

(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
2017年3月9日(09.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/038642 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 471/12 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 471/22 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074864
- (22) 国際出願日: 2016年8月25日(25.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-174188 2015年9月3日(03.09.2015) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MIN-
OLTA, 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). 泉 倫生(IZUMI
Tomoo); 〒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). 磯部 寛之(ISOBE Hiroyuki); 〒9808577 宮城
県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学
法人東北大学内 Miyagi (JP). 佐藤 宗太(SATO
Sota); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目
1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
池本 晃喜(IKEMOTO Koki); 〒9808577 宮城県仙
台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人
東北大学内 Miyagi (JP). 薛 ▲ジン▼(XUE Jing);
〒9808578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6番
3号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所(SHIN-
YU INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1510073
東京都渋谷区笹塚2-1-6 笹塚センタービル
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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CYCLIC HETEROAROMATIC COMPOUND, ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT MATERIAL, ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 環状ヘテロ芳香族化合物、有機エレクトロニクス素子用材料、有機エレクトロニクス素子、及び、電子機器

(1)



(57) Abstract: Provided is a cyclic heteroaromatic compound represented by general formula (1), which is a cyclic aromatic compound useful for enhancing the photoelectric conversion efficiency of an organic electronic element. [In general formula (1), A represents a divalent aromatic ring or heteroaromatic ring, and n represents a natural number of 2 or greater. Each A may be different, and at least one A is heteroaromatic.]

(57) 要約: 有機エレクトロニクス素子の光電変換効率の向上に有用な環状芳香族化合物である、下記一般式(1)で表され環状ヘテロ芳香族化合物を提供する。[一般式(1)中、Aは、2価の芳香族環又はヘテロ芳香族環を表し、nは2以上の自然数を表す。各々のAは異なってもよく、少なくとも1つのAはヘテロ芳香族である。]



WO 2017/038642 A1

明 細 書

発明の名称：

環状ヘテロ芳香族化合物、有機エレクトロニクス素子用材料、有機エレクトロニクス素子、及び、電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、環状ヘテロ芳香族化合物、有機エレクトロニクス素子用材料、有機エレクトロニクス素子、及び、電子機器に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ等の有機エレクトロニクス素子は、軽量性、成型性及び柔軟性に優れることから、次世代電子材料として注目を集めており、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、場合により「有機EL素子」という）は、照明装置や表示装置等の電子機器への適用が期待されている。

[0003] 有機EL素子としては、電子輸送層、正孔輸送層、及び、発光層からなる有機化合物層にそれぞれ異なる材料が用いられたヘテロ接合タイプが知られている。即ち、ヘテロ接合タイプの有機EL素子では、電子輸送を媒介する電子輸送材料、正孔輸送を媒介する正孔輸送材料、及び、分散されたリン光発光性ドーパントや蛍光ドーパント等の発光分子（発光ドーパント）の分子上での電荷再結合を可能とするホスト材料（発光層ホスト材料）の3種の異なる材料が必要となる。

[0004] 現在では、それぞれの材料として必要な性能を特化させ、細分化させた材料を開発することが主流となっている。例えば、電子輸送材料としてはAlq₃（トリス（8-ヒドロキシキノリール）アルミニウム）やBAIq（ビス（2-メチル-8-キノリール）-4-（フェニルフェノレート）アルミニウム）等が知られている。正孔輸送材料としてはポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT・PSS）やトリアリールアミン誘導体等が知られている。ホスト材料としてはCBP

(4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl) 等が知られている。

[0005] しかしながら、ヘテロ接合タイプの有機EL素子では、有機化合物層を構成する各層にそれぞれ異なる材料が用いられるため、製造工程が嵩んで製造コストが高くなるという問題を有している。さらに、各層の間にそれぞれ界面が生じるため、その界面が有機EL素子の劣化の原因となることや、発光の安定性が十分ではないという問題を有している。

[0006] 一方、より単純な構造で製造が容易な有機EL素子としては、有機化合物層を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、及び、発光層ホスト材料等の各材料に、同一の材料を用いるホモ接合タイプが知られている。このようなホモ接合タイプの有機化合物層に用いることができる材料としては、例えば、フェナザリシン誘導体（特許文献1参照）や、CZBDF [bis(carbazolyl)bendodifuran]（非特許文献1参照）が知られている。

[0007] また、有機薄膜太陽電池は、陰極と陽極との間に有機化合物層を有する構造を有しており、無機太陽電池に比べて、発電コストが低減できることや環境負荷を軽減できることから注目を集めている。有機化合物層としては、電子供与体層及び電子受容体層とが混合されたバルクヘテロジャンクション層等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-083167号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Hayato Tsuji, Chikahiko Mitsui, Yoshiharu Sato, and Eiichi Nakamura, *Advanced Materials*, 2009, 21, 3776-3779.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 有機エレクトロニクス素子においては、さらなる光電変換効率の向上が求められている。このため、本発明においては、有機エレクトロニクス素子の

光電変換効率の向上に有用な環状ヘテロ芳香族化合物、並びに、この環状ヘテロ芳香族化合物を含有する、有機エレクトロニクス素子用材料、有機エレクトロニクス素子、及び、電子機器を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の環状ヘテロ芳香族化合物は、下記一般式（1）で表される。なお、一般式（1）中、Aは、2価の芳香族環又はヘテロ芳香族環を表し、nは2以上の自然数を表す。各々のAは異なってもよく、少なくとも1つのAはヘテロ芳香族である。

また、発明の有機エレクトロニクス素子用材料は、上記環状ヘテロ芳香族化合物を含有する。本発明の有機エレクトロニクス素子は、有機化合物層に上記環状ヘテロ芳香族化合物を含有する。本発明の電子機器は、上記有機エレクトロニクス素子を備える。

[0012] [化1]

(一般式1)



発明の効果

[0013] 本発明によれば、有機化合物層材料の光電変換効率の向上に有用な環状ヘテロ芳香族化合物、並びに、この環状ヘテロ芳香族化合物を含有する、有機エレクトロニクス素子用材料、有機エレクトロニクス素子、及び、電子機器を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] [2n] CHA-2のMALDI-TOF MSスペクトルを示す図である。

[図2] [6] CHA-2の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図3] [8] CHA-2の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図4] [10] CHA-2の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図5] [12] CHA-2の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

- [図6] [14] CHA-2の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。
- [図7] [6] CHA-2の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図8] [8] CHA-2の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図9] [10] CHA-2の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図10] [12] CHA-2の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図11] [14] CHA-2の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図12] [2n] CHA-2のHPLCチャートを示す図である。
- [図13] [6] CHA-1のMALDI-TOF MSスペクトルを示す図である。
- [図14] [6] CHA-1の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。
- [図15] [6] CHA-1の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図16] [6] CHA-3の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。
- [図17] [6] CHA-3の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図18] [8] CHA-3の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。
- [図19] [8] CHA-3の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。
- [図20] [10] CHA-3の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。
- [図21]実施例の評価に用いたHOD、EOD、及び、有機EL素子の概略図である。
- [図22]実施例の評価に用いた有機EL素子の概略図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態の例を説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

なお、説明は以下の順序で行う。

1. 環状ヘテロ芳香族化合物、及び、有機エレクトロニクス素子用材料
2. 有機エレクトロニクス素子
3. 電子機器

[0016] 〈1. 環状ヘテロ芳香族化合物、及び、有機エレクトロニクス素子用材料〉
[環状ヘテロ芳香族化合物]

以下、本発明の環状ヘテロ芳香族化合物、及び、有機エレクトロニクス素子用材料の具体的な実施形態について説明する。本実施形態の環状ヘテロ芳香族化合物は、下記一般式（1）によって表される。また、有機エレクトロニクス素子用材料は、下記一般式（1）によって表される環状ヘテロ芳香族化合物を含有する。

[0017] [化2]

(一般式1)

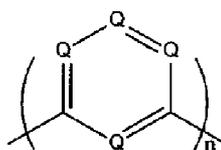


[0018] 一般式（1）中、Aは、2価の芳香族環又はヘテロ芳香族環を表し、nは2以上の自然数を表す。各々のAは異なってもよく、少なくとも1つのAはヘテロ芳香族である。

[0019] また、上記一般式（1）によって表される環状ヘテロ芳香族化合物は、下記一般式（2）で表される環状ヘテロ芳香族が好ましい。

[0020] [化3]

(一般式2)



[0021] 一般式（2）中、Qは、3価のヘテロ原子、CR、又は、 $A^{\wedge}R^{\wedge}_{(a-3)}$ を表す。各々のQは異なってもよく、少なくとも1つのQはヘテロ原子である。

上記式において、Rは水素原子又は置換基を表す。また、 A^{\wedge} は4価以上のヘテロ原子を表し、aはヘテロ原子の価数を示す。 R^{\wedge} は、水素原子又は置換基を示し、a-3が2以上の場合、それぞれの R^{\wedge} は異なってもよい。

[0022] 上記式において、R及び R^{\wedge} で表される置換基としては、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、tert-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、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(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、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、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、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

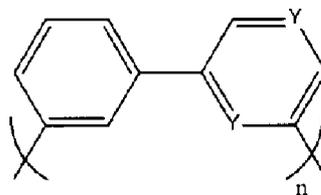
基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、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、アクリロイル基、メタクリロイル基等)、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

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、または、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)、ホスホノ基、ボロン酸基、ボロン酸エステル基、ボラン基等が挙げられる。

[0023] また、上記一般式(1)によって表される環状ヘテロ芳香族化合物は、下記一般式(3)で表される環状ヘテロ芳香族が好ましい。

[0024] [化4]

(一般式3)



[0025] 一般式(3)中、Yは、3価のヘテロ原子、CR、又は、 $A^{\wedge}R^{\wedge}_{(a-3)}$ を表す。各々のYは異なってもよく、少なくとも1つのYはヘテロ原子である。

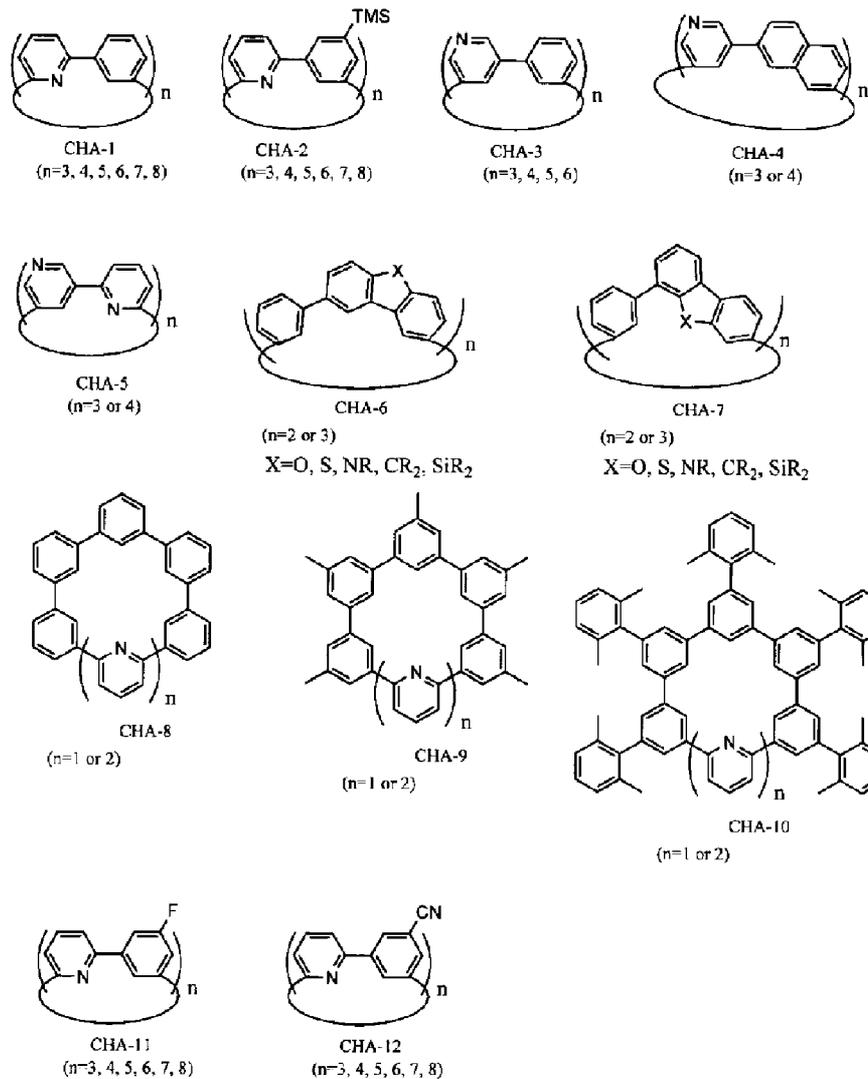
上記式において、Rは水素原子又は置換基を表す。また、 A^{\wedge} は4価以上のヘテロ原子を表し、aはヘテロ原子の価数を示す。 R^{\wedge} は、水素原子又は

置換基を示し、 $a - 3$ が2以上の場合、それぞれの R' は異なってもよい。

一般式(3)において、 R 及び R' で表される置換基としては、上述の一般式(2)と同じ置換基を挙げることができる。

[0026] 上記一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物の具体例として、(CHA-1)~(CHA-12)を以下に示す。なお、以下において、TMSはトリメチルシリル基を表し、 R は上述の一般式(2)の置換基である。

[0027] [化5]



[0028] 上記環状ヘテロ芳香族化合物は、IR (赤外吸収スペクトル)、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、MS (MALDI TOF)、元素分析、熱分解温度測

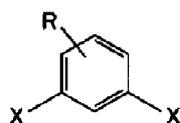
定により同定することができる。また、環状ヘテロ芳香族化合物は、単結晶構造をとることができ、単結晶X線構造解析により同定することができる。

[0029] [環状ヘテロ芳香族化合物の合成方法]

環状ヘテロ芳香族化合物の合成方法について説明する。上記一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物は、下記一般式(4)表わされる化合物のカップリング反応により合成することができる。

[0030] [化6]

(一般式4)



[0031] 式中、Xはハロゲン原子、又は、ピナコラートボランを表す。

[0032] ハロゲン原子としては、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)が挙げられ、これらの中でも、カップリング反応において十分な反応性を有するという観点から、臭素(Br)であることが好ましい。

[0033] カップリング反応としては、上記一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を製造することが可能な方法であればよく、公知のカップリング反応を適宜採用することができる。例えば、鈴木カップリング反応、スティルカップリング反応、熊田カップリング反応、ウルマン反応、山本カップリング反応、根岸カップリング反応、檜山カップリング反応、並びに、これらの反応を組み合わせた反応を用いることができる。これらの中でも、得られる環状ヘテロ芳香族化合物の収率が高く、反応に用いる材料の入手が容易であるという観点から、山本カップリング反応を用いることが好ましい。

[0034] また、カップリング方法においては、有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ベンゼン、キシレン、メシチレン、DMSO等が挙げられ、これらの1種を単独で、又は、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、ベンゼンを用いることが好ましい。また

、このような有機溶媒を用いる場合には、用いるハロゲン化ベンゼンや採用するカップリング反応によっても異なるが、副反応を抑制するという観点から、十分に脱酸素処理を施してから用いることが好ましい。また、遮光下において、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で用いることがより好ましい。

[0035] さらに、上記一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物の合成においては、反応を進行させるために、アルカリや適当な触媒を添加することが好ましい。これらのアルカリや触媒は、採用するカップリング反応に応じて選択することができる。

例えば、アルカリとしては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、リン酸三カリウム、酢酸カリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等が挙げられる。

[0036] 触媒としては、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル等のニッケル触媒、銅触媒、パラジウム触媒、プラチナ触媒、鉄触媒等が挙げられる。このようなアルカリや触媒の中でも、反応に用いる有機溶媒に十分に溶解するものを用いることが好ましく、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルを用いることが好ましい。

[0037] また、アルカリの添加量としては、一般式(4)で表されるハロゲン化ベンゼン1モルに対して、2~5モルとすることが好ましい。また、触媒の添加量としては、触媒としての有効量であればよく、特に制限されないが、一般式(4)で表されるハロゲン化ベンゼン1モルに対して、0.1~2.5モルとすることが好ましい。このようなアルカリ及び触媒の添加量が下限未満では、反応の効率性が低下する傾向にあり、他方、上限を超えると、それ以上の添加が無駄となり、経済性が低下する傾向にある。

[0038] 上述のアルカリや触媒を混合する方法としては特に制限されない。例えば、ハロゲン化ベンゼンと有機溶媒とを含有する反応液を、アルゴンや窒素等の不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリ及び/又は触媒の溶液を添加する方法や、アルカリ及び/又は触媒を含有する溶液に反応液をゆっ

くりと添加する方法等が挙げられる。このような混合により得られる混合液（反応液）において、アルカリ及び／又は触媒と、一般式（４）で表されるハロゲン化ベンゼンとの総濃度は、環化をより促進するために高希釈条件にするという観点から１～１５質量％（５～５０ｍＭ）であることが好ましい。

[0039] また、カップリング反応の条件としては、遮光下、不活性ガス雰囲気中において行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素ガスやアルゴンガス等が挙げられる。

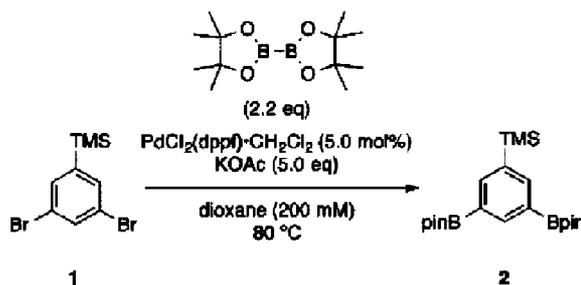
カップリング反応の温度としては、用いる有機溶媒等によって異なるが、２０～８０℃であることが好ましい。カップリング反応の反応時間としては、特に制限されず、用いるハロゲン化ベンゼンや採用するカップリング反応によっても異なる。目的の重合度に達したときを反応時間の上限としてもよいが、１～２４時間程度であることが好ましい。

[0040] なお、カップリング反応を停止させる場合は、用いるハロゲン化ベンゼンや採用するカップリング反応によっても異なるが、反応液に、例えば、水、希塩酸等を添加することが好ましい。また、カップリング反応後は、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー、及び、透析等の慣用の分離操作、精製操作、乾燥、その他の操作による純化処理を適宜施すことが好ましい。

[0041] （合成反応１）

上記一般式（１）で表される環状ヘテロ芳香族化合物の合成方法の一例を示す。

[0042] [化7]



[0043] ビス(ピナコラート)ジボロン(9.07g, 35.7mmol)、化合物1(5.00g, 16.2mmol)、酢酸カリウム(7.95g, 81.1mmol)、及び、PdCl₂(DPPF)·CH₂Cl₂(663mg, 0.812mmol)を、ジオキサン中において、80℃で18時間攪拌する。次に、水(約100mL)を加えて反応を停止した後、クロロホルムを用いて有機相を抽出し、さらに塩水により洗浄する。次に、抽出した有機相に対し、硫酸マグネシウムを用いて減圧下で溶媒を蒸発させて濃縮する。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(溶離液:クロロホルム)を用いて精製する。そして、メタノールを用いて再結晶することにより、化合物2(収率80%, 5.23グラム, 13.0ミリモル)が得られる。

[0044] 化合物2の¹H-NMR測定、¹³C-NMR測定、及び、MS測定の結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, rt): δ 8.27(d, J=1.2Hz, 1H), 8.05(d, J=1.2Hz, 2H), 1.34(s, 24H), 0.29(s, 9H)

[0045] ¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, rt): δ 142.7, 142.7, 142.1, 138.6, 83.8, 22.0, -0.8

[0046] MS(MALDI-TOF), neat m/z calcd for [M]⁺C₂₁H₃₆B₂O₄Si, 402.22, found 402.25.

[0047] 次に、化合物2(6.90g, 17.2mmol)、化合物3(4.06g, 17.1mmol)、Pd(PPh₃)₄(1.98g, 1.71mmol)、及び、炭酸セシウム(27.9g, 85.6mmol)を、DMF(1.7L)中において、110℃で11時間攪拌する。次に、溶媒を蒸発させて除去し、粗生成物を水(約1.5L)で洗浄し、沈殿物を濾過して回収する。次に、クロロホルムで沈殿物を抽出し、硫酸マグネシウムを用いて減圧下で溶媒を蒸発させて乾燥することにより、[2n]CHA-2の混合物(6.26g)を得ることができる。次に、[2n]CHA-2の混合物を

、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（溶離液：50%クロロホルム／ヘキサン）と、GPC（Gel Permeation Chromatography）（溶離液：クロロホルム）とを用いて分離し、さらに、クロロホルムとメタノールとを用いて再結晶することにより、[6]CHA-2（収率13%、521mg、757mmol）、[8]CHA-2（収率5%、241mg、227mmol）、[10]CHA-2（収率7%、268mg、236mmol）、[12]CHA-2（収率5%、210mg、154mmol）、及び、[14]CHA-2（収率4%、161mg、91.9mmol）を得ることができる。

[0048] 得られた化合物、[6]CHA-2、[8]CHA-2、[10]CHA-2、[12]CHA-2、及び、[14]CHA-2の各々について、IR測定、¹H-NMR測定、¹³C-NMR測定、熱分解温度（Td）測定、MS測定、及び、元素分析の結果を以下に示す。

[0049] また、各化合物のMALDI-TOF MSスペクトルを図1に示す。各化合物の¹H-NMRスペクトル、及び、¹³C-NMRスペクトルをそれぞれ図2～図11に示す。各化合物のHPLCチャートを図12に示す。

[0050] [6]CHA-2

IR (powder) ν 2953, 1575, 1472, 1440, 1359, 1178, 1142, 1077, 944, 888, 834, 812, 801, 754, 691, 677, 651, 630, 621

[0051] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, rt) : δ 9.71 (t, J=2.0Hz, 3H), 8.05 (d, J=2.0Hz, 6H), 7.88 (t, J=3.5Hz, 3H), 7.81 (d, J=3.5Hz, 6H), 0.39 (s, 27H)

[0052] ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, rt) : δ 157.4, 140.6, 139.7, 137.4, 132.0, 128.0, 119.0, -0.8

[0053] T_d (onset) 413°C (helium atmosphere)

[0054] HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $[M+H]^+ C_{42}H_{46}N_3Si_3$, 676.2994, found 676.2993

[0055] Anal. calcd for $C_{42}H_{45}Si_3N_3 \cdot 0.1CHCl_3$, C: 73.49, H: 6.61, N: 6.11, Cl: 1.55, found C: 73.24, H: 6.70, N: 6.15, Cl: 1.65.

[0056] [8] CHA-2

IR (powder) ν 2956, 1565, 1464, 1436, 1368, 1249, 1214, 1163, 1137, 1088, 988, 900, 881, 837, 818, 811, 754, 710, 694, 651, 644, 633

[0057] 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$, rt): δ 8.51 (t, $J=1.6$ Hz, 4H), 7.86 (d, $J=1.6$ Hz, 8H), 7.79 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J=8.0$ Hz, 8H), 0.32 (s, 36H)

[0058] ^{13}C -NMR (100MHz, $CDCl_3$, rt): δ 159.2, 141.0, 140.5, 137.0, 132.4, 129.7, 120.0, -0.8

[0059] T_d (onset) 448°C (helium atmosphere)

[0060] HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $[M+H]^+ C_{56}H_{61}N_4Si_4$, 901.3968, found 901.3968

[0061] Anal. calcd for $C_{56}H_{61}Si_4N_4 \cdot 1.1CHCl_3 \cdot 0.1CH_3OH$, C: 65.54, H: 6.16, N: 5.26, Cl: 10.99, found C: 65.42, H: 5.84, N: 5.50, Cl: 10.89.

[0062] [10] CHA-2

IR (powder) ν 2953, 1570, 1473, 1447, 1399, 1360, 1247, 1173, 1139, 900, 879, 835, 800, 775, 753, 735, 691, 660, 632

[0063] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , rt) : δ 9.26 (t, $J=1.6$ Hz, 5H), 8.37 (d, $J=1.6$ Hz, 10H), 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 10H), 7.57 (t, $J=8.0$ Hz, 5H), 0.31 (s, 45H)

[0064] $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , rt) : δ 157.1, 141.5, 139.3, 137.7, 132.5, 126.6, 119.1, -0.9

[0065] T_d (onset) 477°C (helium atmosphere)

[0066] HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+\text{C}_{70}\text{H}_{76}\text{N}_5\text{Si}_5$, 1126.4942, found 1126.4943

[0067] Anal. calcd for $\text{C}_{70}\text{H}_{75}\text{Si}_5\text{N}_5 \cdot 0.06\text{CHCl}_3$, C: 74.21, H: 6.67, N: 6.18, Cl: 0.56, found C: 74.08, H: 6.86, N: 6.31, Cl: 0.60.

[0068] [12] CHA-2

IR (powder) ν 2955, 1589, 1565, 1475, 1464, 1450, 1402, 1359, 1249, 1170, 1138, 1069, 910, 883, 854, 834, 797, 753, 729, 684, 656, 633

[0069] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , rt) : δ 9.38 (t, $J=1.6$ Hz, 6H), 8.56 (d, $J=1.6$ Hz, 12H), 8.07 (d, $J=3.8$ Hz, 12H), 7.99 (t, $J=3.8$ Hz, 6H), 0.48 (s, 54H)

[0070] $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , rt) : δ 156.5, 141.5, 138.7, 137.6, 132.4, 126.2, 118.6, -0.7

[0071] T_d (onset) 510°C (helium atmosphere)

[0072] HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+\text{C}_{84}\text{H}_{91}\text{N}_6\text{Si}_6$, 1351.5915, found 1351.5919

[0073] Anal. calcd for $C_{84}H_{90}Si_6N_6 \cdot 0.13CHCl_3$, C: 73.88, H: 6.64, N: 6.14, Cl: 1.01, found C: 73.59, H: 6.76, N: 6.15, Cl: 0.94.

[0074] [14] CHA-2

IR (powder) ν 2954, 1567, 1465, 1362, 1248, 1166, 1137, 989, 879, 837, 804, 754, 691, 652, 632

[0075] 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$, rt): δ 9.08 (t, $J=1.6$ Hz, 7H), 8.35 (d, $J=1.6$ Hz, 14H), 7.76 (d, $J=6.4$ Hz, 14H), 7.62 (t, $J=6.4$ Hz, 7H), 0.34 (s, 63H)

[0076] ^{13}C -NMR (100MHz, $CDCl_3$, rt): δ 156.8, 141.2, 139.2, 137.5, 132.4, 126.7, 118.8, -0.9

[0077] T_d (onset) 499°C (helium atmosphere)

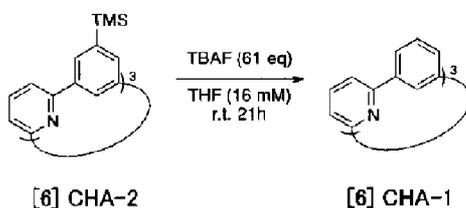
[0078] HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $[M+H]^+ C_{98}H_{106}N_7Si_7$, 1576.6889, found 1576.6894

[0079] Anal. calcd for $C_{98}H_{105}Si_7N_7 \cdot 1.2CHCl_3 \cdot CH_3OH$, C: 68.66, H: 6.34, N: 5.59, Cl: 7.28, found C: 68.34, H: 6.19, N: 5.91, Cl: 7.40

[0080] (合成例2)

次に、上述の方法で合成した [6] CHA-2 から、[6] CHA-1 を合成する方法の一例を示す。

[0081] [化8]



[0082] [6] CHA-2 (10 mg, 1.5×10^{-2} mmol) を 0.9 mL の 1 M TBAF 溶液に加え、室温で 21 時間攪拌する。これに、水 3 mL を加え、混合物を濾過することにより、沈殿物を回収する。回収した沈殿物を 10 mL のメタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させて、[6] CHA-1 (7.2 mg, 1.5×10^{-2} mmol) を得ることができる。

[0083] [6] CHA-1 の $^1\text{H-NMR}$ 測定、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定、熱分解温度 (Td) 測定、MS 測定の結果を以下に示す。また、[6] CHA-1 の MALDI-TOF MS スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、及び、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを、それぞれ図 13、図 14、及び、図 15 に示す。

[0084] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , rt) : δ 9.76 (t, $J=1.6$ Hz, 3H), 7.94 (dd, $J=8, 1.6$ Hz, 6H), 7.86 (t, $J=8$ Hz, 3H), 7.79 (d, $J=8$ Hz, 6H), 7.57 (t, $J=8$ Hz, 3H)

[0085] $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , rt) : δ 156.9, 140.2, 137.3, 128.4, 126.9, 126.9, 118.9

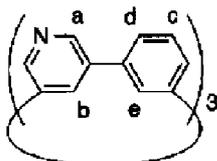
[0086] MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $[\text{M}]^+\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3$, 459.17, found 459.31. $[\text{M}+\text{H}]^+\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_3$, 460.18, found 460.30.

[0087] また、上記一般式 (1) で表される環状ヘテロ芳香族化合物の一例として、下記の [6] CHA-3、[8] CHA-3、及び、[10] CHA-3 を挙げるることができる。[6] CHA-3、[8] CHA-3、及び、[10] CHA-3 の構造、及び、[6] CHA-3 及び [8] CHA-3 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、及び、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを、図 16~図 19 に示す。また、[10] CHA-3 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを、図 20 に示す。

[0088]

[化9]

[6] CHA-3



[0089] [6] CHA-3 (KI-01-033-GPC3-recryst)

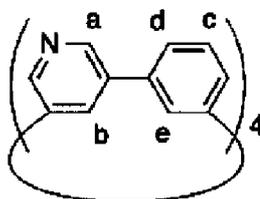
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) : δ 9.05 (6H, d, $J=2.1\text{ Hz}$, H^{a}), 8.58 (3H, t, $J=2.1\text{ Hz}$, H^{b}), 8.23 (3H, t, $J=2.1\text{ Hz}$, H^{e}), 7.89 (6H, dd, $J=7.6$, 2.1 Hz , H^{d}), 7.69 (3H, t, $J=7.6\text{ Hz}$, H^{c})

[0090] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150MHz) : δ 146.6 (CH), 138.3 (C_q), 135.7 (C_q), 133.9 (CH), 130.2 (CH), 127.5 (CH), 125.9 (CH)

[0091] Elemental analysis (%) ; Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C 86.25, H 4.61, N 9.14 ; found : C 86.16, H 4.61, N 9.14.

[0092] [化10]

[8] CHA-3



[0093] [8] CHA-3 (KI-01-035-GPC3-recryst)

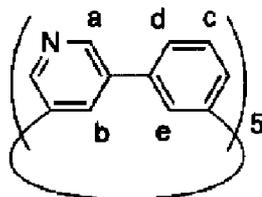
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) : δ 8.81 (8H, d, $J=1.4\text{ Hz}$, H^{a}), 8.13 (4H, t, $J=1.4\text{ Hz}$, H^{b}), 7.76 (4H, s, H^{e}), 7.66-7.73 (12H, m, H^{c} and H^{d})

[0094] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150MHz) : δ 147.9 (CH), 139.2 (C_q), 137.0 (C_q), 133.5 (CH), 129.9 (C

H), 127.5 (CH), 127.3

[0095] [化11]

[10] CHA-3



[0096] [10] CHA-3

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) : δ 8.87 (d, 10H, $J=1.6\text{ Hz}$, H^{a}), 8.06 (5H, t, $J=1.4\text{ Hz}$, H^{b}), 7.78 (5H, s, H^{e}), 7.70 (10H, d, $J=7.2\text{ Hz}$, H^{d}), 7.63 (5H, t, $J=7.2\text{ Hz}$, H^{c}).

[0097] [有機エレクトロニクス素子用材料]

有機エレクトロニクス素子用材料は、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物のみから構成されていてもよく、また、一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物による効果を阻害しない範囲内において、環状ヘテロ芳香族化合物の合成に用いた試薬由来の不純物、精製により生じる不純物等が更に含まれていてもよい。

[0098] <2. 有機エレクトロニクス素子>

次に、有機エレクトロニクス素子の実施形態について説明する。本実施形態の有機エレクトロニクス素子は、陽極、陰極、及び、陰極と陽極との間に配置される有機化合物層を備える有機エレクトロニクス素子であって、有機化合物層の有機エレクトロニクス素子用材料として上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を含有する。

[0099] 有機エレクトロニクス素子としては、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)、有機薄膜太陽電池、有機ダイオード等が挙げられる。また、有機化合物層とは有機化合物が含有されている層であり、例えば、有機EL素子の層構成の中では、正孔輸送層、発光層、電子輸送層等が挙げられ

る。また、その他、正孔阻止層、正孔注入層、電子注入層等にも有機化合物が含有されている場合には、これらの層も有機化合物層に含めることができる。また、有機EL素子の層構成としては、有機化合物層による単一層（以下、単一有機化合物層）とすることができる。そして、この単一有機化合物層内に発光領域と、発光領域以外の領域、例えば、正孔輸送領域や非ドープ領域等とを設ける構成とすることができる。

また、有機薄膜太陽電池の層構成の中では、正孔輸送層、p型半導体層、発電層、n型半導体層、電子輸送層等が挙げられる。

[0100] 有機エレクトロニクス素子は、単一有機化合物層、又は、複数ある有機化合物層のうちの少なくともいずれか1層に、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物が、有機エレクトロニクス素子用材料として含まれる。また、有機エレクトロニクス素子が、複数の有機化合物層を有する有機EL素子である場合には、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層のうちの少なくともいずれか1層の有機化合物層に、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物が含まれていることが好ましい。また、有機エレクトロニクス素子が、単一有機化合物層を有する有機EL素子の場合には、一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物が、共通ホスト材料として単一有機化合物層の全体に含まれていることが好ましい。

一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物は、電子輸送材料、正孔輸送材料及び発光層のホスト材料のいずれの材料としても用いることができるため、単一有機化合物層、又は、複数層のいずれの層においても有機エレクトロニクス素子用材料として含有させることができる。

[0101] [有機エレクトロルミネッセンス素子]

以下、有機エレクトロニクス素子の好ましい一態様として、有機EL素子について説明する。上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物は、有機EL素子の有機化合物層の材料として用いることが可能である。

[0102] (有機EL素子の構成)

以下に有機EL素子の層構成の好ましい具体例を示すが、有機EL素子の

層構成はこれらに限定されない。

- (i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
- (iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層（陰極バッファ層）／陰極
- (iv) 陽極／正孔注入層（陽極バッファ層）／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層（陰極バッファ層）／陰極
- (v) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層（陰極バッファ層）／陰極 (vi) 陽極／正孔注入層（陽極バッファ層）／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
- (vii) 陽極／単一有機化合物層（非ドーピング領域、発光領域、非ドーピング領域）／陰極
- (viii) 陽極／単一有機化合物層（正孔輸送領域、発光領域、及び、非ドーピング領域）／陰極
- (ix) 陽極／単一有機化合物層（非ドーピング領域、発光領域、及び、電子輸送領域）／陰極
- (x) 陽極／単一有機化合物層（発光領域）／陰極

[0103] 上記の層構成において、陽極と陰極を除く層を有機化合物層により構成することができる。有機EL素子は、構成層として複数の有機化合物層を有することが好ましい。有機化合物層としては、例えば、上記の層構成の中で、単一有機化合物層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等が挙げられる。また、その他の正孔注入層、電子注入層等の有機EL素子の構成層に有機化合物が含有されていれば、有機化合物層に含まれる。更に、陽極バッファ層、陰極バッファ層等に有機化合物が用いられる場合には、陽極バッファ層、陰極バッファ層等も、各々有機化合物層に含まれる。なお、電子輸送層は、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、及び、正孔阻止層も含まれる。また、電子輸送層は、複数層で構成されていてもよい。正孔輸送層は、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、及び、電子阻止層も含まれる。また、正孔輸送層は、複数層で構成されていてもよい。

[0104] 有機EL素子においては、上記複数ある有機化合物層のうちの少なくともいずれか1層に、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物が、有機エレクトロニクス素子用材料として含まれる。以下、有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0105] (単一有機化合物層)

有機EL素子においては、陽極と陰極とに挟持される層を、単一層として構成される有機化合物層(単一有機化合物層)とすることができる。単一有機化合物層は、少なくとも1種類の発光ドーパントと、共通ホスト材料とを含む発光領域を有する。さらに、単一有機化合物層は、発光領域とともに、共通ホスト材料のみから構成される非ドーブ領域を有することが好ましい。非ドーブ領域は、発光領域の陰極側又は陽極側のいずれか一方のみに設けられていてもよく、両側に設けられていてもよい。例えば、発光領域が非ドーブ領域で挟持される構成としてもよい。

[0106] 上述の有機化合物層を単一層とする構成では、発光領域に含まれる発光ドーパントは、リン光発光性ドーパントであることが好ましい。そして、共通ホスト材料と発光ドーパントとの相互作用を示す正孔遅延率(Hr)が0.1未満であることが好ましい。さらに、正孔遅延率が0.06以下であることが好ましい。正孔(ホール)抑制力を示す正孔遅延率が0.1未満だと、上記構成での有機EL素子の外部取り出し量子効率が向上する。

[0107] 正孔遅延率は、以下の方法により求めることができる。

有機EL素子として、正孔のみを流す2種のホールオンリーデバイス(D6、D0)を作製(具体的には、後述の実施例2を参照)し、100mA/cm²でのホール移動度 μ_{D0} 、 μ_{D6} を下記Mott-Gurney式(Child's law in solids)より算出する。

$$J = 9 / 8 \times \epsilon \times \epsilon_0 \times \mu \times V^2 / L^3$$

(J:電流、 ϵ :誘電率、 ϵ_0 :真空中での誘電率、 μ :移動度、V:電圧、

L：膜厚)

そして、2種のホールオンリーデバイス(D6、D0)のそれぞれで求められた移動度 μ_{D0} 及び μ_{D6} から、[正孔遅延率= μ_{D6}/μ_{D0}]として求めることができる。

[0108] さらに、単一有機化合物層は、発光領域と非ドープ領域と共に、有機EL素子の積層方向に複数の領域が設けられていることが好ましい。例えば、単一有機化合物層は、発光領域と非ドープ領域と共に、正孔輸送領域を有することが好ましい。また、電子輸送領域を有していてもよい。

[0109] 正孔輸送領域は、共通ホスト材料と共に後述する正孔輸送材料を含む領域である。正孔輸送領域は、単一有機化合物層内において発光領域よりも陽極側に設けられる。正孔輸送領域を有する場合は、単一有機化合物層が、陽極側から正孔輸送領域、発光領域、非ドープ領域の順で形成されていることが好ましい。

[0110] 電子輸送領域は、共通ホスト材料と共に後述する電子輸送材料を含む領域である。電子輸送領域は、単一有機化合物層内において発光領域よりも陰極側に設けられる。電子輸送領域を有する場合は、単一有機化合物層が、陰極側から電子輸送領域、発光領域、非ドープ領域の順で形成されていることが好ましい。

[0111] また、単一有機化合物層では、非ドープ領域以外の領域と発光領域とが、互いに重複する領域を有していない構成とすることが好ましい。例えば、正孔輸送領域や電子輸送領域と発光領域とが、互いに重複する領域を有していない構成とすることが好ましい。

[0112] 単一有機化合物層は、全領域において共通ホスト材料が0.1質量%以上含有されていることが好ましい。また、この単一有機化合物層は、全体(全領域)において、共通ホスト材料として上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を含むことが好ましい。特に、上記一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物として、上記CHA-1~CHA-12を含むことが好ましい。

[0113] (発光層・発光領域)

有機EL素子を構成する発光層、又は、単一有機化合物層を構成する発光領域は、電極又は電子輸送層（領域）、正孔輸送層（領域）から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層である。発光層及び発光領域において、発光する部分は発光層（領域）内であっても発光層（領域）と隣接層（領域）との界面であってもよい。以下の説明においては、特に断りがない限り、発光層と、単一有機化合物層を構成する発光領域との両方の構成をまとめて、発光層と表記する。

[0114] 発光層は、1層であってもよく、複数の層を組み合わせ積層した構成であってもよい。同様に、発光領域も単一有機化合物層内に複数設けられていてもよい。有機EL素子においては、青色発光層の発光極大波長が430nm～480nmであることが好ましく、緑色発光層の発光極大波長が510nm～550nm、赤色発光層の発光極大波長が600nm～640nmの範囲にある単色発光層であることが好ましい。また、これらの少なくとも3層の発光層が積層された、白色発光層を有する有機EL素子であってもよい。さらに、発光層間には非発光性の中間層を有していてもよい。

[0115] 発光層の膜厚の総和としては特に制限はないが、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、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm～5 μ mの範囲に調整することが好ましく、2nm～200nmの範囲に調整することが更に好ましく、10nm～20nmの範囲に調整することが特に好ましい。

[0116] 有機EL素子の発光層は、発光層ホスト材料と、リン光発光性ドーパント及び蛍光ドーパントのうちの少なくとも1種類の発光ドーパントとを含有することが好ましい。発光層は、発光層ホスト材料や発光ドーパントを、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。

また、発光層は、後述する正孔輸送材料や電子輸送材料を更に含有していてもよい。

[0117] (発光層ホスト材料・共通ホスト材料)

発光層ホスト材料、及び、共通ホスト材料（以下、場合により「ホスト材料」という）とは、発光層に含有される化合物のうち、その層中での質量比が20%以上であり、かつ、室温（25℃）におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物を指す。好ましくは、リン光量子収率が0.01未満である。

[0118] ホスト材料としては、1種のホスト材料を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。ホスト材料を複数種用いる場合には、電荷の移動を調整することによって有機EL素子のより高効率化を図ることができる。

[0119] ホスト材料としては、上述の一般式（1）で表される環状ヘテロ芳香族化合物を、単独で、又は、他のホスト材料と組み合わせて用いることが好ましい。また、一般式（1）で表される環状ヘテロ芳香族化合物が、後述する電子輸送材料や正孔輸送材料等として用いられる場合には、ホスト材料に一般式（1）で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他の材料を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0120] 上述の一般式（1）で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他のホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。具体的には、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2

002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等に記載されている化合物等が挙げられる。これらの中でも、他のホスト材料としては、カルバゾール環を部分構造として有する化合物、重合性基を有し、かつ、カルバゾール環を部分構造として有する化合物、及び、これらの化合物の重合体が好ましい。例えば、CBP (4, 4'-N, N-dicarbazole-biphenyl) が好ましい。

[0121] (発光ドーパント)

発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント (蛍光性化合物ともいう)、リン光発光性ドーパント (リン光発光体、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう) を用いることができる。より発光効率の高い有機EL素子が得られるという観点から、リン光発光性ドーパントを含有することが好ましい。

[0122] リン光発光性ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温 (25℃) にてリン光発光する化合物であり、25℃におけるリン光発光のリン光量子収率が0.01以上の化合物を指す。好ましくは、リン光量子収率は0.1以上である。なお、リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光11の398頁 (1992年版、丸善) に記載の方法により測定することができる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、リン光発光性ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率 (0.01以上) が達成されればよい。

[0123] リン光発光性ドーパントの発光原理としては2種挙げられる。第1の原理は、キャリアが輸送されるホスト材料上でキャリアの再結合が起こり、ホスト材料の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光性ドーパントに移

動させることでリン光発光性ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。第2の原理はリン光発光性ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光性ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光発光性ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。

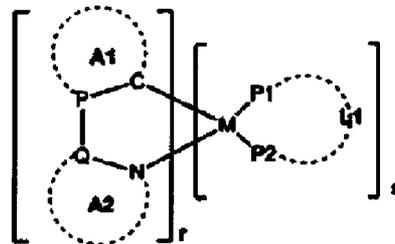
上記のいずれの場合においても、リン光発光性ドーパントの励起状態のエネルギーは宿主材料の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0124] 発光ドーパントとしては、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。好ましくは、元素周期表で8族～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物（Ir錯体）、オスミウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体である。最も好ましいのはイリジウム化合物（Ir錯体）である。

[0125] また、リン光発光性ドーパントとしては、下記一般式（5）で表される化合物が好ましい。

[0126] [化12]

一般式(5)



[0127] 式中、P及びQは炭素原子又は窒素原子を示し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を示し、A2はQ-Nと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を示し、P1-L1-P2は2座の配位子を示し、P1、P2はそれぞれ独立に炭素原子、窒素原子又は酸素原子を示し、L1はP1、P2と共に2座の配位子を形成する

原子群を示し、Mは元素周期表における8～10族の金属元素を示す。rは1～3の整数を示し、sは0～2の整数を示すが、r+sは2又は3である。

[0128] 一般式(5)において、A1で表される芳香族炭化水素環としては、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、オーテルフェニル環、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。これらの環は更に、後述する置換基を有してもよい。

[0129] 一般式(5)において、A1で表される芳香族複素環としては、例えば、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素原子の1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。これらの環は更に、後述する置換基を有していてもよい。

[0130] 芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が有していてもよい置換基としては、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、tert-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)、芳香族炭化水素基(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(カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の1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）、ホスホノ基等が挙げられる。また、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。また、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。

[0131] 一般式(5)において、A₂で表される芳香族炭化水素環、芳香族複素環としては、A₁で表される芳香族炭化水素環、芳香族複素環とそれぞれ同義である。

また、一般式(5)において、P₁-L₁-P₂で表される2座の配位子としては、例えば、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルtriaゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

さらに、一般式(5)において、Mは、元素周期表における8~10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）を示すが、中でも、イリジウム、白金が好ましく、特にイリジウムが好ましい。これらのリン光発光性ドーパントは、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704~1711に記載の方法等により合成することができる。

[0132] 蛍光ドーパント（蛍光性化合物）としては、クマリン系色素、ピラン系色

素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0133] 発光ドーパントとしては、これらの発光ドーパントのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよいが、より発光効率の高い有機EL素子が得られ、かつ、任意の発光色を得ることができるという観点からは、リン光発光性ドーパントに複数種の他の発光ドーパントを組み合わせて用いることが好ましい。

[0134] (正孔輸送層・正孔輸送領域)

有機EL素子の正孔輸送層、正孔輸送領域とは、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料を含む層又は領域である。正孔輸送層は単層であってもよく、複数層を組み合わせて設けてもよい。正孔輸送層及び正孔輸送領域は、正孔輸送材料として、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を単独で、又は、他の正孔輸送材料と組み合わせて用いることが好ましい。また、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物が、上述のホスト材料や、後述する電子輸送材料として用いられる場合には、正孔輸送材料として一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他の材料を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0135] 一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他の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ればよく、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、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、ポリアリールアルカン誘導体、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、アリールアミン誘導体、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、又は、特にチオフェンオリゴマー等の導電性高分子オリゴマーが挙げられる。中でも

、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0136] 芳香族第3級アミン化合物、及び、スチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する化合物(例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル[NPD])、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニット3つがスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン[MTDATA]等が挙げられる。

[0137] また、これらの材料を高分子鎖に導入した、又は、これらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。さらに、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用すること

ができる。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、所謂p型正孔輸送材料を用いることもできる。

[0138] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5 μ m程度、好ましくは5nm~200nmである。

[0139] 正孔輸送層としては、不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層とすることもできる。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)等に記載された構成が挙げられる。具体的には、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネートが挙げられる。このようなp性の高い正孔輸送層とすることによって、より消費電力の低い有機EL素子を作製することができる。

[0140] (電子輸送層・電子輸送領域)

有機EL素子の電子輸送層、電子輸送領域とは、電子を輸送する機能を有する材料を含む層又は領域である。電子輸送層は単層であってもよく、複数層を組み合わせて設けてもよい。

[0141] 電子輸送層が単層の場合、電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)として上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を、単独で、又は、他の電子輸送材料と組み合わせて用いることが好ましい。

また、電子輸送層が複数層の場合は、発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)として上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を、単独で、又は、他の電子輸送材料と組み合わせて用いることが好ましい。また、一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物が、上述のホスト材料や正孔輸送材料として

用いられる場合には、電子輸送材料として一般式（１）で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他の材料を単独で又は２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0142] 一般式（１）で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他の電子輸送材料としては、陰極から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く、従来公知の化合物の中から任意に選択して用いることができる。このような化合物としては、例えば、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、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。また、上記オキサジアゾール誘導体において、更に、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も電子輸送材料として用いることができる。さらに、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。

[0143] また、８－キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（８－キノリノール）アルミニウム（A l q）、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－ジブロモ－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（Z n q）、ビス（２－メチル－８－キノリレート）－４－（フェニルフェノラト）アルミニウム（B A l q）、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム（A l q 3）等、及びこれらの金属錯体の中心金属が l n、M g、C u、C a、S n、G a又はP b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。

[0144] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層のホスト材料として用いるこ

ともできる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、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。

[0145] 電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5 μ m程度、好ましくは5nm～200nmである。

[0146] また、電子輸送層としては、不純物をドーピングした n 性の高い電子輸送層とすることもできる。その例としては、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)等に記載された構成が挙げられる。このような n 性の高い電子輸送層とすることによって、より低消費電力の有機EL素子を作製することができる。

[0147] (注入層：電子注入層、正孔注入層)

有機EL素子の注入層は、必要に応じて設けることができる。例えば、「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)に記載されている正孔注入層(陽極バッファ層)や電子注入層(陰極バッファ層)等を有機EL素子に設けることができる。

[0148] 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化合物層との間に設けられる層である。注入層は、陽極と発光層又は正孔輸送層との間、及び、陰極と発光層又は電子輸送層との間に設けることができる。

[0149] 陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等に詳細が記載されている。具体例としては、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカarbonバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等

の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

[0150] 陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等に詳細が記載されている。具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが膜厚が0.1nm~10nmの範囲であることが好ましい。

[0151] （阻止層：正孔阻止層、電子阻止層）

有機EL素子の阻止層は、必要に応じて設けることができる。阻止層としては、例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「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237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層等が挙げられる。

[0152] 正孔阻止層は、広義には電子輸送層の機能を有する層であり、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電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。このような正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0153] また、有機EL素子が発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波側にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましい。このような場合には、最短波の発光層と、最短波の発光層の次に陽極に近い発光層との間にも、正孔阻止層が設けられることが好ましい。さらに、この置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、最短波の発光層のホスト材料に対しそのイオン化ポテンシャルが0.3eV以上大きいことが好ましい。

[0154] なお、イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レ

ベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

[0155] (1) 米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A. 11. 4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとして B3LYP/6-31G* を用いて構造最適化を行うことにより算出した値 (eV 単位換算値) の小数点第 2 位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求める方法。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いことがある。

(2) 光電子分光法で直接測定する方法。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いる方法、又は、紫外光電子分光として知られている方法を用いる方法。

[0156] 一方、電子阻止層は、広義には正孔輸送層の機能を有する層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく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。正孔阻止層の膜厚としては、好ましくは 3 nm ~ 100 nm であり、更に好ましくは 5 nm ~ 30 nm である。

[0157] (陽極)

有機 EL 素子の陽極としては、仕事関数の大きい (4 eV 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物、及び、これらの混合物を電極物質として用いる構成が好ましい。電極物質の具体例としては、Au 等の金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO)、SnO₂、ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO (In₂O₃-ZnO) 等の非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0158] 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化させることで形成することができる。また、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い。或いは、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、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。また、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の塗布法（ウェットプロセス、湿式成膜法）を用いて成形することもできる。

[0159] この陽極から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 Ω/sq 、以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10 nm~1000 nm、好ましくは10 nm~200 nmの範囲である。

[0160] (陰極)

有機EL素子の陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物、及び、これらの混合物をとして用いる構成が好ましい。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、希土類金属等が挙げられる。

[0161] これらの中でも、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（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。

[0162] 陰極は、電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜化することにより形成することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/sq 、以下が好ましい。陰極の膜厚は、通常10 nm~5 μm 、好ましくは5

0 nm～200 nmの範囲である。

[0163] なお、有機EL素子において、発光した光を透過させる観点から、陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であることが好ましい。このような有機EL素子では、例えば、陰極として電極物質を1 nm～20 nmの膜厚で成膜した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を成膜することで、透明又は半透明の陰極を作製することができる。

[0164] (支持基板)

有機EL素子は、支持基板(基体、基板、基材、支持体等ともいう)を備えていることが好ましい。支持基板としては、ガラス、プラスチック等の種類に限定はなく、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、支持基板が透明であることが好ましい。

[0165] 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。

[0166] 透明な支持基板(以下、場合により「透明基板」という)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。有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能であるという観点からは、樹脂フィルムが特に好ましい。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、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アトロン(商品

名 J S R 社製) 又はアペル (商品名三井化学社製) 等のシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0167] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。このような被膜は、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 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、 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが更に好ましい。

[0168] 上記被膜の材料としては、有機 E L 素子を劣化させる水分や酸素等素子の浸入を抑制する機能を有する材料であればよい。例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。また、このような被膜の脆弱性を改良するために、これら無機層に有機材料からなる層を積層した構造とすることがより好ましい。無機層と有機層と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。

[0169] 樹脂フィルムの表面に被膜を形成する方法については特に限定はない。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 CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができる。特に、特開 2004 - 68143 号公報に記載されている大気圧プラズマ重合法を用いることが好ましい。

[0170] (封止部材)

有機 E L 素子においては、支持基板の反対側に、陽極、有機化合物層、及び、陰極を覆うように配置された封止部材を更に備えていることが好ましい。このような封止部材としては、凹板状でも平板状でもよく、透明性や電気絶縁性は特に問わない。封止部材を凹板状に加工する場合には、サンドブラ

スト加工や、化学エッチング加工等が使われる。

- [0171] 封止部材として具体的には、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、ポリサルフォン等が挙げられる。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、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金が挙げられる。
- [0172] 封止部材としては、有機EL素子を薄膜化できるという観点から、ポリマーフィルム、又は、金属フィルムが好ましい。ポリマーフィルムとしては、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa})$ 以下であることが好ましく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが更に好ましい。
- [0173] このような封止部材は、例えば、支持基板と接着剤（シール材）で接着することによって、有機EL素子の層構成を封止することができる。接着剤としては、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。さらに、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。
- [0174] なお、熱処理により有機EL素子が劣化する場合があるため、室温から80°Cまでの間の温度で接着硬化できる接着剤を用いることが好ましい。また

、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。

[0175] また、このような封止部材は、支持基板と対向する側の電極、又は、この電極陰極の外側に、支持基板と接する形で無機物や有機物の層を形成して封止膜とすることもできる。この場合、封止膜を形成する材料としては、有機EL素子を劣化させる水分や酸素等の浸入を抑制する機能を有する材料であればよい。例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに、このような膜の脆弱性を改良するために、これら無機層に有機材料からなる層を積層した構造とすることが好ましい。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CVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0176] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙を、気相又は液相とすることができる。気相又は液相としては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性気体、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を用いることが好ましい。また、間隙を真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物（捕水剤）を封入することもできる。

[0177] 吸湿性化合物としては、例えば、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、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、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）等が挙げられる。硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられ

る。

[0178] (保護層)

有機EL素子においては、支持基板と対向する側の封止部材の外側に、有機EL素子の機械的強度を高める観点から、保護層として保護膜又は保護板を設けてもよい。特に、封止部材が封止膜である場合には、封止膜の機械的強度は必ずしも高くないため、保護層を設けることが好ましい。保護層の材料としては、封止部材として挙げたものと同様のガラス板、ポリマー板、ポリマーフィルム、金属板及び金属フィルム等を用いることができる。軽量かつ薄膜化という観点から、ポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0179] (光取り出し)

有機EL素子の発光の23℃における部取り出し量子効率 η_{out} は、1%以上であることが好ましい。より好ましくは5%以上である。なお、部取り出し量子効率 η_{out} は、 $[\text{部取り出し量子効率}(\%) = \text{有機EL素子外部に発光した光子数} / \text{有機EL素子に流した電子数} \times 100]$ である。

[0180] また、有機EL素子としては、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よく、有機EL素子からの発光光を多色へ変換するための蛍光体による色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{max} は480nm以下が好ましい。

[0181] また、一般に、有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7~2.1程度)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といわれている。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、全反射を起こして素子外部に取り出すことができないためである。また、透明電極、発光層、透明基板等の各層の界面において光が全反射を起こし、光が透明電極や発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

[0182] 光の取り出し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との全反射を防ぐ方法(米国特許第4, 7

74, 435号明細書)、基板に集光性を持たせることにより光の取り出し効率を向上させる方法(特開昭63-314795号公報)、有機EL素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号公報)、発光層と透明基板との間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入して反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691号公報)、発光層と透明基板との間に基板よりも屈折率の低い平坦層を導入する方法(特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層、発光層のいずれかの層間(基板と外界との間を含む)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)等がある。

[0183] 有機EL素子においては、上述の光の取り出し効率を向上させる手法のうち、発光層と透明基板との間に基板よりも屈折率の低い平坦層を導入する方法、又は、基板、透明電極層、発光層のいずれかの層間(基板と外界との間を含む)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。これらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度或いは耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。

[0184] 透明電極と透明基板との間に、低屈折率の媒質(低屈折率層)を光の波長よりも長い厚みで形成した場合には、媒質の屈折率が低いほど、透明電極から出てきた光の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、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、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く、1.35以下であることがより好ましい。また、低屈折率層の厚みは、媒質中の波長の2倍以上となるのが好ましい。これは、低屈折率層の厚みが光の波長程度となり、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厚さになると、低屈折率層による光取り出し効率の効果が低下するためである。

[0185] 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次の回折といった所謂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いる。この方法では、発光層から発生した光を、層間又は媒質中（透明基板内や透明電極内）に導入した回折格子で光を回折させ、外に取り出すことができる。

[0186] 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。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ため、一定の方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されないため、光の取り出し効率向上の効果が大きくない。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より向上する。

[0187] 回折格子を導入する位置としては、上述のように、いずれかの層間又は媒質中（透明基板内や透明電極内）とすることができる。また、光が発生する場所である有機発光層の近傍に回折格子を導入することが好ましい。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、ハニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0188] （集光部材）

有機EL素子は、支持基板の光取り出し側に集光部材を設けることにより、特定方向の輝度を高めることができる。例えば、支持基板の光取り出し側に、マイクロレンズアレイ状の構造や、所謂集光シート等を設け、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、この正面方向の輝度を高めることができる。

[0189] 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の長さが $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する構成が挙げられる。四角錐の一辺の長さが $10 \mu\text{m}$ より小さくなると、回折の効果が発生して色付くため好ましくない。また、四角錐の一辺の長さが $100 \mu\text{m}$ より大きくなると、マイクロレンズアレイが厚くなりすぎるため好ましくない。

[0190] 集光部材としては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化

されている集光シートを用いることが可能である。このような集光シートとしては、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）等を用いることができる。また、プリズムシートとしては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 μ mの断面が三角状のストライプが形成された形状であってもよく、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチがランダムに変化された形状、その他の形状であってもよい。また、発光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）等を用いることができる。

[0191] [有機EL素子の製造方法]

次に、有機エレクトロデバイスの製造方法について説明する。以下の説明では、一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる層構成の有機EL素子の製造方法について説明する。各層の構成は、上述の有機EL素子の説明における構成と同様とすることができるため、以下の製造方法での詳細な説明は省略する。

[0192] まず、支持基板上に所望の陽極用物質を、1 μ m以下、好ましくは10nm～200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成し、陽極を作製する。次に、陽極上に、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、電子注入層からなる有機化合物層を順に形成する。

[0193] これら各層の形成方法としては、蒸着法、塗布法（ウェットプロセス、湿式成膜法）が挙げられる。塗布法としては、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法等を用いることができる。精密な薄膜が形成可能で、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法等のロール・ツー・ロール方式に適性の高い形成方法が好ましい。また、均質な膜が得られやすく、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点からは、スピコート法、インクジェット法、印刷法等の塗布法による成膜が好ましい。各層の形成方法としては、層毎

に異なる成膜方法を適用してもよい。

[0194] また、薄膜化が可能であるという観点から、各層の形成に蒸着法を用いることが好ましい。特に、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を有機化合物層に用いる場合には、蒸着法を用いて形成することが好ましい。一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を正孔輸送層、発光層、及び、電子輸送層の全層に用いる場合には、これらの層をすべて蒸着法で形成してもよい。

[0195] また、ホスト材料として、カルバゾール環を部分構造として有する化合物や、この重合性基を有する化合物、これらの化合物の重合体を用いる場合、発光層を塗布法で形成することが好ましい。また、陽極と陰極との間に形成する層のうち、半数以上の層を塗布法で形成することが好ましい。例えば、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層／陰極の構成においては、正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層の6層のうち、少なくとも3層以上を塗布法で形成することが好ましい。

[0196] 有機EL素子の各層を塗布法で形成する場合、塗布に用いる各種材料を液媒体に溶解又は分散して使用する。液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散、メディア分散等を用いることができる。

[0197] 次に、有機化合物層を形成した後、有機化合物層上に陰極用物質を1 μm 以下、好ましくは、50 nm～200 nmの範囲の膜厚に形成し、陰極を形成する。陰極の形成は、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法を用いることができる。

[0198] 以上の工程により有機EL素子を製造することができる。有機EL素子の

製造は、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ことが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施すこともできる。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0199] このようにして得られた有機EL素子に、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程度を印加することにより、発光を観測できる。また、有機EL素子には交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

また、上記の作製順序を逆にして、支持基板側から、陰極、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、及び、陽極の順に作製することも可能である。

[0200] [有機薄膜太陽電池]

次に、有機エレクトロニクス素子の好ましい一態様として、有機薄膜太陽電池について説明する。上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物は、有機薄膜太陽電池の有機化合物層の材料として用いることも可能である。

[0201] 以下に有機薄膜太陽電池の層構成の好ましい具体例を示すが、有機薄膜太陽電池の層構成はこれらに限定されない。

- (i) 陽極／発電層／陰極
- (ii) 陽極／正孔輸送層／発電層／陰極
- (iii) 陽極／正孔輸送層／発電層／電子輸送層／陰極
- (iv) 陽極／正孔輸送層／p型半導体層／発電層／n型半導体層／電子輸送層／陰極
- (v) 陽極／正孔輸送層／第1発電層／電子輸送層／中間電極／正孔輸送層／第2発電層／電子輸送層／陰極
- (vi) 陽極／単一有機化合物層（非ドーパ領域、発電領域、非ドーパ領域）／陰極
- (vii) 陽極／単一有機化合物層（p型半導体領域、発電領域、及び、非ドーパ領域）／陰極

(v i i i) 陽極／単一有機化合物層（非ドーブ領域、発電領域、及び、n型半導体領域）／陰極

(i X) 陽極／単一有機化合物層（発電領域）／陰極

[0202] 有機薄膜太陽電池においては、正孔輸送層、p型半導体層、発電層、n型半導体層、電子輸送層の少なくともいずれかの層の材料として、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を単独で、又は、他の材料と組み合わせて用いることが好ましい。また、単一有機化合物層を構成する発電領域、非ドーブ領域、p型半導体領域、及び、n型半導体領域における共通ホスト材料として、上述の一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物を単独で、又は、他の材料と組み合わせて用いることが好ましい。

[0203] 一般式(1)で表される環状ヘテロ芳香族化合物以外の他の材料としては、従来の有機薄膜太陽電池の有機化合物層に使用されている、公知の材料を適宜用いることができる。また、有機薄膜太陽電池の各層の形成方法としては、従来公知の方法、例えば、上述の有機EL素子の製造方法で挙げた、各層の形成方法と同様の方法を適宜用いることができる。

[0204] 〈3. 電子機器〉

上述の有機エレクトロニクス素子は、各種有機エレクトロニクス素子が用いられる電子機器に適用することができる。以下、有機エレクトロニクス素子が適用される電子機器の一例として、有機EL素子が適用される電子機器について説明する。

[0205] 有機EL素子が適用される電子機器としては、例えば、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源等の表示装置が挙げられる。また、有機EL素子が適用される電子機器としては、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の発光光源が挙げられる。特に、有機EL素子は、液晶表示装置のバックライトや照明用光源等の電子機器に有効に用いることができる。

[0206] 有機EL素子は、適用される電子機器の用途に応じて、各構成層の成膜時

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ンングが施されていてもよい。有機EL素子は、例えば、電極のみがパターンングされていてもよく、電極と発光層とがパターンングされていてもよく、また、構成層の全層がパターンングされていてもよい。

[0207] 有機EL素子の発光する色は、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタセンシング社製）で測定した結果を、「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に記載のCIE色度座標に当てはめて決定される。

[0208] また、有機EL素子の発光する色において、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 cd/m^2 でのCIE1931表色系における色度が $X=0.33\pm 0.07$ 、 $Y=0.33\pm 0.1$ の領域内にあることをいう。

[0209] （表示装置）

有機EL素子を備える表示装置は、単色表示装置、及び、多色表示装置のいずれも構成することができる。以下の説明では、多色表示装置について説明する。多色表示装置の場合、発光層を形成する工程において、シャドーマスクを設け、蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等の方法を用いて一面に発光層を形成する。また、発光層のみにパターンングを行う場合、発光層の形成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、スピコート法、印刷法を用いる。

[0210] 表示装置に具備される有機EL素子の構成としては、上述の有機EL素子の構成例の中から適宜選択することができる。また、有機EL素子の製造方法は、上述の有機EL素子の製造方法を適用することができる。

[0211] 多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、有機EL素子の陽極を+、陰極を-の極性として、電圧2V~40V程度を印加することにより、発光を観測できる。また、逆の極性で電圧を印加した場合には、電流が流れず、発光が生じない。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。

- [0212] 多色表示装置は、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。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3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。
- [0213] 表示デバイス、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、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の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式、アクティブマトリクス方式のいずれの方式でもよい。
- [0214] 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。
- [0215] 以下、電子機器の一例として、有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う表示装置うち、携帯電話等のディスプレイについて説明する。このディスプレイは、一般に、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等からなる。制御部Bは表示部Aと電気的に接続され、複数の画素の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る。そして、走査信号による走査線毎の画素を、画像データ信号に応じて順次発光させる画像走査を行い、画像情報を表示部Aに表示する。
- [0216] 表示部Aは基板上に、複数の走査線及びそれに直交するデータ線を含む配線部と、走査線及びデータ線に囲まれた複数の画素等とを有する。配線部の走査線及びデータ線はそれぞれ導電材料からなり、走査線とデータ線は格子状に直交して、直交する位置で画素に接続している。画素は走査線から走査信号が印加されると、データ線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。
- [0217] 次に、画素の発光プロセスを説明する。画素は有機EL素子、スイッチン

グトランジスタ、駆動トランジスタ、コンデンサ等を備えている。複数の画素に有機EL素子として、赤色、緑色、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。

[0218] ディスプレイにおいて、制御部Bからデータ線を介してスイッチングトランジスタ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から走査線を介してスイッチングトランジスタ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と駆動トランジスタのゲートに伝達される。画像データ信号の伝達により、コンデンサが画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタの駆動がオンする。駆動トランジスタは、ドレインが電源ラインに接続され、ソースが有機EL素子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から有機EL素子に電流が供給される。

[0219] 制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線に移ると、スイッチングトランジスタの駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタの駆動がオフしてもコンデンサ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が駆動して有機EL素子が発光する。

[0220] すなわち、有機EL素子の発光は、複数の画素を構成するそれぞれの有機EL素子に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタとを設けることにより、複数の画素のそれぞれの有機EL素子の発光を行っている。このような発光方法はアクティブマトリクス方式と呼ばれている。

[0221] 有機EL素子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。

[0222] ディスプレイの駆動方式は、上述の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でもよい。

[0223] パッシブマトリクス方式においては、複数の走査線と複数の画像データ線とが画素を挟んで対向して格子状に設けられる。順次走査により走査線の走査信号が印加されたとき、印加された走査線に接続している画素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にアクティブ素子が無く、製造コストの低減を図ることができる。

[0224] (照明装置)

照明装置としては、有機EL素子に共振器構造を持たせた構成を用いることができる。有機EL素子に共振器構造を持たせた照明装置の使用方法としては、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。また、レーザ発振をさせることにより各種光源に使用してもよい。

[0225] また、照明装置としては、照明用や露光光源のような1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ディスプレイとして使用してもよい。

[0226] 照明装置を動画再生用の表示ディスプレイとして使用する場合は、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。異なる発光色を有する有機EL素子を2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もできる。

[0227] また、実質白色の発光を生じる照明装置とすることができる。この場合には、複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により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、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させた構成でもよく、青色と黄

色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有した構成でもよい。

[0228] また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光又は蛍光で発光する材料（発光ドーパント）の組み合わせ、蛍光又はリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせ等のいずれでもよい。白色有機EL素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせ混合するだけでよい。

[0229] 照明装置としては、発光層、正孔輸送層、又は、電子輸送層等の形成工程において、マスクを設けて塗り分ける等の方法を適用することができる。また、これら以外の層は共通とすることができるため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、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で形成できる。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。

[0230] 発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば、液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、任意の発光ドーパントを組み合わせで白色化すればよい。

[0231] 有機EL素子を備える照明装置の一態様としては、例えば、ガラス基板（例えば、厚み300 μ m）上に有機EL素子が形成され、さらに、この有機EL素子の非発光面がガラスケースで覆われ、ガラス基板とガラスケースとが有機EL素子の周囲に形成されたシール材（例えば、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等）により接合されて、有機EL素子が封止された照明装置を挙げるることができる。シール材の硬化は、ガラス基板とガラスケースと密着させ、ガラス基板側からUV光を照射することで行なうことができる。なお、封止作業は、有機EL素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下、好ましくは純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下のグローブボックス内で行うことが好ましい。

また、ガラスケース内には窒素ガスが充填され、更に捕水剤が設けられていることが好ましい。

実施例 1

[0232] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各合成例において得られた化合物の測定、及び、各実施例において得られた素子の評価は、以下の方法で行った。

[0233] 〈環状ヘテロ芳香族化合物 1 ~ 5 の合成〉

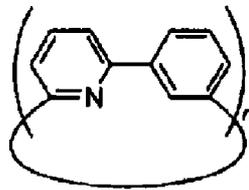
以下の方法で、環状ヘテロ芳香族化合物 1 ; [6] CHA-1、環状ヘテロ芳香族化合物 2 ; [2n] CHA-2 ($n=3\sim 8$)、環状ヘテロ芳香族化合物 3 ; [2n] CHA-3 ($n=3\sim 6$)、環状ヘテロ芳香族化合物 4 ; [3n] CHA-4 ($n=3, 4$)、及び、環状ヘテロ芳香族化合物 5 ; [2n] CHA-5 ($n=3, 4$) の合成を行なった。

[0234] [環状ヘテロ芳香族化合物 1 ; [6] CHA-1 の合成]

下記に示す [6] CHA-1 を作製した。

[0235] [化13]

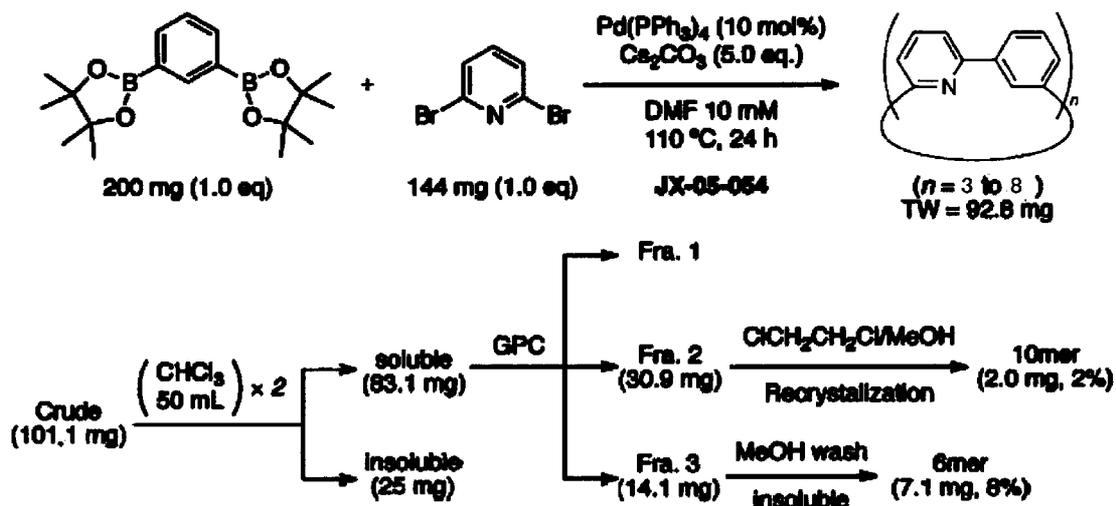
[6] CHA-1



($n=3$)

[0236]

[化14]



[0237] まず、脱気したN, N-ジメチルホルムアミド (DMF ; 活性アルミナと銅触媒Q-5のカラムを用いた溶媒精製装置により精製、以下同じ) (10 mL) 中において、2, 6-ジブロモピリジン (144 mg) と、1, 3-ボロン酸エステルベンゼン (200 mg) と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (68.5 mg) と、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (SPhos) (249 mg) と、炭酸セシウム (4.94 mg) との混合物を、110 °Cで24時間攪拌した。次に、攪拌後の混合物を冷却した後、水 (200 mL) を加えた。そして、沈殿物を濾過により回収した。回収した沈殿物をメタノールで洗浄した後、減圧下で乾燥し、粗生成物Aを得た。

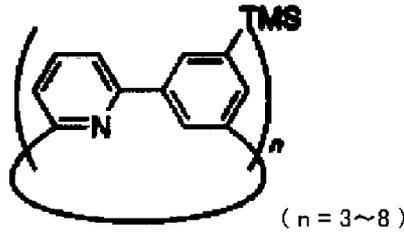
次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (溶離液: 30%クロロホルム/ヘキサン) 及びGPCにより分離を行い、粗生成物Aをクロロホルム (500 mL) で抽出、精製した [6] CHA-1を得た。

[0238] [環状ヘテロ芳香族化合物2 ; [2n] CHA-2 (n=3~8) の合成]
下記に示す [2n] CHA-2 (n=3~8) を作製した。

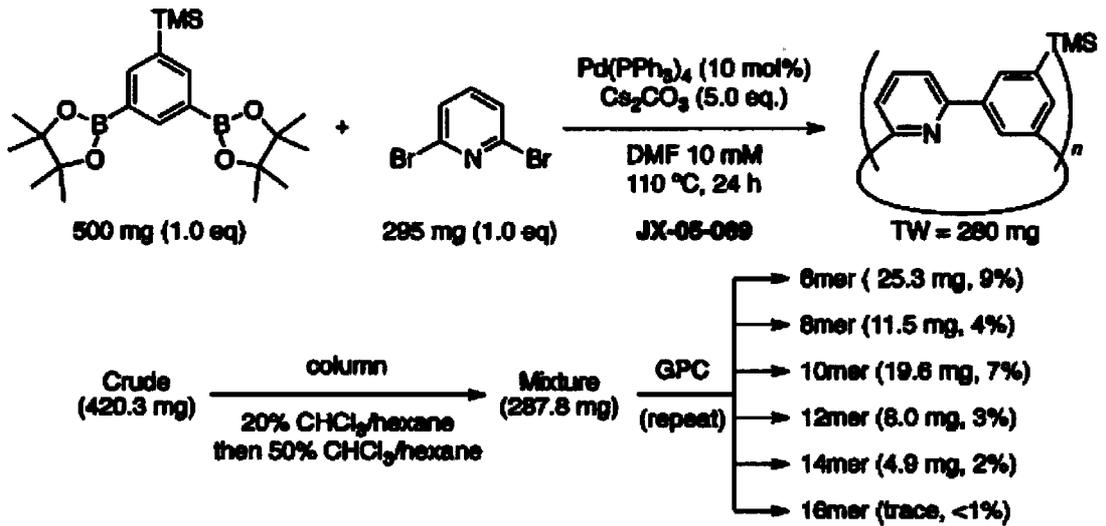
[0239]

[化15]

[2n] CHA-2



[0240] [化16]



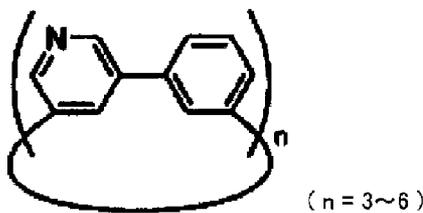
[0241] [2n] CHA-2 (n = 3~8) の合成は、上述の [6] CHA-1 の合成に用いた 1, 3-ボロン酸エステルベンゼンを、(5-トリメチルシリル) 1, 3-ボロン酸エステルベンゼンに変更した以外は同様に行なった。

[0242] [環状ヘテロ芳香族化合物 3 ; [2n] CHA-3 (n = 3~6) の合成]

下記に示す [2n] CHA-3 (n = 3~6) を作製した。

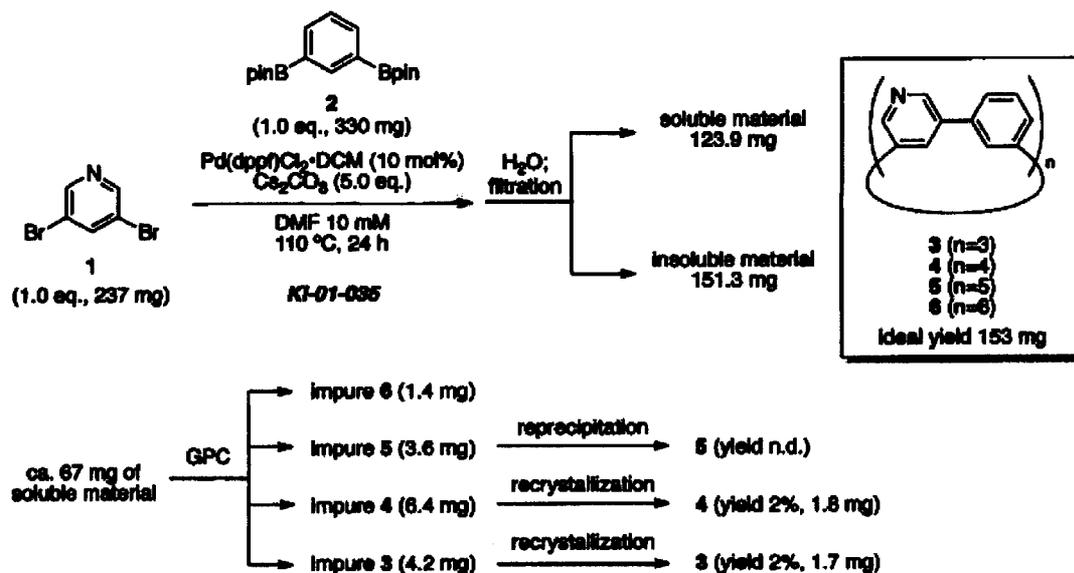
[0243] [化17]

[2n] CHA-3



[0244]

[化18]

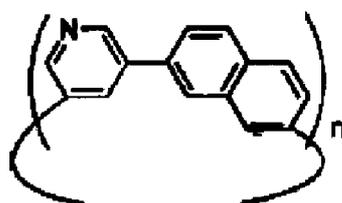


[0245] [2n]CHA-3 (n=3~6) の合成は、上述の [6]CHA-1 の合成に用いた 2, 6-ジブロモピリジン、3, 5-ジブロモピリジンに変更した以外は同様に行なった。

[0246] [環状ヘテロ芳香族化合物 4 ; [3n]CHA-4 (n=3, 4) の合成]
下記に示す [3n]CHA-4 (n=3, 4) を作製した。

[0247] [化19]

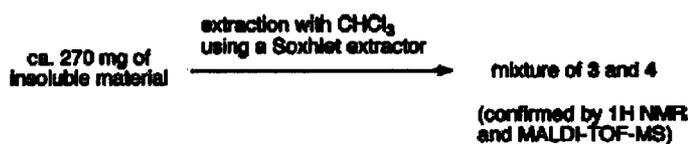
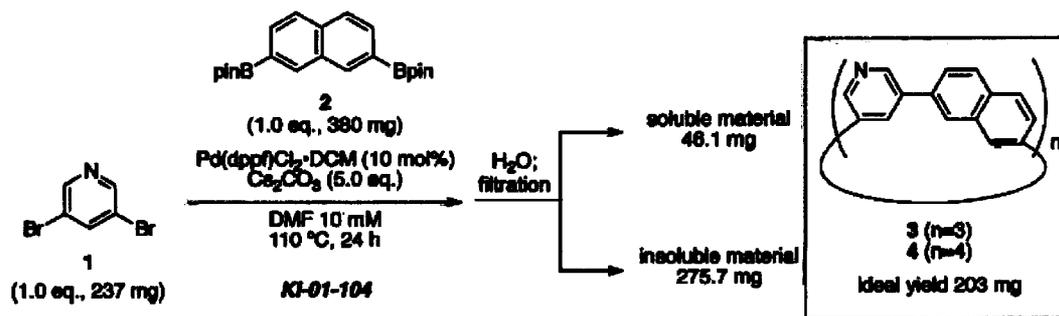
[3n]CHA-4



(n=3, 4)

[0248]

[化20]

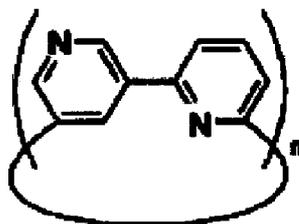


[0249] [3 n] CHA-4 (n=3, 4) の合成は、上述の [2 n] CHA-3 (n=3~6) の合成に用いた 1, 3-ポロン酸エステルベンゼンを、2, 7-ジブロナフタレンに変更した以外は同様に行なった。

[0250] [環状ヘテロ芳香族化合物 5 ; [2 n] CHA-5 (n=3, 4) の合成]
下記に示す [2 n] CHA-5 (n=3, 4) を作製した。

[0251] [化21]

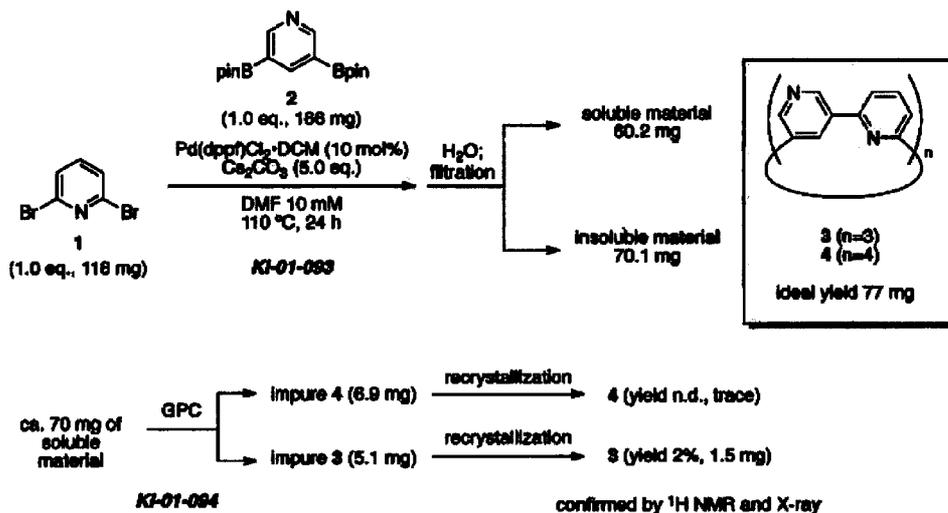
[2n] CHA-5



(n = 3, 4)

[0252]

[化22]



[0253] [2n]CHA-5 (n=3, 4)の合成は、上述の[6]CHA-1の合成に用いた1, 3-ボロン酸エステルベンゼンを、3, 5-ボロン酸エステルピリジンに変更した以外は同様に行なった。

[0254] 〈環状ヘテロ芳香族化合物の酸化還元特性〉

環状ヘテロ芳香族化合物1～5の酸化還元特性を明確にするため、ホールオンリーデバイス及びエレクトロンオンリーデバイスの2種類の単電荷デバイスを製造した。

[0255] [ホールオンリーデバイス(HOD)の製造]

以下の方法で、図21に示す構成のホールオンリーデバイス(HOD)を作製した。

まず、100mm×100mm×1.1mmのガラス基板13上にITO(インジウムチンオキシド)層が100nmの厚さに成膜された基材(NHテクノグラス社製NA-45)を準備した。そして、このITO層にパターニングを行った後、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分間行ってガラス基板13上にITOからなる陽極17を形成した。

[0256] 形成した陽極17上に、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PAI 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000

r p m、30秒でスピンコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmのPEDOT/PSS (HTL1) を設けた。

- [0257] 次に、この基板を真空蒸着装置に取付け、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した上で、以下の条件で真空蒸着法にて有機化合物層16を順次積層した。まず、PEDOT/PSS (HTL1) 上に、環状ヘテロ芳香族化合物1 ([6]CHA-1) を成膜レート10nm/sにて70nm、次いでNPD (HTL2) を成膜レート10nm/sにて20nm形成した。最後に、Al (陰極15) を成膜レート40nm/sにて100nm形成した。

この後、ガラスケース12により封止し、HOD-1を作製した。

- [0258] 同様に、環状ヘテロ芳香族化合物1 ([6]CHA-1) を、環状ヘテロ芳香族化合物2~5に変更し、HOD-2~HOD-5を作製した。また、非環状のヘテロ芳香族化合物であるポリピリジン (TPy) を用いて、比較用のHOD (TPy) を作製した。

- [0259] [エレクトロンオンリーデバイス (EOD) の製造]

以下の方法で、図21に示す構成のエレクトロンオンリーデバイス (EOD) を作製した。

まず、100mm×100mm×1.1mmのガラス基板13上にITO (インジウムチンオキシド) 層が100nmの厚さに成膜された基材 (NHテクノグラス社製NA-45) を準備した。そして、このITO層にパターニングを行った後、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分間行ってガラス基板13上にITOからなる陽極17を形成した。

- [0260] この基板を真空蒸着装置に取付け、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した上で、形成した陽極17上に以下の条件で真空蒸着法にて有機化合物層16を順次積層した。まず、カルシウムを成膜レート1nm/sにて5nm、環状ヘテロ芳香族化合物1 ([6]CHA-1) を成膜レート10nm/sにて70nm、次いでLiFを成膜レート1nm/sにて0.5nm形成した。

次に、Al（陰極15）を成膜レート40nm/sにて100nm形成した。

この後、ガラスケース12により封止し、EOD-1を作製した。

[0261] 同様に、環状ヘテロ芳香族化合物1（[6]CHA-1）を、環状ヘテロ芳香族化合物2～5に変更し、EOD-2～EOD-5を作製した。また、非環状のヘテロ芳香族化合物であるポリピリジン（TPy）を用いて、比較用のEOD（TPy）を作製した。

[0262] [HOD、EODを用いた酸化還元特性の評価]

作製したHOD-1～HOD-5、EOD-1～EOD-5、HOD（TPy）、及び、EOD（TPy）を用い、以下の酸化還元特性について評価を行った。

各デバイス（HOD、EOD）に、100mA/cm²の電流を50時間通電した際の通電前後のデバイスの電圧差ΔV（HOD）、及び、ΔV（EOD）の測定を行った。ΔV（HOD）、及び、ΔV（EOD）は、環状ヘテロ芳香族化合物1～5の代わりに、非環状のヘテロ芳香族化合物であるポリピリジン（TPy）を用いた、比較用のHOD（TPy）、及び、EOD（TPy）の電圧差を100とする相対値で評価した。

各デバイスのΔV（HOD）を表1に示す。また、各デバイスのΔV（EOD）を表2に示す。

[0263] [表1]

HOD	ΔV(HOD)	備考
HOD(TPy)	100	比較例
HOD-1	99	本発明
HOD-2	100	本発明
HOD-3	99	本発明
HOD-4	100	本発明
HOD-5	100	本発明

[0264] [表2]

EOD	ΔV(EOD)	備考
EOD(TPy)	100	比較例
EOD-1	95	本発明
EOD-2	94	本発明
EOD-3	96	本発明
EOD-4	95	本発明
EOD-5	97	本発明

[0265] 上記の表1及び表2に示す結果から明らかなように、HODを用いた還元下での安定性は、環状ヘテロ芳香族化合物1～5用いたデバイスと、非環状化合物TPyを用いたデバイスとで同等であった。この結果から、環状ヘテロ芳香族化合物1～5用いたデバイスにおいても、従来から知られているヘテロ芳香族環に基づく特性が再現できていることがわかる。

[0266] 一方、EODを用いた酸化下での安定性は、環状ヘテロ芳香族化合物1～5用いたデバイスが、非環状化合物TPyを用いたデバイスよりも、顕著な安定化効果を示している。この結果から、ヘテロ芳香族化合物を環状化することによって、本来不安定又は活性なカチオンラジカル種の安定化に大きく寄与すると考えられる。

実施例 2

[0267] [有機EL素子101の製造]

以下の方法で、有機EL素子101を作製した。有機EL素子101の構成は、上述の図21に示す構成と同様とし、有機化合物層の層構成は、図22に示す構成とした。

[0268] まず、100mm×100mm×1.1mmのガラス基板13上にITO（インジウムチンオキシド）層が100nmの厚さに成膜された基材（NHテクノグラス社製NA-45）を準備した。そして、このITO層にパターニングを行った後、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分間行ってガラス基板13上にITOからなる陽極17を形成した。

[0269] 形成した陽極17上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PAI 4083）を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmのPEDOT/PSS（HTL1）を設けた。

[0270] 次に、正孔輸送層まで形成した基板を真空蒸着装置に取付け、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した上で、以下の条件で真空蒸着法にて有機化合物層

16を順次積層した。

まず、PEDOT/PSS (HTL1) 上に、NPD (HTL2) を成膜レート10nm/sにて20nm形成した。次に、環状ヘテロ芳香族化合物1 ([6]CHA-1) (HOST) とIr(ppy)₃を二元同時蒸着法にて40nm形成した。この時、環状ヘテロ芳香族化合物1の製膜レートを9.4nm/s、Ir(ppy)₃の製膜レートを0.6nm/sとした。次に、BAIq (ETL1) を成膜レート10nm/sにて10nm形成した。次に、AIq₃ (ETL2) を成膜レート10nm/sにて20nm形成した。次に、LiFを成膜レート1nm/sにて0.5nm形成した。

[0271] 最後に、Al (陰極15) を成膜レート40nm/sにて100nm形成した。この後、上述のようにガラスケース12により封止し、有機EL素子101を作製した。

[0272] [有機EL素子102~105、有機EL素子(TPy)の製造]

環状ヘテロ芳香族化合物1 ([6]CHA-1) を、環状ヘテロ芳香族化合物2~5に変更した以外は、有機EL素子101と同様の方法で有機EL素子102~105を作製した。

また、環状ヘテロ芳香族化合物1に替えて、非環状のヘテロ芳香族化合物であるポリピリジン(TPy)を用いて、有機EL素子(TPy)を作製した。

[0273] [評価：素子寿命]

作製した各有機EL素子に対し、室温下、2.5mA/cm²の定電流条件下による連続発光を行い、初期輝度の半分の輝度になるまでの時間($\tau_{1/2}$)を素子寿命とした。各有機EL素子の素子寿命は、有機EL素子(TPy)の素子寿命を100とした際の相対値として評価した。

[0274] [評価：保存性]

作製した各有機EL素子を、80℃の恒温槽で300時間保存した後、各有機EL素子保存前後での外部量子取り出し効率の差を測定した。各有機EL素子の保存性は、有機EL素子(TPy)の保存性を100とした際の相

対値として評価した。

[0275] 各有機EL素子の素子寿命と保存性の評価結果を表3に示す。

[0276] [表3]

有機EL素子	素子寿命	保存性	備考
有機EL素子(TPy)	100	100	比較例
有機EL素子101	110	115	本発明
有機EL素子102	108	113	本発明
有機EL素子103	107	115	本発明
有機EL素子104	108	116	本発明
有機EL素子105	107	116	本発明

[0277] 上記の表3に示す結果から明らかなように、環状ヘテロ芳香族化合物1～5を用いた有機EL素子101～105は、類似の部分構造を有する非環状ヘテロ芳香族化合物TPyを用いた有機EL素子(TPy)に対し、電流駆動経時の素子の安定性、いわゆる素子寿命が向上していることがわかる。これは、上述のEODを用いた酸化還元特性評価から、環状ヘテロ芳香族化合物を用いることにより酸化特性が向上し、再結合又はブロックできずに電子輸送層に漏れ出てくる、ホールによる素子の劣化が抑制できたためと考えられる。

また、80℃の恒温槽で300時間保存後の素子の保存前後での外部量子取り出し効率の差(保存性)においても、環状ヘテロ芳香族化合物を用いることで向上することが明らかである。

[0278] なお、本発明は上述の実施形態例において説明した構成に限定されるものではなく、その他本発明構成を逸脱しない範囲において種々の変形、変更が可能である。

符号の説明

[0279] 12・・・ガラスケース、13・・・ガラス基板、15・・・陰極、16・・・有機化合物層、17・・・陽極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される環状ヘテロ芳香族化合物。

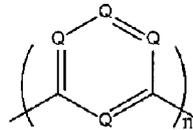
（一般式1）



[一般式（1）中、Aは、2価の芳香族環又はヘテロ芳香族環を表し、nは2以上の自然数を表す。各々のAは異なってもよく、少なくとも1つのAはヘテロ芳香族である。]

[請求項2] 下記一般式（2）で表される請求項1に記載の環状ヘテロ芳香族化合物。

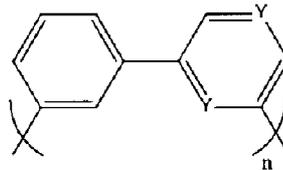
（一般式2）



[一般式（2）中、Qは、3価のヘテロ原子、CR（但し、Rは水素原子又は置換基）、又は、 $A^{\prime}R^{\prime}_{(a-3)}$ （但し、 A^{\prime} は4価以上のヘテロ原子を表し、aは前記ヘテロ原子の価数を示す。R′は、水素原子又は置換基を示し、a-3が2以上の場合、それぞれのR′は異なってもよい）を表す。各々のQは異なってもよく、少なくとも1つのQはヘテロ原子である。]

[請求項3] 下記一般式（3）で表される請求項1に記載の環状ヘテロ芳香族化合物。

（一般式3）



[一般式（3）中、Yは、3価のヘテロ原子、CR（但し、Rは水素原子又は置換基）、又は、 $A^{\prime}R^{\prime}_{(a-3)}$ （但し、 A^{\prime} は4価以上のヘテロ原子を表し、aは前記ヘテロ原子の価数を示す。R′は、水

素原子又は置換基を示し、 $a - 3$ が2以上の場合、それぞれのR´は異なってもよい)を表す。各々のYは異なってもよく、少なくとも1つのYはヘテロ原子である。]

[請求項4] 請求項1に記載の環状ヘテロ芳香族化合物を含有する有機エレクトロニクス素子用材料。

[請求項5] 請求項1に記載の環状ヘテロ芳香族化合物を有機化合物層に含有する有機エレクトロニクス素子。

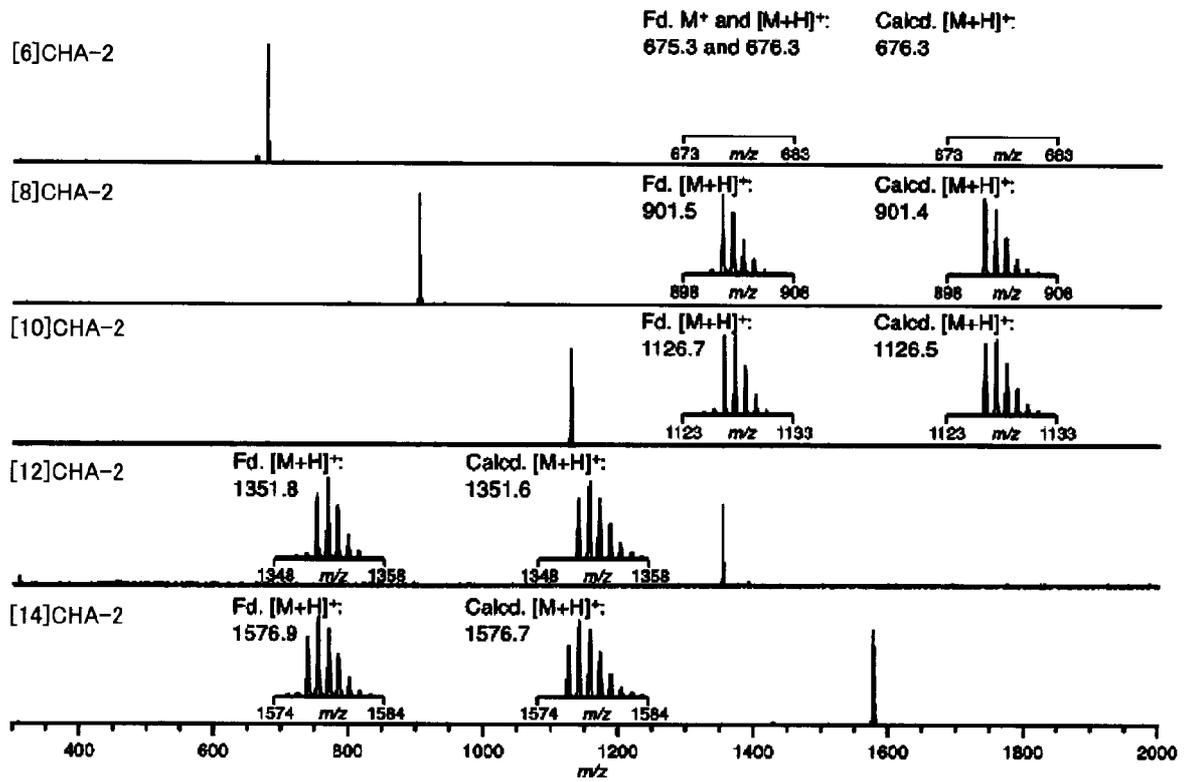
[請求項6] 前記有機化合物層として電子輸送層、正孔輸送層、及び、発光層を有し、前記電子輸送層、前記正孔輸送層、及び、前記発光層から選ばれる少なくともいずれか1層以上に前記環状ヘテロ芳香族化合物が含まれる請求項5に記載の有機エレクトロニクス素子。

[請求項7] 前記発光層に発光材料としてリン光発光性ドーパントが含まれる請求項5に記載の有機エレクトロニクス素子。

[請求項8] 前記有機化合物層が、前記環状ヘテロ芳香族化合物を含む共通ホスト材料と発光ドーパントとを含む発光領域、及び、前記共通ホスト材料のみから構成される非ドーパ領域を有する請求項5に記載の有機エレクトロニクス素子。

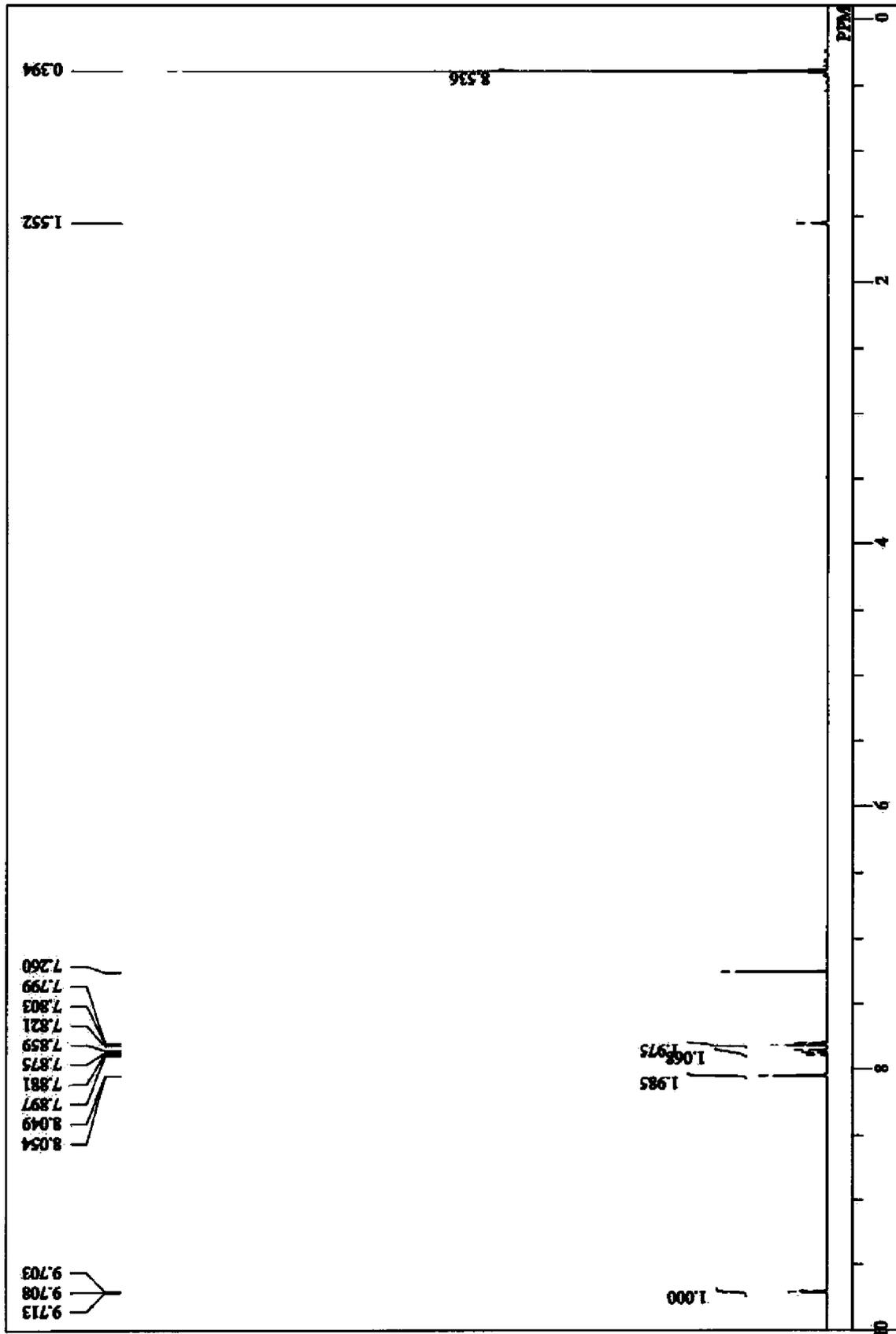
[請求項9] 請求項5に記載の有機エレクトロニクス素子を備える電子機器。

[図1]

FIG. 1

MALDI-TOF MS spectra of [2n]CHA-2. Ionization mode: positive (reflector mode).

[2]



¹H NMR spectrum of [6]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

FIG. 2

[3]

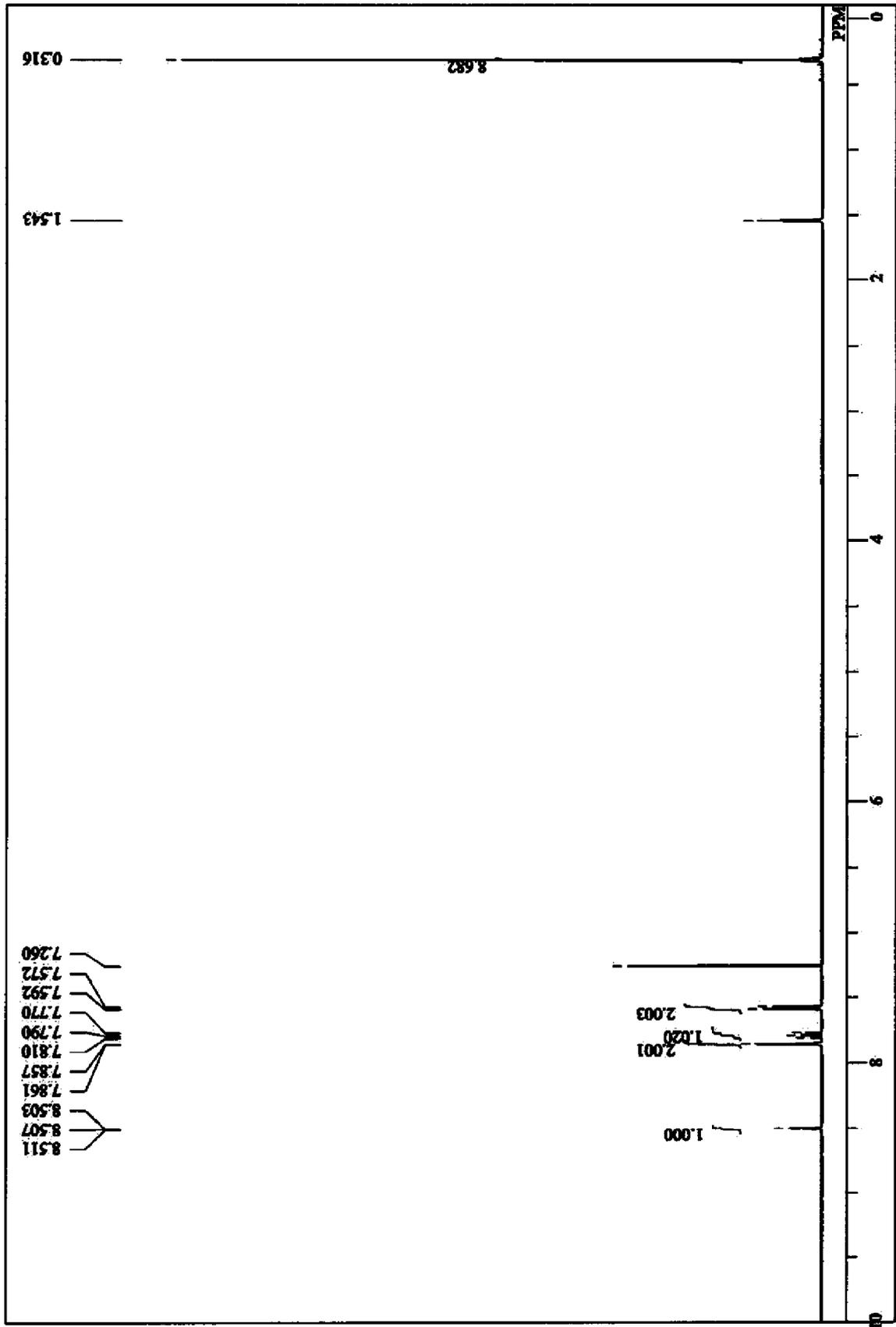
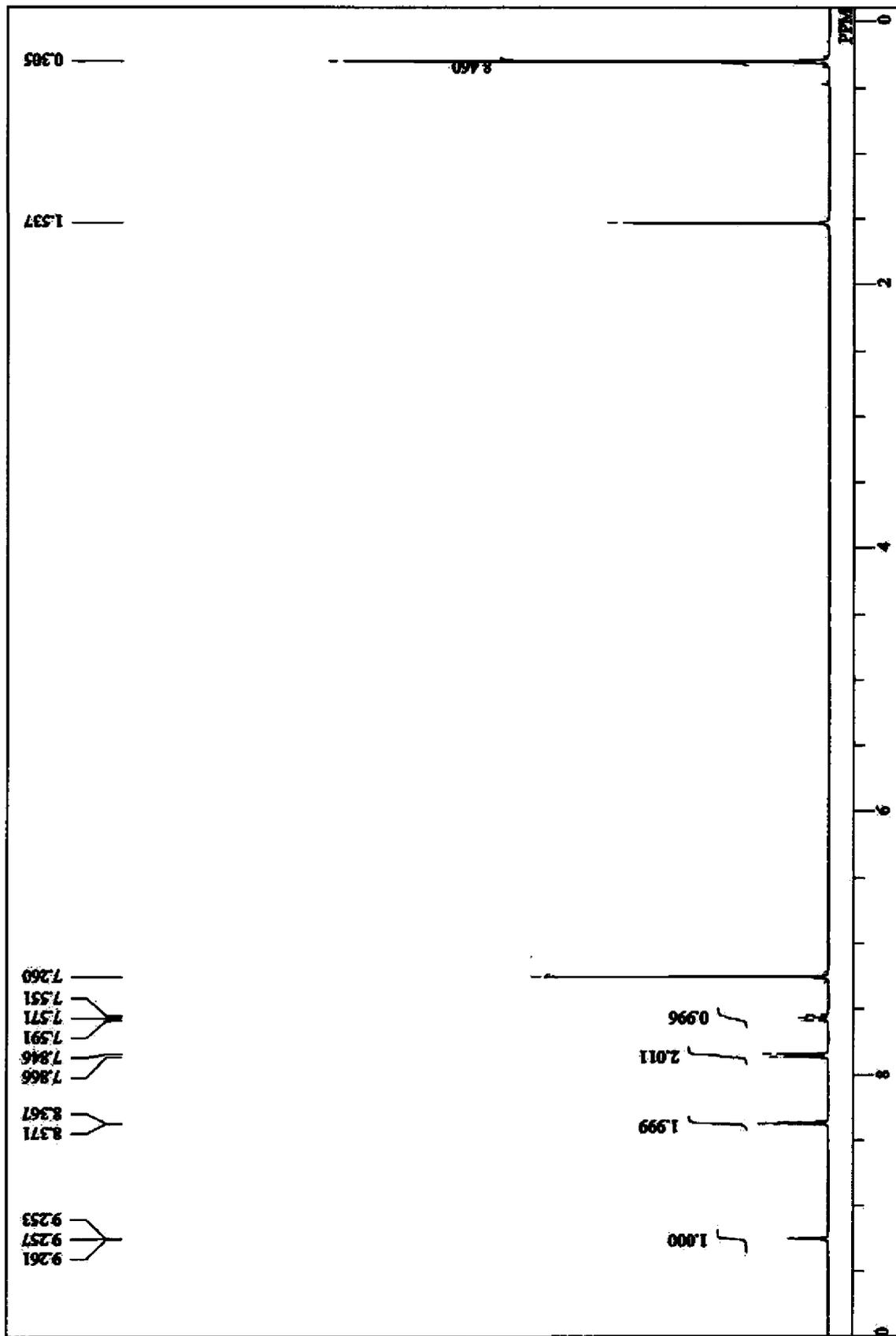


FIG. 3

[]4



¹H NMR spectrum of [10]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

FIG. 4

[5]

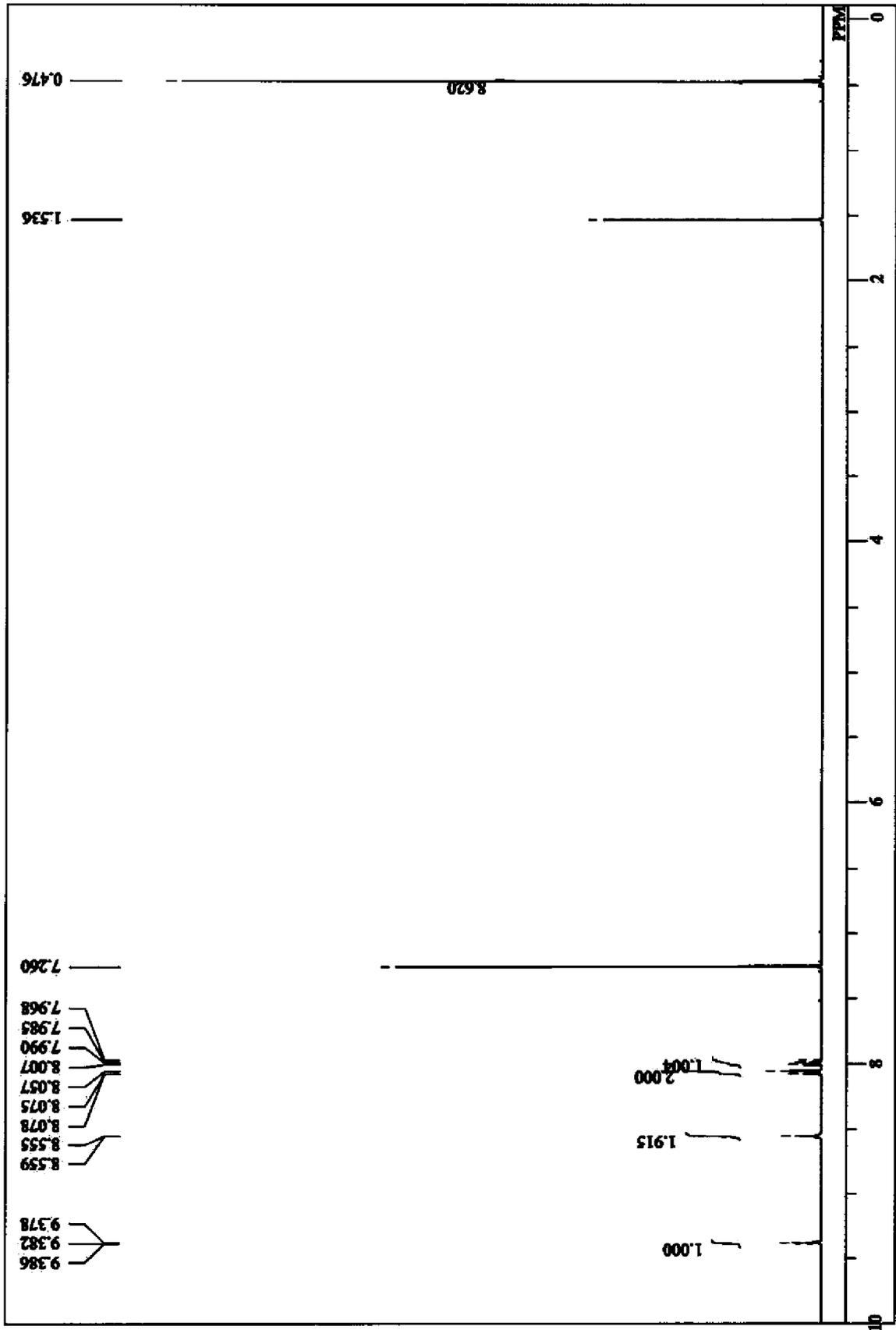


FIG. 5

¹H NMR spectrum of [12]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

[6]

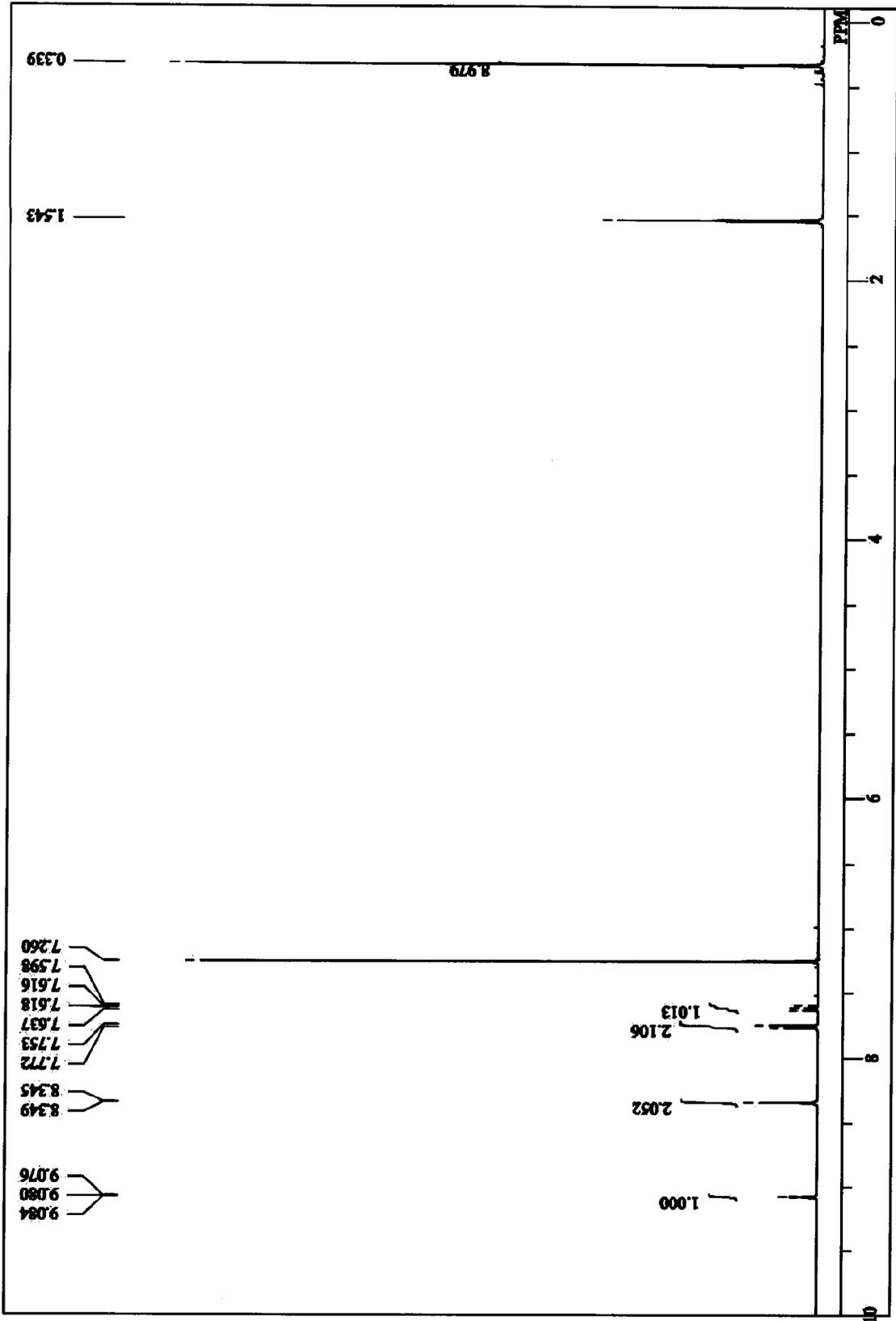
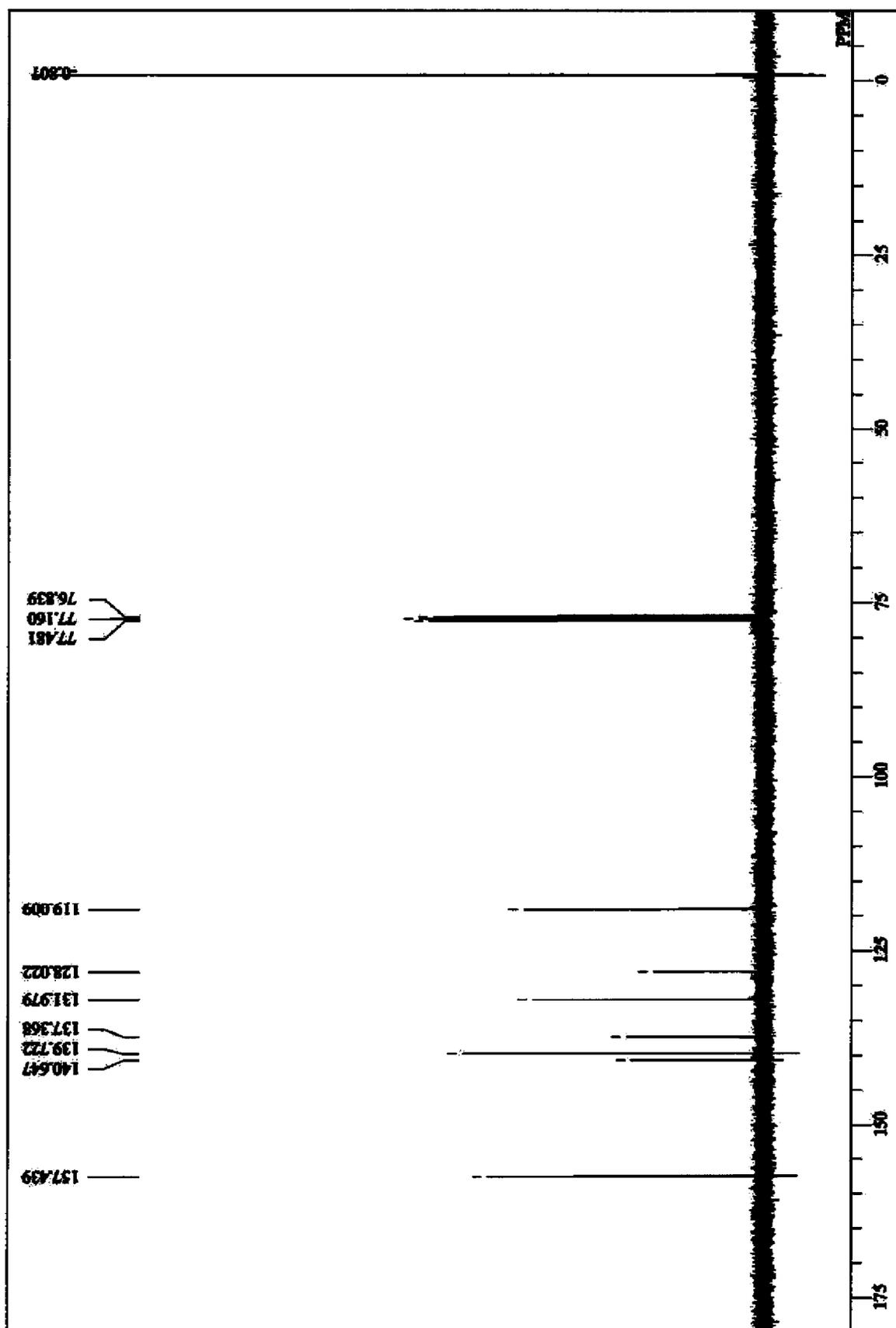


FIG. 6

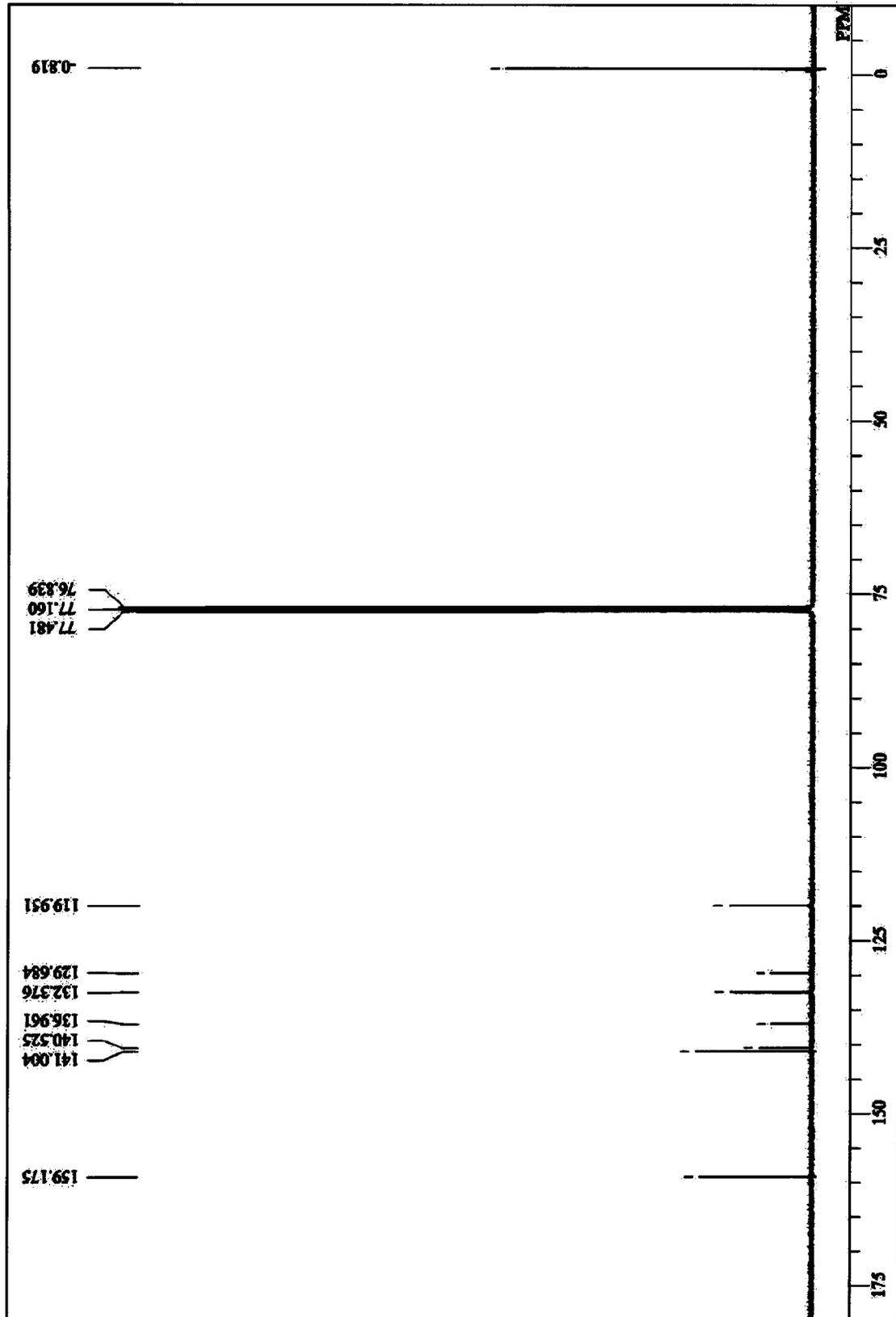
¹H NMR spectrum of [14]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

[7]

**FIG. 7**

¹³C NMR spectrum of [6]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

[8]



¹³C NMR spectrum of [8]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

FIG. 8

[9]

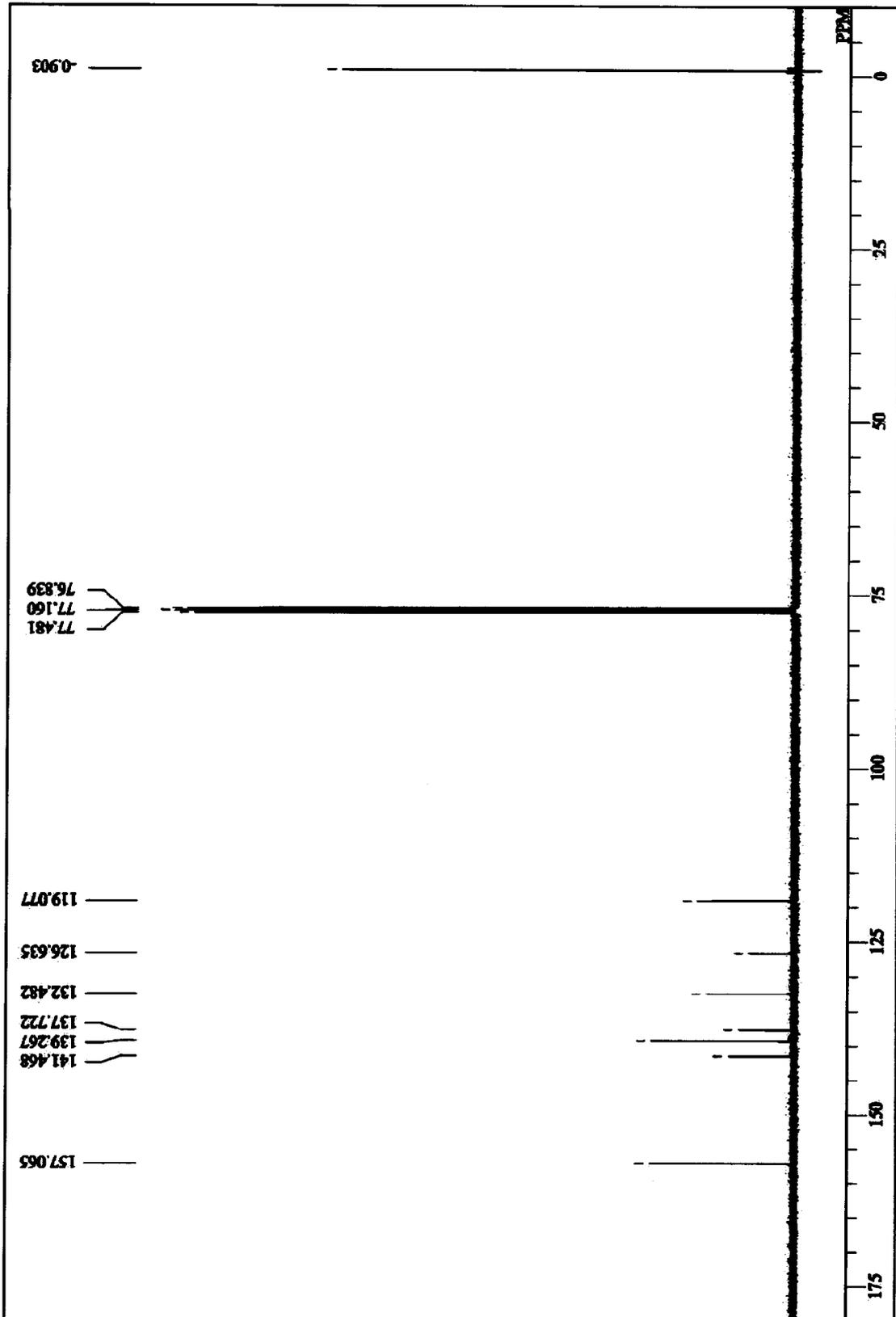


FIG. 9 ¹³C NMR spectrum of [10]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

[10]

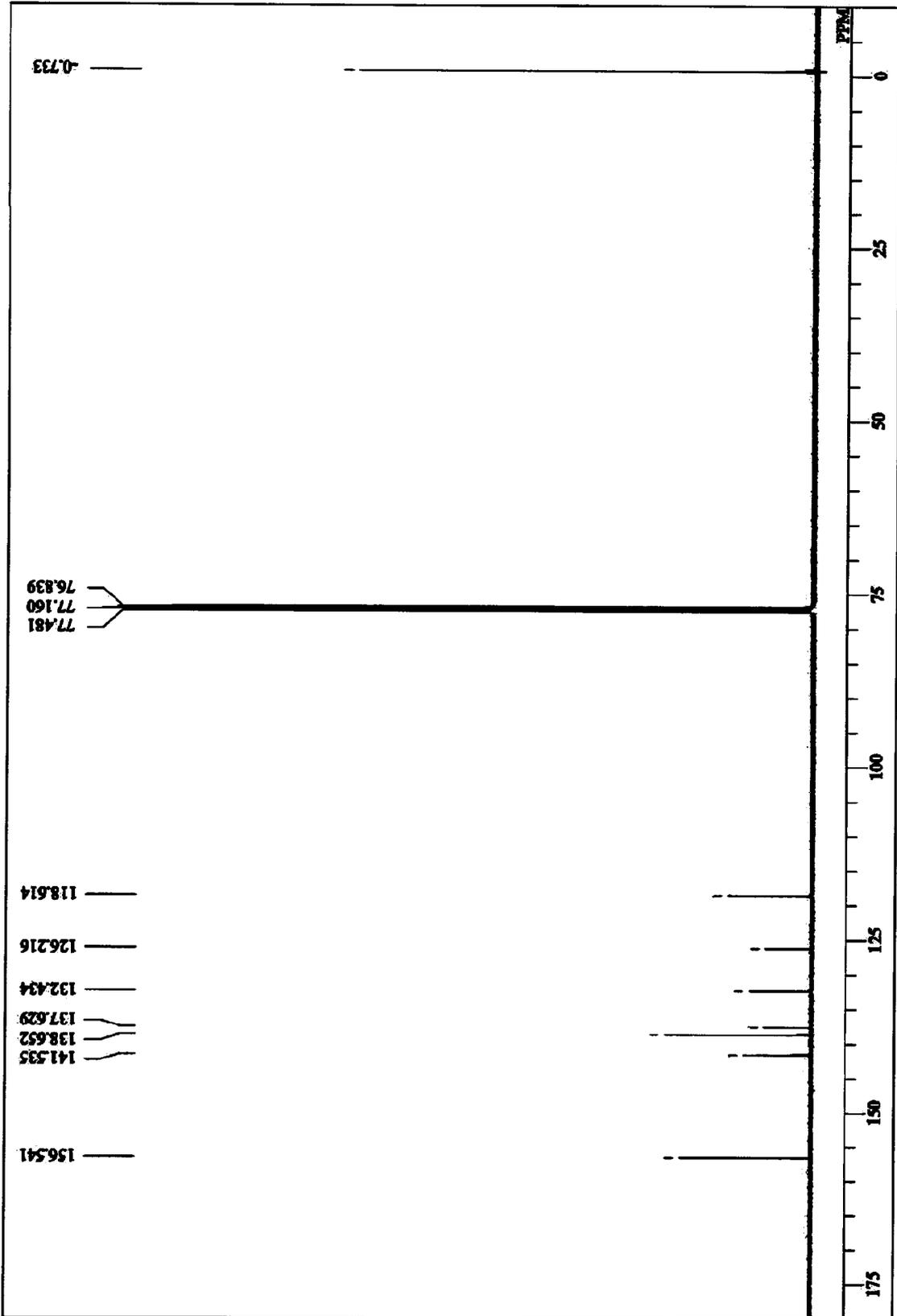
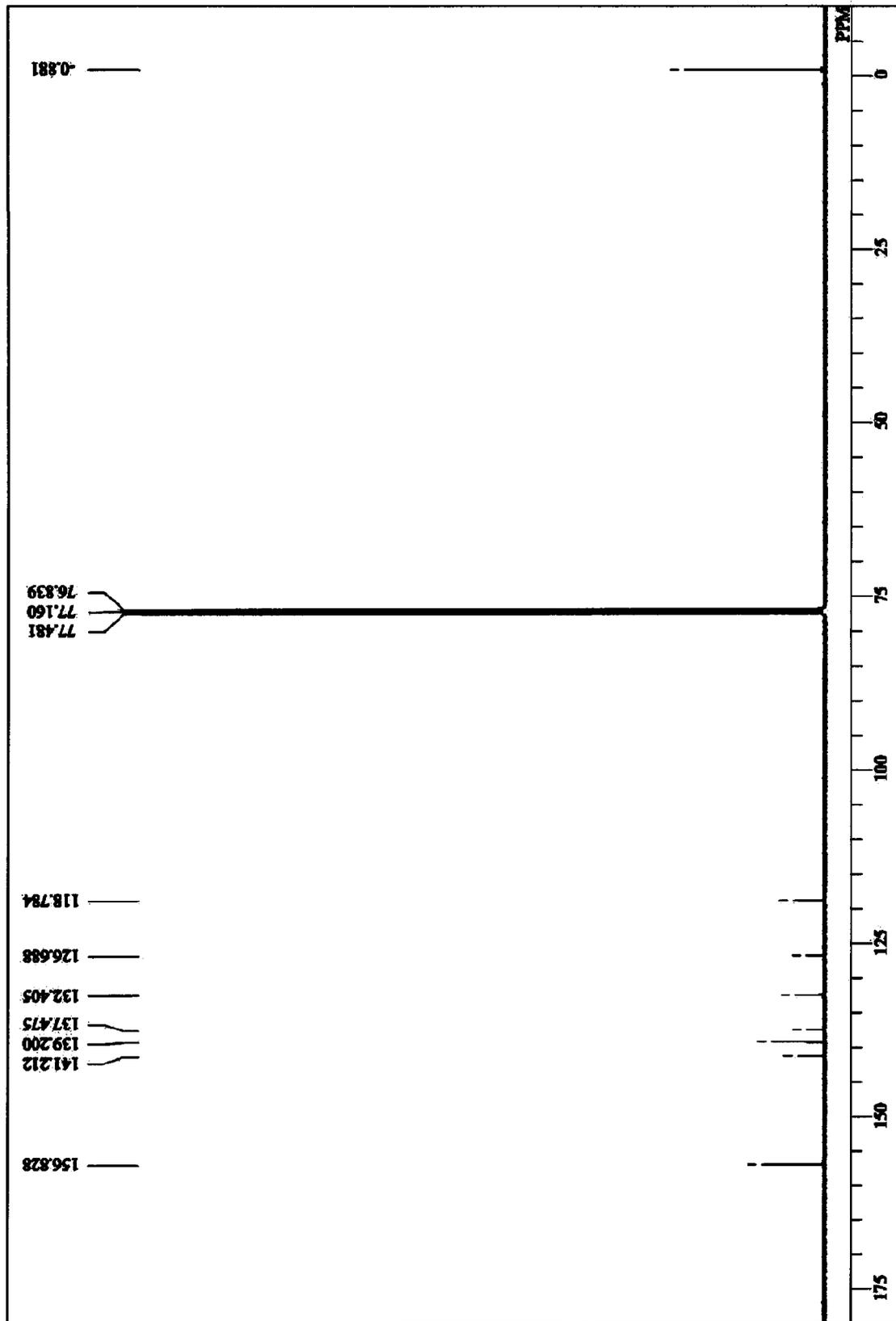


FIG. 10 ¹³C NMR spectrum of [12]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

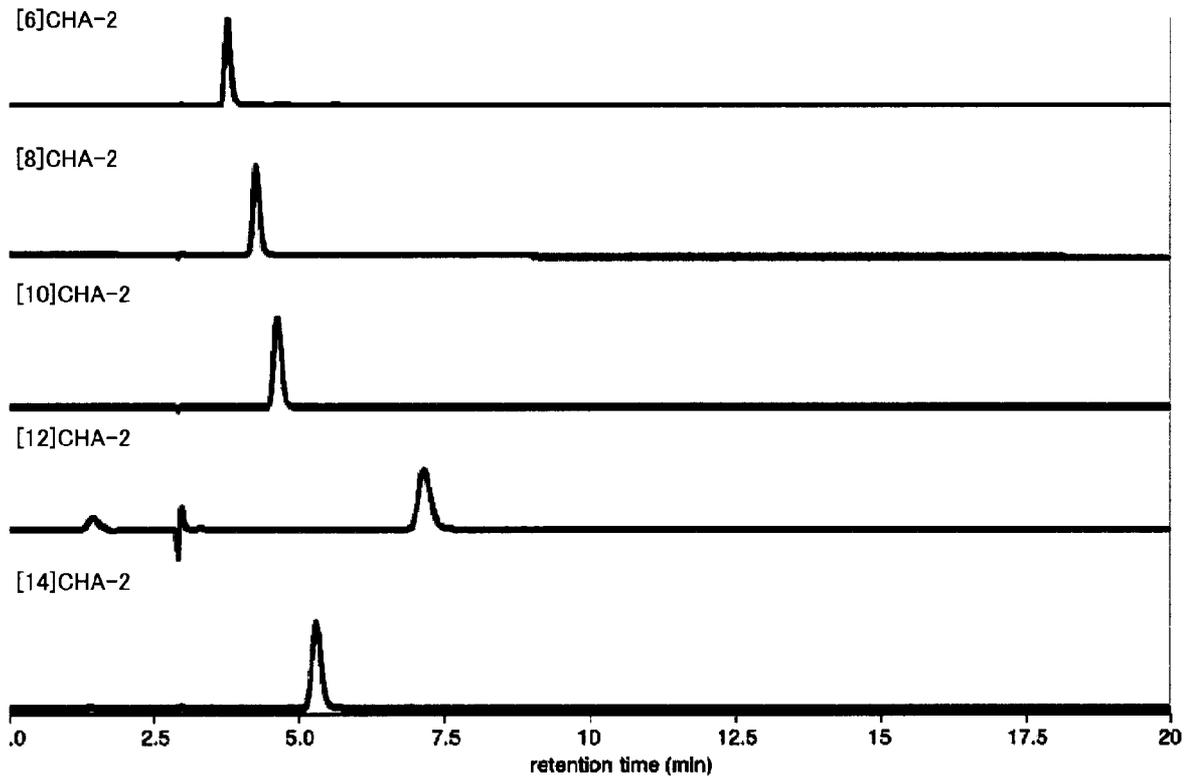
[11]



¹³C NMR spectrum of [14]CHA-2 in CDCl₃ at room temperature.

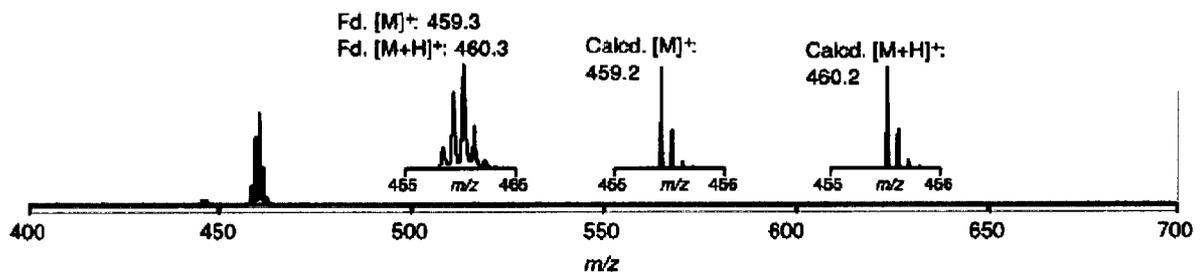
FIG. 11

[圖12]

FIG. 12

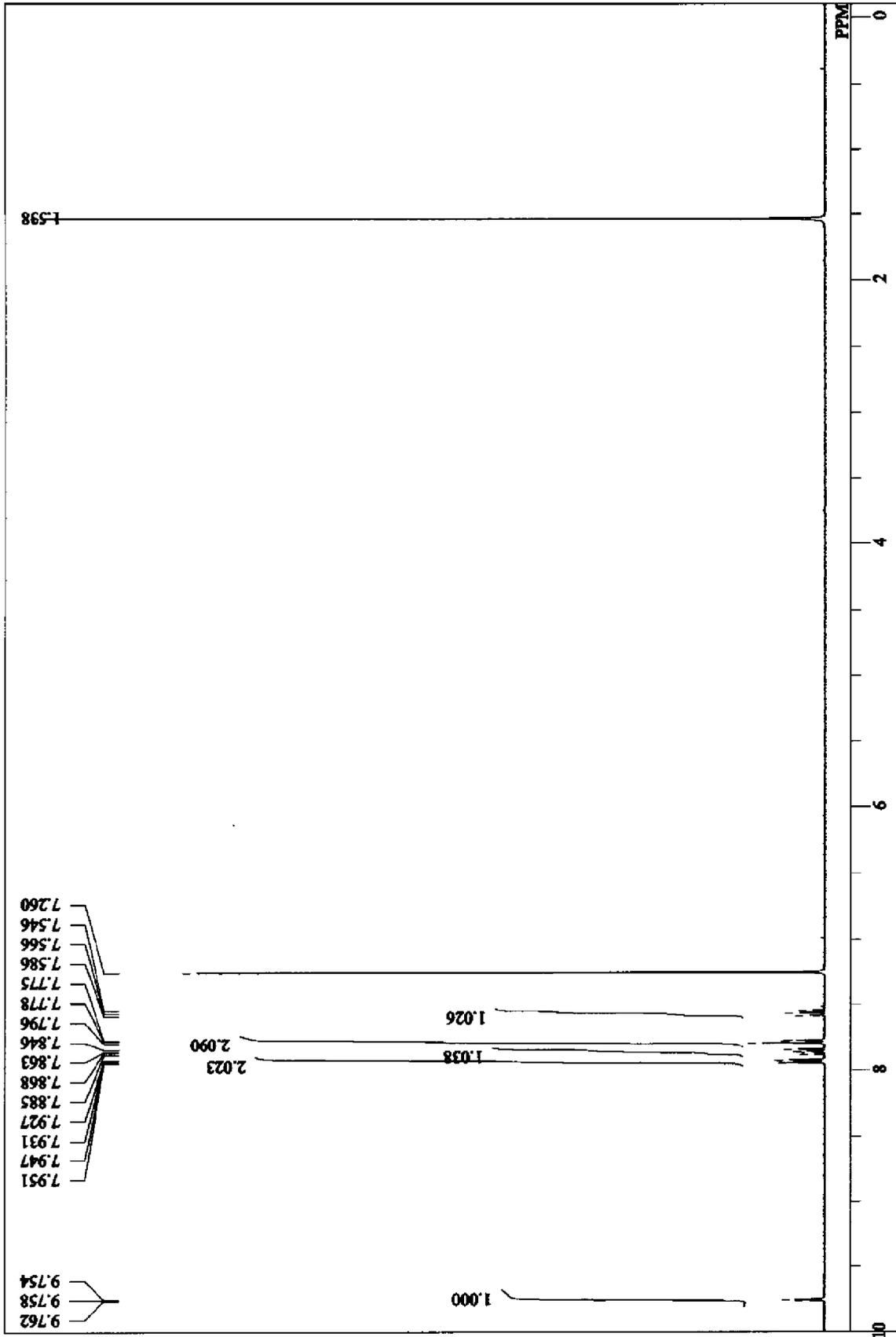
HPLC charts of isolated $[2n]$ CHA-2. Chromatographic condition: Column = Cosmosil Buckyprep, eluent = 50% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$, flow rate = 1.0 mL/min, column temperature = 40 °C,

[圖13]

FIG. 13

MALDI-TOF MS spectra of [6]CHA-1. Ionization mode: positive (reflector mode).

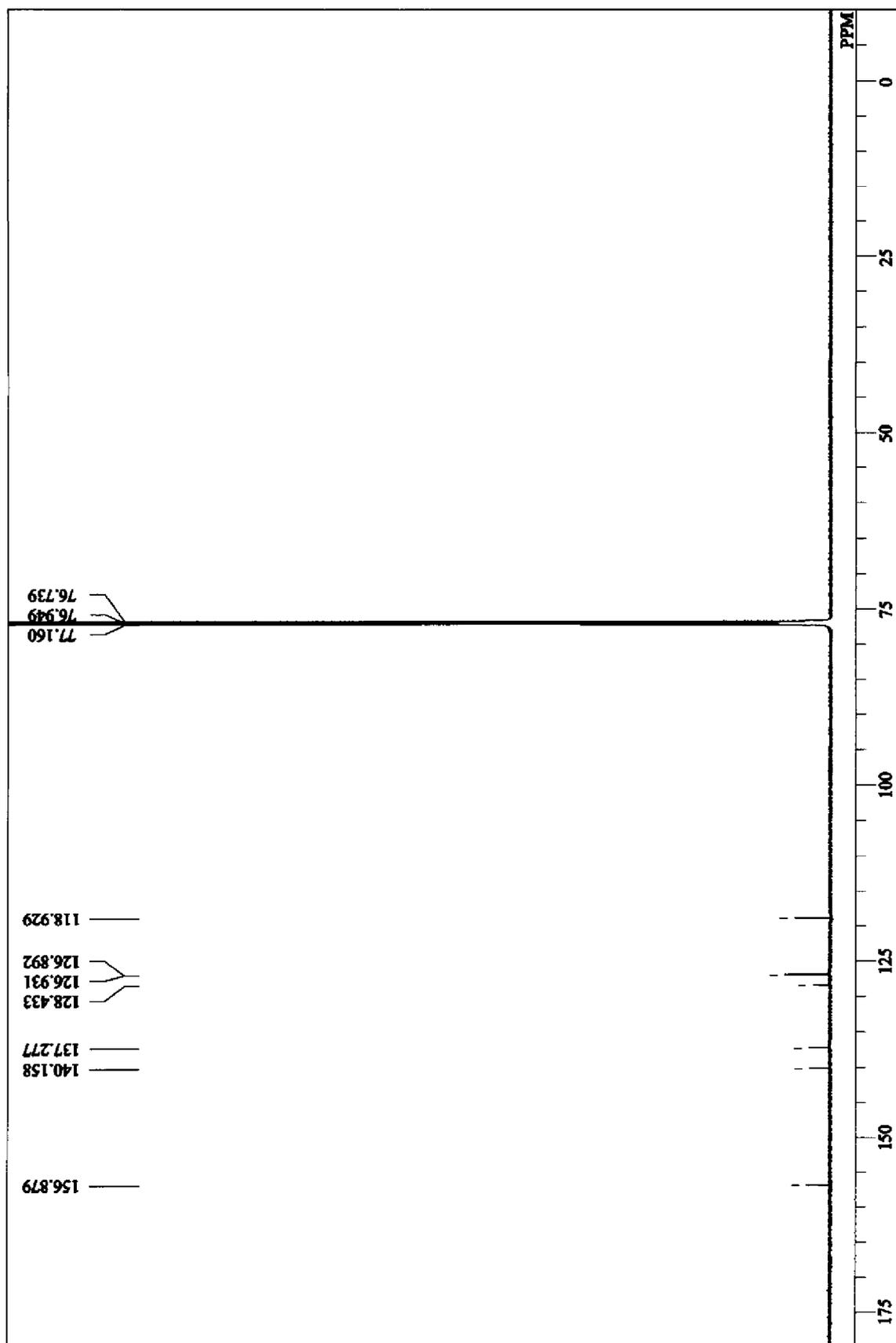
[14]



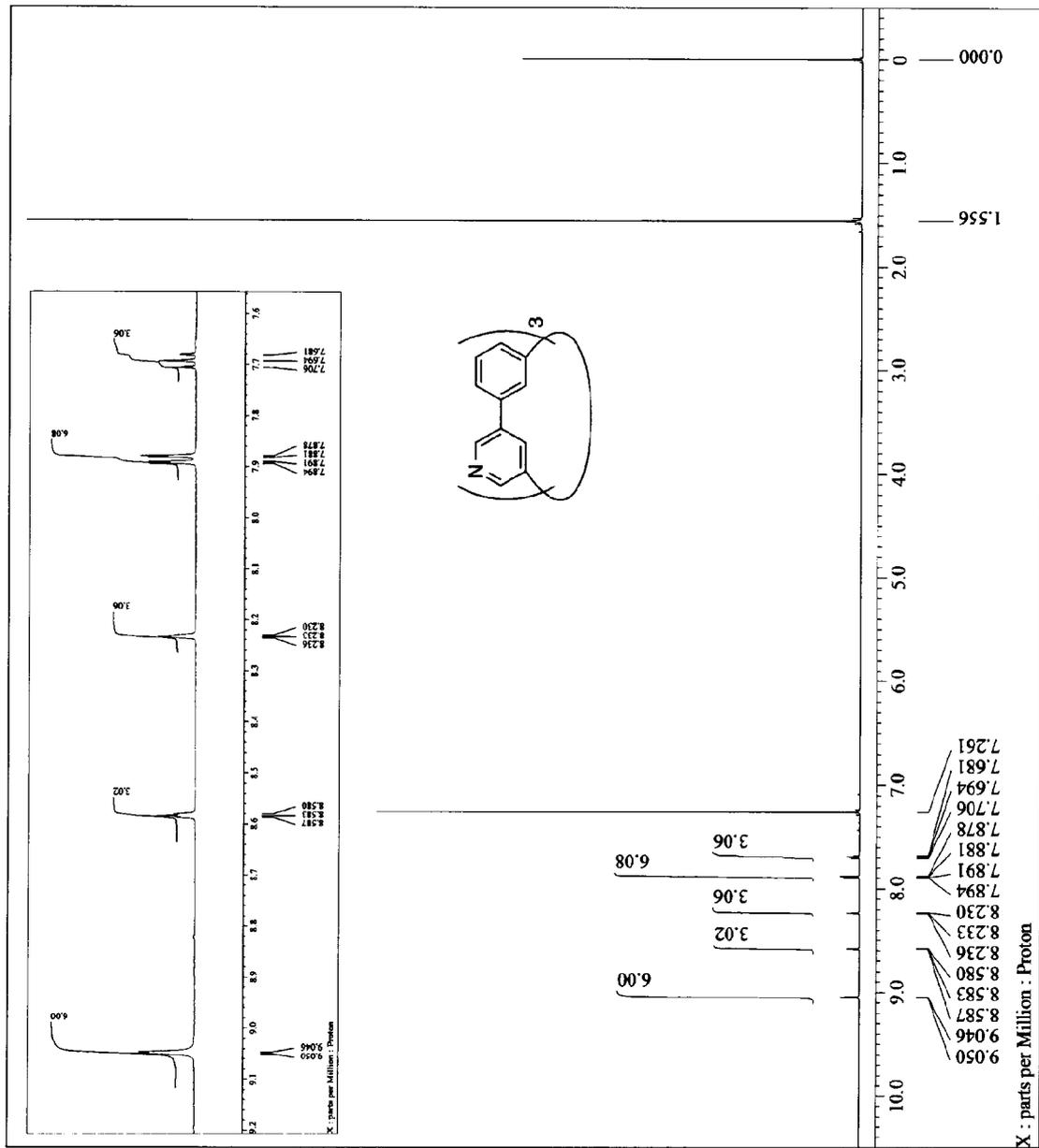
¹H NMR spectrum of [6]CHA-1 in CDCl₃ at room temperature.

FIG. 14

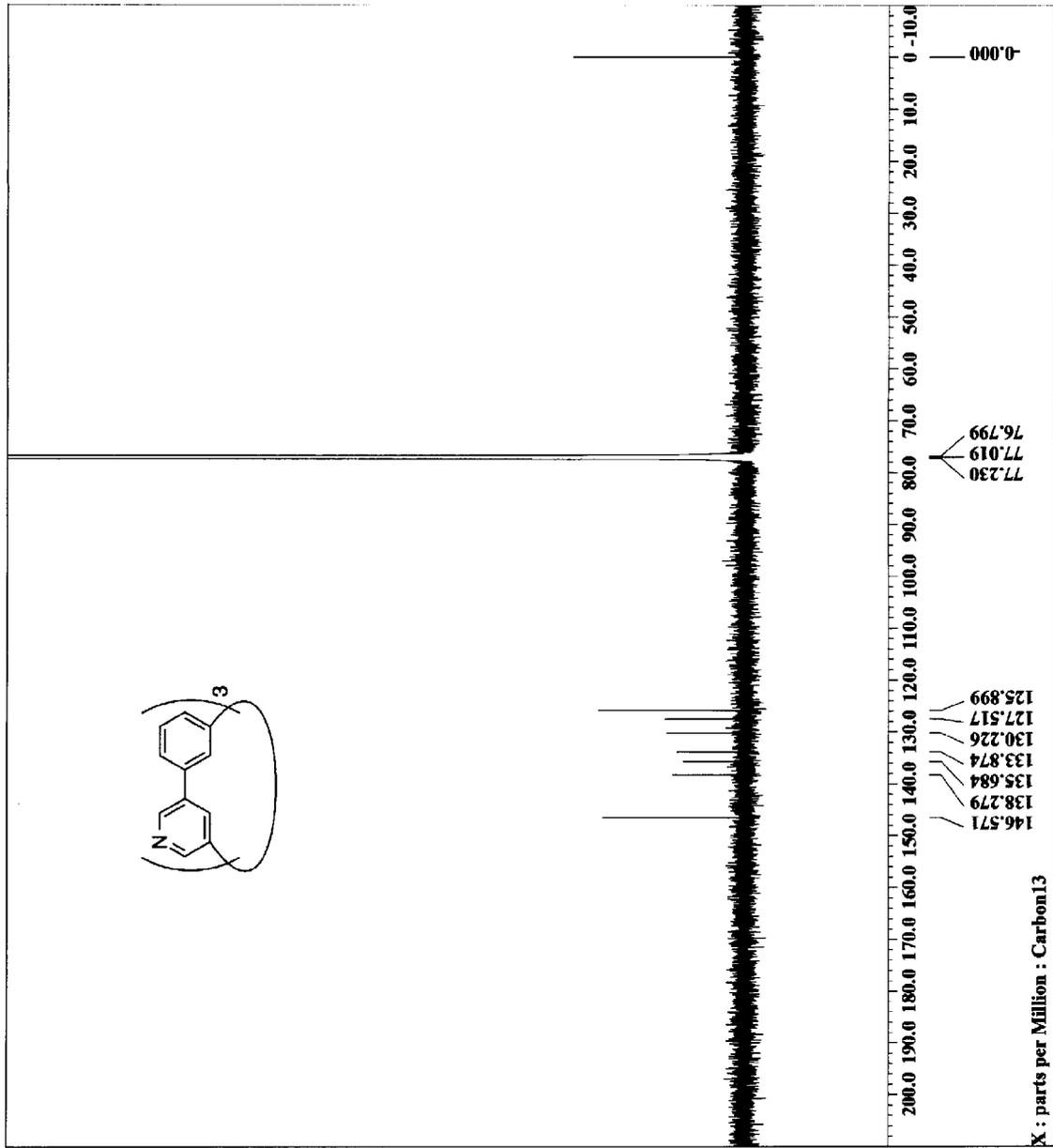
[15]

**FIG. 15**¹³C NMR spectrum of [6]CHA-I in CDCl₃ at room temperature.

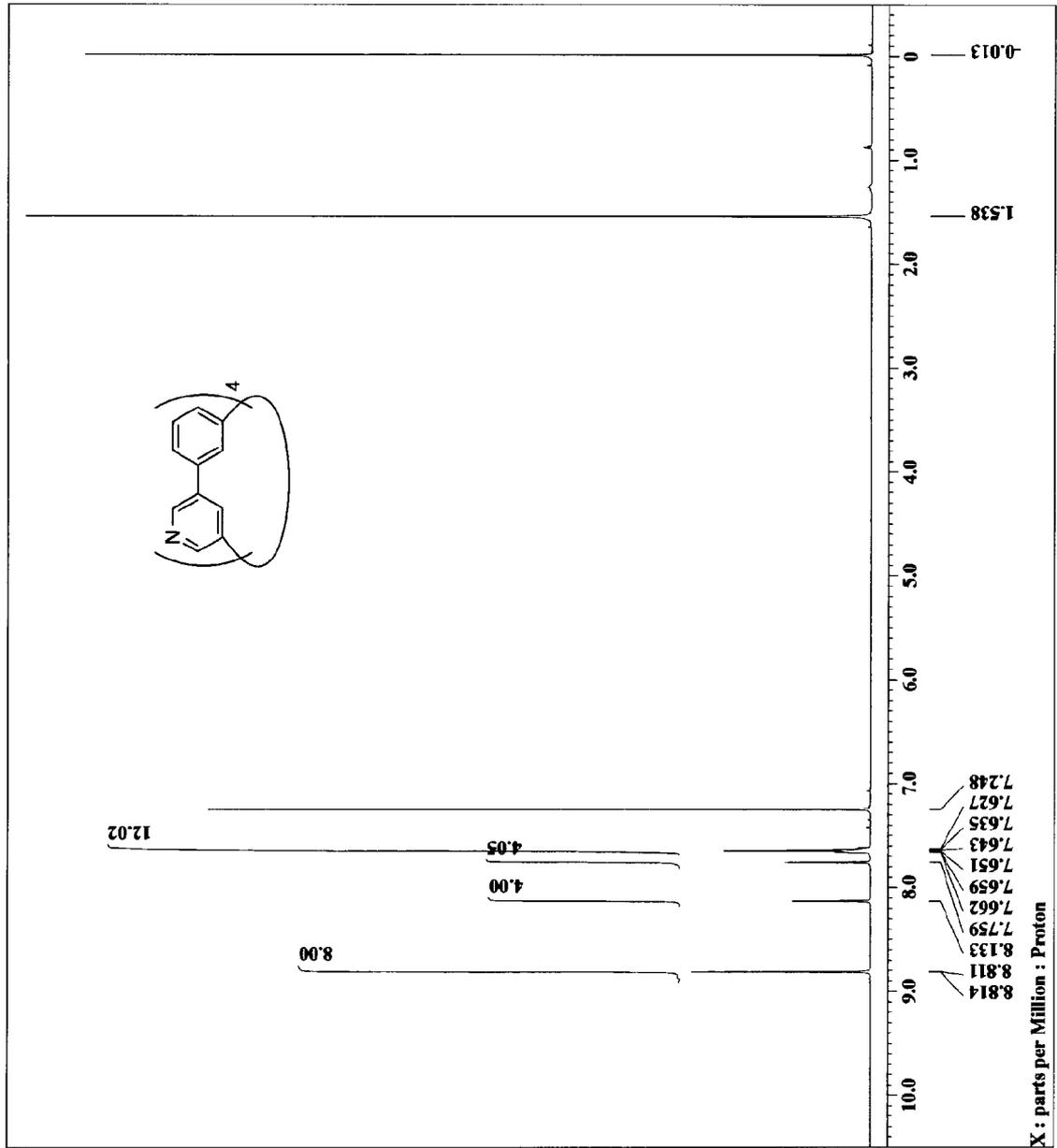
[16]



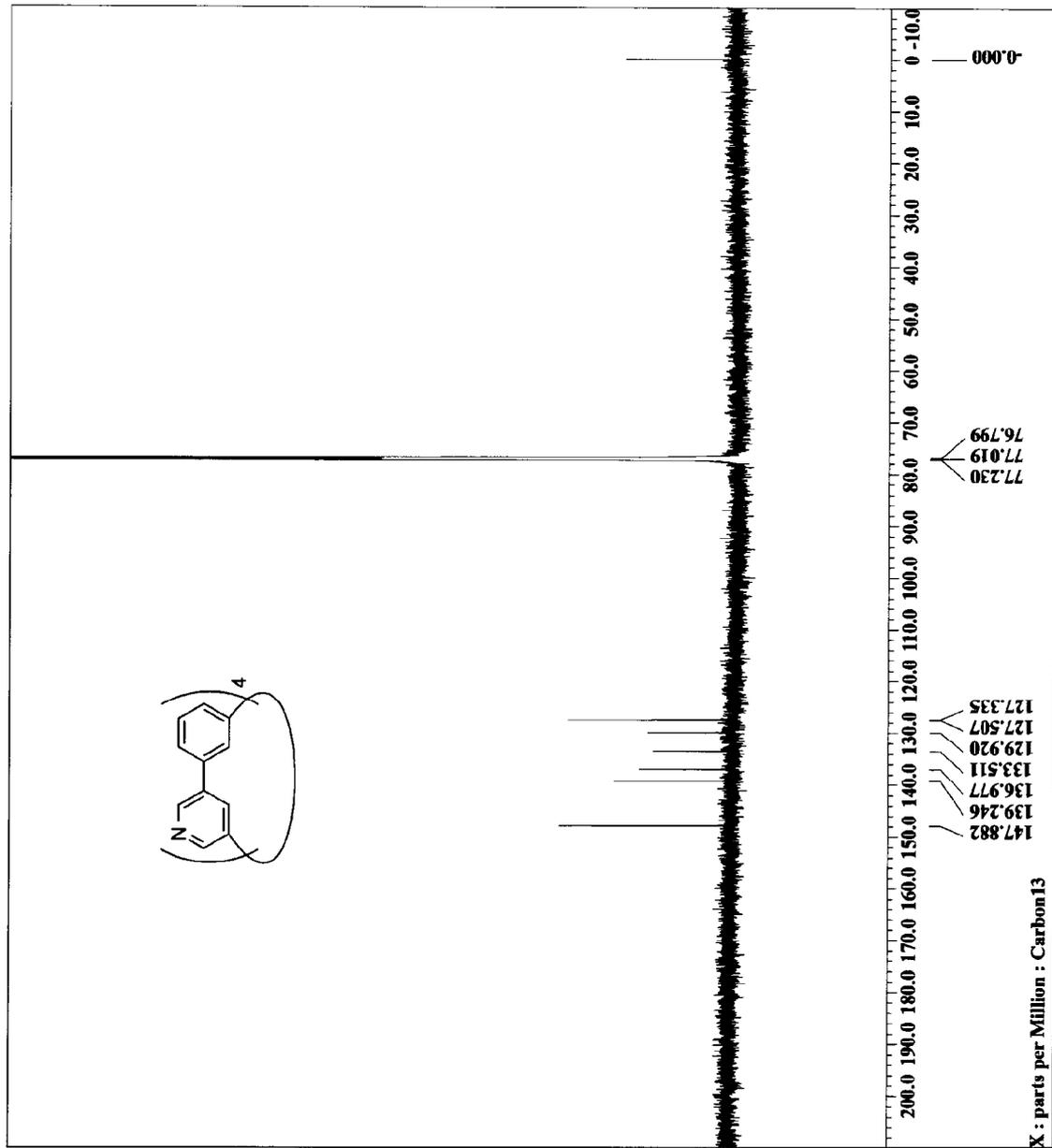
[17]

¹³C NMR spectrum of [6]CHA-3 in CDCl₃ at room temperature.

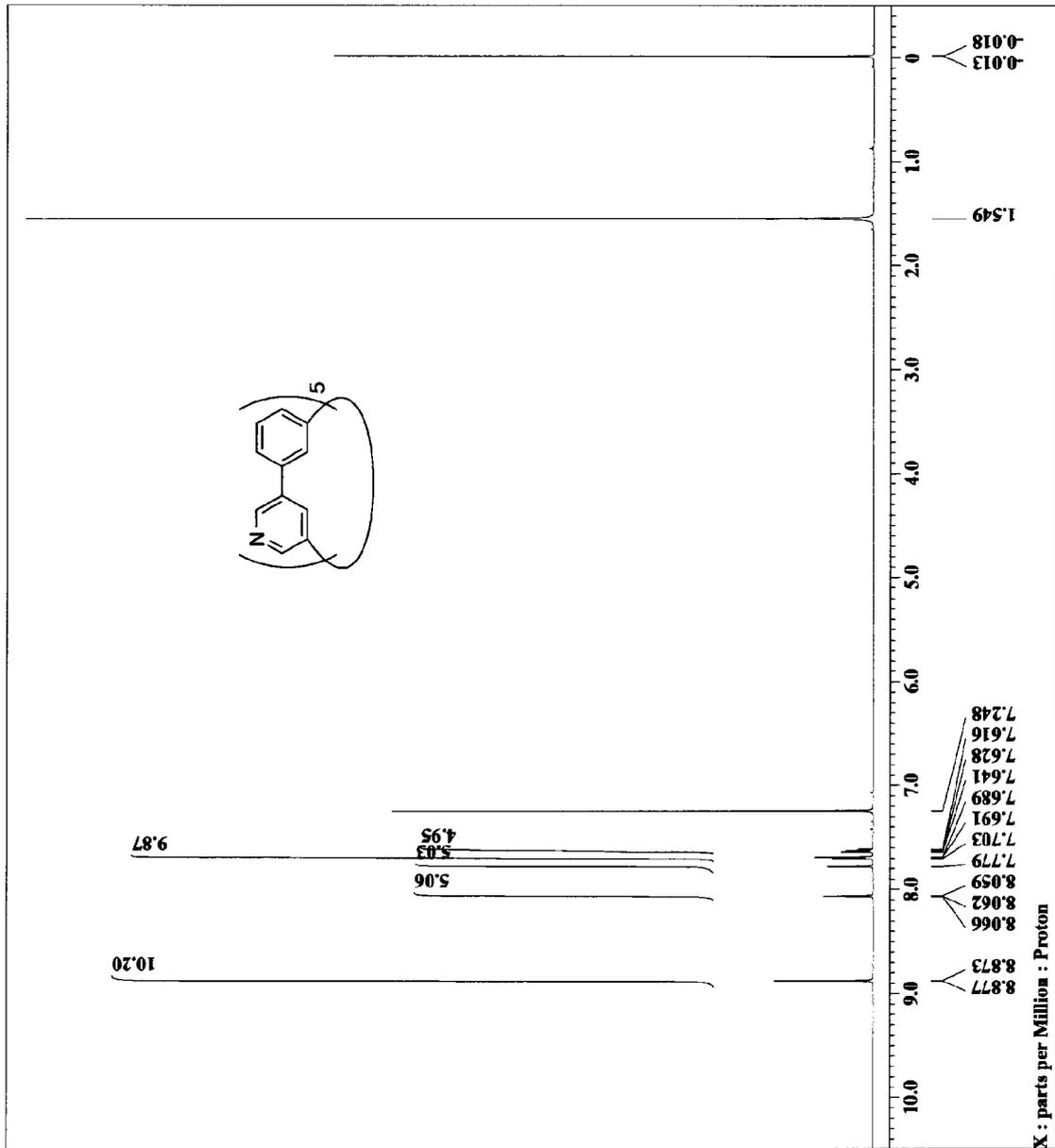
[18]



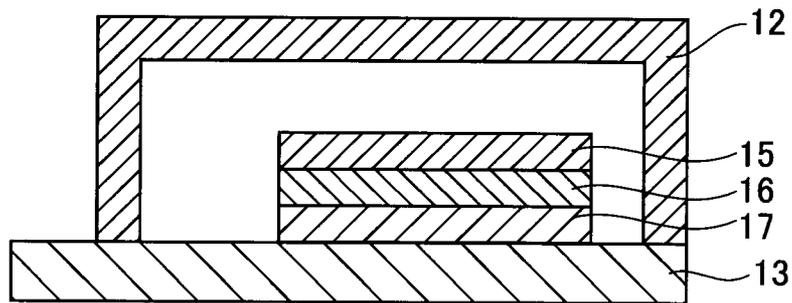
[19]



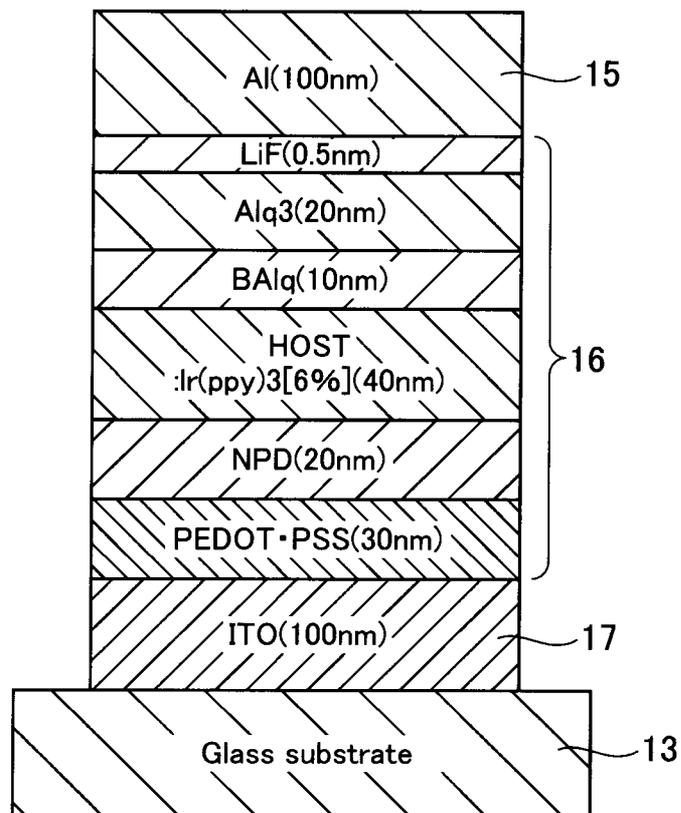
[20]



[図21]

FIG. 21

[図22]

FIG. 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D471/12(2006.01)i, C07D471/22(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,
H01L51/50(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)

C07D471/12, C07D471/22, C09K11/06, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CPlus/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 Y	JP 2007-194506 A (Fujifilm Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text; particularly, claims 1 to 7; paragraphs [0021], [0038] to [0041]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-9 4-9
X Y	JP 2007-194505 A (Fujifilm Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text; particularly, claims 1 to 7; paragraphs [0021], [0036] to [0037]; example 1 (Family: none)	1-9 4-9

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
25 October 2016 (25.10.16)

Date of mailing of the international search report
01 November 2016 (01.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074864

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-165377 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; particularly, claims 1 to 17; paragraph [0053], L-42; paragraph [0054], L-49 (Family: none)	1-9 4-9
X Y	JP 2003-123983 A (Konica Corp.), 25 April 2003 (25.04.2003), claims 1 to 14; claim 8, general formula (4); paragraph [0045], II-18; paragraph [0046], II-21, II-22; table 1 (Family: none)	1-2, 4-9 4-9
X Y	JP 2007-194504 A (Fujifilm Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), claims 1 to 10; paragraphs [0030], [0059] to [0069]; examples 1 to 5 (Family: none)	1, 4-9 4-9
X Y	JP 2012-222269 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims 1 to 10; paragraph [0032], C-11, C-12; paragraph [0064], OC-68; organic EL elements 3-3, 3-8, 3-13, 4-5; tables 14 to 17 (Family: none)	1, 4-9 4-9
X Y	KR 10-2012-88644 A (DOOSAN CORP.), 08 August 2012 (08.08.2012), claims 1 to 11; paragraphs [0009], [0043] to [0050]; examples 1 to 2, 4 to 5 & KR 1452577 B1 & KR 10-2014-034892 A	1, 4-9 4-9
X Y	WO 2006/104118 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims 1 to 33; paragraph [0118], N-50 to N-56; paragraph [0119], N-59; organic EL element 1-10 & JP 2013-38432 A & JP 5266514 B & JP 2014-82524 A	1-2, 4-7, 9 4-9
X Y	WO 2010/123046 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), page 1, lines 9 to 13; claim 6, compounds (k), (l), (w) & JP 2010-270107 A	1-2, 4-9 4-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074864

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-17314 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1 to 23; paragraphs [0002] to [0005]; chemical formula 31, 2nd from the left; chemical formula 32, 1st to 2nd from the left; examples, compounds 5, 9 to 12 & US 2012/0270141 A1 claims 1 to 23; paragraphs [0002] to [0005]; examples, compounds 5, 9 to 12 & WO 2011/052805 A1 & TW 201121975 A & EP 2493890 A1 & CN 102666547 A & KR 10-2012-0102649 A	1-2, 4-9 4-9
X Y	SAWITZKI G. et al., The structure of planar 4,4''',6,6'''-tetraazahexa-m-phenylene, Chemische Berichte, 1979, Vol.112, p.3104-9, ISSN: 0009-2940, Abstract, Tab.1-2, Abb.1-2	1-2 4-9

Object to be covered by this search:

General formula (1) in claim 1 involves an extremely large number of compounds. However, the modes disclosed in the description in the meaning of PCT Article 5 are limited to compounds of general formula (2) in claim 2 where n is 3-8 and to the compounds given in paragraph [0027] of the description. Claim 1 is hence not fully supported in the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for a rational range mainly including the compounds disclosed in and supported by the description, i.e., the compounds mentioned above.

General formula (3) in claim 3 includes symbol n . However, there is no definition of the symbol.

Meanwhile, claim 1, on which claim 3 depends, includes a definition of symbol n in general formula (1). However, it is not considered from the structures of general formulae (1) and (3) that the two n 's are the same.

Consequently, a search was made on the supposition that in view of the statements, etc. in the description, the symbol n in general formula (3) of claim 3 corresponds to " $n/2$ " of claim 1, that is, the symbol n is a natural number of 1 or larger.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D471/12(2006.01)i, C07D471/22(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(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 (IPC))

Int.Cl. C07D471/12, C07D471/22, C09K11/06, H01L51/50

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-194506 A (富士フイルム株式会社) 2007.08.02, 全文, 特に請求項 1-7, [0021], [0038]~[0041], 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-9 4-9
X Y	JP 2007-194505 A (富士フイルム株式会社) 2007.08.02, 全文, 特に請求項 1-7, [0021], [0036]~[0037], 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9 4-9

☑ 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

25.10.2016

国際調査報告の発送日

01.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 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)

清水 紀子

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

4669

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
X Y	JP 2007-165377 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 06. 28, 全文, 特に請求項 1-17, [0053] L-42, [0054] L-49 (ファミリーなし)	1-9 4-9
X Y	JP 2003-123983 A (コニカ株式会社) 2003. 04. 25, 請求項 1-14, 請求項 8 の 一般式(4), [0045] II-18, [0046] II-21, II-22, 表 1 (ファミリーなし)	1-2, 4-9 4-9
X Y	JP 2007-194504 A (富士フイルム株式会社) 2007. 08. 02, 請求項 1-10, [0030], [0059]~[0069], 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1, 4-9 4-9
X Y	JP 2012-222269 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012. 11. 12, 請求項 1-10, [0032] C-11, C-12, [0064] OC-68, 有機 EL 素子 3-3, 3-8, 3-13, 4-5, 表 14-17 (ファミリーなし)	1, 4-9 4-9
X Y	KR 10-2012-88644 A (DOOSAN CORP.) 2012. 08. 08, 請求項 1-11, [0009], [0043] ~[0050], 実施例 1-2, 4-5 & KR 1452577 B1 & KR 10-2014-034892 A	1, 4-9 4-9
X Y	WO 2006/104118 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006. 10. 05, 請求項 1-33, [0118] N-50~N-56, [0119] N-59, 有機 EL 素子 1-10 & JP 2013-38432 A & JP 5266514 B & JP 2014-82524 A	1-2, 4-7, 9 4-9
X Y	WO 2010/123046 A1 (住友化学株式会社) 2010. 10. 28, p. 1 l. 9-13, 請求項 6 化 合物(k), (l), (w) & JP 2010-270107 A	1-2, 4-9 4-9
X Y	JP 2012-17314 A (住友化学株式会社) 2012. 01. 26, 請求項 1-23, [0002]~ [0005], [化31]左から 2 番目, [化32]左から 1-2 番目, 実施例の化合物 5, 9-12 & US 2012/0270141 A1, Claims 1-23, [0002]~[0005], Example Compounds 5, 9-12 & WO 2011/052805 A1 & TW 201121975 A & EP 2493890 A1 & CN 102666547 A & KR 10-2012-0102649 A	1-2, 4-9 4-9
X Y	SAWITZKI G. et al., The structure of planar 4,4''',6,6'''-tetraazahexa -m-phenylene, Chemische Berichte, 1979, Vol. 112, p. 3104-9, ISSN: 0009- 2940, Abstract, Tab. 1-2, Abb. 1-2	1-2 4-9

<調査の対象について>

請求項1の一般式(1)には非常に多くの化合物が包含されるが、明細書にPCT第5条の意味において開示されているのは、請求項2の一般式(2)の化合物のうちnが3~8のものや、明細書[0027]に記載されるものにすぎず、請求項1は、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。したがって、明細書に開示され裏付けられている化合物、すなわち、上記の化合物を中心に、合理的な範囲で調査を行った。

また、請求項3の一般式(3)には、記号nが存在するがその定義はなされていない。一方、引用する請求項1の一般式(1)には、記号nの定義がなされているものの、一般式(1)と(3)の構造からみて、両者が同一のものであるとはいえない。そこで、明細書の記載等も参酌して、請求項3の一般式(3)における記号nは、請求項1の「n/2」に相当するもの、すなわち、1以上の自然数であると解して、調査を行った。