

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189283 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/009168

(22) 国際出願日: 2020年3月4日(04.03.2020)

(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 2019-050018 2019年3月18日(18.03.2019) JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (**KONICA MINOLTA, INC.**) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 巽 大樹(**TATSUMI, Hiroki**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 菅原 隆太郎(**SUGAWARA, Ryutaro**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 小田 一磨(**ODA, Kazuma**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(**KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM**);

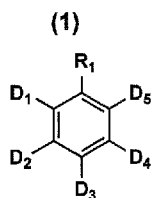
〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

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

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

(54) **Title:** CHARGE-TRANSPORTING COMPOUND AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, INK COMPOSITION, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT MATERIAL, ETC.

(54) 発明の名称: 電荷輸送性化合物及びその製造方法、インク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料等



(57) **Abstract:** An objective of the present invention is to provide a charge-transporting compound that suppresses changes in physical properties of a charge-transfer/light-emitting thin film over energization time and that is excellent in light emission efficiency and light-emitting device life, and also to provide a method for producing such a compound. Another objective is to provide an ink composition, an organic electroluminescence device material, a light emitting material, a light emitting thin film, and an organic electroluminescence device including the charge-transporting compound. The charge-transporting compound according to the present invention has a structure represented by a following general formula (1), and an absolute value ΔE of an energy difference between the lowest excited singlet energy level and the lowest excited triplet energy level is 0.30 eV or less.

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の課題は、電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率及び発光素子寿命に優れた電荷輸送性化合物及びその製造方法を提供することである。さらに、前記電荷輸送性化合物を含有するインク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、発光材料、発光性薄膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。本発明の電荷輸送性化合物は、下記一般式（1）で表される構造を有し、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差の絶対値 ΔE_{st} が、0.30 eV以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

電荷輸送性化合物及びその製造方法、インク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料等

技術分野

[0001] 本発明は、電荷輸送性化合物及びその製造方法、インク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、発光材料、発光性薄膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率及び発光素子寿命に優れた電荷輸送性化合物等に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、電界を印加する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機EL素子」ともいう。）、太陽電池及び有機トランジスタ等の有機電子デバイスには、電界をかけて電荷キャリア（電子及び正孔の総称）を移動させることのできる有機材料を含有する電荷移動／発光性薄膜が用いられている。電荷移動／発光性薄膜中に含有された機能性の有機材料は種々の性能が要求されるため、その開発が近年盛んである。

[0003] 一般的に、有機材料で形成される産業部材、特に高い電界を印加する電子デバイスや電子部材に応用される有機材料は、有機物であるが故の熱分解性や電気化学的変質が問題視され、改善技術もほぼその有機材料自体の堅牢性向上を指向していた。

[0004] しかし、有機材料は、基本的に孤立かつ単一分子で用いられることはほとんどなく、多くの場合必ず同じ分子同士のコレクション体か、又は異分子（金属や無機物などの異種材料を含む）と共存する形で存在する。

[0005] 一方で、X線構造回折や分子軌道法計算などに代表されるように、分子設計は基本的に孤立・単一分子を対象として行われ、複数の分子が共存することを念頭においた積極的な設計はほとんど行われてこなかったのが実情であ

り、形成される分子集合体に焦点を当てたマクロ的な安定化技術が望まれていた。

[0006] 有機材料を含有する膜又は物体が、保存中又は駆動中に何も変化しなければ、その膜や物体が発揮する性能は何ら変わらないはずである。膜や物体の用途により、求められる性能が色であったり、電荷移動であったり、屈折率などの光学性能であったり、様々であるが、いずれにしても膜や物体の状態が全く変化しなければ、性能は全く変化せず、つまり耐久性は無限になる。

[0007] しかし、例えば電荷移動／発光性薄膜においては、使用時は常に電界を印加する必要があるため、通電時の経時的な耐久性が問題となる。特に、電荷の移動のしやすさ、すなわち抵抗値が変化することは使用目的から考え好ましくなく、通電時においても抵抗値変化が小さい電荷移動／発光性薄膜が求められている。

[0008] 例えば、電荷移動／発光性薄膜の一例として、有機EL素子を構成する発光層（発光性薄膜）、特に青色光を発光する発光層の寿命について考えてみる。青色発光性化合物（ドーパント）の最低励起一重項エネルギー準位（ S_1 ）と最低励起三重項エネルギー準位（ T_1 ）は、緑色光や赤色光の発光性化合物の励起準位より高いことが原理的に必要となるので、当該青色発光性化合物の励起状態からのエネルギー移動が、発光層内に存在する発光性化合物等の物質の物理的（空間配置的）状態、すなわち発光層の形成・形状状態の影響を受けやすくなり、ほんの少しの化合物分子の凝集により、ドーパントからホスト化合物等への逆エネルギー移動や同種又は異種の分子間のエネルギー移動等を経て無放射失活してしまう濃度消光等が起りやすくなり、通電経時での発光効率が低下し、有機EL素子の寿命が短くなるという問題がある。

[0009] このような問題を解決法の一つとして、本出願人は、電荷移動／発光性薄膜の形成においてキラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を用いて、その異性体の数を増やすことにより、エントロピー増大効果を有効に活用し、膜の安定性を高め、結果として膜の物性変動を抑制させ、素子寿命を向上

させる方法を公開している（例えば、特許文献1参照）。

[0010] なお、特許文献1においては、異性体の数を増やすとエントロピー増大に効果的なのは、リン光発光性イリジウム錯体のみならず、熱活性化遅延蛍光発光性化合物（「TADF化合物」）でも同様であることを開示している。ただし、当該特許文献1に記載のTADF化合物は、いずれも発光色が緑から黄緑であり、青色発光の具体例は開示していない。

[0011] 一方、近年、有機電子デバイス用、例えば、有機EL素子用のホスト材料又は発光材料（例えば青色発光するTADF化合物）として、カルバゾリル基を有するベンゾニトリル誘導体の使用が提案され、実用化のための研究・開発等がなされている。なお、ベンゾニトリル骨格を有し、青色発光性のTADF化合物としては、2CzPN（ジカルバゾリルフタロニトリル：4, 5-di(9H-carbazol-9-yl)phthalonitrile）、4CzIPN（テトラカルバゾリルイソフタロニトリル：2, 4, 5, 6-tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitrile）及び5CzBN（ペンタカルバゾリルベンゾニトリル：2, 3, 4, 5, 6-pentakis(carbazol-9-yl)benzonitrile）等が知られている（例えば特許文献2、非特許文献1、非特許文献2及び非特許文献3参照）。

[0012] 例えば、特許文献2には、5CzBNをホスト化合物として使用する技術が開示されている。しかしながら、当該5CzBNのような、カルバゾリル基を有する芳香族化合物及び14 π 電子以上の π 電子を含む縮合含窒素芳香族環基を有する芳香族化合物の、芳香族性は炭化水素系置換基が置換した芳香族化合物よりも強く、CH- π 相互作用が強固に働く。そのため、通電経時又は高温保存下では、膜物性が変動して高密度化や凝集、結晶化が起こる。その結果、経時での発光効率が低下し、発光素子寿命が短くなってしまう。

[0013] また、ベンゾニトリル骨格を有する青色に発光するTADF化合物として、上記5CzBNや2CzPNを発光層に使用した場合、これらの化合物は

最低空軌道（LUMO）のエネルギー準位が低いため発光層に隣接する電子輸送層の界面で電子をトラップしてしまい（非特許文献4参照）、素子寿命が劣化しやすいという問題があった。

[0014] したがって、従来知られているベンゾニトリル誘導体について、本願発明者が電荷移動／発光性薄膜としての実用化のための検討した結果、通電時間が一般に長い電荷移動／発光性薄膜に対して市場で要求される条件下での安定性については、いまだ不十分であり根本的な解決が必要であるとの知見を得ていた。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2014-229721号公報

特許文献2：特開2005-060382号公報

非特許文献

[0016] 非特許文献1：H. Uoyama, et al., Nature, 2012, 492, 234-238

非特許文献2：T. Tanimoto, et al., Chemm. Lett. 2016, 45, 770-772

非特許文献3：Chem. Lett. 2016, 45, 770-772

非特許文献4：Scientific Reports 3, 2127, (2013)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率及び発光素子寿命に優れた電荷輸送性化合物及びその製造方法を提供することである。さらに、前記電荷輸送性化合物を含有するインク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、発光材料、発光性薄膜及び有機エレクトロルミ

ネッセンズ素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、5 CzBNのベンゼン環上の5つの置換基のうちどれか一つでも非対称の化学構造を持つことで、アトロプ異性体の混合物となり、そのエントロピー増大効果により、通電経時でも高温保存下でも、安定なアモルファス膜を形成することが可能となり、発光効率及び発光素子寿命の向上を図れることを見いだした。

[0019] さらに、5 CzBNに対して、ベンゼン環に置換する電子吸引性基をシアノ基から、弱アクセプターの置換基に変更することによって、素子寿命を長くすることができ、かつ発光色もより短波長にすることができることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0020] 1. 下記一般式(1)で表される構造を有し、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差の絶対値 ΔE_{st} が、0.30 eV以下であることを特徴とする電荷輸送性化合物。

[0021] [化1]

一般式(1)

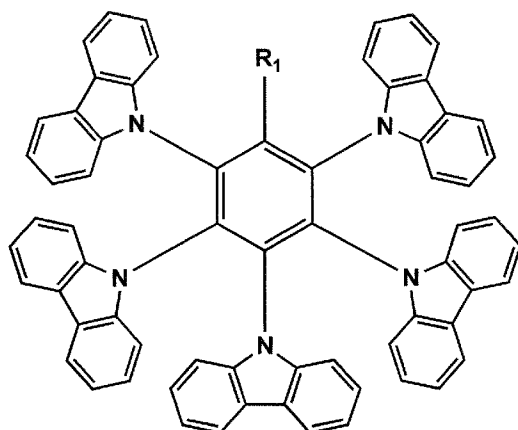


[0022] (式中、 R_1 は、下記一般式(2)で表される構造を有する化合物の最低空軌道のエネルギー準位が -2.19 eV以上となる基を表す。 $D_1 \sim D_5$ は、それぞれ独立に、電子供与性の芳香族基を表し、 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも1つはキラリティ発生部位を有する。なお、 $D_1 \sim D_5$ は、それぞれ独立に、さらに置換基を有してもよい。)

[0023]

[化2]

一般式(2)



[0024] 2. 前記一般式(1)において、前記 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも二つが、キラリティ発生部位を有することを特徴とする第1項に記載の電荷輸送性化合物。

[0025] 3. 前記一般式(1)において、前記 $D_1 \sim D_5$ が、置換基を有していても良いカルバゾリル基又はカルボリニル基を表すことを特徴とする第1項又は第2項に記載の電荷輸送性化合物。

[0026] 4. 前記一般式(1)において、前記 R_1 が、置換基を有していてもよい芳香族基であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物。

[0027] 5. 前記一般式(1)において、前記 R_1 が、キラリティ発生部位を有することを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物。

[0028] 6. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を製造する電荷輸送性化合物の製造方法であって、

求核置換反応により前記 $D_1 \sim D_5$ をそれぞれ導入することを特徴とする電荷輸送性化合物の製造方法。

[0029] 7. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

[0030] 8. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含

有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0031] 9. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有し、前記電荷輸送性化合物が蛍光を放射することを特徴とする発光材料。

[0032] 10. 前記蛍光が、遅延蛍光であることを特徴とする第9項に記載の発光材料。

[0033] 11. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする発光性薄膜。

[0034] 12. 陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた発光層とを含み、前記発光層の少なくとも一層が、第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0035] 本発明の上記手段により、電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率及び発光素子寿命に優れた電荷輸送性化合物及びその製造方法を提供することができる。さらに、前記電荷輸送性化合物を含有するインク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、発光材料、発光性薄膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0036] 本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

一般に、14 π 電子以上の π 電子を含む縮合含窒素芳香族化合物及びそのような化合物由来の芳香族環基を置換基として有する芳香族化合物は、芳香族性が炭化水素系置換基を有する芳香族化合物よりも強く、CH- π 相互作用が強固に働くため、通電経時又は高温保存下では電荷移動／発光性薄膜の膜物性が変動して高密度化や凝集、結晶化が起こる。

[0037] 本発明の電荷輸送性化合物は、ベンゼン環上の5つの置換基のうちどれか一つでも非対称の化学構造を持つことで、アトロプ異性体の混合物となるため、そのエントロピー増大効果により、分子同士のエンタルピーに由来する分子間相互作用は抑制され、通電経時でも高温保存下でも、安定なアモルフ

アス膜を形成することが可能となる。

- [0038] 加えて、従来のカルバゾリル基を有するベンゾニトリル誘導体に対して、ベンゼン環に置換する電子吸引性基をシアノ基から、弱アクセプターの置換基に変更することによって、最低空軌道（LUMO）のエネルギー準位をより高くすることができる。これによって発光中心が発光層と電子輸送層の界面近傍から発光層中の正孔輸送側に移動し、発光中心が集中することなく、より均一に発光することから、素子寿命を長くできるとともに良好な発光効率を実現できるものと推察される。さらに、弱アクセプターの置換基に変更することで、発光色もより短波長にすることができるものと推察される。

図面の簡単な説明

- [0039] [図1]インクジェット印刷方式を用いた有機EL素子の製造方法の一例を示す概略図

[図2A]インクジェット印刷方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図

[図2B]インクジェット印刷方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図

[図3]照明装置の概略図

[図4]照明装置の模式図

発明を実施するための形態

- [0040] 本発明の電荷輸送性化合物は、前記一般式（1）で表される構造を有し、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差の絶対値 ΔE_{st} が、0.30 eV以下であることを特徴とする。

- [0041] この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

本発明の実施態様としては、前記一般式（1）において、前記 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも二つが、キラリティ発生部位を有することが、異性体の数の増加によるエントロピー増大効果として、電荷移動／発光性薄膜の安定性を高めることができる点で好ましい。なお、隣接する位置に5つ連続的に置換した芳香族基により立体的に遮蔽されるため、CH- π 相互作用は分子間で

は起きにくくなるため、分子のスタッキングは抑制され、膜物性変動が低くなる点でも好ましい。

また、前記一般式（１）において、前記 $D_1 \sim D_5$ が、置換基を有していても良いカルバゾリル基又はカルボリニル基を表すことが、電荷移動性を向上させる点で好ましい。

前記一般式（１）において、前記 R_1 が、置換基を有していてもよい芳香族基であることが、化学安定性の観点から好ましい。

[0042] 前記一般式（１）において、前記 R_1 が、キラリティ発生部位を有することが、異性体の数の増加によるエントロピー増大効果として、電荷移動／発光性薄膜の安定性を高めることができる点で好ましい。

本発明の電荷輸送性化合物の製造方法は、求核置換反応により $D_1 \sim D_5$ をそれぞれ導入することを特徴とする。これにより、副生成物が少なく、収率良く製造することができる。

[0043] 本発明の電荷輸送性化合物は、インク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、及び発光性薄膜に好適に用いられる。

本発明の電荷輸送性化合物は、発光材料に好適に用いられ、蛍光を放射し、前記蛍光が、遅延蛍光であることが好ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた発光層とを含み、前記発光層の少なくとも一層が、本発明の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする。これにより、発光効率の向上及び発光素子寿命の向上を図れ、かつ深い青色を発光する有機EL素子を提供することができる。

[0044] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0045] [本発明の電荷輸送性化合物]

本発明の電荷輸送性化合物は、下記一般式（１）で表される構造を有し、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差が

ギー差の絶対値 ΔE_{st} が、 0.30 eV 以下であることを特徴とする。

[0046] [化3]

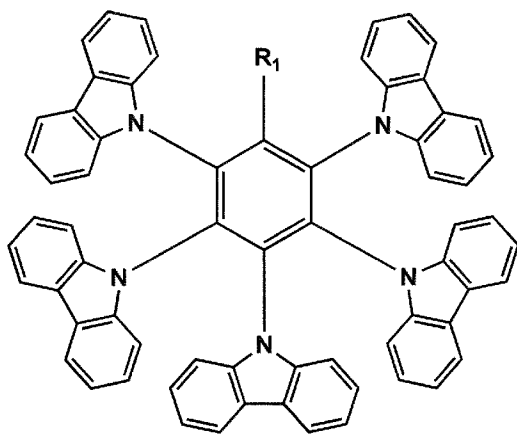
一般式(1)



[0047] (式中、 R_1 は、下記一般式(2)で表される構造を有する化合物の最低空軌道のエネルギー準位が -2.19 eV 以上となる基を表す。 $D_1\sim D_5$ は、それぞれ独立に、電子供与性の芳香族基を表し、 $D_1\sim D_5$ のうち、少なくとも1つはキラリティ発生部位を有する。なお、 $D_1\sim D_5$ は、それぞれ独立に、さらに置換基を有してもよい。)

[0048] [化4]

一般式(2)



[0049] 前記一般式(1)において、 R_1 は、前記一般式(2)で表される構造を有する化合物の最低空軌道のエネルギー準位が -2.19 eV 以上となる基を表す。このようにベンゼン環に置換する電子吸引性基をシアノ基から、弱アクセプターの置換基に変更することによって、素子寿命を長くすることができる。かつ発光色もより短波長にすることができる。

[0050] R_1 は上記の計算で最低空軌道のエネルギー準位が -2.19 eV 以上となる基であれば特に制限はないが、置換基を有してもよい芳香族基であること

が好ましい。芳香族基としては、芳香族炭化水素環基と芳香族複素環基が挙げられ、これらの中から上記エネルギー準位が -2.19 eV 以上となる基を選ぶことができる。

[0051] 芳香族炭化水素環基としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナфтаセン環、トリフェニレン環、*o*-ターフェニル環、*m*-ターフェニル環、*p*-ターフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、インデン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環、テトラリン等から導出される基等を挙げられる。

[0052] 芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ジベンゾチオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環等から導出される基。）等を挙げることができる。

[0053] （キラリティ発生部位）

また、 R_1 が、キラリティ発生部位を有することが好ましい。異性体の数の増加によるエントロピー増大効果として、電荷移動／発光性薄膜の安定性を高めることができる。

[0054] キラリティ発生部位を有するタイプとしては、オルト位に嵩高い置換基を持つビアリアル基のような回転異性性を付与する結合軸（アトロプ異性軸）を有する分子、いわゆる軸不斉化合物であることが好ましい。

[0055] $[\Delta E_{st}]$

本発明の電荷輸送性化合物は、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差の絶対値 ΔE_{st} が、 0.30 eV 以下である。このような化合物は、分子内に重原子を持っていないにもかかわらず、 ΔE_{st} が小さいために通常では起こりえない三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差が起こる。さらに、一重項励起状態から基底状態への失活（＝蛍光発光）の速度定数が極めて大きいことから、三重項励起子はそれ自体が基底状態に熱的に失活（無輻射失活）するよりも、一重項励起状態経由で蛍光を発しながら基底状態に戻る方が速度論的に有利である。そのため、本発明の電荷輸送性化合物は発光材料として用いることができる。具体的には熱活性型遅延蛍光発光性（TADF）化合物として用いることができる。このようなTADF化合物では理想的には100%の蛍光発光が可能となる。

[0056] $(\Delta E_{st}$ の算出)

本発明において、 Δ_{EST} は、分子軌道計算用ソフトウェアを用いて求める。

化合物の分子軌道計算による構造最適化及び電子密度分布の算出は、計算手法として、汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いた分子軌道計算用ソフトウェアを用いて算出することができる。分子軌道計算用ソフトウェアとして、米国Gaussian社製のGaussian09 (Revision C.01, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., 2010.)を用いる。

[0057] この汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いた構造最適化計算から、さらに時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent DFT) による励起状態計算を実施して S_1 、 T_1 のエネルギー準位（それぞれ $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ ）を求めて $\Delta EST = |E(S_1) - E(T_1)|$ として算出することができる。本発明においては、前述と同様の計算手法を用いて算出された ΔE_{st} が 0.3 eV 以下であり、好ましくは 0.2 eV 以下である。

[0058] (最低空軌道のエネルギー準位の計算)

一般式(2)で表される構造を有する化合物の最低空軌道のエネルギー準位も、 ΔE_{st} の算出と同様に、汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いた分子軌道計算用ソフトウェア、米国Gaussian社製のGaussian09を用いて算出することができる。

[0059] 一般式(1)において、 $D_1 \sim D_5$ は、それぞれ独立に、電子供与性の芳香族基を表し、

$D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも1つはキラリティ発生部位を有する。なお、 $D_1 \sim D_5$ は、それぞれ独立に、さらに置換基を有してもよい。

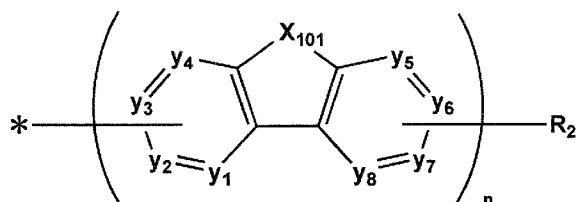
前記一般式(1)において、前記 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも二つが、キラリティ発生部位を有する構造を表すことが、異性体の数の増加によるエントロピー増大効果として、電荷移動／発光性薄膜の安定性を高めることができる点で好ましい。

[0060] 本発明に係る電子供与性で、キラリティ発生部位を有する構造としては、芳香族炭化水素誘導体、複素芳香族誘導体などの構造が好ましい。芳香族炭化水素誘導体としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、クリセン、ヘリセンなどを挙げることができ、複素芳香族誘導体としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、カルバゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、カルボリン等を挙げることができる。

[0061] また、前記一般式(1)において、前記 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも一つが、下記一般式(3)で表される構造の置換基を有することが、電荷移動性を向上させる点で好ましい。

[0062] [化5]

一般式(3)



[0063] (式中、記号*は、前記一般式(1)中の $D_1 \sim D_5$ のいずれかへの結合位置を表す。 X_{101} は、 NR_{101} 、酸素原子、硫黄原子、スルフィニル基、スルホニル基、 $CR_{102}R_{103}$ 又は $SiR_{104}R_{105}$ を表す。 $y_1 \sim y_8$ は、それぞれ独立に、 CR_{106} 又は窒素原子を表す。 $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～4の整数を表す。 R_2 は置換基を表す。)

一般式(3)における $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、ここにいう置換基は本発明に用いられる機能を阻害しない範囲で有してもよいものを指し、例えば、合成スキーム上置換基が導入されてしまう場合で、本発明の効果を奏する化合物は本発明に包含される旨を規定するものである。

[0064] 前記 $R_{101} \sim R_{106}$ でそれぞれ表される置換基としては、例えば、直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいう。例えば、ベンゼン環、ビフェニル、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、 o -ターフェニル環、 m -ターフェニル環、 p -ターフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、インデン環、フルオレン環、フルオランツレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環、テトラリン等から導出される基)、芳香族複素環基(例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ジベンゾチオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミ

ダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環等から導出される基。）、非芳香族炭化水素環基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、非芳香族複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、

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

、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、重水素原子等が挙げられる。

[0065] これらの置換基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0066] 一般式(3)で表される構造の中でも、 X_{101} が、 NR_{101} 、酸素原子又は硫黄原子である化合物が好ましい。より好ましくは、 X_{101} 及び $y_1 \sim y_8$ とともに形成される基が、カルバゾリル基又はカルボリニル基を表すことが、電荷移動性を向上させる点から好ましい。

一般式(3)における n は1~4の整数を表し、好ましくは1~2である。

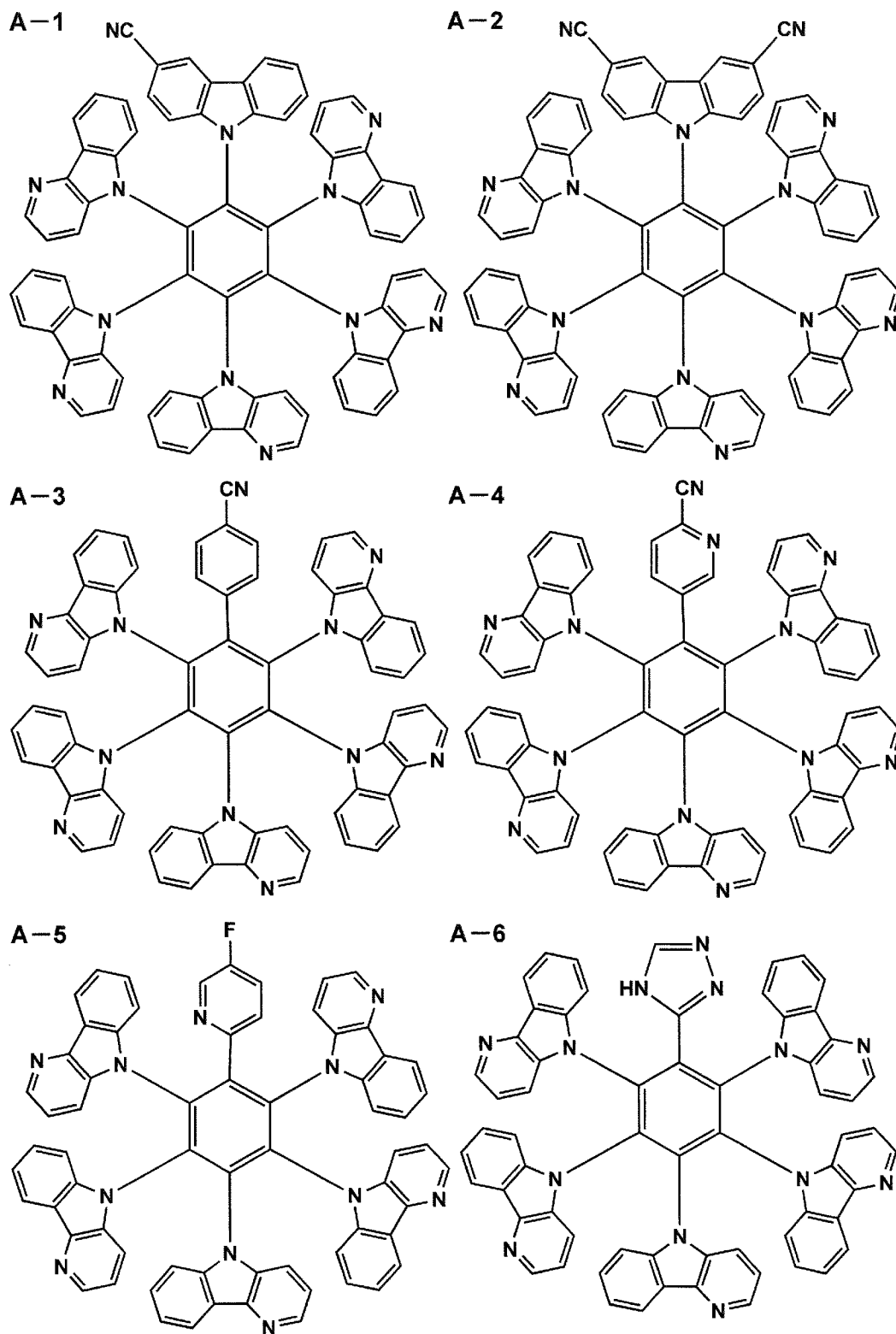
[0067] また、一般式(3)における R_2 は前記 $R_{101} \sim R_{106}$ と同様に置換基を表すが、溶解性を向上させる置換基が好ましい。当該置換基としては、例えば、直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいう。例えば、ベンゼン環、ビフェニル、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、 o -ターフェニル環、 m -ターフェニル環、 p -ターフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、インデン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環、テトラリン等から導出される基)、芳香族複素環基(例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ジベンゾチオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、

ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環等から導出される基。）、非芳香族炭化水素環基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、非芳香族複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）等が挙げられる。

[0068] 前記一般式（１）で表される構造を有する電荷輸送性化合物の例示化合物を以下に示すが、これに限定されるものではない。

[0069]

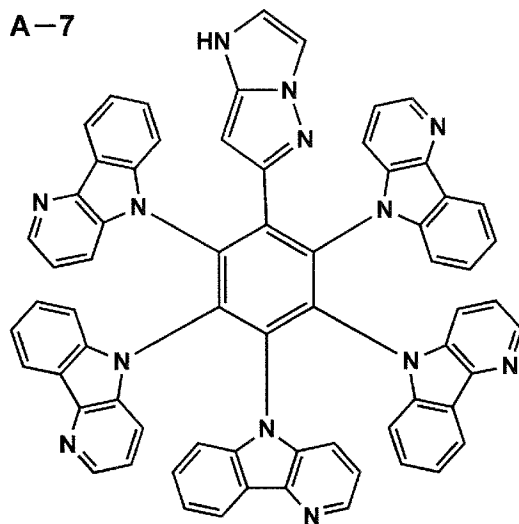
[化6]



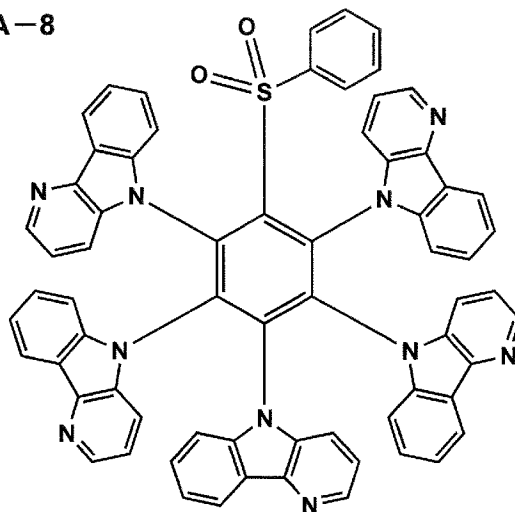
[0070]

[化7]

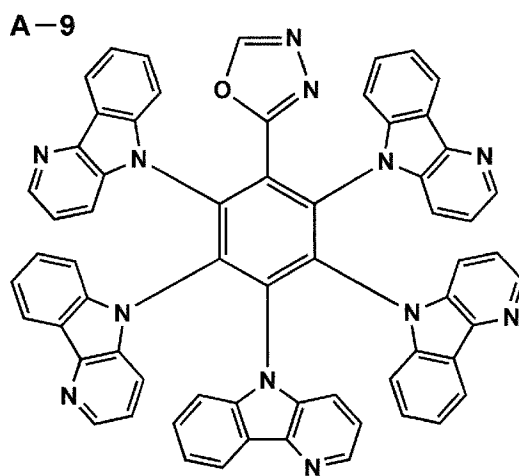
A-7



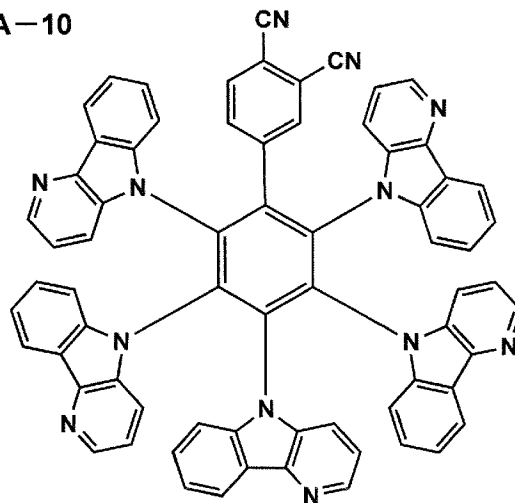
A-8



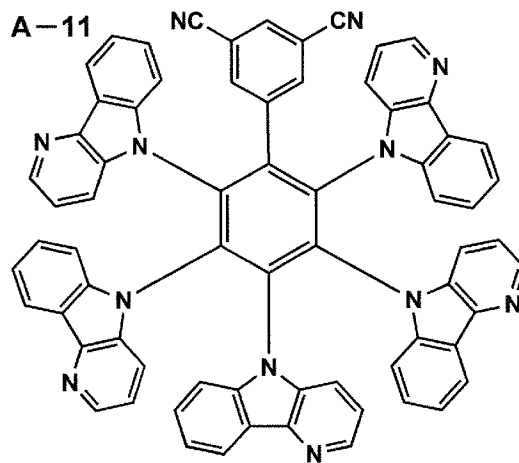
A-9



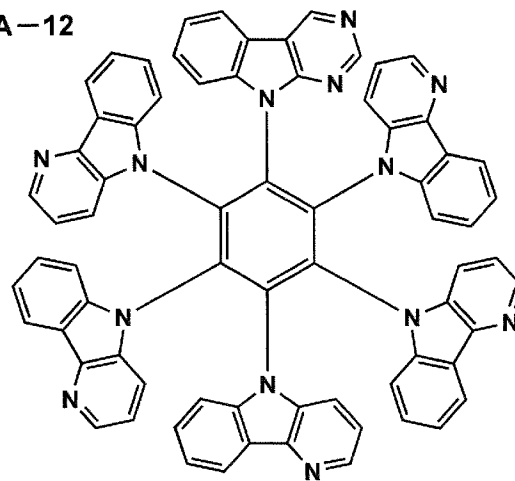
A-10



A-11



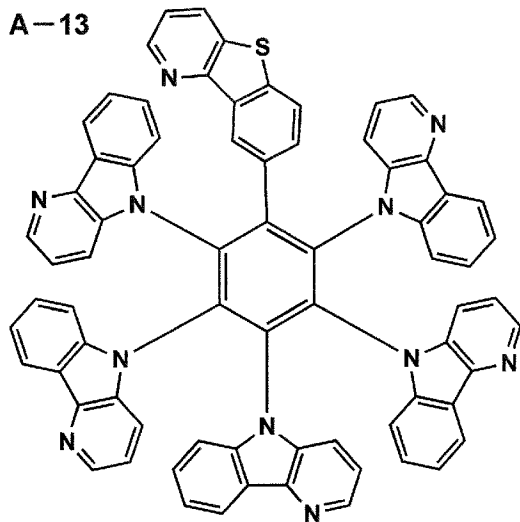
A-12



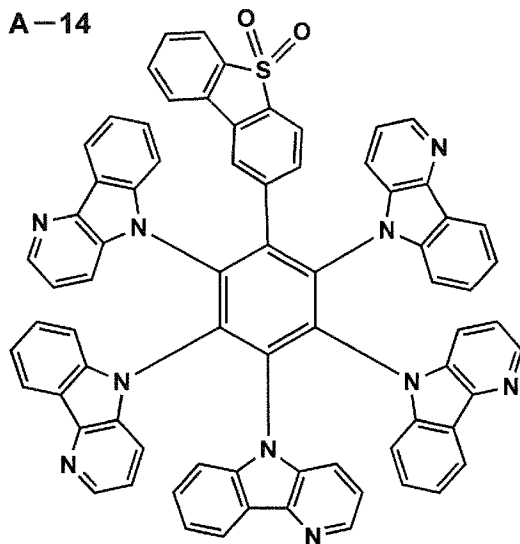
[0071]

[化8]

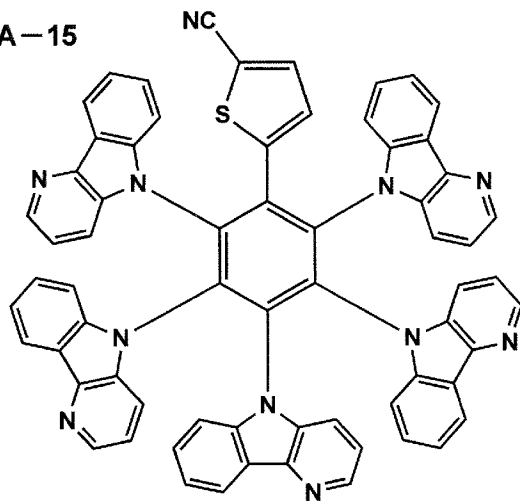
A-13



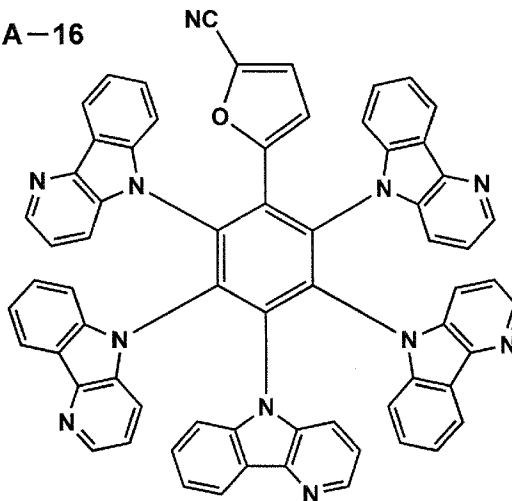
A-14



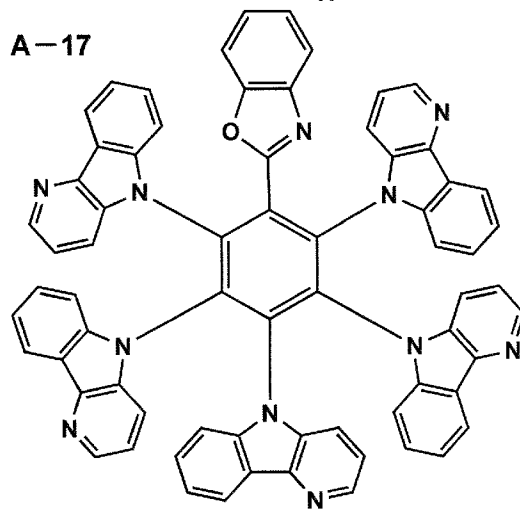
A-15



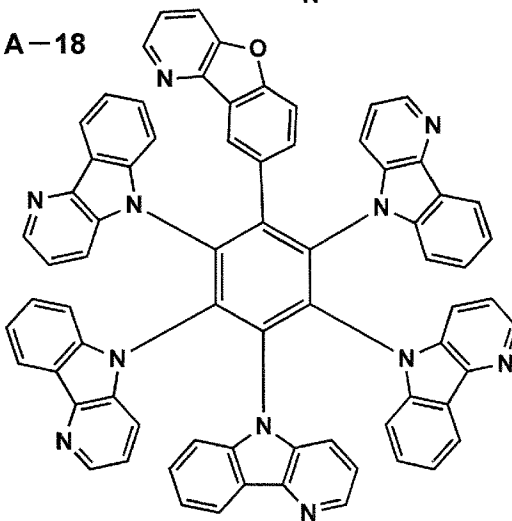
A-16



A-17

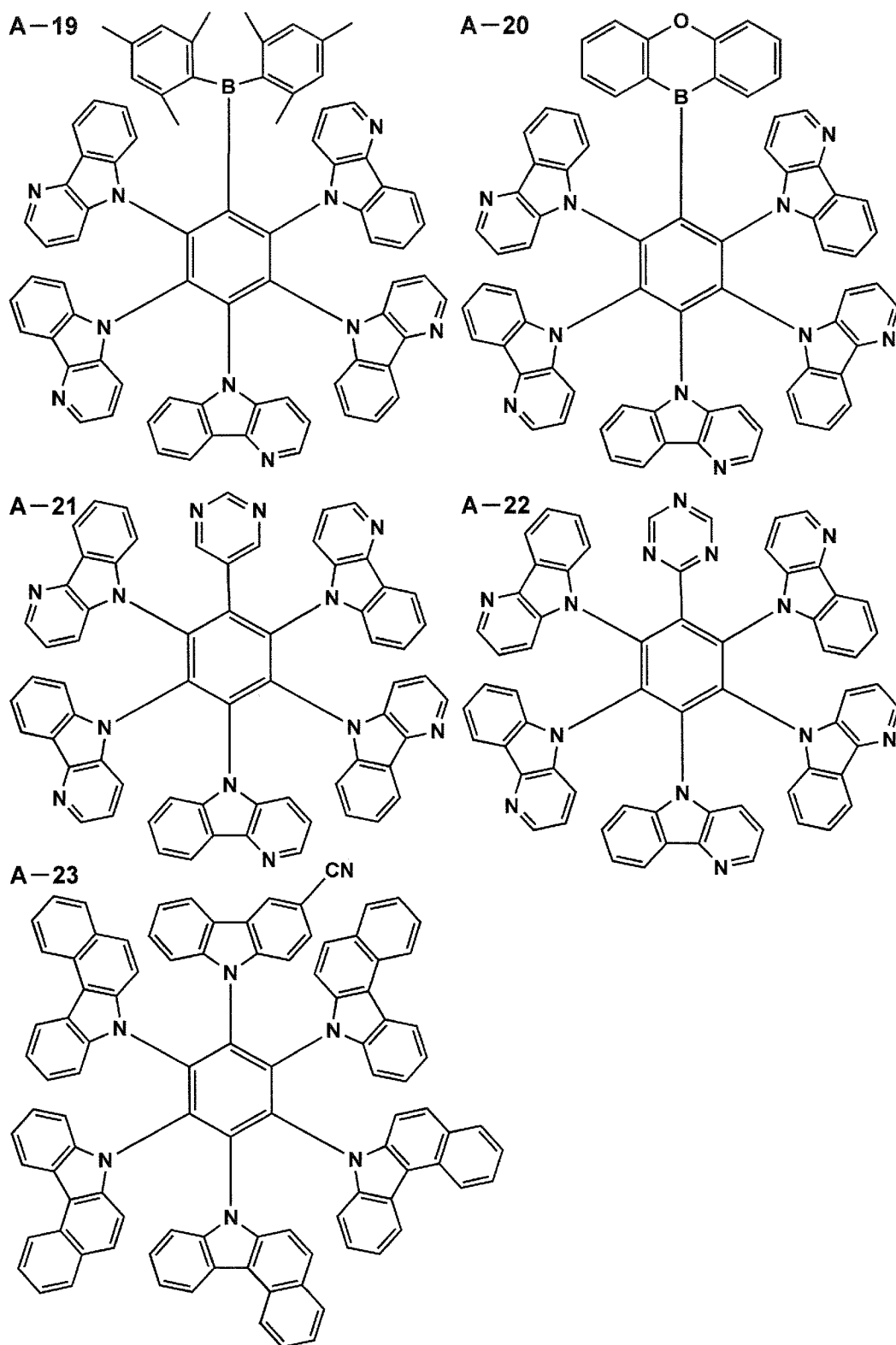


A-18



[0072]

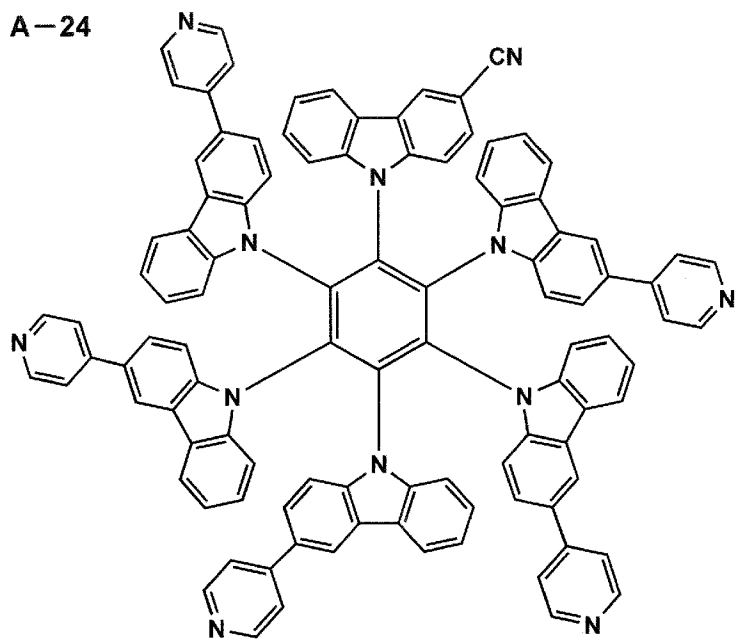
[化9]



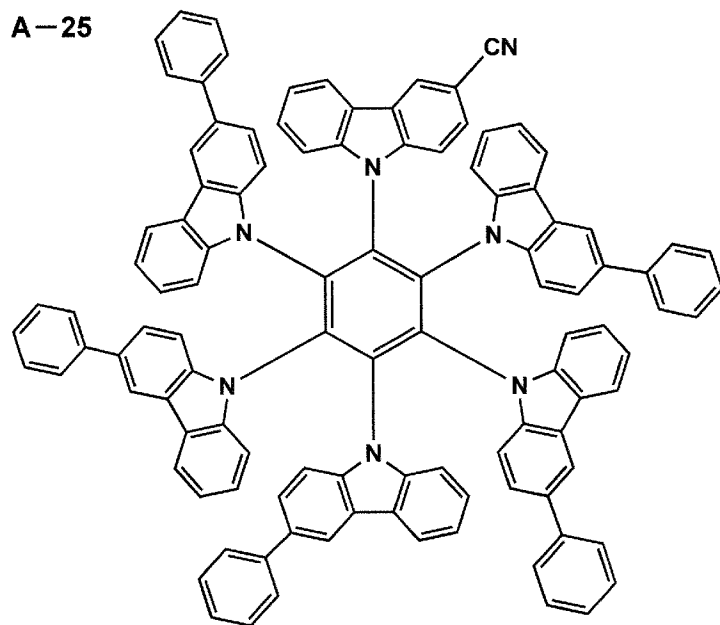
[0073]

[化10]

A-24



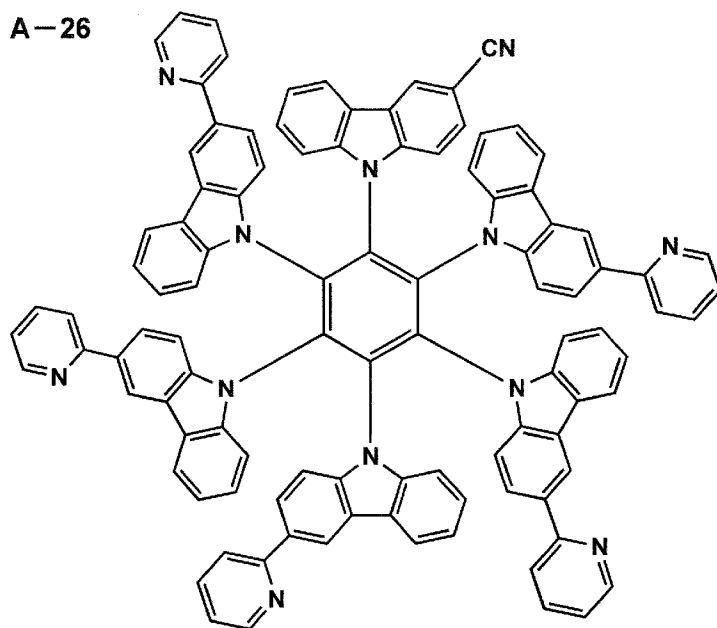
A-25



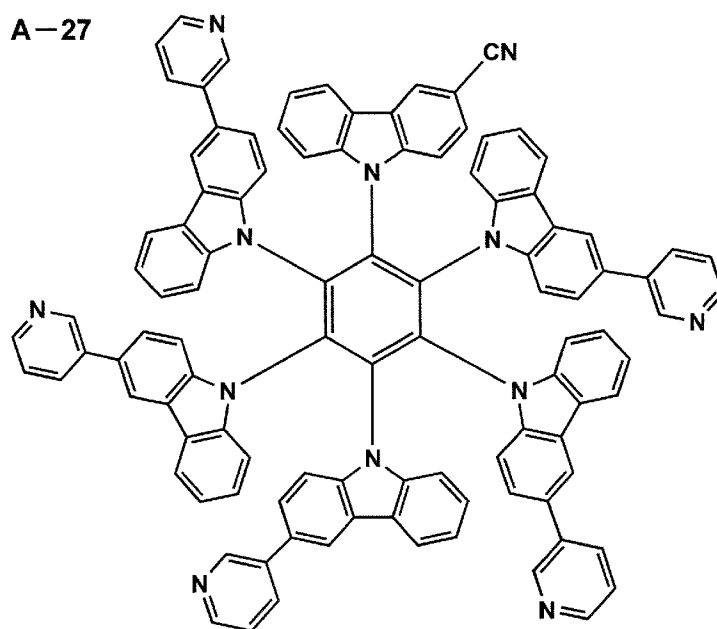
[0074]

[化11]

A-26

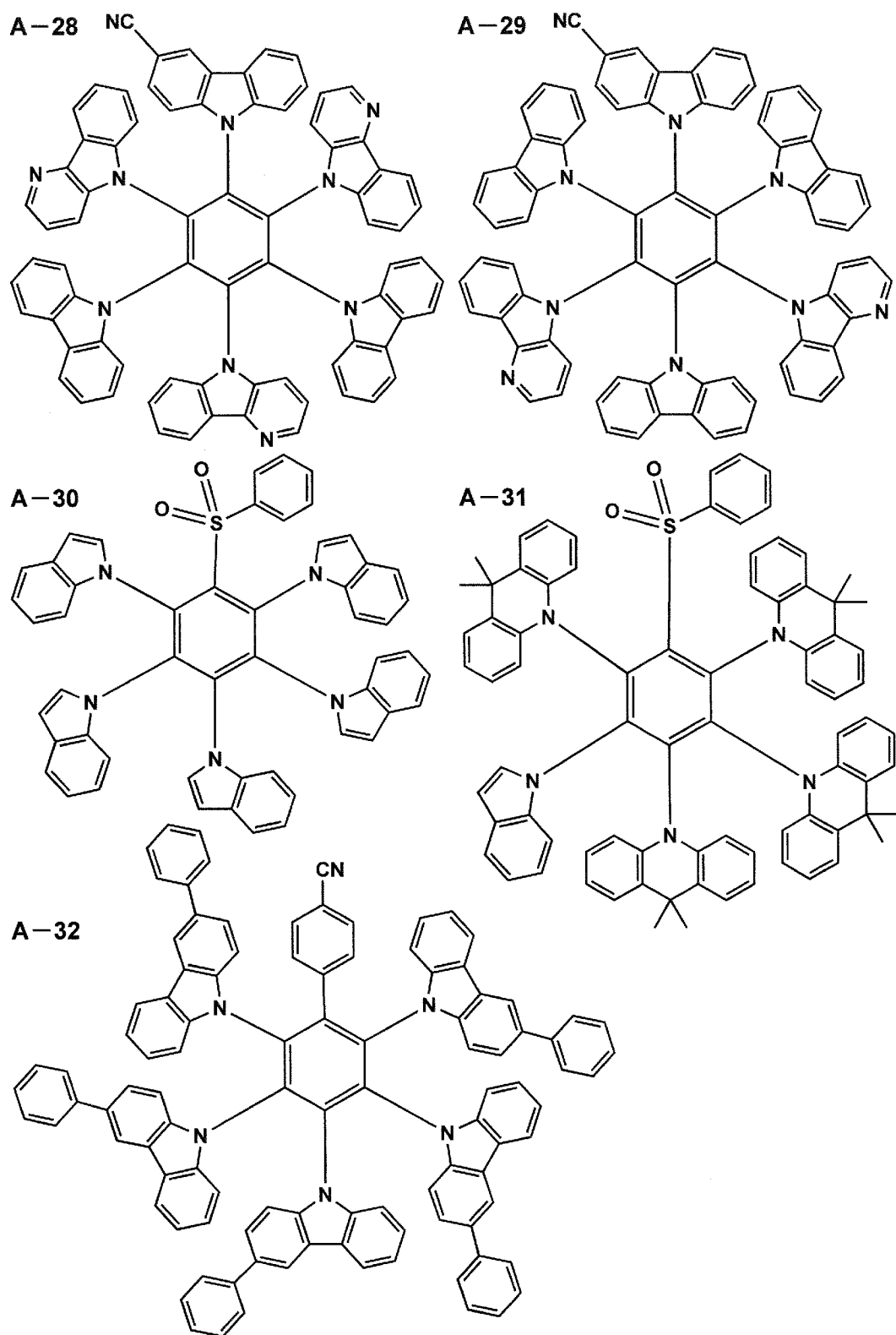


A-27



[0075]

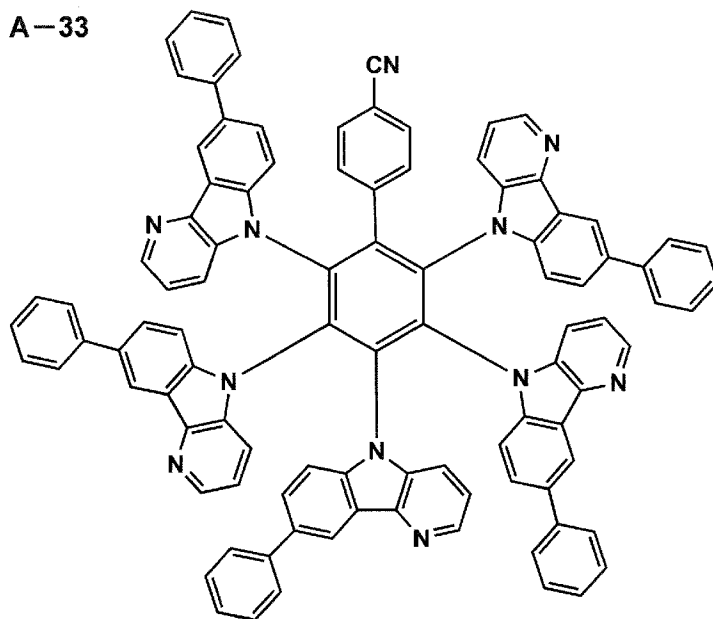
[化12]



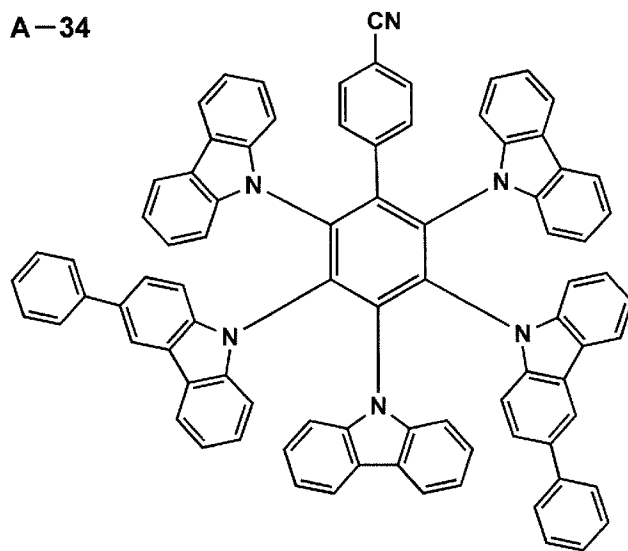
[0076]

[化13]

A-33



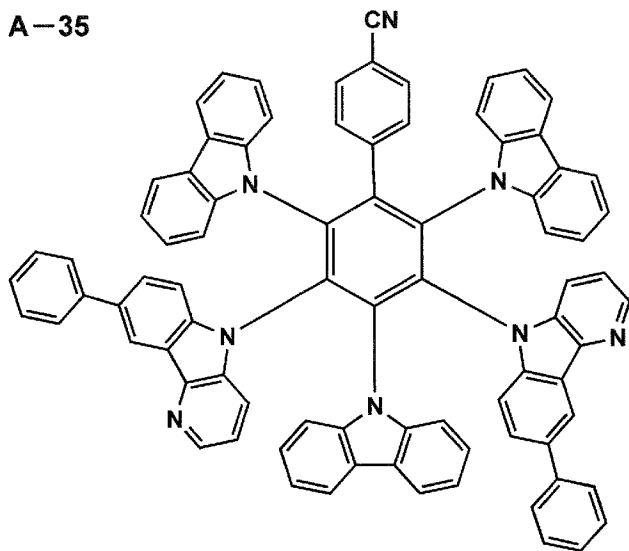
A-34



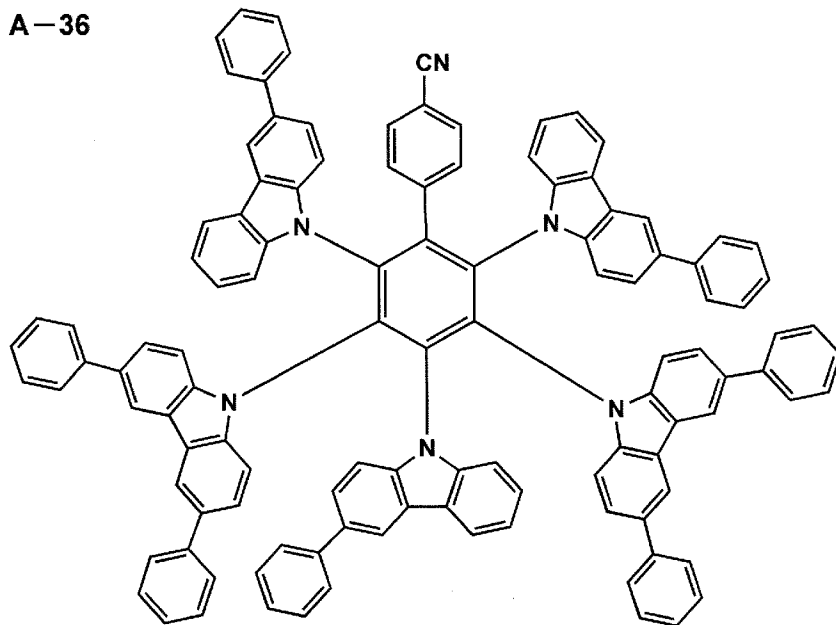
[0077]

[化14]

A-35



A-36



[0078] [電荷輸送性化合物の製造方法]

本発明の電荷輸送性化合物の製造方法は、求核置換反応により前記置換基D₁～D₅をそれぞれ導入することを特徴とする。

[0079] 具体的には、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾ体を溶媒（テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等）に溶解させ、強塩基（炭酸カリウム、炭酸セシウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等）存在下で、置換基を有していてもよいカルバゾールやカルボリン等を反応させることで製造すること

ができる。

[0080] [有機EL素子]

本発明の有機EL素子は、少なくとも、一对の電極と一つ又は複数の発光層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層の少なくとも一層が、本発明の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする。

[0081] 本発明の有機EL素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(i) 陽極／発光層／陰極

(ii) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(v) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(vi) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(vii) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

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

[0082] 本発明に係る発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう）や電子注入層（陰極バッファ層ともいう）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層（陽極バッファ層ともいう）を設けてもよい。

[0083] 本発明に係る電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

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

構成されていてもよい。

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」ともいう。

[0084] (タンデム構造)

本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

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

[0085] 陽極／第1発光ユニット／第2発光ユニット／第3発光ユニット／陰極

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

[0086] ここで、上記第1発光ユニット、第2発光ユニット及び第3発光ユニットは全て同じであっても、異なってもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なってもよい。

また、第3発光ユニットはなくてもよく、一方で第3発光ユニットと電極の間にさらに発光ユニットや中間層を設けてもよい。

[0087] 複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料及び構成を用いることができる。

[0088] 中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 ZnO_2 、TiN、ZrN、HfN、 TiO_x 、 VO_x 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 LaB_6 、 RuO_2 、Al等の導電性無機化合物層や、Au/ Bi_2O_3 等の2層膜や、 $SnO_2/Ag/SnO_2$ 、 $ZnO/Ag/ZnO$ 、 $Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3$ 、 $TiO_2/TiN/TiO_2$ 、 $TiO_2/ZrN/TiO_2$ 等の多層膜、また C_{60} 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有

機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0089] 発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた(i)～(vii)の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0090] タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第6337492号、米国特許第7420203号、米国特許第7473923号、米国特許第6872472号、米国特許第6107734号、米国特許第6337492号、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号公報、特開2006-24791号公報、特開2006-49393号公報、特開2006-49394号公報、特開2006-49396号公報、特開2011-96679号公報、特開2005-340187号公報、特許第4711424号、特許第3496681号、特許第3884564号、特許第4213169号、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、特開2003-272860号公報、特開2003-045676号公報、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0091] <発光層>

本発明に係る発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0092] 発光層の厚さの総和は、特に制限はないが、形成する層の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色

の安定性向上の観点から、 $2\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 500\text{ nm}$ の範囲内に調整され、さらに好ましくは $5 \sim 200\text{ nm}$ の範囲内に調整される。

[0093] また、個々の発光層の厚さとしては、 $2\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 200\text{ nm}$ の範囲内に調整され、さらに好ましくは $3 \sim 150\text{ nm}$ の範囲に調整される。

[0094] 発光層には、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）と、を含有することが好ましい。

[0095] （１）発光ドーパント

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう。）と、遅延蛍光性ドーパント、リン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう。）が好ましく用いられる。本発明においては、少なくとも１層の発光層が、本発明の電荷輸送性化合物を含有することが好ましい。

[0096] 本発明においては、発光層が発光ドーパントを $5 \sim 40$ 質量％の範囲内で含有することが好ましく、 $10 \sim 30$ 質量％の範囲内で含有することがより好ましい。

[0097] 発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定の発光ドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の厚さ方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

[0098] また、発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なる発光ドーパント同士の組み合わせや、本発明の π 共役系化合物や、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物とを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

[0099] 本発明に係る有機ＥＬ素子の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、１９８５）の１０８頁の図４．１６

において、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ（株）製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0100] 本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

[0101] 本発明に係る有機EL素子における白色とは、特に限定はなく、橙色寄りの白色であっても青色寄りの白色であってもよいが、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

[0102] (1.1) リン光発光性ドーパント

本発明に係るリン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」ともいう。）について説明する。

[0103] 本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0104] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

[0105] リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャ

リアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0106] 本発明において使用できるリン光ドーパントとしては、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0107] Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許公開第2006/835469号、米国特許公開第2006/0202194号、米国特許公開第2007/0087321号、米国特許公開第2005/0244673号、Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許公開第2002/0034656号、米国特許第7332232号、米国特許公開第2009/0108737号、米国特許公開第2009/0039776号、米国特許第6921915号、米国特許第6687266号、米国特許公開第2007/0190359号、米国特許公開第2006/0008670号、米国特許公開第2009/

0165846号、米国特許公開第2008/0015355号、米国特許第7250226号、米国特許第7396598号、米国特許公開第2006/0263635号、米国特許公開第2003/0138657号、米国特許公開第2003/0152802号、米国特許第7090928号、*Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1 (2008)、*Chem. Mater.* 18, 5119 (2006)、*Inorg. Chem.* 46, 4308 (2007)、*Organometallics* 23, 3745 (2004)、*Appl. Phys. Lett.* 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許公開第2006/0251923号、米国特許公開第2005/0260441号、米国特許第7393599号、米国特許第7534505号、米国特許第7445855号、米国特許公開第2007/0190359号、米国特許公開第2008/0297033号、米国特許第7338722号、米国特許公開第2002/0134984号、米国特許第7279704号、米国特許公開第2006/098120号、米国特許公開第2006/103874号、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、米国特許公開第2012/228583号、米国特許公開第2012/212126号、特開2012-069737号公報、特開2012-195554号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公

報、特開2002-363552号公報等である。

[0108] 中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0109] (1. 2) 蛍光発光性ドーパント

本発明に係る蛍光発光性ドーパント（以下、「蛍光ドーパント」ともいう。）について説明する。

[0110] 本発明に係る蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

[0111] 本発明に係る蛍光ドーパントは、本発明の電荷輸送性化合物を用いてもよいし、有機EL素子の発光層に使用される公知の蛍光ドーパントや他の遅延蛍光性ドーパントの中から適宜選択して用いてもよい。

[0112] 本発明に係る蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

[0113] 遅延蛍光性ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号公報、特開2010-93181号公報等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0114] (2) ホスト化合物

本発明に係るホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測さ

れない。

[0115] 好ましくは室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満の化合物である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0116] また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0117] ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。

[0118] ホスト化合物としては、本発明の電荷輸送性化合物を用いてもよく、特に制限はなく、従来有機EL素子で用いられる化合物を用いることができる。低分子化合物でも繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、また、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

[0119] 逆エネルギー移動の観点から、ドーパントの励起一重項エネルギー準位より高い励起エネルギーをもつものが好ましく、さらにドーパントの励起三重項エネルギー準位より高い励起三重項エネルギーをもつものがより好ましい。

[0120] ホスト化合物は、発光層内においてキャリアの輸送及び励起子の生成を担う。そのため、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態、及び励起状態の全ての活性種の状態において安定に存在でき、分解や付加反応などの化学変化を起こさないこと、さらに、層中において通電経時でホスト分子がオングストロームレベルで移動しないことが好ましい。

[0121] また、特に併用する発光ドーパントがTADF発光を示す場合には、TADF化合物の励起三重項状態の存在時間が長いことから、ホスト化合物自体の T_1 エネルギー準位が高いこと、さらにホスト化合物同士が会合した状態で低 T_1 状態を作らないこと、TADF化合物とホスト化合物とがエキサイプレックスを形成しないこと、ホスト化合物が電界によりエレクトロマーを形成

しないことなど、ホスト化合物が低 T_1 化しないような分子構造の適切な設計が必要となる。

[0122] このような要件を満たすためには、ホスト化合物自体が電子のホッピング移動性が高いこと、かつ、正孔のホッピング移動が高いこと、励起三重項状態となったときの構造変化が小さいことが必要である。このような要件を満たすホスト化合物の代表格としてカルバゾール骨格、アザカルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフェン骨格又はアザジベンゾフラン骨格などの、高 T_1 エネルギー準位を有するものが好ましく挙げられる。

[0123] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度（ T_g ）を有することが好ましい。好ましくは T_g が90℃以上であり、より好ましくは120℃以上である。

[0124] ここで、ガラス転移点（ T_g ）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0125] 本発明における有機EL素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0126] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-

－363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第2003/0175553号、米国特許公開第2006/0280965号、米国特許公開第2005/0112407号、米国特許公開第2009/0017330号、米国特許公開第2009/0030202号、米国特許公開第2005/0238919号、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号公報、EP2034538、等である。

[0127] <電子輸送層>

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

[0128] 本発明における電子輸送層の総厚については特に制限はないが、通常は2nm～5μmの範囲内であり、より好ましくは2～500nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～200nmの範囲内である。

[0129] 電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という。）としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、本発明の電荷輸送性化合物を用いてもよいし、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0130] 従来公知の化合物としては、例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等）等が挙げられる。

[0131] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（ Alq_3 ）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（ Znq ）等、及びこれらの金属錯体の中心金属が Ln 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Sn 、 Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0132] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に n 型-Si、 n 型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

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

[0133] 本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料

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

[0134] 本発明に係る有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

米国特許第6528187号、米国特許第7230107号、米国特許公開第2005/0025993号、米国特許公開第2004/0036077号、米国特許公開第2009/0115316号、米国特許公開第2009/0101870号、米国特許公開第2009/0179554号、国際公開第2003/060956号、国際公開第2008/132085号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号、米国特許公開第2009/030202号、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、EP2311826号、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-12

4 1 1 4 号公報、特開 2 0 0 8 - 2 7 7 8 1 0 号公報、特開 2 0 0 6 - 1 5 6 4 4 5 号公報、特開 2 0 0 5 - 3 4 0 1 2 2 号公報、特開 2 0 0 3 - 4 5 6 6 2 号公報、特開 2 0 0 3 - 3 1 3 6 7 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 8 2 2 7 0 号公報、国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 5 0 3 4 号、等である。

[0135] 本発明におけるより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

[0136] 電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0137] <正孔阻止層>

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

[0138] また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

前記正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

また、正孔阻止層の厚さとしては、好ましくは 3 ~ 1 0 0 n m の範囲内であり、さらに好ましくは 5 ~ 3 0 n m の範囲内である。

[0139] 正孔阻止層に用いられる材料としては、本発明の電荷輸送性化合物を含む前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、本発明の電荷輸送性化合物を含む前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0140] <電子注入層>

本発明に係る電子注入層（「陰極バッファ層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層のことで

、「有機EL素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３～１６６頁）に詳細に記載されている。

[0141] 本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記のように陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその厚さは０．１～５ｎｍの範囲内が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

[0142] 電子注入層は、特開平６－３２５８７１号公報、同９－１７５７４号公報、同１０－７４５８６号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム８－ヒドロキシキノレート（Li q）等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、本発明の電荷輸送性化合物を含む前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

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

[0143] <正孔輸送層>

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

[0144] 前記正孔輸送層の総厚については特に制限はないが、通常は５ｎｍ～５μｍの範囲内であり、より好ましくは２～５００ｎｍの範囲内であり、さらに好ましくは５～２００ｎｍの範囲内である。

[0145] 正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、本発明の電荷輸送性化合物を用いてもよいし、従来公知の化合物の中から任意の

ものを選択して用いることができる。

[0146] 例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えばPEDOT:PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

[0147] トリアリールアミン誘導体としては、 α -NPDに代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

[0148] また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

[0149] さらに不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0150] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(ppp)₃に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

[0151] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、トリアリ

ールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0152] 本発明に係る有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0153] 例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chem. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許公開第2003/0162053号、米国特許公開第2002/0158242号、米国特許公開第2006/0240279号、米国特許公開第2008/0220265号、米国特許第5061569号、国際公開第2007/002683号、国際公開第2009/018009号、EP650955、米国特許公開第2008/0124572号、米国特許公開第2007/0278938号、米国特許公開第2008/0106190号、米国特許公開第2008/0018221号、国際公開第2012/115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号公報、米国特許出願番号13/585981号等である。

正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0154] <電子阻止層>

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

[0155] また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止層として用いることができる。

[0156] 前記電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

また、電子阻止層の厚さとしては、好ましくは3～100nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～30nmの範囲内である。

[0157] 電子阻止層に用いられる材料としては、本発明の電荷輸送性化合物を含む前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も電子阻止層に好ましく用いられる。

[0158] <正孔注入層>

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

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

[0159] 正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば、本発明の電荷輸送性化合物を含む前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

[0160] 中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載され

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

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0161] <その他添加物>

前述した本発明における有機層は、さらに他の添加物が含まれていてもよい。

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

[0162] 添加物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1 0 0 0 p p m以下であることが好ましく、より好ましくは5 0 0 p p m以下であり、さらに好ましくは5 0 p p m以下である。

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

[0163] <陽極>

有機E L素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上、好ましくは4. 5 V以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、A u等の金属、C u I、インジウムチンオキシド（I T O）、S n O₂、Z n O等の導電性透明材料が挙げられる。また、I D I X O（I n₂O₃－Z n O）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0164] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、又はパターン精度を余り必要としない場合は（1 0 0 μ m以上程度）、上

記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

[0165] 又は、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/sq 、以下が好ましい。

[0166] 陽極の厚さは材料にもよるが、通常10nm～1 μm 、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0167] <陰極>

陰極としては仕事関数の小さい（5 eV以下）金属（電子注入性金属と称する。）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、銀、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。

[0168] これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0169] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。又は、金属ナノ粒子のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法も用いることができる。陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/sq 、以下が好ましく、厚さは通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範

囲で選ばれる。

[0170] なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0171] また、陰極に上記金属を1～20nmの厚さで作製した後に、陽極の説明で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0172] <支持基板>

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

[0173] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アートン（登録商標）（JSR社製）又はアペル（登録商標）（三井化学社製）といった

シクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0174] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0175] ガスバリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。さらにガスバリア膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0176] ガスバリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0177] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

[0178] 本発明に係る有機EL素子の発光の室温における外部取り出し量子効率、1%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

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

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL

L素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

[0179] <有機EL素子の作製方法>

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

[0180] 前記有機層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、例えばグラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の印刷法のほか、スピコート法、キャスト法、インクジェット印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、ドクターコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等があるが、塗布液を容易に精度良く塗布することが可能で、かつ高生産性の点から、インクジェットヘッドを用いたインクジェット印刷法により塗布することがより好ましい。

[0181] さらに層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、厚さ0.1nm～5μm、好ましくは5～200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0182] 本発明における有機層の形成は、1回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0183] （インクジェット印刷法）

以下、インクジェット印刷法による有機層の形成方法について、その一例を、図を交えて説明する。

[0184] 図1は、インクジェット印刷方式を用いた有機EL素子の製造方法の一例

を示す概略図である。

図 1 には、インクジェットヘッド 30 を具備したインクジェット印刷装置を用いて、基材 2 上に、有機 EL 素子の有機層を形成する有機機能性材料等を含むインク組成物（以下塗布液ともいう。）を吐出する方法の一例を示してある。

本発明のインク組成物は本発明の電荷輸送性化合物を含むことが好ましい。

[0185] 図 1 に示すように、一例として、基材 2 を連続的に搬送しながら、インクジェットヘッド 30 により、前記有機機能性材料等をインク液滴として順次、基材 2 上に射出して、有機 EL 素子 1 の有機機能層を形成する。

[0186] 本発明に係る有機 EL 素子の製造方法に適用可能なインクジェットヘッド 30 としては、特に限定はなく、例えば、インク圧力室に圧電素子を備えた振動板を有し、この振動板によるインク圧力室の圧力変化でインク組成物を吐出させる剪断モード型（ピエゾ型）のヘッドでもよいし、発熱素子を有し、この発熱素子からの熱エネルギーによりインク組成物の膜沸騰による急激な体積変化によりノズルからインク組成物を吐出させるサーマルタイプのヘッドであってもよい。

[0187] インクジェットヘッド 30 には、射出用のインク組成物の供給機構などが接続されている。インク組成物のインクジェットヘッド 30 への供給は、タンク 38A により行われる。インクジェットヘッド 30 内のインク組成物の圧力を常に一定に保つようにこの例ではタンク液面を一定にする。その方法としては、インク組成物をタンク 38A からオーバーフローさせてタンク 38B に自然流下で戻している。タンク 38B からタンク 38A へのインク組成物の供給は、ポンプ 31 により行われており、射出条件に合わせて安定的にタンク 38A の液面が一定となるように制御されている。

[0188] なお、ポンプ 31 によりタンク 38A へインク組成物を戻す際には、フィルター 32 を通してから行われている。このように、インク組成物はインクジェットヘッド 30 へ供給される前に絶対濾過精度又は準絶対濾過精度が 0

、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の濾材を少なくとも1回は通過させることが好ましい。

[0189] また、インクジェットヘッド30の洗浄作業や液体充填作業などを実施するためにタンク36よりインク組成物が、タンク37より洗浄溶媒がポンプ39によりインクジェットヘッド30へ強制的に供給可能となっている。インクジェットヘッド30に対してこうしたタンクポンプ類は複数に分けてもよいし、配管の分岐を使用してもよい、またそれらの組み合わせでもかまわない。

[0190] 図1では配管分岐33を使用している。さらにインクジェットヘッド30内のエアーを十分に除去するためにタンク36よりポンプ39にてインクジェット30へインク組成物を強制的に送液しながら下記に記すエアー抜き配管からインク組成物を抜き出して廃液タンク34に送ることもある。

[0191] 図2A及び図2Bは、インクジェット印刷方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図である。

図2Aは、本発明に適用可能なインクジェットヘッド100を示す概略斜視図であり、図2Bは、インクジェットヘッド100の底面図である。

[0192] 本発明に適用可能なインクジェットヘッド100は、インクジェット記録装置（図示略）に搭載されるものであり、インクをノズルから吐出させるヘッドチップと、このヘッドチップが配設された配線基板と、この配線基板とフレキシブル基板を介して接続された駆動回路基板と、ヘッドチップのチャンネルにフィルターを介してインクを導入するマニホールドと、内側にマニホールドが収納された筐体56と、この筐体56の底面開口を塞ぐように取り付けられたキャップ受板57と、マニホールドの第1インクポート及び第2インクポートに取り付けられた第1及び第2ジョイント81a及び81bと、マニホールドの第3インクポートに取り付けられた第3ジョイント82と、筐体56に取り付けられたカバー部材59とを備えている。また、筐体56をプリンタ本体側に取り付けるための取り付け用孔68がそれぞれ形成されている。

[0193] また、図Bで示すキャップ受板57は、キャップ受板取り付け部62の形

状に対応して、外形が左右方向に長尺な略矩形板状として形成され、その略中央部に複数のノズルが配置されているノズルプレート61を露出させるため、左右方向に長尺なノズル用開口部71が設けられている。また、図2Aで示すインクジェットヘッド内部の具体的な構造に関しては、例えば、特開2012-140017号公報に記載されている図2等を参照することができる。

[0194] 図2A及び図2Bにはインクジェットヘッドの代表例を示したが、そのほかにも、例えば、特開2012-140017号公報、特開2013-010227号公報、特開2014-058171号公報、特開2014-097644号公報、特開2015-142979号公報、特開2015-142980号公報、特開2016-002675号公報、特開2016-002682号公報、特開2016-107401号公報、特開2017-109476号公報、特開2017-177626号公報等に記載されている構成からなるインクジェットヘッドを適宜選択して適用することができる。

[0195] インクジェット印刷法に用いる塗布液は、有機層を形成する材料が液媒体に均一に溶解される溶液でも、材料が固形分として液媒体に分散される分散液でもよい。分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0196] 液媒体としては特に制限はなく、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロヘキサノン等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、メタノ

ール、エタノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド、水又はこれらの混合液媒体等が挙げられる。

[0197] これらの液媒体の沸点としては、迅速に液媒体を乾燥させる観点から乾燥処理の温度未満の沸点が好ましく、具体的には60～200℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、80～180℃の範囲内である。

[0198] 塗布液は、塗布範囲を制御する目的や、塗布後の表面張力勾配に伴う液流動（例えば、コーヒーリングと呼ばれる現象を引き起こす液流動）を抑制する目的に応じて、界面活性剤を含有することができる。

[0199] 界面活性剤としては、溶媒に含まれる水分の影響、レベリング性、基板 f1 への濡れ性等の観点から、例えばアニオン性又はノニオン性の界面活性剤等が挙げられる。具体的には、含フッ素系活性剤等、国際公開第08/146681号、特開平2-41308号公報等に挙げられた界面活性剤を用いることができる。

[0200] 塗布膜の粘度についても、塗布膜の厚さと同様に、有機層として必要とされる機能と有機材料の溶解度又は分散性により、適宜選択することが可能で、具体的には例えば0.3～100 mPa・s の範囲内で選択することができる。

[0201] 塗布膜の厚さは、有機層として必要とされる機能と有機材料の溶解度又は分散性により適宜選択することが可能で、具体的には例えば1～90 μm の範囲内で選択することができる。

[0202] 湿式法により塗布膜を形成した後、上述した液媒体を除去する塗布工程を有することができる。乾燥工程の温度は特に制限されないが、有機層や透明電極や基材が損傷しない程度の温度で乾燥処理することが好ましい。具体的には、塗布液の組成等によって異なるため一概には言えないが、例えば、80℃以上の温度とすることができ、上限は300℃程度までは可能な領域と考えられる。時間は10秒以上10分以下程度とすることが好ましい。このような条件とすることにより、乾燥を迅速に行うことができる。

[0203] <封止>

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

[0204] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

[0205] 本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムはJIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下のものであることが好ましい。

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

[0206] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、

エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

[0207] なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0208] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、封止膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

[0209] さらに封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0210] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0211] 吸湿性化合物としては、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシ

ウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0212] <保護膜、保護板>

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

[0213] <光取り出し向上技術>

本発明における有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的にいわれている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極又は発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極又は発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0214] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形

成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）などが挙げられる。

[0215] 本発明においては、これらの方法を前記有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、又は基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

[0216] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚さで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が上がる。

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

[0217] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度の範囲内であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。またさらに1.35以下であることが好ましい。

[0218] また、低屈折率媒質の厚さは、媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚さが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む厚さになると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0219] 全反射を起こす界面又は、いずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が1次の回折や、2次の回折といった、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができ

ない光を、いずれかの層間又は、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0220] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

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

[0221] 回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間、又は媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0222] <集光シート>

本発明における有機EL素子は、支持基板（基板）の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工すること、又は、いわゆる集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0223] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

[0224] 集光シートとしては、例えば液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば

、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（ＢＥＦ）などを用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば基材に頂角９０度、ピッチ５０μmの△状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

[0225] また、有機ＥＬ素子からの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）などを用いることができる。

[0226] [用途]

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

[0227] 発光光源として、例えば、照明装置（家庭用照明、車内照明）、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

[0228] 本発明における有機ＥＬ素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェット印刷法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

[0229] <照明装置の一態様>

本発明における有機ＥＬ素子を具備した、照明装置の一態様について説明する。

前記有機ＥＬ素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ３００μmのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を

照射して、硬化させて、封止し、図3、図4に示すような照明装置を形成することができる。

[0230] 図3は、照明装置の概略図を示し、本発明に係る有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）

。

[0231] 図4は、照明装置の断面図を示し、図4において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている

。

[0232] [発光性薄膜]

本発明の発光性薄膜は、本発明の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする。本発明の発光性薄膜は、前記有機層（発光層）の形成方法と同様に作製することができる。

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

[0233] 湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0234] 本発明の発光性薄膜の形成に用いられる液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキ

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

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

[0235] 成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度を50～450℃の範囲内、真空度を 10^{-6} ～ 10^{-2} Paの範囲内、蒸着速度0.01～50nm/秒の範囲内、基板温度-50～300℃の範囲内、厚さ0.1nm～5μmの範囲内、好ましくは5～200nmの範囲内で適宜選ぶことが望ましい。

また、成膜にスピコート法を採用する場合、スピコーターを100～1000rpmの範囲内、10～120秒の範囲内で、乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0236] [インク組成物]

本発明のインク組成物は、本発明の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする。

前記電荷輸送性化合物を含有することで、当該インク組成物を用いた電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率の向上及び発光素子寿命の向上を図れ、かつ深い青色を発光し得る組成物の調製ができる。

[0237] 本発明のインク組成物は、例えば、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の印刷法のほか、スピコート法、キャスト法、インクジェット印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、ドクターコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等の塗布液として塗布されるが、インク組成物を容易に精度良く塗布することが可能で、かつ高生産性の点から、前述したインクジェットヘッドを用いたインクジェット印刷法により塗布されることがより好ましい。

[0238] インク組成物の液媒体への分散方法、液媒体の種類や、インク組成物が含

有する界面活性剤、インク組成物が塗布されてなる塗布膜の粘度や厚さについては、前記「有機EL素子の作製方法」の項目で説明したとおりである。

また、本発明のインク組成物は、有機EL素子材料として用いられる。

[0239] [有機EL素子材料]

本発明の有機EL素子材料は、本発明の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする。

前記電荷輸送性化合物を含有することで、当該有機EL素子材料を用いた電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率の向上及び発光素子寿命の向上を図れ、かつ深い青色を発光し得る有機EL素子の作製が可能となる。

[0240] 本発明の有機EL素子材料は、前記した有機EL素子の有機層の材料に用いることができ、発光層、電子輸送層、正孔阻止層、電子注入層、正孔輸送層、電子阻止層及び正孔注入層等の材料に用いることができる。

[0241] [発光材料]

本発明の発光材料は、本発明の電荷輸送性化合物を含有し、前記電荷輸送性化合物が、蛍光を放射することを特徴とする。すなわち、発光層に用いられる発光材料として、前記電荷輸送性化合物を含有する。

また、本発明の発光材料は、前記電荷輸送性化合物体が遅延蛍光を放射することが好ましい。

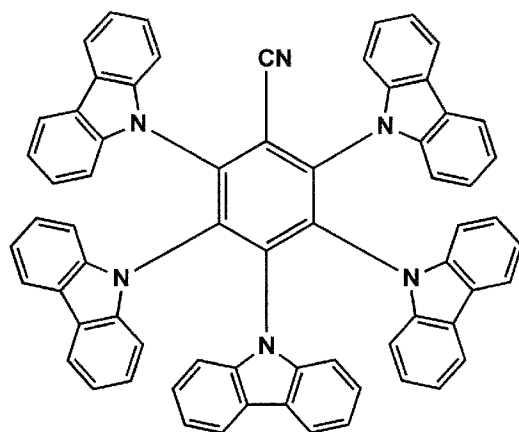
実施例

[0242] 以下、以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

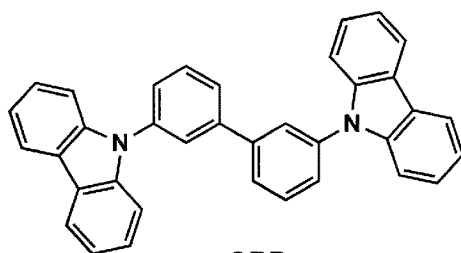
比較例で用いた化合物を以下に示す。

[0243]

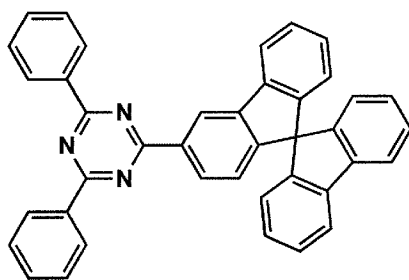
[化15]



比較化合物1



mCBP



SF3-TRZ

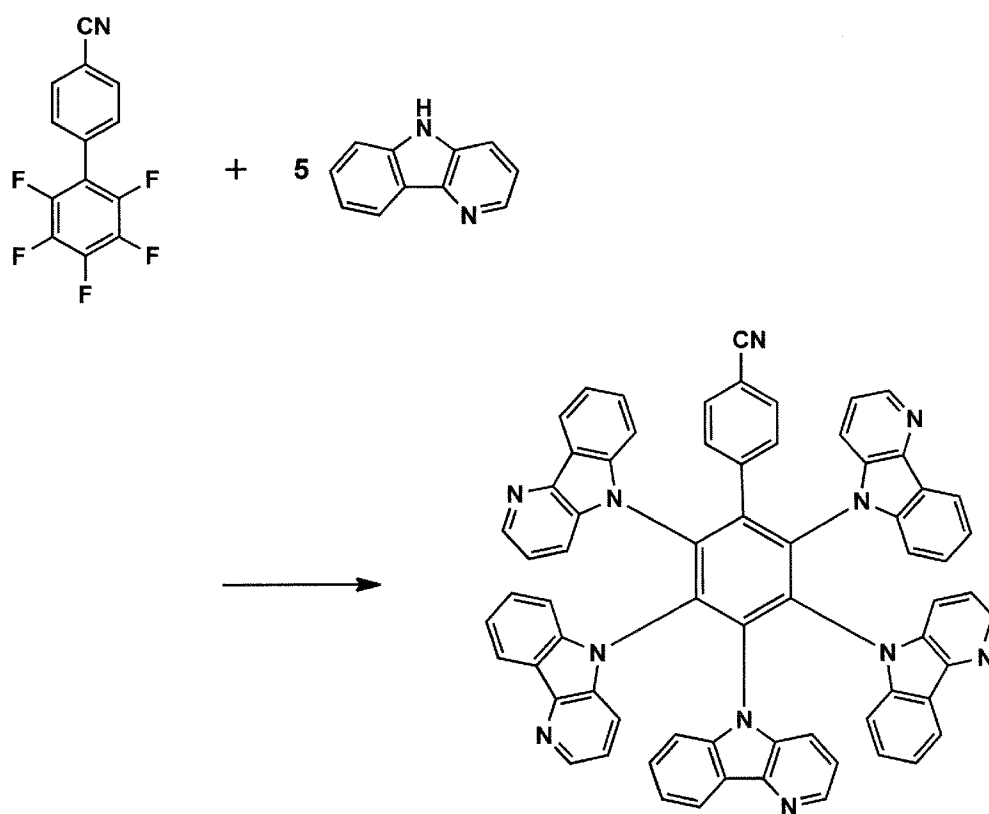
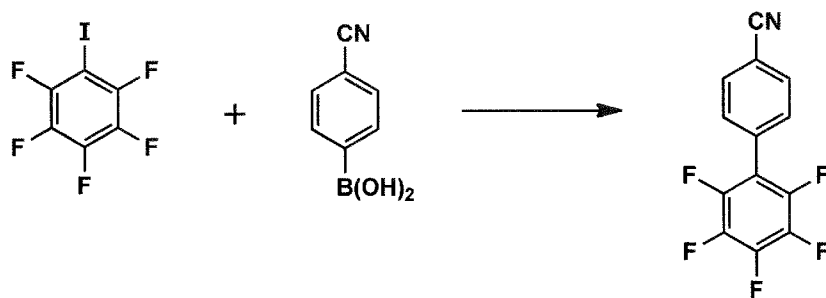
[0244] [実施例 1]

<例示化合物 A-3 の合成>

下記スキームにより合成した。

[0245]

[化16]



A-3

[0246] 1, 4-ジオキサン (50 mL) 中に4-シアノフェニルボロン酸 (1.2 g、4.1 mmol) とペンタフルオロヨードベンゼン (0.6 g、4.1 mmol) を溶かしてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) (0.2 g、0.2 mmol)、 K_2CO_3 (1.7 g、12.2 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) (0.3 g、0.8 mmol) を加

えて110℃で6時間攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これを再結晶して中間体1.07gを得た。

[0247] 次にジメチルホルムアミド（DMF）（42mL）中に5H-ピリド[3,2-b]インドール（4.0g, 23.9mmol）を溶かしNaH（1.0g, 23.9mmol）を加え120℃で3時間攪拌した。その後中間体（1.07g, 4.0mmol）を溶液中加入し、70℃で5時間加熱攪拌した。反応液に水を加え、析出物をろ取した。これをカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物（A-3）3.6gを得た。

[0248] ＜例示化合物A-1、A-3、A-8、A-30及びA-31の合成＞

主に原材料を変更した以外は前述と同様にして、例示化合物A-1、A-3、A-8、A-30及びA-31を合成した。

[0249] （ ΔE_{st} 及びLUMOのエネルギー準位の算出）

例示化合物A-1、A-3、A-8、A-30、A-31及び比較化合物1の ΔE_{st} を、前述した分子軌道計算用ソフトウェアの米国Gaussian社製のGaussian09を用いて算出した。

同様にして、上記化合物の置換基 R_1 （例えば、例示化合物A-1の場合シアノカルバゾリル基）を有する一般式（2）で表される化合物のLUMOのエネルギー準位を、同様な方法で算出した。得られたLUMOのエネルギー準位を表Iに示す。

[表1]

表I

一般式(2)で表される化合物		参照化合物
R_1	LUMOのエネルギー準位 [eV]	
シアノ基	-2.20	比較化合物1
シアノカルバゾリル基	-1.73	A-1
シアノフェニル基	-1.89	A-3
フェニルホルミル基	-1.96	A-8
フェニルホルミル基	-1.96	A-30
フェニルホルミル基	-1.96	A-31

[0250] [実施例2]

<有機EL素子1-1の作製>

(有機EL素子1-1の作製)

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウム・スズ酸化物）を100nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った。その後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083）を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、厚さ20nmの正孔注入層を設けた。

[0251] その後、ポリビニルカルバゾール（重量平均分子量Mw：1100000）を1，2ジクロロベンゼンに溶かした溶液を用いて2000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、120℃にて10分間乾燥し、厚さ15nmの正孔輸送層を設けた。

さらに、発光性化合物として比較化合物1とホスト化合物としてmCBPが、それぞれ10%、90%の重量%になるようトルエンに溶かした溶液を用い、2000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、100℃にて10分間乾燥し、厚さ35nmの発光層を設けた。

次に、この基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0252] 真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼはモリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0253] 真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、SF3-TRZを蒸着速度1.0nm/秒で蒸着し、厚さ5nmの正孔阻止層を形成した。

その後、SF3-TRZとLiQ（8-ヒドロキシキノリノラトリーチウム）が、それぞれ50%、50%のモル%になるように蒸着速度1.0nm

／秒で共蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

[0254] さらに、フッ化リチウムを厚さ0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子1-1を作製した。

[0255] (有機EL素子1-2～1-6の作製)

発光性化合物を表IIに示すように変えた以外は有機EL素子1-1と同様の方法で有機EL素子1-2～1-6を作製した。

[0256] (相対発光効率の測定)

上記作製した各有機EL素子を、室温(約25℃)で、2.5mA/cm²の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて測定した。得られた発光輝度を、有機EL素子1-1の発光輝度に対する相対値として計算し、これを発光効率として表IIに示した。

[0257] (発光輝度半減時間の測定)

上記準備した各素子を、初期発光輝度300cd/m²で点灯したときの発光輝度半減時間(発光輝度が300cd/m²から150cd/m²まで低下するのに要する時間)をそれぞれ測定した。

そして、表IIに各素子の発光輝度半減時間を、有機EL素子1-1の発光輝度半減時間に対する相対値で示した。

[0258]

[表2]

表 II

有機EL 素子 No.	発光性化合物		評価		備考
	種類	ΔE_{st} [eV]	発光効率 (相対値)	発光輝度 半減時間 (相対値)	
1-1	比較化合物1	0.19	100	100	比較例
1-2	A-1	0.30	105	360	本発明
1-3	A-3	0.25	105	325	本発明
1-4	A-8	0.10	115	285	本発明
1-5	A-30	0.15	110	240	本発明
1-6	A-31	0.03	125	225	本発明

[0259] 表IIにおいて、いずれの場合も、比較化合物1より本発明の電荷輸送性化合物の方が高い発光効率を示した。また、いずれの場合も、比較化合物1より本発明の電荷輸送性化合物の方が高い発光輝度半減時間を示した。

[0260] [実施例3]

<有機EL素子2-1の作製>

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITOを100nm成膜した基板(AvanSt rate社製NA45)にパターニングを行った。その後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PAI 4083)を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、層厚20nmの正孔注入層を設けた。

[0261] その後、ポリビニルカルバゾール(重量平均分子量Mw:1100000)を1,2ジクロロベンゼンに溶かした溶液を用いて2000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、120℃にて10分間乾燥し、層厚15nmの正孔輸送層を設けた。

次いで、発光性化合物として比較化合物1とホスト化合物としてmCBP

が、それぞれ10%、90%の質量%になるようプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶かしたインク組成物を用い、前述の図1に記載の構造からなるピエゾ方式インクジェットプリンターヘッドであるコニカミノルタ社製のピエゾ方式インクジェットプリンターヘッド「KM1024i」を用いて、図1に示したインクジェット印刷法による有機EL素子の製造フローに従って、40℃で、乾燥後の層厚が35nmとなる条件で正孔輸送層上に射出したのち、120℃で30分間乾燥して、発光層を形成した。

[0262] 次に、この基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼはモリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、SF3-TRZを蒸着速度1.0nm/秒で蒸着し、層厚5nmの正孔阻止層を形成した。

[0263] その後、SF3-TRZとLiQ（8-ヒドロキシキノリノラトリーチウム）が、それぞれ50%、50%のモル%になるように蒸着速度1.0nm/秒で共蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

さらに、フッ化リチウムを厚さ0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子2-1を作製した。

[0264] <有機EL素子2-2～2-6の作製>

発光性化合物を下記表IIIに示すように変えた以外は有機EL素子2-1と同様の方法

で有機EL素子2-2～2-6を作製した。

[0265] 実施例2と同様な方法で、発光効率及び発光輝度半減時間を算出し、有機EL素子2-1の値をそれぞれ100とする相対値で示した。以上の結果を表IIIに示す。

[0266] [表3]

表 III

有機EL 素子 No.	発光性化合物		評価		備考
	種類	Δ Est [eV]	発光効率 (相対値)	発光輝度 半減時間 (相対値)	
2-1	比較化合物1	0.19	100	100	比較例
2-2	A-1	0.30	100	345	本発明
2-3	A-3	0.25	105	300	本発明
2-4	A-8	0.10	115	235	本発明
2-5	A-30	0.15	110	195	本発明
2-6	A-31	0.03	125	165	本発明

[0267] 表IIIにおいて、いずれの場合も、比較化合物1より本発明の電荷輸送性化合物の方が

高い発光効率を示した。また、いずれの場合も、比較化合物1より本発明の電荷輸送性化合物の方が高い輝度半減時間を示した。

産業上の利用可能性

[0268] 本発明の電荷輸送性化合物は、電荷移動／発光性薄膜の通電経時での物性変動を抑制し、発光効率及び発光素子寿命に優れており、インク組成物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、発光材料、発光性薄膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子に好ましく適用することができる。

符号の説明

[0269] 1、101 有機EL素子
 2 基材
 30、100 インクジェットヘッド
 31、39 ポンプ
 32 フィルター
 33 配管分岐
 34 廃液タンク
 35 制御部
 36、37、38A、38B タンク

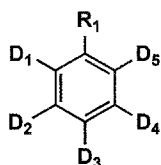
- 5 6 筐体
- 5 7 キャップ受板
- 5 9 カバー部材
- 6 1 ノズルプレート
- 6 2 キャップ受板取り付け部
- 6 8 取り付け用孔
- 7 1 ノズル用開口部
- 8 1 a 第1ジョイント
- 8 1 b 第2ジョイント
- 8 2 第3ジョイント
- 1 0 2 ガラスカバー
- 1 0 5 陰極
- 1 0 6 有機EL層
- 1 0 7 透明電極付きガラス基板
- 1 0 8 窒素ガス
- 1 0 9 捕水剤

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式(1)で表される構造を有し、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位とのエネルギー差の絶対値 ΔE_{st} が、0.30eV以下であることを特徴とする電荷輸送性化合物。

[化1]

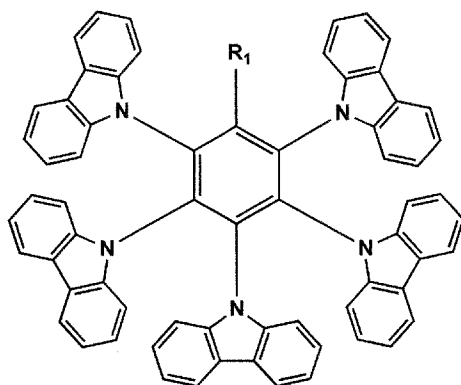
一般式(1)



(式中、 R_1 は、下記一般式(2)で表される構造を有する化合物の最低空軌道のエネルギー準位が -2.19 eV 以上となる基を表す。 $D_1 \sim D_5$ は、それぞれ独立に、電子供与性の芳香族基を表し、 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも1つはキラリティ発生部位を有する。なお、 $D_1 \sim D_5$ は、それぞれ独立に、さらに置換基を有してもよい。)

[化2]

一般式(2)



[請求項2] 前記一般式(1)において、前記 $D_1 \sim D_5$ のうち、少なくとも二つが、キラリティ発生部位を有することを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性化合物。

[請求項3] 前記一般式(1)において、前記 $D_1 \sim D_5$ が、置換基を有していて

も良いカルバゾリル基又はカルボリニル基を表すことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電荷輸送性化合物。

[請求項4] 前記一般式(1)において、前記 R_1 が、置換基を有していてもよい芳香族基であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物。

[請求項5] 前記一般式(1)において、前記 R_1 が、キラリティ発生部位を有することを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物。

[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電荷輸送性化合物を製造する電荷輸送性化合物の製造方法であって、
求核置換反応により前記 $D_1 \sim D_5$ をそれぞれ導入することを特徴とする電荷輸送性化合物の製造方法。

[請求項7] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

[請求項8] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

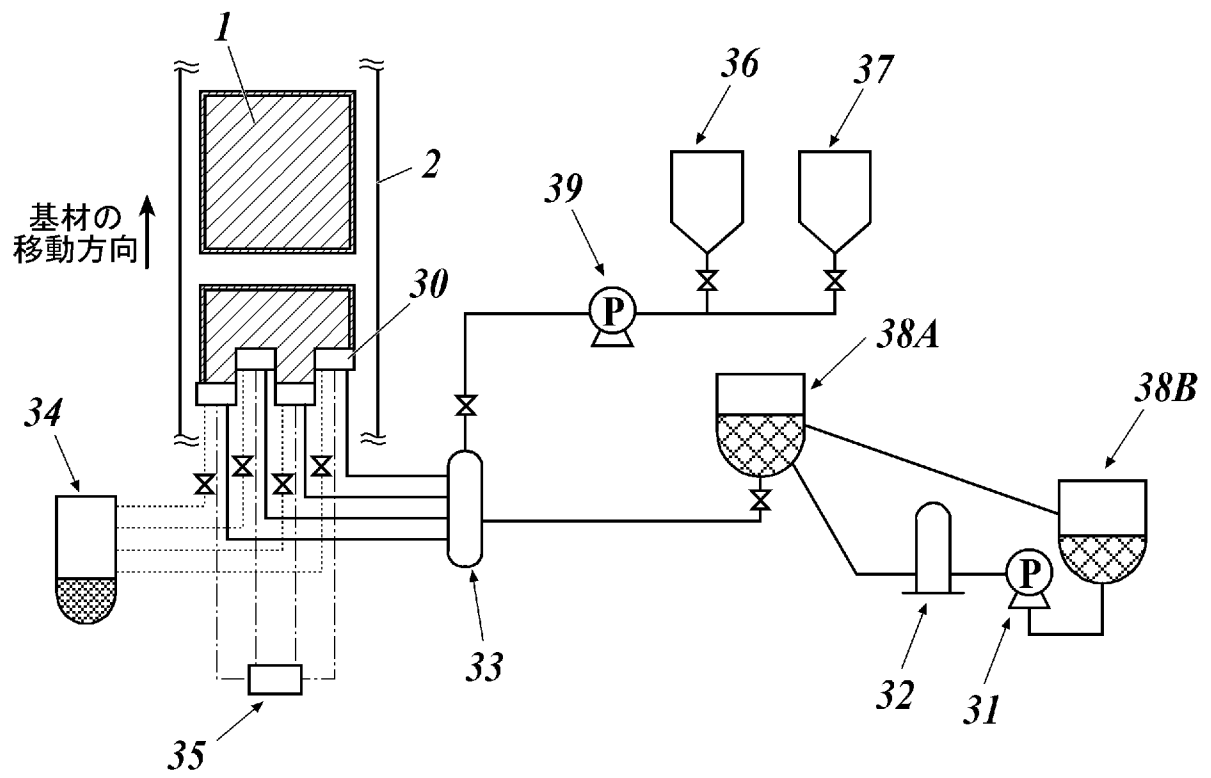
[請求項9] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有し、前記電荷輸送性化合物が蛍光を放射することを特徴とする発光材料。

[請求項10] 前記蛍光が、遅延蛍光であることを特徴とする請求項9に記載の発光材料。

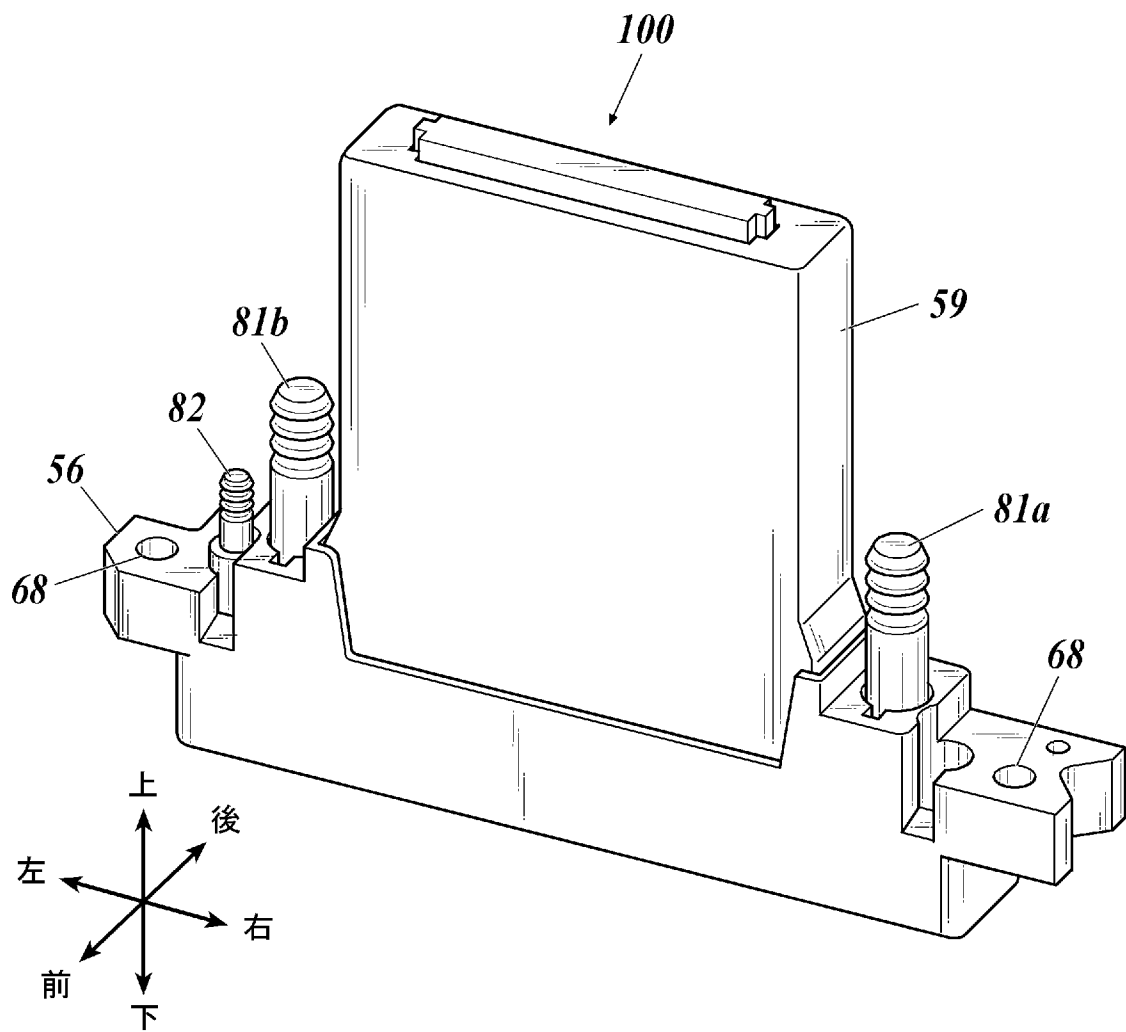
[請求項11] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする発光性薄膜。

[請求項12] 陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた発光層とを含み、前記発光層の少なくとも一層が、請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

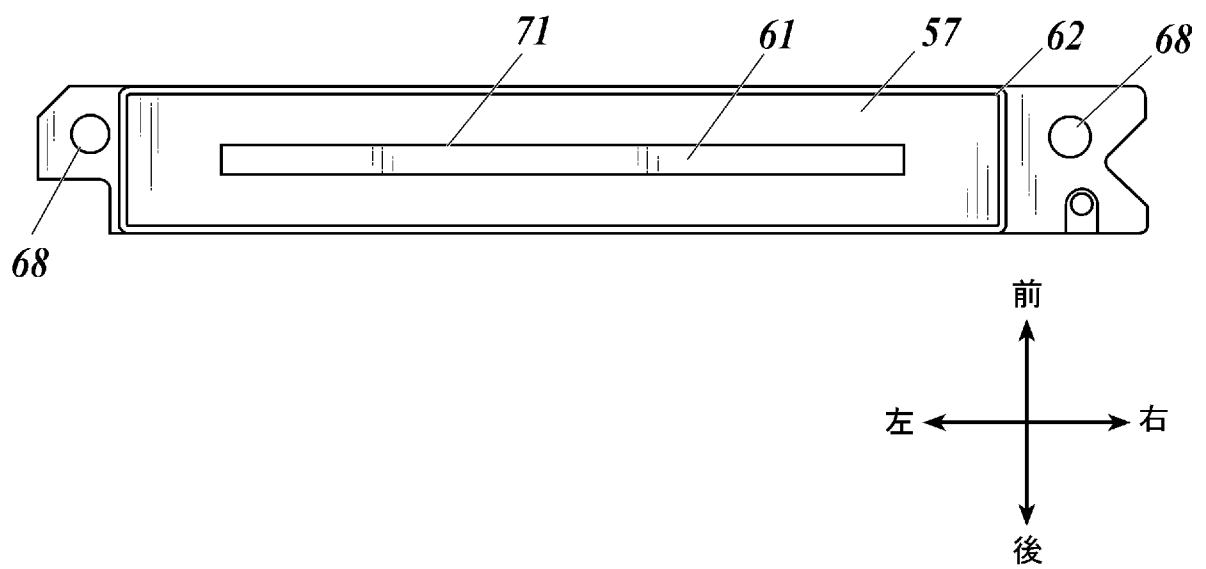
[図1]



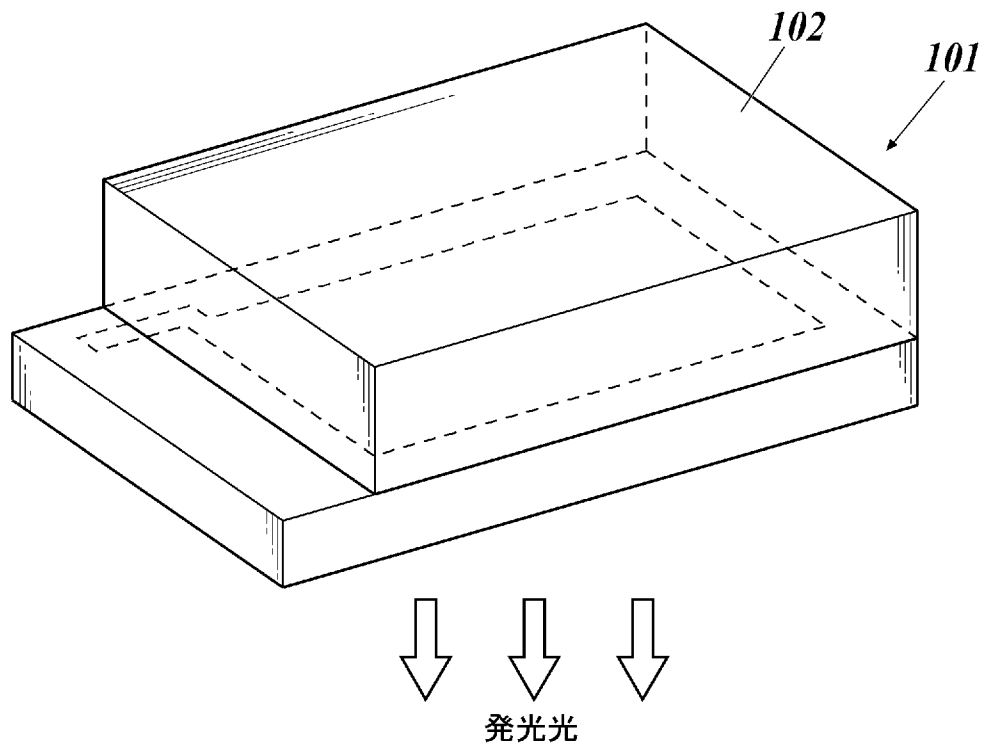
[図2A]



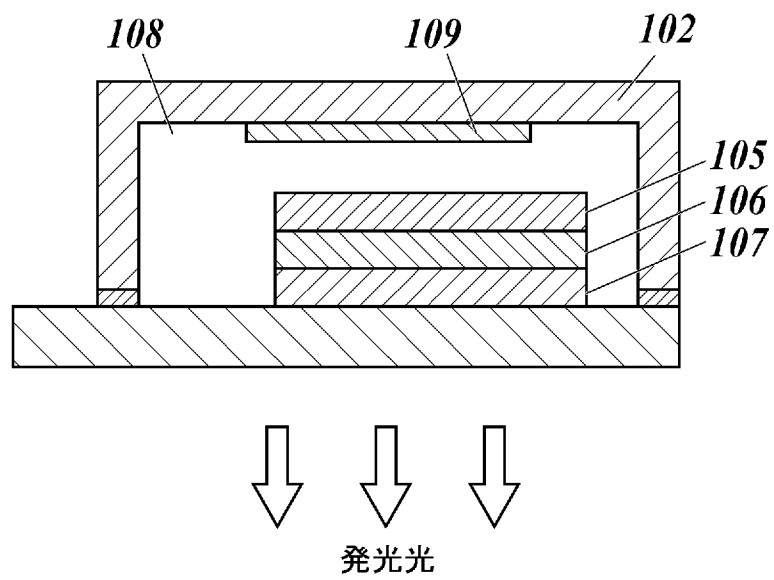
[図2B]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K11/06 (2006.01) i, C07D519/00 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i
FI: C07D519/00311, H05B33/14B, H05B33/22B, H05B33/22D, C07D519/00CSP,
C09K11/06610

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)

Int.Cl. C09K11/06, C07D519/00, H01L51/50

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106966955 A (AAC MICROTECH CHANGZHOU CO., LTD.) 21.07.2017 (2017-07-21), particularly, claim 9, compound 5 (page 13, column 4, lines 1-4, compound, page 14, column 3, line 4, compound)	1-12
X	KR 10-2019-018397 A (LG CHEMICAL LTD.) 22.02.2019 (2019-02-22), particularly, claim 4, compound 12, (page 5, column 4, lines 1-6, compound, page 6, column 4, lines 4-6, compound, page 7, column 4, lines 1-3, compound)	1-12
X	WO 2016/181846 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 17.11.2016 (2016-11-17), particularly, compounds T-508, T-509, T-523, T-533, T-534, T-535, T-536, T-537, T-538, T-556	1-12
X	WO 2015/022835 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 19.02.2015 (2015-02-19), particularly, compounds 2-30, 4-6, 4-7	1-12



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
13.05.2020

Date of mailing of the international search report
26.05.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2019/009307 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 10.01.2019 (2019-01-10), particularly, compound 11	1-3, 5-12 4
X A	WO 2017/216299 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITAT DRESDEN) 21.12.2017 (2017-12-21), particularly, compound 1.5.1	1-3, 6-12 4, 5
X A	WANG, F. et al., Twisted penta-carbazole/benzophenone hybrid compound as multifunctional organic host, dopant or non-doped emitter for highly efficient solution-processed delayed fluorescence OLEDs, Chinese Journal of Chemistry, 2018, vol. 36, no. 3, pp. 241-246, DOI 10.1002/cjoc.201700703, particularly, compound 5CzBP	1-3, 6-12 4, 5
X	COOPER, M. W. et al., Effect of the number and substitution pattern of carbazole donors on the singlet and triplet state energies in a series of carbazole-oxadiazole derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence, Chemistry of Materials, 2018, vol. 30, no. 18, pp. 6389-6399, DOI 10.1021/acs.chemmater.8b02632, particularly, compounds 2, 3, 4, 6Cz	1-12
X	YUAN, W. et al., The electron inductive effect of CF ₃ on penta-carbazole containing blue emitters: Trade-off between color purity and luminescent efficiency in TADF OLEDs, Dyes and Pigments, 2018, vol. 159, pp. 151-157, DOI 10.1016/j.dyepig.2018.06.017, particularly, compound 5CzDPhCF ₃	1-12
X	ZHANG, D. et al., Purely organic materials for extremely simple all-TADF white OLEDs: a new carbazole/oxadiazole hybrid material as a dual-role non-doped light blue emitter and highly efficient orange host [†] , J. Mater. Chem. C, 2018, vol. 6, no. 14, pp. 3675-3682, DOI 10.1039/C7TC04969B, particularly, compound 5CzOXD	1-12
X	DINESS, F. et al., Sequential direct SNAr reactions of pentafluorobenzenes with azole or indole derivatives, Organic Letters, 2014, vol. 16, no. 11, pp. 3130-3133, DOI 10.1021/ol5012554, particularly, compounds 12, 14, 21, 22, etc.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 109651406 A (SUZHOU JIUXIAN NEW MAT CO., LTD.) 19.04.2019 (2019-04-19), particularly, compounds 1-37, 1-38, 1-39, 1-44, 1-45, 1-47, 1-48	1-12
P, X P, A	JP 2019-142780 A (EHIME UNIV) 29.08.2019 (2019-08- 29), particularly, paragraphs [0034]-[0038], the whole compound	1-3, 5-12 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/009168

CN 106966955 A	21.07.2017	(Family: none)
KR 10-2019-018397 A	22.02.2019	(Family: none)
WO 2016/181846 A1	17.11.2016	US 2018/0170914 A1 particularly, compounds T-508, T-509, T-523, T-533, T-534, T-535, T-536, T-537, T-538, T-556 CN 107531628 A KR 10-2017-0128517 A
WO 2015/022835 A1	19.02.2015	(Family: none)
WO 2019/009307 A1	10.01.2019	(Family: none)
WO 2017/216299 A1	21.12.2017	DE 102016110970 A particularly, compound 1.5.1
CN 109651406 A	19.04.2019	(Family: none)
JP 2019-142780 A	29.08.2019	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/06(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: C07D519/00 311; H05B33/14 B; H05B33/22 B; H05B33/22 D; C07D519/00 CSP; C09K11/06 610										
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）） C09K11/06; C07D519/00; H01L51/50										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	CN 106966955 A (瑞声光電科技(常州)有限公司) 21.07.2017 (2017-07-21) 特に、請求項9の5化合物（第13頁第4列第1-4行化合物，第14頁第3列第4行化合物）	1-12								
X	KR 10-2019-018397 A (LG CHEMICAL LTD.) 22.02.2019 (2019-02-22) 特に、請求項4の12化合物（第5頁第4列第1-6行化合物，第6頁第4列第4-6行化合物，第7頁第4列第1-3行化合物）	1-12								
X	WO 2016/181846 A1 (コニカミノルタ株式会社) 17.11.2016 (2016-11-17) 特に、化合物T-508, T-509, T-523, T-533, T-534, T-535, T-536, T-537, T-538, T-556	1-12								
X	WO 2015/022835 A1 (コニカミノルタ株式会社) 19.02.2015 (2015-02-19) 特に、化合物2-30, 4-6, 4-7	1-12								
X	WO 2019/009307 A1 (三菱ケミカル株式会社) 10.01.2019 (2019-01-10) 特に、化合物11	1-3, 5-12								
A	特に、化合物11	4								
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 13.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 安藤 倫世 4P 9837 電話番号 03-3581-1101 内線 3492								

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2017/216299 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITAT DRESDEN) 21.12.2017 (2017 - 12 - 21) 特に、化合物1.5.1 特に、化合物1.5.1	1-3, 6-12 4, 5
X A	WANG, F., et al., Twisted penta-Carbazole/Benzophenone Hybrid Compound as Multifunctional Organic Host, Dopant or Non-doped Emitter for Highly Efficient Solution-Processed Delayed Fluorescence OLEDs, Chinese Journal of Chemistry, 2018, Vol.36, No.3, pp.241-246, DOI 10.1002/cjoc.201700703 特に、化合物5CzBP 特に、化合物5CzBP	1-3, 6-12 4, 5
X	COOPER, M. W., et al., Effect of the Number and Substitution Pattern of Carbazole Donors on the Singlet and Triplet State Energies in a Series of Carbazole-Oxadiazole Derivatives Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence, Chemistry of Materials, 2018, Vol.30, No.18, pp.6389-6399, DOI 10.1021/acs.chemmater.8b02632 特に、化合物2, 3, 4, 6Cz	1-12
X	YUAN, W., et al., The electron inductive effect of CF ₃ on penta-carbazole containing blue emitters: Trade-off between color purity and luminescent efficiency in TADF OLEDs, Dyes and Pigments, 2018, Vol.159, pp.151-157, DOI 10.1016/j.dyepig.2018.06.017 特に、化合物5CzDPhCF ₃	1-12
X	ZHANG, D., et al., Purely organic materials for extremely simple all-TADF white OLEDs: a new carbazole/oxadiazole hybrid material as a dual-role non-doped light blue emitter and highly efficient orange host†, J. Mater. Chem. C, 2018, Vol.6, No.14, pp.3675-3682, DOI 10.1039/C7TC04969B 特に、化合物5Cz0XD	1-12
X	DINESS, F., et al., Sequential Direct SNAr Reactions of Pentafluorobenzenes with Azole or Indole Derivatives, Organic Letters, 2014, Vol.16, No.11, pp.3130-3133, DOI 10.1021/o15012554 特に、化合物12, 14, 21, 22等	1-12
P, X	CN 109651406 A (蘇州久顯新材料有限公司) 19.04.2019 (2019 - 04 - 19) 特に、化合物1-37, 1-38, 1-39, 1-44, 1-45, 1-47, 1-48	1-12
P, X	JP 2019-142780 A (国立大学法人愛媛大学) 29.08.2019 (2019 - 08 - 29) 特に、段落0034-0038の全化合物	1-3, 5-12
P, A	特に、段落0034-0038の全化合物	4

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/009168

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	106966955	A	21.07.2017	(ファミリーなし)	
KR	10-2019-018397	A	22.02.2019	(ファミリーなし)	
WO	2016/181846	A1	17.11.2016	US 2018/0170914 A1	
				特に、化合物T-508, T-509, T-523, T-533, T-534, T-535, T-536, T-537, T-538, T-556	
				CN 107531628 A	
				KR 10-2017-0128517 A	
WO	2015/022835	A1	19.02.2015	(ファミリーなし)	
WO	2019/009307	A1	10.01.2019	(ファミリーなし)	
WO	2017/216299	A1	21.12.2017	DE 102016110970 A	
				特に、化合物1.5.1	
CN	109651406	A	19.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-142780	A	29.08.2019	(ファミリーなし)	