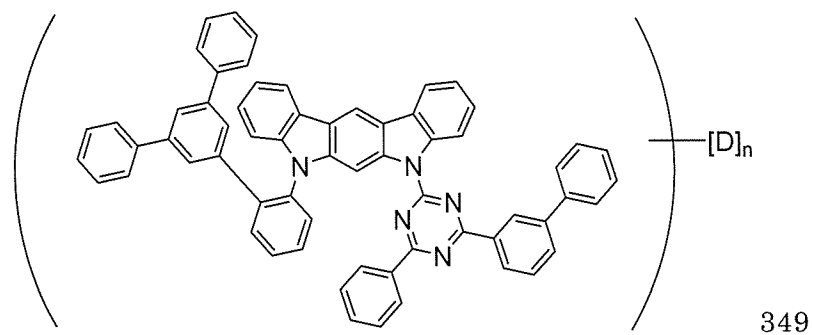
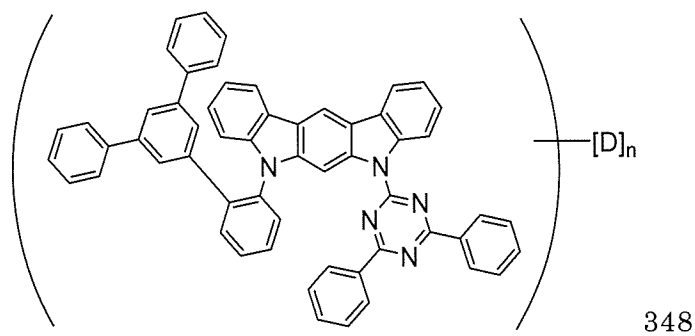
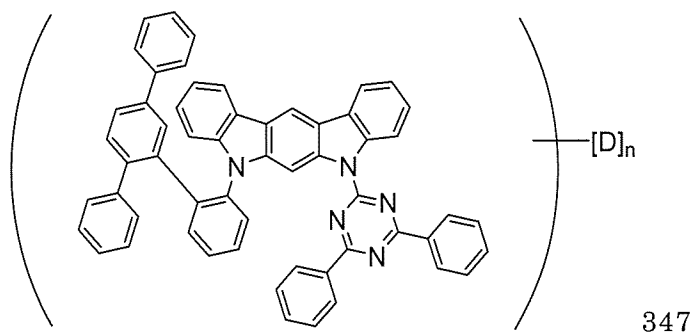
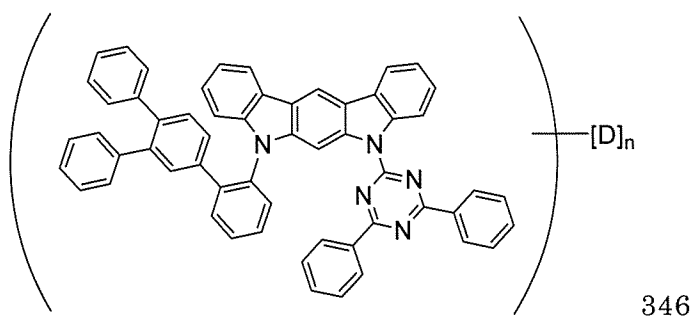
[化27]



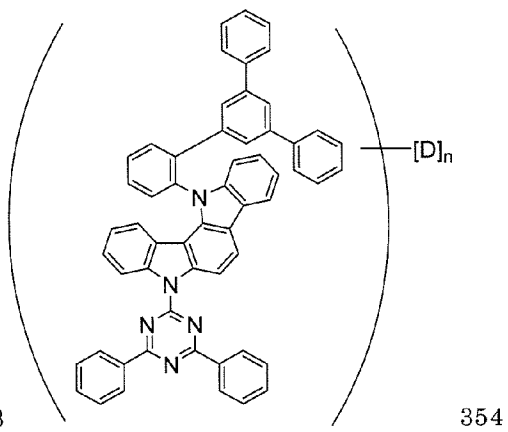
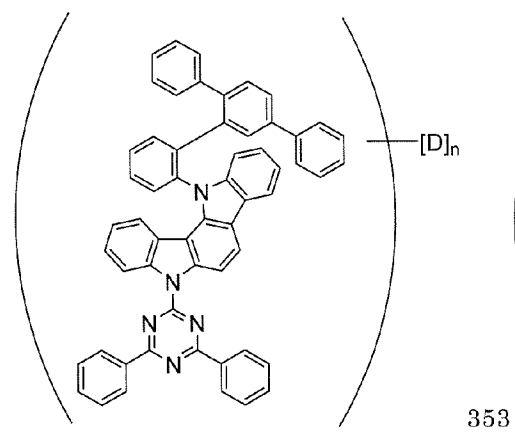
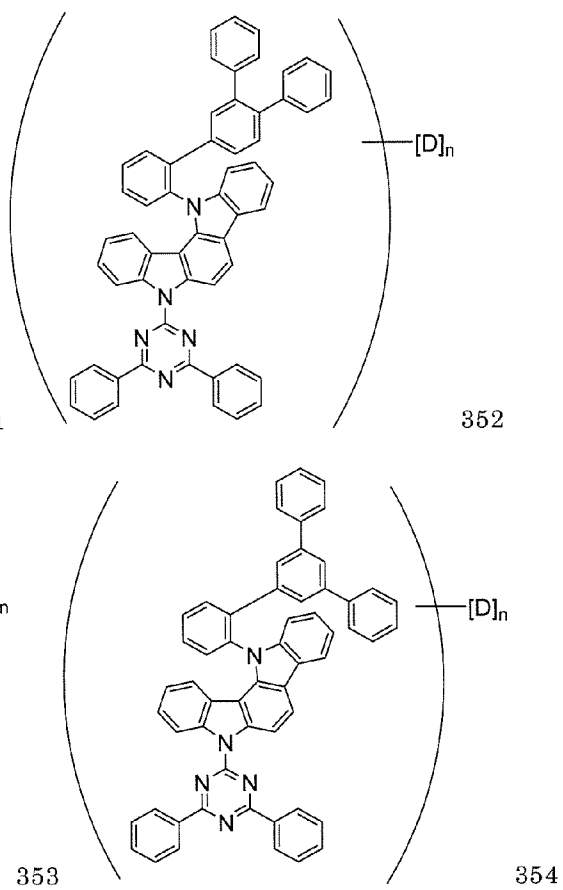
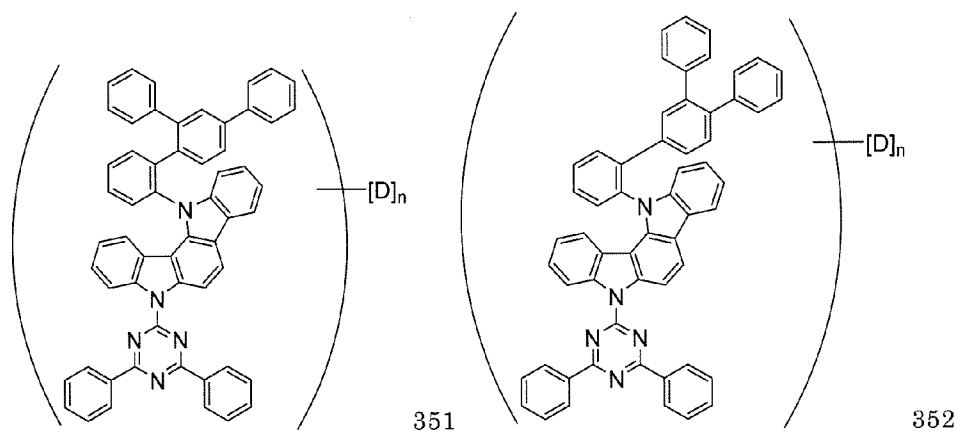
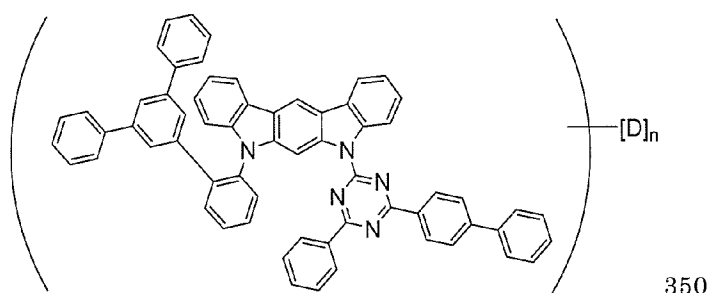
[化28]



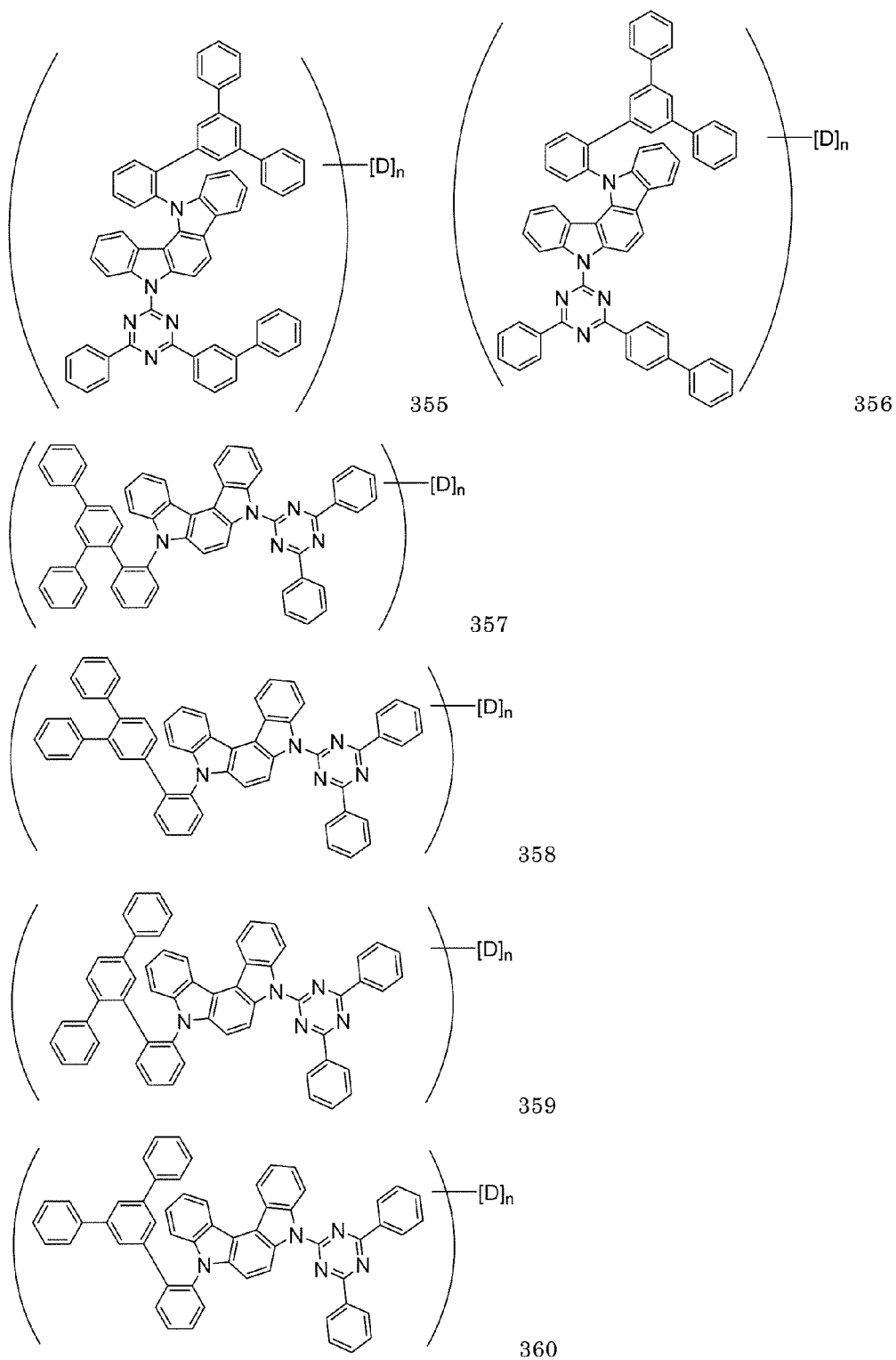
[化29]



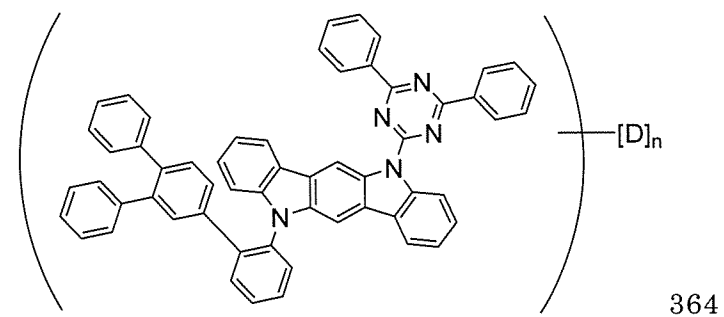
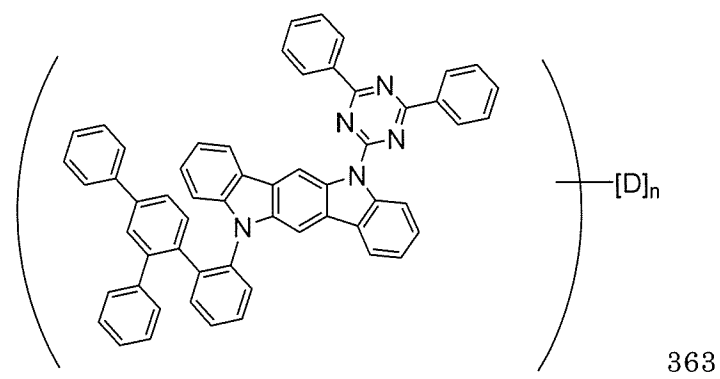
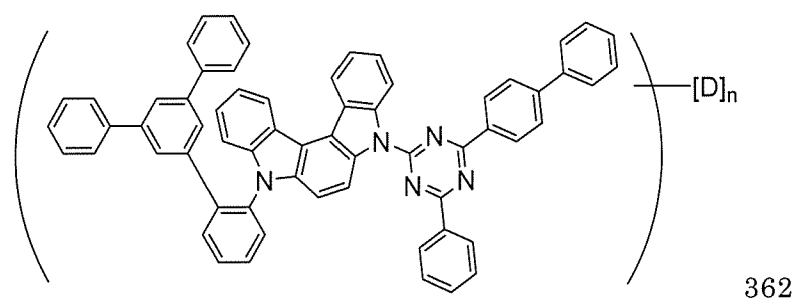
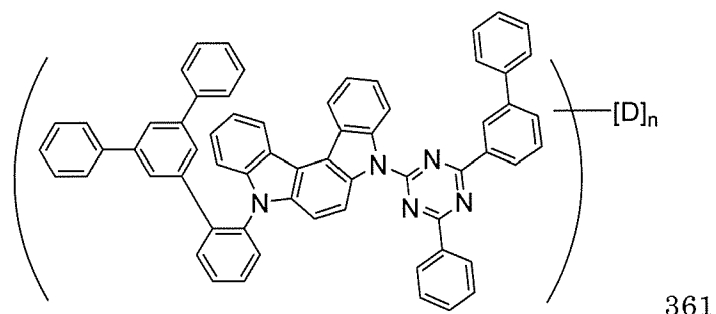
[化30]



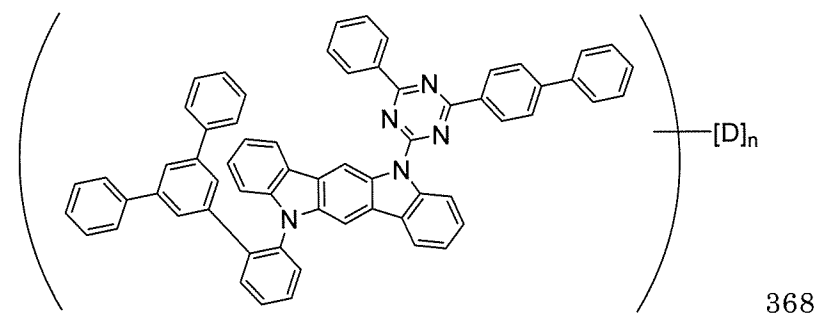
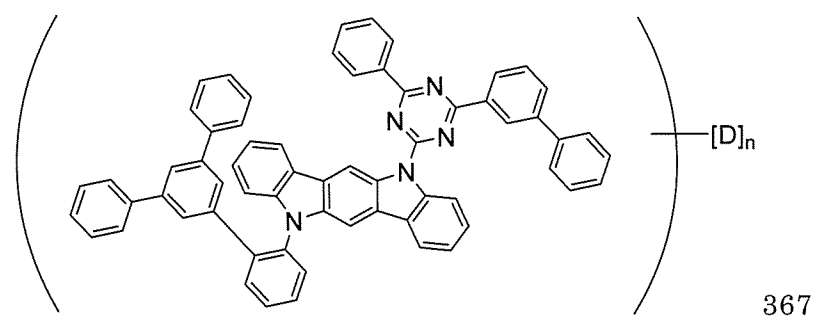
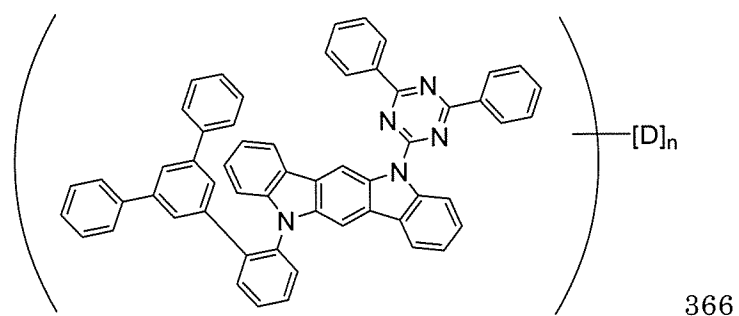
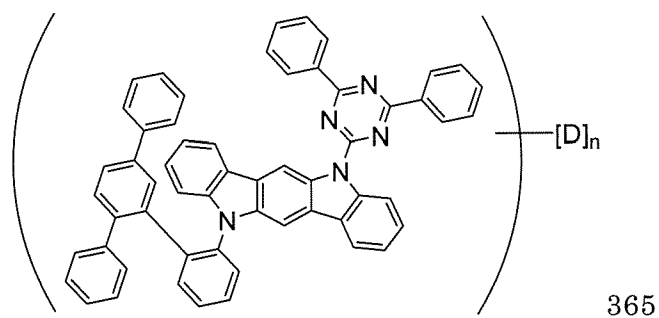
[化31]



[化32]



[化33]



[0038] これら具体的に例示した例示化合物のなかでも、好ましくは、化合物104、106、108、110、111、112、114、116、117、118、119、120、121、123、125、126、127、128、129、192、201、208、220、301、302、303、304、305、30

6、307、308、309、310、311、312、313、314、331、340、341、342、343、348、349、350、354、355、356、360、361及び362が挙げられる。

[0039] 前記一般式(2)において、 $A r^3$ 及び $A r^4$ はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～14の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族炭化水素基が2個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を示す。好ましくは、置換若しくは未置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族炭化水素基が2個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基である。より好ましくは、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基、置換若しくは未置換のナフチル基、又は置換若しくは未置換のフェナントリル基であり、より好ましくは未置換のフェニル基である。ビフェニル基は、ベンゼン環が2個連結した構造を有するが、各ベンゼン環の結合位は、*o*-、*m*-、*p*-位のいずれでもよい。

[0040] $A r^3$ 及び $A r^4$ において、未置換の炭素数6～14の芳香族炭化水素基、又はこれら芳香族基が2個連結して成る未置換の連結芳香族基の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、又はこれらが2個連結して構成される化合物から生じる基が挙げられる。

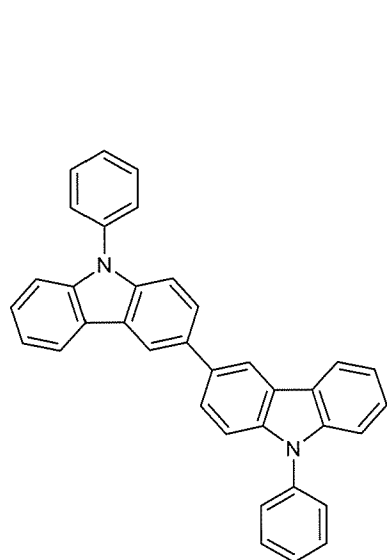
[0041] L^1 及び L^2 は直接結合又は置換若しくは未置換のフェニレン基を表す。フェニレン基はオルト、メタ、及びパラ結合のいずれでもよい。

y 及び z は、置換数を示し、独立に1又は2を示すが、好ましくは1である。2である場合は L^1 又は L^2 は、3価のフェニレン基である。

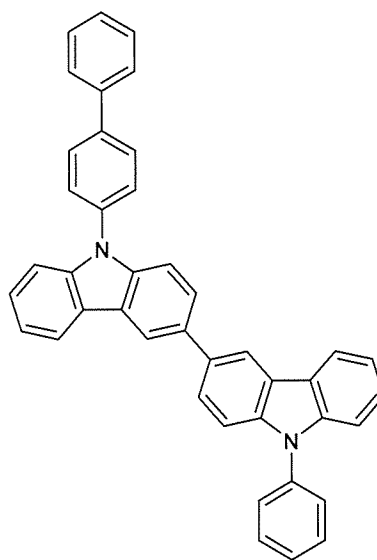
[0042] 一般式(2)の具体的な例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、下記構造式において、 D 及び m の意味は、前記 n と同様である。

[0043]

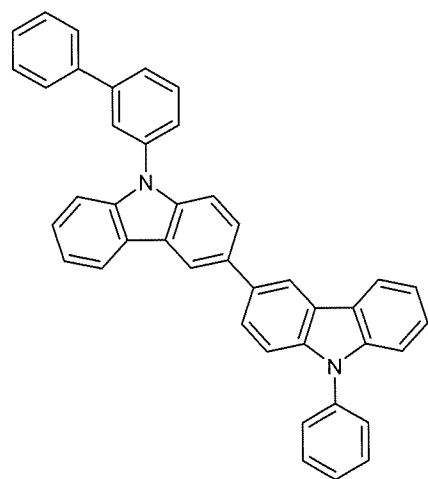
[化34]



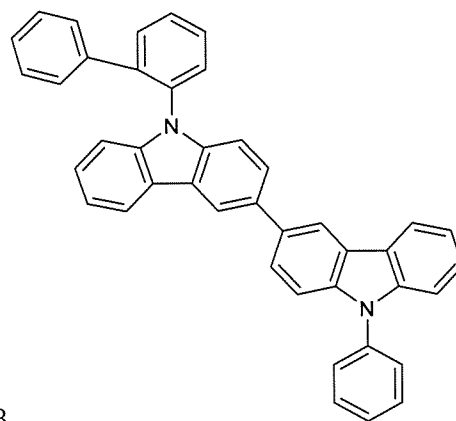
601



602

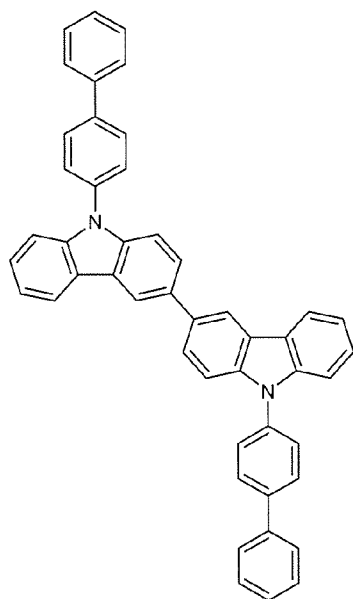


603

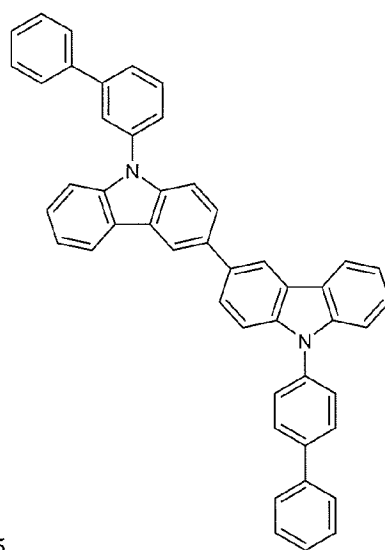


604

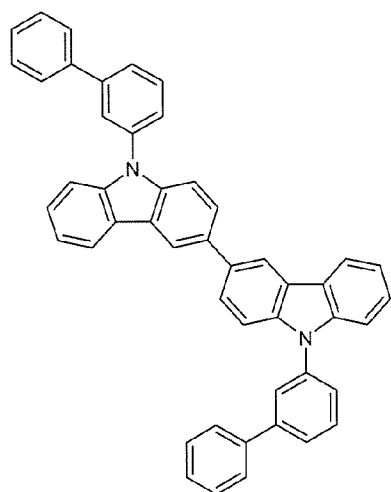
[化35]



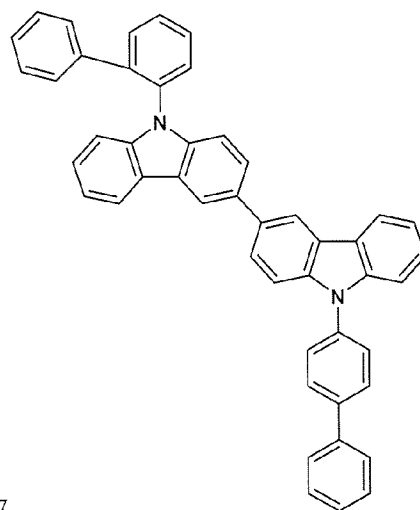
605



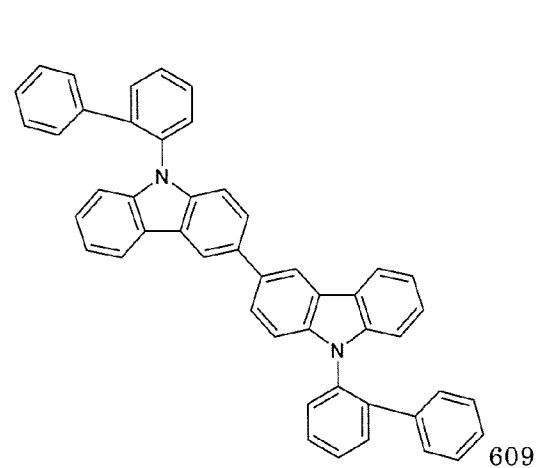
606



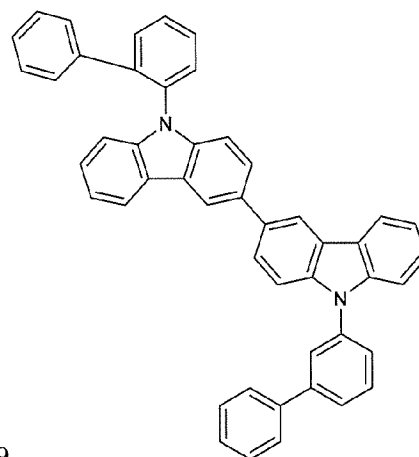
607



608

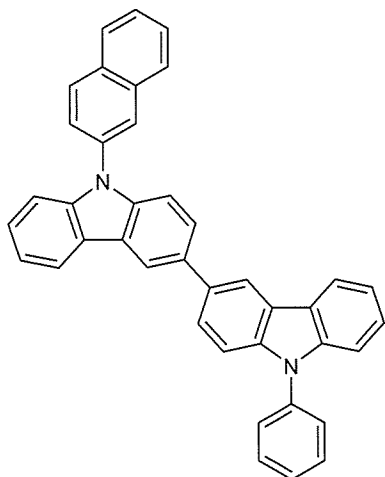


609

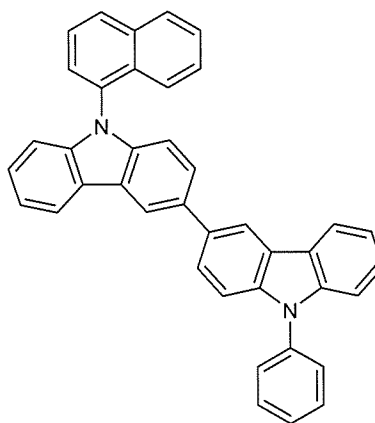


610

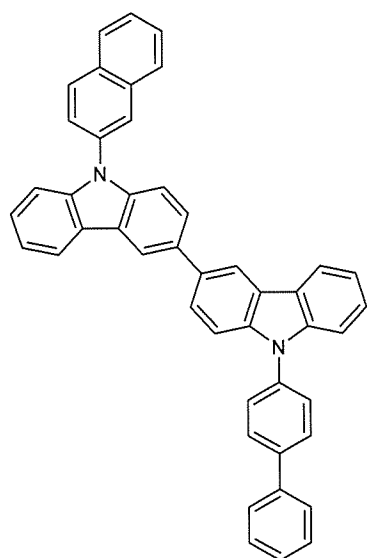
[化36]



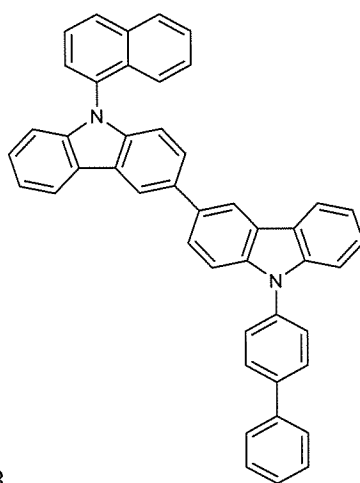
611



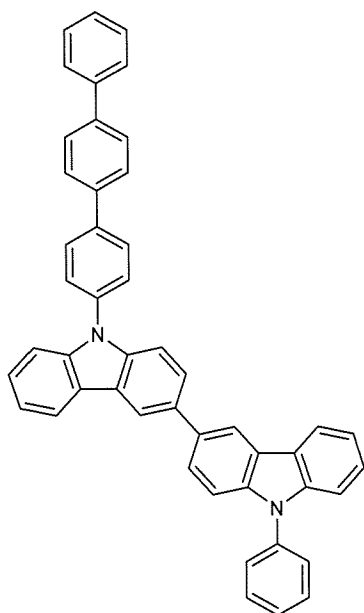
612



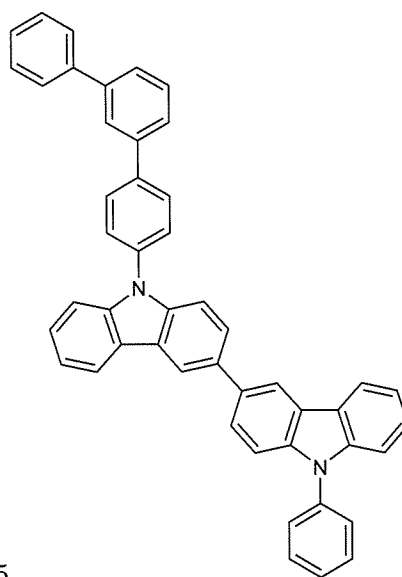
613



614

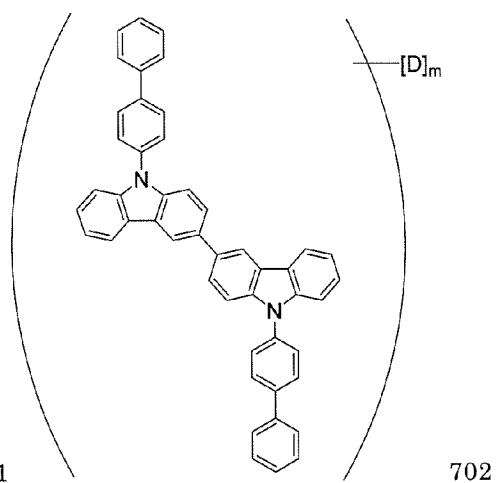
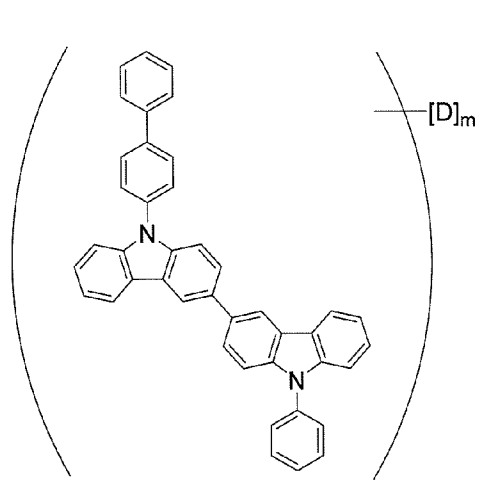
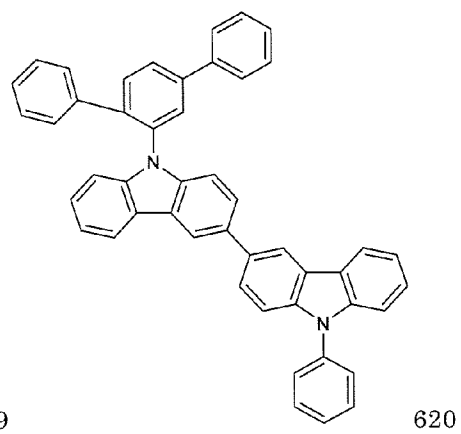
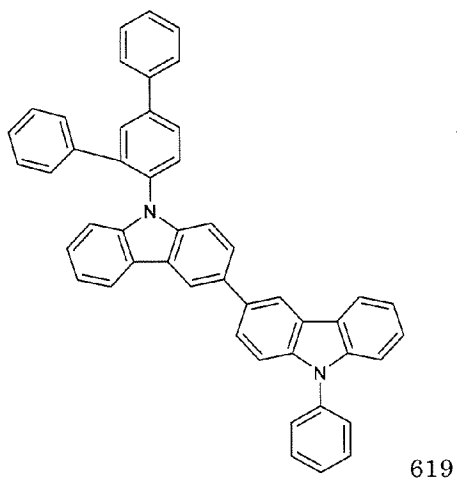
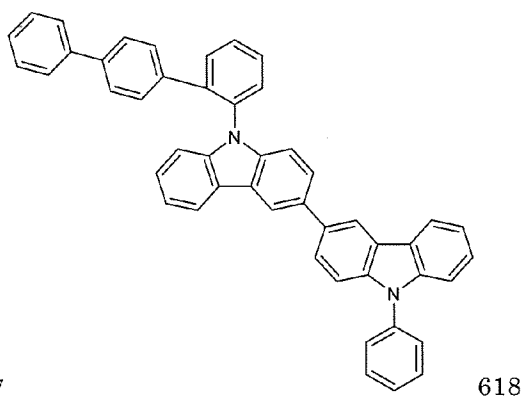
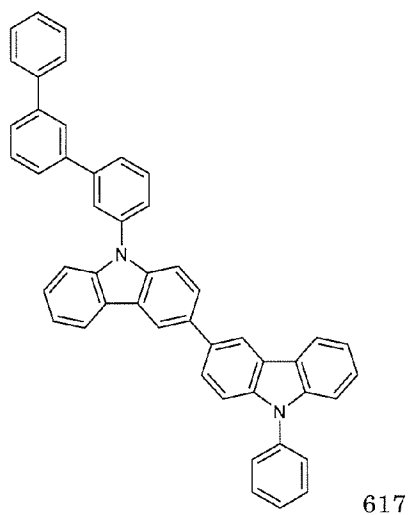


615

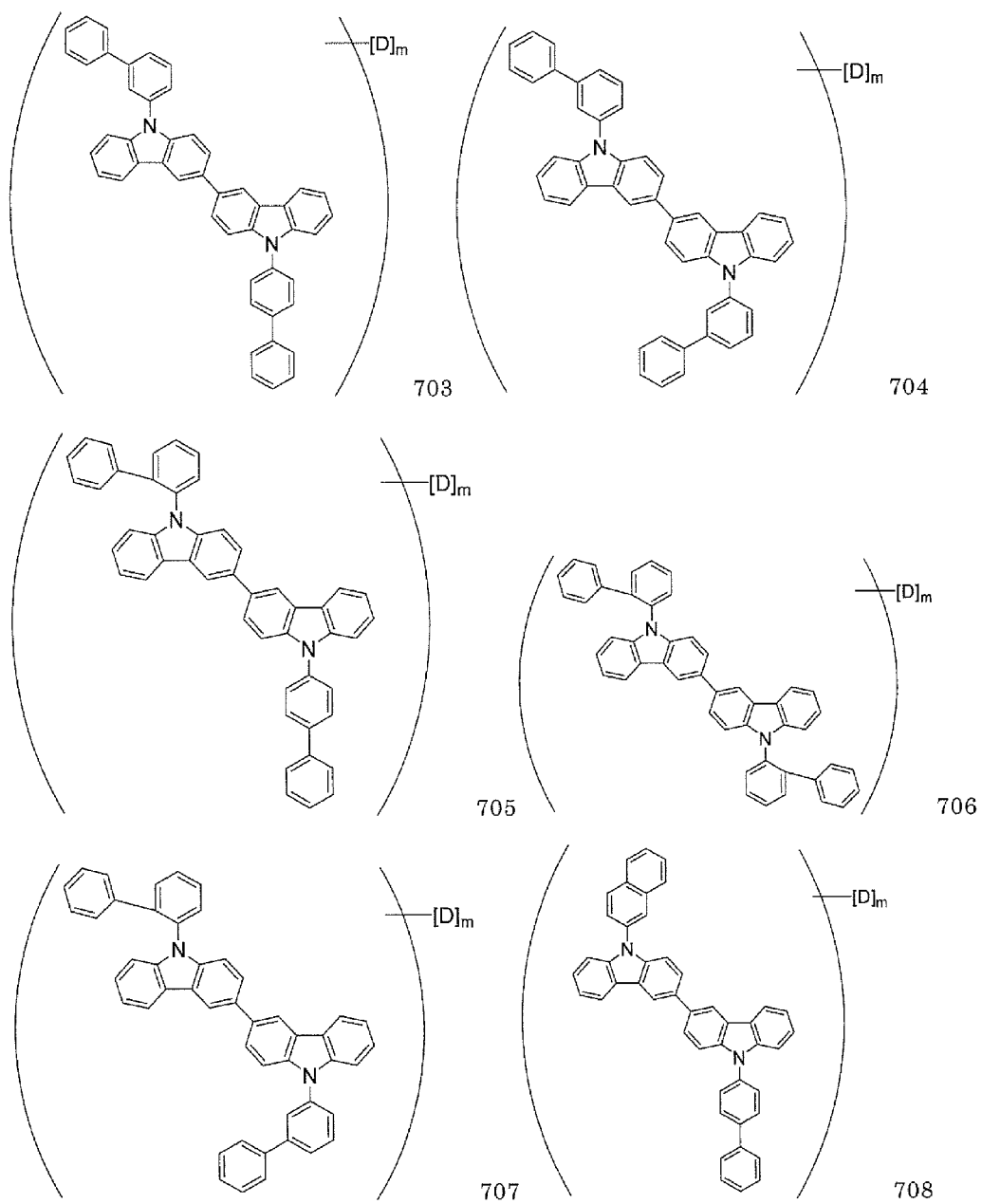


616

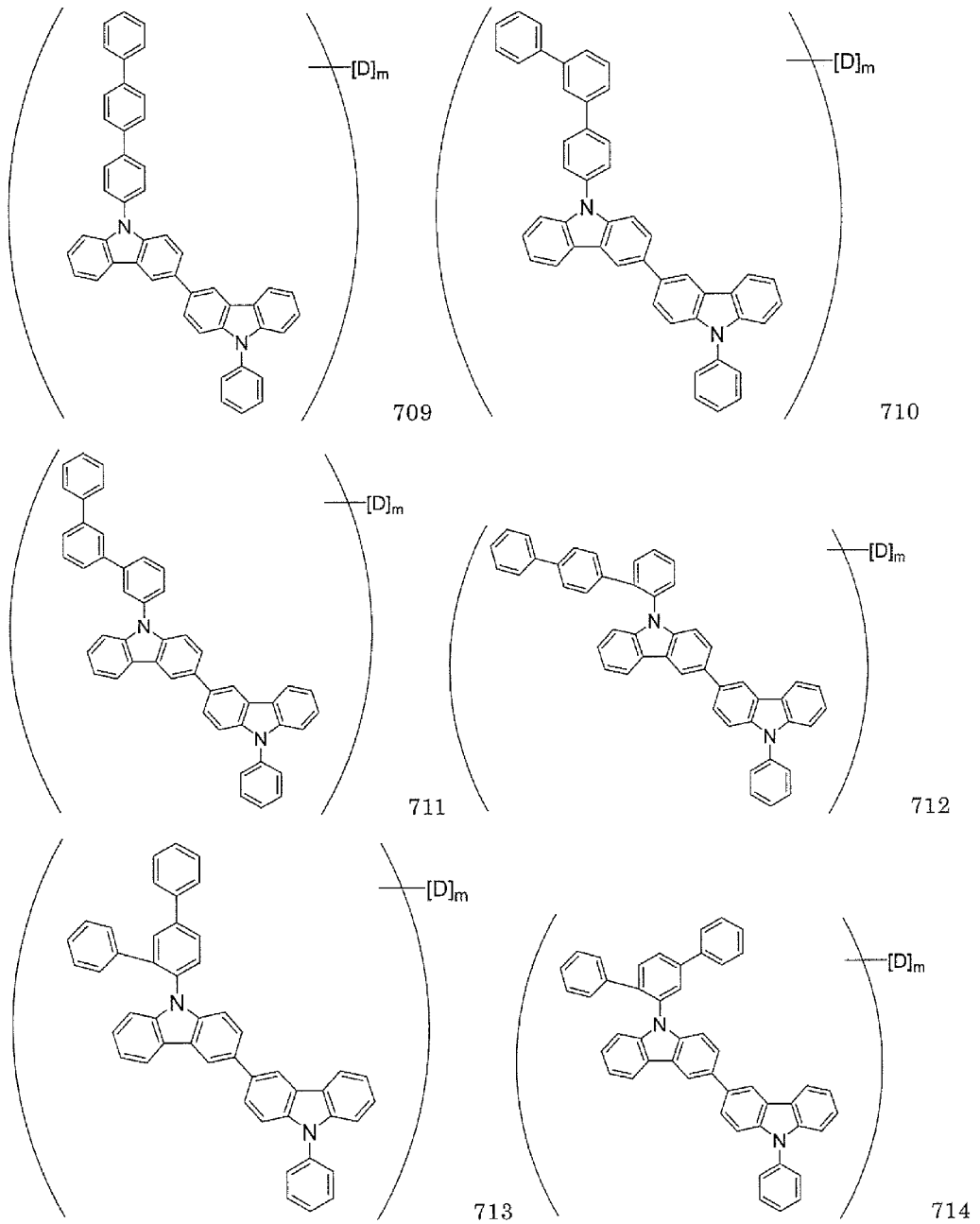
[化37]



[化38]



[化39]



[0044] これら具体的に例示した例示化合物のなかでも、好ましくは、化合物602、603、605、606、607、608、609、610、611、613、615、616、617、618、619、620、701、702、703、704、705、706、707、708、709、710、711、712、713、及び714が挙げられる。

[0045] 本発明の混合組成物に含まれる化合物中の水素は重水素であってもよい。

すなわち、一般式（１）において、環Ａを含む縮合環（インドロカルバゾール環）が有する水素、インドロカルバゾール環に置換するビフェニル基又はターフェニル基が有する水素、並びに $A r^1$ 、 $A r^2$ 、及び R^1 の芳香族環が有する水素、及びこれらの芳香族環に置換する置換基の水素の一部又は全部が重水素であってもよい。また、一般式（２）で表される化合物における２つのカルバゾール環が有する水素や、 $A r^3$ 、 $A r^4$ 、 L^1 及び L^2 の芳香族環が有する水素、及び $A r^3$ 、 $A r^4$ 、 L^1 及び L^2 が有する置換基の水素の一部又は全部が重水素であってもよい。

[0046] また、これらの化合物の水素の一部又は全部が重水素化された重水素化物である場合、一般式（１）又は一般式（２）で表される化合物は、単一化合物からなる場合と、２以上の化合物の混合物からなる場合との両方を含む。すなわち、一般式（１）又は一般式（２）で表される化合物は、これらの式に含まれる化合物の２種類以上であってもよく、重水素化数や重水素化位置が異なる化合物の混合物であってもよい。

また、混合組成物中に含まれる化合物の全部が重水素化されてもよく、一部の化合物だけが重水素化されてもよい。

[0047] 一般式（１）又は一般式（２）で表される化合物について、平均重水素化率が３０％以上であることが好ましく、４０％以上がより好ましい。

ここで、平均重水素化率を具体的に説明すると、平均重水素化率が５０％の場合、全水素のうち平均で半数が重水素に置換されたものを意味する。

[0048] 平均重水素化率は質量分析やプロトン核磁気共鳴分光法によって求めることができる。例えばプロトン核磁気共鳴分光法によって求める場合は、まず重溶媒に化合物、及び内部標準物質を添加し溶解することで測定試料を調製し、内部標準物質と化合物由来の積分強度比から、測定試料中に含まれる化合物のプロトン濃度〔mol/g〕を計算する。次に、重水素化された化合物のプロトン濃度と、それに対応する重水素化されていない化合物のプロトン濃度の比を計算し、１から減じることで重水素化された化合物の平均重水素化率を算出することができる。

[0049] 本発明の混合組成物は、前記一般式（１）で表される化合物と、一般式（２）で表される化合物を含むが、その混合比（重量比）は、両者の合計に対し、一般式（１）で表される化合物が２０～７０ｗｔ％であることがよく、好ましくは２０～６０ｗｔ％である。

[0050] 混合組成物には、一般式（１）で表される化合物と、一般式（２）で表される化合物の他に、他の化合物を含むことができる。他の化合物としては、公知のホスト材料や、発光性ドーパント等がある。しかしながら、一般式（１）で表される化合物と、一般式（２）で表される化合物は、全体の５０ｗｔ％以上であることがよく、７５ｗｔ％以上であることがより好ましい。

[0051] 本発明の混合組成物は、有機ＥＬ素子の材料又は成分として適する。

有機ＥＬ素子の成分となる場合は、混合組成物は、有機ＥＬ素子の有機層に含まれるが、この有機層としては、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層及び電子阻止層からなる群から選ばれることがよい。好ましくは、発光層であり、発光層は少なくとも１種の発光性ドーパントを含有することがよい。

[0052] 発光層に本発明の前記混合組成物を含む場合は、発光層のホストとして含まれることが望ましい。有利には、前記一般式（１）で表される化合物を第１ホストとし、一般式（２）で表される化合物を第２ホストとして含むのがよい。

[0053] 本発明の混合組成物を有機ＥＬ素子の成分とする場合は、一般式（１）で表される化合物と前記一般式（２）で表される化合物などの複数の化合物を個々に異なる蒸着源から蒸発させて、蒸着するなどの方法を採用することもできるが、蒸着前に事前混合して予備混合物としてから、その予備混合物を１つの蒸発源から同時に蒸発、蒸着して有機層、好ましくは発光層を形成することがよい。

本発明の混合組成物として、上記予備混合物を使用して発光層を形成する場合は、必要な発光性ドーパント材料又は必要により使用される他のホストを混合させてもよいが、所望の蒸気圧となる温度に大きな差がある場合は、

発光性ドーパント材料や他のホストは別の蒸着源から蒸着させることがよい。

[0054] 本発明の混合組成物が上記予備混合物である場合は、蒸着を安定的に行うために前記一般式（１）で表される化合物と、前記一般式（２）で表される化合物とは、５０％重量減少温度が２０℃以内であることが望ましい。より好ましくは、１５℃以内である。

[0055] 本発明の有機ＥＬ素子は、対向する電極間に複数の有機層を有し、有機層の少なくとも一つは発光層である。少なくとも一つの発光層はホストとして前記混合組成物を含むことがよい。発光層に混合組成物を含む場合には、少なくとも１種の発光性ドーパントを含有することがよい。

[0056] 次に、本発明の有機ＥＬ素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機ＥＬ素子の構造はこれに限定されない。

[0057] 図１は本発明に用いられる一般的な有機ＥＬ素子の構造例を示す断面図であり、１は基板、２は陽極、３は正孔注入層、４は正孔輸送層、５は発光層、６は電子輸送層、７は陰極を表す。本発明の有機ＥＬ素子は発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有してもよい。励起子阻止層は発光層の陽極側及び陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機ＥＬ素子では、陽極、発光層、そして陰極を必須の層として有するが、必須の層以外に正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか、又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

[0058] 図１とは逆の構造、すなわち基板１上に陰極７、電子輸送層６、発光層５、正孔輸送層４、正孔注入層３、陽極２の順に積層することも可能であり、この場合も必要により層を追加、省略することが可能である。

[0059] ー基板ー

本発明の有機ＥＬ素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基

板については特に制限はなく、従来から有機EL素子に用いられているものであればよく、例えばガラス、透明プラスチック、石英等からなるものを用いることができる。

[0060] ー陽極ー

有機EL素子における陽極材料としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物からなる材料が好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 等の非晶質で、透明導電膜を作成可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料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（100 μm 以上程度）は、上記電極材料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な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。膜厚は材料にもよるが、通常10～1000 nm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

[0061] ー陰極ー

陰極材料としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属）、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物からなる材料が用いられる。このような電極材料の具体例としては、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、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。陰極はこれらの陰極材料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、陰極としてシート抵抗は数百 Ω ／□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素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度は向上し、好都合である。

[0062] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で形成した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に形成することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が光透過性を有する素子を作製することができる。

[0063] ー発光層ー

発光層は陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり発光層には発光性ドーパント材料とホストを含む。

[0064] 本発明の混合組成物は、有機電界発光素子用材料として好適に使用でき、好ましくはホストとして使用できる。ホストには、一般式（1）で表される化合物を第1ホストとし、一般式（2）で表される化合物を第2ホストとして使用することが好ましい。第1ホスト又は第2ホストは1種を使用してもよく、2種以上の異なる化合物を使用してもよく、必要により、他の公知のホスト材料を1種以上併用してもよいが、その使用量はホスト材料の合計に対し、50wt%以下、好ましくは25wt%以下とすることがよい。

[0065] 本発明の有機電界発光素子の製造方法は、上記の予備混合物を用意すること、この予備混合物を一つの蒸発源から蒸発させ、蒸着させて発光層を形成することからなる工程を有する。そして、予備混合物を単一の蒸発源から気

化させて蒸着させる方法がより好ましい。ここで、予備混合物は均一な組成物であることが適する。

[0066] 第1ホストと第2ホストを予備混合して使用する場合は、良好な特性を有する有機EL素子を再現性良く作製するために、50%重量減少温度(T50)の差が小さいことが望ましい。50%重量減少温度は、窒素気流減圧(1Pa)下でのTG-DTA測定において、室温から毎分10℃の速度で550℃まで昇温したとき、重量が50%減少した際の温度をいう。この温度付近では、蒸発又は昇華による気化が最も盛んに起こると考えられる。

[0067] 上記50%重量減少温度の差は、20℃以内であることが、この予備混合物を単一の蒸発源から気化させて蒸着すると、均一な蒸着膜を得ることできるため好ましい。この際、予備混合物には、発光層を形成するために必要な発光性ドーパント材料又は必要により使用される他のホストを混合させてもよい。

[0068] 事前混合して予備混合物とする場合の方法としては、可及的に均一に混合できる方法が望ましく、粉碎混合や、減圧下又は窒素のような不活性ガス雰囲気下で加熱溶解させる方法や、昇華等が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

予備混合物の形態は粉体、スティック状、又は顆粒状であってもよい。

[0069] 一般式(1)で表される化合物や、一般式(2)で表される化合物が重水素化物の場合、全部又は一部が重水素化された出発原料を用いて製造する方法と、水素/重水素交換反応により製造する方法が知られている。全部又は一部が重水素化された原料は、市販品供給元から購入するか、既知の水素/重水素交換反応により製造することができる。既知の水素/重水素交換反応としては、遷移金属触媒存在下、非重水素化体に重水素ガス又はその等価体を作用させる方法や、酸触媒存在下、非重水素化体を重水素化溶媒(重ベンゼンなど)で処理する方法などがある。

[0070] 発光性ドーパント材料として燐光発光ドーパントを使用する場合、燐光発光ドーパントとしては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム

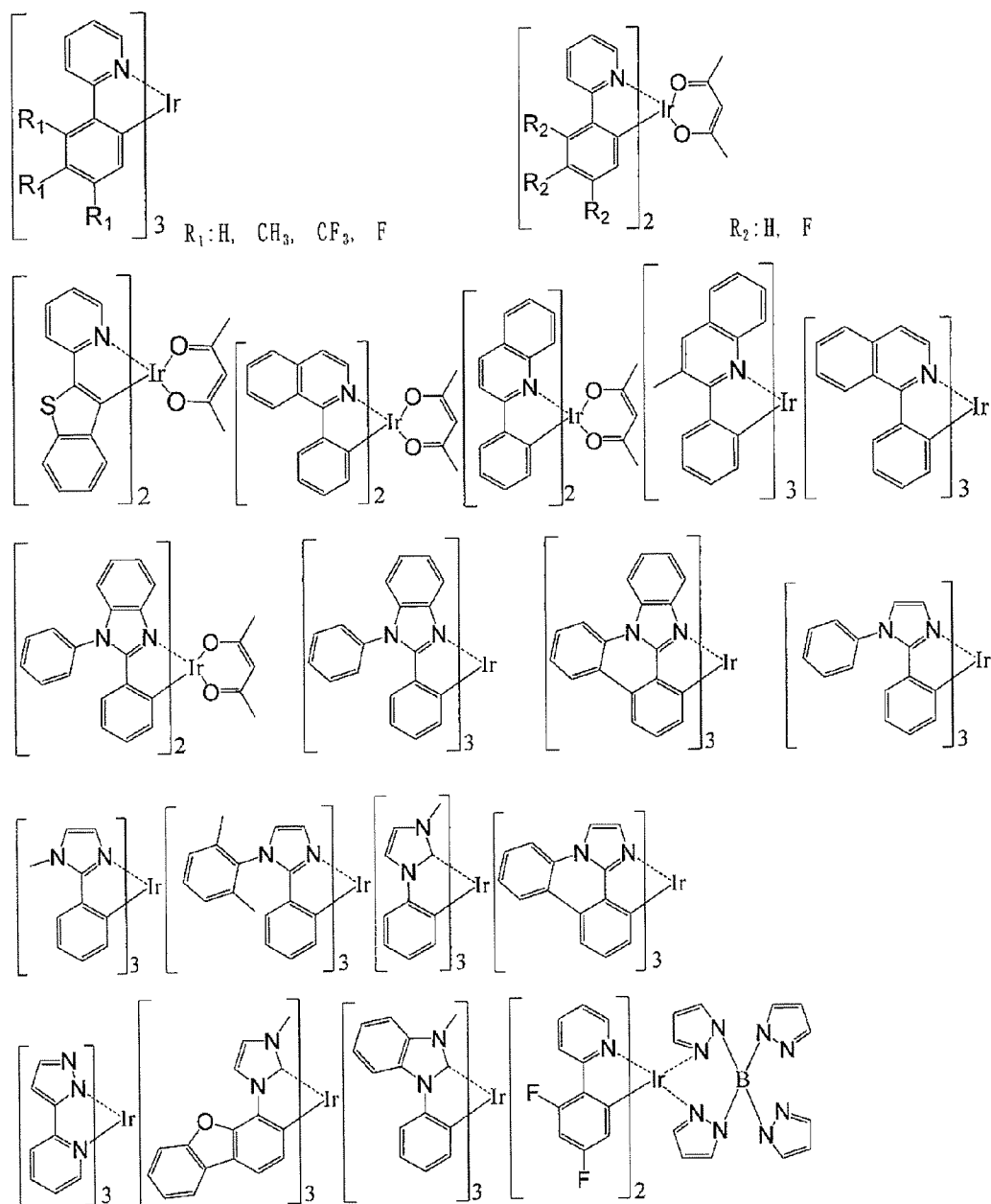
、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。具体的には、J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304、JP2013-530515A、US2016/0049599A、US2017/0069848A、US2018/0282356A、又はUS2019/0036043A等に記載されているイリジウム錯体や、US2018/0013078A、又はKR2018-094482A等に記載されている白金錯体が好適に用いられるが、これらに限定されない。

[0071] 燐光発光ドーパント材料は、発光層中に1種類のみが含有されても良いし、2種類以上を含有してもよい。燐光発光ドーパント材料の含有量はホスト材料に対して0.1～30wt%であることが好ましく、1～20wt%であることがより好ましい。

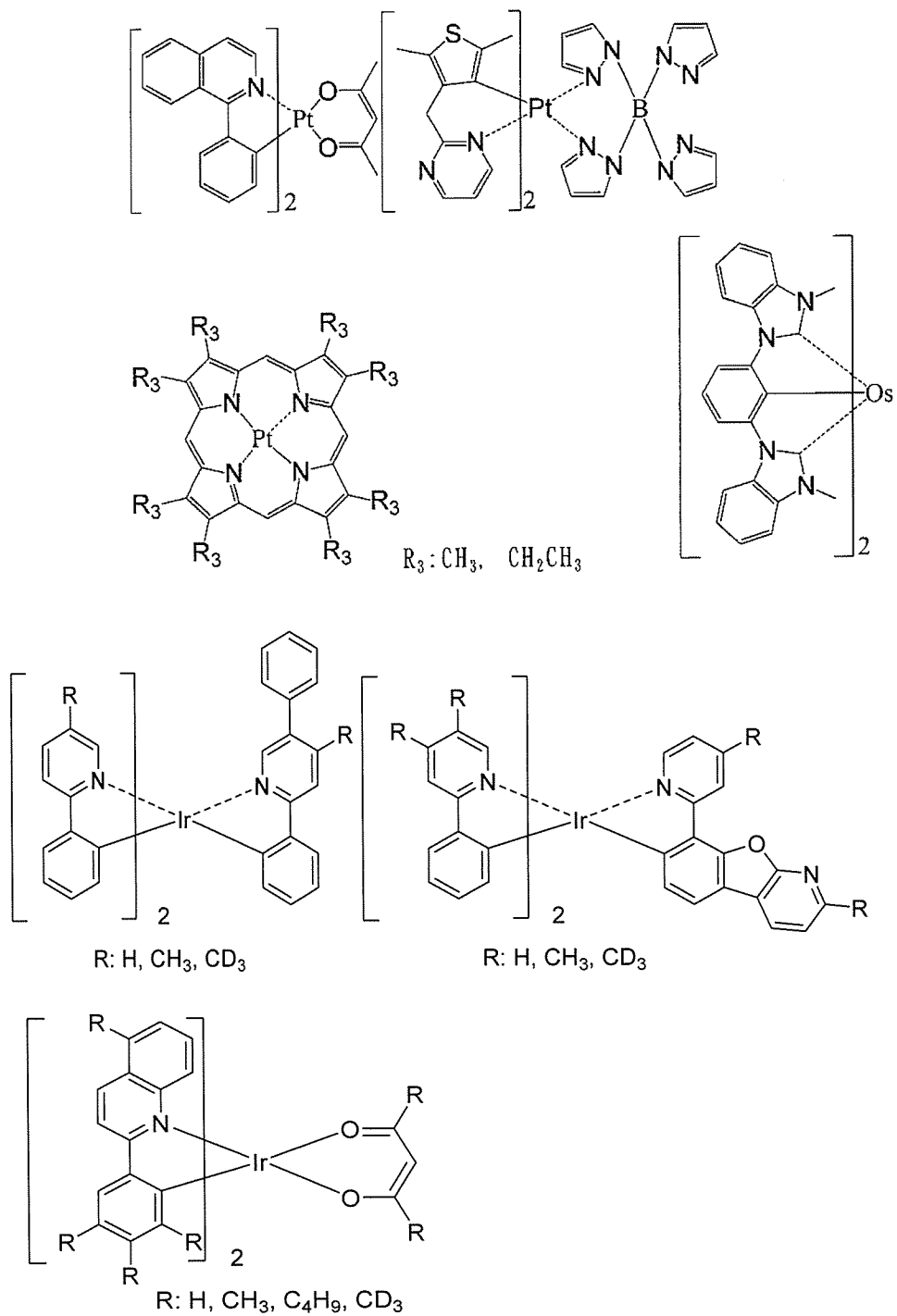
[0072] 燐光発光ドーパント材料は、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

[0073]

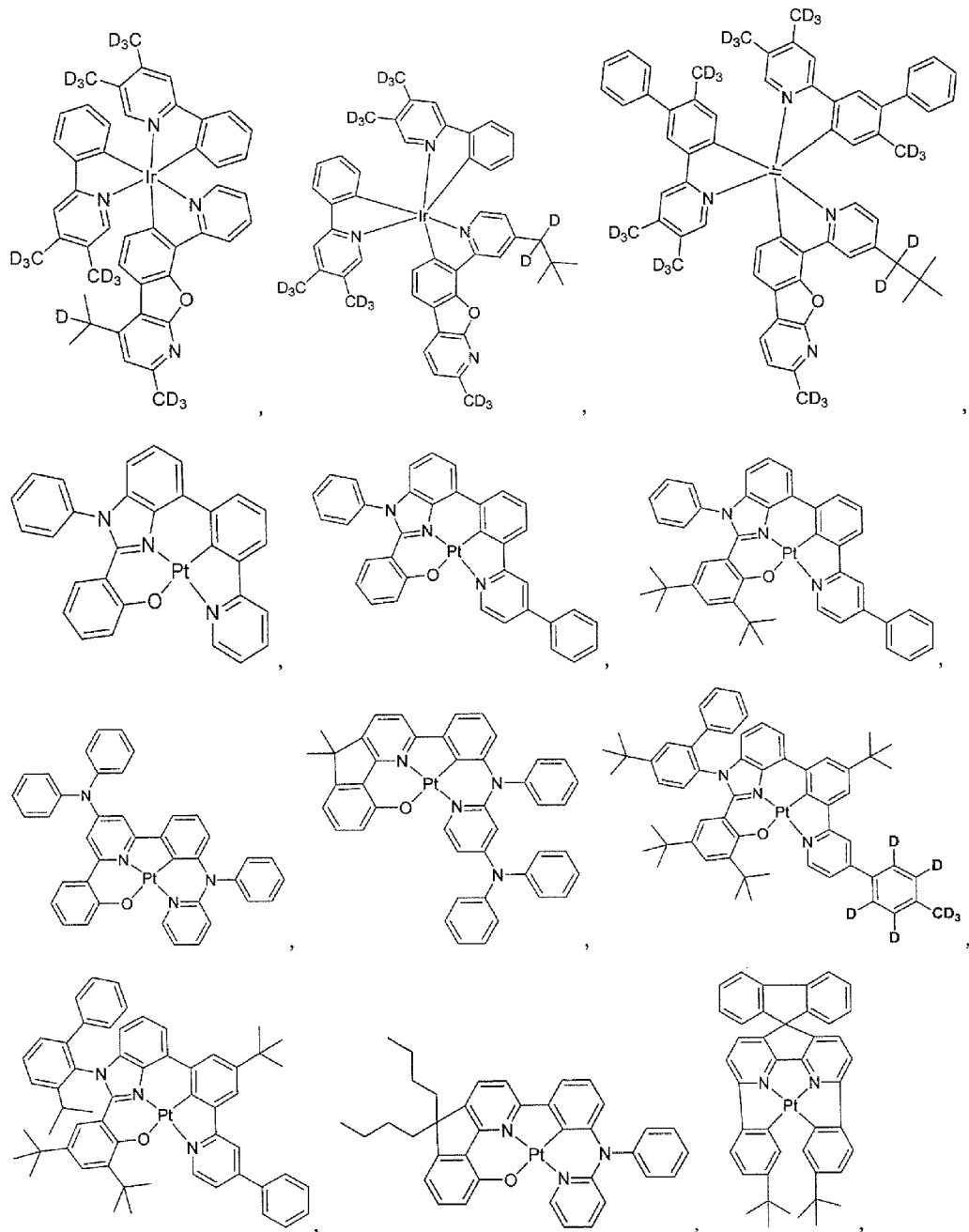
[化40]



[化41]



[化42]



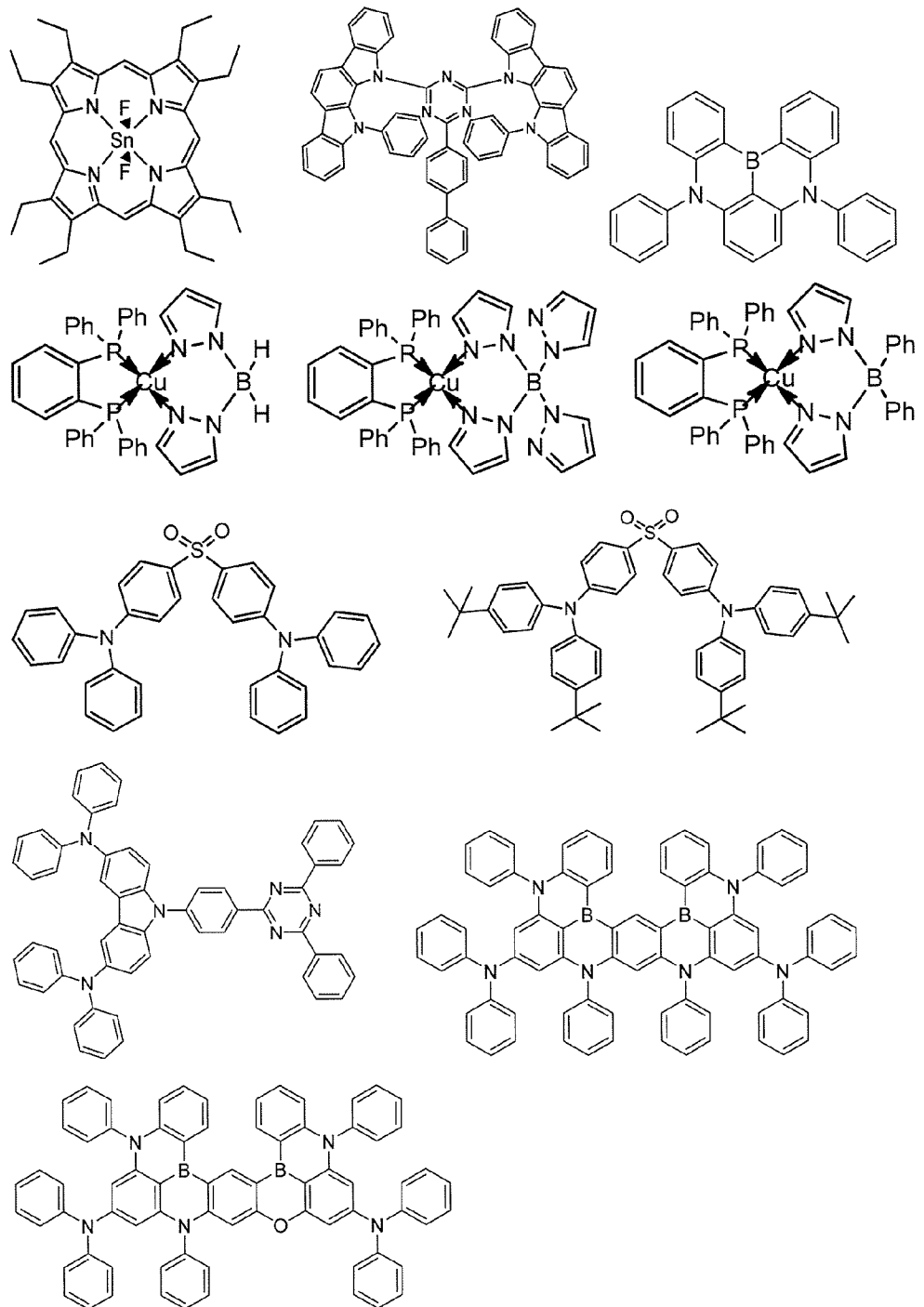
[0074] 発光性ドーパント材料として蛍光発光ドーパントを使用する場合、蛍光発光ドーパントとしては、特に限定されないが例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香

族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピロリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族誘導体、スチリル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、オキサジン誘導体、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、又はランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくはナフタレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ペンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、ジベンゾ[a, h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタレン、ヘキサセン、ナフト[2, 1-f]イソキノリン、 α -ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6, 5-f]キノリン、ベンゾチオファントレン等が挙げられる。これらは置換基としてアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、又はジアリールアミノ基を有してもよい。

[0075] 発光性ドーパント材料として熱活性化遅延蛍光発光ドーパントを使用する場合、熱活性化遅延蛍光発光ドーパントとしては、特に限定されないがスズ錯体や銅錯体等の金属錯体や、W02011/070963Aに記載のインドロカルバゾール誘導体、Nature 2012, 492, 234に記載のシアノベンゼン誘導体、カルバゾール誘導体、Nature Photonics 2014, 8, 326に記載のフェナジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、スルホン誘導体、フェノキサジン誘導体、アクリジン誘導体等が挙げられる。

[0076] 熱活性化遅延蛍光発光ドーパント材料は、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

[化43]



[0077] 熱活性化遅延蛍光発光ドーパント材料は、発光層中に1種類のみが含有されてもよいし、2種類以上を含有してもよい。また、熱活性化遅延蛍光発光ドーパントは燐光発光ドーパントや蛍光発光ドーパントと混合して用いてもよい。熱活性化遅延蛍光発光ドーパント材料の含有量は、ホスト材料に対し

て0. 1～50wt%であることが好ましく、1～30wt%であることがより好ましい。

[0078] ー注入層ー

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

[0079] ー正孔阻止層ー

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0080] ー電子阻止層ー

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

[0081] 電子阻止層の材料としては、公知の電子阻止層材料を用いることができ、また後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3～100nmであり、より好ましくは5～30nmである。

[0082] ー励起子阻止層ー

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は2つ以上の発光層が隣接する素子において、隣接する2つの発光層の間に挿入することができる。

[0083] 励起子阻止層の材料としては、公知の励起子阻止層材料を用いることができる。例えば、1, 3-ジカルバゾリルベンゼン (mCP) や、ビス (8-

ヒドロキシ-2-メチルキノリン)-(4-フェニルフェノキシ)アルミニウム(III)(BAIq)等が挙げられる。

[0084] ー正孔輸送層ー

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0085] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には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。かかる正孔輸送材料としては例えば、ポルフィリン誘導体、アリアルアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン誘導体、アリアルアミン誘導体及びスチリルアミン誘導体を用いることが好ましく、アリアルアミン誘導体化合物を用いることがより好ましい。

[0086] ー電子輸送層ー

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、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0087] 電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、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。電子輸送層には、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、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントロリン等の多環芳香族誘導体、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(III)誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン

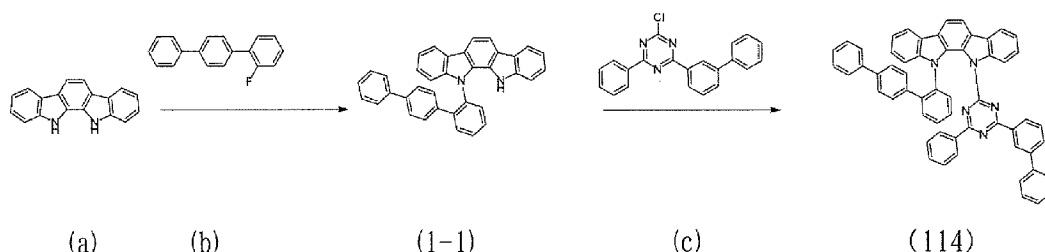
誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、ビピリジン誘導体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体等が挙げられ、更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

実施例

[0088] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

[0089] 合成例 1

[化44]



化合物(a) 5gに、化合物(b)を5.6g、りん酸三カリウムを8.6g、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)を60ml加え、窒素雰囲気下で200℃にて48時間攪拌した。室温まで冷却後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、晶析精製を行い、白色固体として中間体(1-1)を6.6g(収率70%)得た。

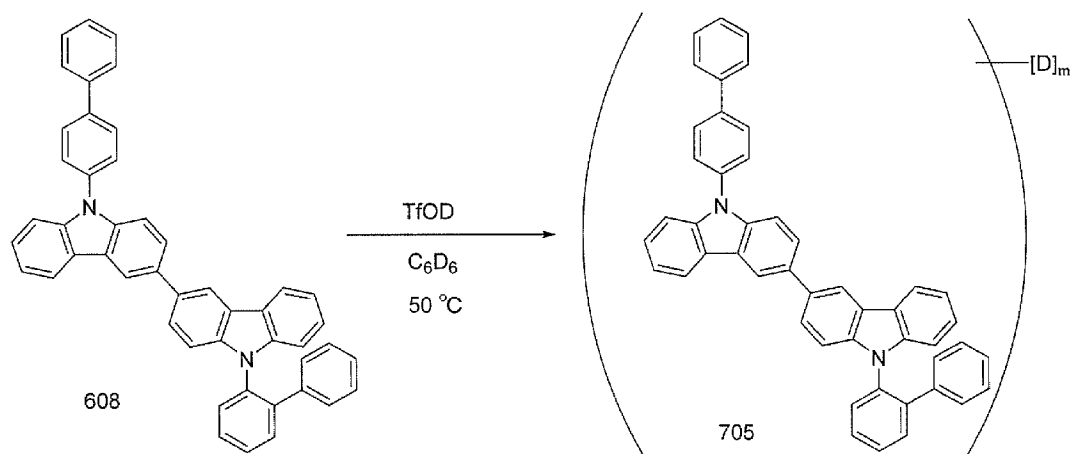
窒素雰囲気下、N,N'-ジメチルアセトアミド30mlに60重量%水素化ナトリウム1.3gを加え、懸濁液を調製した。そこにN,N'-ジメチルアセトアミド170mlに溶解した中間体(1-1)を6g加え、30分攪拌した。そこに化合物(c)を5.1g加えた後、6時間攪拌した。反応溶液をメタノール(300 ml)、蒸留水(100 ml)の混合溶液に攪拌しながら加え、得られた析出した固体をろ取した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、晶析精製を行い、黄色固体として化合物114を6.5g(収率66%)得た(APCI-TOFMS、 m/z 792[M

+H]⁺)。

[0090] 合成例 2

次の反応に従い、化合物405を合成した。

[化45]

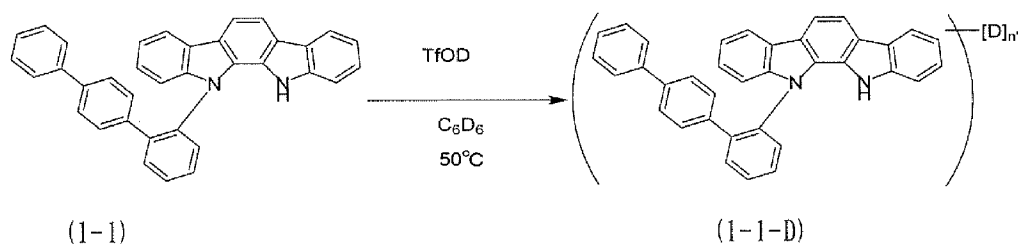


化合物608 8.3gに、重ベンゼン (C₆D₆) を160ml、重トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOD) を10.0g加え、窒素雰囲気下、50℃で6.5時間加熱撹拌した。反応液を炭酸ナトリウム (7.4g) の重水溶液 (200ml) に加えて急冷し、分離、精製して重水素化物である白色固体の化合物705を2.5g得た。

[0091] 化合物705について、プロトン核磁気共鳴分光法によって平均重水素化率を求めた。重水素化テトラヒドロフラン (1.0ml) に化合物405 (5.0mg) 及び内部標準物質としてジメチルスルホン (2.0mg) を溶解することで、測定試料を調製した。内部標準物質と化合物705由来の積分強度比から、測定試料中に含まれる化合物705の平均のプロトン濃度 [mol/g] を計算した。また、化合物705の非重水素化体 (化合物608) についても同様に平均のプロトン濃度 [mol/g] を計算した。次に、化合物705のプロトン濃度と化合物608のプロトン濃度の比を計算し、1 から減じることで化合物705の平均重水素化率を68.8%と算出した。

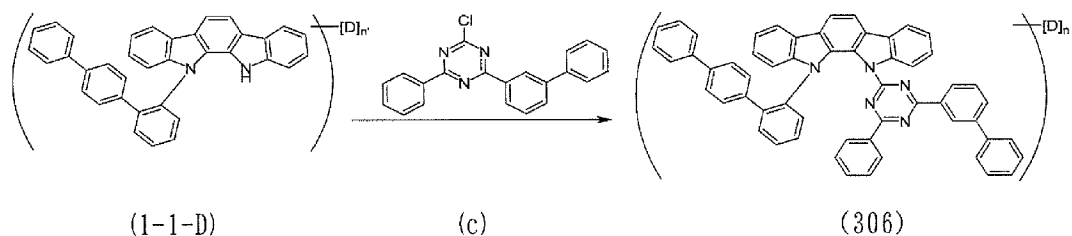
[0092] 合成例 3

[化46]



化合物(1-1) 8.4gに、重ベンゼン (C₆D₆) を200ml、重トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOD) を12.7g加え、窒素雰囲気下、50℃で4時間加熱撹拌した。反応液を炭酸ナトリウム (10.2g) の重水溶液 (130ml) に加えて急冷し、分離、精製して重水素化物である化合物(1-1-D)を6.8g得た。

[0093] [化47]



窒素雰囲気下、N,N'-ジメチルアセトアミド45mlに60重量%水素化ナトリウム1.8gを加え、懸濁液を調製した。そこにN,N'-ジメチルアセトアミド240 mLに溶解した中間体 (1-1-D) を6.9g加え、30分撹拌した。そこに化合物 (c) を6.0g加えた後、6時間撹拌した。反応溶液をメタノール (400 ml)、蒸留水(150 ml)の混合溶液に撹拌しながら加え、得られた析出した固体をろ取した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、晶析精製を行い、黄色固体として化合物306を7.8g (収率69%)得た。

[0094] 化合物306について、プロトン核磁気共鳴分光法によって平均重水素化率を求めた。重水素化テトラヒドロフラン (1.0 ml) に化合物218 (5.0 mg) 及び内部標準物質としてジメチルスルホン (2.0 mg) を溶解することで、測定試料を調製した。内部標準物質と化合物306由来の積分強度比から

、測定試料中に含まれる化合物306の平均のプロトン濃度 $[\text{mol/g}]$ を計算した。また、化合物306の非重水素化体（化合物114）についても同様に平均のプロトン濃度 $[\text{mol/g}]$ を計算した。次に、化合物306のプロトン濃度と化合物114のプロトン濃度の比を計算し、1 から減じることで化合物306の平均重水素化率を53.4%と算出した。

[0095] 合成例 4

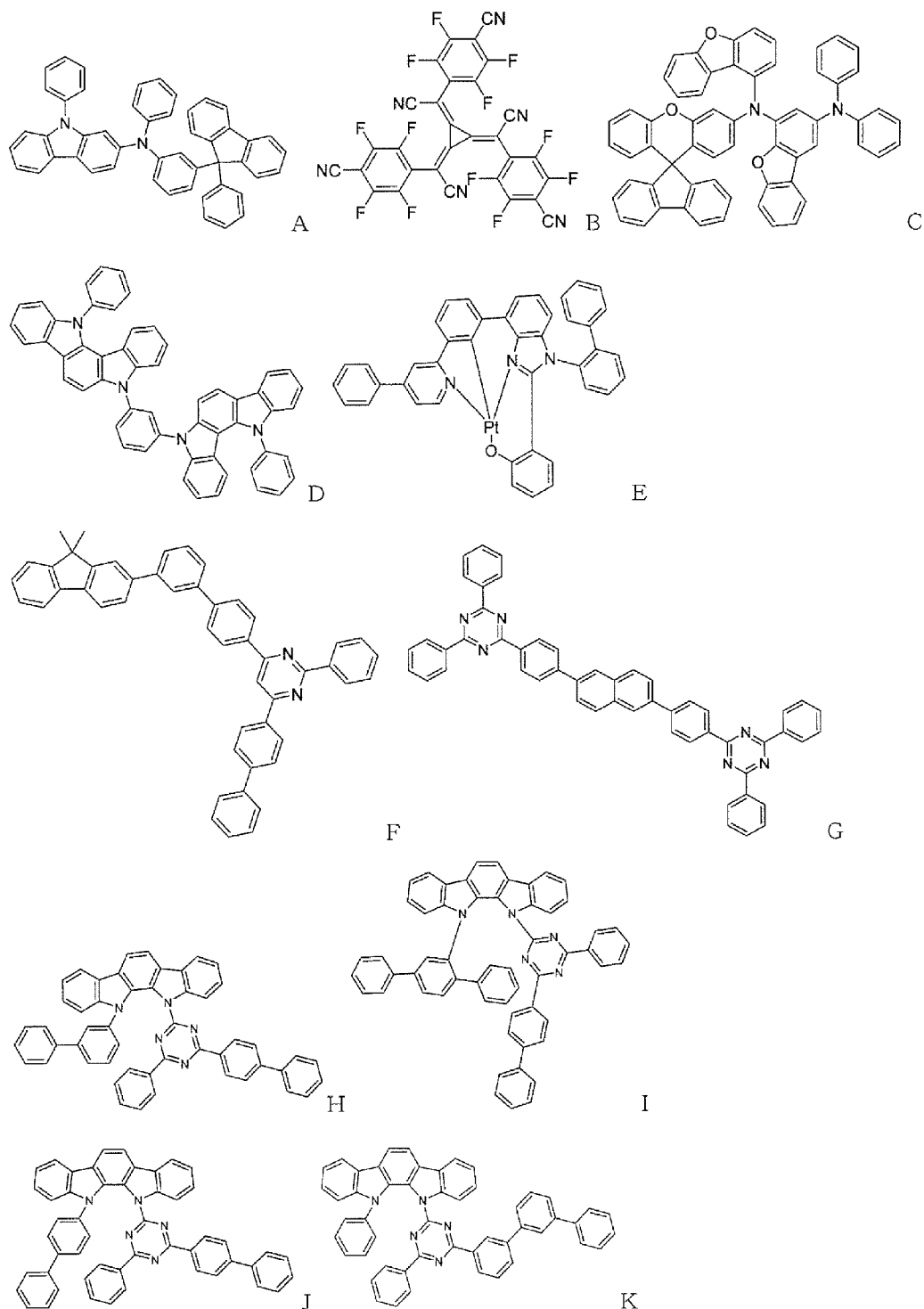
合成例 2 ～ 3 と同様にして反応を行い、重水素化物である化合物701、707、301、309、310、331、340を合成した。また、705及び306と同様にこれらの平均重水素化率を計算した結果を、表 1 に示す。

[0096] [表1]

化合物	平均重水素化率
705	68.8%
701	74.0%
707	68.6%
306	53.4%
301	44.5%
309	52.4%
310	52.8%
331	58.5%
340	82.3%

[0097] 以下に、実施例及び比較例で使用する化合物を示す。

[化48]



[0098] 実施例 1

膜厚110nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-5} Paで積層した。

先ず、ITO上に正孔注入層として化合物Aと化合物Bをそれぞれ異なる蒸着源から共蒸着し、10nmの厚さに形成した。この時化合物Bの濃度が3wt%となる蒸着条件で共蒸着した。

次に、第1正孔輸送層として化合物Aを110nmの厚さに形成した。

次に、第2正孔輸送層として化合物Cを10nmの厚さに形成した。

次に、電子阻止層として化合物Dを5nmの厚さに形成した。

次に、ホストとして化合物114（第1ホスト）と化合物608（第2ホスト）の予備混合物を単一の蒸発源から蒸発させ、発光ドーパントとして化合物Eを異なる蒸着源から蒸発させ、共蒸着し、40nmの厚さに発光層を形成した。この時、化合物Eの濃度が15wt%、第1ホストと第2ホストの重量比が50:50となる蒸着条件で共蒸着した。

次に、正孔阻止層として化合物Fを5nmの厚さに形成した。

次に、電子輸送層として化合物Gを30nmの厚さに形成した。

更に、電子輸送層上に電子注入層としてLiFを1nmの厚さに形成した。

最後に、電子注入層上に、陰極としてAlを70nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

[0099] 実施例2～30、比較例1～8

第1ホスト及び第2ホストとして、表2示す化合物を使用し、表2に示す重量比とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

[0100] 作製した有機EL素子の評価結果を表2に示す。表中で輝度、電圧、電流効率は駆動電流10mA/cm²時の値であり、初期特性である。LT70は、初期輝度9000 nitsで駆動し、輝度が70%に減衰するまでにかかる時間であり、寿命特性を表す。第1ホスト、第2ホストの番号は、上記例示化合物に付した番号であり、重量比は、第1ホスト：第2ホストである。なお、いずれの特性も、比較例1の特性を100%とした相対値で表記してある。

[0101]

[表2]

	第1ホスト 化合物	第2ホスト 化合物	混合 比率	電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	LT70 (h)
実施例1	114	608	40:60	110%	110%	90%
実施例2	114	608	50:50	112%	112%	98%
実施例3	114	705	40:60	111%	111%	115%
実施例4	114	705	50:50	111%	113%	127%
実施例5	306	705	40:60	113%	112%	140%
実施例6	306	705	50:50	111%	115%	157%
実施例7	104	608	40:60	107%	110%	109%
実施例8	104	608	50:50	101%	111%	100%
実施例9	104	705	40:60	108%	110%	148%
実施例10	104	705	50:50	104%	110%	160%
実施例11	301	705	40:60	108%	110%	167%
実施例12	301	705	50:50	103%	110%	194%
実施例13	121	602	40:60	107%	110%	88%
実施例14	121	602	50:50	104%	110%	103%
実施例15	121	701	40:60	105%	110%	90%
実施例16	121	701	50:50	103%	112%	126%
実施例17	309	701	40:60	104%	110%	106%
実施例18	309	701	50:50	104%	111%	144%
実施例19	123	608	40:60	110%	110%	121%
実施例20	123	608	50:50	111%	111%	112%
実施例21	123	705	40:60	108%	111%	160%
実施例22	123	705	50:50	105%	111%	158%
実施例23	310	705	40:60	107%	110%	185%
実施例24	310	705	50:50	106%	112%	199%
実施例25	192	701	40:60	109%	105%	117%
実施例26	192	701	50:50	106%	113%	159%
実施例27	331	701	40:60	108%	106%	150%
実施例28	331	701	50:50	105%	114%	199%
実施例29	310	707	40:60	108%	108%	150%
実施例30	310	707	50:50	105%	110%	145%
比較例1	H	602	40:60	3.9	69.1	592
比較例2	H	602	50:50	99%	104%	126%
比較例3	I	602	40:60	107%	104%	96%
比較例4	I	602	50:50	104%	107%	130%
比較例5	J	608	40:60	105%	108%	89%
比較例6	J	608	50:50	104%	106%	61%
比較例7	K	608	40:60	110%	108%	72%
比較例8	K	608	50:50	109%	107%	52%

[0102] 実施例31～50、比較例9～14

第1ホスト及び第2ホストとして、表3示す化合物を使用し、表3に示す重量比でそれぞれ異なる蒸着源から共蒸着した以外は、実施例1と同様にし

て有機EL素子を作製した。

[0103] 得られた有機EL素子について、先の実施例 1 等と同様にして評価した。結果を表 3 に示す。なお、いずれの特性も、比較例 9 の特性を 100% とした相対値で表記してある。

[0104] [表3]

	第 1 ホスト 化合物	第 2 ホスト 化合物	混合 比率	電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	LT70 (h)
実施例 31	114	602	40:60	107%	110%	91%
実施例 32	114	602	50:50	105%	110%	102%
実施例 33	114	701	40:60	106%	110%	93%
実施例 34	114	701	50:50	106%	111%	127%
実施例 35	306	701	40:60	104%	111%	107%
実施例 36	306	701	50:50	101%	110%	147%
実施例 37	121	608	40:60	109%	111%	89%
実施例 38	121	608	50:50	111%	112%	99%
実施例 39	121	705	40:60	111%	112%	113%
実施例 40	121	705	50:50	108%	113%	128%
実施例 41	309	705	40:60	114%	114%	139%
実施例 42	309	705	50:50	112%	113%	160%
実施例 43	201	701	40:60	106%	105%	140%
実施例 44	201	701	50:50	102%	114%	190%
実施例 45	208	701	40:60	112%	103%	98%
実施例 46	208	701	50:50	110%	112%	137%
実施例 47	220	701	40:60	112%	105%	117%
実施例 48	220	701	50:50	107%	113%	153%
実施例 49	340	701	40:60	106%	106%	170%
実施例 50	340	701	50:50	103%	114%	212%
比較例 9	J	602	40:60	3.9	68.4	586
比較例 10	J	602	50:50	97%	105%	124%
比較例 11	H	608	40:60	107%	107%	87%
比較例 12	H	608	50:50	105%	104%	62%
比較例 13	K	602	40:60	106%	108%	89%
比較例 14	K	602	50:50	107%	106%	61%

[0105] この結果から実施例 1 ~ 50 は、比較例に対して同等の寿命特性を維持しつつ、効率が向上し、良好な特性を示すことが分かる。一般に、効率と寿命はトレードオフの関係となる場合もあり、電流効率と寿命特性の両方を向上させるのは困難である。なかでも、電流効率を向上させることは、低消費電力化や輝度の向上などにつながるため、ある程度の寿命特性を得ながら、電

流効率を向上させることができれば、より実用的な素子にすることができる。このような観点から、本発明に係る混合組成物を使用した実施例 1～50 では、従来の化合物を混合ホスト材料の一部に使用した比較例 1、9 の場合に比べて 90%程度の寿命特性を維持しながら、或いは 100%以上の寿命特性を発揮しながら、いずれも 110%以上の電流効率を達成することができ、実用上で有利な有機 EL 素子を得ることができる。

[0106] なお、表 4 には、化合物 104、114、121、123、301、309、310、318、602、608、701、705、707、192、331、201、340、208、220、H、I、J、K の 50%重量減少温度 (T50) を記す。

[0107] [表 4]

化合物	T50[°C]
608	275
705	278
602	265
701	267
707	269
114	265
306	268
104	277
301	275
121	263
309	263
123	272
310	271
192	264
331	264
201	295
340	295
208	273
220	271
H	268
I	267
J	286
K	285

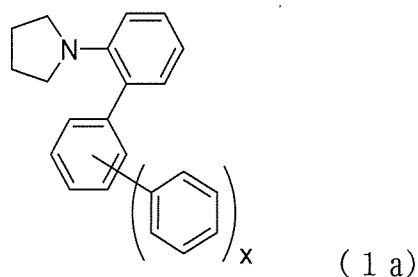
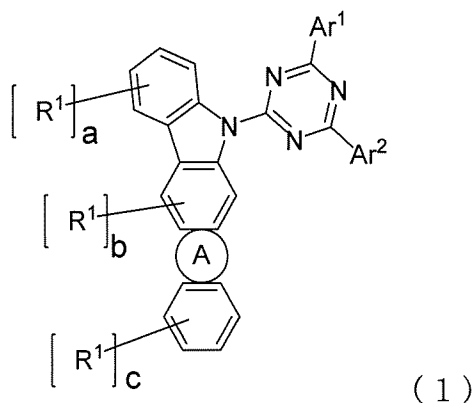
符号の説明

[0108] 1 : 基板、2 : 陽極、3 : 正孔注入層、4 : 正孔輸送層、5 : 発光層、6 : 電子輸送層、7 : 陰極。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物と、下記一般式（２）で表される化合物とを含む混合組成物。

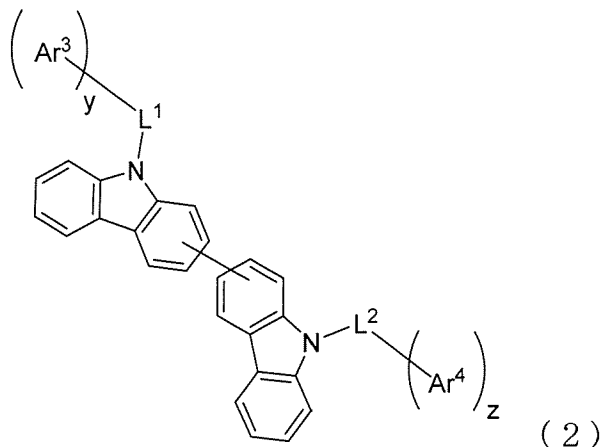
[化1]



（ここで、環Aは、2つの隣接環と任意の位置で縮合する式（1a）で表される複素環である。Ar¹及びAr²はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基、置換若しくは未置換のターフェニル基、又は置換若しくは未置換のクアテルフェニル基である。R¹はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～12の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が2～5個連結した置換若しくは未置換の連結芳香族基であり、連結する場合の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は互いに同じであっても異なってもよい。a～cは置換数であり、a、及びcはそれぞれ独立に0～4の整数、bは0～2の整数である。xは置換数であり、0～5の整

数である。)

[化2]



(ここで、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族炭化水素基が 2 個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を示し、連結する場合の芳香族炭化水素基は同一であっても異なってもよい。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、直接結合、又は置換若しくは未置換のフェニレン基を表す。 y 及び z は置換数を表し、それぞれ独立に 1 ～ 2 の整数を表す。)

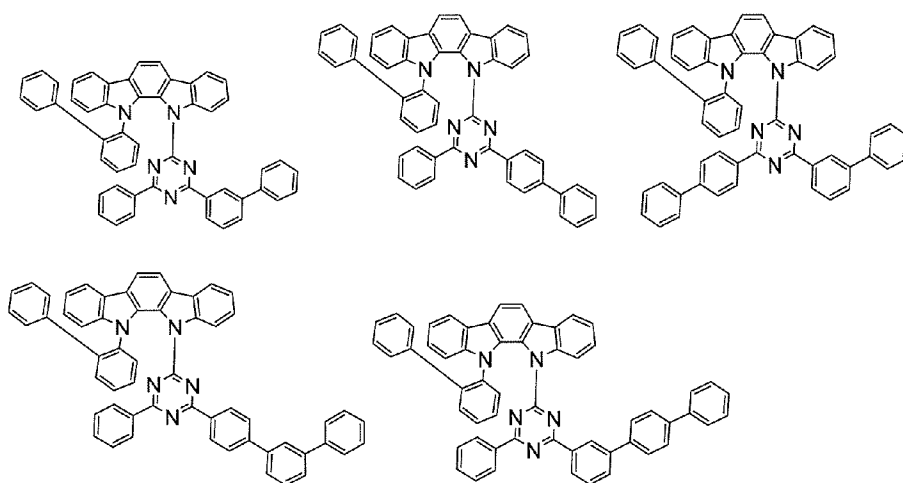
[請求項2] 前記一般式 (1) で示される化合物と、前記一般式 (2) で表される化合物との合計に対して、一般式 (1) で表される化合物が 20 wt % 以上 70 wt % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の混合組成物。

[請求項3] 前記一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される化合物の少なくとも一方の化合物が、水素の一部若しくは全部が重水素で置換されている請求項 1 に記載の混合組成物。

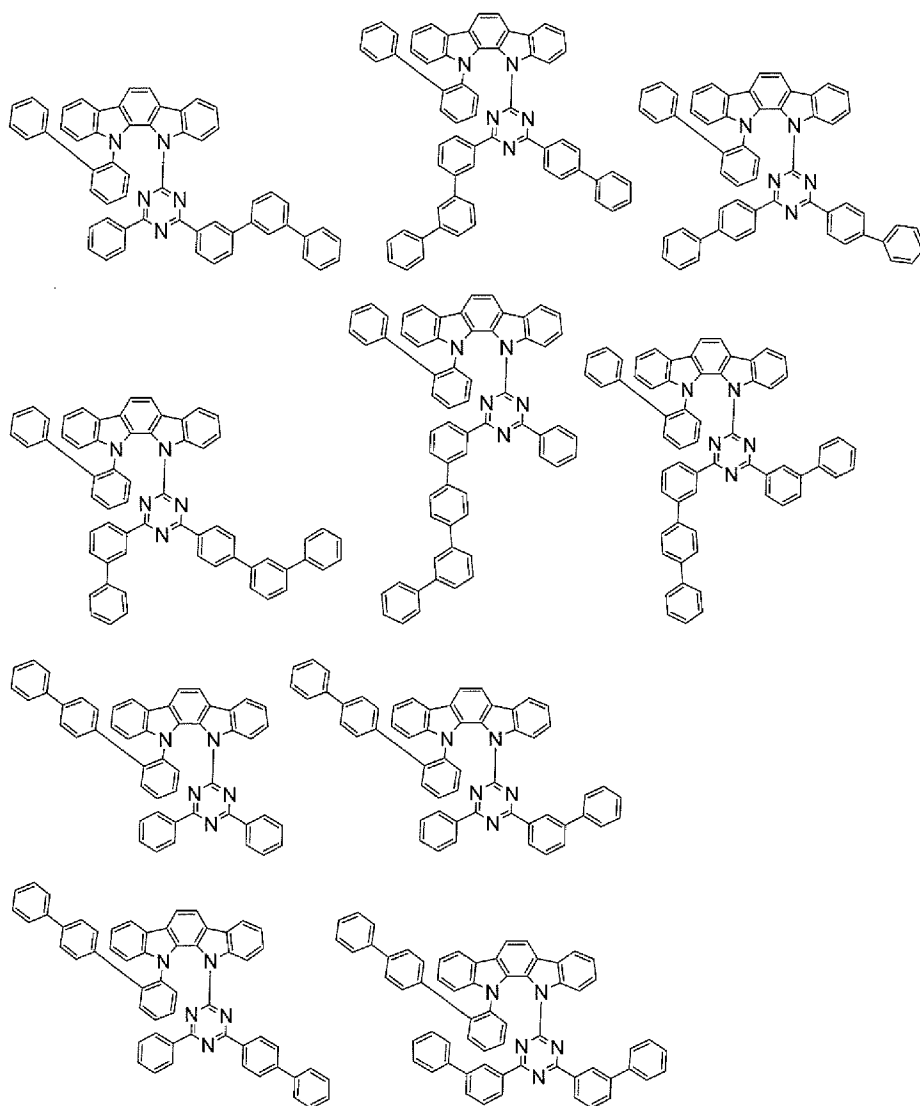
[請求項4] 前記一般式 (2) で表される化合物において、水素の一部若しくは全部が重水素で置換されており、その平均重水素化率が 30 % 以上である請求項 1 に記載の混合組成物。

- [請求項5] 混合組成物が、有機電界発光素子の少なくとも1層を蒸着法によって製造するための材料であって、蒸着前に事前に混合された予備混合物であることを特徴とする請求項1に記載の混合組成物。
- [請求項6] 前記一般式(1)で表される化合物と、前記一般式(2)で表される化合物との50%重量減少温度の差が20℃以内であることを特徴とする請求項5に記載の混合組成物。
- [請求項7] 陽極と陰極との間に複数の有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層の少なくとも1層に、請求項1～6のいずれかに記載の混合組成物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。
- [請求項8] 前記混合組成物を含む有機層が、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層及び電子阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの層である請求項7に記載の有機電界発光素子。
- [請求項9] 前記混合組成物を含む有機層が発光層であり、第1ホストとして前記一般式(1)で表される化合物、及び第2ホストとして前記一般式(2)で表される化合物を含み、かつ該発光層が少なくとも1種の発光性ドーパントを含有する請求項7に記載の有機電界発光素子。
- [請求項10] 陽極と陰極との間に発光層を含む複数の有機層を有する有機電界発光素子を製造する方法であって、請求項5に記載の混合組成物を用意すること、この混合組成物を一つの蒸発源から蒸発させ、蒸着させて発光層を形成することからなる工程を有することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。
- [請求項11] 前記一般式(1)で表される化合物において、置換数 x が0～2の整数である、請求項1に記載の混合組成物。
- [請求項12] 前記一般式(1)で表される化合物は、下記からなる群から選択されるいずれか一つである、請求項1に記載の混合組成物。但し、 n は置換された重水素(D)の平均の数を表し、平均重水素化率に応じて変化する。

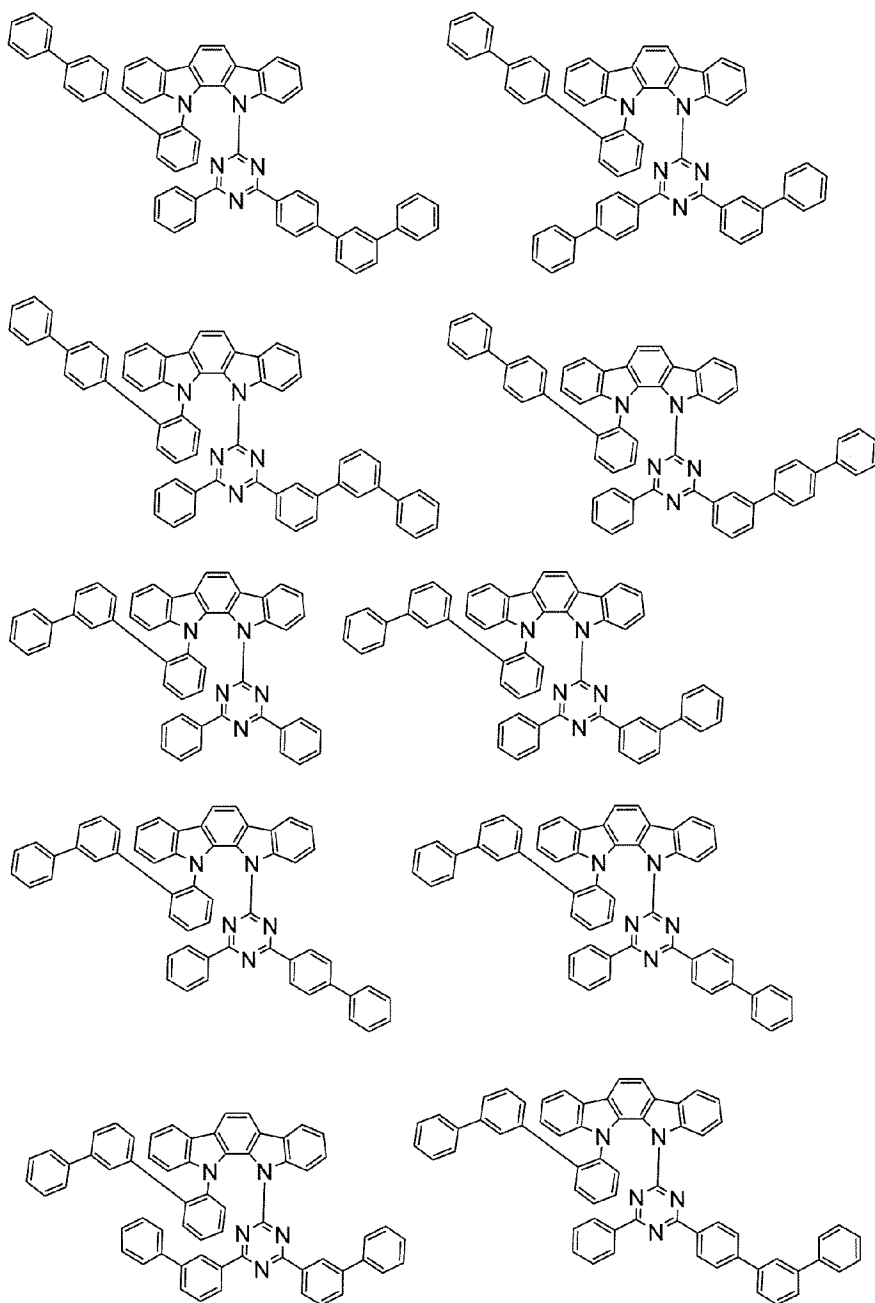
[化3]



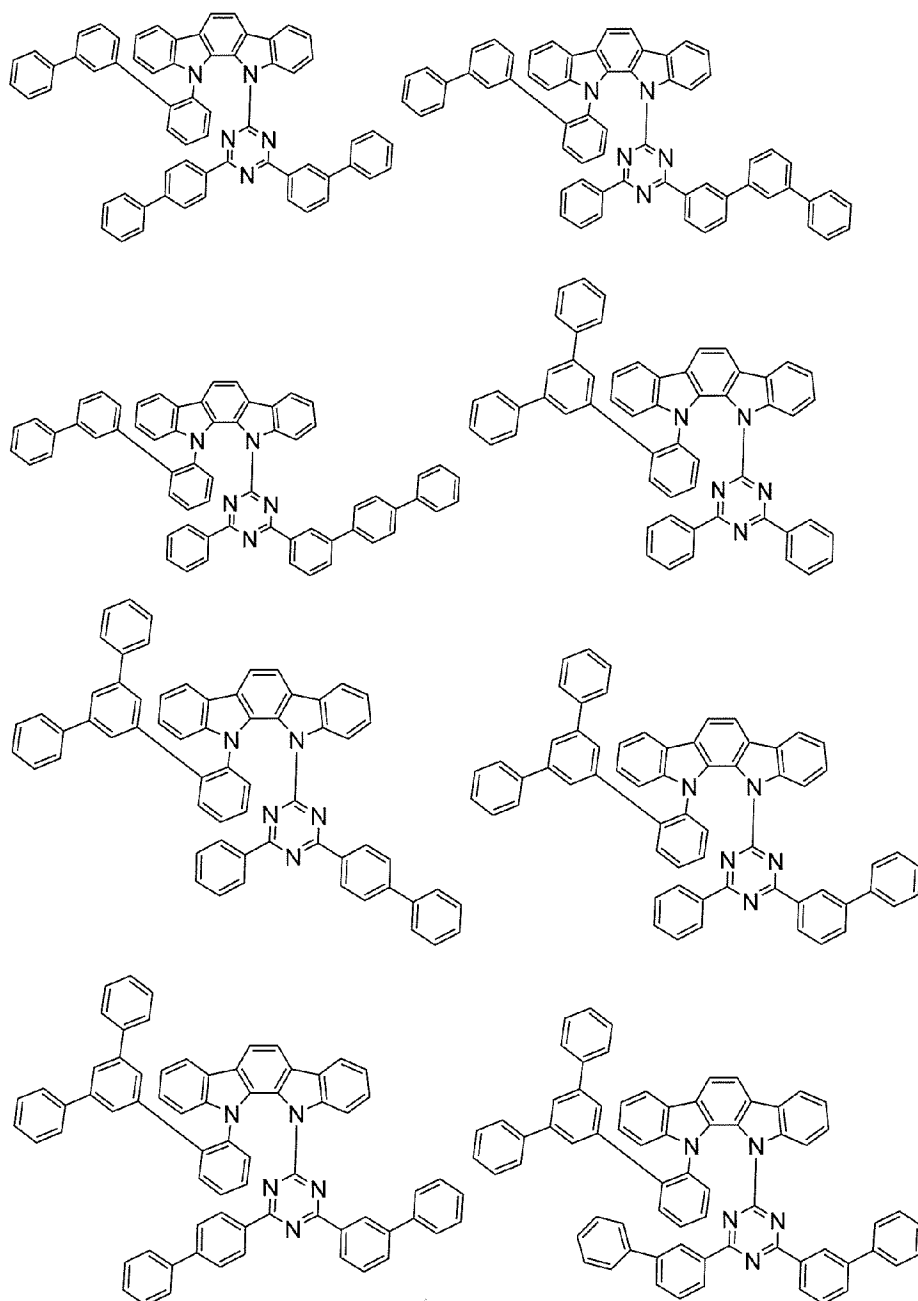
[化4]



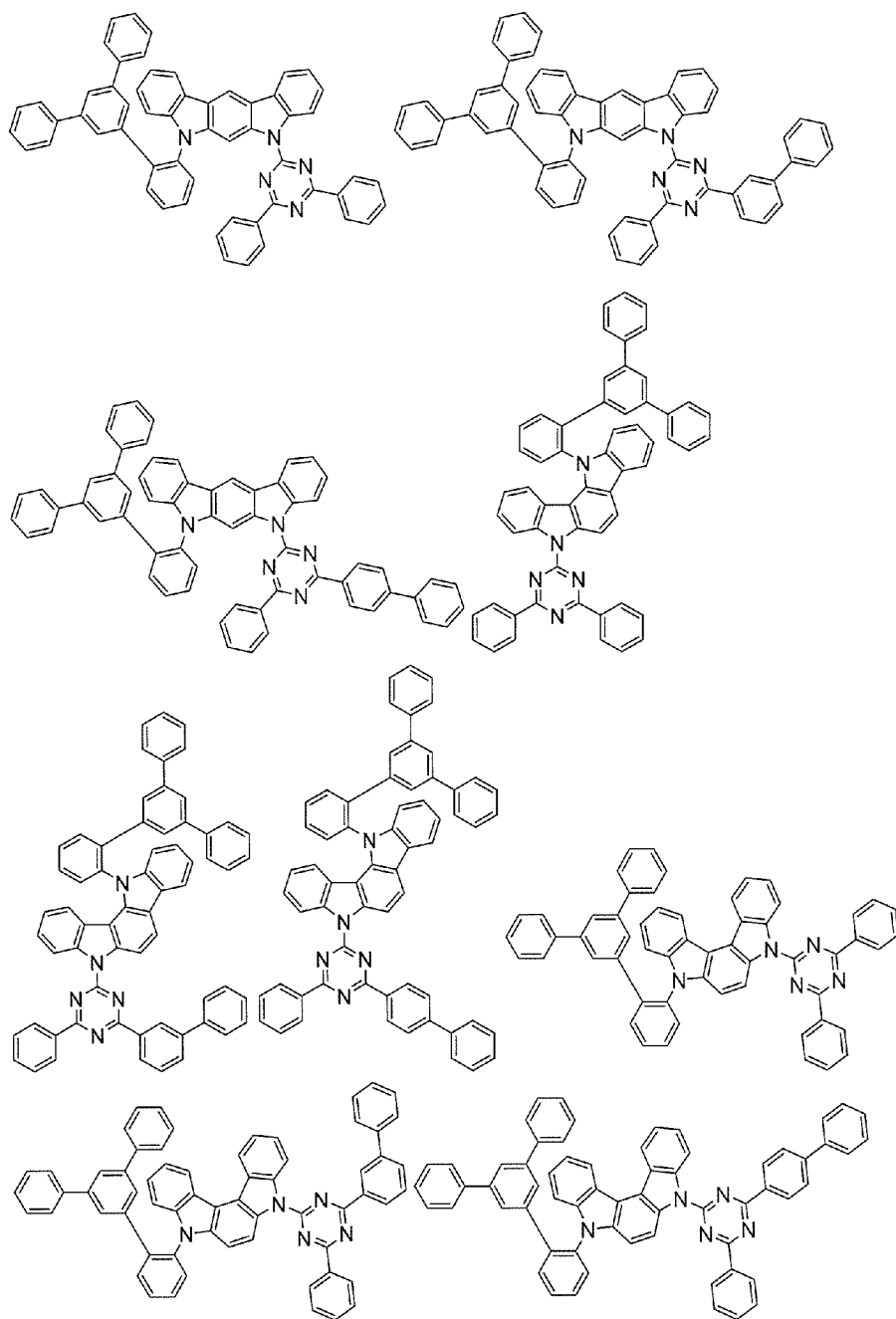
[化5]



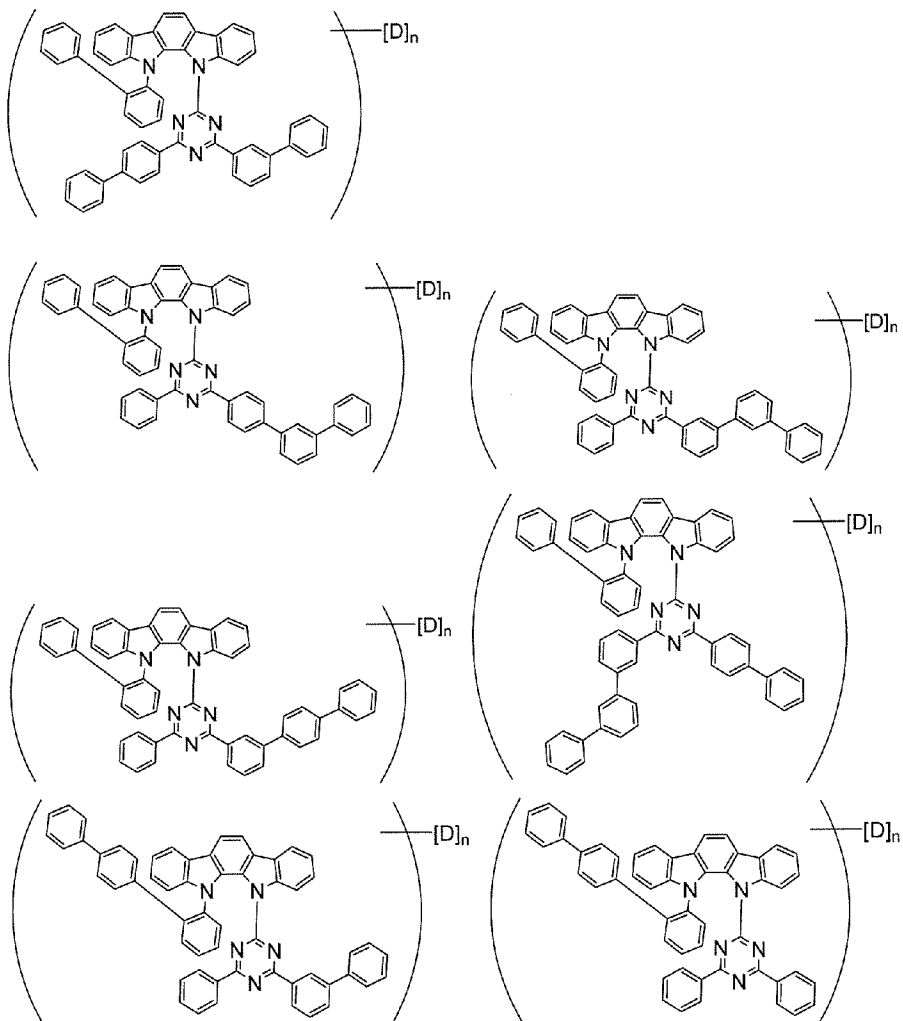
[化6]



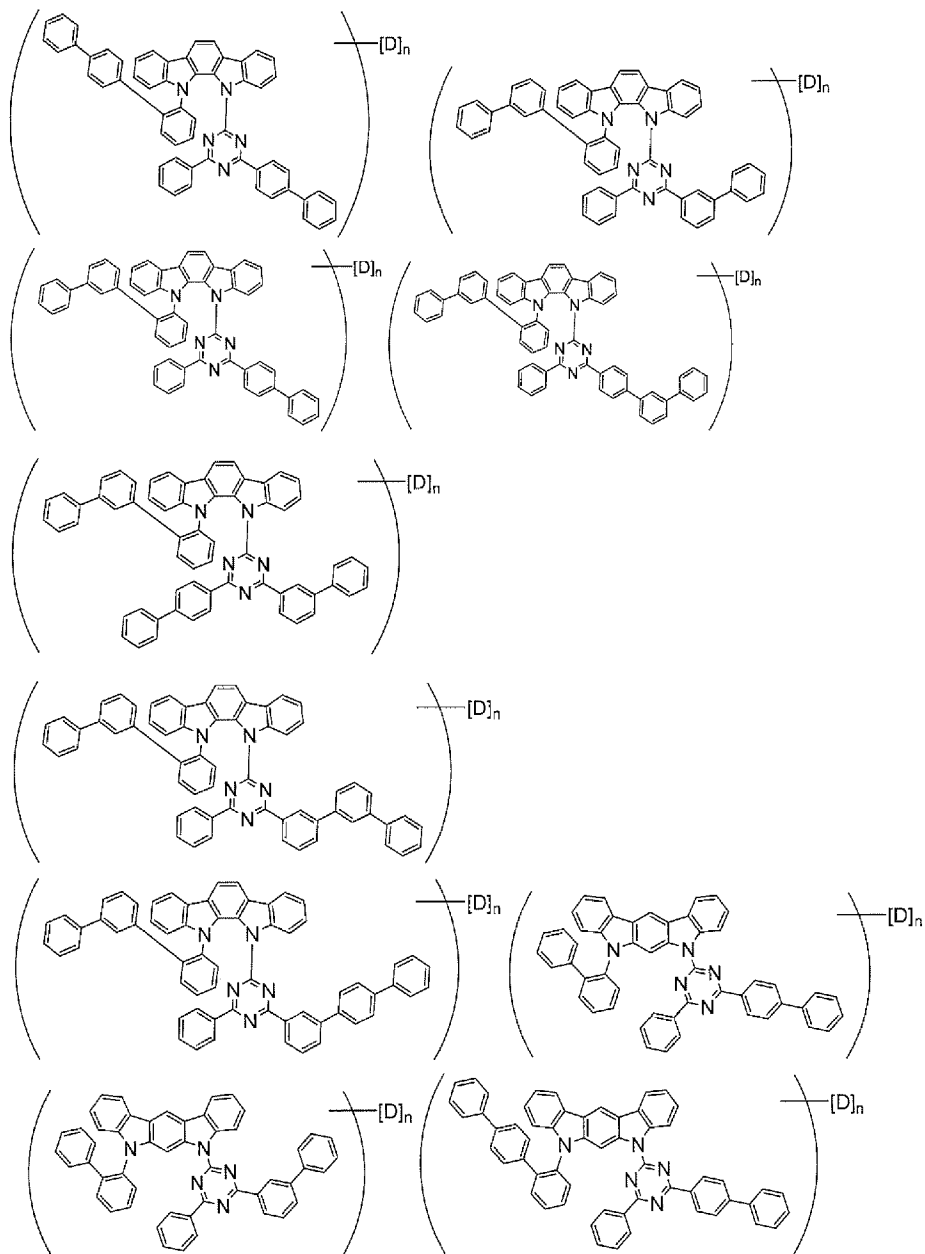
[化7]



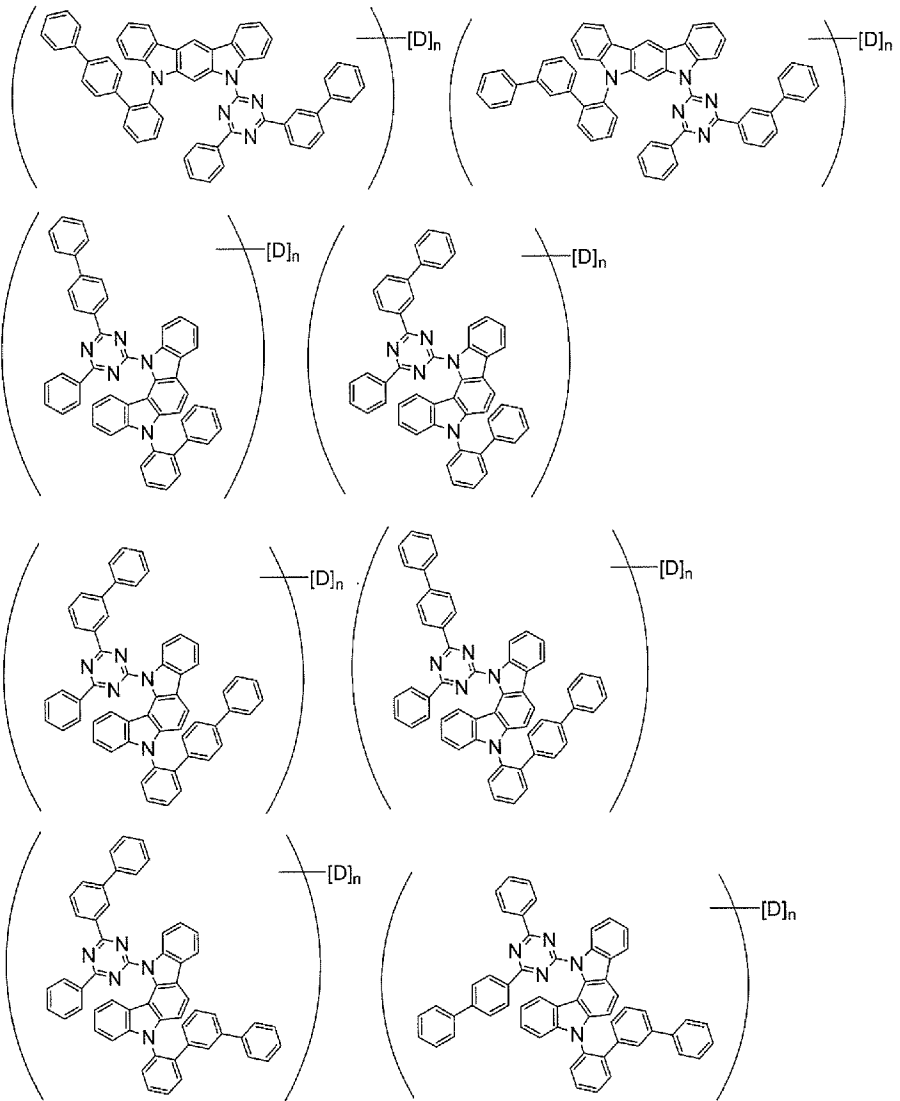
[化8]



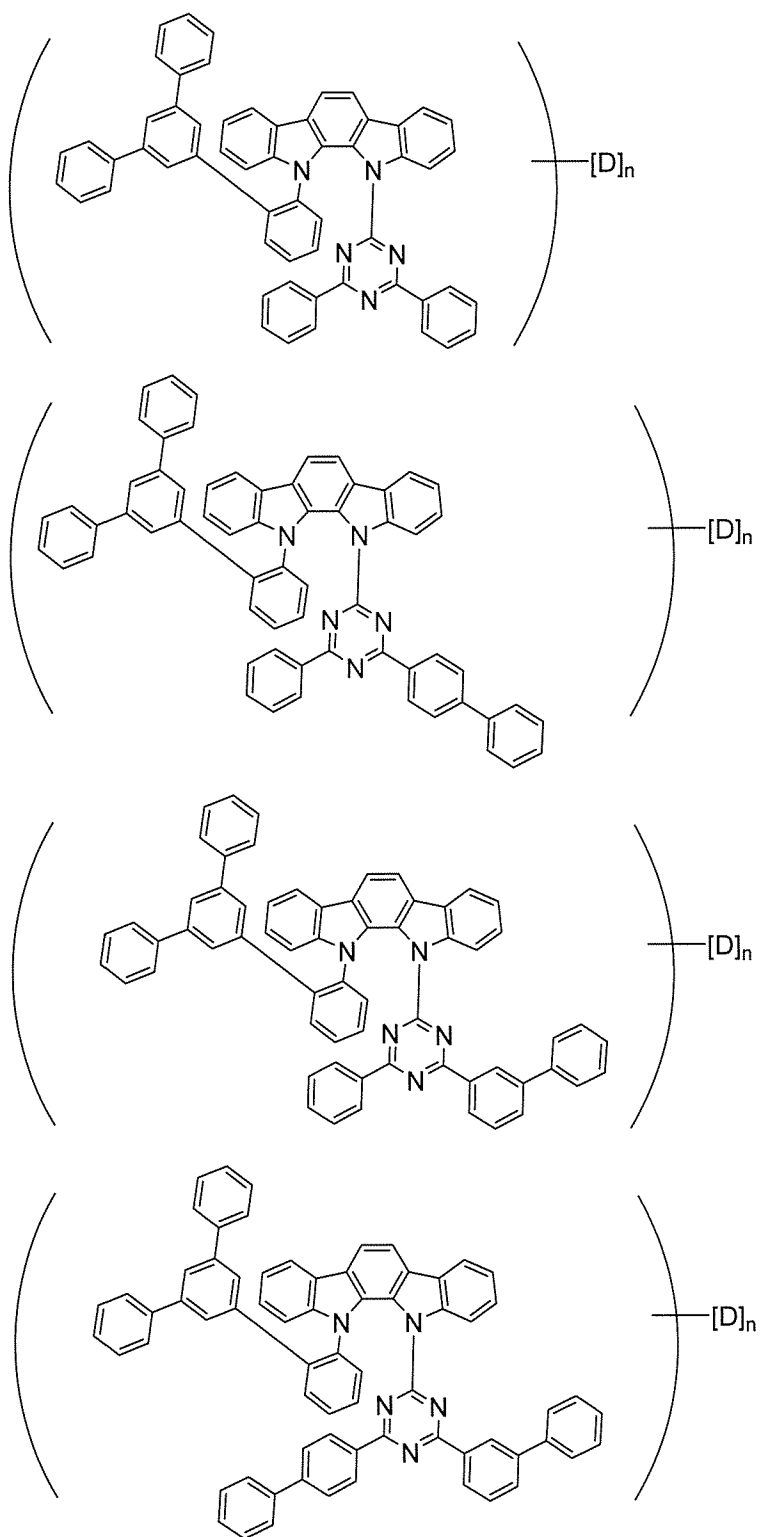
[化9]



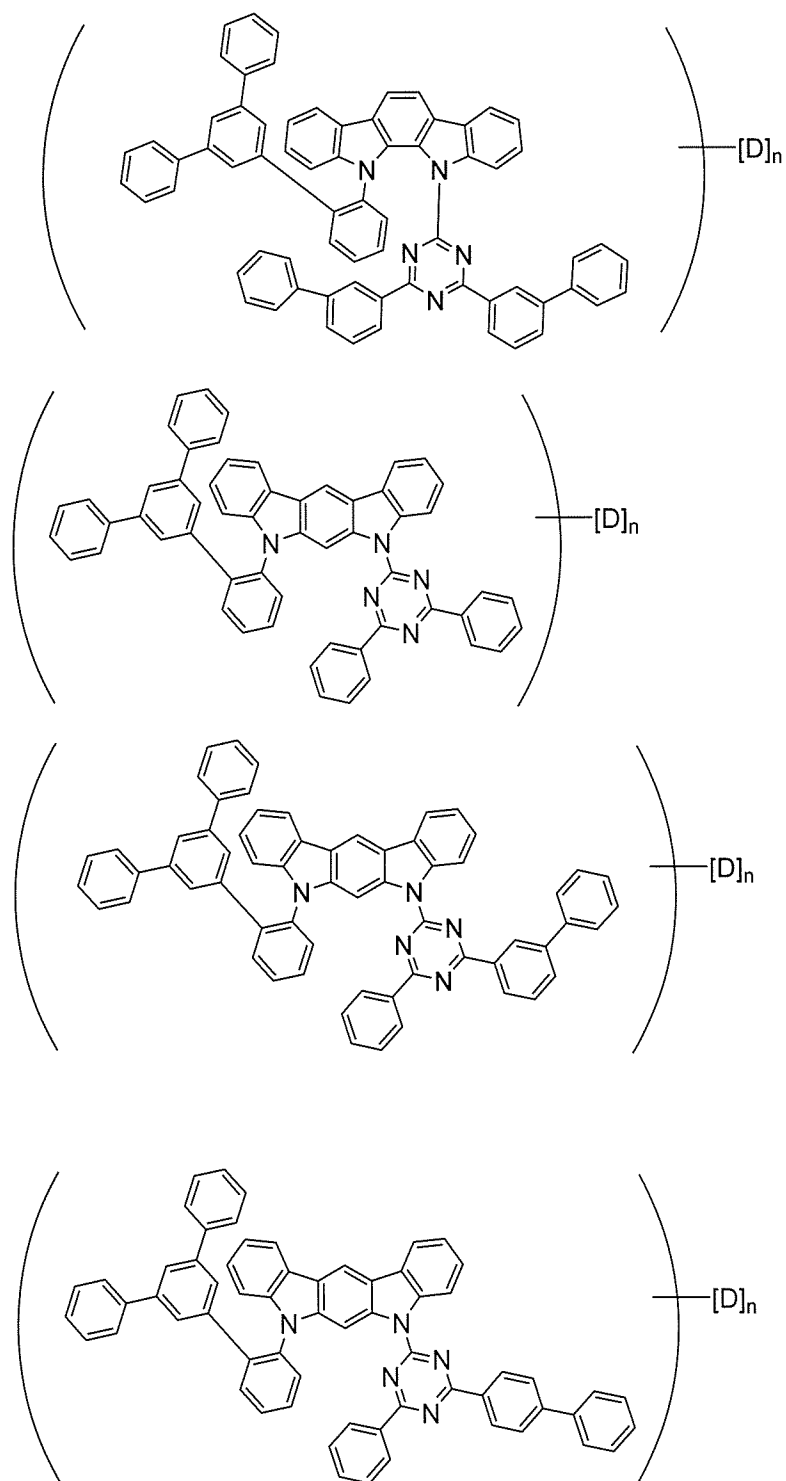
[化10]



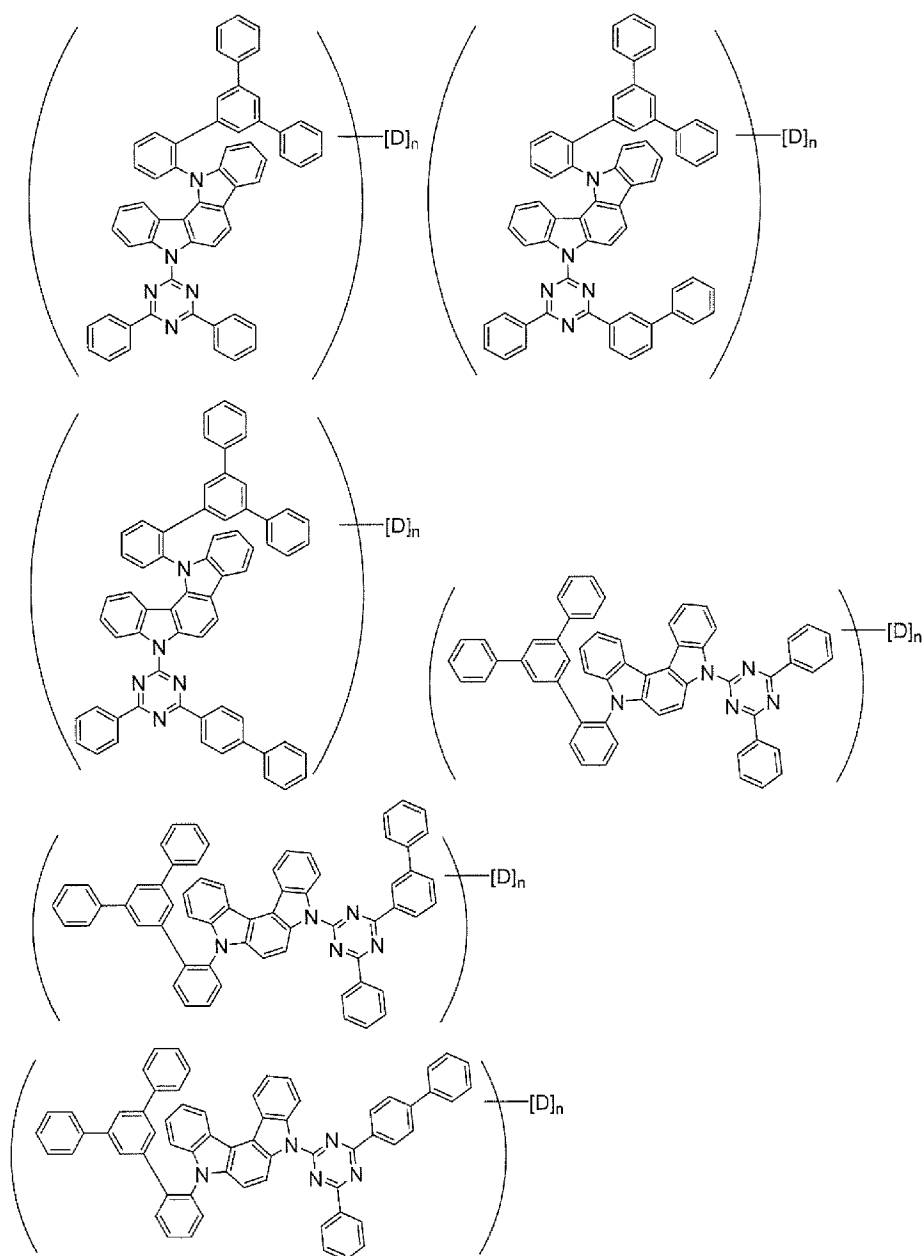
[化11]



[化12]



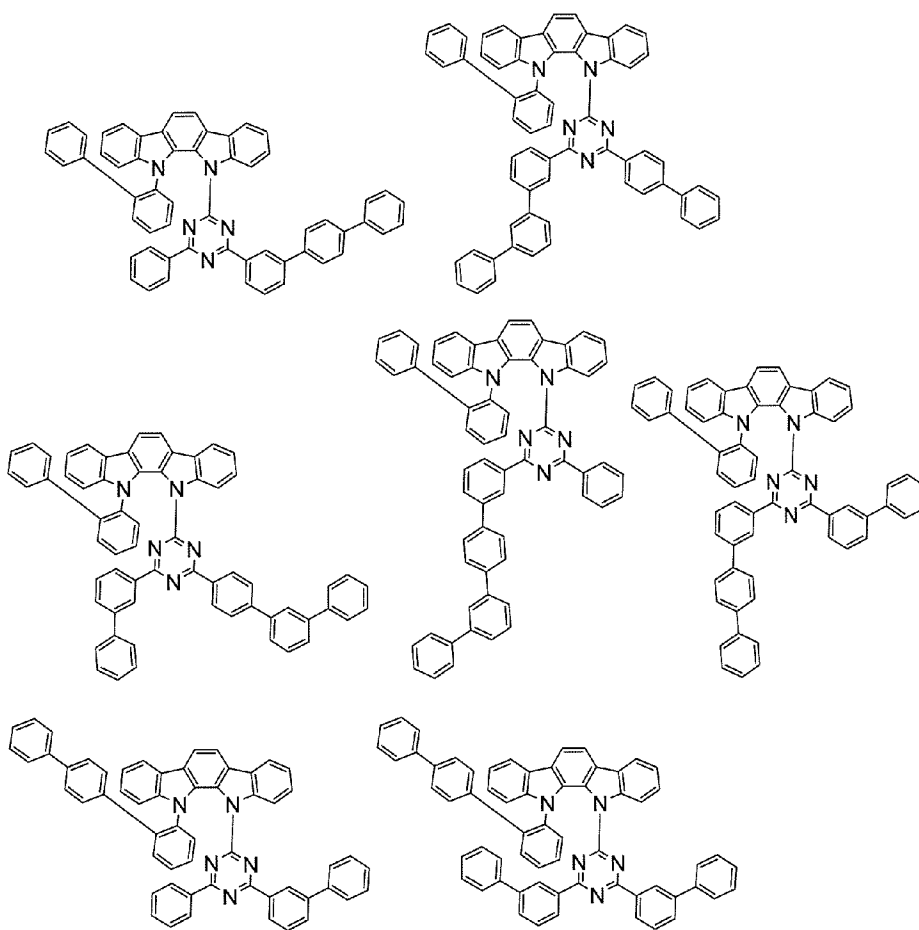
[化13]



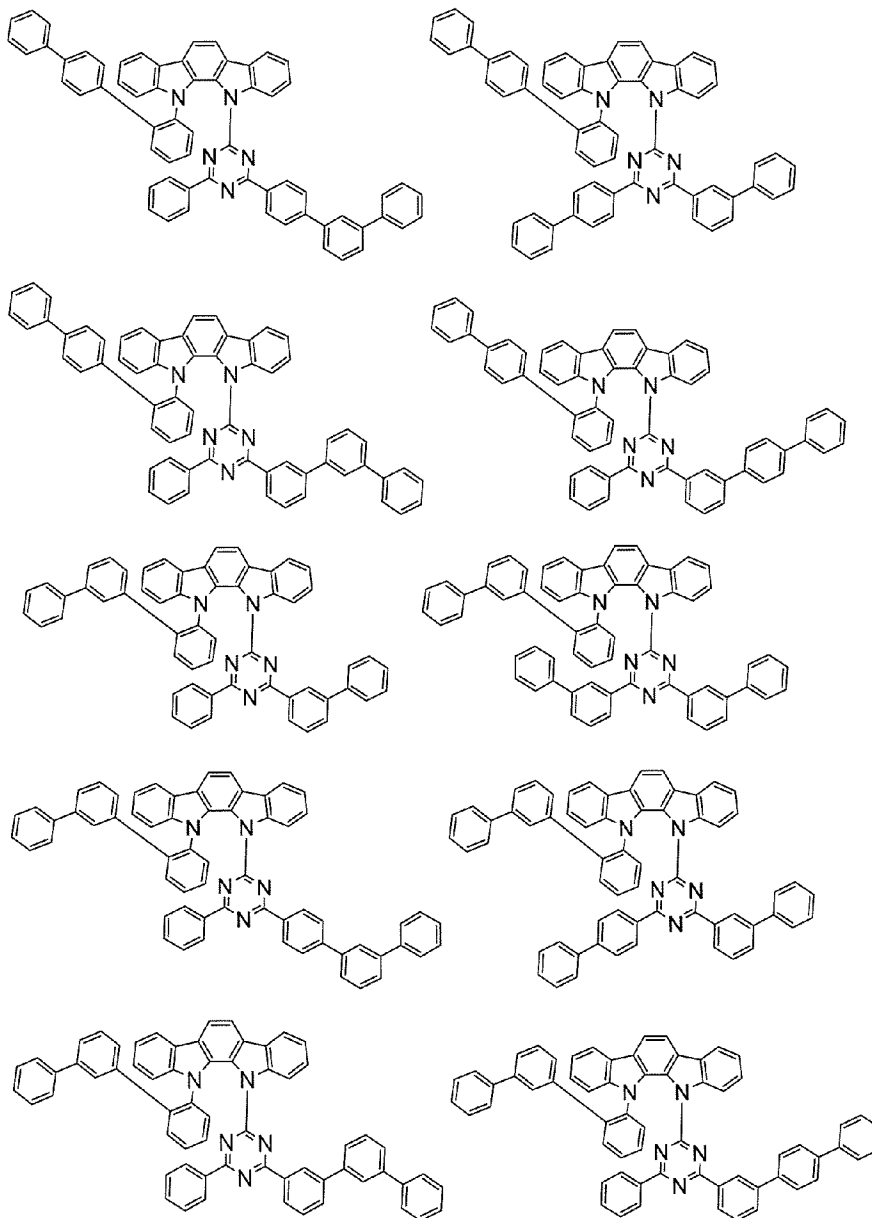
[請求項13]

前記一般式（１）で表される化合物は、下記からなる群から選択されるいずれか一つである、請求項１記載の混合組成物。但し、 n は置換された重水素（D）の平均の数を表し、平均重水素化率に応じて変化する。

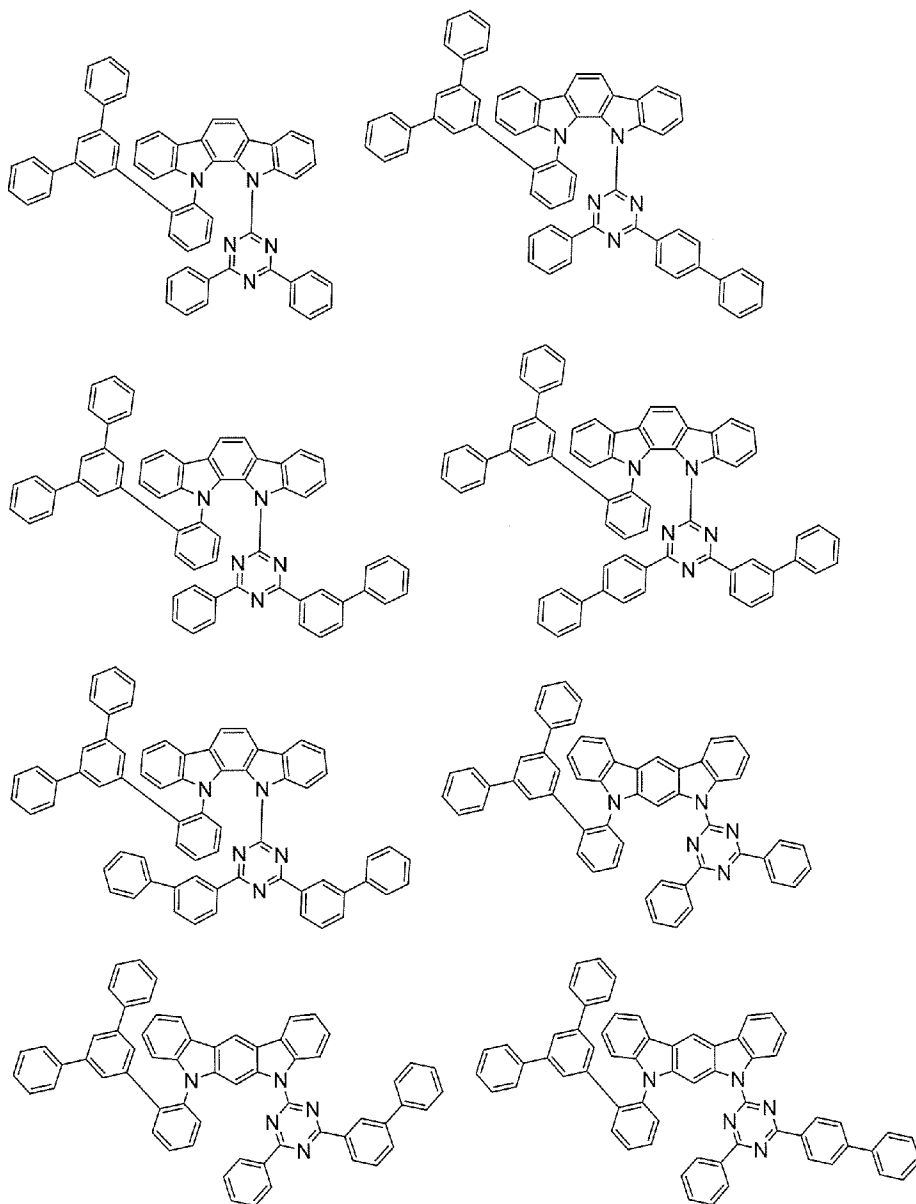
[化14]



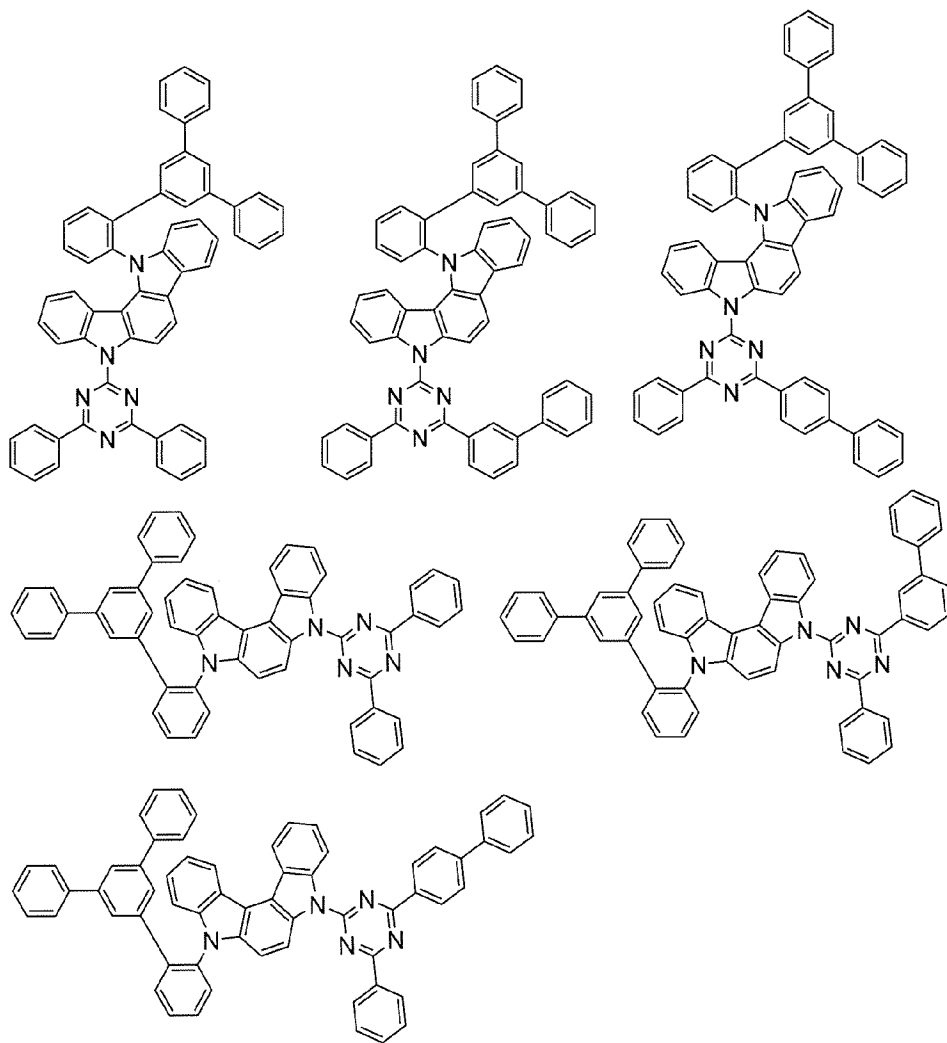
[化15]



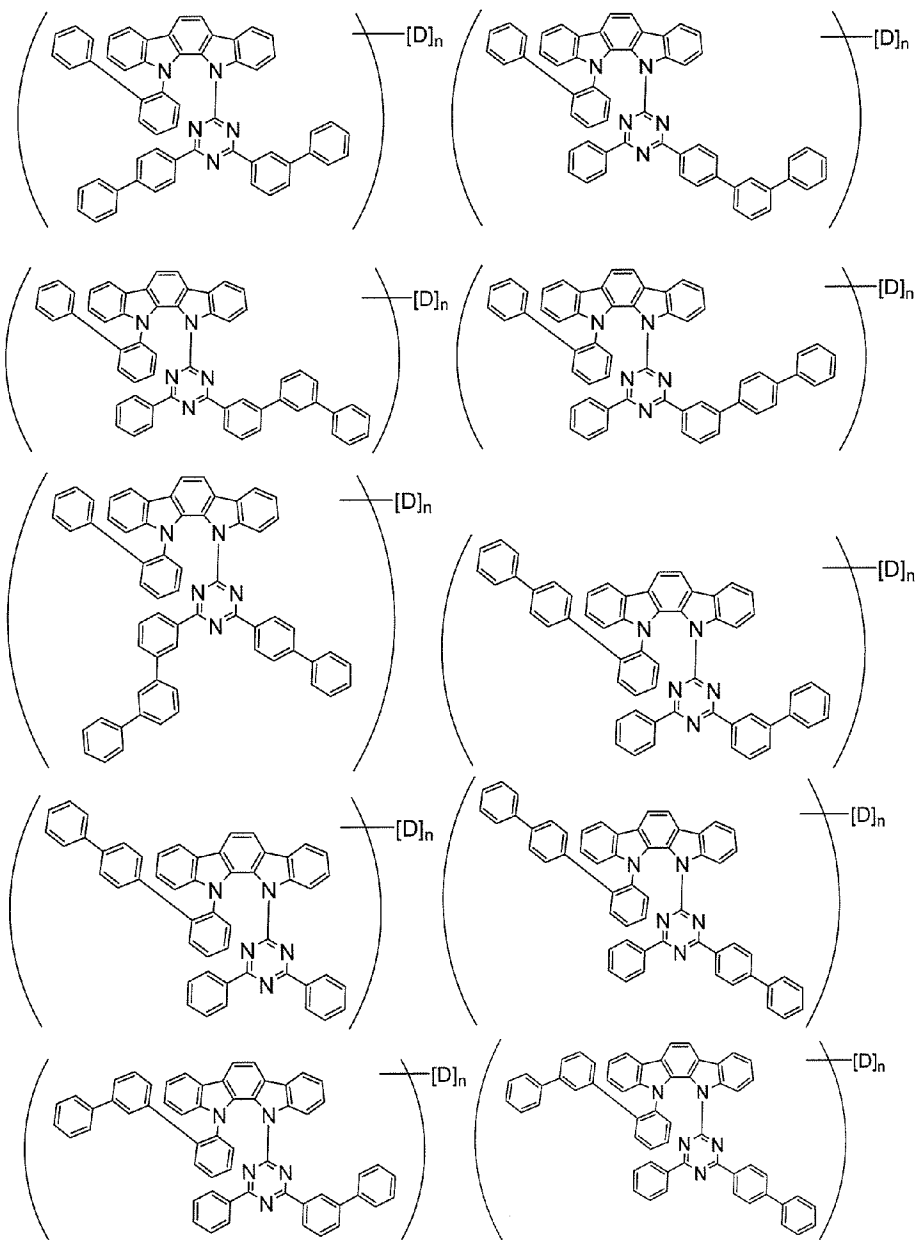
[化16]



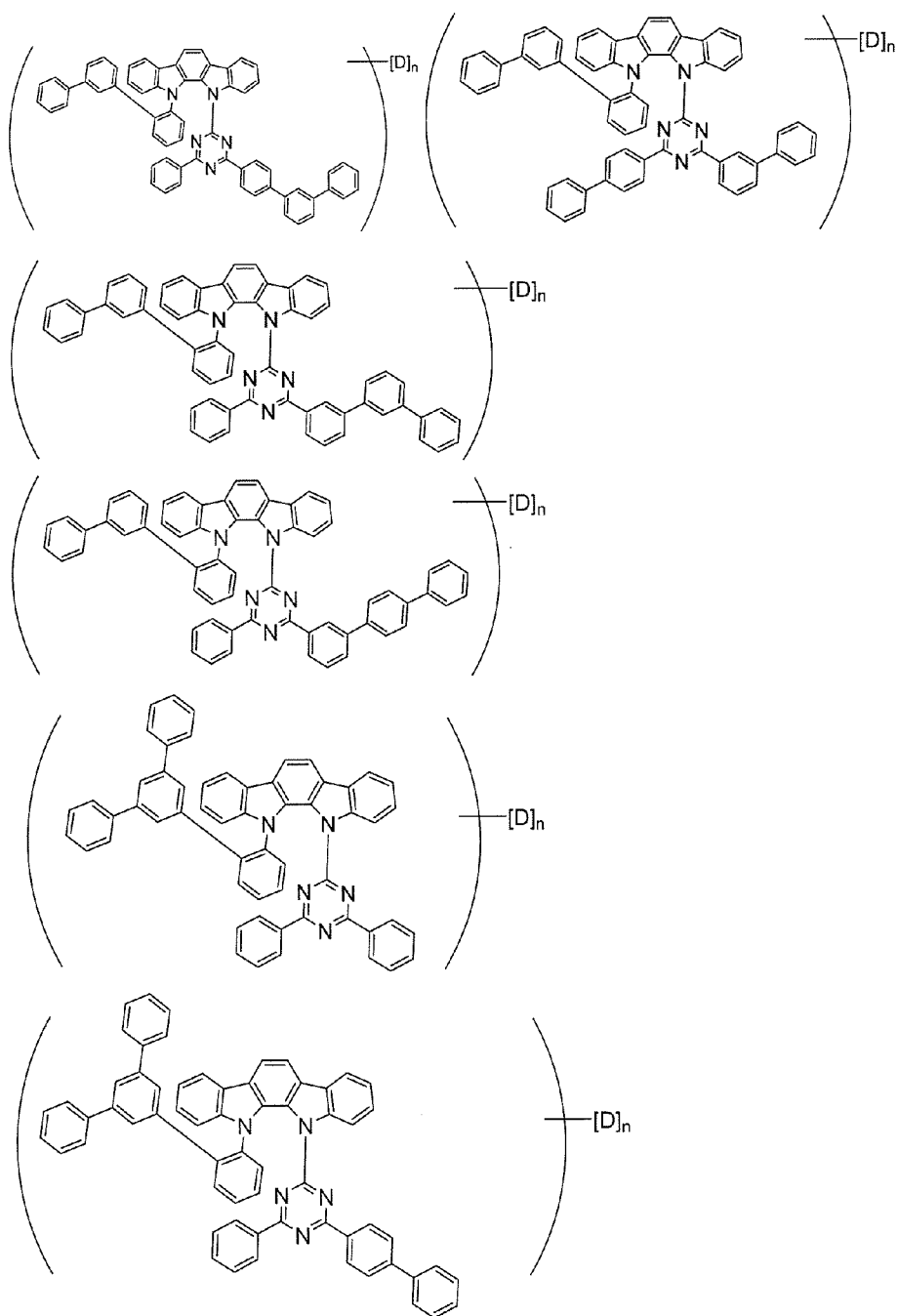
[化17]



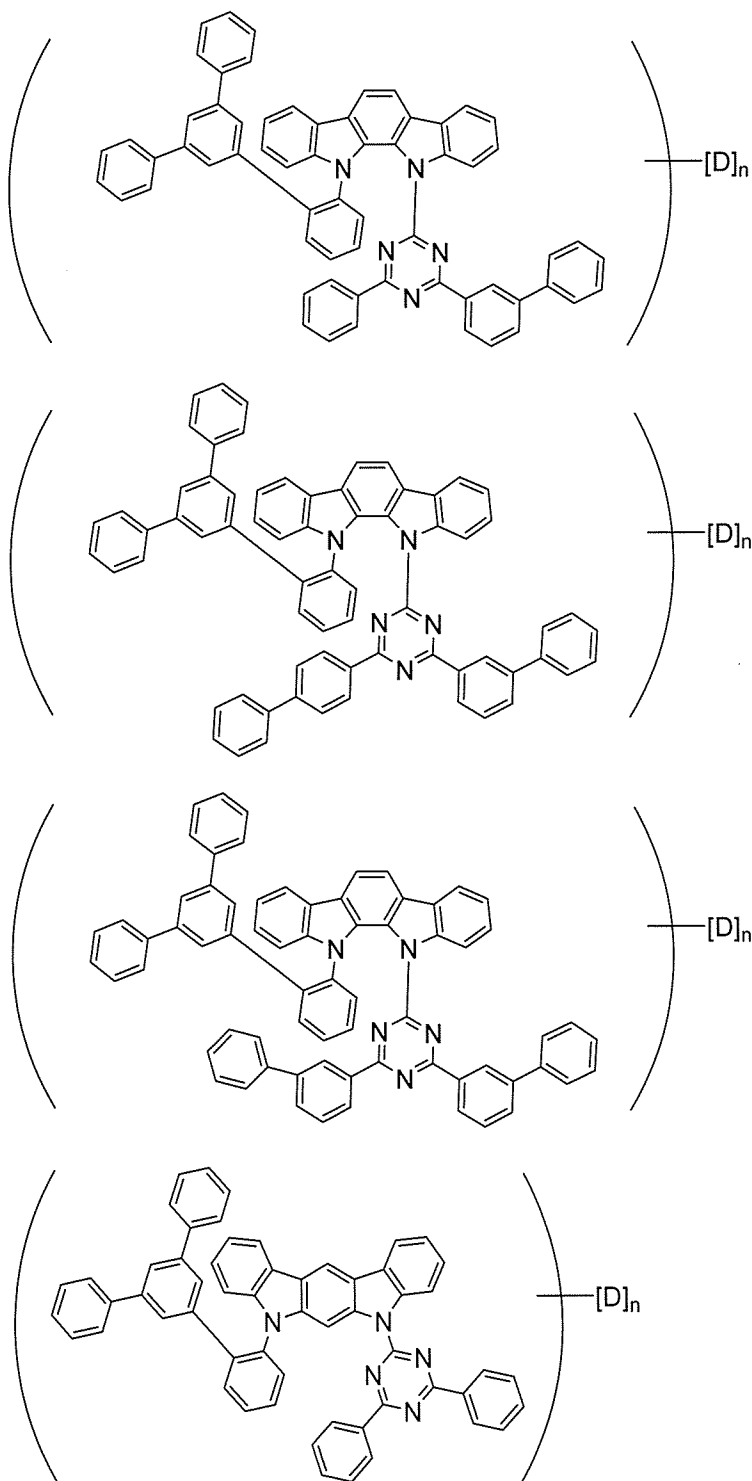
[化18]



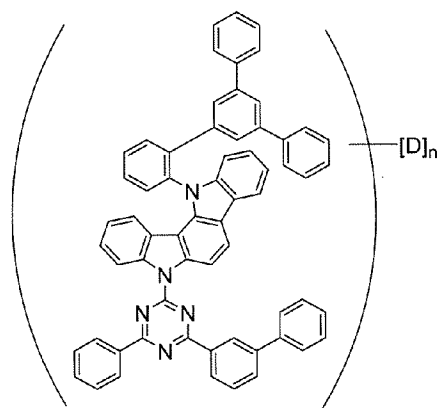
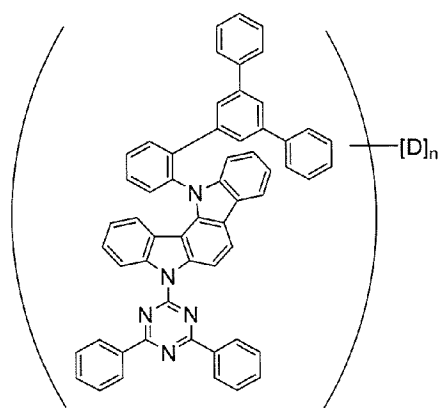
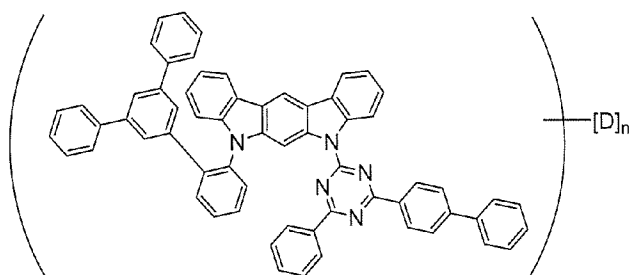
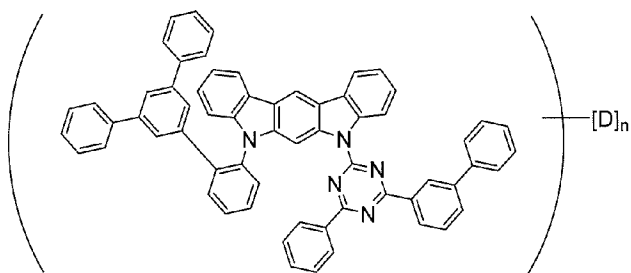
[化19]



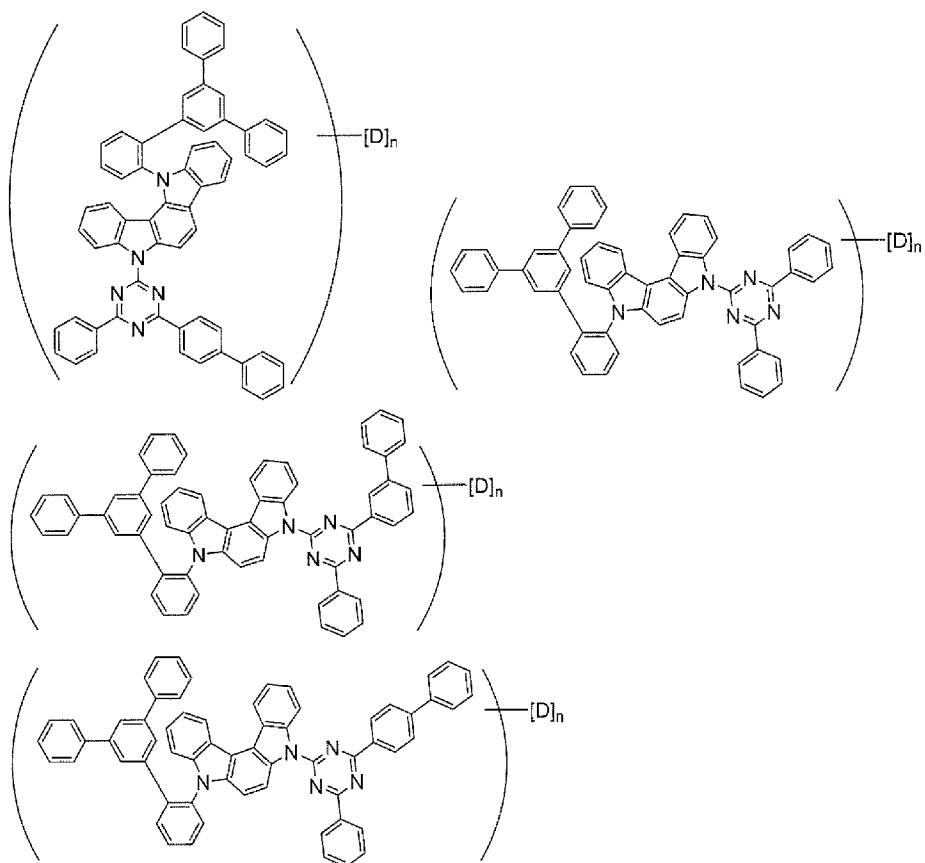
[化20]



[化21]

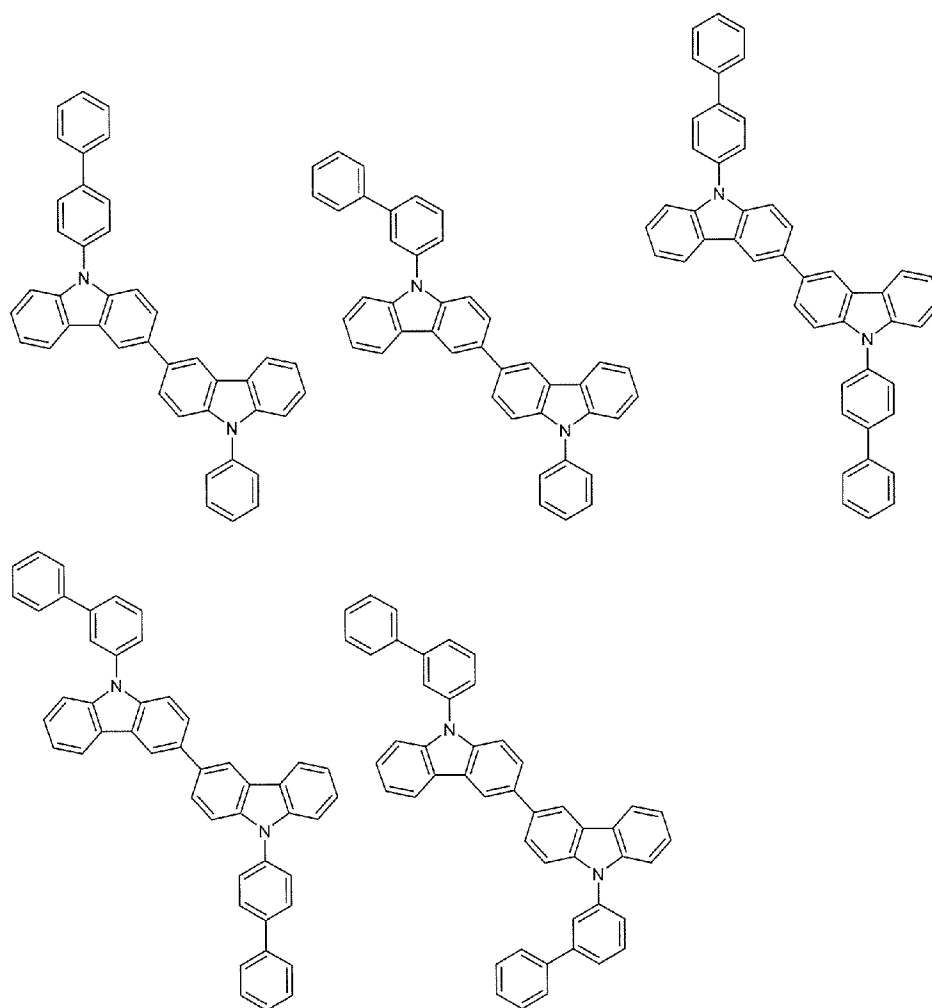


[化22]

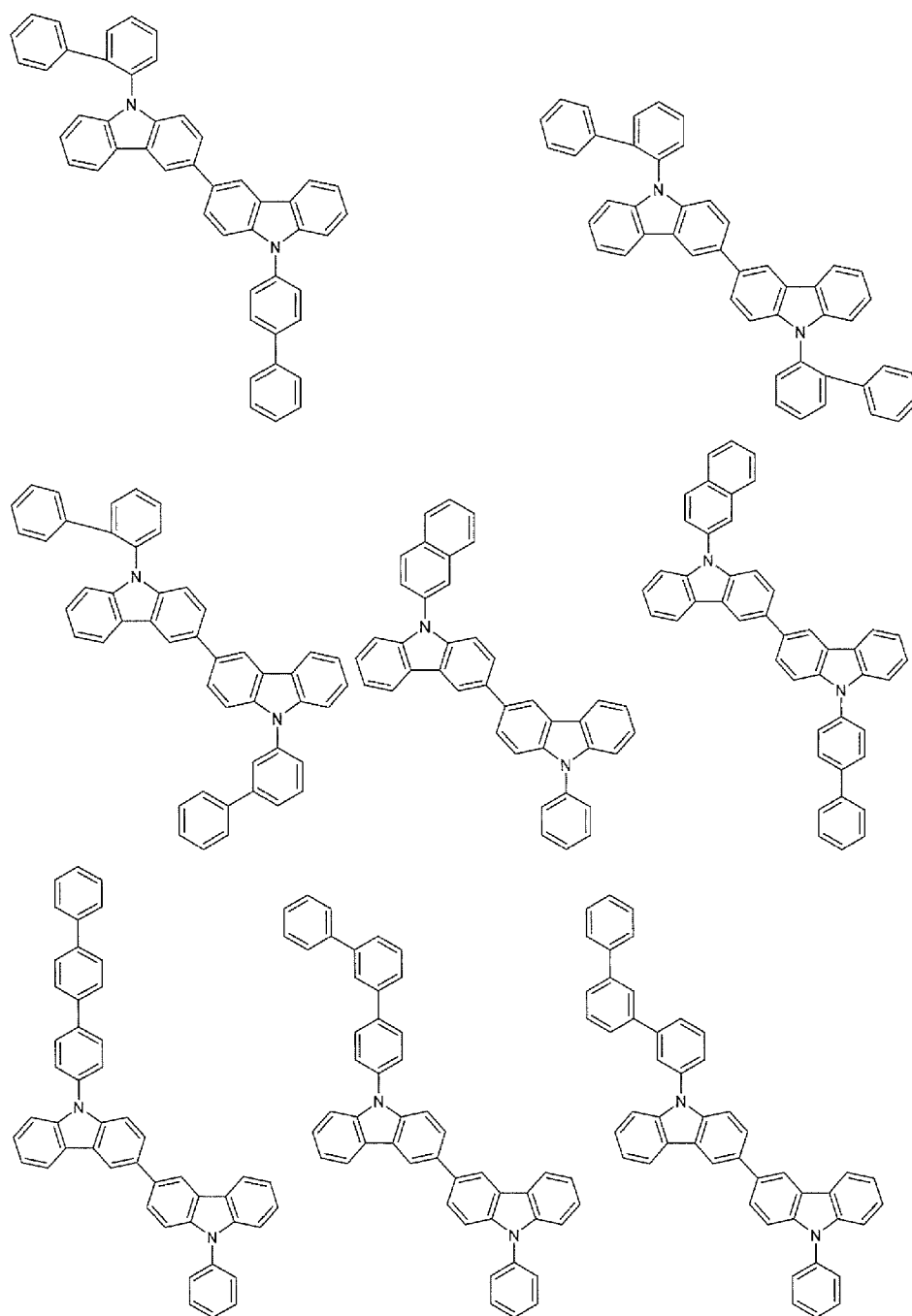


[請求項14] 前記一般式(2)で表される化合物は、下記からなる群から選択されるいずれか一つである、請求項1記載の混合組成物。但し、 m は置換された重水素(D)の平均の数を表し、平均重水素化率に応じて変化する。

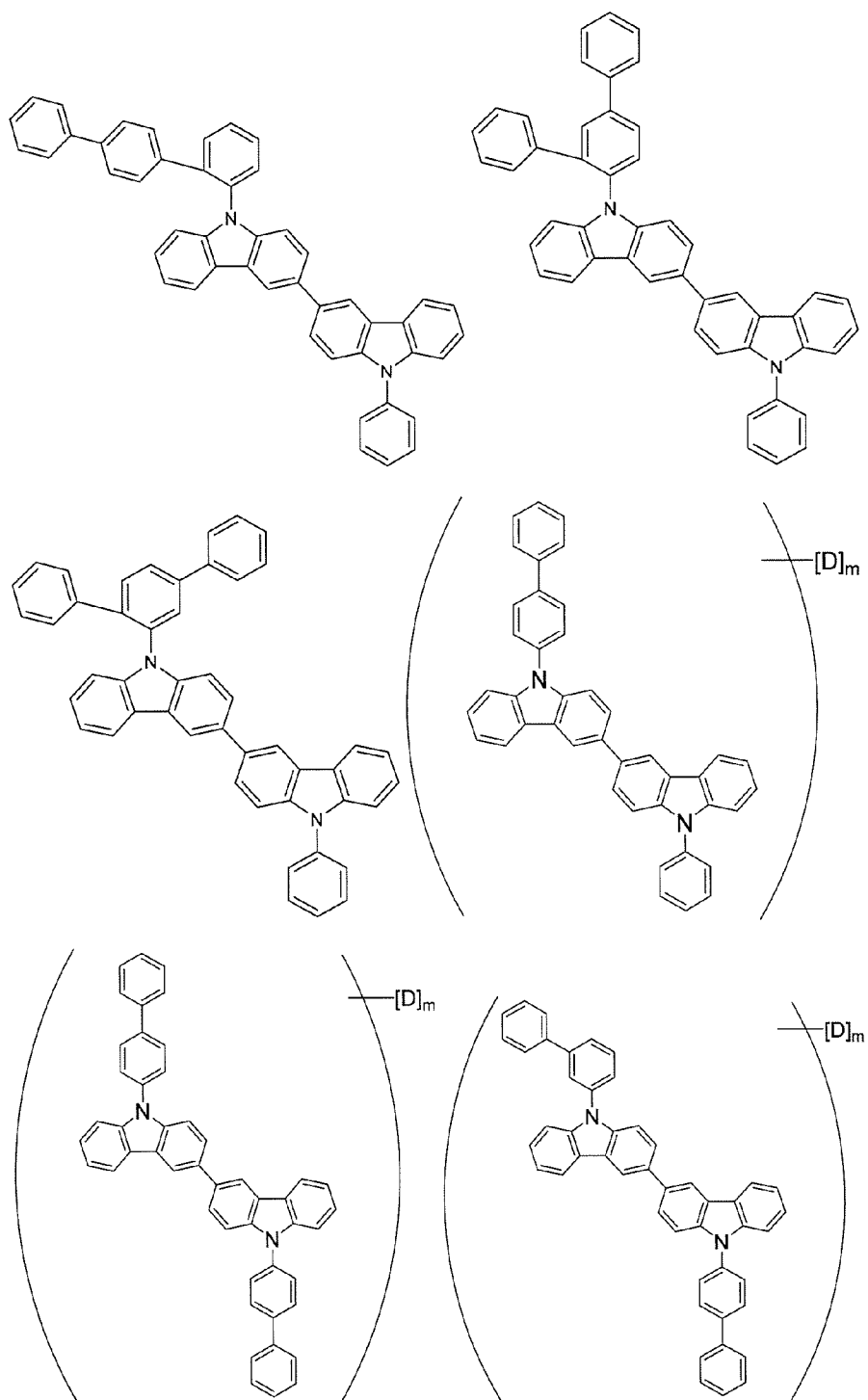
[化23]



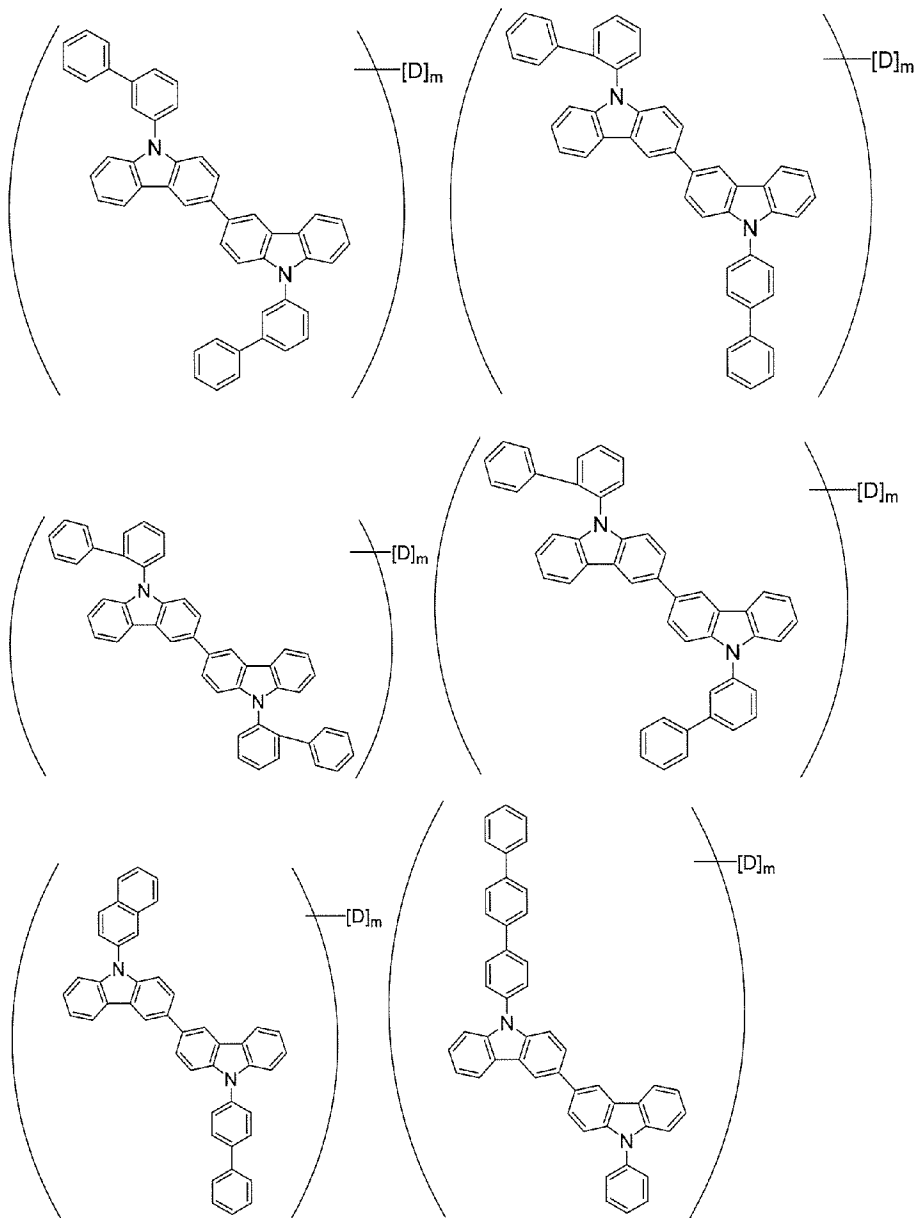
[化24]



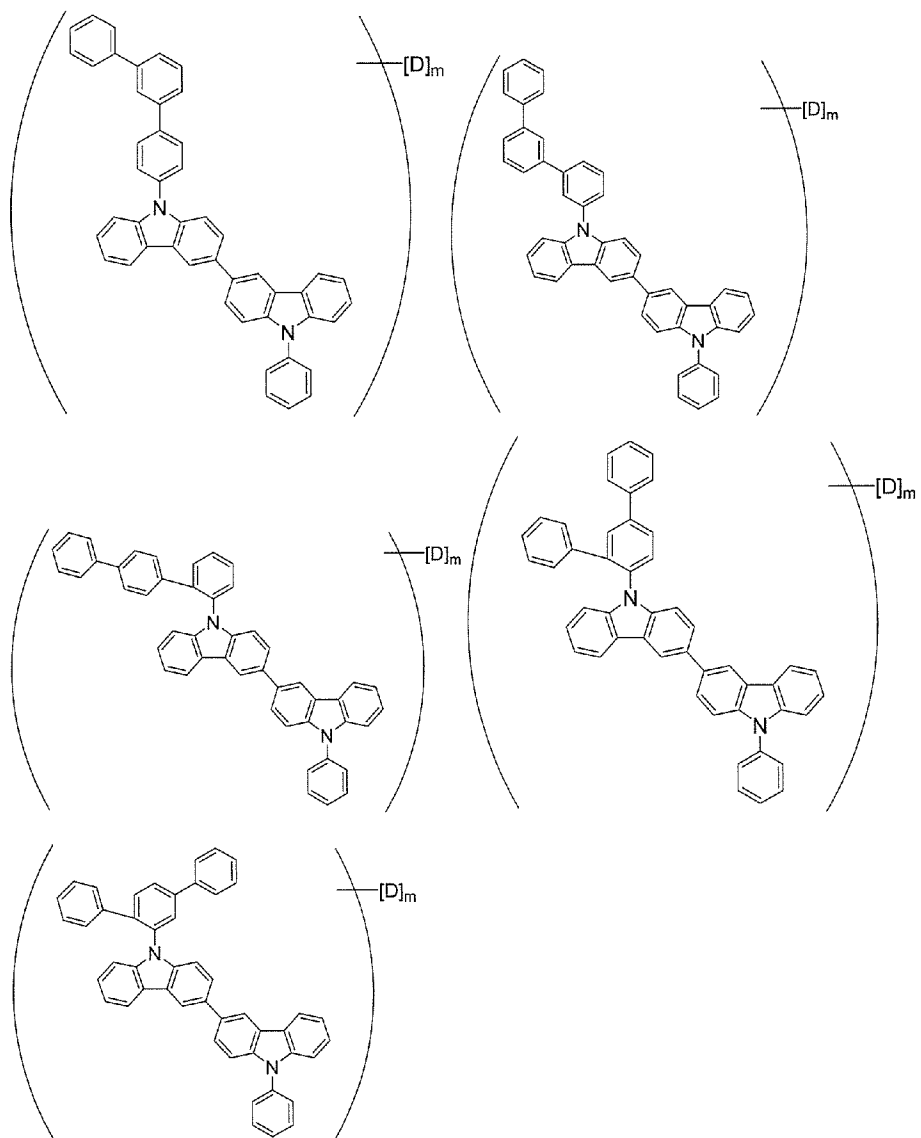
[化25]



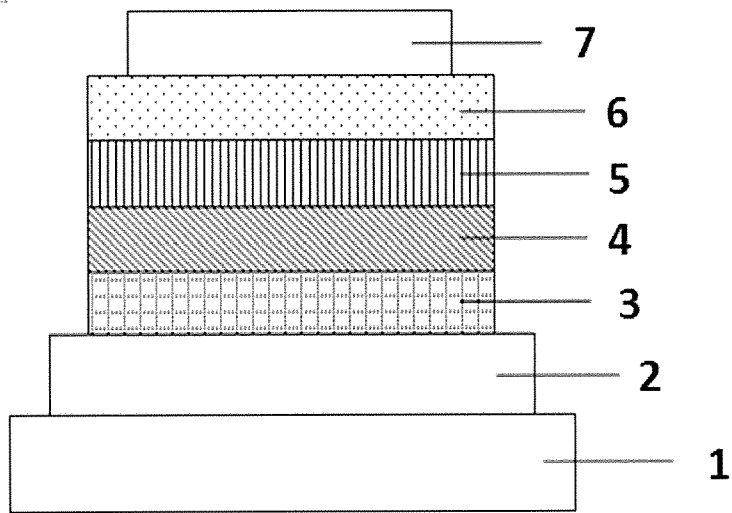
[化26]



[化27]



[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 50/12(2023.01)i; **C09K 11/06**(2006.01)i; **H10K 50/15**(2023.01)i; **H10K 50/16**(2023.01)i; **H10K 50/17**(2023.01)i; **H10K 50/18**(2023.01)i; **H10K 71/16**(2023.01)i; **H10K 85/60**(2023.01)i

FI: H10K50/12; C09K11/06 690; H10K50/15; H10K50/16; H10K50/17; H10K50/18; H10K71/16; H10K85/60

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)

H10K50/12; C09K11/06; H10K50/15; H10K50/16; H10K50/17; H10K50/18; H10K71/16; H10K85/60

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2022/149493 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 14 July 2022 (2022-07-14) claims, paragraphs [0043], [0058], compounds 2-61 to 2-79, 2-84, 2-85, 2-86, 2-173, 2-177, examples	1-13
Y		14
X	WO 2022/131123 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 23 June 2022 (2022-06-23) claims, paragraphs [0041], [0055], compounds 2-70 to 2-92, 2-97, 2-98, 2-99, examples	1-13
Y		14
Y	KR 10-2021-0112885 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 September 2021 (2021-09-15) claims, paragraphs [0221]-[0236], examples, compounds 2-1, 2-2, 2-3, 2-8	14
A	KR 10-2022-0015980 A (LG CHEM, LTD.) 08 February 2022 (2022-02-08) entire text, all drawings	1-14



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

26 January 2024

Date of mailing of the international search report

13 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046770

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/149493	A1	14 July 2022	CN	116710535	A	
WO	2022/131123	A1	23 June 2022	CN	116710534	A	
				KR	10-2023-0121083	A	
KR	10-2021-0112885	A	15 September 2021	US	2023/0119201	A1	
				claims, paragraph [0182], examples, compounds 2-1, 2-2, 2-3, 2-8			
				WO	2021/177769	A2	
				CN	115244724	A	
KR	10-2022-0015980	A	08 February 2022	US	2023/0263054	A1	
				entire text, all drawings			
				WO	2022/025714	A1	
				CN	115804268	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H10K 50/12(2023.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H10K 50/15(2023.01)i; H10K 50/16(2023.01)i; H10K 50/17(2023.01)i; H10K 50/18(2023.01)i; H10K 71/16(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i FI: H10K50/12; C09K11/06 690; H10K50/15; H10K50/16; H10K50/17; H10K50/18; H10K71/16; H10K85/60		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H10K50/12; C09K11/06; H10K50/15; H10K50/16; H10K50/17; H10K50/18; H10K71/16; H10K85/60 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/149493 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）14.07.2022（2022-07-14） 請求の範囲, [0043], [0058]化合物2-61~2-79, 2-84, 2-85, 2-86, 2-173, 2-177, 実施例	1-13
Y		14
X	WO 2022/131123 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）23.06.2022（2022-06-23） 請求の範囲, [0041], [0055]化合物2-70~2-92, 2-97, 2-98, 2-99, 実施例	1-13
Y		14
Y	KR 10-2021-0112885 A（SAMSUNG SDI CO., LTD.）15.09.2021（2021-09-15） 請求の範囲, [0221]-[0236], 実施例, 化合物[2-1][2-2][2-3][2-8]	14
A	KR 10-2022-0015980 A（LG CHEM, LTD.）08.02.2022（2022-02-08） 全文全文	1-14
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.01.2024	国際調査報告の発送日 13.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岩井 好子 20 4160 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046770

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/149493	A1	14.07.2022	CN	116710535	A	
WO	2022/131123	A1	23.06.2022	CN	116710534	A	
				KR	10-2023-0121083	A	
KR	10-2021-0112885	A	15.09.2021	US	2023/0119201	A1	
				請求の範囲, [0182], 実施例, 化合物[2-1][2-2][2-3][2-8]			
				WO	2021/177769	A2	
				CN	115244724	A	
KR	10-2022-0015980	A	08.02.2022	US	2023/0263054	A1	
				全文全図			
				WO	2022/025714	A1	
				CN	115804268	A	