(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
2013 年 12 月 5 日(05.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/180241 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065095

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 30 日(30.05.2013)

(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 2012-126500 2012 年 6 月 1 日(01.06.2012) JP
特願 2012-221701 2012 年 10 月 3 日(03.10.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(71) 出願人 (米国についてのみ): 河村 昌宏 (KAWAMURA Masahiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 伊藤 裕勝(ITO Hirokatsu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 荻原 俊成(OGIWARA Toshinari) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 水木 由美子 (MIZUKI Yumiko) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目２６番１３号 荻窪ＴＭビル３階 Tokyo (JP).

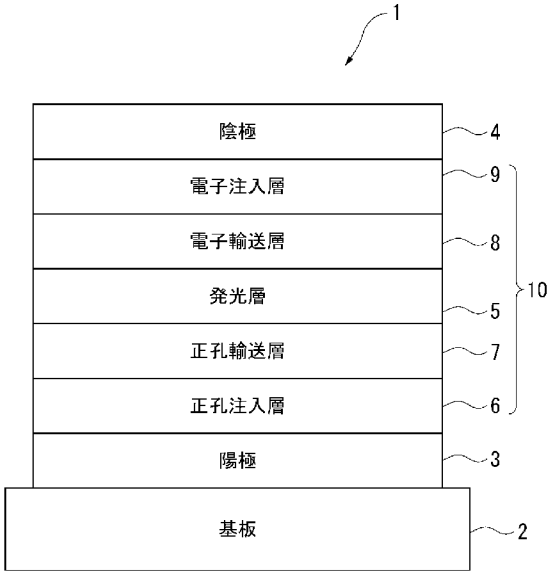
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,

[続葉有]

(54) **Title**: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称 : 有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンス素子用材料

[図1]



2 Substrate
3 Positive electrode
4 Negative electrode
5 Light-emitting layer
6 Hole injection layer
7 Hole transportation layer
8 Electron transportation layer
9 Electron injection layer

(57) **Abstract**: This organic electroluminescence element is characterized in having: a negative electrode; a positive electrode; and one or more organic thin-film layers, including at least a light-emitting layer, disposed between the negative electrode and the positive electrode; the light-emitting layer including a first material represented by general formula (1) and a second material, which is a fluorescent dopant material.

(57) 要約: 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と、陽極と、前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む１層以上の有機薄膜層と、を有し、前記発光層が、下記一般式（１）で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。

WO 2013/180241 A1

IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンス素子用材料

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子という。）に電圧を印加すると、陽極から正孔が、また陰極から電子が、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とが再結合し、励起子が形成される。このとき、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２５％：７５％の割合で生成する。発光原理に従って分類した場合、蛍光型では、一重項励起子による発光を用いるため、有機ＥＬ素子の内部量子効率は２５％が限界といわれている。一方、燐光型では、三重項励起子による発光を用いるため、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。

蛍光型の有機ＥＬ素子は、近年、長寿命化技術が進展し、携帯電話やテレビ等のフルカラーディスプレイへ応用されつつあるものの、高効率化が課題であった。

[0003] このような背景から、遅延蛍光を利用した高効率の蛍光型の有機ＥＬ素子が提案され、開発がなされている。例えば、特許文献１および特許文献２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る。

このＴＴＦ機構による遅延蛍光を利用すると、蛍光型発光においても理論的に内部量子効率を４０％まで高めることができると考えられている。しかしながら、依然として燐光型発光に比べて高効率化の課題を有するものである。そこで、さらなる内部量子効率向上を図るべく、他の遅延蛍光のメカニズムを利用するものが検討されている。

[0004] 例えば、ＴＡＤＦ（Ｔｈｅｒｍａｌｌｙ　Ａｃｔｉｖａｔｅｄ　Ｄｅｌａｙｅｄ　Ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｃｅ、熱活性化遅延蛍光）機構が挙げられる。このＴＡＤＦ機構は、一重項準位と三重項準位とのエネルギー差（ΔＳＴ）の小さな材料を用いた場合に、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る。このＴＡＤＦ機構を利用した有機ＥＬ素子は、例えば、非特許文献１に開示されている。非特許文献１の有機ＥＬ素子では、ドーパント材料にΔＳＴの小さい化合物を採用することで、熱エネルギーによる三重項準位から一重項準位への逆項間交差が生じる。このＴＡＤＦ機構による遅延蛍光を利用すると、蛍光型発光においても理論的に内部量子効率を１００％まで高めることができると考えられている。

[0005] そして、非特許文献２の有機ＥＬ素子には、特定のホスト材料にスピロ骨格を有する特定の化合物をドーパント材料として用いたドープ膜を有する有機ＥＬ素子が記載されている。この有機ＥＬ素子は、ＴＡＤＦ機構を利用することにより、高い外部量子収率を示す。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１０／１３４３５０号

特許文献2：国際公開第２０１１／０７０９６３号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：安達千波矢、外２名、「高効率熱活性化遅延蛍光の発現とＯＬＥＤへの応用」、有機ＥＬ討論会　第１０回例会予稿集、２０１０年６月１７日～１８日、ｐ．１１－１２

非特許文献2：安達千波矢、外２名、「スピロ骨格分子の熱活性化遅延化蛍光

を利用した高効率蛍光ＥＬ素子の開発」、日本化学会、第９２春季年回予稿集、２０１２年３月２５日～２８日、３Ｍ３－３７

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、非特許文献１および非特許文献２に記載の有機ＥＬ素子は、０．０１ｍＡ／ｃｍ^{2}という低電流密度領域で最大の発光効率を示すが、１ｍＡ／ｃｍ^2～１０ｍＡ／ｃｍ^{2}程度の実用的な高電流密度領域では、いわゆるロールオフが生じ、発光効率が低下する問題がある。

このため、ＴＡＤＦ機構による遅延蛍光の利用については、まだ実用上の課題が多く残されていると考えられ、特に実用的な高電流密度領域における発光効率の向上が要望されている。

[0009] 本発明は、実用的な高電流密度領域において効率的に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンス素子用材料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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、第一の材料に特定の化合物、第二の材料として蛍光発光性ドーパント材料を用いることで、有機ＥＬ素子が実用的な高電流密度領域でも効率的に発光することを見出し、本発明を完成するに至った。

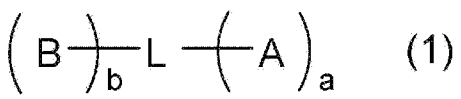
さらに、第二の材料として特定の蛍光発光性ドーパント材料を用いると、より有利な効果を奏すると推測している。

[0011] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と、陽極と、前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む１層以上の有機薄膜層と、

を有し、前記発光層が、下記一般式（１）で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。

[0012]

[化1]



(1)

[0013] （前記一般式（１）において、

Ａは下記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｂは下記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｌは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

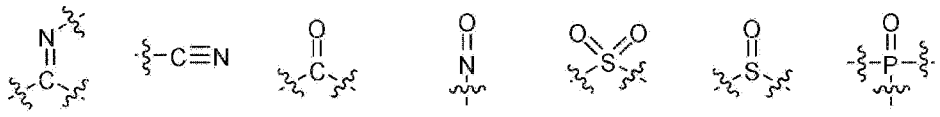
ａは、Ｌに直接結合するＡの置換数を表す１～５の整数であり、

ａが２以上の場合、複数のＡは互いに同じまたは異なる。

ｂは、Ｌに直接結合するＢの置換数を表す１～５の整数であり、

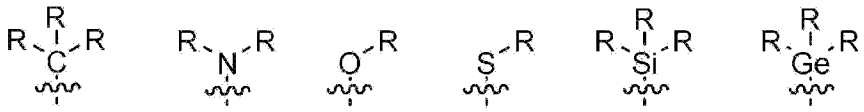
ｂが２以上の場合、複数のＢは互いに同じまたは異なる。）

[0014] [化2]



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

[0015] [化3]



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

[0016] （前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、

Ｒは、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

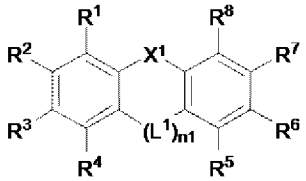
置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、である。

複数のＲが存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数のＲは互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。）

[0017] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式（１）におけるＢが下記一般式（２），（３），（４），（５），および（６）のいずれかで表されることが好ましい。

[0018] [化4]



(2)

[0019] （前記一般式（２）において、

Ｒ[1]～Ｒ[8]は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～３０のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数２～３０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルチオ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基である。

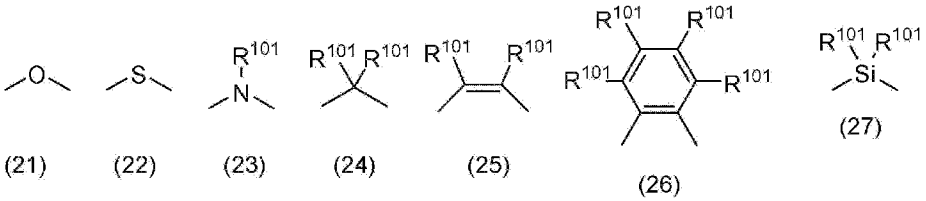
ただし、R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、およびR^7とR^8のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

L^1は、下記一般式（２１）～（２７）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ｎ１は１～３の整数を表し、ｎ１が２または３の場合、複数のL^1は互いに同じまたは異なる。

X^1は、下記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

[0020] [化5]



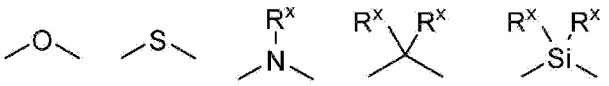
(21) (22) (23) (24) (25) (26) (27)

[0021] （前記一般式（２３）～（２７）において、R^{101}は、前記一般式（２）におけるR^1～R^8と同義である。

ただし、一般式（２）において、R^1～R^8のうち一つまたはR^{101}のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。

複数のR^{101}が存在する場合は、互いに同じまたは異なる。）

[0022] [化6]



(41) (42) (43) (44) (45)

[0023] （前記一般式（４３）～（４５）において、R^xは、

水素原子、

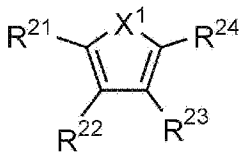
置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のR^xが存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[0024] [化7]



(3)

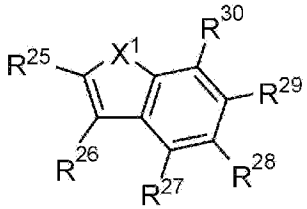
[0025] （前記一般式（３）において、Ｒ^{21}～Ｒ^{24}は、前記一般式（２）におけるＲ^{1}～Ｒ^{8}と同義である。

ただし、Ｒ^{21}とＲ^{22}、Ｒ^{22}とＲ^{23}、およびＲ^{23}とＲ^{24}のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

Ｘ^{1}は前記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（３）において、Ｒ^{21}～Ｒ^{24}およびＲ^{x}のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0026] [化8]



(4)

[0027] （前記一般式（４）において、

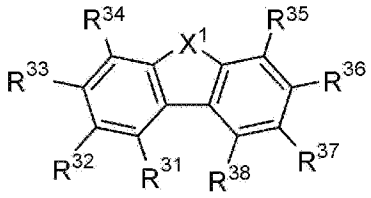
Ｒ^{25}～Ｒ^{30}は、前記一般式（２）におけるＲ^{1}～Ｒ^{8}と同義である。

ただし、Ｒ^{25}とＲ^{26}、Ｒ^{27}とＲ^{28}、Ｒ^{28}とＲ^{29}、およびＲ^{29}とＲ^{30}のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

Ｘ^{1}は前記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（４）において、Ｒ^{25}～Ｒ^{30}およびＲ^{x}のうちの一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0028] [化9]



(5)

[0029] （前記一般式（５）において、

R^{31}～R^{38}は、前記一般式（２）におけるR^{1}～R^{8}と同義である。

ただし、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}、R^{35}とR^{36}、R^{36}とR^{37}、R^{37}とR^{38}のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^{1}は前記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（５）において、R^{31}～R^{38}およびR^{x}のうちの一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0030] [化10]

$$(Z^{b})_{r}\text{——}Ar^{b}\text{—} \qquad (6)$$

[0031] （前記一般式（６）において、

Ar^{b}は置換または無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である。

Z^{b}は、

置換もしくは無置換の炭素数４～３０の三級アルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～３０のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルチオ基、または

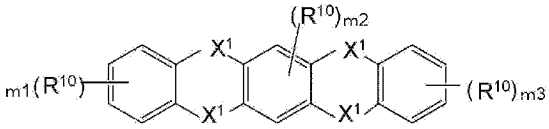
置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基である。

ｒは、Ar^{b}に直接結合するZ^{b}の置換数を表す１～５の整数であり、ｒが２以上の場合、複数のZ^{b}はそれぞれ同じまたは異なる。）

[0032] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式（２）は、下記一般式（２ａ）で表されることが好ましい。

[0033]

[化11]



(2a)

[0034] （前記一般式（２ａ）において、Ｒ^{10}は、前記一般式（２）におけるＲ^{1}～Ｒ^{8}と同義である。

ｍ１およびｍ３は０から４までの整数、ｍ２は０から２までの整数を表す。

複数のＲ^{10}は、互いに同じまたは異なる。

Ｘ^{1}は前記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

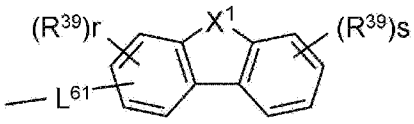
複数のＸ^{1}は、互いに同じ、または異なる。

ただし、前記一般式（２ａ）において、Ｒ^{10}および前記式（４３）～（４５）のＲ^{x}のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0035] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式（５）におけるＲ^{31}～Ｒ^{38}の少なくともいずれか１つは、下記一般式（５１）で表されることが好ましい。

[0036] [化12]



(51)

[0037] （前記一般式（５１）において、

Ｒ^{39}は、前記一般式（２）におけるＲ^{1}～Ｒ^{8}と同義である。

ｒは０から３までの整数を表し、Ｓは０から４までの整数を表す。

複数のＲ^{39}は、互いに同一または異なる。

Ｘ^{1}は前記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

Ｌ^{61}は単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

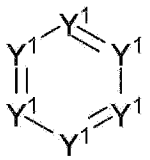
これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。）

[0038] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式（１）におけるＡが、下記一般式（８），（９），（１０），（１１），（１２），（１３）および（１４）のいずれかで表されることが好ましい。

[0039] [化13]



(8)

[0040] （前記一般式（８）において、Y^1のうち２～４個は窒素原子であり、１つは、Ｌに結合する炭素原子であり、その他のY^1は、CR^yである。

前記一般式（８）が複数のR^yを有する場合、R^yは、それぞれ独立して、

水素原子、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～６０のアルキルシリル基、

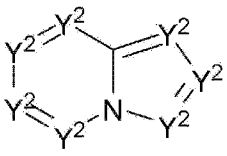
置換もしくは無置換の環形成炭素数８～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基である。

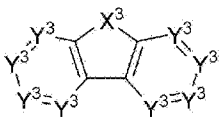
隣接する２つのＹ^{1}がＣＲ^{y}であるとき、隣接する２つのＹ^{1}が飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。）

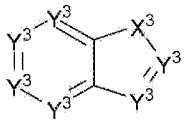
[0041] [化14]

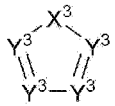

(9)

[0042] （前記一般式（９）において、Ｙ^{2}は前記一般式（８）におけるＹ^{1}と同義である。）

[0043] [化15]


(10)


(11)

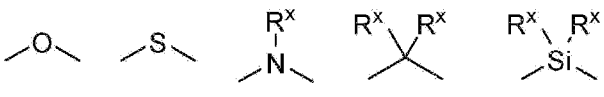

(12)

[0044] （前記一般式（１０），（１１），（１２）において、

Ｙ^{3}は前記一般式（８）におけるＹ^{1}と同義である。

Ｘ^{3}は下記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

[0045] [化16]


(41) (42) (43) (44) (45)

[0046] （前記一般式（４３）～（４５）において、

Ｒ^{x}は、それぞれ独立に、

水素原子、

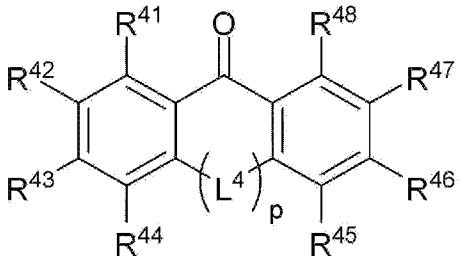
置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ^{x}が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[0047] [化17]



(13)

[0048] （前記一般式（１３）において、

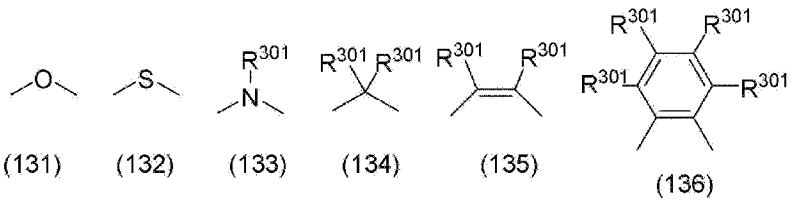
Ｒ^{41}～Ｒ^{48}のうち一つはＬに対して結合する単結合であり、

その他のＲ^{41}～Ｒ^{48}は、前記一般式（８）におけるＲ^{y}と同義である。

Ｌ^{4}は下記一般式（１３１）～（１３６）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ｐは１～３の整数を表し、ｐが２または３の場合、複数のＬ^{4}は互いに同じまたは異なる。）

[0049] [化18]



(131) (132) (133) (134) (135) (136)

[0050] （前記一般式（１３３）～（１３６）において、

Ｒ^{301}は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ^{301}が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[0051]

[化19]

$$—Ar^a—(Z^a)_q \qquad (14)$$

[0052] （前記一般式（１４）において、

Ａｒ^{a}は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、または、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基である。

Ｚ^{a}は、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基である。

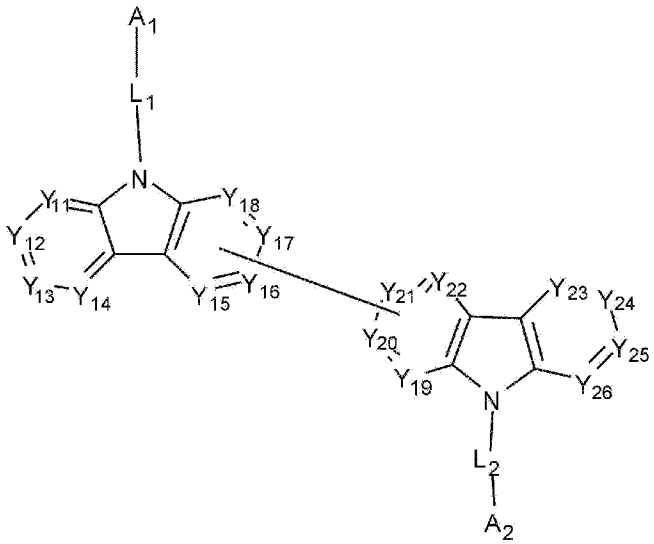
ｑは、Ａｒ^{a}に直接結合するＺ^{a}の置換数を表す１～５の整数であり、

ｑが２以上の場合、複数のＺ^{a}は、互いに同一または異なる。）

[0053] 前記一般式（１）で表される第１の材料としては、下記一般式（１０１）で表されるビスカルバゾール誘導体が好ましい。

[0054]

[化20]



(101)

[0055] 上記一般式（１０１）において、A_1及びA_2は、互いに独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

シアノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数７～３０のアラルキル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数３～６０のアルキルシリル基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数８～３０のアリールシリル基を表す

。

但し、A_1及びA_2の少なくとも１つは、シアノ基であることが好ましい。

[0056] 上記一般式（１０１）において、Y_{11}～Y_{14}およびY_{23}～Y_{26}は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ）または窒素原子を表し、Y_{15}～Y_{18}は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ）、窒素原子またはY_{19}～Y_{22}のいずれかと結合する炭素原子を表し、Y_{19}～Y_{22}は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ）、窒素原子またはY_{15}～Y_{18}

のいずれかと結合する炭素原子を表し、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｒにおける置換基は、上述のＡ$_1$およびＡ$_2$が置換基を有する場合の置換基と同義である。

[0057] 上記一般式（１０１）において、Ｌ$_1$及びＬ$_2$は、互いに独立して、

単結合、

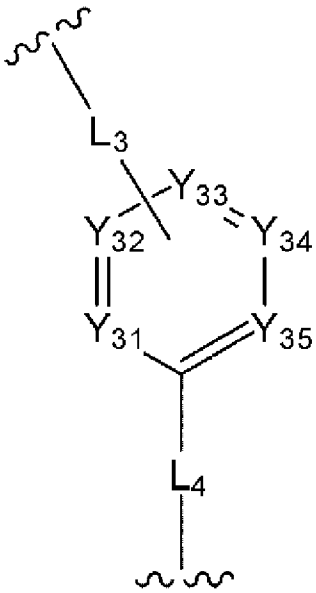
置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の２価の複素環基、または

当該２価の芳香族炭化水素基および当該２価の複素環基が連結した基を表す。

[0058] また、前記Ｌ$_1$及び前記Ｌ$_2$の少なくとも一方が、下記一般式（ａ）で表されることが好ましい。

[0059] [化21]



(a)

[0060] 上記一般式（ａ）において、Ｙ$_{31}$～Ｙ$_{35}$は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ$_a$）、窒素原子またはＬ$_3$と結合する炭素原子を表し、Ｒ$_a$は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。Ｒ$_a$における置換基は、上述のＡ$_1$およびＡ$_2$が置換基を有する場合の置換基と同義である。

上記一般式（ａ）において、Ｌ$_3$及びＬ$_4$は、互いに独立して

単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、

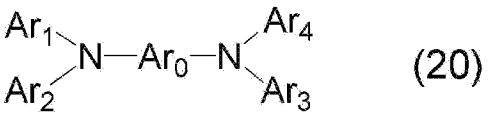
置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の２価の複素環基、または

当該２価の芳香族炭化水素基および当該２価の複素環基が連結した基を表す。

[0061] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料は、下記一般式（２０）で表されることが好ましい。

[0062] [化22]



(20)

[0063] （前記一般式（２０）において、

Ar_0は、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～５０の２価の縮合芳香族炭化水素基であり、

Ar_1～Ar_4は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアルキル基、または、

置換もしくは無置換の炭素数７～３０のアラルキル基である。）

[0064] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

遅延蛍光比率が３７．５％より大きい

ことが好ましい。

[0065] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

過渡ＥＬ測定における電圧除去後１μｓ経過後の残存強度比が３６．０％より大きい

ことが好ましい。

[0066] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が５０ｎｍ以

上である

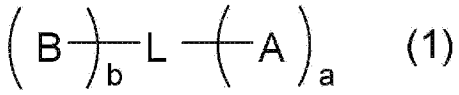
ことが好ましい。

[0067] また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子として、発光層に含まれる第二の材料が、重金属錯体ではないドーパント材料を用いた形態となる場合もある。

すなわち、この場合の本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と、陽極と、前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む１層以上の有機薄膜層と、を有し、前記発光層が、前記一般式（１）で表される第一の材料とドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。但し、前記ドーパント材料は、重金属錯体ではない。この場合の一般式（１）で表される第一の材料については、上述と同義である。

[0068] 一方、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式（１）で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことを特徴とする。

[0069] [化23]



(1)

[0070] （前記一般式（１）において、

Ａは下記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｂは下記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｌは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

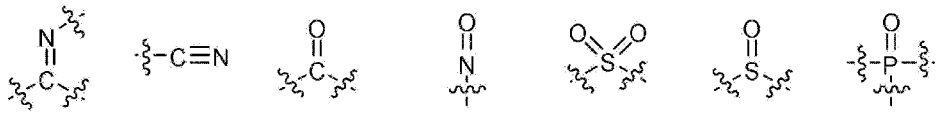
ａは、Ｌに直接結合するＡの置換数を表す１～５の整数であり、

ａが２以上の場合、複数のＡは互いに同じまたは異なる。

ｂは、Ｌに直接結合するＢの置換数を表す１～５の整数であり、

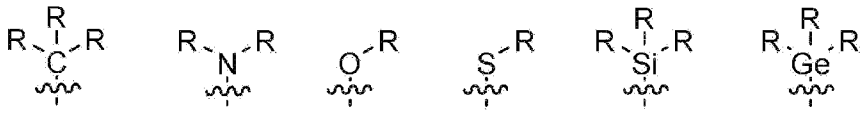
ｂが２以上の場合、複数のＢは互いに同じまたは異なる。）

[0071] [化24]



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

[0072] [化25]



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

[0073] （前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、

Ｒは、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、である。

複数のＲが存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数のＲは互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。）

[0074] 本発明の有機ＥＬ素子は、実用的な高電流密度領域においても効率的に発光する。

図面の簡単な説明

[0075] [図1]本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の一例の概略構成を示す図である。

[図2]会合体形成による物理モデルの一例を示す図である。

[図3]発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関

係を示す図である。

[図4]発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。

[図5]過渡ＥＬ波形の測定系を示す図である。

[図6A]遅延蛍光由来の発光強度比の測定方法を示す図であり、ＥＬ素子の発光強度の時間変化を示す図である。

[図6B]遅延蛍光由来の発光強度比の測定方法を示す図であり、光強度の平方根の逆数の時間変化を示す図である。

[図7]発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。

[図8A]分光エリプソメトリー測定の一例を示す図であり、光源からの入射光の入射角度を示す概略図である。

[図8B]分光エリプソメトリー測定の一例を示す図であり、測定対象となるシリコン基板上の有機薄膜の断面図である。

[図9]本発明の実施例に係るホスト材料の分子軌道図である。

[図10]本発明の実施例に係るホスト材料の分子軌道図である。

[図11]本発明の実施例に係るホスト材料の分子軌道図である。

[図12]本発明の実施例に係る有機ＥＬ素子の発光強度の時間変化を示す図である。

[図13]本発明の実施例に係る有機ＥＬ素子の発光強度の時間変化を示す図である。

[図14]本発明の実施例に係る有機ＥＬ素子の発光強度の時間変化を示す図である。

[図15]本発明の実施例に係る有機ＥＬ素子の発光強度の時間変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0076] （有機ＥＬ素子の素子構成）

以下、本発明に係る有機ＥＬ素子の素子構成について説明する。

本発明の有機ＥＬ素子は、一対の電極間に有機化合物層を備える。この有機化合物層は、有機化合物で構成される層を少なくとも一層、有する。有機化合物層は、無機化合物を含んでいてもよい。

本発明の有機ＥＬ素子において、有機化合物層のうち少なくとも１層は、発光層を有する。そのため、有機化合物層は、例えば、一層の発光層で構成されていてもよいし、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、正孔障壁層、電子障壁層等の公知の有機ＥＬ素子で採用される層を有していてもよい。

[0077] 有機ＥＬ素子の代表的な素子構成としては、

（ａ）陽極／発光層／陰極

（ｂ）陽極／正孔注入・輸送層／発光層／陰極

（ｃ）陽極／発光層／電子注入・輸送層／陰極

（ｄ）陽極／正孔注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／陰極

（ｅ）陽極／正孔注入・輸送層／発光層／障壁層／電子注入・輸送層／陰極

などの構造を挙げることができる。

上記の中で（ｄ）の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

なお、上記「発光層」とは、一般的にドーピングシステムが採用されており、第一の材料と第二の材料とを含む有機化合物層である。第一の材料は、一般的に電子と正孔の再結合を促し、再結合により生じた励起エネルギーを第二の材料に伝達させる。このような第一の材料は、ホスト材料と呼ばれることが多く、以下の説明でも、第一の材料のことをホスト材料という。また、第二の材料は、一般的にホスト材料（第一の材料）から励起エネルギーを受け取り、高い発光性能を示す。このような第二の材料は、ドーパント材料と呼ばれることが多く、以下の説明でも、第二の材料のことをドーパント材料という。ドーパント材料としては、量子収率の高い化合物が好まれる。本発明では、ドーパント材料は、蛍光発光を示す材料（蛍光発光性ドーパント材料）が用いられる。

上記「正孔注入・輸送層」は「正孔注入層および正孔輸送層のうちの少なくともいずれか１つ」を意味し、「電子注入・輸送層」は「電子注入層および電子輸送層のうちの少なくともいずれか１つ」を意味する。ここで、正孔注入層および正孔輸送層を有する場合には、陽極側に正孔注入層が設けられていることが好ましい。また、電子注入層および電子輸送層を有する場合には、陰極側に電子注入層が設けられていることが好ましい。

本発明において電子輸送層といった場合には、発光層と陰極との間に存在する電子輸送領域の有機層のうち、最も電子移動度の高い有機層をいう。電子輸送領域が一層で構成されている場合には、当該層が電子輸送層である。また、発光層と電子輸送層との間には、構成（ｅ）に示すように発光層で生成された励起エネルギーの拡散を防ぐ目的で、必ずしも電子移動度の高くない障壁層が設けられることがある。そのため、発光層に隣接する有機層が電子輸送層に必ずしも該当しない。

[0078] 図１に、本発明の実施形態における有機ＥＬ素子の一例の概略構成を示す。

有機ＥＬ素子１は、透光性の基板２と、陽極３と、陰極４と、陽極３と陰極４との間に配置された有機化合物層１０と、を有する。

有機化合物層１０は、ホスト材料およびドーパント材料を含む発光層５を有する。また、有機化合物層１０は、発光層５と陽極３との間に、陽極３から順に、正孔注入層６、正孔輸送層７を有する。さらに、有機化合物層１０は、発光層５と陰極４との間に、発光層５側から順に、電子輸送層８、電子注入層９を有する。

[0079]（発光層）

〔発光層の化合物〕

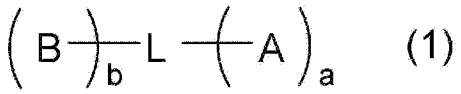
本発明において、ホスト材料、及びドーパント材料に用いる化合物は、次の通りである。

・ホスト材料

ホスト材料としては、下記一般式（１）で表される第一の材料を用いるこ

とができる。

[0080] [化26]



(1)

[0081] （前記一般式（１）において、

Ａは下記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｂは下記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｌは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

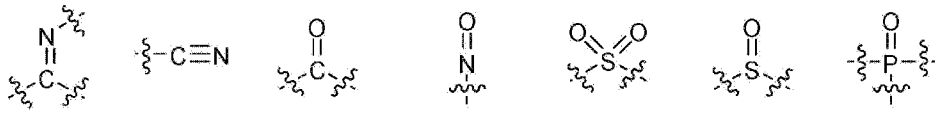
ａは、Ｌに直接結合するＡの置換数を表す１～５の整数であり、

ａが２以上の場合、複数のＡは互いに同じまたは異なる。

ｂは、Ｌに直接結合するＢの置換数を表す１～５の整数であり、

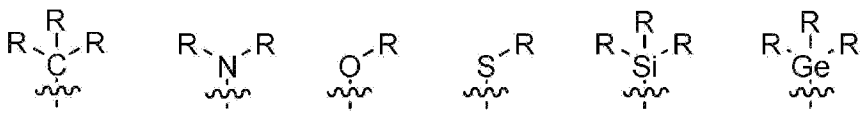
ｂが２以上の場合、複数のＢは互いに同じまたは異なる。）

[0082] [化27]



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

[0083] [化28]



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

[0084] （前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、

Ｒは、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、である。

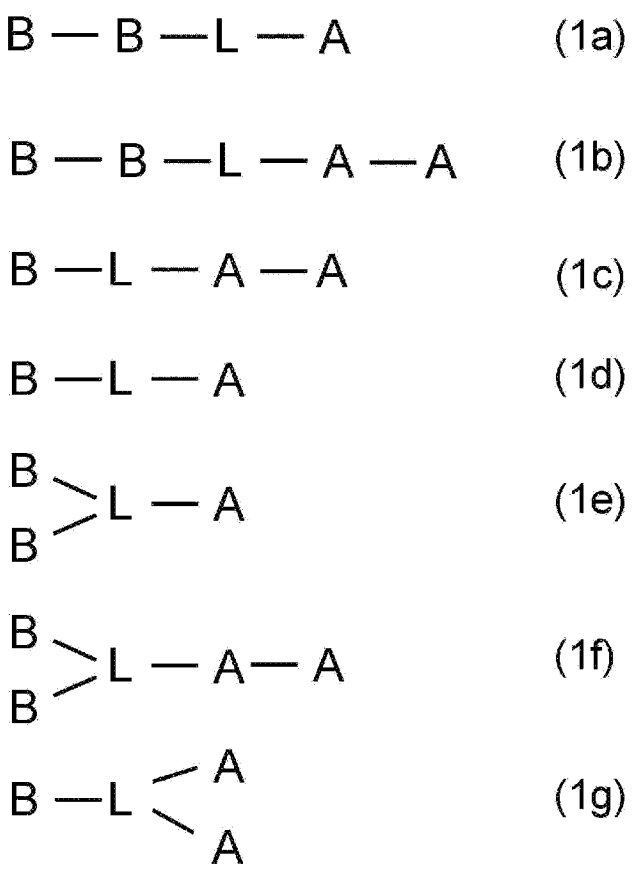
複数のＲが存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数のＲは互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。）

[0085] 前記一般式（１）において、Ｂはドナー要素を有する構造であり、Ａはアクセプター要素を有する構造である。すなわち、Ｂの有する上記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造がドナー要素を有する構造であり、Ａの有する上記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造がアクセプター要素を有する構造である。なお、ドナー要素とは、電子供与性を指し、アクセプター要素とは、電子受容性を指す。

[0086] 前記一般式（１）は、下記一般式（１ａ）～（１ｇ）のいずれかであることが好ましい。

[0087]

[化29]



[0088] 前記一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）において、環形成炭素数６～３０のアリール基としては、縮合アリール基も含まれ、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、ベンズアントリル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基、９－フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、１－クリセニル基、２－クリセニル基、３－クリセニル基、４－クリセニル基、５－クリセニル基、６－クリセニル基、ベンゾ［ｃ］フェナントリル基、ベンゾ［ｇ］クリセニル基、１－トリフェニレニル基、２－トリフェニレニル基、３－トリフェニレニル基、４－トリフェニレニル基、１－フルオレニル基、２－フルオレニル基、３－フルオレニル基、４－フルオレニル基、９－フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、２－ビフェニルイル基、３－ビフェニルイル基、４－ビフェニルイル基、ｏ－ターフェニル基、ｍ－タ

ーフェニルー４ーイル基、ｍーターフェニルー３ーイル基、ｍーターフェニルー２ーイル基、ｐーターフェニルー４ーイル基、ｐーターフェニルー３ーイル基、ｐーターフェニルー２ーイル基、ｍークウォーターフェニル基、３ーフルオランテニル基、４ーフルオランテニル基、８ーフルオランテニル基、９ーフルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、ｏートリル基、ｍートリル基、ｐートリル基、２，３ーキシリル基、３，４ーキシリル基、２，５ーキシリル基、メシチル基、ｏークメニル基、ｍークメニル基、ｐークメニル基、ｐーｔーブチルフェニル基、ｐー（２ーフェニルプロピル）フェニル基、４’ーメチルビフェニルイル基、４”ーｔーブチルーｐーターフェニルー４ーイル基が挙げられる。

アリール基としては、環形成炭素数が６～２０であることが好ましく、より好ましくは６～１２であることが好ましい。上記アリール基の中でもフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ターフェニル基が特に好ましい。

[0089] 環形成原子数５～３０の複素環基としては、縮合複素環基も含まれ、例えば、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、イミダゾリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、ベンゾチオフェニル基、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキサン環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、カルバゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、ジベンゾフラン環から形成される基が挙げられる

。

さらに具体的には、１－ピロリル基、２－ピロリル基、３－ピロリル基、ピラジニル基、２－ピリジニル基、２－ピリミジニル基、４－ピリミジニル基、５－ピリミジニル基、６－ピリミジニル基、１，２，３－トリアジン－４－イル基、１，２，４－トリアジン－３－イル基、１，３，５－トリアジン－２－イル基、１－イミダゾリル基、２－イミダゾリル基、１－ピラゾリル基、１－インドリジニル基、２－インドリジニル基、３－インドリジニル基、５－インドリジニル基、６－インドリジニル基、７－インドリジニル基、８－インドリジニル基、２－イミダゾピリジニル基、３－イミダゾピリジニル基、５－イミダゾピリジニル基、６－イミダゾピリジニル基、７－イミダゾピリジニル基、８－イミダゾピリジニル基、３－ピリジニル基、４－ピリジニル基、１－インドリル基、２－インドリル基、３－インドリル基、４－インドリル基、５－インドリル基、６－インドリル基、７－インドリル基、１－イソインドリル基、２－イソインドリル基、３－イソインドリル基、４－イソインドリル基、５－イソインドリル基、６－イソインドリル基、７－イソインドリル基、２－フリル基、３－フリル基、２－ベンゾフラニル基、３－ベンゾフラニル基、４－ベンゾフラニル基、５－ベンゾフラニル基、６－ベンゾフラニル基、７－ベンゾフラニル基、１－イソベンゾフラニル基、３－イソベンゾフラニル基、４－イソベンゾフラニル基、５－イソベンゾフラニル基、６－イソベンゾフラニル基、７－イソベンゾフラニル基、２－キノリル基、３－キノリル基、４－キノリル基、５－キノリル基、６－キノリル基、７－キノリル基、８－キノリル基、１－イソキノリル基、３－イソキノリル基、４－イソキノリル基、５－イソキノリル基、６－イソキノリル基、７－イソキノリル基、８－イソキノリル基、２－キノキサリニル基、５－キノキサリニル基、６－キノキサリニル基、１－カルバゾリル基、２－カルバゾリル基、３－カルバゾリル基、４－カルバゾリル基、９－カルバゾリル基、アザカルバゾリル－１－イル基、アザカルバゾリル－２－イル基、アザカルバゾリル－３－イル基、アザカルバゾリル－４－イル基、アザカルバ

ゾリルー５ーイル基、アザカルバゾリルー６ーイル基、アザカルバゾリルー７ーイル基、アザカルバゾリルー８ーイル基、アザカルバゾリルー９ーイル基、１ーフェナントリジニル基、２ーフェナントリジニル基、３ーフェナントリジニル基、４ーフェナントリジニル基、６ーフェナントリジニル基、７ーフェナントリジニル基、８ーフェナントリジニル基、９ーフェナントリジニル基、１０ーフェナントリジニル基、１ーアクリジニル基、２ーアクリジニル基、３ーアクリジニル基、４ーアクリジニル基、９ーアクリジニル基、１，７ーフェナントロリンー２ーイル基、１，７ーフェナントロリンー３ーイル基、１，７ーフェナントロリンー４ーイル基、１，７ーフェナントロリンー５ーイル基、１，７ーフェナントロリンー６ーイル基、１，７ーフェナントロリンー８ーイル基、１，７ーフェナントロリンー９ーイル基、１，７ーフェナントロリンー１０ーイル基、１，８ーフェナントロリンー２ーイル基、１，８ーフェナントロリンー３ーイル基、１，８ーフェナントロリンー４ーイル基、１，８ーフェナントロリンー５ーイル基、１，８ーフェナントロリンー６ーイル基、１，８ーフェナントロリンー７ーイル基、１，８ーフェナントロリンー９ーイル基、１，８ーフェナントロリンー１０ーイル基、１，９ーフェナントロリンー２ーイル基、１，９ーフェナントロリンー３ーイル基、１，９ーフェナントロリンー４ーイル基、１，９ーフェナントロリンー５ーイル基、１，９ーフェナントロリンー６ーイル基、１，９ーフェナントロリンー７ーイル基、１，９ーフェナントロリンー８ーイル基、１，９ーフェナントロリンー１０ーイル基、１，１０ーフェナントロリンー２ーイル基、１，１０ーフェナントロリンー３ーイル基、１，１０ーフェナントロリンー４ーイル基、１，１０ーフェナントロリンー５ーイル基、２，９ーフェナントロリンー１ーイル基、２，９ーフェナントロリンー３ーイル基、２，９ーフェナントロリンー４ーイル基、２，９ーフェナントロリンー５ーイル基、２，９ーフェナントロリンー６ーイル基、２，９ーフェナントロリンー７ーイル基、２，９ーフェナントロリンー８ーイル基、２，９ーフェナントロリンー１０ーイル基、２，８ーフェナントロリンー１ーイル基、２，８

ーフェナントロリンー３ーイル基、２，８ーフェナントロリンー４ーイル基、２，８ーフェナントロリンー５ーイル基、２，８ーフェナントロリンー６ーイル基、２，８ーフェナントロリンー７ーイル基、２，８ーフェナントロリンー９ーイル基、２，８ーフェナントロリンー１０ーイル基、２，７ーフェナントロリンー１ーイル基、２，７ーフェナントロリンー３ーイル基、２，７ーフェナントロリンー４ーイル基、２，７ーフェナントロリンー５ーイル基、２，７ーフェナントロリンー６ーイル基、２，７ーフェナントロリンー８ーイル基、２，７ーフェナントロリンー９ーイル基、２，７ーフェナントロリンー１０ーイル基、１ーフェナジニル基、２ーフェナジニル基、１ーフェノチアジニル基、２ーフェノチアジニル基、３ーフェノチアジニル基、４ーフェノチアジニル基、１０ーフェノチアジニル基、１ーフェノキサジニル基、２ーフェノキサジニル基、３ーフェノキサジニル基、４ーフェノキサジニル基、１０ーフェノキサジニル基、２ーオキサゾリル基、４ーオキサゾリル基、５ーオキサゾリル基、２ーオキサジアゾリル基、５ーオキサジアゾリル基、３ーフラザニル基、２ーチエニル基、３ーチエニル基、２ーメチルピロールー１ーイル基、２ーメチルピロールー３ーイル基、２ーメチルピロールー４ーイル基、２ーメチルピロールー５ーイル基、３ーメチルピロールー１ーイル基、３ーメチルピロールー２ーイル基、３ーメチルピロールー４ーイル基、３ーメチルピロールー５ーイル基、２ーｔーブチルピロールー４ーイル基、３ー（２ーフェニルプロピル）ピロールー１ーイル基、２ーメチルー１ーインドリル基、４ーメチルー１ーインドリル基、２ーメチルー３ーインドリル基、４ーメチルー３ーインドリル基、２ーｔーブチルー１ーインドリル基、４ーｔーブチルー１ーインドリル基、２ーｔーブチルー３ーインドリル基、４ーｔーブチルー３ーインドリル基、１ージベンゾフラニル基、２ージベンゾフラニル基、３ージベンゾフラニル基、４ージベンゾフラニル基、１ージベンゾチオフェニル基、２ージベンゾチオフェニル基、３ージベンゾチオフェニル基、４ージベンゾチオフェニル基、１ーシラフルオレニル基、２ーシラフルオレニル基、３ーシラフルオレニル基、４ーシラフルオレ

ニル基、１－ゲルマフルオレニル基、２－ゲルマフルオレニル基、３－ゲルマフルオレニル基、４－ゲルマフルオレニル基が挙げられる。

複素環基の環形成原子数は、５～２０であることが好ましく、５～１４であることがさらに好ましい。上記複素環基の中でも１－ジベンゾフラニル基、２－ジベンゾフラニル基、３－ジベンゾフラニル基、４－ジベンゾフラニル基、１－ジベンゾチオフェニル基、２－ジベンゾチオフェニル基、３－ジベンゾチオフェニル基、４－ジベンゾチオフェニル基、１－カルバゾリル基、２－カルバゾリル基、３－カルバゾリル基、４－カルバゾリル基、９－カルバゾリル基が好ましい。１－カルバゾリル基、２－カルバゾリル基、３－カルバゾリル基および４－カルバゾリル基については、９位の窒素原子に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基または置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基が置換されていることが好ましい。

[0090] 前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、炭素数１～３０のアルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐鎖のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基、ｎ－ヘキサデシル基、ｎ－ヘプタデシル基、ｎ－オクタデシル基、ネオペンチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、１－ペンチルヘキシル基、１－ブチルペンチル基、１－ヘプチルオクチル基、３－メチルペンチル基、ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシイソブチル基、１，２－ジヒドロキシエチル基、１，３－ジヒドロキシイソプロピル基、２，３－ジヒドロキシ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、１－クロロエチル基、２－クロロエチル基、２－クロロイソブチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，３－

ジクロロイソプロピル基、２，３－ジクロロ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、１－ブロモエチル基、２－ブロモエチル基、２－ブロモイソブチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，３－ジブロモイソプロピル基、２，３－ジブロモ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、１－ヨードエチル基、２－ヨードエチル基、２－ヨードイソブチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，３－ジヨードイソプロピル基、２，３－ジヨード－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリヨードプロピル基、アミノメチル基、１－アミノエチル基、２－アミノエチル基、２－アミノイソブチル基、１，２－ジアミノエチル基、１，３－ジアミノイソプロピル基、２，３－ジアミノ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリアミノプロピル基、シアノメチル基、１－シアノエチル基、２－シアノエチル基、２－シアノイソブチル基、１，２－ジシアノエチル基、１，３－ジシアノイソプロピル基、２，３－ジシアノ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、１－ニトロエチル基、２－ニトロエチル基、１，２－ジニトロエチル基、２，３－ジニトロ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリニトロプロピル基が挙げられる。

環状のアルキル基（シクロアルキル基）としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、４－メチルシクロヘキシル基、３，５－テトラメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、１－アダマンチル基、２－アダマンチル基、１－ノルボルニル基、２－ノルボルニル基等が挙げられる。

直鎖または分岐鎖のアルキル基の炭素数は、１～１０であることが好ましく、１～６であることがさらに好ましい。上記直鎖または分岐鎖のアルキル基の中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基が好ましい。

シクロアルキル基の環形成炭素数は、３～１０であることが好ましく、５～８であることがさらに好ましい。上記シクロアルキル基の中でも、シクロ

ペンチル基やシクロヘキシル基が好ましい。

アルキル基がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキル基としては、例えば、上記炭素数１～３０のアルキル基が１以上のハロゲン基で置換されたものが挙げられる。具体的には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、トリフルオロメチルメチル基等が挙げられる。

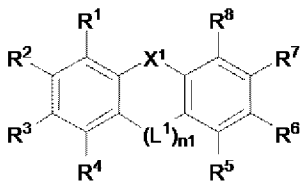
前記一般式（１）において、Ｌとしては、単結合またはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基から誘導される２価の基が好ましい。このようなＬとすることで、化合物において、ＬＵＭＯ、及びＨＯＭＯの電子軌道を重ねないように局在化させることが可能となる。

[0091] さらに、前記一般式（１）で表される化合物において、ＬＵＭＯ、及びＨＯＭＯの電子軌道を重ねないように局在化させる観点から、前記一般式（１）において、ＡおよびＢが部分構造として縮合芳香族炭化水素を有さないことが好ましい。

前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、Ｒが置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基から誘導される基である場合、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基が好ましい。

[0092] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式（１）におけるＢが下記一般式（２），（３），（４），（５），および（６）のいずれかで表されることが好ましい。

[0093] [化30]



(2)

[0094] （前記一般式（２）において、

Ｒ１～Ｒ８は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～３０のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数２～３０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルチオ基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基である。

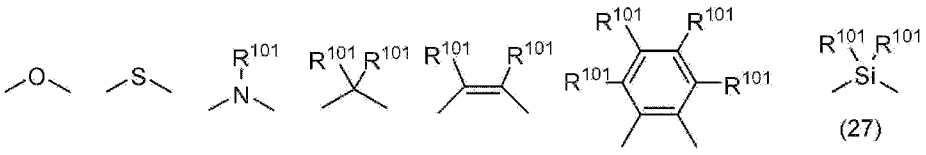
ただし、R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、およびR^7とR^8のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

L^1は、下記一般式（２１）～（２７）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ｎ１は１～３の整数を表し、ｎ１が２または３の場合、複数のL^1は互いに同じまたは異なる。

X^1は、下記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

[0095] [化31]

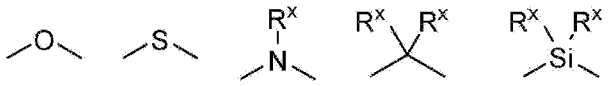


[0096] （前記一般式（２３）～（２７）において、R^{101}は、前記一般式（２）におけるR^1～R^8と同義である。

ただし、一般式（２）において、R^1～R^8のうち一つまたはR^{101}のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。

複数のR^{101}が存在する場合は、互いに同じまたは異なる。）

[0097] [化32]



(41) (42) (43) (44) (45)

[0098] （上記一般式（４３）～（４５）において、Ｒˣは、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

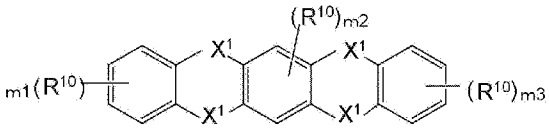
置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲˣが存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[0099] 上記一般式（２）で表される化合物は、下記一般式（２ａ）～（２ｃ）のいずれかで表されてもよい。

[0100] [化33]



(2a)

[0101] （前記一般式（２ａ）において、Ｒ¹⁰は、前記一般式（２）におけるＲ¹～Ｒ⁸と同義である。

ｍ１およびｍ３は０から４までの整数、ｍ２は０から２までの整数を表す。

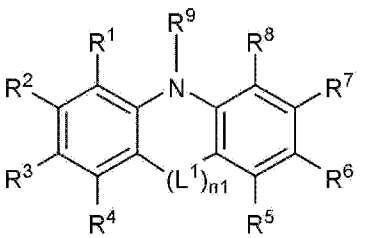
複数のＲ¹⁰は、互いに同じまたは異なる。

Ｘ¹は上記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数のＸ¹は、互いに同じ、または異なる。

ただし、一般式（２ａ）において、Ｒ¹⁰および上記式（４３）～（４５）のＲˣのうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

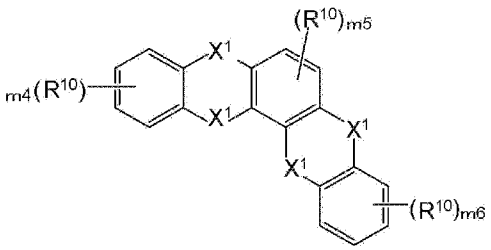
[0102] [化34]



(2b)

[0103] （前記一般式（２ｂ）において、Ｒ[1]～Ｒ[8]、Ｌ[1]、およびｎ１は上記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]、Ｌ[1]、およびｎ１と同義である。前記一般式（２ｂ）において、Ｒ[9]は、上記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である。）

[0104] [化35]



(2c)

[0105] （前記一般式（２ｃ）において、Ｒ[10]は、前記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である。

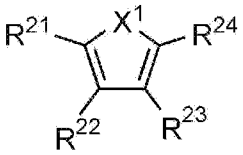
ｍ４およびｍ６は０から４までの整数、ｍ５は０から２までの整数を表す。

複数のＲ[10]は、互いに同じまたは異なる。

Ｘ[1]は上記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数のＸ[1]は、互いに同じ、または異なる。）

[0106] [化36]



(3)

[0107] （前記一般式（３）において、

Ｒ[21]～Ｒ[24]は、前記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である。

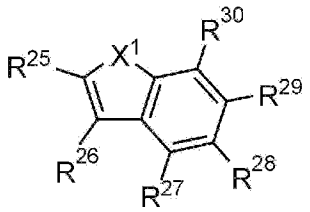
ただし、Ｒ[21]とＲ[22]、Ｒ[22]とＲ[23]、およびＲ[23]とＲ[24]のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

Ｘ[1]は上記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

ただし、前記一般式（３）において、Ｒ[21]～Ｒ[24]およびＲ[x]のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0108]

[化37]



(4)

[0109] （前記一般式（４）において、

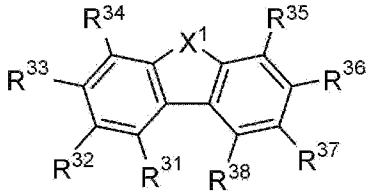
Ｒ[25]～Ｒ[30]は、前記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である。

ただし、Ｒ[25]とＲ[26]、Ｒ[27]とＲ[28]、Ｒ[28]とＲ[29]、およびＲ[29]とＲ[30]のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

Ｘ[1]は上記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（４）において、Ｒ[25]～Ｒ[30]およびＲ[x]のうちの一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0110] [化38]



(5)

[0111] （前記一般式（５）において、

Ｒ[31]～Ｒ[38]は、前記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である。

ただし、Ｒ[31]とＲ[32]、Ｒ[32]とＲ[33]、Ｒ[33]とＲ[34]、Ｒ[35]とＲ[36]、Ｒ[36]とＲ[37]、Ｒ[37]とＲ[38]のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

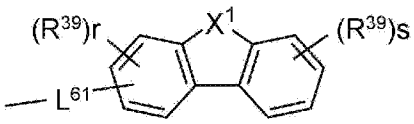
Ｘ[1]は上記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（５）において、Ｒ[31]～Ｒ[38]およびＲ[x]のうちの一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[0112] 前記一般式（５）におけるＲ[31]～Ｒ[38]の少なくともいずれか１つは、下記一般式（５１）で表されることが好ましい。

[0113]

[化39]



(51)

[0114] （前記一般式（５１）において、

Ｒ^{39}は、前記一般式（２）におけるＲ^{1}～Ｒ^{8}と同義である。

ｒは０から３までの整数を表し、Ｓは０から４までの整数を表す。

複数のＲ^{39}は、互いに同一または異なる。

Ｘ^{1}は上記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

Ｌ^{61}は単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。）

[0115] [化40]

$$(Z^{b})_{r}\text{——}Ar^{b}\text{—} \qquad (6)$$

[0116] （前記一般式（６）において、

Ａｒ^{b}は、単結合、または置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である。

Ｚ^{b}は、

置換もしくは無置換の炭素数４～３０の三級アルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～３０のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルチオ基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基である。

ｒは、Ａｒ^{b}に直接結合するＺ^{b}の置換数を表す１～５の整数であり、

ｒが２以上の場合、複数のＺ^{b}はそれぞれ同じまたは異なる。）

[0117] 前記一般式（２）～（６），（５１）において、環形成炭素数６～３０のアリール基、および環形成原子数５～３０の複素環基としては、前記一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）で説明した基が挙げられる。

一般式（２）～（５），（５１）において、炭素数１～３０のアルキル基としては、前記一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）で説明した基が挙げられる。

前記一般式（６）における炭素数４～３０の三級アルキル基としては、前記一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）で説明した基のうち、三級アルキル基が挙げられる。

前記一般式（２）～（６）において、炭素数３～６０のアルキルシリル基としては、上記炭素数１～３０のアルキル基で例示したアルキル基を有するトリアルキルシリル基が挙げられ、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリーｎーブチルシリル基、トリーｎーオクチルシリル基、トリイソブチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルーｎープロピルシリル基、ジメチルーｎーブチルシリル基、ジメチルーｔーブチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等が挙げられる。３つのアルキル基は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0118] 環形成炭素数６～６０のアリールシリル基としては、ジアルキルアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、トリアリールシリル基が挙げられる。

ジアルキルアリールシリル基は、例えば、上記炭素数１～３０のアルキル基で例示したアルキル基を２つ有し、上記環形成炭素数６～３０のアリール基を１つ有するジアルキルアリールシリル基が挙げられる。ジアルキルアリールシリル基の炭素数は、８～３０であることが好ましい。２つのアルキル基は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

アルキルジアリールシリル基は、例えば、上記炭素数１～３０のアルキル基で例示したアルキル基を１つ有し、上記環形成炭素数６～３０のアリール基を２つ有するアルキルジアリールシリル基が挙げられる。アルキルジアリールシリル基の炭素数は、１３～３０であることが好ましい。２つのアリール基は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

トリアリールシリル基は、例えば、上記環形成炭素数６～３０のアリール基を３つ有するトリアリールシリル基が挙げられる。トリアリールシリル基の炭素数は、１８～３０であることが好ましい。３つのアリール基は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

このようなアリールシリル基としては、例えば、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニルｔ－ブチルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。

[0119] 炭素数１～３０のアルコキシ基は、－ＯＲ$_V$と表される。このＲ$_V$の例として、上記炭素数１～３０のアルキル基が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。

アルコキシ基がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルコキシ基としては、例えば、上記炭素数１～３０のアルコキシ基が１以上のハロゲン基で置換されたものが挙げられる。

[0120] 環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基は、－ＯＲ$_W$と表される。このＲ$_W$の例として、上記環形成炭素数６～３０のアリール基が挙げられる。このアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

[0121] 炭素数２～６０のアルキルアミノ基は、－ＮＨＲ$_V$、または－Ｎ（Ｒ$_V$）$_2$と表される。このＲ$_V$の例として、上記炭素数１～３０のアルキル基が挙げられる。

環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基は、－ＮＨ$_2$Ｒ$_W$、または－ＮＨ（Ｒ$_W$）$_2$と表される。このＲ$_W$の例として、上記環形成炭素数６～３０のアリール基が挙げられる。

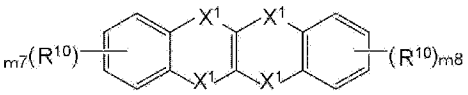
[0122] 炭素数１～３０のアルキルチオ基は、－ＳＲ$_V$と表される。このＲ$_V$の例として、上記炭素数１～３０のアルキル基が挙げられる。

環形成炭素数６～３０のアリールチオ基は、－ＳＲ$_W$と表される。このＲ$_W$の例として、上記環形成炭素数６～３０のアリール基が挙げられる。

[0123] 前記一般式（２）～（６），（５１）において、Ｒ^1～Ｒ^8、Ｒ^{11}～Ｒ^{19}、Ｒ^{21}～Ｒ^{24}、Ｒ^{101}、Ｒ^{201}、Ｒ^x、Ｒ^{25}～Ｒ^{30}、ならびにＲ^{31}～Ｒ^{38}が置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である場合、Ａｒ^b、およびＲ$_W$は、前記一般式（１）で表される化合物において、ＬＵＭＯ、及びＨＯＭＯの電子軌道を重ねないように局在化させる観点から、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基が好ましい。

[0124] なお、前記一般式（１）におけるＢは、下記一般式（３ａ）で表されてもよい。

[0125] [化41]



(3a)

[0126] （前記一般式（３ａ）において、Ｒ^{10}は、前記一般式（２）におけるＲ^1～Ｒ^{8}と同義である。

ｍ７およびｍ８は０から４までの整数を表す。

複数のＲ^{10}は、互いに同じまたは異なる。

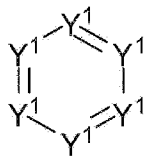
Ｘ^{1}は上記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数のＸ^{1}は、互いに同じ、または異なる。）

[0127] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、一般式（１）にお

けるＡが、下記一般式（８），（９），（１０），（１１），（１２），（１３）および（１４）のいずれかで表されることが好ましい。

[0128] [化42]



(8)

[0129] （前記一般式（８）において、Y^1のうち２～４個は窒素原子であり、１つは、Ｌに結合する炭素原子であり、その他のY^1は、CR^yである。

一般式（８）が複数のR^yを有する場合、R^yは、それぞれ独立して、

水素原子、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～６０のアルキルシリル基、

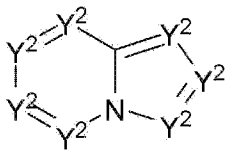
置換もしくは無置換の環形成炭素数８～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基である。

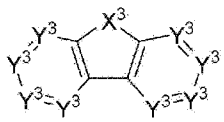
隣接する２つのＹ[1]がＣＲ[y]であるとき、隣接する２つのＹ[1]が飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。）

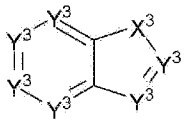
[0130] [化43]

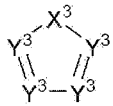

(9)

[0131] （前記一般式（９）において、Ｙ[2]は前記一般式（８）におけるその他のＹ[1]と同義である。）

[0132] [化44]


(10)


(11)


(12)

[0133] （前記一般式（１０），（１１），（１２）において、

Ｙ[3]は前記一般式（８）におけるその他のＹ[1]と同義である。

Ｘ[3]は下記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

[0134] [化45]


(41) (42) (43) (44) (45)

[0135] （前記一般式（４３）～（４５）において、

Ｒ[x]は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアリール基、

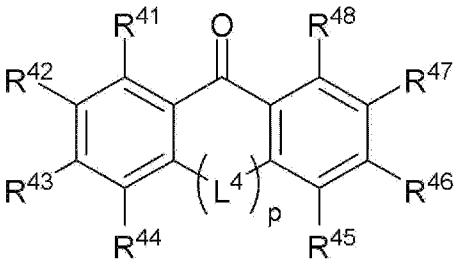
置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ[x]が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[0136]

[化46]



(13)

[0137] （前記一般式（１３）において、

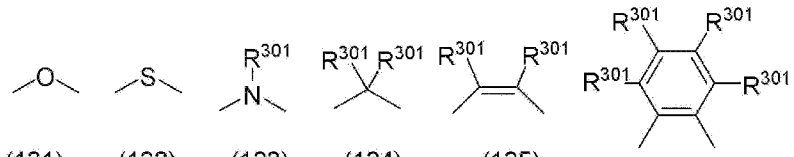
Ｒ^{41}～Ｒ^{48}のうち一つはＬに対して結合する単結合であり、

その他のＲ^{41}～Ｒ^{48}は、前記一般式（８）におけるＲ^{y}と同義である。

Ｌ^{4}は下記一般式（１３１）～（１３６）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ｐは１～３の整数を表し、ｐが２または３の場合、複数のＬ^{4}は互いに同じまたは異なる。）

[0138] [化47]



(131) (132) (133) (134) (135) (136)

[0139] （前記一般式（１３３）～（１３６）において、

Ｒ^{301}は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ^{301}が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[0140] [化48]

$$—Ar^a—(Z^a)_q \qquad (14)$$

[0141] （前記一般式（１４）において、

Ａｒ^{a}は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、または、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基である。

Z^aは、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基である。

ｑは、Ar^aに直接結合するZ^aの置換数を表す１～５の整数であり、

ｑが２以上の場合、複数のZ^aは、互いに同一または異なる。）

[0142] 一般式（８）～（１４）において、環形成炭素数６～３０のアリール基、環形成原子数５～３０の複素環基、および炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～６０のアルキルシリル基、環形成炭素数８～３０のアリールシリル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、および環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基としては、上述した一般式（１）ならびに（ｂ－１）～（ｂ－２）および一般式（２）～（６）において説明した基が挙げられる。

[0143] 炭素数１～３０のアルキルカルボニル基は、$-COOR_V$と表される。

環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基は、$-COOR_W$と表される。

炭素数１～３０のアルキルスルフィニル基は、$-S(=O)R_V$と表される。

環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基は、－Ｓ（＝Ｏ）R_Wと表される。

炭素数２～４０のアルキルホスフィニル基は、－Ｐ（＝Ｏ）ＨR_V、または－Ｐ（＝Ｏ）（R_V）$_2$と表される。

環形成炭素数６～３０のアリールホスフィニル基は、－Ｐ（＝Ｏ）ＨR_W、または－Ｐ（＝Ｏ）（R_W）$_2$と表される。

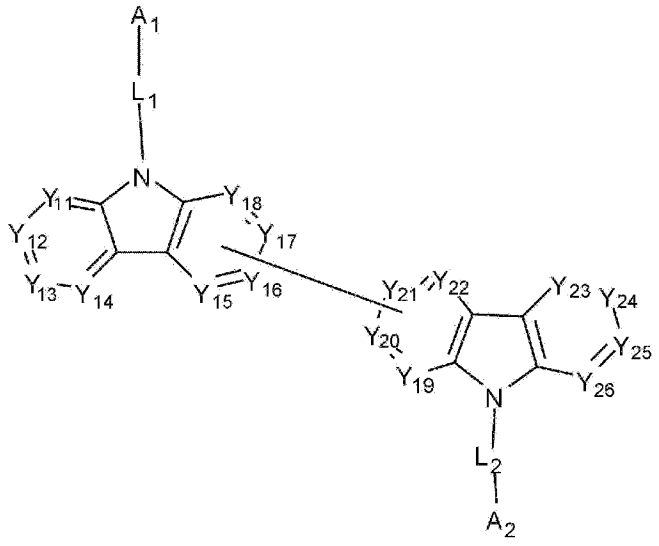
炭素数１～３０のアルキルスルホニル基は、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$$R_V$と表される。

環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基は、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$$R_W$と表される。

これらの基において、R_Vの例としては、上記炭素数１～３０のアルキル基が挙げられる。R_Wの例としては、上記環形成炭素数６～３０のアリール基が挙げられる。環形成炭素数６～３０のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基が好ましい。

[0144] 前記一般式（１）で表される第１の材料としては、分子内でドナー要素とアクセプター要素とを結合した化合物となる観点から下記一般式（１０１）で表されるビスカルバゾール誘導体が好ましい。

[0145] [化49]



（１０１）

[0146] 上記一般式（１０１）において、A_1及びA_2は、互いに独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

シアノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数７～３０のアラルキル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数３～６０のアルキルシリル基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数８～３０のアリールシリル基を表す

。

但し、A_1及びA_2の少なくとも１つは、シアノ基であることが好ましい。

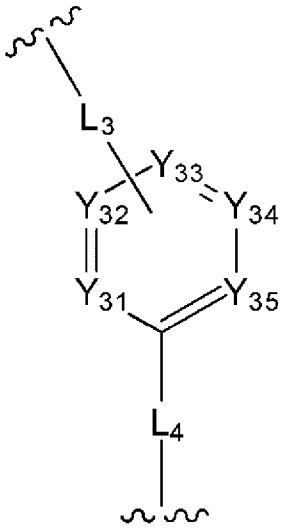
[0147] 上記一般式（１０１）において、Y_{11}～Y_{14}およびY_{23}～Y_{26}は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ）または窒素原子を表し、Y_{15}～Y_{18}は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ）、窒素原子またはY_{19}～Y_{22}のいずれかと結合する炭素原子を表し、Y_{19}～Y_{22}は、互いに独立して、Ｃ（Ｒ）、窒素原子またはY_{15}～Y_{18}のいずれかと結合する炭素原子を表し、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｒにおける置換基は、上述のA_1およびA_2が置換基を有する場合の置換基と同義である。

[0148] 上記一般式（１０１）において、L_1及びL_2は、互いに独立して、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の２価の複素環基、または当該２価の芳香族炭化水素基および当該２価の複素環基が連結した基を表す。

[0149] また、前記L_1及び前記L_2の少なくとも一方が、下記一般式（ａ）で表されることが好ましい。

[0150]

[化50]



(a)

[0151] 上記一般式（ａ）において、Y_{31}～Y_{35}は、互いに独立して、Ｃ（R_a）、窒素原子またはL_3と結合する炭素原子を表し、

R_aは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。R_aにおける置換基は、上述のA_1およびA_2が置換基を有する場合の置換基と同義である。

上記一般式（ａ）において、L_3及びL_4は、互いに独立して

単結合、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の２価の複素環基、または

当該２価の芳香族炭化水素基および当該２価の複素環基が連結した基を表す。

[0152] 前記一般式（１０１）において、環形成炭素数６～３０のアリール基、環形成原子数５～３０の複素環基、および炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、および環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数３～６０のアルキルシリル基、および環形成炭素数８～３０のアリールシリル基としては、上述した一般式（１）ならびに（ｂ－１）～（ｂ－２）および一般式（２）～（６）において説明した基が挙げられる。

前記一般式（１０１）において、炭素数７～３０のアラルキル基としては、後述する一般式（２０）における炭素数７～３０のアラルキル基において

説明する基が挙げられる。

[0153] 前記一般式（ａ）において、２価の芳香族炭化水素基としては、前記一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）におけるアリール基から誘導される２価の基が挙げられる。また、前記一般式（ａ）において、環形成原子数５～３０の２価の複素環基としては、前記一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）における複素環基から誘導される２価の基が挙げられる。

[0154] 前記一般式（１）で表される化合物としては、特に、Ａが前記一般式（１４）で表され、Ｂが前記一般式（２）で表され、Ｌが置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基であるものが好ましい。さらに、Ｌは、フェニレン基であることが好ましい。

[0155] 本発明において、「環形成炭素」とは飽和環、不飽和環、又は芳香環を構成する炭素原子を意味する。「環形成原子」とはヘテロ環（飽和環、不飽和環、および芳香環を含む）を構成する炭素原子およびヘテロ原子を意味する。

[0156] また、「置換もしくは無置換の」という場合における置換基としては、上述のようなアリール基、複素環基、アルキル基（直鎖または分岐鎖のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン化アルキル基）、アルケニル基、アルキニル基、アルキルシリル基、アリールシリル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基に加え、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基等が挙げられる。ここで挙げた置換基の中では、アリール基、複素環基、アルキル基、ハロゲン原子、アルキルシリル基、アリールシリル基、シアノ基が好ましく、さらには、各置換基の説明において好ましいとした具体的な置換基が好ましい。「置換もしくは無置換の」という場合における「無置換」とは、前記置換基で置換されておらず、水素原子が結合していることを意味する。 以下に説明する化合物またはその部分構造において、「置換もしくは無置換の」という場合置換基についても、上記と同様である。 また、本発明において、水素原子とは、中性子数の異なる同位体、すなわち、軽水素（Ｐｒｏｔｉｕｍ）、重

水素（Ｄｅｕｔｅｒｉｕｍ）、三重水素（Ｔｒｉｔｉｕｍ）を包含する。

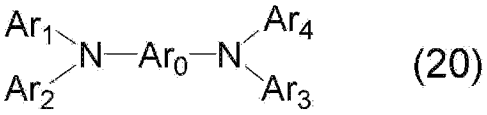
[0157] ・ドーパント材料

本発明では、上記のとおり、発光層のドーパント材料に蛍光発光性のドーパント材料を用いる。

蛍光発光性のドーパント材料としては、公知の蛍光発光性材料を用いることができる。具体的には、例えば、ビスアリールアミノナフタレン誘導体、アリール置換ナフタレン誘導体、ビスアリールアミノアントラセン誘導体、アリール基置換アントラセン誘導体、ビスアリールアミノピレン誘導体、アリール基置換ピレン誘導体、ビスアリールアミノクリセン誘導体、アリール置換クリセン誘導体、ビスアリールアミノフルオランテン誘導体、アリール置換フルオランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ピロメテンホウ素錯体化合物、ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体、ジケトピロロピロール誘導体、ペリレン誘導体が挙げられる。

[0158] 上記ドーパント材料のうち、特に、下記一般式（２０）で表されるドーパント材料が好ましい。

[0159] [化51]



(20)

[0160] （前記一般式（２０）において、

Ar_0は、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～５０の２価の縮合芳香族炭化水素基であり、

Ar_1～Ar_4は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアルキル基、または、

置換もしくは無置換の炭素数７～５０のアラルキル基である。）

[0161] 上記一般式（２０）における環形成炭素数１０～５０の２価の縮合芳香族炭化水素基としては、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレ

ン基、クリセニレン基、ピレニレン基、ベンゾアントラセニレン基、フルオランテニレン基、ベンゾフルオランテニレン基、ペリレニレン基、コロネリレン基、ピセニレン基、ジフェニルアントラセニレン基、フルオレニレン基、トリフェニリレン基、ルビセニレン基、フェニルアントラセニレン基、ビスアントラセニレン基、ジアントラセニルベンジニレン基、ジベンゾアントラセニレン基等が挙げられ、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、クリセニレン基、ピレニレン基、ベンゾアントラセニレン基が好ましい。

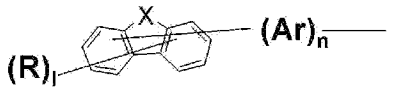
[0162] 上記一般式（２０）における炭素数６～３０のアリール基、環形成原子数５～３０の複素環基、炭素数６～３０のアルキル基としては、上述した一般式（１）および（ｂ－１）～（ｂ－６）で説明した基が挙げられる。

[0163] 上記一般式（２０）における炭素数７～３０のアラルキル基は、－Ｒｖ－Ｒｗと表される。このＲｖの例として、上記炭素数１～３０のアルキル基に対応するアルキレン基が挙げられる。このＲｗの例として、上記環形成炭素数６～３０のアリール基の例が挙げられる。このアラルキル基は、炭素数７～３０アラルキル基（アリール部分は炭素数６～３０、好ましくは６～２０、より好ましくは６～１２）、アルキル部分は炭素数１～３０（好ましくは１～２０、より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～６）であることが好ましい。このアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、２－フェニルプロパン－２－イル基、１－フェニルエチル基、２－フェニルエチル基、１－フェニルイソプロピル基、２－フェニルイソプロピル基、フェニル－ｔ－ブチル基、α－ナフチルメチル基、１－α－ナフチルエチル基、２－α－ナフチルエチル基、１－α－ナフチルイソプロピル基、２－α－ナフチルイソプロピル基、β－ナフチルメチル基、１－β－ナフチルエチル基、２－β－ナフチルエチル基、１－β－ナフチルイソプロピル基、２－β－ナフチルイソプロピル基、１－ピロリルメチル基、２－（１－ピロリル）エチル基、ｐ－メチルベンジル基、ｍ－メチルベンジル基、ｏ－メチルベンジル基、ｐ－クロロベンジル基、ｍ－クロロベンジル基、ｏ－クロロベンジル基、ｐ－

ブロモベンジル基、ｍ－ブロモベンジル基、ｏ－ブロモベンジル基、ｐ－ヨードベンジル基、ｍ－ヨードベンジル基、ｏ－ヨードベンジル基、ｐ－ヒドロキシベンジル基、ｍ－ヒドロキシベンジル基、ｏ－ヒドロキシベンジル基、ｐ－アミノベンジル基、ｍ－アミノベンジル基、ｏ－アミノベンジル基、ｐ－ニトロベンジル基、ｍ－ニトロベンジル基、ｏ－ニトロベンジル基、ｐ－シアノベンジル基、ｍ－シアノベンジル基、ｏ－シアノベンジル基、１－ヒドロキシ－２－フェニルイソプロピル基、１－クロロ－２－フェニルイソプロピル基が挙げられる。

[0164] 上記一般式（２０）のAr_1～Ar_4の少なくとも１つは、下記一般式（２１）で表されることが好ましい。

[0165] [化52]



(21)

[0166] （前記一般式（２１）において、

ｎは０～３、ｍは０～５、ｌは０～７の整数であり、

Ｘは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、

Ａｒは、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリーレン基、

Ｒは、

ハロゲン原子、

シアノ基、

ニトロ基、

ヒドロキシル基、

シリル基、

カルボキシル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基、または、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシカルボニル基である。

また、ｎ、ｍ、ｌが２以上の場合、複数のＡｒ及びＲは、それぞれ同一または異なる。

Ｒが複数の場合、互いに結合して、飽和もしくは不飽和の、置換されていてもよい５員環または６員環の環状構造を形成してもよい。

[0167] 前記一般式（２１）において、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のアルキルアミノ基、環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、炭素数１～３０のアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、および環形成炭素数６～３０のアリールチオ基としては、上述した一般式（２）～（６），（５１）において説明した基が挙げられる。

炭素数１～３０のアルコキシカルボニル基は－ＣＯＯＲ$_V$と表され、このR_Vの例として、上記炭素数１～３０のアルキル基と同様のものが挙げられる。

[0168] 発光層の膜厚は、好ましくは５ｎｍ以上５０ｎｍ以下、より好ましくは７ｎｍ以上５０ｎｍ以下、最も好ましくは１０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。５ｎｍ未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となるおそれがあり、５０ｎｍを超えると駆動電圧が上昇するおそれがある。

[0169] 発光層において、ホスト材料と蛍光発光性ドーパント材料との比率は、質量比で９９：１以上５０：５０以下であることが好ましい。

[0170] さらに、前述したホスト材料、及びドーパント材料は以下の特定の条件を満たす化合物であることが好ましい。この特定の条件について、次に説明する。

[0171] ホスト材料の一重項エネルギーＥｇＳ（Ｈ）とドーパント材料の一重項エ

ネルギーＥｇＳ（Ｄ）とが、下記数式（１）の関係を満たし、ホスト材料は、一重項エネルギーＥｇＳ（Ｈ）と、７７［Ｋ］におけるエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$(Ｈ)との差ΔＳＴ(Ｈ)が、下記数式（２）の関係を満たすことが好ましい。

[0172] なお、Ｅｇ$_{77K}$は、測定値であって、発光材料の試料を低温（７７［Ｋ］）で燐光スペクトル（縦軸：燐光発光強度、横軸：波長とする。）を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出されるエネルギー量をエネルギーギャップのことである。

[0173] [数1]

$$EgS(H) > EgS(D) \quad \cdots (1)$$

[0174] [数2]

$$\Delta ST(H) = EgS(H) - Eg_{77K}(H) < 0.3\ [eV] \quad \cdots (2)$$

[0175] さらに、ホスト材料の７７［Ｋ］におけるエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$(Ｈ)と、ドーパント材料の７７［Ｋ］におけるエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$(Ｔ)との差ΔＴが、下記数式（３）の関係を満たすことが好ましい。

[0176] [数3]

$$\Delta T = Eg_{77K}(H) - Eg_{77K}(D) \geqq 0.6\ [eV] \quad \cdots (3)$$

[0177] ・ΔＳＴ

ホスト材料として、一重項エネルギーＥｇＳと三重項エネルギーＥｇＴとのエネルギー差（ΔＳＴ）が小さい化合物を用いると、高電流密度領域で有機ＥＬ素子が高効率で発光する。上記ΔＳＴ(Ｈ)は、ホスト材料のΔＳＴについて示すものである。

一重項エネルギーＥｇＳと三重項エネルギーＥｇＴの差に値するΔＳＴを小さくするには、量子化学的には、一重項エネルギーＥｇＳと三重項エネルギーＥｇＴにおける交換相互作用が小さいことで実現する。ΔＳＴと交換相互作用の関係性における物理的な詳細に関しては、例えば、

文献１：安達千波矢ら、有機ＥＬ討論会　第１０回例会予稿集、Ｓ２－５，ｐ１１～１２

文献２：徳丸克己、有機光化学反応論、東京化学同人出版、（１９７３）に記載されている。このような材料は、量子計算により分子設計を行い合成することが可能であり、具体的には、ＬＵＭＯ、及びＨＯＭＯの電子軌道を重ねないように局在化させた化合物である。

本実施形態のホスト材料に用いるΔＳＴの小さな化合物の例としては、分子内でドナー要素とアクセプター要素とを結合した化合物であり、さらに電気化学的な安定性（酸化還元安定性）を考慮し、ΔＳＴが０ｅＶ以上０．３ｅＶ未満の化合物が挙げられる。

また、より好ましい化合物は、分子の励起状態で形成される双極子（ダイポール）が互いに相互作用し、交換相互作用エネルギーが小さくなるような会合体を形成する化合物である。本発明者らの検討によれば、このような化合物は、双極子（ダイポール）の方向がおおよそ揃い、分子の相互作用により、さらにΔＳＴが小さくなり得る。このような場合、ΔＳＴは、０ｅＶ以上０．２ｅＶ以下と極めて小さくなり得る。

[0178] ・会合体

上述のように、一重項エネルギーＥｇＳと三重項エネルギーＥｇＴとのエネルギー差（ΔＳＴ）を小さくするには、会合体を形成することによっても可能である。ここでの会合体とは、単純な１分子だけの電子状態を反映したものではなく、数分子が物理的に接近したものである。複数の分子が接近した結果、複数の分子間における電子状態が混ざり、電子状態が変化することによりエネルギー準位が変化し、主に一重項エネルギーの値が減少することで、ΔＳＴの値が小さくなると考えられる。このような会合体形成によるΔＳＴの値の減少は、２分子が接近した事により電子状態が変化するDavydov splitting modelによっても説明することができる（図２参照）。このDavydov splitting modelで示されるように、２分子が物理的に接近する事で、１分子と異なる電子状態の変化が考えられる。励起一重項状態がＳ１－m^+、及び

Ｓ１－ｍ$^{-}$の２つの状態で存在し、励起三重項状態がＴ１－ｍ$^{+}$、及びＴ１－ｍ$^{-}$の２つの状態で存在する。この結果、エネルギー準位が低いＳ１－ｍ$^{-}$、及びＴ１－ｍ$^{-}$が存在する事により、Ｓ１－ｍ$^{-}$とＴ１－ｍ$^{-}$との差であるΔＳＴの大きさは、１分子での電子状態と比べて、小さくなる。

上記Davydov splitting modelについては、例えば、

文献３：J. Kang, et al, International Journal of Polymer Science, Volume 2010,Article ID 264781,

文献４：M. Kasha, et al, Pure and Applied Chemistry, Vol.11, pp371, 1965

文献５：S. Das, et al, J. Phys. Chem. B., vol.103, pp209, 1999

に記載されている。

また、本発明者らは薄膜中に会合体を形成しやすい化合物を用いることによって、励起一重項状態と励起三重項状態の副準位を利用し、結果的に薄膜中の分子や会合体による逆項間交差が促進される可能性を見出した。

例えば、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が大きい化合物は、当該化合物の薄膜内において会合体を形成し易いと考えられる。また、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅の大きさと会合体の形成し易さとの関連性は、次のように推測できる。

会合体を形成せずに主として１分子状態で存在する性質の化合物については、励起一重項状態における振動準位の存在が少なく、その結果、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が狭く観測される。例えば、ＣＢＰ（４，４’－ｂｉｓ［９－ｄｉｃａｒｂａｚｏｌｙｌ］－２，２’－ｂｉｐｈｅｎｙｌ）は、主として１分子状態で存在する性質を有し、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅の大きさは、５０ｎｍ程度と比較的狭い。

一方、会合体を形成し易い化合物については、複数の分子が電子的に影響しあう事により、励起一重項状態に多くの振動準位が存在する。この結果、各振動準位から基底状態に緩和する状態が多くなるので、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が大きくなる。

このような会合体を形成しやすい化合物は、励起三重項状態においても多くの振動準位が存在すると予想される。その結果、励起一重項状態と励起三重項状態との間に副準位が多く存在することになるため、この副準位を介在して熱的なΔＳＴが小さくなり、逆項間交差が促進されると考えられる。

[0179] なお、本実施形態における会合体とは、単分子同士が任意の会合体を形成することを意味している。すなわち、特定の会合状態を示すものではない。有機分子の会合状態は、薄膜中では確率的に様々な状態を許容するものであり、無機分子とは大きくこの点を異にする。

[0180] ・ＴＡＤＦ機構

前述したとおり、有機材料のΔＳＴ（Ｈ）が小さいと、外部から与えられる熱エネルギーによって、ホスト材料の三重項準位からホスト材料の一重項準位への逆項間交差が起こり易くなる。ここで、有機ＥＬ素子内部の電気励起された励起子の励起三重項状態が、逆項間交差によって、励起一重項状態へスピン交換がされるエネルギー状態変換機構をＴＡＤＦ機構と呼ぶ。

本実施形態では、ホスト材料にΔＳＴ(Ｈ)が小さい化合物を用いるため、外部から与えられる熱エネルギーによって、ホスト材料の三重項準位からホスト材料の一重項準位への逆項間交差が起こり易くする。

図３は、発光層におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示す図である。図３において、Ｓ０は、基底状態を表し、$S1_H$は、ホスト材料の最低励起一重項状態を表し、$T1_H$は、ホスト材料の最低励起三重項状態を表し、$S1_D$は、ドーパント材料の最低励起一重項状態を表し、$T1_D$は、ドーパント材料の最低励起三重項状態を表す。図３に示すように、$S1_H$と$T1_H$との差がΔＳＴ（Ｈ）に相当し、$S1_H$とＳ０との差がＥｇＳ（Ｈ）に相当し、$S1_D$とＳ０との差がＥｇＳ（Ｄ）に相当し、$T1_H$と$T1_D$との差がΔＴに相当する。図３中の破線矢印は、各励起状態間のエネルギー移動を表す。

上記のとおり、本実施形態のホスト材料に用いる化合物として選択されるのは、ΔＳＴ(Ｈ)の小さい化合物である。何故なら、ΔＳＴ(Ｈ)の小さな材

料では、最低励起三重項状態$T1_H$に生じた三重項励起子が熱エネルギーにより、ホスト材料の最低励起一重項状態$S1_H$に逆項間交差する現象が起こり易くなると考えられるからである。ΔＳＴ(Ｈ)が小さいため、例えば、室温程度でも逆項間交差が起こり易くなる。このような逆項間交差が起こり易くなれば、ホスト材料から蛍光発光性のドーパント材料の最低励起一重項状態$T1_D$へとフェルスター移動によりエネルギー移動する割合も増え、結果として蛍光型の有機ＥＬ素子の発光効率が向上する。

つまり、ホスト材料にΔＳＴ(Ｈ)が小さい化合物を用いることで、ＴＡＤＦ機構に由来する発光が増え、結果として遅延蛍光比率が大きくなる。遅延蛍光比率が大きくなれば、高い内部量子効率を得ることができる。なお、このＴＡＤＦ機構による遅延蛍光を利用することにより、理論的に内部量子効率を１００％まで高めることができると考えられる。

[0181] 一方、図４は、特許文献１に記載のＴＡＤＦ機構における発光層のホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示すものである。図４において、Ｓ０、$S1_H$、$T1_H$、$S1_D$、$T1_D$は、図３と同義であり、破線の矢印は、各励起状態間のエネルギー移動を表す。図４に示すように、非特許文献１に記載のＴＡＤＦ機構では、ドーパント材料としてΔＳＴ(Ｄ)の小さな材料を用いる。これにより、ホスト材料の最低励起三重項状態$T1_H$からのデクスター移動によりドーパント材料の最低励起三重項状態$T1_D$にエネルギー移動する。さらにドーパント材料の最低励起三重項状態$T1_D$は熱エネルギーにより、最低励起一重項状態$S1_D$に逆項間交差することが可能であり、この結果、ドーパント材料の最低励起一重項状態$T1_D$からの蛍光発光を観測することができる。このＴＡＤＦ機構による遅延蛍光を利用することによっても、理論的に内部効率を１００％まで高めることができると考えられている。

[0182] ここで本発明者らは、非特許文献１に記載されるようなΔＳＴ（Ｈ）が小さい蛍光発光性化合物をホスト材料として、ホストードーパントシステムに採用する。その理由は、以下に詳述する通りである。

[0183] 第一に、ドーパント材料上でのＴＡＤＦ機構によるエネルギー状態の変換を考えた場合、ドーパント材料は蛍光発光をするため、比較的高い一重項エネルギーを有するとともに、同程度の三重項エネルギーを有することになる。該三重項エネルギーを発光層内に有効に閉じ込めるためには、より大きい三重項エネルギーを有するホスト材料を選択する必要がある。ここで、該ホスト材料に一般的にΔＳＴの大きい通常の有機材料を用いることになれば、該ホスト材料の一重項エネルギー、すなわちＨＯＭＯ準位とＬＵＭＯ準位のエネルギー差は非常に大きいものとなる。この結果、該ホスト材料と、発光層に隣接するキャリア輸送層とのエネルギー差が大きくなるため、発光層へのキャリア注入が難しくなると考えられる。従って、本発明者らは、ＴＡＤＦ機構によるエネルギー状態の変換は、ホスト材料上で行われるほうが好ましく、これによって発光層へのキャリア注入は有利になり、有機ＥＬ素子全体としてキャリアバランスが取りやすくなると考える。

[0184] 第二に、ΔＳＴ（Ｈ）が小さい蛍光発光性化合物をホスト材料に用いることにより、高電流密度領域におけるＴｒｉｐｌｅｔ－Ｔｒｉｐｌｅｔ－Ａｎｎｉｈｉｌａｔｉｏｎに起因する発光効率の低下を抑制することができると考える。ここでＴｒｉｐｌｅｔ－Ｔｒｉｐｌｅｔ－Ａｎｎｉｈｉｌａｔｉｏｎ（以下、ＴＴＡと呼ぶ）とは、分子上で生成した励起子寿命の長い三重項励起子が高密度で隣接することにより、励起子同士の衝突が起こって励起子が熱失活してしまう物理現象である。

本発明者らは、ホスト材料からドーパント材料へ三重項エネルギーが遷移しにくいホストードーパントシステムにおいては、高電流密度領域における発光効率の低下をある程度抑制することができると考える。本実施形態では、ΔＳＴが小さい化合物を発光層のホスト材料に用いており、ホスト材料の三重項励起準位はＴＡＤＦ機構によって一重項励起準位へ逆項間交差後、ドーパント材料の一重項励起準位にエネルギー移動する。従って、生成された三重項励起子は、発光層中において存在比が大きいホスト材料上で三重項励状態が保たれることになる。一方、ΔＳＴが小さい化合物を発光層のドーパ

ント材料に用いる場合、生成された三重項励起子は、発光層中において存在比が極めて小さいドーパント材料上で三重項励状態が保たれることになる。即ち、高電流領域の有機ＥＬ素子の駆動においては、三重項励起状態がドーパント材料上に集中しないようなシステムを設計することが好ましいと考え、本発明ではΔＳＴ(Ｈ)が小さい化合物をホスト材料として採用する。

[0185] 第三に、三重項準位から一重項準位への逆項間交差を起こす材料をホスト材料に採用することで、ドーパント材料に発光量子収率の高い材料を簡便に選択することができる。この結果、ドーパント材料にエネルギー移動した一重項励起子は速やかに発光緩和するので、高電流密度領域におけるエネルギークエンチの抑制が可能である。一般に、蛍光素子におけるホストードーパントシステムでは、ホスト材料は、キャリア輸送機能と励起子生成機能とを有し、ドーパント材料は、発光機能を有する。これは、発光層におけるキャリア輸送機能と発光機能とを機能分離するものであって、発光量子収率の高いドーパント材料を発光層に少量ドーピングすることによって、効果的な有機ＥＬ発光を促すものである。本発明の発光層では、一般的な発光層の機能に加え、ＴＡＤＦ機構による逆項間交差を引き起こす機能が求められる。本発明者らは、ＴＡＤＦ機構による逆項間交差を引き起こす機能をホスト材料に求めることによって、有機ＥＬ素子の発光効率に大きく寄与する、高い発光量子収率を有するドーパント材料の選択性を増やした。これにより、従来から高効率として知られる蛍光発光性のドーパント材料を選択することができる。

[0186] ・ＥｇＴとEg_{77K}との関係

ここで、本実施形態ではΔＳＴが所定値以下である化合物を用いており、上記した三重項エネルギーＥｇＴは、通常定義される三重項エネルギーとは異なる点がある。この点について、以下に説明する。

一般に、三重項エネルギーは、測定対象となる化合物を溶媒に溶解させた試料を低温（７７［Ｋ］）で燐光スペクトル（縦軸：燐光発光強度、横軸：波長とする。）を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対

して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

ここで、本発明のホスト材料に用いる化合物は、上記のとおりΔＳＴが小さい。ΔＳＴが小さいと、低温（７７［Ｋ］）状態でも、項間交差、及び逆項間交差が起こりやすく、励起一重項状態と励起三重項状態とが混在する。その結果、上記と同様にして測定されるスペクトルは、励起一重項状態、及び励起三重項状態の両者からの発光を含んだものとなり、いずれの状態から発光したものかについて峻別することは困難であるが、基本的には３重項エネルギーの値が支配的と考えられる。

そのため、本発明では、上記した三重項エネルギーＥｇＴを、通常の三重項エネルギーＥｇＴとその厳密な意味において異なることを区別するため、以下に示す２通りの測定方法によって測定されたものを示す。

[0187] ［１－１］測定方法１のＥｇＴ

測定対象となる化合物を溶媒に溶解させた試料について低温（７７［Ｋ］）で燐光スペクトル（縦軸：燐光発光強度、横軸：波長とする。）を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出されるエネルギー量をエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$とする。そして、ΔＳＴを、後述する測定方法１の一重項エネルギーＥｇＳと本測定方法１のエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$との差として定義する。それゆえ、ΔＳＴ(Ｈ)については、上記式（２）のように表されることが好ましい。

[0188] ［１－２］測定方法２のＥｇＴ

測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、膜厚を１００ｎｍとする。この試料について、低温（７７［Ｋ］）で燐光スペクトル（縦軸：燐光発光強度、横軸：波長とする。）を測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出されるエネルギー量をエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$とする。そして、ΔＳＴを後述する測定方法２の一重項エネル

ギーＥｇＳと本測定方法２のエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$との差として定義する。それゆえ、ΔＳＴ(Ｈ)については、上記式（２）のように表されることが好ましい。

[0189] 溶液状態における三重項エネルギーの測定には、対象分子と溶媒との間における相互作用により三重項エネルギーに誤差を含む場合がある。そのため理想的な条件としては、対象分子と溶媒との相互作用を除くため、薄膜状態における測定が望まれる。しかしながら、本発明でホスト材料に用いられる化合物の分子は、溶液状態において幅広い半値幅を有するフォトルミネッセンススペクトルを示すことから、溶液状態においても会合状態を形成していることが強く示唆され、薄膜状態と同等の条件と考えられる。また、上記した通り、通常の三重項エネルギーＥｇＴは溶液状態において測定される。したがって、本発明では、三重項エネルギーＥｇ$_{77K}$について、薄膜条件で測定した値とともに、比較のため溶液条件で測定した値も用いることにした。

[0190] ・一重項エネルギーＥｇＳ

一重項エネルギーＥｇＳについては、本発明においても通常の手法と同様にして算出されるもので定義される。一重項エネルギーＥｇＳの定義としては、以下の２つを用いた。

［２－１］測定方法３のＥｇＳ

測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温（３００Ｋ）でこの試料の吸収スペクトル（縦軸：吸光度、横軸：波長とする。）を測定する。この吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

［２－２］測定方法４のＥｇＳ

測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温（３００Ｋ）でこの試料の発光スペクトル（縦軸：発光強度、横軸：波長とする。）を測定する。この発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出

される。

なお、会合体を形成する場合の、ＥｇＳは、上記測定方法３および測定方法４のいずれにおいても、上記Davydov splitting modelにおけるＳ１－ｍ－と基底状態Ｓ０とのエネルギーギャップに対応する。

一重項エネルギーＥｇＳ、及びエネルギーギャップEg_{77K}の具体的な算出については、後述する。　上記したように、本発明においては、エネルギーギャップEg_{77K}と一重項エネルギーＥｇＳの定義が、それぞれ２つ存在する。そして、これらのEg_{77K}およびＥｇＳから、２通りのΔＳＴが定義される。すなわち、測定方法１のエネルギーギャップEg_{77K}と測定方法３の一重厚エネルギーＥｇＳにより定義されるΔＳＴと、測定方法２のエネルギーギャップEg_{77K}と測定方法４の一重項エネルギーＥｇＳにより定義されるΔＳＴが存在する。本発明においては、少なくともいずれかの定義におけるΔＳＴが上記式（２）で表されることが好ましい。

[0191] ・遅延蛍光比率

本発明の有機ＥＬ素子によれば、遅延蛍光の比率が、ＴＴＦ機構のみで遅延蛍光が起こっていると仮定した場合の遅延蛍光の比率（ＴＴＦ比率）の理論値上限を上回ることを見出した。つまり、本発明によれば、より高い内部量子効率の有機ＥＬ素子を実現することができる。

[0192] 遅延蛍光比率は、過渡ＥＬ法により測定することができる。過渡ＥＬ法とは、素子に印加しているパルス電圧を除去した後のＥＬ発光の減衰挙動（過渡特性）を測定する手法である。ＥＬ発光強度は、最初の再結合で生成する一重項励起子からの発光成分と、三重項励起子を経由して生成する一重項励起子からの発光成分に分類される。最初の再結合で生成する一重項励起子の寿命はナノ秒オーダーであり非常に短いためパルス電圧除去後、速やかに減衰する。

[0193] 一方、遅延蛍光は寿命の長い三重項励起子を経由して生成する一重項励起子からの発光のため、ゆるやかに減衰する。このように最初の再結合で生成

する一重項励起子からの発光と三重項励起子を経由して生成する一重項励起子からの発光は時間的に大きな差があるため、遅延蛍光由来の発光強度を求めることができる。具体的には以下の方法により決定することができる。

[0194] 過渡ＥＬ波形は以下のようにして測定する（図５参照）。電圧パルスジェネレータ（ＰＧ）１１から出力されるパルス電圧波形を有機ＥＬ素子（ＥＬ）１２に印加する。印加電圧波形をオシロスコープ（ＯＳＣ）１３に取り込む。パルス電圧を有機ＥＬ素子１２に印加すると、有機ＥＬ素子１２はパルス発光を生じる。この発光を、光電子増倍管（ＰＭＴ）１４を経由してオシロスコープ（ＯＳＣ）１３に取り込む。電圧波形とパルス発光を同期させてパーソナルコンピュータ（ＰＣ）１５に取り込む。

[0195] 過渡ＥＬ波形の解析により、遅延蛍光由来の発光強度比を以下のようにして定義する。なお、遅延蛍光由来の発光強度比を算出するのに、国際公開第２０１０／１３４３５２号に記載されるＴＴＦ比率の算出式を用いることができる。

ただし、本発明で定義される遅延蛍光成分とは、ＴＴＦ由来の発光成分に加え、本発明が開示する熱活性化による遅延蛍光（ＴＡＤＦ機構）が含まれると考えられる。従って、本発明では、以下の数式（４）から求められる遅延蛍光成分の比率をＴＴＦ比率とは呼ばず、遅延蛍光比率と呼ぶことにする。

遅延蛍光比率は、数式（４）を用いて求める。

[0196] [数4]

$$\frac{1}{\sqrt{I}} \propto A + \gamma \cdot t \qquad \cdots (4)$$

[0197] 数式（４）中、Ｉは、遅延蛍光由来の発光強度であり、Ａは、定数である。そこで、測定した過渡ＥＬ波形データを数式（４）でフィッティングし、定数Ａを求める。このときパルス電圧を除去した時刻ｔ＝０における発光強度１／Ａ^{2}が遅延蛍光由来の発光強度比と定義する。

[0198] 図６Ａのグラフは、有機ＥＬ素子に所定のパルス電圧を印加し、その後電

圧を除去した時の過渡ＥＬ波形の測定例であり、有機ＥＬ素子の発光強度の時間変化をあらわしたものである。

図６Ａのグラフにて、時刻約３×１０$^{-8}$秒のところでパルス電圧を除去した。なお、図６Ａのグラフは電圧を除去した時の輝度を１として表したものである。

電圧除去後、約２×１０$^{-7}$秒までの急速な減衰の後、緩やかな減衰成分が現れる。

[0199] 図６Ｂのグラフは、電圧除去時点を原点にとり、電圧除去後、１．５×１０$^{-5}$秒までの光強度の平方根の逆数をプロットしたグラフである。フィッティングは以下のように行う。

直線部分を時間原点へ延長したときの縦軸との交点Ａの値は１．５５である。すると、この過渡ＥＬ波形から得られる遅延蛍光由来の発光強度比は、１／（１．５５）^{2}＝０．４１となる。つまり、４１％が遅延蛍光由来であることになる。すなわち、ＴＴＦ比率の理論限界と考えられる３７．５％を超えるものである。

過渡ＥＬ波形から得られる遅延蛍光由来の発光強度は、測定する温度により変化している。このような現象は、主にＴＡＤＦ機構による蛍光発光特有のものと考えられる。

直線へのフィッティングは、最小二乗法により行うことが好ましい。この場合、１０$^{-5}$秒までの値を用いてフィッティングすることが好ましい。

[0200] ここで、遅延蛍光による発光メカニズムを持つＴＴＦ機構について、図７を用いて説明する。図７は、ＴＴＦ機構を利用した有機ＥＬ素子におけるホスト材料、及びドーパント材料のエネルギー準位の関係を示したものである。図７において、Ｓ０、$S1_H$、$T1_H$、$S1_D$、$T1_D$は、図３と同義である。図７において、矢印は、各励起状態間のエネルギー移動を表す。

上記したように、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る。図７に示すように、ホスト材料の最低励起三重項状態$T1_H$は、ドーパント材料の最低励起三重項状態

$T1_D$よりも小さいことが好ましいとされ、この結果、三重項励起子はホスト材料分子上に集中する。これらの三重項励起子の密度が高まることで三重項励起子同士が効率的に対衝突を起していき、一部は一重項励起子に変化することになる。ＴＴＦ機構によって生成されたホスト材料の最低励起一重項状態$S1_H$は速やかにドーパント材料の最低励起一重項状態$S1_D$へのフェルスター移動を起こし、ドーパント材料が蛍光発光をする。

[0201] なお、ＴＴＦ比率の理論値上限は、次のようにして求めることができる。

S.M.Bachiloらによれば(J.Phys.Cem.A,104,7711(2000))、五重項等の高次の励起子が、すぐに三重項に戻ると仮定すると、三重項励起子(以下、$^3A^*$と記載する)の密度が上がってきたとき、三重項励起子同士が衝突し下記数式（５）のような反応が起きる。ここで、^1Aは基底状態、$^1A^*$は最低励起一重項励起子を表す。

[0202] [数5]

$$^3A^* + {}^3A^* \rightarrow (4/9)\,{}^1A + (1/9)\,{}^1A^* + (13/9)\,{}^3A^* \quad \cdots (5)$$

[0203] すなわち、

$5\,{}^3A^* \rightarrow 4\,{}^1A + {}^1A^*$

となり、当初生成した７５％の三重項励起子のうち、１／５、つまり２０％が一重項励起子に変化することが予測されている。

従って、光として寄与する一重項励起子は、当初生成する２５％分に７５％×（１／５）＝１５％を加えた４０％ということになる。

このとき、全発光強度中に占めるＴＴＦ由来の発光比率（ＴＴＦ比率）は、１５／４０、すなわち３７．５％となる。よって、本発明の有機ＥＬ素子の遅延蛍光比率は、ＴＴＦ比率のみの理論値上限を上回ることが分かる。

[0204] ・１μｓにおける残存強度比

遅延蛍光の大きさを相対的に知る方法としては、1μｓにおける残存強度を測定することが挙げられる。１μｓにおける残存強度比は、過渡ＥＬ法により測定したパルス電圧を除去した時点における発光強度に対する、パルス電圧を除去したのち１μｓ経過後の発光強度の比と定義する。過渡ＥＬ法によ

り測定したパルス電圧を除去した後のＥＬ発光の減衰挙動から、相対的な遅延蛍光の量を見積もることができる。1μｓにおける残存強度比は、図６Ａのグラフにおける１．０μｓ時の発光強度を読み取ることにより取得できる。

なお、１μｓにおける残存強度比は、３６．０％より大きいことが好ましい。さらに好ましくは、３８．０％以上である。

[0205] ・ドーパントの特性

本実施形態における好ましいドーパント材料の特性としては、蛍光発光性で、かつ輻射遷移の速度定数が大きいものである。このような場合、ホスト材料で電気励起された一重項励起子及び、ＴＡＤＦ機構によって生成された一重項励起子等は、ドーパント材料の一重項励起子にフェルスターエネルギー移動し、ドーパント材料は速やかに発光する。即ち、ホスト材料上の三重項励起子がＴＴＡを起こす前に、上記エネルギー遷移を経て蛍光発光することが可能となり、高電流領域の効率低下が大きく改善される可能性がある。

本実施形態における輻射遷移の速度定数が大きいドーパント材料は、ドーパント材料の蛍光寿命が、５ｎｓ以下となるものを選択することが好ましい。さらに好ましくは、２ｎｓ以下であることである。また、ドーパント材料の蛍光量子収率は、溶液状態で８０％以上であることが好ましい。蛍光量子収率は、例えば、浜松ホトニクス(株)製、絶対ＰＬ量子収率測定装置 Ｃ９９２０－０２を用い、トルエン溶液中の濃度が10^{-5}ｍｏｌ／ｌ～10^{-6}ｍｏｌ／ｌの範囲で測定することによって求めることができる。

また、輻射遷移の速度定数の大きいドーパント材料であることは、素子のＥＬスペクトルを測定し、ドーパント材料の発光成分に対し、それ以外の発光成分が１／１０以下であることを確認することからも推定される。

[0206] ・発光層と電子輸送層との関係

また、ホスト材料のΔＳＴ(Ｈ)が小さいと、ホスト材料と、発光層に隣接する電子輸送層とのエネルギー差が小さくなり、発光層に電子が注入しやすくなる。その結果、キャリアバランスが取りやすくなり、ロールオフが小さくなる

[0207] ・発光層と正孔輸送層との関係

また、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルをIP_{HT}としたとき、IP_{HT}≦５．７ｅＶであることが好ましい。これにより、電子と正孔とのバランスをより整えることが可能となる。イオン化ポテンシャルは、例えば、光電子分光装置（理研計器（株）製：ＡＣ－３）を用いて当該材料の薄膜状態で測定することによって求めることができる。

[0208] ・ホスト材料とドーパント材料の一重項エネルギーの関係

本実施形態において、ドーパント材料は、蛍光発光性のドーパント材料であり、ホスト材料に用いる化合物とドーパント材料に用いる化合物は、前記数式（２）のような一重項エネルギーの大小関係を満たす。

このような関係を満たすことで、ホスト材料の当初生成する一重項励起子と遅延蛍光由来の一重項励起子が、ドーパント材料へエネルギー移動し易くなる。その結果、ドーパント材料が効率良く蛍光発光する。

[0209] ・Δｎ

本発明者らは、ΔＳＴを小さくする手段の一つとして会合体を形成する化合物を用いることを見出し、Δｎが大きい化合物は、当該化合物の膜内において会合体を形成し易いことを見出した。ここでのΔｎとは、分光エリプソメトリー測定（測定範囲：２００ｎｍ～１０００ｎｍ）において屈折率と同時に観測される反射率が観測されない領域において、シリコン基板面に対して垂直方向の屈折率n_Zと、シリコン基板に対して平行方向の屈折率n_Xとの差が最も大きい時の値を取ったものである。

Δｎの大きさと会合体の形成し易さとの関連性は、次のように推測される。

シリコン基板面に対して垂直方向ｚと平行方向ｘの屈折率ｎに大きな違いが生じる場合は、薄膜状態において分子が、ある程度の規則性を有する状態で存在していることを意味していると考えられる。すなわち、本発明のホスト材料に用いる化合物は、所定の大きさのΔｎを有する化合物であり、薄膜状態において会合体を形成し、ある程度の規則性を有して存在していると推

測される。

一方で、このΔｎが非常に小さい化合物、例えば、ＣＢＰやＡｌｑ$_3$（ｔｒｉｓ（８－ｈｙｄｒｏｘｙｑｕｉｎｏｌｉｎａｔｏ）ａｌｕｍｉｎｉｕｍ）などは、薄膜状態において分子が全く規則性を有していないアモルファス状態で存在している。

Δｎの大きさと会合体の形成し易さとの関連性については、例えば、

文献６：D. Yokoyama et al., Org. Electron. 10, 127-137 (2009)、

文献７：D. Yokoyama et al., Appl. Phys. Lett. 93, 173302 (2008)、

文献８：D. Yokoyama et al., Appl. Phys. Lett. 95, 243303 (2009)、

の文献に記載されている。

[0210] Δｎは、分光エリプソメトリーにて測定した各化合物の屈折率に基づいて算出できる。分光エリプソメトリーは、薄膜の光学定数（屈折率ｎや消衰係数ｋ）や膜厚を測定する方法であり、例えば、多入角高速分光エリプソメータ（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製、Ｍ－２０００Ｄ）を用いることができる。図８Ａおよび図８Ｂに分光エリプソメトリー測定の一例を示す。図８Ａは、光源からの入射光の入射角度を示し、図８Ｂは、測定対象となるシリコン基板上の有機薄膜を断面図で示す。

各化合物をシリコン基板（Ｓｉ（１００））上に蒸着し、厚さ１００ｎｍの有機薄膜を形成する。そして多入角高速分光エリプソメータ（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製、Ｍ－２０００Ｄ）を用い、入射角４５度から８０度（５度おき）、波長２００ｎｍから１０００ｎｍ（１．６ｎｍおき）の範囲でエリプソパラメーターψおよびΔを測定する。得られたパラメーターに対し、解析ソフトＷＶＡＳＥ３２(Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製)を用いて一括解析を行う事で、膜の光学異方性を調べる。膜の光学定数（屈折率ｎや消衰係数ｋ）の異方性が、膜内における分子配向の異方性を反映する。詳細な測定方

法・解析方法は、上記文献６～８に記載されている。

Δｎは、シリコン基板面に対して垂直方向ｚと平行方向ｘの屈折率ｎの差として求めることができる。シリコン基板面に対する垂直方向ｚ、及び平行方向ｘについては、図８Ａに示す。

[0211] ・半値幅

半値幅は、発光スペクトルの最大発光強度に対して発光強度が半分になった時の発光スペクトルの幅を示す。本発明者は、ホスト材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が５０ｎｍ以上であることによって、ホスト材料が会合状態を形成しやすい材料であって、薄膜中での逆項間交差の起こしやすい材料であることを見出した。したがって、フォトルミネッセンススペクトルの半値幅が５０ｎｍ以上であるホスト材料では、ＴＡＤＦ機構が起こりやすい。特に好ましくは、ホスト材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が６５ｎｍ以上である。

[0212] ・ΔＴ

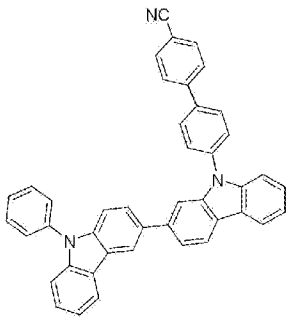
本発明において、ホスト材料の三重項エネルギーＥｇ$_{77K}$（Ｈ）と、ドーパント材料の三重項エネルギーＥｇ$_{77K}$（Ｄ）との差ΔＴが、上記数式（３）の関係を満たすことが好ましい。また、ΔＴが、０．８ｅＶ以上であることがより好ましく、１．０ｅＶ以上であることがよりさらに好ましい。

ΔＴが数式（３）の関係を満たすことで、再結合により生成したホスト材料上の三重項励起子が、ドーパント材料の三重項準位にエネルギー移動し難くなり、三重項励起子が熱失活し難くなると考えられるからである。その結果、ドーパント材料が効率良く蛍光発光する。

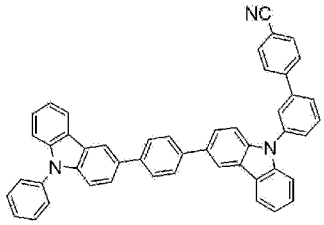
[0213] 本発明のホスト材料に用いる化合物の具体例を次に示すが、これらに限定されない。

[0214]

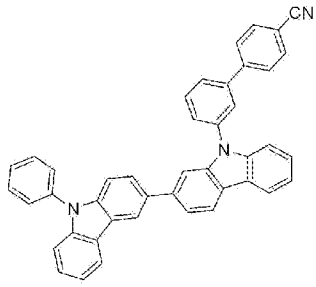
[化53]



H-1

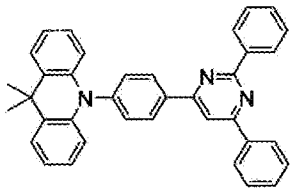


H-2

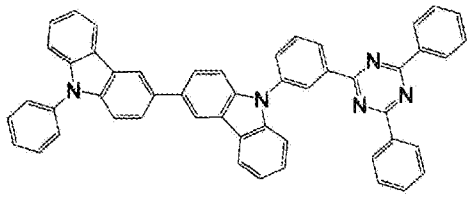


H-3

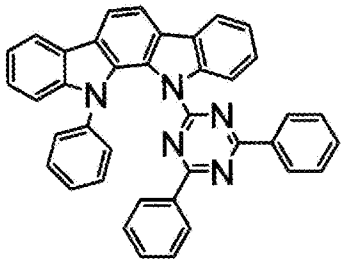
[0215] [化54]



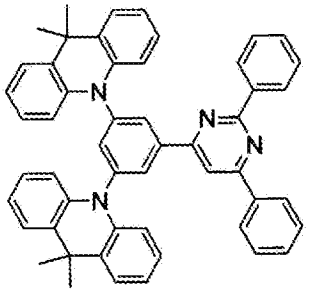
GH－1



GH－2

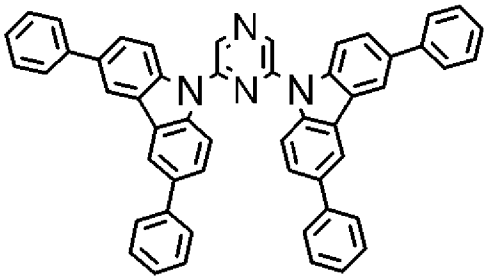


GH－3



GH－4

[0216] [化55]



BH-1

[0217] （基板）

本実施形態の有機ＥＬ素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は、有機ＥＬ素子を構成する陽極、有機化合物層、陰極等を支持する基板であり、４００ｎｍ以上７００ｎｍ以下の可視領域の光の透過率が５０％以上で平滑な基板が好ましい。

透光性基板としては、ガラス板やポリマー板などが挙げられる。

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、石英などを原料として用いてなるものを挙げられる。

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、ポリサルフォンなどを原料として用いてなるものを挙げることができる。

[0218] （陽極および陰極）

有機ＥＬ素子の陽極は、正孔を発光層に注入する役割を担うものであり、４．５ｅＶ以上の仕事関数を有することが効果的である。

陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金（ＩＴＯ）、酸化錫（ＮＥＳＡ）、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅などが挙げられる。

発光層からの発光を陽極側から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を１０％より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω／□（Ω／ｓｑ。オーム・パー・スクウェア。）以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常１０ｎｍ以上１μｍ以下、好ましくは１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲で選択される。

[0219] 陰極としては、発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウムーインジウム合金、マグネシウムーアルミニウム合金、アルミニウムーリチウム合金、アルミニウムースカンジウムーリチウム合金、マグネシウムー銀合金などが使用できる。

陰極も、陽極と同様に、蒸着法などの方法で、例えば、電子輸送層や電子注入層上に薄膜を形成できる。また、陰極側から、発光層からの発光を取り出す態様を採用することもできる。発光層からの発光を陰極側から取り出す場合、陰極の可視領域の光の透過率を１０％より大きくすることが好ましい。

陰極のシート抵抗は、数百Ω／□以下が好ましい。

陰極の膜厚は、材料にもよるが、通常１０ｎｍ以上１μｍ以下、好ましくは５０ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲で選択される。

[0220]（正孔注入・輸送層）

正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが小さい化合物が用いられる。

正孔注入・輸送層を形成する材料としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、例えば、芳香族アミン化合物が好適に用いられる。

[0221]（電子注入・輸送層）

電子注入・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きい化合物が用いられる。

電子注入・輸送層に用いられる化合物としては、例えば、分子内にヘテロ原子を１個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。含窒素環誘導体としては、含窒素６員環もしくは５員環骨格を有する複素環化合物が好ましい。

[0222] 本発明の有機ＥＬ素子において、発光層以外の有機化合物層には、上述の例示した化合物以外に、従来の有機ＥＬ素子において使用される公知のものの中から任意の化合物を選択して用いることができる。

[0223]（層形成方法）

本発明の有機ＥＬ素子の各層の形成方法としては、上記で特に言及した以外には制限されないが、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレ

ーティングなどの乾式成膜法や、スピンコーティング、ディッピング、フローコーティング、インクジェットなどの湿式成膜法などの公知の方法を採用することができる。

[0224] （膜厚）

本発明の有機ＥＬ素子の各有機層の膜厚は、上記で特に言及した以外には制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数ｎｍから１μｍの範囲が好ましい。

[0225] （有機ＥＬ素子用材料）

本実施形態において、有機ＥＬ素子用材料は、上記一般式（１）で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含むことが好ましい。

[0226] ［実施形態の変形］

なお、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変更、改良などは、本発明に含まれるものである。

[0227] 発光層は、１層に限られず、複数の発光層が積層されていてもよい。有機ＥＬ素子が複数の発光層を有する場合、少なくとも１つの発光層が本発明で規定する上記ホスト材料と蛍光発光性ドーパント材料とを含んでいればよく、その他の発光層が蛍光発光型の発光層であっても、燐光発光型の発光層であってもよい。

また、有機ＥＬ素子が複数の発光層を有する場合、これらの発光層が互いに隣接して設けられていてもよい。

[0228] 上記実施形態では、発光層に蛍光発光性のドーパント材料を用いた例を挙げて説明したが、本発明の別の形態として、蛍光発光性のドーパント材料に限定されず重金属錯体ではないドーパント材料を用いる場合も含まれる。

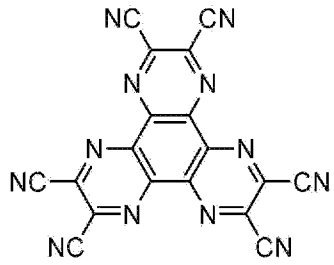
[0229] その他、本発明の実施における具体的な構造および形状などは、本発明の目的を達成できる範囲で他の構造などとしてもよい。

実施例

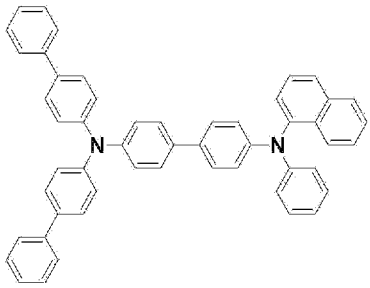
[0230] 以下、本発明に係る実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

[0231] 使用した化合物は、以下のとおりである。

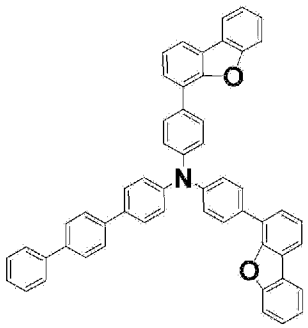
[0232] [化56]



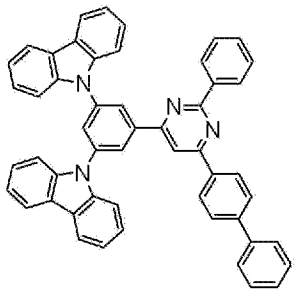
HI-1



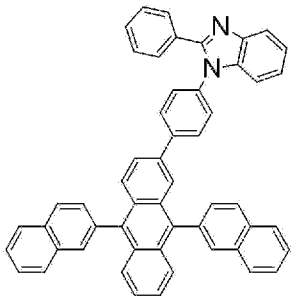
HT-1



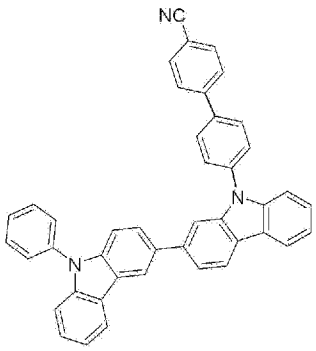
HT-2



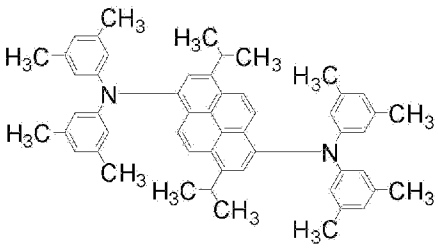
ET-1



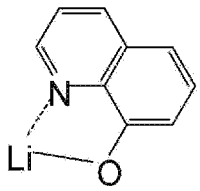
ET-2



H-1



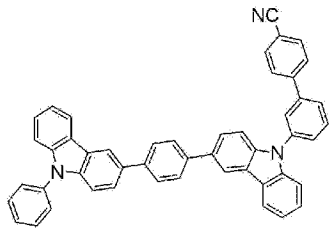
BD-1



Liq

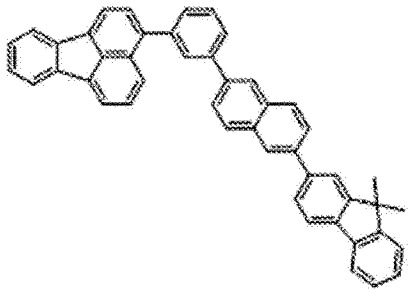
[0233]

[化57]

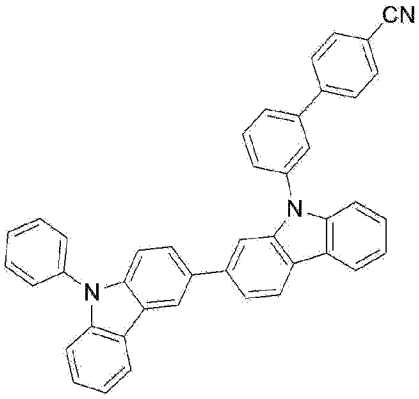


H-2

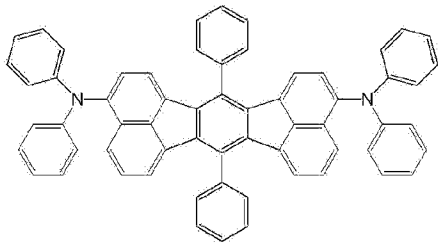
[0234] [化58]



ET-3



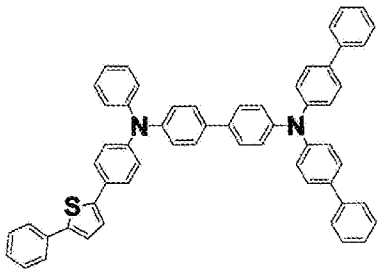
H-3



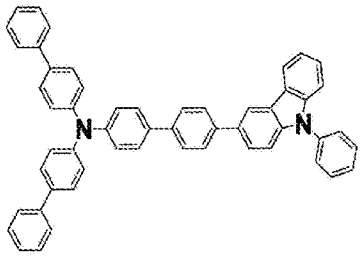
YD-1

[0235]

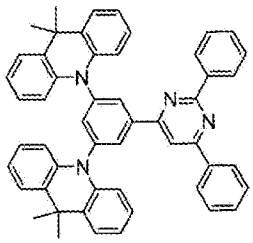
[化59]



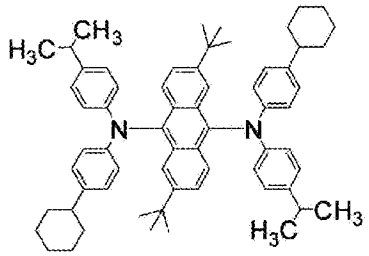
HI-2



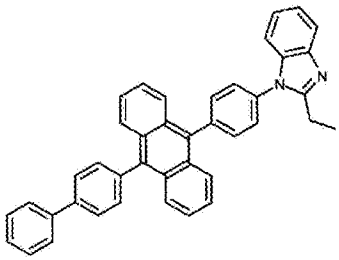
HT-2



GH－4

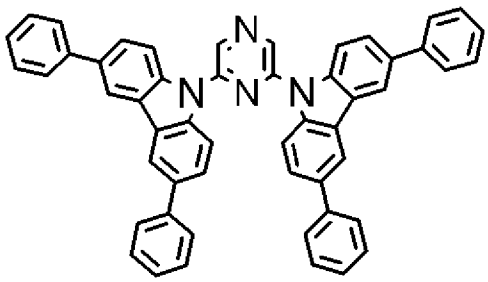


GD－1



ET-4

[0236] [化60]



BH-1

[0237] ＜化合物の合成＞

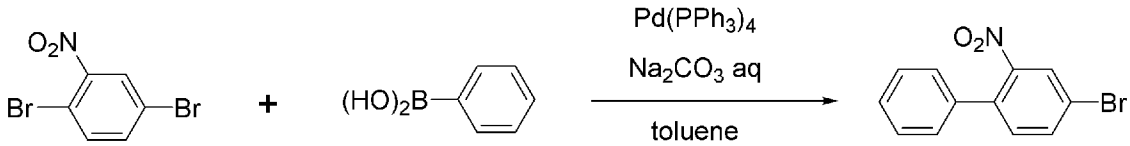
〔合成例１〕　Ｈ－１の合成

・（１－１）　中間体１の合成

アルゴン気流下、２－ニトロ－１，４－ジブロモベンゼン（１１．２ｇ、４０ｍｍｏｌ）、フェニルボロン酸（４．９ｇ、４０ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（１．３９ｇ、１．２ｍｍｏｌ）、トルエン（１２０ｍＬ）、２Ｍ炭酸ナトリウム水溶液（６０ｍＬ）を順次加えて８時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体１（６．６ｇ、収率５９％）を得た。ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）の分析により、中間体１と同定した。

[0238] [化61]



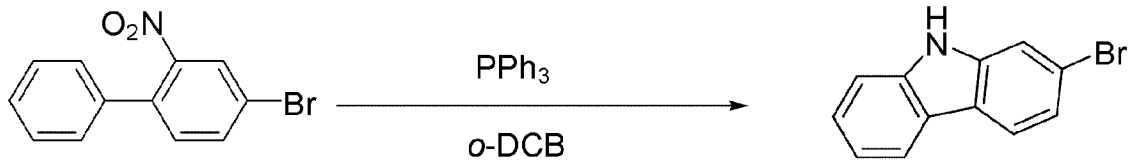
中間体1

[0239] ・（１－２）　中間体２の合成

アルゴン気流下、中間体１（６．６ｇ、２３．７ｍｍｏｌ）、トリフェニルホスフィン(１５．６ｇ、５９．３ｍｍｏｌ)、ｏ－ジクロロベンゼン（２４ｍＬ）を順次加えて８時間１８０℃で加熱した。

室温まで反応液を冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体２（４ｇ、収率６８％）を得た。ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）の分析により、中間体２と同定した。

[0240] [化62]



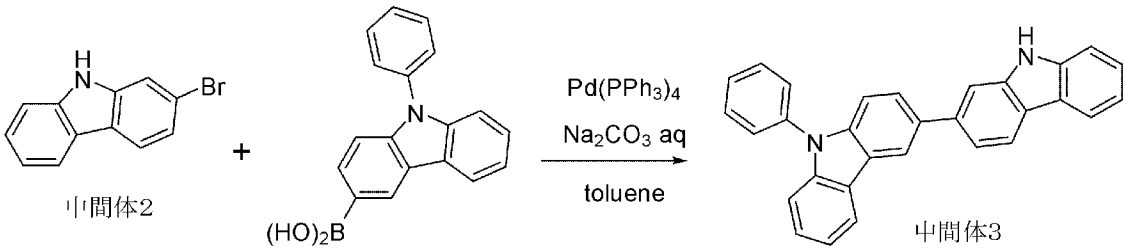
中間体1　　中間体2

[0241] ・（１－３）　中間体３の合成

中間体１の合成において、２－ニトロ－１，４－ジブロモベンゼンの代わりに中間体２を用い、フェニルボロン酸の代わりに９－フェニル－９Ｈ－カル

バゾール－３－イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）の分析により、中間体３と同定した。

[0242] [化63]



[0243] ・（１-４）　Ｈ－１の合成

アルゴン気流下、中間体３（３．３ｇ、８．１ｍｍｏｌ）、４－ブロモ－４’－シアノビフェニル（２．５ｇ、９．７ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０．２９７、０．３２４ｍｍｏｌ）、トリ－ｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロほう酸塩（０．２３４ｇ、０．８０５ｍｍｏｌ）、ｔ－ブトキシナトリウム（１．５ｇ、１６．２ｍｍｏｌ）、無水キシレン（４０ｍＬ）を順次加えて８時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、２．６ｇ（収率５４％）の白色固体（Ｈ－１）を得た。

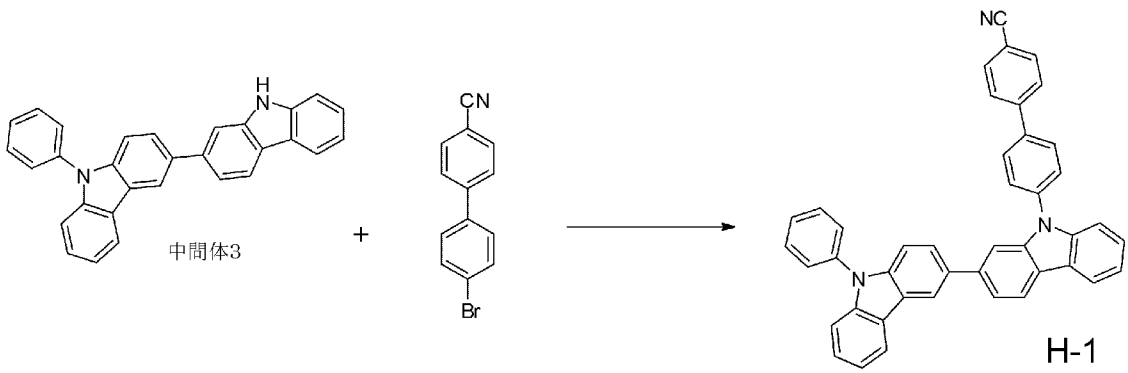
得られた化合物について、ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長λｍａｘ、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

FDMS, calcd for C43H27N3=585, found m/z=585 (M+)

UV(PhMe)；λmax, 324nm、FL(PhMe, λex=300nm)；λmax, 393nm

[0244]

[化64]



[0245] 〔合成例２〕　Ｈ－２の合成

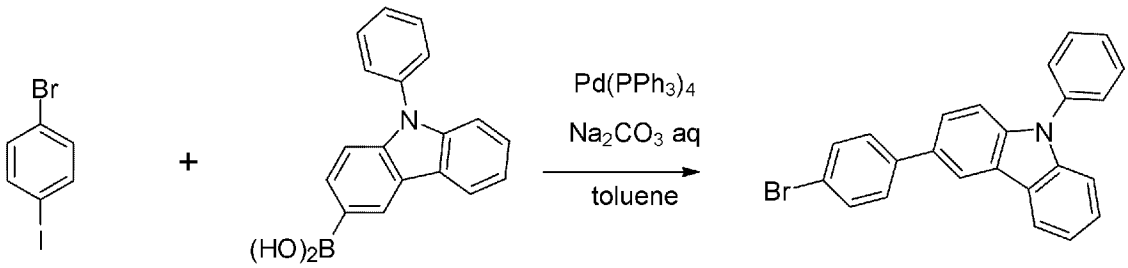
・（２－１）　中間体４の合成

中間体１の合成において、２－ニトロ－１，４－ジブロモベンゼンの代わりに１－ブロ

モ－４－ヨードベンゼンを用い、フェニルボロン酸の代わりに９－フェニル－９Ｈ－カルバゾール－３－イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。

ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）の分析により、中間体４と同定した。

[0246] [化65]



中間体4

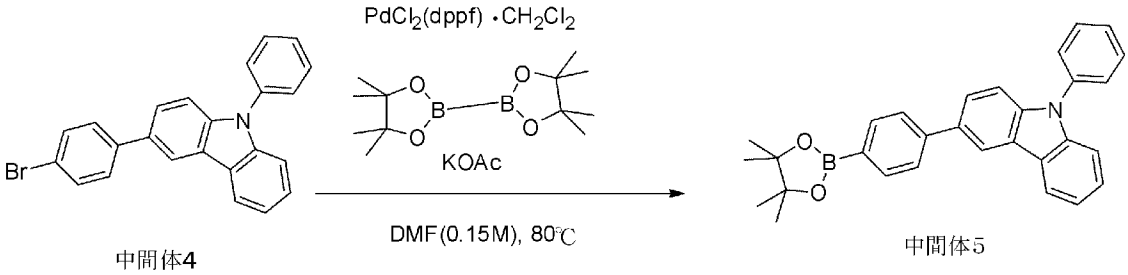
[0247] ・（２－２）　中間体５の合成

アルゴン気流下、中間体４（１０ｇ、２５ｍｍｏｌ）、ビス（ピナコラト）ジボロン（８．３ｇ、３３ｍｍｏｌ）、［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］パラジウム（II）ジクロリド ジクロロメタン付加物（０．６２ｇ、０．７５ｍｍｏｌ）、

酢酸カリウム（７．４ｇ、７５ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（１７０ｍＬ）を順次加えて８時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体５（１０ｇ、収率９１％）を得た。ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）の分析により、中間体５と同定した。

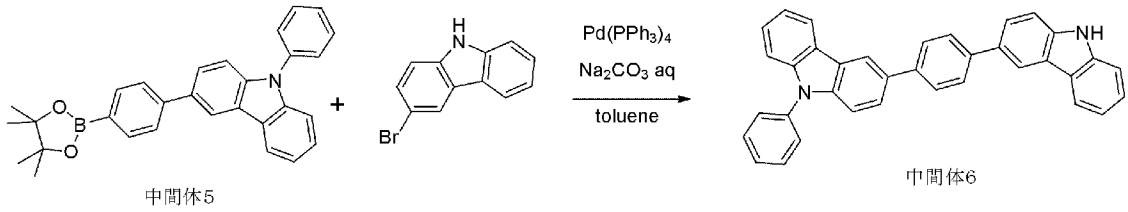
[0248] [化66]



[0249] ・（２－３）　中間体６の合成

中間体１の合成において、２－ニトロ－１，４－ジブロモベンゼンの代わりに３－ブロモカルバゾールを用い、フェニルボロン酸の代わりに中間体５を用いて同様の方法で合成した。ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）の分析により、中間体６と同定した。

[0250] [化67]



[0251] ・（２－４）　Ｈ－２の合成

Ｈ－１の合成において、４－ブロモ－４’－シアノビフェニルの代わりに３’－ブロモビフェニル－４－カルボニトリルを用い、中間体３の代わりに中間体６を用いて同様の方法で合成した。

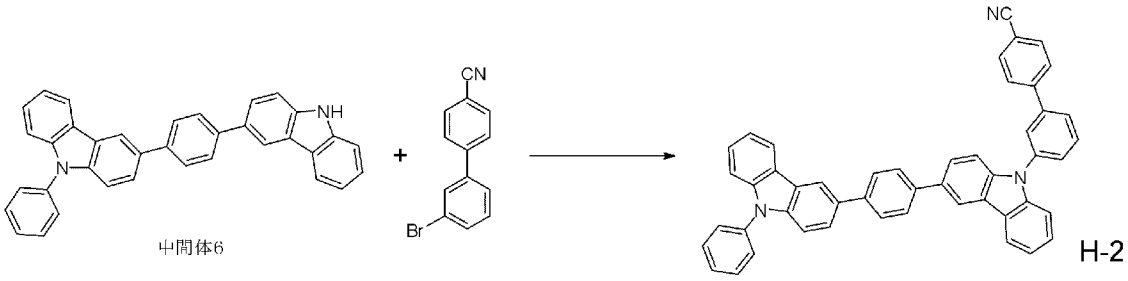
得られた化合物について、ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）を以下に示す。

FDMS, calcd for C49H31N3=661, found m/z=661 (M+)

UV(PhMe)；λmax, not detected、FL(PhMe, λex=300nm)；λmax, 418nm

[0252]

[化68]



中間体6 H-2

[0253] 〔合成例３〕　Ｈ－３の合成

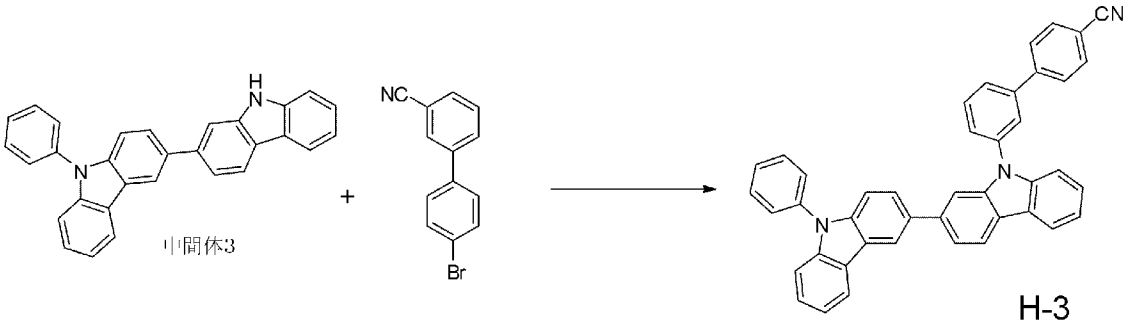
Ｈ－１の合成において、４－ブロモ－４’－シアノビフェニルの代わりに４’－ブロモビフェニル－３－カルボニトリルを用いて同様の方法で合成した。

得られた化合物について、ＦＤ－ＭＳ（フィールドディソープションマススペクトル）、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長λｍａｘ、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

FDMS, calcd for C43H27N3=585, found m/z=585 (M+)

UV(PhMe)；λmax, 322nm、FL(PhMe, λex=300nm)；λmax, 376nm

[0254] [化69]



中間体3 H-3

[0255] 〔合成例４〕　ＧＨ－４の合成

アルゴン雰囲気下、特開２０１０１８０２０４号公報に記載の方法に従って合成した中間体Ａ（４．４ｇ、２１ｍｍｏｌ）、国際公開第２００３／０８０７６０号に記載の方法に従って合成した中間体Ｂ（４．７ｇ、１０ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０．３７ｇ、０．４ｍｍｏｌ）、トリ－ｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロほう酸塩（０．４６ｇ、１．６ｍｍｏｌ）、ｔ－ブトキシナトリウム（２．７ｇ、２８

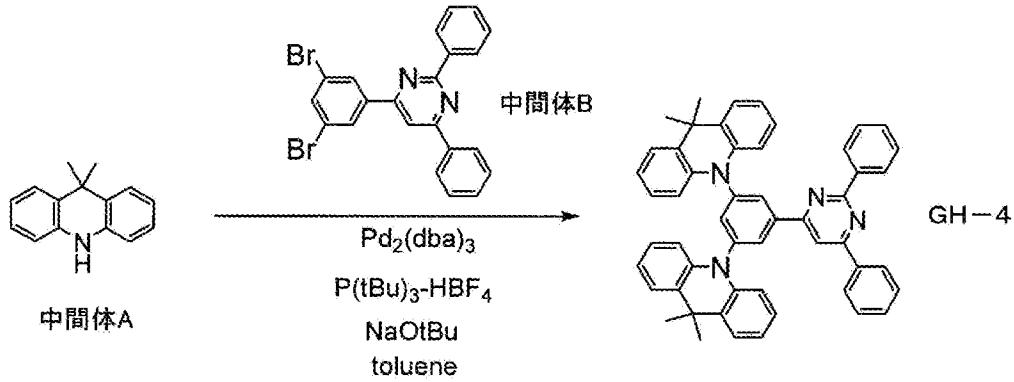
ｍｍｏｌ）、無水トルエン（１００ｍＬ）を順次加えて８時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的化合物ＧＨ－４（３．６ｇ、収率５０％）を得た。

ＦＤ－ＭＳ分析の結果、分子量７２２に対してｍ／ｅ＝７２２であった。

以下に化合物ＧＨ－４の合成スキームを示す。

[0256] [化70]

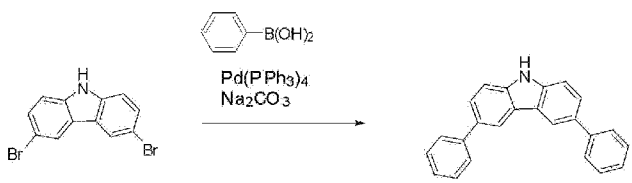


[0257] 〔合成例５〕　ＢＨ－１の合成

[0258] ・（５－１）　３，６－ジフェニルカルバゾールの合成

窒素雰囲気下、フラスコに３，６－ジブロモカルバゾール（５ｇ、１５．４ｍｍｏｌ）、フェニルボロン酸（４．１ｇ、３３．９ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０．７ｇ，　０．６ｍｍｏｌ）、トルエン（４５ｍｌ）、２Ｍ炭酸ナトリウム（４５ｍｌ）の順で加えて８０℃で８時間攪拌した。有機相を分離した後にエバポレーターで減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して３，６－ジフェニルカルバゾール（３．６ｇ、収率７４％）を得た。

[0259] [化71]



[0260] ・（５－２）　ＢＨ－１の合成

アルゴン雰囲気下、２，６－ジクロロピラジン（０．６ｇ、３．９ｍｍｏｌ）、３，６－ジブロモカルバゾール（２．６ｇ、８ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０．０７ｇ、０．０８ｍｍｏｌ）、トリ－ｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロほう酸塩（０．０９ｇ、０．３ｍｍｏｌ）、ｔ－ブトキシナトリウム（０．５ｇ、５．５ｍｍｏｌ）、および無水トルエン（２０ｍＬ）を順次加えて、８時間加熱還流した。

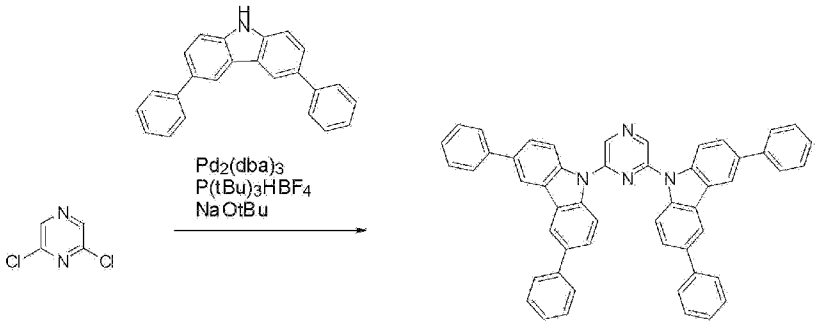
室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、１．８ｇの固体を得た。

得られた化合物について、ＦＤ－ＭＳを行った結果、化合物ＢＨ－１と同定した。

ＦＤ－ＭＳ：

ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{52}H_{34}N_4$＝７１４，ｆｏｕｎｄ　ｍ／ｚ＝７１４（Ｍ＋，１００）

[0261] [化72]



BH-1

[0262] ＜化合物の評価＞

次に、本実施例で使用した化合物の物性を測定した。対象化合物は、Ｈ－１～Ｈ－３、ＧＨ－４、ＧＤ－１、ＢＨ－１、およびＢＤ－１である。測定方法、又は算出方法を以下に示すとともに、測定結果、又は算出結果を表１に示す。

[0263] (1-1)測定方法３の一重項エネルギーＥｇＳ

測定方法３の一重項エネルギーＥｇＳは、以下の方法により求めた。

測定対象化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温（３００Ｋ）でこの試料の吸収スペクトルを測定した。試料の膜厚は１００ｎｍとした。吸収スペクトルは、縦軸を吸光度、横軸を波長とした。この吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値λedge［ｎｍ］を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をＥｇＳとした。

換算式：ＥｇＳ［ｅＶ］＝１２３９．８５／λedge

吸収スペクトルの測定には、分光光度計（日立製、Ｕ３３１０）を用いた。

[0264] なお、吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対する接線は以下のように引いた。吸収スペクトルの極大値のうち、最も長波長側の極大値から長波長方向にスペクトル曲線上を移動する際に、曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち下がるにつれ（つまり縦軸の値が減少するにつれ）、傾きが減少しその後増加することを繰り返す。傾きの値が最も長波長側（ただし、吸光度が０．１以下となる場合は除く）で極小値をとる点において引いた接線を当該吸収スペクトルの長波長側の立ち下がりに対する接線とする。

なお、吸光度の値が０．２以下の極大点は、上記最も長波長側の極大値には含めなかった。

[0265] (1-2)測定方法１のエネルギーギャップＥｇ$_{77K}$

測定方法１のＥｇ$_{77K}$は、以下の方法により求めた。

各化合物を、公知の燐光測定法(例えば、「光化学の世界」(日本化学会編・1993)50頁付近の記載の方法)により測定した。具体的には、各化合物を溶媒に溶解(試料１０［μmol/リットル］、ＥＰＡ(ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=５：５：５（容積比）、各溶媒は分光用グレード)し、燐光測定用試料とした。石英セルへ入れた燐光測定用試料を７７［Ｋ］に冷却し、励起光を燐光測定用試料に照射し、波長を変えながら燐光強度を測定した

。燐光スペクトルは、縦軸を燐光強度、横軸を波長とした。

この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値λedge［ｎｍ］を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をEg_{77K}とした。

換算式：Eg_{77K}［ｅＶ］＝１２３９．８５／λedge

[0266] 燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線が、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の１０％以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とする。

燐光の測定には、（株）日立ハイテクノロジー製のＦ－４５００形分光蛍光光度計本体と低温測定用オプション備品を用いた。なお、測定装置はこの限りではなく、冷却装置及び低温用容器と、励起光源と、受光装置とを組み合わせることにより、測定してもよい。

[0267] (1-3)ΔＳＴ

ΔＳＴは、上記(1-1)で測定したＥｇＳと、上記(1-2)で測定したEg_{77K}との差として求めた（上記数式（２）参照）。結果を測定方法１のΔＳＴとして表１に示す。

[0268] （2-1）測定方法４の一重項エネルギーＥｇＳ

測定対象化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温（３００Ｋ）でこの試料の発光スペクトルを測定した。試料の膜厚は１００ｎｍとした。発光スペクトルは、励起光を発光測定用試料に照射し、波長を変えながら発

光強度を測定した。発光スペクトルは、縦軸を発光強度とし、横軸を波長とした。この発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値λedge［ｎｍ］を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をＥｇＳとした。

換算式：ＥｇＳ［ｅＶ］＝１２３９．８５／λedge

発光スペクトルの測定には、分光光度計（日立製、Ｕ３３１０）を用いた。

[0269] 発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。発光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線（すなわち変曲点における接線）が、当該発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の１５％以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とする。

[0270] (2-2) 測定方法２のエネルギーギャップEg_{77K}

測定対象化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、膜厚は１００ｎｍとした。NMRチューブへ入れた燐光測定用試料を７７［Ｋ］に冷却し、励起光を燐光測定用試料に照射し、波長を変えながら燐光強度を測定した。燐光スペクトルは、縦軸を燐光強度、横軸を波長とした。

この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値λedge［ｎｍ］を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値をEg_{77K}とした。

換算式：Eg_{77K}［ｅＶ］＝１２３９．８５／λedge

[0271] 燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引い

た。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線（すなわち変曲点における接線）が、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の１５％以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とする。

燐光の測定には、（株）日立ハイテクノロジー製のＦ－４５００形分光蛍光光度計本体を用いた。なお、測定装置はこの限りではなく、冷却装置及び低温用容器と、励起光源と、受光装置とを組み合わせることにより、測定してもよい。

[0272] (2-3) ΔＳＴ

ΔＳＴは、上記（2-1）で測定したＥｇＳと、上記（2-2）で測定したEg_{7K}との差として求めた（上記数式（数２）参照）。結果を測定方法２のΔＳＴとして表１に示す。

[0273] また半値幅は、次のようにして求めた。

各化合物をガラス基板上に１００ｎｍ、蒸着装置にて成膜し、蛍光測定用試料とした。

蛍光測定用試料に室温（３００［Ｋ］）で励起光を照射し、波長を変えながら蛍光強度を測定した。

フォトルミネッセンススペクトルは、縦軸を蛍光強度、横軸を波長とした。蛍光の測定に用いた装置は、（株）日立ハイテクノロジー製のＦ－４５００形分光蛍光光度計である。

このフォトルミネッセンススペクトルから半値幅（単位は、ｎｍ。）を測定した。

半値幅を測定した化合物は、Ｈ－１、Ｈ－２、Ｈ－３である。結果を表１に示す。

[0274] [表1]

ホスト材料	EgS [eV]	Eg_{77K} [eV]	ΔST [eV]	EgS [eV]	Eg_{77K} [eV]	ΔST [eV]	半値幅 [nm]
測定方法	3	1	-	4	2	-	-
測定試料	薄膜	溶液	-	薄膜	薄膜	-	薄膜
H-1	3.02	2.73	0.29	3.20	3.13	0.07	57
H-2	2.99	2.71	0.28	3.14	3.12	0.02	67
H-3	3.02	2.74	0.28	3.24	3.17	0.07	62
GH-4	2.98	2.91	0.07	2.78	2.69	0.09	-
GD-1	2.47	1.80	0.67	-	-	-	-
BH-1	2.90	2.84	0.06	2.99	2.65	0.34	-
BD-1	2.69	-	-	-	-	-	-

[0275] また、化合物Ｈ－１～Ｈ－３の分子軌道図をそれぞれ図９～１１に示す。

[0276] ＜有機ＥＬ素子の作製、及び評価＞

有機ＥＬ素子を以下のように作製し、評価した。

[0277] （実施例１）

２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍ厚のＩＴＯ透明電極（陽極）付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を５分間行なった後、ＵＶオゾン洗浄を３０分間行なった。ＩＴＯの膜厚は、７７ｎｍとした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物ＨＩ－１を蒸着し、膜厚５ｎｍの化合物ＨＩ－１膜を形成した。このＨＩ－１膜は、正孔注入層として機能する。

このＨＩ－１膜の成膜に続けて、化合物ＨＴ－１を蒸着し、ＨＩ－１膜上に膜厚１２５ｎｍのＨＴ－１膜を成膜した。このＨＴ－１膜は、第一の正孔輸送層として機能する。

このＨＴ－１膜上に化合物ＨＴ－２を蒸着し膜厚２５ｎｍのＨＴ－２膜を成膜した。このＨＴ－２膜は第二の正孔輸送層として機能する。

さらにＨＴ－２膜上に、化合物Ｈ－１（ホスト材料）および化合物ＢＤ－

１（蛍光発光性ドーパント材料）を共蒸着し、膜厚２５ｎｍの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、４質量％とした。

この発光層上に電子輸送性化合物であるＥＴ－１を蒸着し、膜厚５ｎｍの正孔阻止層を形成した。

さらにＥＴ－１膜上に化合物ＥＴ－２とＬｉｑを共蒸着し、膜厚２０ｎｍの電子輸送層を形成した。Ｌｉｑの濃度は、５０質量％とした。

この電子輸送層上にＬｉｑを蒸着して、膜厚１ｎｍのＬｉｑ層を形成した。

このＬｉｑ膜上に金属Ａｌを蒸着して、膜厚８０ｎｍの金属陰極を形成した。

実施例１の有機ＥＬ素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(77)/HI-1(5)/HT-1(125)/HT-2(25)/H-1:BD-1(25,4%)/ET-1(5)/ET-2：Liq(20,50%)/Liq(1)/Al(80)

なお、括弧内の数字は、膜厚（単位：ｎｍ）を示す。また、同じく括弧内において、パーセント表示された数字は、発光層における蛍光発光性ドーパント材料等のように、添加される成分の割合(質量％)を示す。

[0278]（実施例２）

２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍ厚のＩＴＯ透明電極（陽極）付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を５分間行なった後、ＵＶオゾン洗浄を３０分間行なった。ＩＴＯの膜厚は、７７ｎｍとした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物ＨＩ－１を蒸着し、膜厚５ｎｍの化合物ＨＩ－１膜を形成した。このＨＩ－１膜は、正孔注入層として機能する。

このＨＩ－１膜の成膜に続けて、化合物ＨＴ－１を蒸着し、ＨＩ－１膜上に膜厚６５ｎｍのＨＴ－１膜を成膜した。このＨＴ－１膜の成膜に続けて、

化合物ＨＴ－２を蒸着し、ＨＴ－１膜上に膜厚１０ｎｍのＨＴ－２膜を成膜した。このＨＴ－１、ＨＴ－２膜は、正孔輸送層として機能する。

このＨＴ－２膜上に化合物Ｈ－２（ホスト材料）および化合物ＹＤ－１（蛍光発光性ドーパント材料）を共蒸着し、膜厚２５ｎｍの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、４質量％とした。

この発光層上に電子輸送性化合物であるＥＴ－３を蒸着し、膜厚５ｎｍの正孔阻止層を形成した。

この正孔阻止層上にＥＴ－２を蒸着して、膜厚３０ｎｍの電子輸送膜を形成した。

この電子輸送層上にＬｉＦを蒸着し、膜厚１ｎｍのＬｉＦ層を形成した。

このＬｉＦ膜上に金属Ａｌを蒸着して、膜厚８０ｎｍの金属陰極を形成した。

実施例２の有機ＥＬ素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(77)/HI-1(5)/HT-1(65)/HT-2(10)/H-2:YD-1(25,4%)/ET-3(5)/ET-2(30)/LiF(1)/Al(80)

なお、括弧内の数字は、膜厚（単位：ｎｍ）を示す。また、同じく括弧内において、パーセント表示された数字は、ＹＤ－１の割合(質量%)を示す。

[0279] （実施例３）

ホスト材料として、Ｈ－２の代わりにＨ－３を用いた以外は実施例２と同様にして有機ＥＬ素子を作製した。

（実施例４）

２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍ厚のＩＴＯ透明電極（陽極）付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を５分間行なった後、ＵＶオゾン洗浄を３０分間行なった。ＩＴＯの膜厚は、１３０ｎｍとした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うよ

うにして化合物ＨＩ－２を蒸着し、膜厚５０ｎｍの化合物ＨＩ－２膜を形成した。このＨＩ－２膜は、正孔注入層として機能する。

このＨＩ－２膜の成膜に続けて、化合物ＨＴ－２を蒸着し、ＨＩ－２膜上に膜厚６０ｎｍのＨＴ－２膜を成膜した。このＨＴ－２膜は、正孔輸送層として機能する。

このＨＴ－２膜上に化合物ＧＨ－４（ホスト材料）および化合物ＧＤ－１（蛍光発光性ドーパント材料）を共蒸着し、膜厚３０ｎｍの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、５質量％とした。

この発光層上に電子輸送性化合物であるＥＴ－４を蒸着し、膜厚２５ｎｍの電子輸送層を形成した。

この電子輸送層上にＬｉＦを蒸着して、膜厚１ｎｍのＬｉＦ膜を形成した。

このＬｉＦ膜上に金属Ａｌを蒸着して、膜厚８０ｎｍの金属陰極を形成した。

このようにして、実施例４の有機ＥＬ素子を作製した。

実施例４の有機ＥＬ素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(130)/HI-2(50)/HT-2(60)/GH-4:GD-1(30,5%)/ET-4(25)/LiF(1)/Al(80)

[0280] （実施例５）

２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍ厚のＩＴＯ透明電極（陽極）付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を５分間行なった後、ＵＶオゾン洗浄を３０分間行なった。ＩＴＯの膜厚は、７０ｎｍとした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして化合物ＨＩ－１を蒸着し、膜厚５ｎｍの化合物ＨＩ－１膜を形成した。このＨＩ－１膜は、正孔注入層として機能する。

このＨＩ－１膜の成膜に続けて、化合物ＨＴ－１を蒸着し、ＨＩ－１膜上

に膜厚１２５ｎｍのＨＴ－１膜を成膜した。このＨＴ－１膜の成膜に続けて、化合物ＨＴ－２を蒸着し、ＨＴ－１膜上に膜厚２５ｎｍのＨＴ－２膜を成膜した。このＨＴ－１、ＨＴ－２膜は、正孔輸送層として機能する。

このＨＴ－２膜上に化合物ＢＨ－１（ホスト材料）および化合物ＢＤ－１（蛍光発光性ドーパント材料）を共蒸着し、膜厚２５ｎｍの発光層を成膜した。ドーパント材料濃度は、４質量％とした。

この発光層上に電子輸送性化合物であるＥＴ－１を蒸着し、膜厚５ｎｍの正孔阻止層を形成した。

この正孔阻止層上にＥＴ－２およびＬｉｑを共蒸着して、膜厚２０ｎｍの電子輸送膜を形成した。ＥＴ－２およびＬｉｑの濃度比は５０質量％：５０質量％とした。

この電子輸送層上にＬｉｑを蒸着し、膜厚１ｎｍのＬｉｑ層を形成した。

このＬｉｑ膜上に金属Ａｌを蒸着して、膜厚８０ｎｍの金属陰極を形成した。

このようにして、実施例５の有機ＥＬ素子を作製した。

実施例５の有機ＥＬ素子の素子構成を略式的に示すと、次のとおりである。

ITO(70)/HI-1(5)/HT-1(125)/HT-2(25)/BH-1:BD-1(25,4%)/ET-1(5)/ET-2:Liq(20,50%)/Liq(1)/Al(80)

[0281] 〔有機ＥＬ素子の評価〕

作製した有機ＥＬ素子について、駆動電圧、輝度、ＣＩＥ１９３１色度、電流効率Ｌ／Ｊ、電力効率η、主ピーク波長λ_p、外部量子効率ＥＱＥの評価を行った。電流密度は、１．００ｍＡ／ｃｍ^{2}または１０．００ｍＡ／ｃｍ^{2}とした。結果を表２に示す。

また、作製した有機ＥＬ素子について、電流密度は、１．００ｍＡ／ｃｍ^{2}として、遅延蛍光比率および残存強度比の評価を行った。詳細を以下に示す。

[0282] ・駆動電圧

電流密度が１．００ｍＡ／ｃｍ^{2}または１０．００ｍＡ／ｃｍ^{2}となるようにＩＴＯとＡｌとの間に通電したときの電圧（単位：Ｖ）を計測した。

[0283] ・ＣＩＥ１９３１色度

電流密度が１．００ｍＡ／ｃｍ^{2}または１０．００ｍＡ／ｃｍ^{2}となるように素子に電圧を印加した時のＣＩＥ１９３１色度座標（ｘ、ｙ）を分光放射輝度計ＣＳ－１０００（コニカミノルタ社製）で計測した。

[0284] ・電流効率Ｌ／Ｊ、及び電力効率η

電流密度が１．００ｍＡ／ｃｍ^{2}または１０．００ｍＡ／ｃｍ^{2}となるように素子に電圧を印加した時の分光放射輝度スペクトルを上記分光放射輝度計で計測し、得られた分光放射輝度スペクトルから、電流効率（単位：ｃｄ／Ａ）、及び電力効率η（単位：ｌｍ／Ｗ）を算出した。

[0285] ・主ピーク波長λ_p

得られた上記分光放射輝度スペクトルから主ピーク波長λ_pを求めた。

[0286] ・外部量子効率ＥＱＥ

得られた上記分光放射輝度スペクトルから、ランバシアン放射を行なったと仮定し外部量子効率ＥＱＥ（単位：％）を算出した。

[0287] ・遅延蛍光比率

パルスジェネレータ（アジレント社製８１１４Ａ）から出力した電圧パルス波形（パルス幅：５００マイクロ秒、周波数：２０Ｈｚ、電圧：０．１～１００ｍＡ／ｃｍ^{2}相当の電圧）を印加し、ＥＬ発光を光電子増倍管（浜松ホトニクス社製Ｒ９２８）に入力し、パルス電圧波形とＥＬ発光とを同期させてオシロスコープ（テクトロニクス社製２４４０）に取り込んで過渡ＥＬ波形を得た。光強度の平方根の逆数をプロットし、これを最小二乗法により10^{-5}秒までの値を用いて直線へフィッティングし、遅延蛍光比率を決定した。

実施例１の有機ＥＬ素子に対して、室温下、１．００ｍＡ／ｃｍ^{2}で通電した時の過渡ＥＬ波形を、図１２に示した。時刻約3×10^{-8}秒のところでパルス電圧を除去した。

電圧除去時点を原点にとり、電圧除去後、１．５×１０$^{-5}$秒までの光強度の平方根の逆数をプロットし、このグラフから求めた実施例１の有機ＥＬ素子における遅延蛍光比率は４５．９％であった。この遅延蛍光比率の値は、ＴＴＦ比率の理論値限界３７．５％を超えるものであった。

また、図１２から、１μｓにおける残存強度比を読み取ったところ、４６．２％であった。

実施例２～５の有機ＥＬ素子についても、実施例１と同様の方法で、過渡ＥＬ波形を得た。光強度の平方根の逆数をプロットし、これを最小二乗法により１０$^{-5}$秒までの値を用いて直線へフィッティングし、解析して遅延蛍光比率を決定し、１μｓにおける残存強度比を求めた。実施例２～３および実施例５の有機ＥＬ素子の過渡ＥＬ波形を、それぞれ図１３～１５に示す。なお、実施例４の有機ＥＬ素子の過渡ＥＬ波形は、前述の図６Ａである。

また、実施例１～５の有機ＥＬ素子の遅延蛍光比率および残存強度比を表３に示す。

[0288] [表2]

	ホスト材料	電流密度 [mA/cm^2]	電圧 [V]	輝度 [cd/m^2]	L／J [cd/A]	η [lm/W]	色度x	色度y	λp [nm]	EQE [%]
実施例1	H-1	1.00	3.80	67.6	6.76	5.59	0.128	0.214	473	4.67
実施例2	H-2	1.00	3.52	147.2	14.72	13.12	0.497	0.481	572	4.94
実施例3	H-3	1.00	3.30	122.0	12.20	11.60	0.506	0.482	572	4.11
実施例4	GH-1	10.00	3.97	1585.2	15.85	12.85	0.274	0.606	520	4.59
		1.00	3.44	174.0	17.40	15.89	0.276	0.604	522	5.04
実施例5	BH-1	1.00	3.81	57.6	5.76	4.75	0.130	0.197	471	4.16

[0289] [表3]

	遅延蛍光比率 [%]	残存強度比 [%]
実施例1	45.9	46.2
実施例2	47.5	41.2
実施例3	54.1	50.1
実施例4	41.0	39.8
実施例5	38.7	36.3

[0290] （参考例）

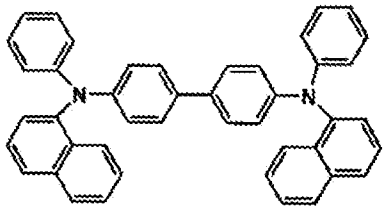
ここで、非特許文献１に記載された有機ＥＬ素子を参考例として挙げ、実施例１の有機ＥＬ素子の素子構成との比較を行う。

この参考例の有機ＥＬ素子の構成は、実施例１の略式的表示に倣って示すと、次のとおりである。

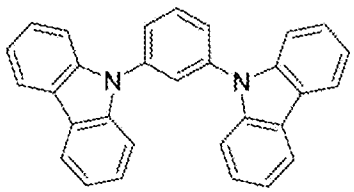
ITO(110)/NPD(40)/m-CP(10)/m-CP:PIC-TRZ(20,6%)/BP4mPy(40)/LiF(0.8)/Al(70)

参考例の素子に使用された化合物を以下に示す。

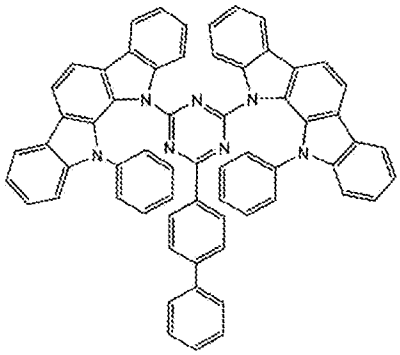
[0291] [化73]



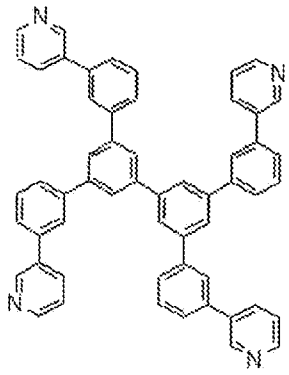
α－ＮＰＤ



ｍ－ＣＰ



ＰＩＣ－ＴＲＺ



ＢＰ４ｍＰｙ

[0292] この素子の、ＥＱＥは、実使用領域よりも相当低い電流密度領域である０．０１ｍＡ／ｃｍ^{2}で、最大の５．１％を示すにとどまる。そのため、１ｍＡ／ｃｍ^{2}程度の高電流密度領域では、ロールオフが生じ、発光効率が低下してしまうという問題がある。

[0293] したがって、実施例１～５の有機ＥＬ素子は、高電流密度領域でも高効率で発光したことが分かる。

産業上の利用可能性

[0294] 本発明は、実用的な高電流密度領域でも効率的に発光する有機ＥＬ素子を提供できる。

符号の説明

[0295] １…有機ＥＬ素子
２…基板
３…陽極
４…陰極
５…発光層
６…正孔注入層
７…正孔輸送層
８…電子輸送層
９…電子注入層
１０…有機化合物層

請求の範囲

［請求項1］ 陰極と、

陽極と、

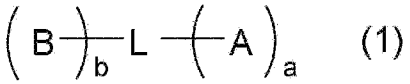
前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む１層以上の有機薄膜層と、

を有し、

前記発光層が、下記一般式（１）で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含む

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

［化1］



(1)

（前記一般式（１）において、

Ａは下記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｂは下記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｌは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

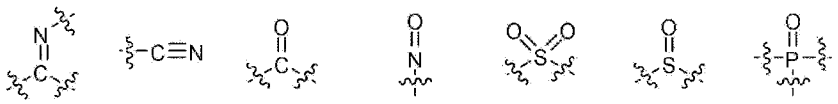
これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

ａは、Ｌに直接結合するＡの置換数を表す１～５の整数であり、ａが２以上の場合、複数のＡは互いに同じまたは異なる。

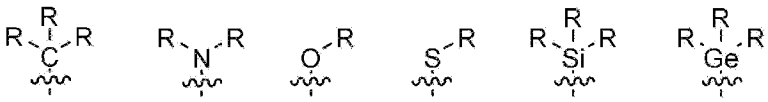
ｂは、Ｌに直接結合するＢの置換数を表す１～５の整数であり、ｂが２以上の場合、複数のＢは互いに同じまたは異なる。）

[化2]



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

[化3]



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

（前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、

Ｒは、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、である。

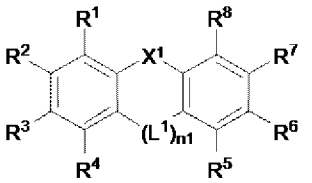
複数のＲが存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数のＲは互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。）

[請求項2] 請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式（１）におけるＢが下記一般式（２），（３），（４），（５）および（６）のいずれかで表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]



(2)

（前記一般式（２）において、

Ｒ[1]～Ｒ[8]は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～３０のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数２～３０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルチオ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基である。

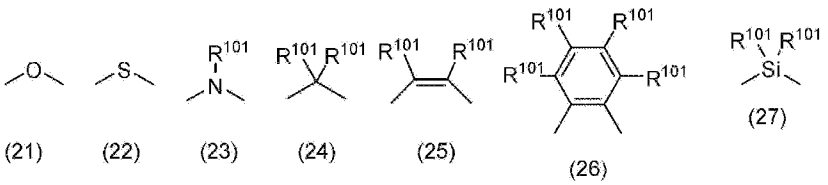
ただし、R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、およびR^7とR^8のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

L^1は、下記一般式（２１）～（２７）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ｎ１は１～３の整数を表し、ｎ１が２または３の場合、複数のL^1は互いに同じまたは異なる。

X^1は、下記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

[化5]

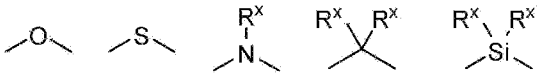


（前記一般式（２３）～（２７）において、R^{101}は、前記一般式（２）におけるR^1～R^8と同義である。

ただし、前記一般式（２）において、R^1～R^8のうち一つまたはR^{101}のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。

複数のＲ[101]が存在する場合は、互いに同じまたは異なる。）

[化6]



(41) (42) (43) (44) (45)

（前記一般式（４３）～（４５）において、Ｒ[x]は、

水素原子、

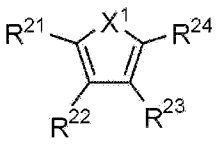
置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ[x]が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[化7]



(3)

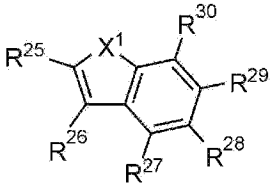
（前記一般式（３）において、Ｒ[21]～Ｒ[24]は、前記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である。

ただし、Ｒ[21]とＲ[22]、Ｒ[22]とＲ[23]、およびＲ[23]とＲ[24]のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

Ｘ[1]は前記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（３）において、Ｒ[21]～Ｒ[24]およびＲ[x]のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[化8]



(4)

（前記一般式（４）において、

Ｒ[25]～Ｒ[30]は、前記一般式（２）におけるＲ[1]～Ｒ[8]と同義である

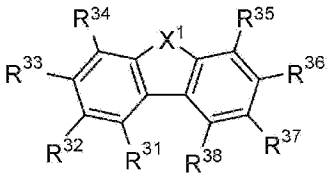
。

ただし、R^{25}とR^{26}、R^{27}とR^{28}、R^{28}とR^{29}、およびR^{29}とR^{30}のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1は前記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（４）において、R^{25}～R^{30}およびR^xのうちの一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[化9]



(5)

（前記一般式（５）において、

R^{31}～R^{38}は、前記一般式（２）におけるR^1～R^8と同義である。

ただし、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}、R^{35}とR^{36}、R^{36}とR^{37}、R^{37}とR^{38}のいずれかの組み合わせが飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。

X^1は前記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ただし、前記一般式（５）において、R^{31}～R^{38}およびR^xのうちの一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

[化10]

$$(Z^b)_r\text{——}Ar^b\text{—} \qquad (6)$$

（前記一般式（６）において、

Ar^bは置換または無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である。

Z^bは、

置換もしくは無置換の炭素数４～３０の三級アルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～３０のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルアミノ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールアミノ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルチオ基、または

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基である。

ｒは、Ar^bに直接結合するZ^bの置換数を表す１～５の整数であり、

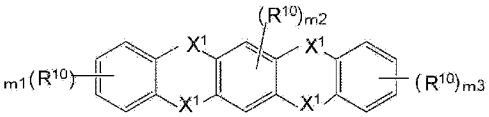
ｒが２以上の場合、複数のZ^bはそれぞれ同じまたは異なる。）

［請求項3］ 請求項２に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式（２）は、下記一般式（２ａ）で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

［化11］



(2a)

（前記一般式（２ａ）において、R^{10}は、前記一般式（２）におけるR^1～R^8と同義である。

ｍ１およびｍ３は０から４までの整数、ｍ２は０から２までの整数を表す。

複数のR^{10}は、互いに同じまたは異なる。

X^1は前記式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

複数のX^1は、互いに同じ、または異なる。

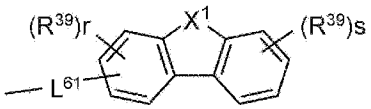
ただし、前記一般式（２ａ）において、R^{10}および前記式（４３）～（４５）のR^{x}のうち一つは、Ｌに対して結合する単結合である。）

［請求項4］ 請求項２に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式（５）におけるR^{31}～R^{38}の少なくともいずれか１つは、下記一般式（５１）で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

［化12］


(51)

（前記一般式（５１）において、

R^{39}は、前記一般式（２）におけるR^{1}～R^{8}と同義である。

ｒは０から３までの整数を表し、Ｓは０から４までの整数を表す。

複数のR^{39}は、互いに同一または異なる。

X^{1}は前記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

L^{61}は単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

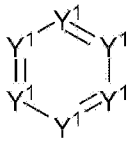
なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。）

［請求項5］ 請求項１から請求項４までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式（１）におけるＡが、下記一般式（８），（９），（１０），（１１），（１２），（１３）および（１４）のいずれかで表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化13]



(8)

（前記一般式（８）において、Y^1のうち２～４個は窒素原子であり、１つは、Ｌに結合する炭素原子であり、その他のY^1は、CR^yである。

前記一般式（８）が複数のR^yを有する場合、R^yは、それぞれ独立して、

水素原子、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基、

置換もしくは無置換の炭素数３～６０のアルキルシリル基、

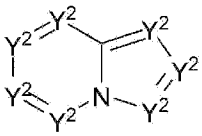
置換もしくは無置換の環形成炭素数８～６０のアリールシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルコキシ基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基である。

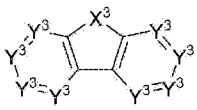
隣接する２つのＹ^{1}がＣＲ^{y}であるとき、隣接する２つのＹ^{1}が飽和または不飽和の環構造を形成していてもよい。）

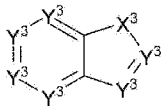
[化14]

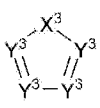

(9)

（前記一般式（９）において、Ｙ^{2}は前記一般式（８）におけるＹ^{1}と同義である。）

[化15]


(10)


(11)

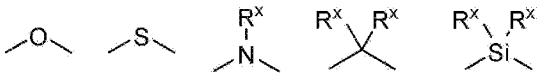

(12)

（前記一般式（１０），（１１），（１２）において、

Ｙ^{3}は前記一般式（８）におけるＹ^{1}と同義である。

Ｘ^{3}は下記一般式（４１）～（４５）から選ばれる連結基のいずれかを表す。）

[化16]


(41) (42) (43) (44) (45)

（前記一般式（４３）～（４５）において、

Ｒ^{x}は、それぞれ独立に、

水素原子、

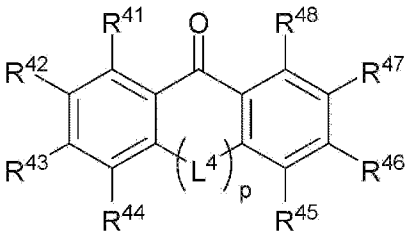
置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ^{x}が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[化17]



(13)

（前記一般式（１３）において、

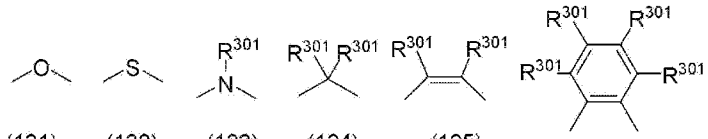
Ｒ^{41}～Ｒ^{48}のうち一つはＬに対して結合する単結合であり、

その他のＲ^{41}～Ｒ^{48}は、前記一般式（８）におけるＲ^{y}と同義である。

Ｌ^{4}は下記一般式（１３１）～（１３６）から選ばれる連結基のいずれかを表す。

ｐは１～３の整数を表し、ｐが２または３の場合、複数のＬ^{4}は互いに同じまたは異なる。）

[化18]



(131) (132) (133) (134) (135) (136)

（前記一般式（１３３）～（１３６）において、

Ｒ^{301}は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基である。

複数のＲ^{301}が存在する場合は互いに同じまたは異なる。）

[化19]

$$—Ar^{a}—(Z^{a})_{q} \qquad (14)$$

（前記一般式（１４）において、

Ａｒ^{a}は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、または、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基である。

Ｚ^{a}は、

フッ素原子、

シアノ基、

ニトロ基、

置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルカルボニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールカルボニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルスルフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数２～６０のアルキルホスフィニル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～６０のアリールホスフィニル基、

置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、または、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールスルホニル基である。

ｑは、Ａｒ^{a}に直接結合するＺ^{a}の置換数を表す１～５の整数であり、

ｑが２以上の場合、複数のＺ^{a}は、互いに同一または異なる。）

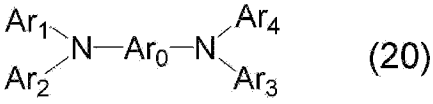
［請求項6］ 請求項１から請求項５までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料は、下記一般式（

２０）で表される

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化20]



(20)

（前記一般式（２０）において、

Ａｒ$_0$は、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～５０の２価の縮合芳香族炭化水素基であり、

Ａｒ$_1$～Ａｒ$_4$は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、

置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアルキル基、または、

置換もしくは無置換の炭素数７～３０のアラルキル基である。）

[請求項7] 請求項１から請求項６までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

遅延蛍光比率が３７．５％より大きい

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8] 請求項１から請求項７までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

過渡ＥＬ測定における電圧除去後１μｓ経過後の残存強度比が３６．０％より大きい

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9] 請求項１から請求項８までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一の材料のフォトルミネッセンススペクトルの半値幅が５０ｎｍ以上である

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10] 陰極と、

陽極と、

前記陰極と前記陽極との間に配置された、少なくとも発光層を含む１層以上の有機薄膜層と、

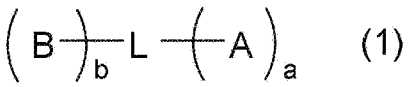
を有し、

前記発光層が、下記一般式（１）で表される第一の材料とドーパント材料である第二の材料とを含む

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

但し、前記ドーパント材料は、重金属錯体ではない。

[化21]



(1)

（前記一般式（１）において、

Ａは下記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｂは下記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｌは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

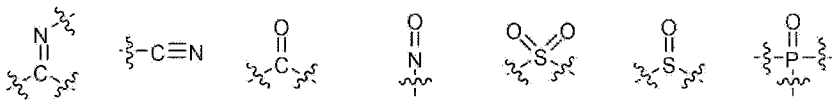
これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一、または異なる。

ａは、Ｌに直接結合するＡの置換数を表す１～５の整数であり、ａが２以上の場合、複数のＡは互いに同じ、または異なる。

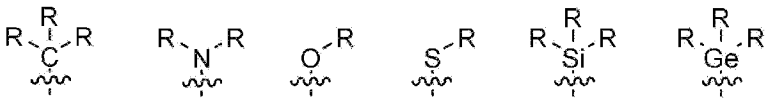
ｂは、Ｌに直接結合するＢの置換数を表す１～５の整数であり、ｂが２以上の場合、複数のＢは互いに同じ、または異なる。）

[化22]



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

[化23]



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

（前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、

Ｒは、

水素原子、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

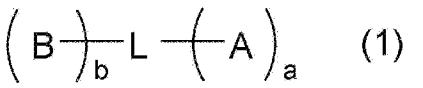
置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、である。

複数のＲが存在する場合は互いに同じ、または異なる。複数のＲは互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。）

[請求項11] 下記一般式（１）で表される第一の材料と蛍光発光性ドーパント材料である第二の材料とを含む

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化24]



(1)

（前記一般式（１）において、

Ａは下記一般式（ａ－１）～（ａ－７）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｂは下記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）から選ばれる部分構造を有する基であり、

Ｌは、単結合または連結基である。

連結基は、

置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

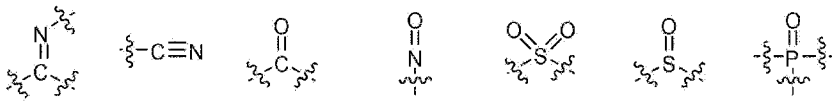
これらの基が互いに２～５個連結した基のいずれかから誘導される基である。

なお、互いに連結した基は、互いに同一または異なる。

ａは、Ｌに直接結合するＡの置換数を表す１～５の整数であり、ａが２以上の場合、複数のＡは互いに同じまたは異なる。

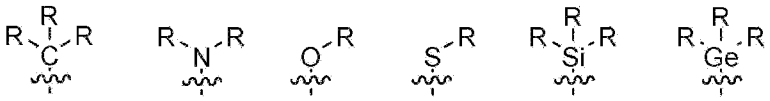
ｂは、Ｌに直接結合するＢの置換数を表す１～５の整数であり、ｂが２以上の場合、複数のＢは互いに同じまたは異なる。）

[化25]



(a-1) (a-2) (a-3) (a-4) (a-5) (a-6) (a-7)

[化26]



(b-1) (b-2) (b-3) (b-4) (b-5) (b-6)

（前記一般式（ｂ－１）～（ｂ－６）において、

Ｒは、

水素原子、

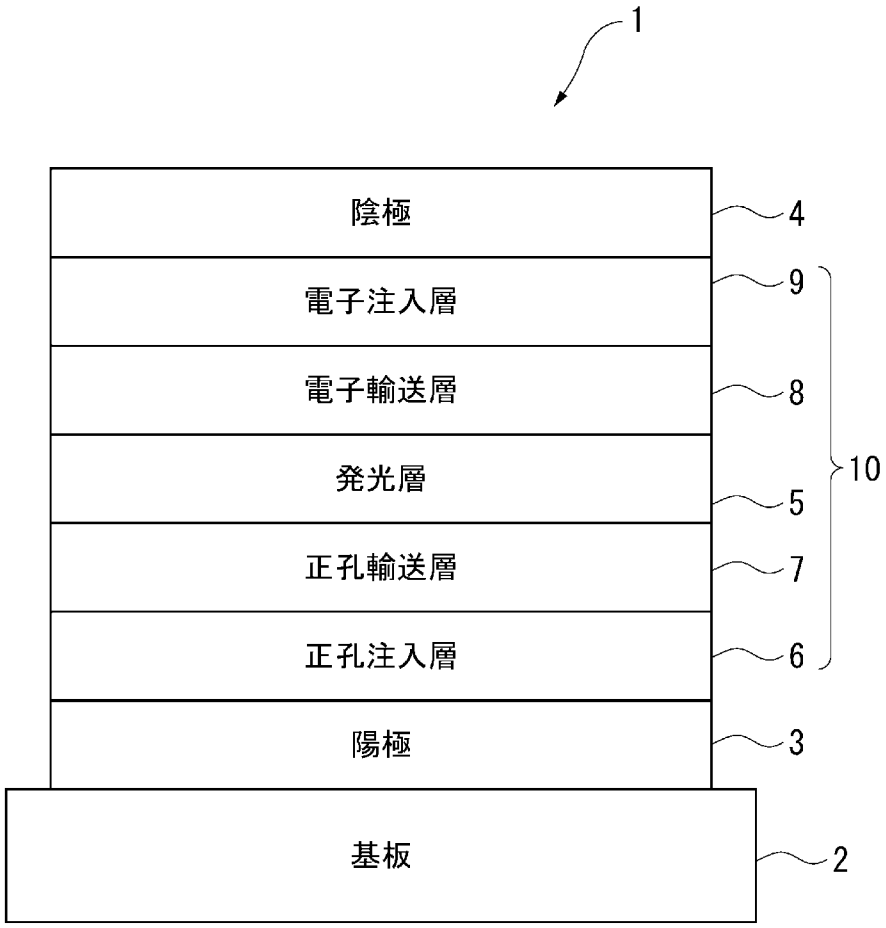
置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０の複素環基、または

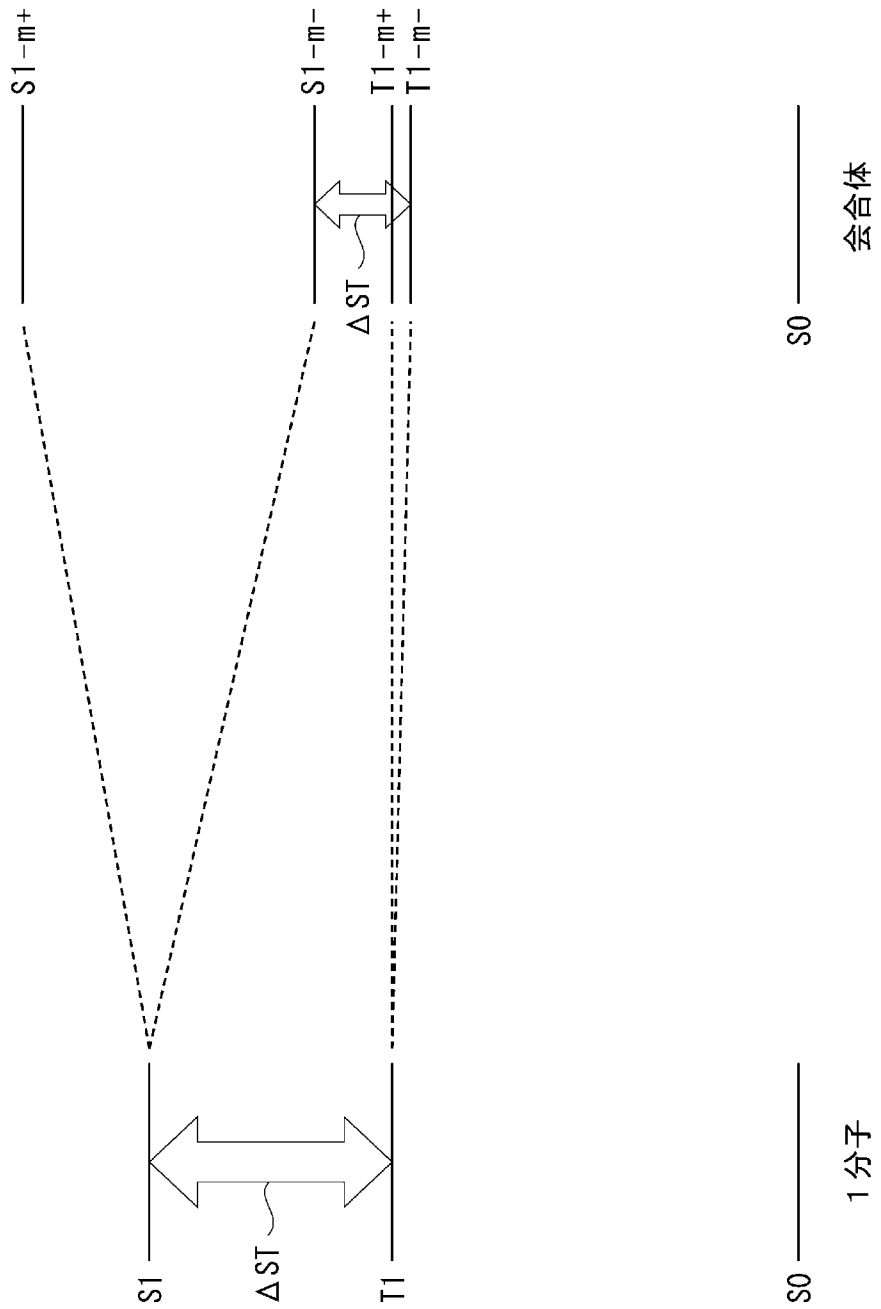
置換もしくは無置換の炭素数１～３０のアルキル基、である。

複数のＲが存在する場合は互いに同じまたは異なる。複数のＲは互いに結合して環を形成する場合と、しない場合とがある。）

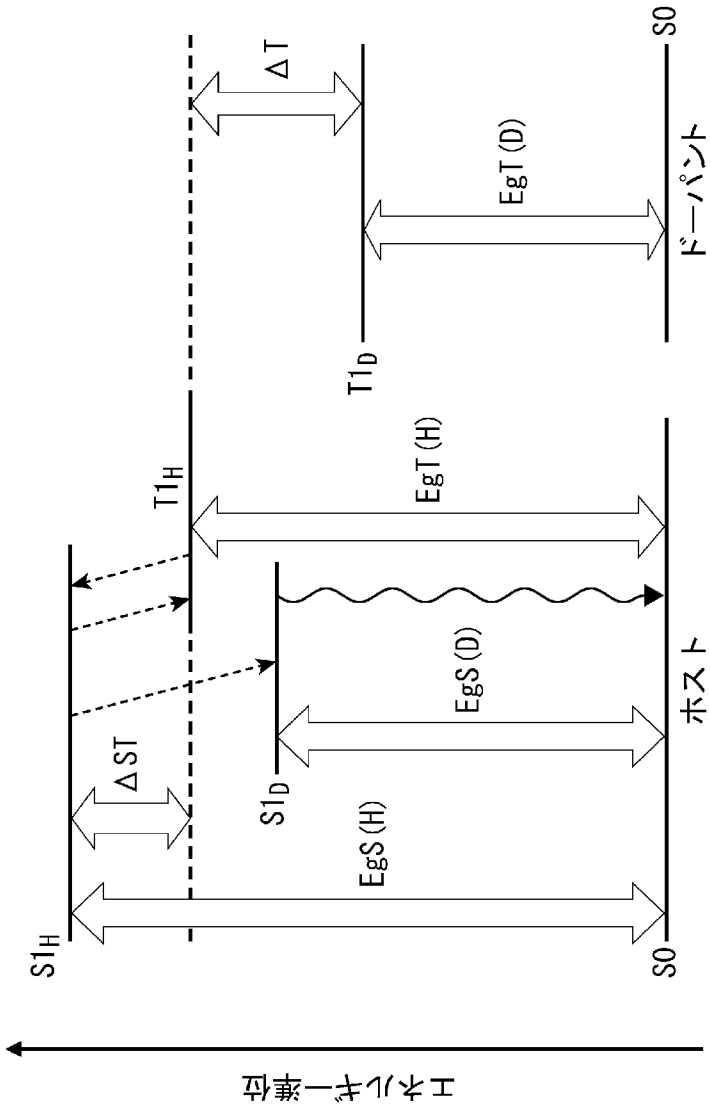
[図1]



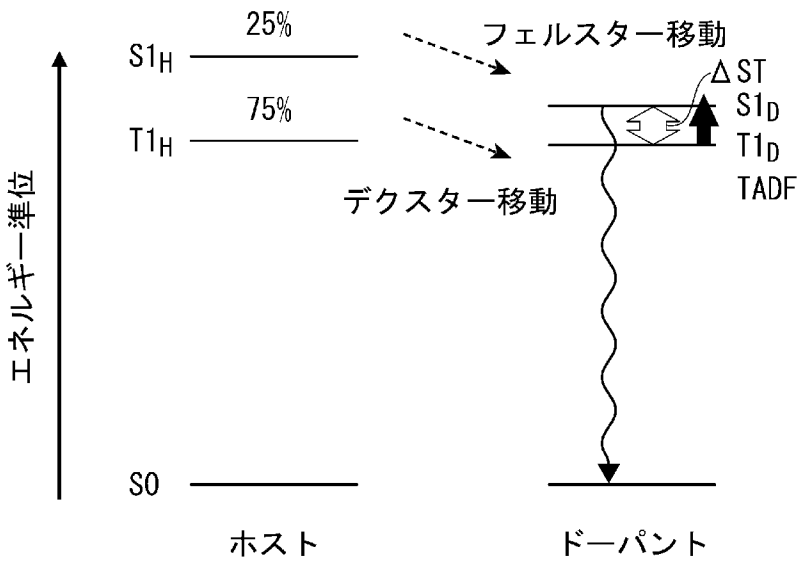
[図2]



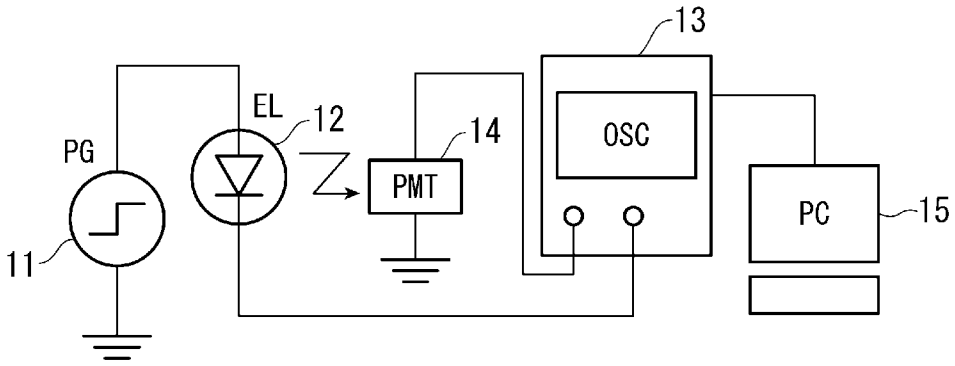
[図3]


エネルギー準位
S1H
S0
ΔST
S1D
EgS(H)
EgS(D)
ホスト
T1H
T1D
EgT(H)
EgT(D)
ドーパント
S0
ΔT

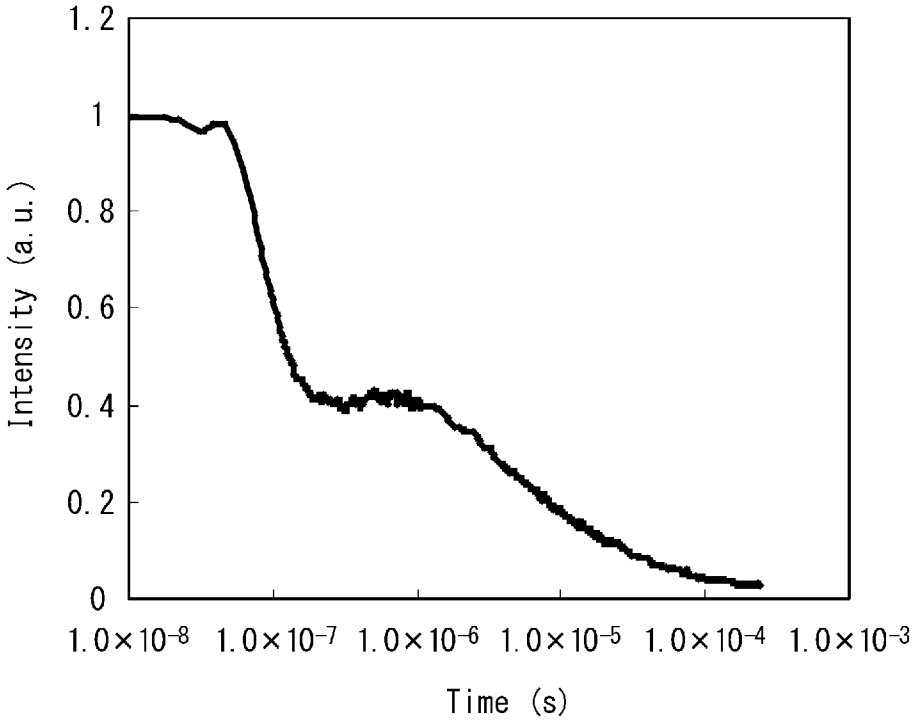
[図4]


25%
S1H
75%
T1H
フェルスター移動
ΔST
S1D
T1D
TADF
デクスター移動
エネルギー準位
S0
ホスト
ドーパント

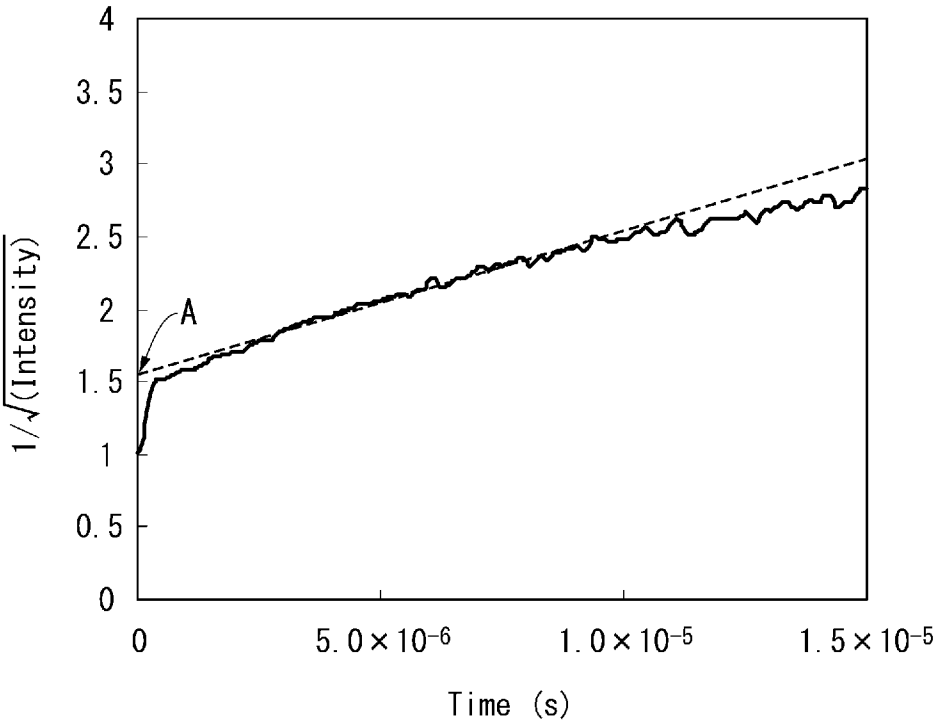
[図5]



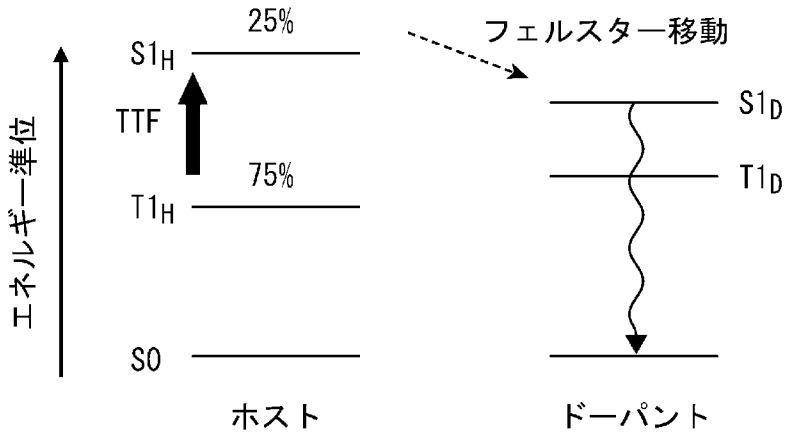
[図6A]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Intensity (a.u.)
1.0×10-8
1.0×10-7
1.0×10-6
1.0×10-5
1.0×10-4
1.0×10-3
Time (s)

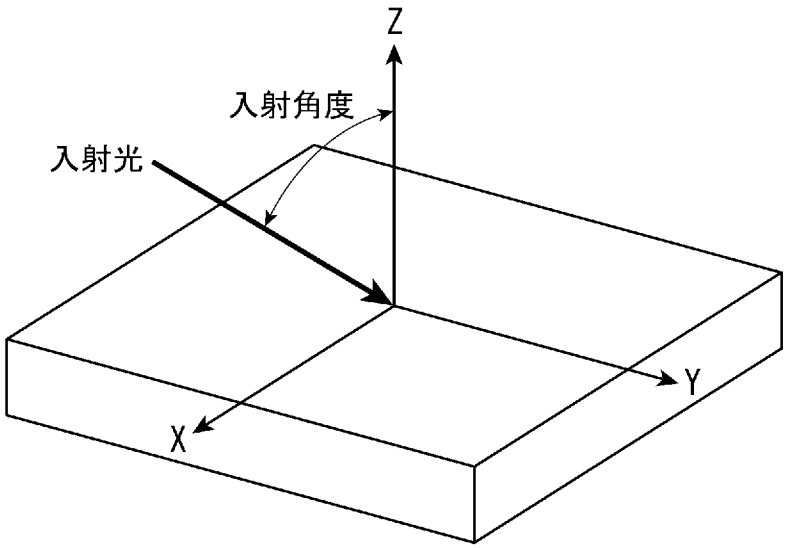
[図6B]


4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
1/√(Intensity)
A
0
5.0×10-6
1.0×10-5
1.5×10-5
Time (s)

[図7]



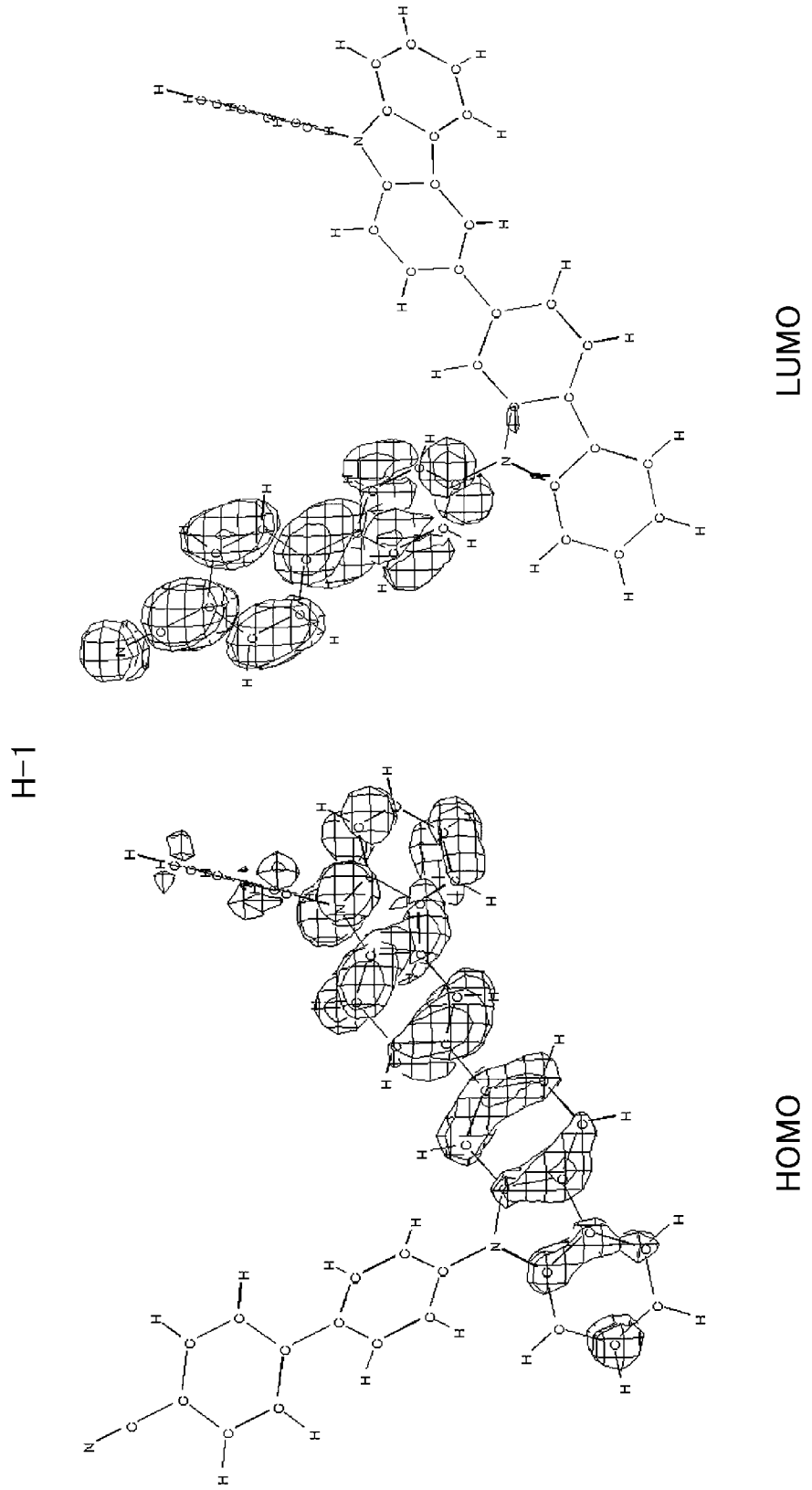
[図8A]



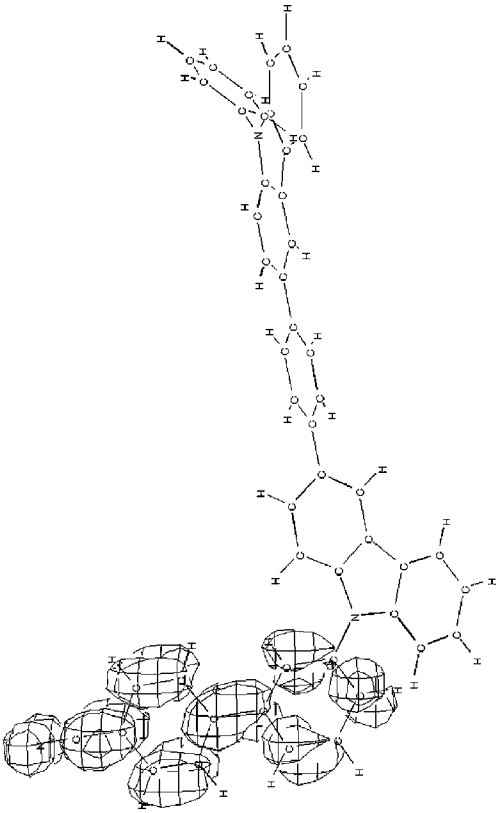
[図8B]

有機薄膜（ホスト材料）
シリコン基板

[図9]

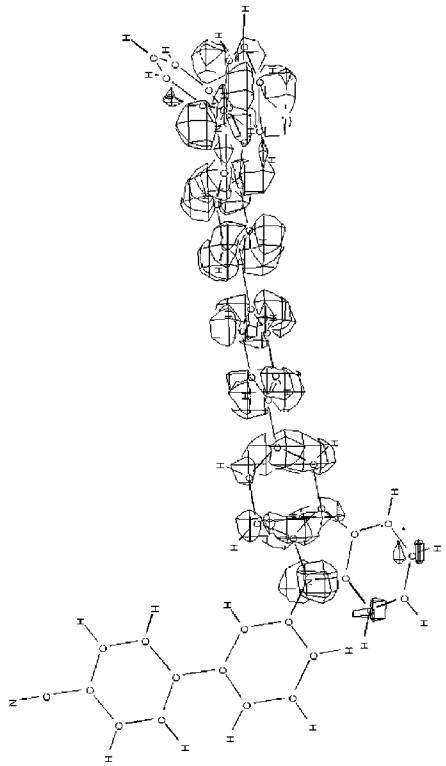


[図10]



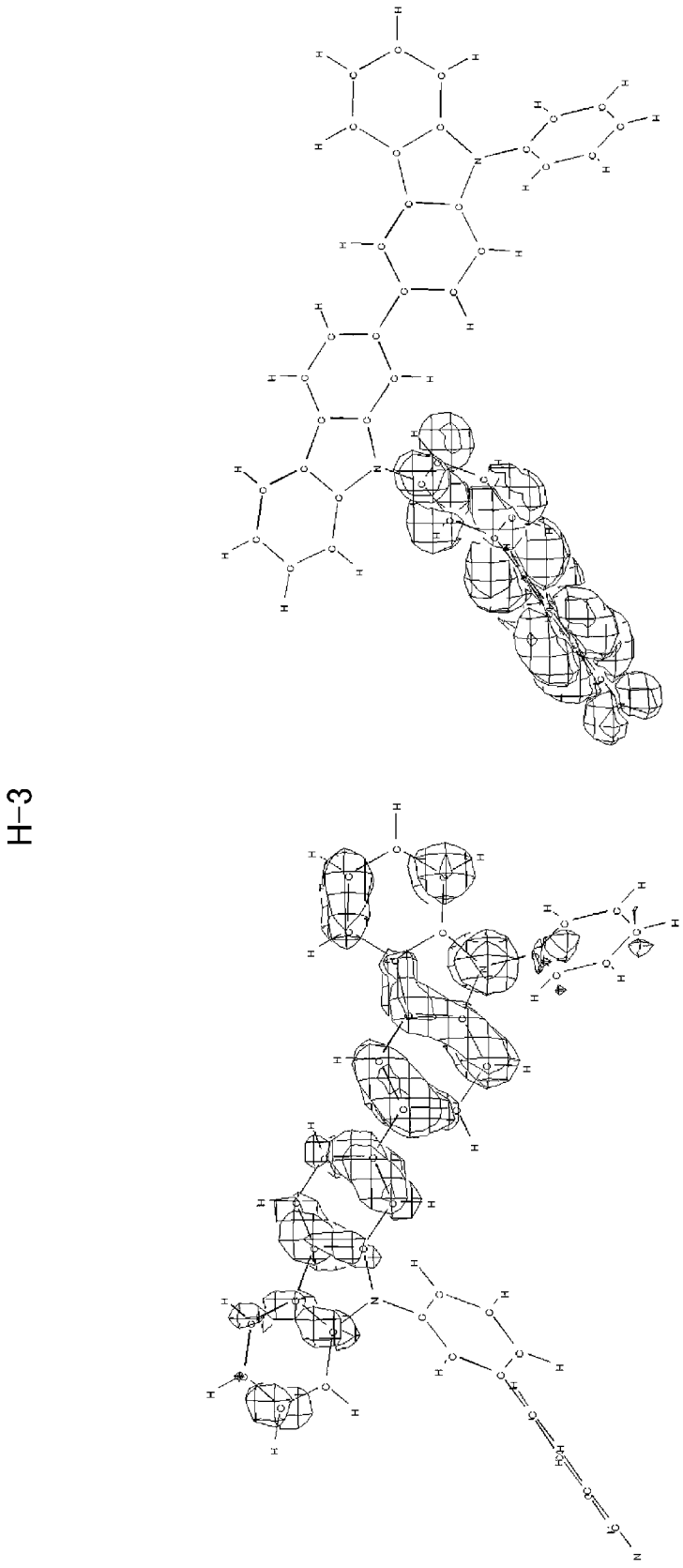
LUMO

H-2

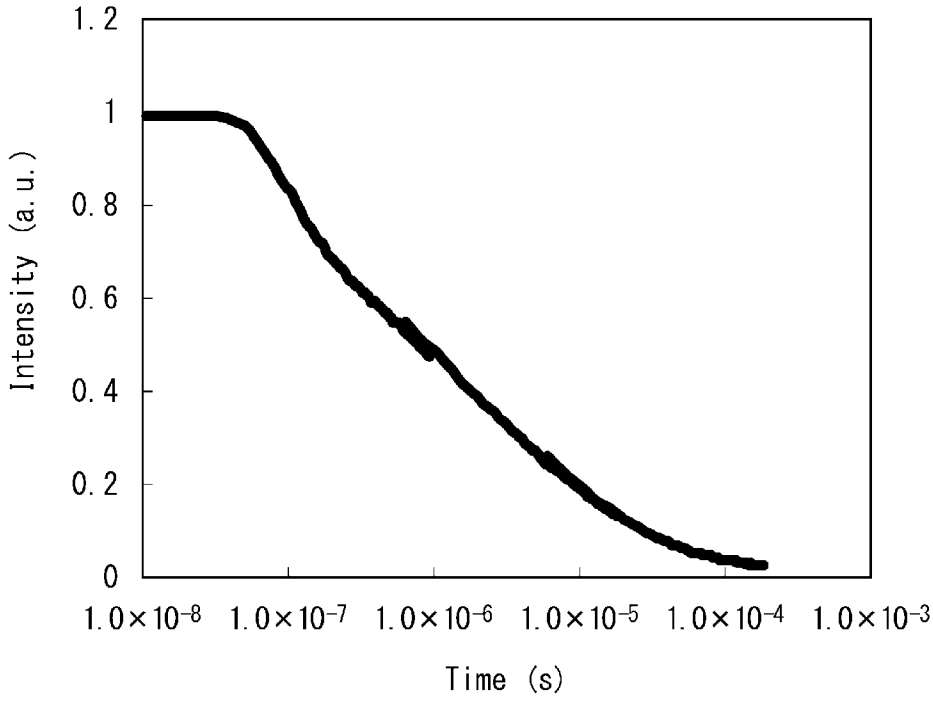


HOMO

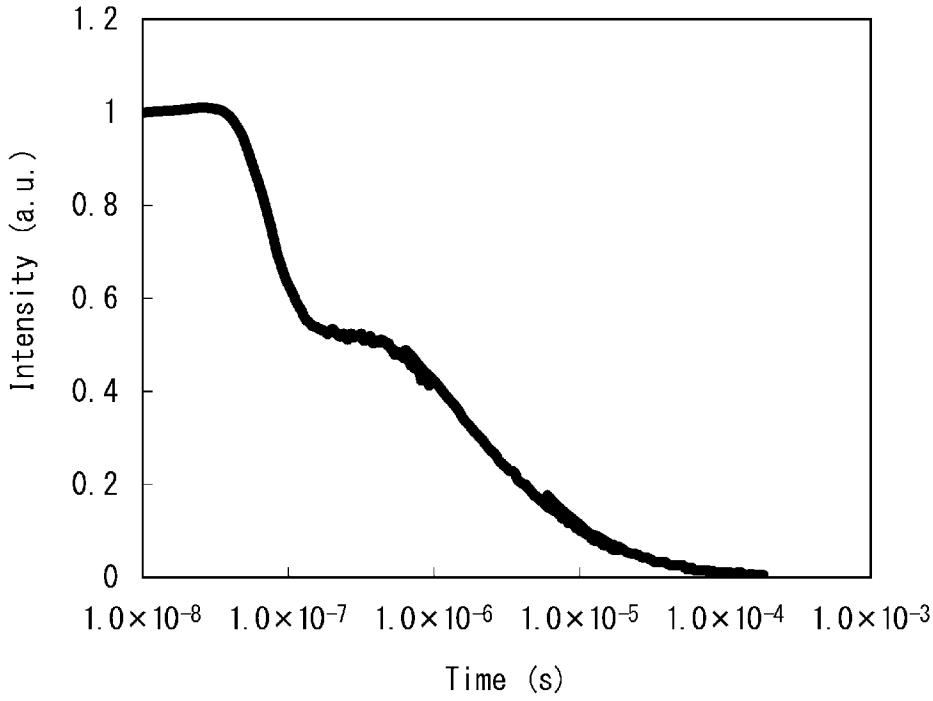
[図11]



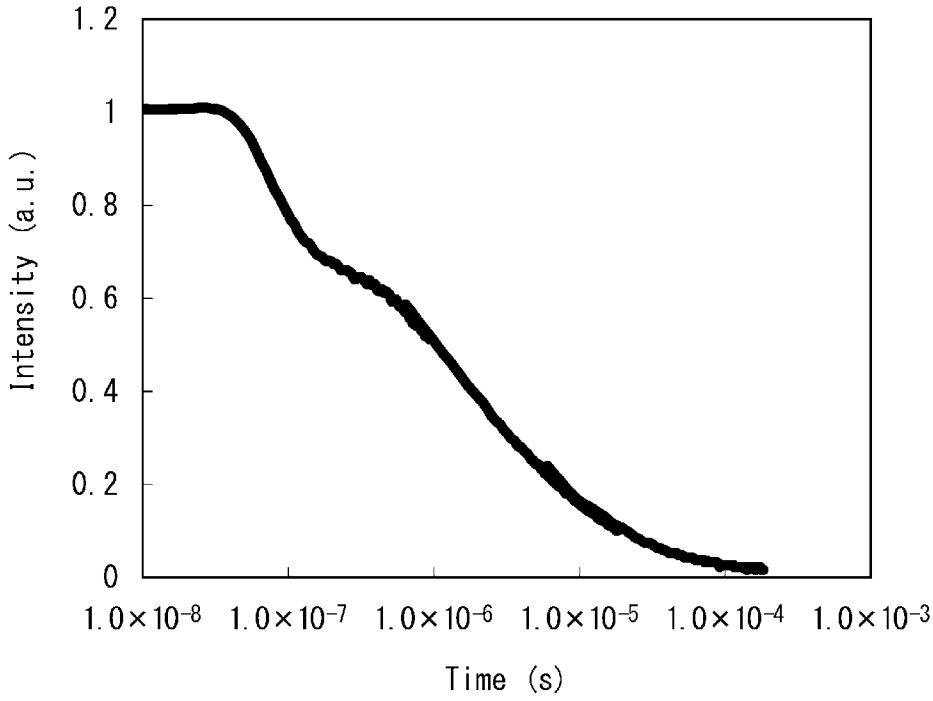
[図12]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Intensity (a.u.)
1.0×10-8
1.0×10-7
1.0×10-6
1.0×10-5
1.0×10-4
1.0×10-3
Time (s)

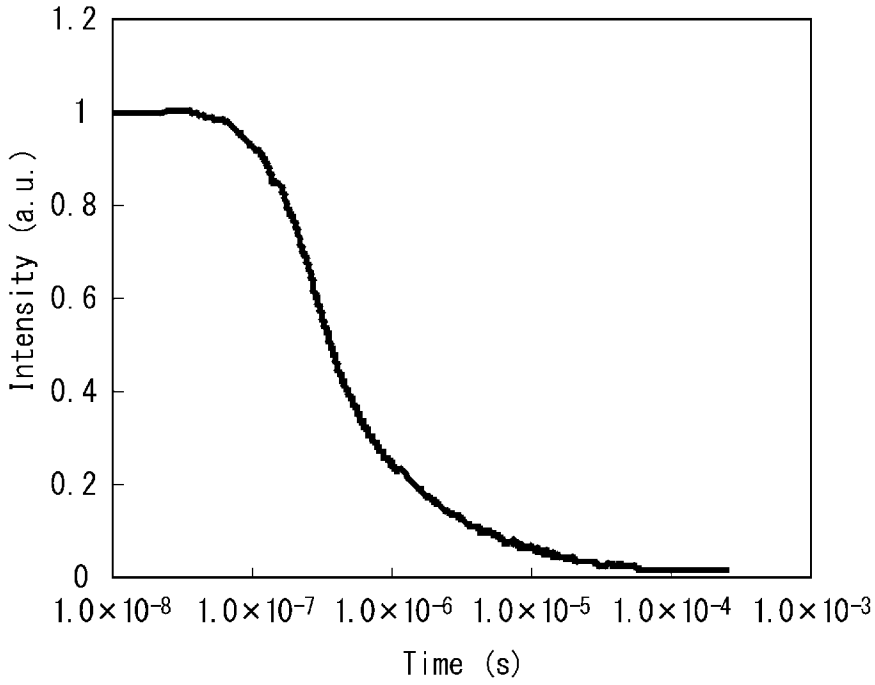
[図13]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Intensity (a.u.)
1.0×10-8
1.0×10-7
1.0×10-6
1.0×10-5
1.0×10-4
1.0×10-3
Time (s)

[図14]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Intensity (a.u.)
1.0×10-8
1.0×10-7
1.0×10-6
1.0×10-5
1.0×10-4
1.0×10-3
Time (s)

[図15]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Intensity (a.u.)
1.0×10-8
1.0×10-7
1.0×10-6
1.0×10-5
1.0×10-4
1.0×10-3
Time (s)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/065095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, *C07D209/86*(2006.01)i, *C09K11/06*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L51/50, C07D209/86, C09K11/06

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
Y A	JP 2012-79915 A (Toray Industries, Inc.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraph [0113], compound (H-4); paragraph [0114], compounds (D-2), (D-3), (D-6), (D-7) (Family: none)	1,2,5,6,10,11 3,4,7-9
Y A	JP 2010-180204 A (Fujifilm Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraphs [0042], [0107]; paragraph [0339], compound (130) & US 2010/0171417 A1	1,2,5,6,10,11 3,4,7-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
21 August, 2013 (21.08.13)	03 September, 2013 (03.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/065095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-222831 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), paragraph [0064], compound DM2-6; paragraph [0078], table 2 & US 2012/0181922 A1 & EP 2560220 A1 & WO 2011/129096 A1 & CN 102473856 A & TW 201209016 A & KR 10-2012-0117622 A	1,2,5,6,10, 11 3,4,7-9
Y A	WO 2005/091684 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), paragraph [0111], compound 39 & JP 4970934 B & US 2007/0194701 A1 & EP 1727396 A1 & KR 10-2006-0129478 A & CN 1934906 A	1,2,5,6,10, 11 3,4,7-9
Y A	JP 2009-518342 A (Merck Patent GmbH), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraph [0091], table 3, D4 & JP 2009-518328 A & JP 2009-518831 A & US 2008/0297037 A1 & US 2008/0303003 A1 & US 2008/0303423 A1 & EP 1957603 A & EP 1957604 A & EP 1957606 A & WO 2007/065678 A1 & WO 2007/065547 A1 & WO 2007/065550 A1 & DE 102005058557 A	1,2,5,6,10, 11 3,4,7-9
P,X	WO 2012/133188 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; all drawings & US 2012/0248968 A1 & TW 201248965 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６５０９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/50(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C09K11/06(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.　H01L51/50, C07D209/86, C09K11/06

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y	JP 2012-79915 A (東レ株式会社) 2012.04.19, 段落【0113】化合物(H-4)、【0114】化合物(D-2), (D-3), (D-6), (D-7)	1,2,5,6, 10,11
A	(ファミリーなし)	3,4,7-9
Y	JP 2010-180204 A (富士フイルム株式会社) 2010.08.19, 段落【0042】, 【0107】, 【0339】化合物(130)	1,2,5,6, 10,11
A	& US 2010/0171417 A1	3,4,7-9

☑　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 ２１．０８．２０１３	国際調査報告の発送日 ０３．０９．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　９１０８ 濱野　隆 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-222831 A (出光興産株式会社) 2011.11.04,	1,2,5,6,
	段落【0064】化合物 DM2-6,【0078】【表 2】	10,11
A	& US 2012/0181922 A1 & EP 2560220 A1 & WO 2011/129096 A1	3,4,7-9
	& CN 102473856 A & TW 201209016 A & KR 10-2012-0117622 A	
Y	WO 2005/091684 A1 (出光興産株式会社) 2005.09.29,	1,2,5,6,
	段落 [0111] 化合物 [39]	10,11
A	& JP 4970934 B & US 2007/0194701 A1 & EP 1727396 A1	3,4,7-9
	& KR 10-2006-0129478 A & CN 1934906 A	
Y	JP 2009-518342 A (メルク　パテント　ゲーエムベーハー)	1,2,5,6,
	2009.05.07, 段落【0091】【表 3】D4	10,11
A	& JP 2009-518328 A & JP 2009-518831 A & US 2008/0297037 A1	3,4,7-9
	& US 2008/0303003 A1 & US 2008/0303423 A1 & EP 1957603 A	
	& EP 1957604 A & EP 1957606 A & WO 2007/065678 A1	
	& WO 2007/065547 A1 & WO 2007/065550 A1 & DE 102005058557 A	
P,X	WO 2012/133188 A1 (出光興産株式会社) 2012.10.04, 全文全図	1-11
	& US 2012/0248968 A1 & TW 201248965 A	