

(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10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/145666 A1

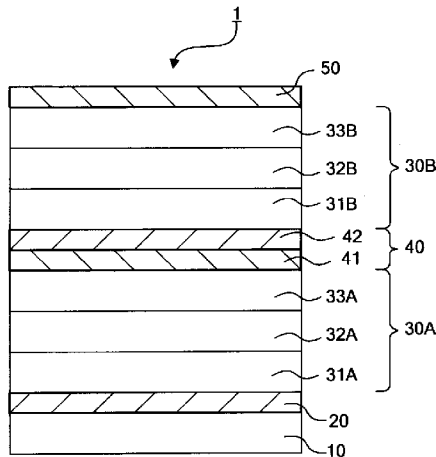
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/12 (2006.01) C07D 487/14 (2006.01)
C07C 255/35 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07C 255/37 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/001946
- (22) 国際出願日: 2013年3月22日(22.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-076216 2012年3月29日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 Tokyo (JP). 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3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): 神戸 江美子 (KAMBE, Emiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 中村 雅人 (NAKAMURA, Masato) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 舟橋 正和 (FUNAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 山本 弘志 (YAMAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 水谷 清香 (MIZUTANI, Sayaka) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル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 ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

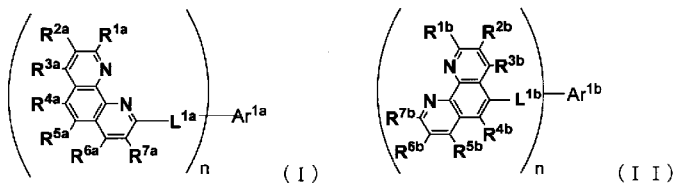
(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

[図1]



(57) Abstract: An organic electroluminescent element which comprises: a positive electrode; a negative electrode; two or more light emitting units that are held between the positive electrode and the negative electrode and respectively have a light emitting layer; and a charge generation layer that is held between the light emitting units. The charge generation layer has an N-layer that is arranged on the positive electrode side and a P-layer that is arranged on the negative electrode side. The N-layer contains a compound that is represented by formula (I) or (II).

(57) 要約: 陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に挟持され、それぞれ発光層を有する、2以上の発光ユニットと、発光ユニットの間に挟持される電荷発生層と、を有し、電荷発生層が、陽極側にあるN層と、陰極側にあるP層を有し、N層が、下記式 (I) 又は (II) で表される化合物を含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。





IS, JP, KE, KG, KM, 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.

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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

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

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関し、特に、発光ユニットを2つ以上有するスタック型のマルチフォトンエミッション素子（MPE素子）に関する。

背景技術

[0002] 一般的な有機EL素子は、基板上に設けられたITO等からなる陽極、この陽極上に設けられた有機層、さらにこの上部に設けられた陰極とで構成されている。有機層は、陽極側から、例えば正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を順次積層させた構成となっている。このように構成された有機EL素子では、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが発光層にて再結合する際に生じる光が基板側から取り出される。

[0003] 有機EL素子の寿命は、一般的に注入された電荷の量によって決まっている。そのため、初期輝度を上げるために駆動電流を上げると、それにとまない寿命が短くなるという問題がある。

この問題を解決するためには、駆動電流を変えずに輝度を上げる、即ち効率を改善するか、或いは駆動電流を下げて同様の輝度を得ることができる素子構成を実現する必要がある。

[0004] 上記の素子構成として、陽極と陰極との間に、少なくとも発光層を有する有機層からなる複数の発光ユニットを、絶縁性の電荷発生層を介して重ねて配置した構成（MPE素子）が提案されている。ここで、電荷発生層とは、電圧印加時において、電荷発生層の陰極側に配置された発光ユニットに対して正孔を注入する一方、電荷発生層の陽極側に配置された発光ユニットに対して電子を注入する役割を果たす層である。

電荷発生層を介して発光ユニットを積層させたスタック型の有機EL素子では、2つの発光ユニットを積層した場合には、理想的には発光効率 [lm

／W] は変ること無しに輝度 [cd／A] を2倍に、3つの発光ユニットを積層した場合には、理想的には発光効率はあること無しに輝度を3倍にすることが可能であるとされている。

[0005] MPE素子について、例えば、特許文献1及び特許文献3には透明導電体（ITOやIZO等）を電荷発生層に使用した素子が開示されている。

特許文献2には、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）や7酸化レニウム（ Re_2O_7 ）を電荷発生層に使用した素子が開示されている。特許文献4には、酸化モリブデン（ MoO_3 ）のような金属酸化物や、塩化鉄（ $FeCl_3$ ）等の金属塩を電荷発生層に使用した素子が開示されている。特許文献5には、Nドーパ層とPドーパ層の組み合わせを電荷発生層に使用した素子が開示されている。特許文献6には、フタロシアニン化合物を電荷発生層に使用した素子が開示されている。特許文献7には、ヘキサアザトリフェニレン（HAT）及び特許文献2に記載のF4TCNQ等の電子受容性有機物を電荷発生層に使用した素子が開示されている。

[0006] このように、電荷発生層については様々な材料が使用されているものの、従来の電荷発生層ではいくつかの課題があった。

具体的に、金属酸化物等の無機物は、成膜時の蒸着に高い温度が必要であるため、成膜プロセスの効率が低下し量産性が低いという問題がある。

また、ITO等の透明導電体は高い電気伝導度を持つため、電荷発生層を通じた画素間の電流リークが発生することがある。従って、所望の画素を発光させたときに隣接する画素も発光することがある。この現象は、特に、有機EL素子を白色発光させ、素子上にカラーフィルターを設けてRGB各色を取り出す方式のディスプレイにおいて問題となる。即ち、隣接画素発光による混色が起こることにより色純度が大幅に低下するため色再現性の低下を招く。

また、スパッタリング等による透明導電体成膜時に、発生するプラズマ粒子による下地となる有機層へのダメージも懸念される。

[0007] 一方、有機化合物を使用した場合、一般的に成膜時の温度が低く、プラズ

マ粒子は発生しないので成膜プロセスの効率や量産性に優れている。電子受容性の有機化合物を用いた場合、特に、特許文献7で示されるとおり、HATを用いると、効率、電圧、寿命等の特性に優れる素子が得られる。しかしながら、HAT自身の導電性が高いため、上述した透明導電体と同様に電荷発生層を通じた画素間の電流リークが発生することがあった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2003-45676号公報
特許文献2：特開2003-272860号公報
特許文献3：特開平11-329748号公報
特許文献4：特開2006-24791号公報
特許文献5：特開2004-39617号公報
特許文献6：特開2006-73484号公報
特許文献7：特開2006-173550号公報

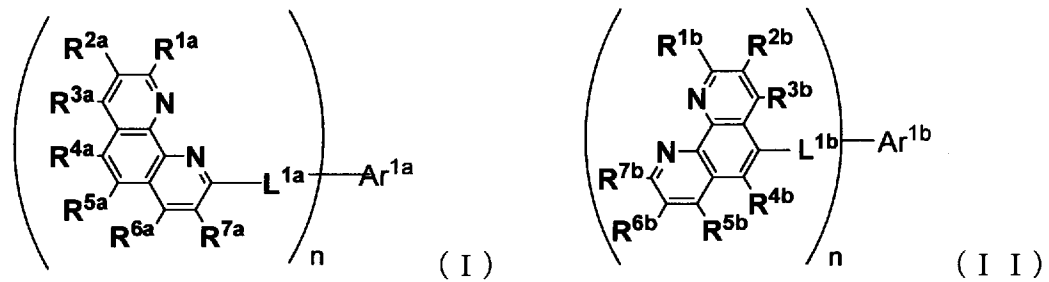
発明の概要

- [0009] 本発明の目的は、発光効率が高く、駆動電圧の低いスタック型MPE素子を提供することである。また、素子が画素を形成する場合、画素間の電流リークを抑制することができるスタック型MPE素子を提供することである。
- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、電荷発生層に所定の化合物を使用することにより、発光効率が高く、駆動電圧の低いスタック型MPE素子となり、また、画素間の電流リークも抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の有機EL素子が提供される。

1. 陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に挟持され、それぞれ発光層を有する、2以上の発光ユニットと、前記発光ユニットの間に挟持される電荷発生層と、を有し、前記電荷発生層が、前記陽極側にあるN層と、前記陰極層側にあるP層を有し、前記N層が、下記式(1)又は(11)で表される化合物を含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]



[式中、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{7b}$ 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6～60のアリール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基であるか、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 又は $R^{1b} \sim R^{7b}$ のうち、隣接するものは互いに結合して環を形成する。

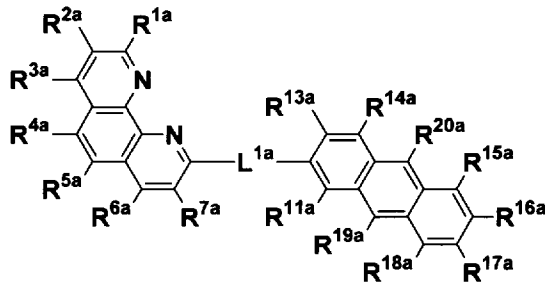
L^{1a} 及び L^{1b} は、それぞれ、単結合又は連結基である。

Ar^{1a} 及び Ar^{1b} は、それぞれ、置換もしくは無置換の炭素数6～60の芳香族基である。

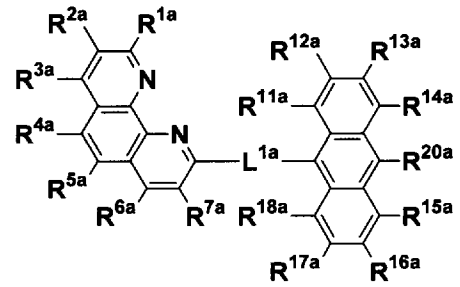
n は、1～4であり、 n が2以上の場合、括弧の内のフェナントロリン骨格を有する基は、同一でも異なってもよい。]

2. 前記式 (I) 又は (II) で表される化合物が、下記式 (I-a)、(I-b)、(II-a) 又は (II-b) で表される化合物である、1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

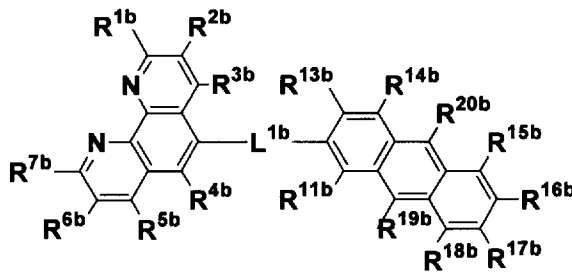
[化2]



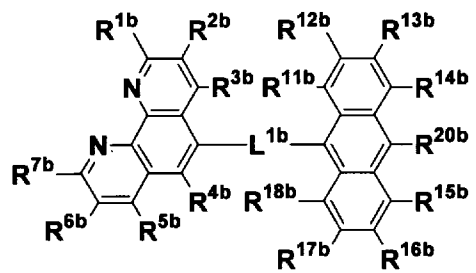
(I-a)



(I-b)



(II-a)



(II-b)

[式中、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 及び $R^{1b} \sim R^{7b}$ は、それぞれ前記式(I)及び(II)における $R^{1a} \sim R^{7a}$ 及び $R^{1b} \sim R^{7b}$ と同様な基を表す。

$R^{11a} \sim R^{20a}$ 及び $R^{11b} \sim R^{20b}$ 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6～60のアリール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基であるか、 $R^{11a} \sim R^{20a}$ 又は $R^{11b} \sim R^{20b}$ のうち、隣接するものは互いに結合して環を形成する。

L^{1a} 及び L^{1b} は、それぞれ単結合又は連結基である。]

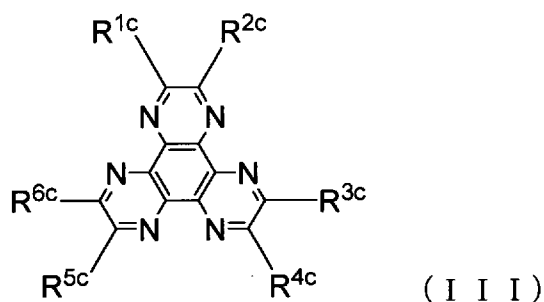
3. 前記電荷発生層のN層が、電子供与性金属、金属化合物及び金属錯体の

少なくとも1つを含有する、1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 前記電荷発生層のN層が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の単体、希土類金属の化合物及び希土類金属の錯体のうち、少なくとも1つを含有する、3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記P層が、下記式(III)で表される化合物を含有する、1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

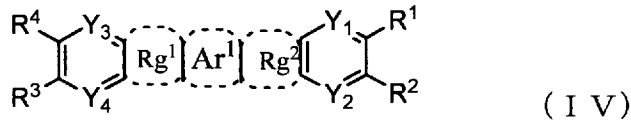
[化3]



(式中、 $R^{1c} \sim R^{6c}$ 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6～60のアリール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。)

6. 前記P層が、下記式(IV)で表される化合物を含有する、1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

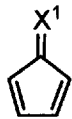
[化4]



[式(1)中、Ar¹は、環形成炭素数6～24の芳香環、あるいは環形成原子数5～24の複素環である。

Rg¹及びRg²は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、下記式(i)もしくは(ii)である。

[化5]



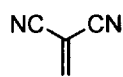
(i)



(ii)

(上記式中、X¹及びX²は互いに同一でも異なってもよく、下記(a)～(g)に示す二価の基のいずれかである。)

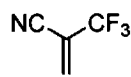
[化6]



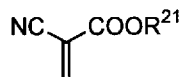
(a)



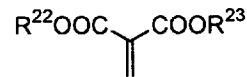
(b)



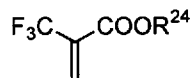
(c)



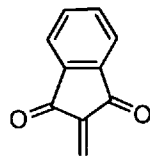
(d)



(e)



(f)



(g)

(上記式中、R²¹～R²⁴は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基又は置換もしくは無置換の複素環基であり、R²²とR²³は互いに結合して環を形成してもよい。)

R¹～R⁴は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置

換もしくは無置換の複素環基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換もしくは無置換のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のシリル基又は、シアノ基であるか、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成する。

$Y^1 \sim Y^4$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれN、CH、又はC(R^5)であり、 R^5 は前記 $R^1 \sim R^4$ と同義である。]

7. 前記発光ユニットの発光層を構成する少なくとも1つの材料が、他の発光ユニットの発光層を構成する材料と異なっている、1~6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 白色発光する、1~7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0011] 本発明により、発光効率が高く、駆動電圧の低いスタック型の有機EL素子を提供することができる。また、画素間の電流リークを抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明に係る有機EL素子の一実施形態を示す概略断面図である。
[図2]本発明に係る有機EL素子の他の実施形態を示す概略断面図である。
[図3]基板上に3つの有機EL素子を形成した例を示す概略図である。
[図4]本発明の有機EL素子を使用したカラー表示装置の概略断面図である。
[図5]XYZ表色系色度図において、NTSCが定めた赤、緑、青の色度座標を結んで得られる領域を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に2以上の発光ユニットが挟持され、かつ、発光ユニットの間に電荷発生層が挟持されている構成を有する。

図1は、本発明の有機EL素子の一実施形態の概略断面図である。

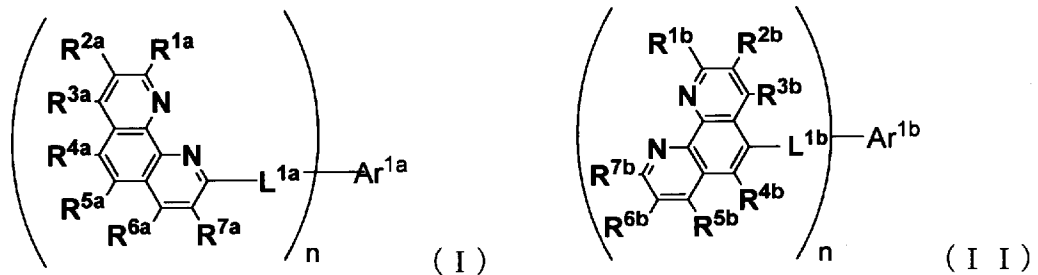
有機EL素子1は、基板10上に、陽極20、第1の発光ユニット30A、電荷発生層40、第2の発光ユニット30B及び陰極50を、この順に備える。

[0014] 第1の発光ユニット30A及び第2の発光ユニット30Bは、電子及び正孔の再結合により発光するものである。2つの発光ユニットはそれぞれ、少なくとも発光層32A、32Bを有する単層又は積層構造を有する。本実施形態では、発光ユニットは陽極側から、正孔輸送層31、発光層32及び電子輸送層33を積層した多層膜構造を有している。

[0015] 電荷発生層40は、電圧印加時において正孔と電子を発生し、電荷発生層40の陰極50側に配置された発光ユニット、即ち、第2の発光ユニット30Bに対して正孔を注入する一方、電荷発生層40の陽極20側に配置された発光ユニット、即ち、第1の発光ユニット30Aに対して電子を注入する役割を果たす層である。

[0016] 本発明で電荷発生層40は、陽極側に形成されるN層41と、陰極側に形成されるP層42を有する。そして、N層41が、下記式(I)又は式(II)で表される化合物を含有することを特徴とする。

[化7]



[0017] 上記式(I)又は式(II)で表される化合物をN層に使用することにより、発光効率が高く、駆動電圧の低い有機EL素子が得られる。また、低い蒸着温度にて電荷発生層を成膜することができるため、成膜プロセスの効率や量産性に優れている。さらに、有機EL素子を平面上に複数形成し画素とした場合、隣接する画素間の電流リークを抑制することができる。

以下、本発明の特徴である式(I)及び式(II)の化合物について説明する

。

[0018] 上記式 (I) 及び (II) 中、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{7b}$ 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 6～60 のアリアル基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 7～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2～50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリアル基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。

$R^{1a} \sim R^{7a}$ 又は $R^{1b} \sim R^{7b}$ のうち、隣接するものは互いに結合して環を形成してもよい。環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピラジン環、ピリジン環、フラン環等が挙げられる。

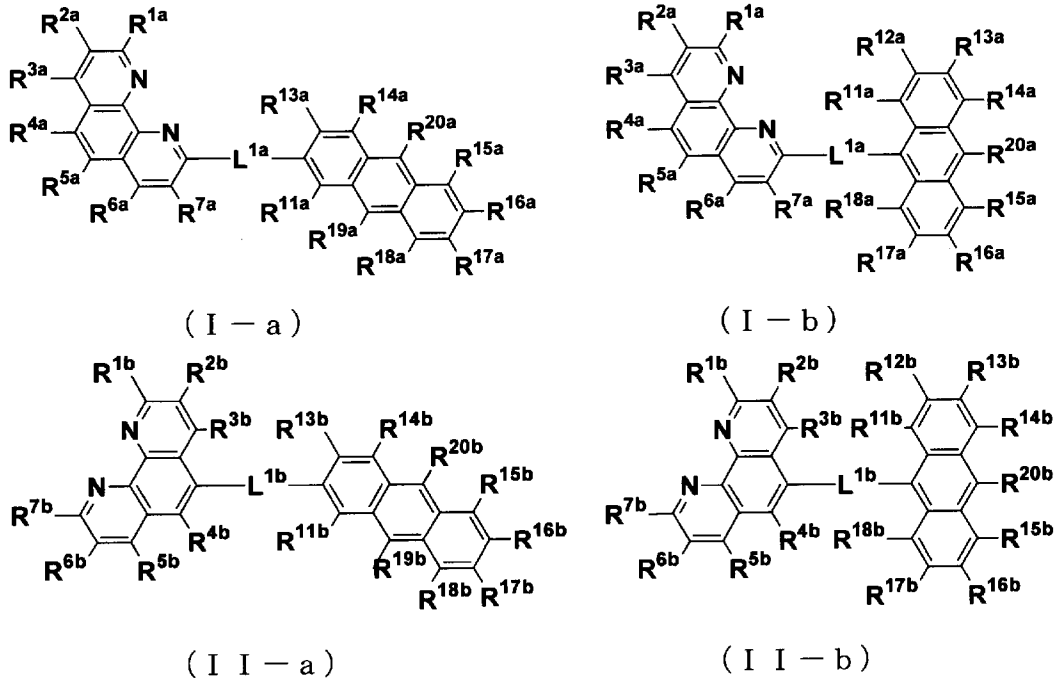
L^{1a} 及び L^{1b} は、それぞれ、単結合又は連結基である。連結基としては、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～20 の芳香族基、置換もしくは無置換の炭素数 1～8 のアルキレン鎖、置換もしくは無置換の複素環が挙げられる。具体的には、置換もしくは無置換のベンゼン環、置換もしくは無置換のナフタレン環、置換もしくは無置換のメチレン鎖、又は置換もしくは無置換のピリジン環が好ましい。

Ar^{1a} 及び Ar^{1b} は、それぞれ、置換もしくは無置換の炭素数 6～60 の芳香族基である。

n は、1～4 であり、 n が 2 以上の場合、括弧の内のフェナントロリン骨格を有する基は、同一でも異なってもよい。

[0019] 式 (I) 又は (II) で表される化合物としては、下記式 (I-a)、(I-b)、(II-a) 又は (II-b) で表される化合物が好ましい。

[化8]



[0020] フェナントロリン骨格を有する基とアントラセン骨格を有する基を有することにより、電子アクセプターとしての機能と電子輸送層としての輸送能を両立することが可能となる。更には、蒸着安定性や成膜性が向上する。

[0021] 式 (I-a)、(I-b)、(II-a) 及び (II-b) において、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{7b}$ 、 L^{1a} 及び L^{1b} は、それぞれ式 (I) 及び (II) における $R^{1a} \sim R^{7a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{7b}$ 、 L^{1a} 及び L^{1b} と同様な基を表す。

$R^{11a} \sim R^{20a}$ 及び $R^{11b} \sim R^{20b}$ 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 6～60 のアール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 7～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5～50 のアールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2～50 のアルコシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロ

キシル基又はカルボキシ基である。

$R^{11a} \sim R^{20a}$ 又は $R^{11b} \sim R^{20b}$ のうち、隣接するものは互いに結合して環を形成してもよい。環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピラジン環、ピリジン環、フラン環等が挙げられる。

[0022] 以下、上述した式(1)等の各基の例について説明する。

尚、本明細書において、アリール基は、単環の芳香族炭化水素環基及び複数の炭化水素環が縮合した縮合芳香族炭化水素環基を含み、ヘテロアリール基は、単環のヘテロ芳香族環基、並びに複数のヘテロ芳香族環が縮合したヘテロ縮合芳香族環基、及び芳香族炭化水素環とヘテロ芳香族環とが縮合したヘテロ縮合芳香族環基を含む。

「置換もしくは無置換の・・・」の「無置換」とは、水素原子が置換していることを意味し、本発明の化合物における水素原子には、軽水素、重水素、三重水素が含まれる。

環形成炭素(核炭素)とは、芳香環を構成する炭素原子を意味し、環形成原子(核原子)とは複素環(飽和環、不飽和環及び芳香族複素環を含む)を構成する炭素原子及びヘテロ原子を意味する。

[0023] 環形成炭素数6~60のアリール基は、好ましくは炭素数6~30、特に好ましくは炭素数6~20であり、例えばフェニル、フルオレニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、クリセニル、ピレニル、トリフェニレニル、フルオランテニル等が挙げられる。

$A r^{1a}$ 及び $A r^{1b}$ が示す芳香族基としては、上述したアリール基及びアリール基から水素原子を除くことにより導かれる二価以上の基が挙げられる。

式(1)及び(11)における $R^{1a} \sim R^{7a}$ 及び $R^{1b} \sim R^{7b}$ としては、水素、フェニル、ナフチルが好ましい。

[0024] 炭素数1~50のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基がある。好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等が挙げられる。

- [0025] 環形成炭素数3～50のシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。
- [0026] 環形成炭素数7～50のアラルキル基は、 $-Y-Z$ と表され、Yの例として上記のアルキル基の例に対応するアルキレンの例が挙げられ、Zの例として上記のアリール基の例が挙げられる。アラルキル基のアリール部分は、炭素数が6～30が好ましい。アルキル部分は炭素数1～10が好ましく、特に好ましくは1～6である。例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、2-フェニルプロパン-2-イル基である。
- [0027] 炭素数1～50のアルコキシ基は、 $-OY$ と表され、Yの例として上記のアルキル基の例が挙げられる。アルコキシ基は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等が挙げられる。
- [0028] 環形成炭素数6～50のアリールオキシ基は、 $-OY$ と表され、Yの例として上記のアリール基の例が挙げられる。好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。
- [0029] 環形成炭素数6～50のアリールチオ基は、 $-SY$ と表され、Yの例として上記のアリール基の例が挙げられる。好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。
- [0030] 炭素数2～50のアルコシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトシカルボニル、エトシカルボニル等が挙げられる。
- [0031] 置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基としては、ジアリールアミノ、アルキルアリールアミノ及びアリールアミノが挙げられる。窒素原子に結合するアルキル基及びアリール基の例としては上述のアリール基及びアルキル基が挙げられる。好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～12、特に好ましくは炭素数6であり、

例えば、ジフェニルアミノ等が挙げられる

[0032] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

[0033] 上記各基の置換基としては、それぞれ独立に、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、環形成炭素数6～24のアリール基又はアルキル基を有するシリル基、炭素数1～20のアルキル基及び環形成炭素数6～24のアリール基を有するアルキルアリールシリル基、環形成炭素数6～24のアリール基、環形成原子数5～24のヘテロアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基である。具体的には、上記のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基が挙げられる。さらに、これらの基が同様の置換基を有していてもよい。

アルケニル基としては、上述したアルキル基の分子内に不飽和結合を有する置換基が挙げられる。

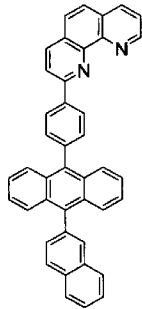
アリール基を有するシリル基としては、トリアリールシリル基、アルキルアリールシリル基、トリアルキルシリル基がある。

好適な置換基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、トリメチルシリル、トリフェニルシリルが挙げられる。

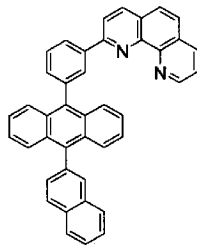
[0034] 以下に式(I)及び(II)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限られるものではない。

[0035]

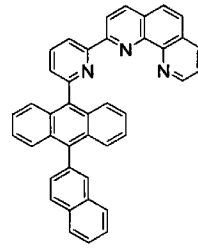
[化9]



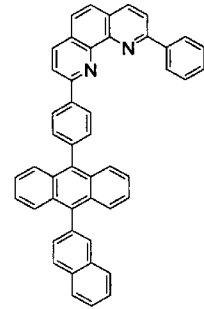
(B-1)



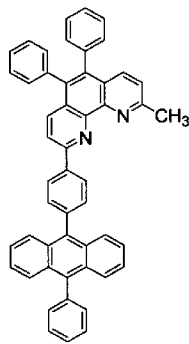
(B-2)



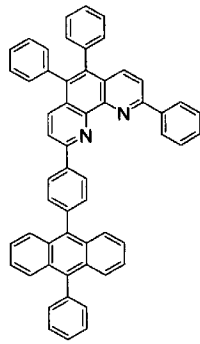
(B-3)



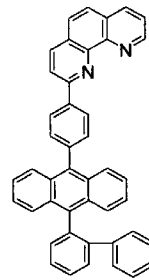
(B-4)



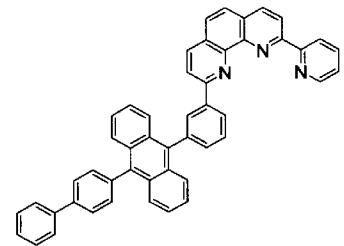
(B-5)



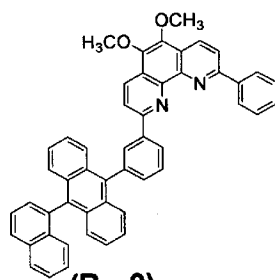
(B-6)



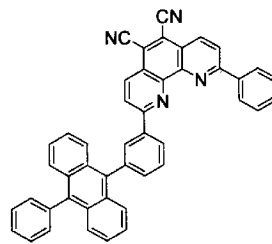
(B-7)



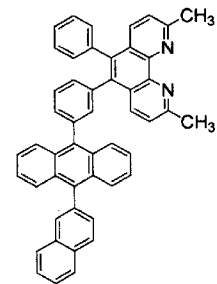
(B-8)



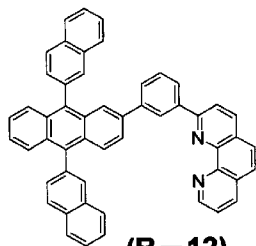
(B-9)



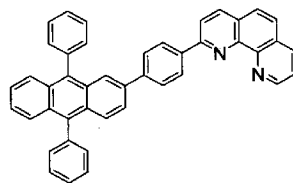
(B-10)



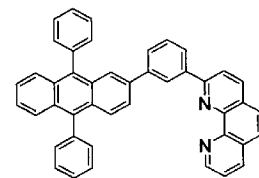
(B-11)



(B-12)

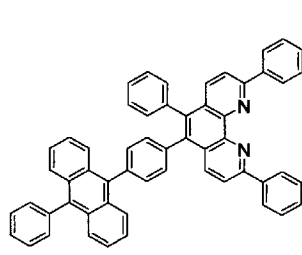


(B-13)

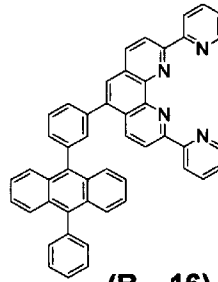


(B-14)

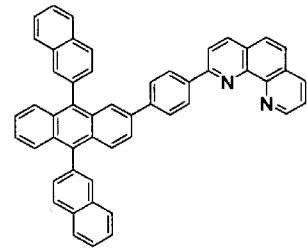
[化10]



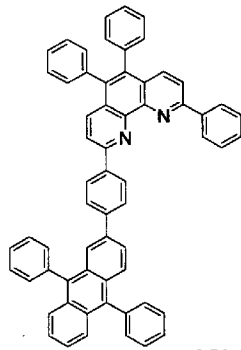
(B-15)



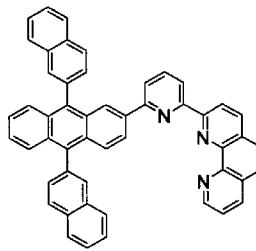
(B-16)



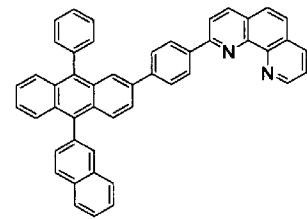
(B-17)



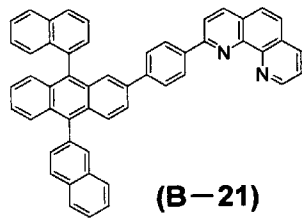
(B-18)



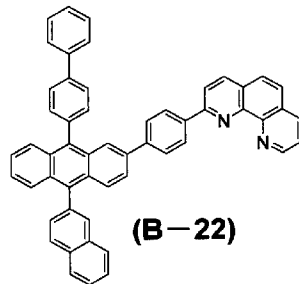
(B-19)



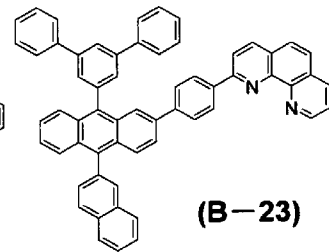
(B-20)



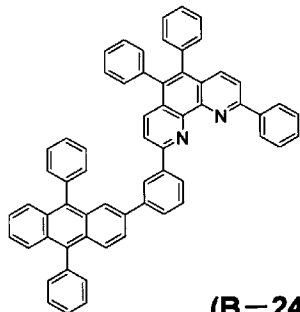
(B-21)



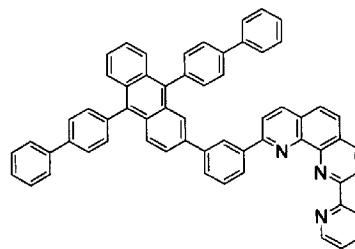
(B-22)



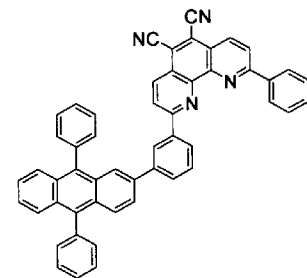
(B-23)



(B-24)

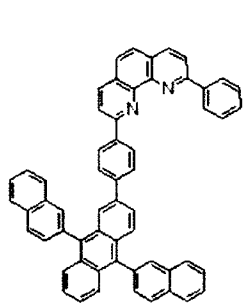


(B-25)

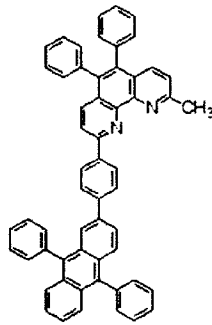


(B-26)

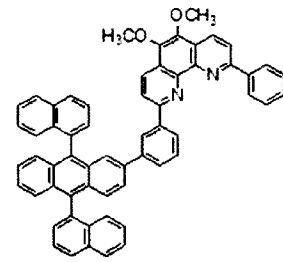
[化11]



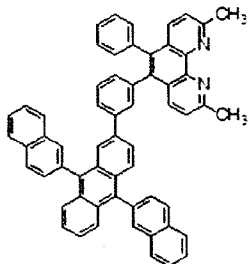
(B-27)



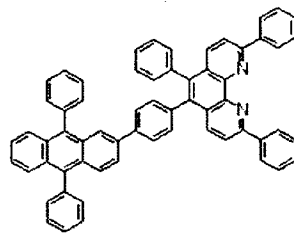
(B-28)



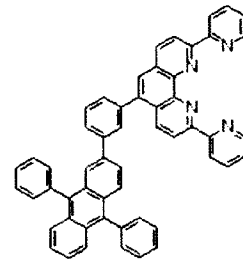
(B-29)



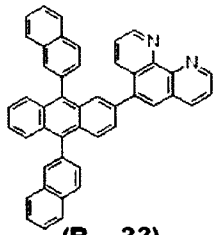
(B-30)



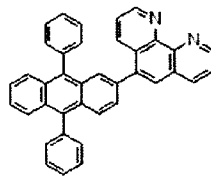
(B-31)



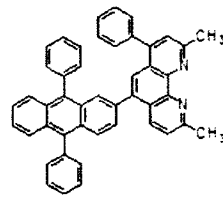
(B-32)



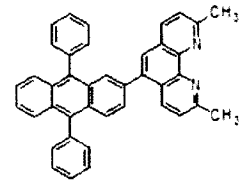
(B-33)



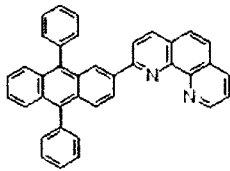
(B-34)



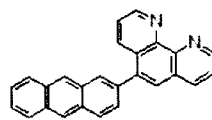
(B-35)



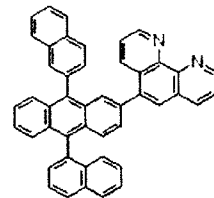
(B-36)



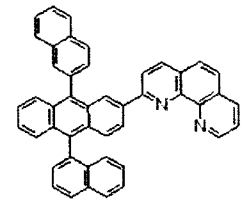
(B-37)



(B-38)

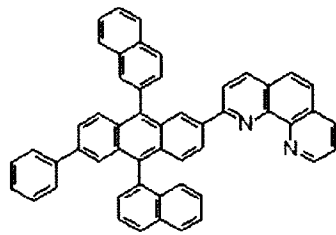
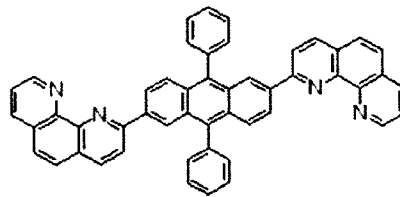
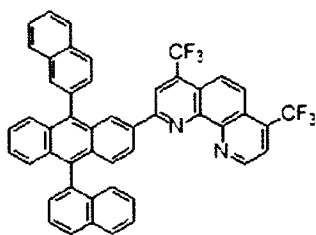
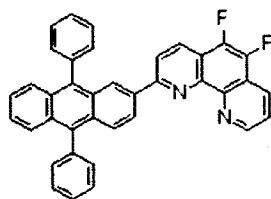
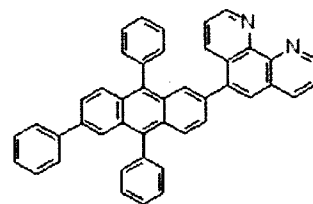
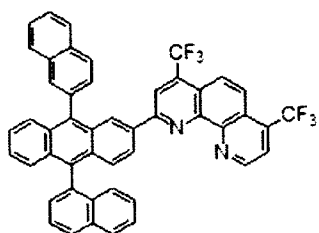
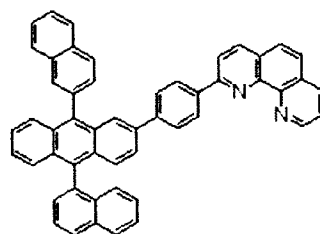
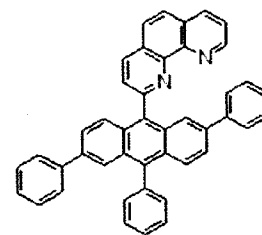


(B-39)

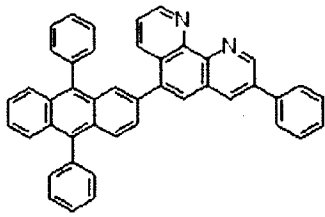


(B-40)

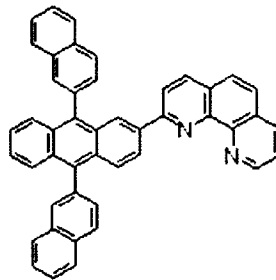
[化12]

**(B-41)****(B-42)****(B-43)****(B-44)****(B-45)****(B-46)****(B-47)****(B-48)**

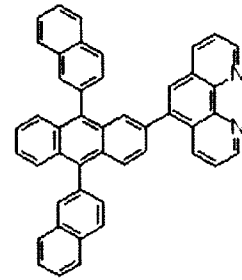
[化13]



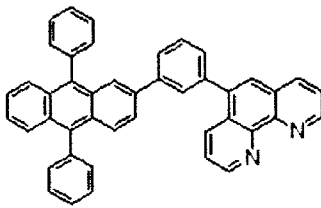
(B-49)



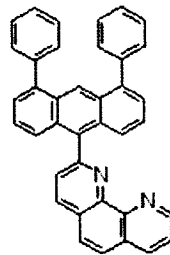
(B-50)



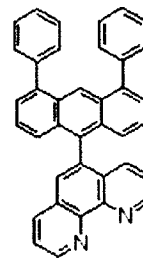
(B-51)



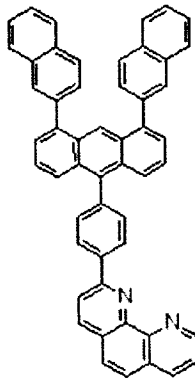
(B-52)



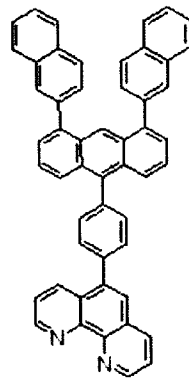
(B-53)



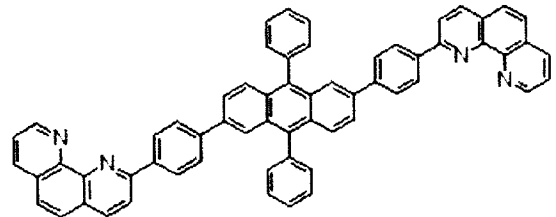
(B-54)



(B-55)

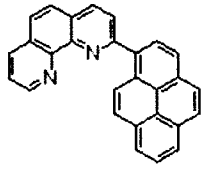


(B-56)

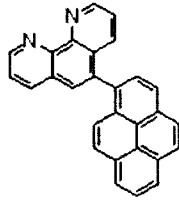


(B-57)

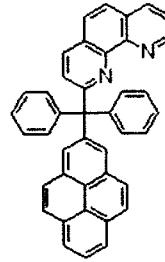
[化14]



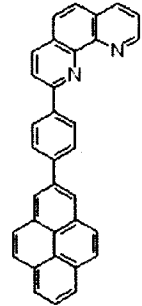
(B-58)



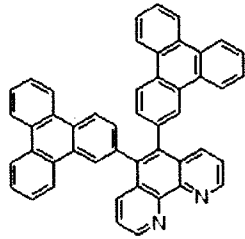
(B-59)



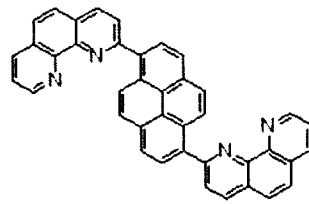
(B-60)



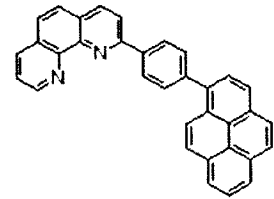
(B-61)



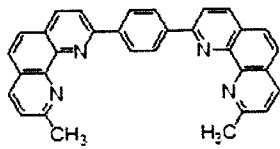
(B-62)



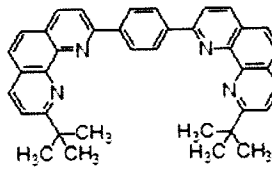
(B-63)



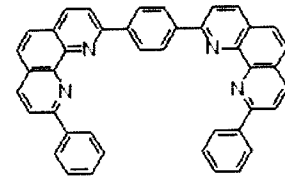
(B-64)



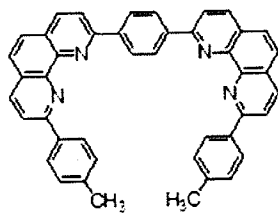
(B-65)



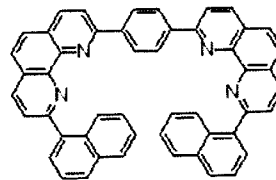
(B-66)



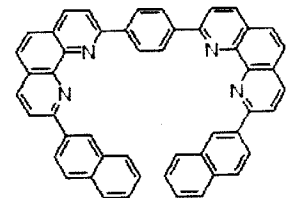
(B-67)



(B-68)

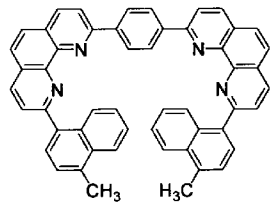


(B-69)

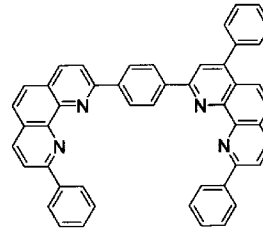


(B-70)

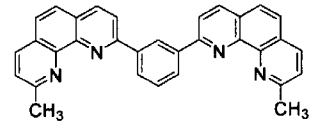
[化15]



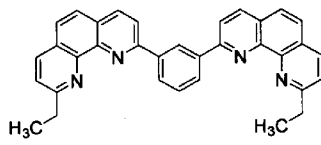
(B-71)



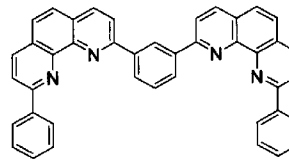
(B-72)



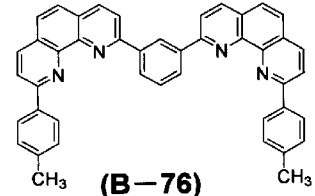
(B-73)



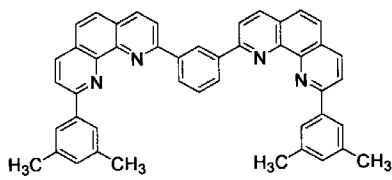
(B-74)



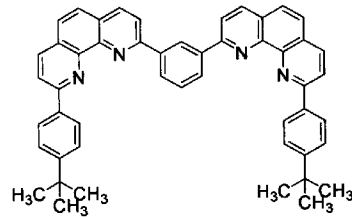
(B-75)



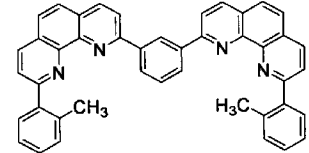
(B-76)



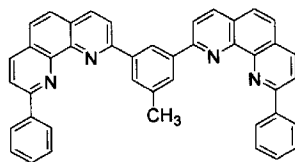
(B-77)



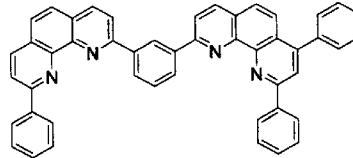
(B-78)



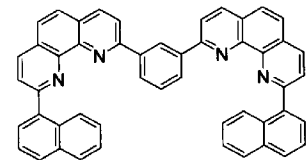
(B-79)



(B-80)

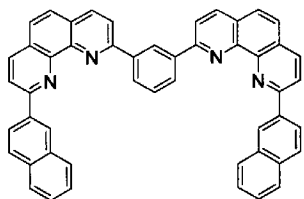


(B-81)

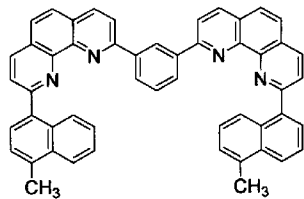


(B-82)

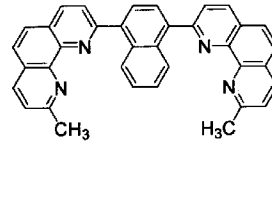
[化16]



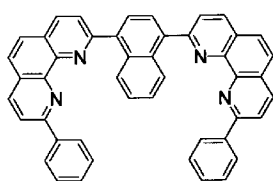
(B-83)



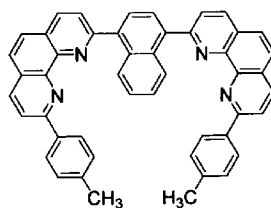
(B-84)



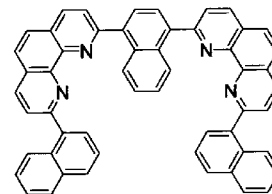
(B-85)



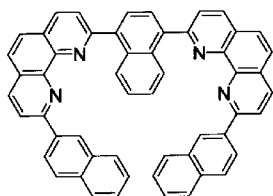
(B-86)



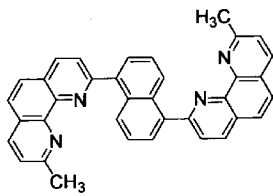
(B-87)



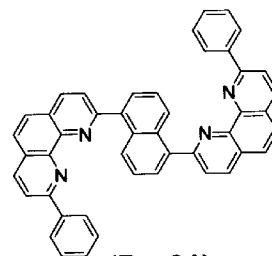
(B-88)



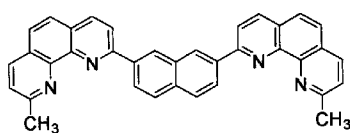
(B-89)



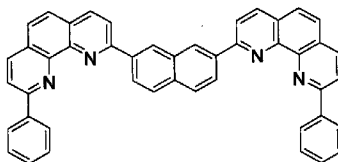
(B-90)



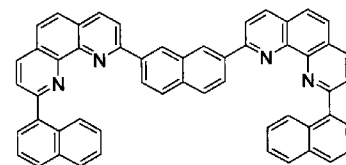
(B-91)



(B-92)

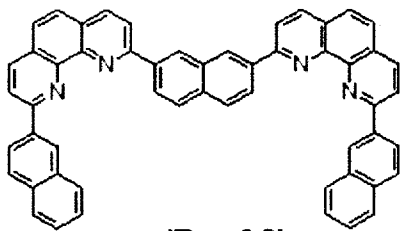


(B-93)

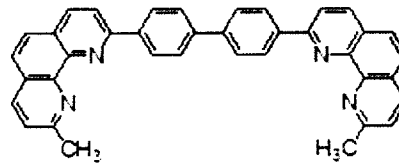


(B-94)

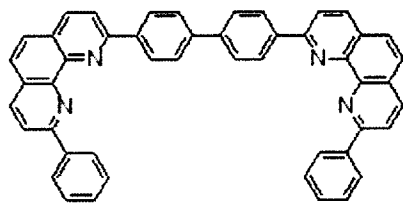
[化17]



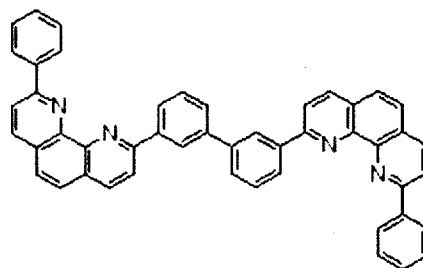
(B-96)



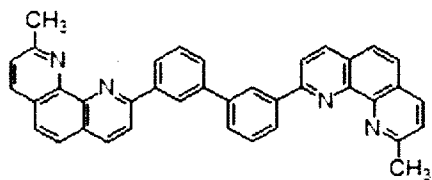
(B-97)



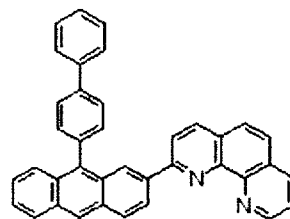
(B-98)



(B-99)

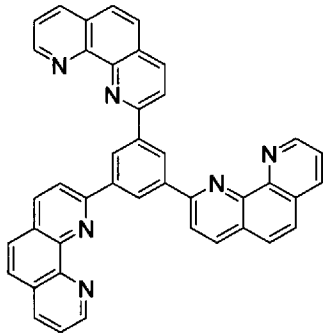


(B-100)

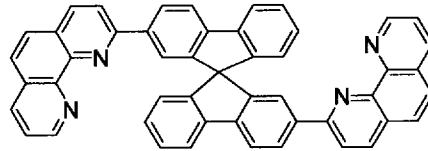


(B-101)

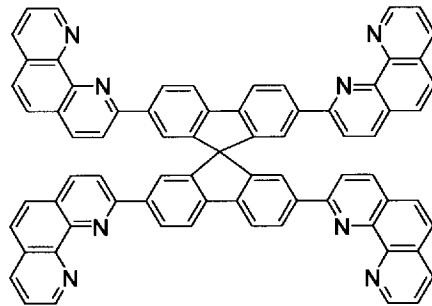
[化18]



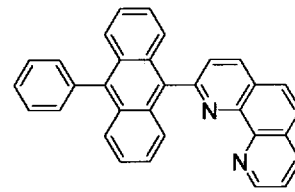
(B-102)



(B-103)



(B-104)



(B-105)

[0036] 式 (I) 及び (II) で表される化合物の合成については、WO2007/018004、WO2006/64484、WO2006/021982を参照できる。

[0037] 本発明では、電荷発生層のN層が、上述した式 (I) 又は(II)の化合物の他に、電子供与性金属、金属化合物及び金属錯体の少なくとも1つを含有することが好ましい。

具体的には、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ金属を含む有機金属錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属化合物、アルカリ土類金属を含む有機金属錯体、希土類金属、希土類金属化合物及び希土類金属を含む有機金属錯体のうち、少なくとも1つを含有することが好ましい。なかでも、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の単体、希土類金属の化合物及び希土類金属の錯体のうち、少なくとも1つを含有することが好ましい。

[0038] アルカリ金属としては、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウ

ム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) 等が挙げられ、仕事関数が 2.9 eV 以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくは Li、K、Rb、Cs、さらに好ましくは Li、Rb 又は Cs であり、最も好ましくは Li である。

アルカリ土類金属としては、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) 等が挙げられ、仕事関数が 2.9 eV 以下のものが特に好ましい。

希土類金属としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、セリウム (Ce)、テルビウム (Tb)、イッテルビウム (Yb) 等が挙げられ、仕事関数が 2.9 eV 以下のものが特に好ましい。

以上の金属のうち好ましい金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機 EL 素子における発光輝度の向上や長寿命化が可能である。

[0039] アルカリ金属化合物としては、酸化リチウム (Li_2O)、酸化セシウム (Cs_2O)、酸化カリウム (K_2O) 等のアルカリ酸化物、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カリウム (KF) 等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、フッ化リチウム (LiF)、酸化リチウム (Li_2O)、フッ化ナトリウム (NaF) が好ましい。

アルカリ土類金属化合物としては、酸化バリウム (BaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化カルシウム (CaO) 及びこれらを混合したストロンチウム酸バリウム ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$) ($0 < x < 1$)、カルシウム酸バリウム ($\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$) ($0 < x < 1$) 等が挙げられ、 BaO 、 SrO 、 CaO が好ましい。

希土類金属化合物としては、フッ化イッテルビウム (YbF_3)、フッ化スカンジウム (ScF_3)、酸化スカンジウム (ScO_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化セリウム (Ce_2O_3)、フッ化ガドリニウム (GdF_3)、フッ化テルビウム (TbF_3) 等が挙げられ、 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 が

好ましい。

- [0040] 有機金属錯体としては、上記の通り、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体等が好ましいが、これらに限定されるものではない。
- [0041] 上記金属、化合物及び錯体の添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成することが好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により上記金属、化合物及び錯体の少なくともいずれかを蒸着しながら、界面領域を形成する発光材料や電子注入材料である有機物を同時に蒸着させ、有機物中に上記金属、化合物及び錯体の少なくともいずれかを分散する方法が好ましい。分散濃度は通常、膜厚比で有機物：上記金属、化合物及び錯体 = 1000 : 1 ~ 1 : 1000 であり、好ましくは 100 : 1 ~ 1 : 1 である。
- [0042] 上記金属、化合物及び錯体の少なくともいずれかを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、上記金属、化合物及び錯体の少なくともいずれかを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み 0.1 nm 以上 15 nm 以下で形成する。
- [0043] 上記金属、化合物及び錯体の少なくともいずれかを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、上記金属、化合物及び錯体の少なくともいずれかを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み 0.05 nm 以上 1 nm 以下で形成する。
- [0044] また、本発明の有機 EL 素子における、主成分と、上記金属、化合物及び

錯体の少なくともいずれかの割合としては、膜厚比で、主成分：電子供与性ドーパント及び／又は有機金属錯体＝１００：１～１：１であると好ましく、５０：１～４：１であるとさらに好ましい。

[0045] 本発明の有機EL素子は、電荷発生層のN層に上記式（I）又は（II）で表される化合物を使用していればよく、他の構成部材である陽極、発光ユニット、陰極等は、本技術分野において公知の部材を適宜使用することができる。

以下、本発明の有機EL素子を構成する各部材について説明する。

[0046] （基板）

本発明の有機EL素子は基板上に作製する。基板は有機EL素子を支持するものである。発光ユニットからの光を、基板を通して取り出す場合には、基板は透光性である必要がある。この場合、４００～７００nmの可視領域の光の透過率が５０％以上であることが好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。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、石英等が挙げられる。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、ポリサルフォン等を挙げることができる。

尚、光取り出し方向の反対側に支持基板が位置する場合には透光性は不要である。

[0047] （陽極）

有機EL素子の陽極は、正孔輸送層又は発光層に正孔を注入する役割を担うものである。陽極側に透明性を必要とする場合は、酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化錫（NSA）、酸化インジウム亜鉛合金（IZO）、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、透明性を必要としない、反射型電極とする場合には、これらの金属の他に、銀、アルミニウム、モリブデン、クロム、ニッケル等の金属や他の金属との合金を使用することもできる。

特に、仕事関数の低い（例えば、5.0 eV以下）陽極と、本発明の有機EL素子用材料を用いた正孔注入層を組み合わせ用いても、電子授受が可能であり、良好な注入性を示す。

これら材料は単独で用いることもできるが、これら材料同士の合金や、その他の元素を添加した材料も適宜選択して用いることができる。

[0048] 陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率は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 / \square 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm \sim 1 μ m、好ましくは10 \sim 200nmの範囲で選択される。

[0049] (発光ユニット)

発光ユニットは、少なくとも発光層を有する単層又は積層構造を有する。発光ユニットは、陽極側から第1有機層、発光層、第2有機層からなる多層膜構造であるものが好ましく、具体的には、正孔輸送帯域/発光層/電子輸送帯域、からなる多層膜構造が挙げられる。

正孔輸送帯域は、正孔注入層、正孔輸送層を単層又は複数層積層することにより構成される。電子輸送帯域は、電子注入層、電子輸送層を単層又は複数層積層することにより構成される。

[0050] 本発明の有機EL素子は2つ以上の発光ユニットを有するが、各発光ユニットは同じ材料から構成されていてもよく、また、それぞれ異なる材料で構成されてもよい。

また、各発光ユニットの層構成は、同じでも、異なってもよい。例えば、図1に示す有機EL素子において、第1の発光ユニット30Aの電子輸送層を省略し、正孔輸送層31Aと発光層32Aからなる2層構造としてもよい。

さらに、各発光ユニットの発光色も同じでもよく、異なってもよい。例えば、図1に示す素子1において、第1の発光ユニット30Aの発光色を

黄色とし、第2の発光ユニット30Bの発光色を青色としてもよい。この場合、2つの光が混合して白色発光する有機EL素子が得られる。

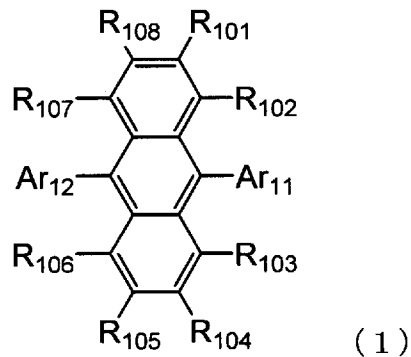
以下、発光ユニットを構成する発光層、正孔輸送帯域及び電子輸送帯域について説明する。

[0051] (A) 発光層

発光層としては、ホスト材料とドーパント材料から構成される層が好ましい。

有機EL素子のホスト材料は、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン等が使用できる。好ましくはアントラセン誘導体であり、さらに好ましくは下記式(1)で表されるアントラセン誘導体を含む。

[化19]



(式中、 Ar_{11} 及び Ar_{12} は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基又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。

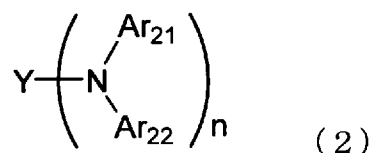
R_{101} ~ R_{108} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~30のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数8~30のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基である。)

[0052] 発光性ドーパントとしては、蛍光性ドーパントと燐光性ドーパントがある。

蛍光性ドーパントは一重項励起子から発光することのできる化合物である。蛍光性ドーパントとしては、アミン系化合物、芳香族化合物、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等から、要求される発光色に合わせて選ばれる化合物であることが好ましく、スチリルアミン化合物、スチリルジアミン化合物、アリールアミン化合物、アリールジアミン化合物、芳香族化合物がより好ましく、縮合多環アミン誘導体、芳香族化合物がさらに好ましい。これらの蛍光性ドーパントは単独でも、また複数組み合わせ使用してもよい。

[0053] 縮合多環アミン誘導体としては、下記式（２）で表されるものが好ましい。

[化20]



[0054] 式中、Yは環形成炭素数10～50の置換もしくは無置換の縮合アリール基を示す。

Ar₂₁、Ar₂₂は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基を示す。

縮合アリール基とは、上記アリール基の中で2環以上の環構造が縮環した基である。

縮合アリール基としては、環形成炭素数10～50（好ましくは環形成炭素数10～30、より好ましくは環形成炭素数10～20）の縮合アリール基であり、上記アリール基の具体例中、好ましくは、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、フ

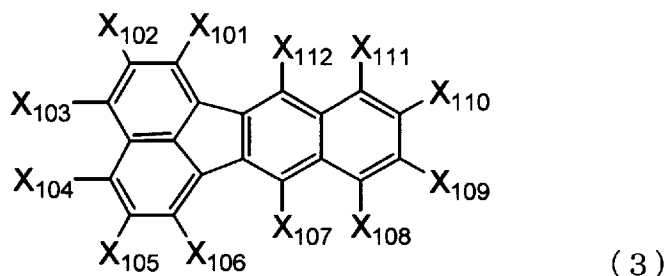
ルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、ナフタセニル基等が挙げられる。

[0055] Yの具体例としては、上記の縮合アリール基が挙げられ、好ましくは置換もしくは無置換のアントリル基、置換もしくは無置換のピレニル基、置換もしくは無置換のクリセニル基、アセナフトフルオランテニル基である。

$A r_{21}$ 、 $A r_{22}$ の好ましい例としては、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基等である。 $A r_{21}$ 、 $A r_{22}$ の置換基の好ましい例としては、アルキル基、シアノ基、置換もしくは無置換のシリル基である。 n は1～4の整数である。 n は1～2の整数であることが好ましい。

[0056] 上記芳香族化合物としては、下記式(3)で表されるフルオランテン化合物が好ましい。

[化21]



(式中、 $X_{101} \sim X_{106}$ 及び $X_{108} \sim X_{111}$ 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、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～8のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数6～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基

及びはカルボキシル基から選ばれる。

X_{107} 及び X_{112} 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1～20のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数3～8のシクロアルキル基から選ばれる。

但し、 X_{103} と X_{104} は、互いに異なる置換基である。

また、 X_{101} ～ X_{112} において、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和もしくは不飽和の環状構造を形成してもよく、これら環状構造は置換されてもよい。）

[0057] 式(3)の X_{103} 又は X_{104} は、好ましく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。また、式(3)の「置換もしくは無置換」の好ましい置換基は、シアノ基又はハロゲン原子である。

式(3)において、アリール基、複素環基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子の例として上記で例示したものが挙げられる。

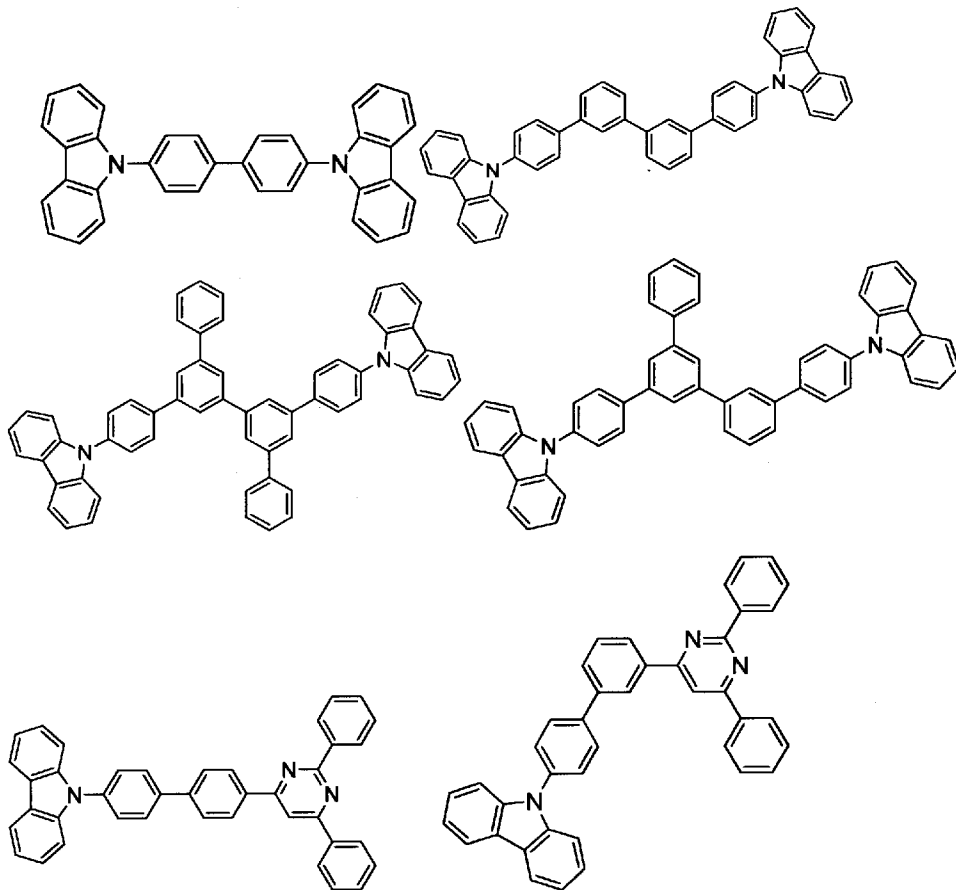
[0058] りん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては三重項エネルギーギャップが大きく、励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0059] このようなホスト化合物の具体例としては、ベンゼン環やナフタレン環、複素環の組み合わせで構成される縮合環化合物、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物

、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

[0060] [化22]



[0061] リン光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。リン光発光性化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有してもよい。特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが、青色系ドーパントとしては好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していてもよい。

[0063] リン光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。リン光発光性化合物の含有量が0.1質量%以上であることで、発光が微弱となるのを防ぎ、その含有効果が十分に発揮させることができる。70質量%以下とすることで、濃度消光と言われる現象を抑え、素子性能が低下を防ぐことができる。

[0064] 発光層は、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有してもよい。

発光層の膜厚は、5~50nmであることが好ましく、7~50nmであることがより好ましく、10~50nmであることが最も好ましい。5nm以上とすることで発光層形成が容易となり、色度の調整がしやすくなる。50nm以下とすることで駆動電圧が上昇するのを防ぐことができる。

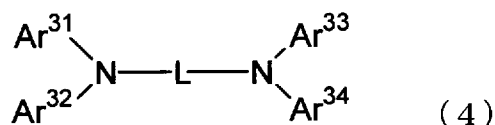
[0065] (B) 正孔輸送帯域

正孔輸送帯域の層としては、正孔輸送層や正孔注入層等がある。正孔輸送層は、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通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔輸送層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、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であれば好ましい。

[0066] 正孔輸送層の材料の具体例として、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

[0067] 正孔注入層又は正孔輸送層（正孔注入輸送層も含む）には、芳香族アミン化合物、例えば、下記式（4）で表わされる芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

[化23]

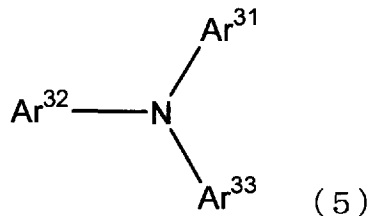


[0068] 式（4）において、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{34}$ は、環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基（但し、置換基を有してもよい。）、環形成炭素数6～50の縮合芳香族炭化水素基（但し、置換基を有してもよい。）、環形成炭素数2～40の芳香族複素環基（但し、置換基を有してもよい。）、環形成炭素数2～40の縮合芳香族複素環基（但し、置換基を有してもよい。）、それら芳香族炭化水素基とそれら芳香族複素環基とを結合させた基、それら芳香族炭化水素基とそれら縮合芳香族複素環基とを結合させた基、それら縮合芳香族炭化水素基とそれら芳香族複素環基とを結合させた基、又はそれら縮合芳香族炭化水素基とそれら縮合芳香族複素環基とを結合させた基を表す。

Lは、単結合又は $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ と同様な基を表す。

[0069] また、下記式(5)の芳香族アミンも正孔注入層又は正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

[化24]



[0070] 式(5)において、 $Ar^{31} \sim Ar^{33}$ の定義は式(4)の $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ の定義と同様である。

[0071] 正孔注入層は、さらに正孔の注入を助けるために設けられる層である。正孔注入層の材料としては本発明の有機EL用材料単独でもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。他の材料としては正孔輸送層と同様の材料を使用することができる。他に、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることもできる。さらに、電荷発生層のP層で用いられるHATやF4TCNQ、式(4)で示される化合物を使用する事もできる。

[0072] また、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミン dendrimer 等の導電性 dendrimer 等も用いることができる。

さらに、芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

[0073] 正孔注入層又は正孔輸送層は、例えば、上述した化合物を真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層、正孔輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は1nm~5μmである。

[0074] (C) 電子輸送帯域

電子輸送帯域の層としては、電子注入層や電子輸送層等(以下、電子注入

層・輸送層という)がある。

電子注入層・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。

電子注入層・輸送層は数 nm～数 μm の膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に電子移動度が少なくとも $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

電子注入層・輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体や含窒素複素環誘導体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

含窒素複素環誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、フェナントロリン、ベンズイミダゾール、イミダゾピリジン等が好ましく、中でもベンズイミダゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体が好ましい。

[0075] (電荷発生層)

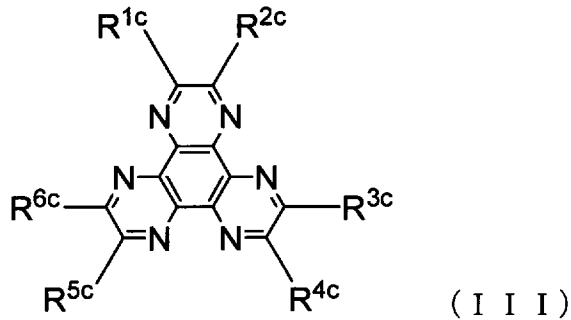
電荷発生層は、電圧印加時において、電荷発生層の陰極側に配置された発光ユニットに対して正孔を注入する一方、電荷発生層の陽極側に配置された発光ユニットに対して電子を注入する役割を果たす層である。

[0076] 本発明で電荷発生層は、陽極側に形成されるN層と、陰極層側に形成されるP層を有する。N層については上述したとおりである。

N層の膜厚は、0.1 nm～100 nmが好ましく、特に、1 nm～50 nmが好ましい。

[0077] P層としては、下記式 (III) で表される化合物を含有する層が挙げられる。

[化25]



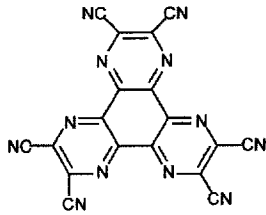
[0078] 式 (III) で表される化合物は、素子の効率、電圧、寿命等の特性を向上することから、電荷発生層に使用されている。しかしながら、式 (III) の化合物自身の導電性が高いため、電荷発生層を通じた画素間の電流リークが発生することがあった。本発明のN層と式 (III) で表される化合物を含有する層を組み合わせることにより、隣接する画素間の電流リークを抑制することができる。

[0079] 式中のR^{1c}～R^{6c}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6～60のアリール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。

[0080] 上記の置換もしくは無置換の環形成炭素数6～60のアリール基等の具体例は、上述した式 (I) 等の例と同様である。

式 (III) の化合物の具体例を以下に示す。その他の例は、特表2011-521414を参照できる。

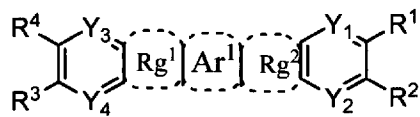
[0081] [化26]



(HAT)

[0082] また、下記式 (IV) で表される化合物を含有する層が挙げられる。本発明のN層と式 (IV) で表される化合物を含有する層を組み合わせることにより、素子の輝度、駆動電圧の低下、寿命の向上等の特性を向上する効果が大きくなる。

[化27]



(IV)

[0083] 上記式 (IV) 中、 Ar^1 は、環形成炭素数 6~24 の芳香環又は環形成原子数 5~24 の複素環、好ましくは環形成炭素数 6~14 の芳香環又は環形成原子数 5~14 の複素環である。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、9,9-ジメチルフルオレン環、9,9-ジオクチルフルオレン環等が挙げられる。複素環としては、ピラジン環、ピリジン環、キノキサリン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、フェナントロリン環、ナフチリジン環、テトラアザアントラセン環等が挙げられる。前記芳香環及び複素環は、以下に記載する R^1 ~ R^4 が表す置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換もしくは無置換のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のシリル基又は、シ

アノ基で置換されていてもよい。

[0084] 式 (IV) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換もしくは無置換のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のシリル基、又はシアノ基である。 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成してもよい。

[0085] アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、オクチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基（二重結合の位置異性体を含む）、ブテニル基（二重結合の位置異性体を含む）、ペンテニル基（二重結合の位置異性体を含む）等が挙げられる。

（置換）アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、（トリフルオロメチル）フルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、ビス（トリフルオロメチル）フェニル基、（トリフルオロメチル）ジフルオロフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、トリフルオロメトキシフルオロフェニル基等が挙げられる。

複素環基としては、ピリジン、ピラジン、フラン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、チオフェン等の残基が挙げられる。

[0086] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロアダマンチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

フルオロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イルオキシ基等が挙げられる。

(置換) アリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、4-トリフルオロフェニルオキシ基等が挙げられる。

(置換) アラルキルオキシ基の例としては、ベンジルオキシ基、ペンタフルオロベンジルオキシ基、4-トリフルオロメチルベンジルオキシ基等が挙げられる。

(置換) アミノ基の例としては、アミノ基、モノもしくはジメチルアミノ基、モノもしくはジエチルアミノ基、モノもしくはジフェニルアミノ基等が挙げられる。

(置換) シリル基の例としては、シリル基、モノ、ジもしくはトリメチルシリル基、モノ、ジもしくはトリエチルシリル基、モノ、ジもしくはトリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0087] また、 $R^1 \sim R^4$ の任意の置換基の例としては、上記で挙げたハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基及び複素環基が挙げられる。

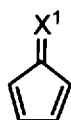
尚、以下、特筆しない限り“置換もしくは無置換”というときの任意の置換基の例としては、上記で挙げたハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基及び複素環基が挙げられる。

[0088] 既述のように R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成してもよい。環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピラジン環、ピリジン環、フラン環等が挙げられる。

さらに、 R^1 ～ R^4 の少なくとも一つは、フッ素原子、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、シアノ基、又は、フッ素、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、シアノ基から選ばれる少なくとも1種の基を有するアリール基もしくは複素環基であることが好ましい。これらを置換基にすることで電子受容性を高めたり、適度な昇華温度を得られたり、あるいは結晶化を抑制したりすることができる。

[0089] 式 (IV) 中の R^{g1} 及び R^{g2} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、下記式 (i) もしくは (ii) である。

[0090] [化28]



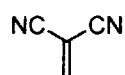
(i)



(ii)

[0091] 上記式中、 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよく、下記 (a)～(g) に示す二価の基のいずれかである。特に (a)～(c) であれば、耐熱性に優れる、あるいは合成のし易さ等の点から好ましい。

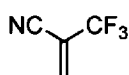
[0092] [化29]



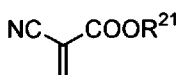
(a)



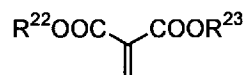
(b)



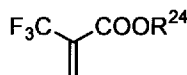
(c)



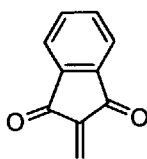
(d)



(e)



(f)



(g)

[0093] 上記式中、 R^{21} ～ R^{24} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換

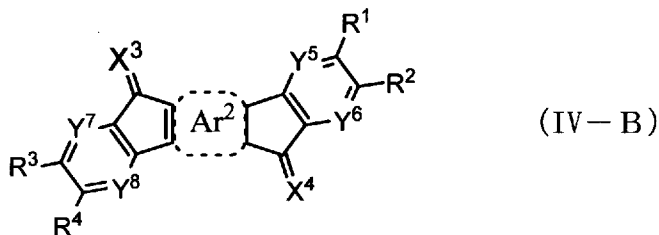
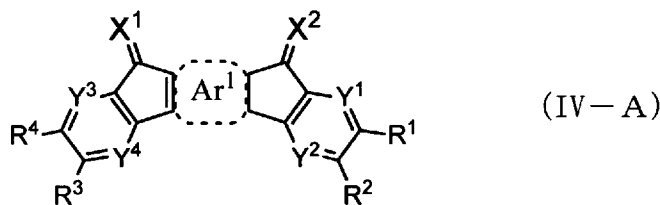
のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基又は置換もしくは無置換の複素環基であり、 R^{22} と R^{23} は互いに結合して環を形成してもよい。フルオロアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及び複素環基の具体例としては、 $R^1 \sim R^4$ に関して例示した基が挙げられる。

[0094] 式 (IV) 中、 $Y^1 \sim Y^4$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、N、CH、又はC (R^5) であり、 R^5 は $R^1 \sim R^4$ と同様な基を表す。

また、 $Y^1 \sim Y^4$ のうち少なくとも1つは窒素原子であることが好ましい（後述の $Y^{21} \sim Y^{26}$ 及び $Y^{31} \sim Y^{38}$ についても同様）。少なくとも1つは窒素原子であることで、電子受容性を高めたり、耐熱性を高めたり、あるいは結晶化を抑制したりすることができる。

[0095] 式 (IV) のインデノフルオレンジオン誘導体は、下記式 (IV-A) あるいは (IV-B) で表されることが好ましい。下記式 (IV-A) 中の Ar^1 等の各符号は、式 (IV) と同義である。下記式 (IV-B) 中の Ar^2 は式 (IV) における Ar^1 と同義であり、 X^3 及び X^4 は式 (IV) における X^1 及び X^2 と同義であり、 $Y^5 \sim Y^8$ は式 (IV) における $Y^1 \sim Y^4$ と同義であり、 $R^1 \sim R^4$ は式 (IV) における $R^1 \sim R^4$ と同義である。

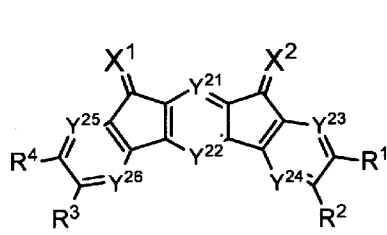
[化30]



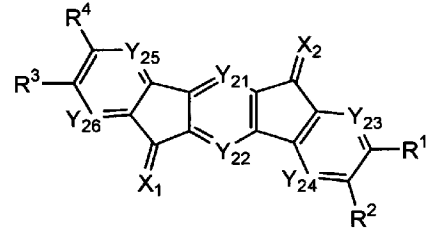
[0096] さらに好ましくは、式 (IV) のインデノフルオレンジオン誘導体は下記式

(IVa) ~ (IVi) で表される。

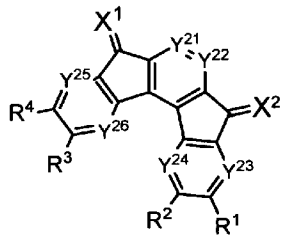
[化31]



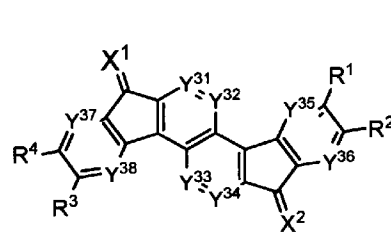
(IVa)



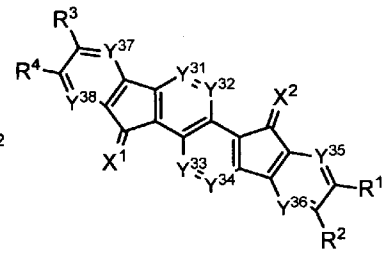
(IVb)



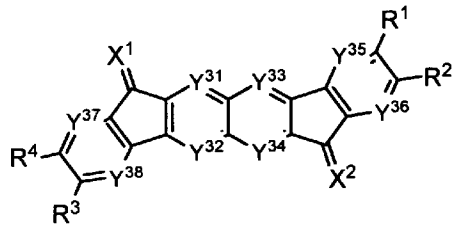
(IVc)



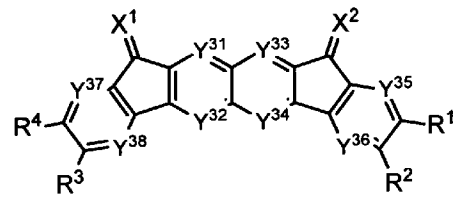
(IVd)



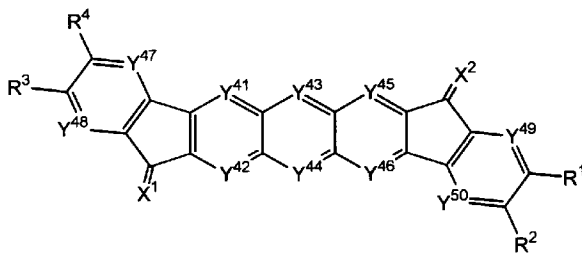
(IVe)



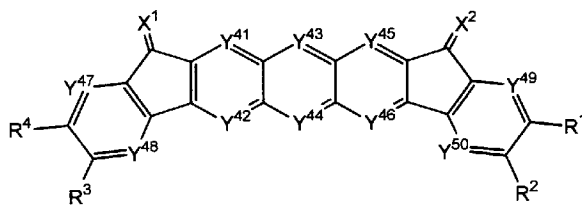
(IVf)



(IVg)



(IVh)



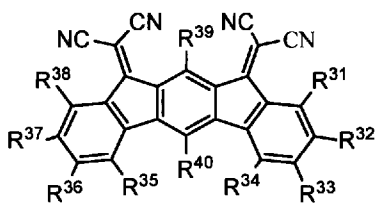
(IVi)

[0097] 上記式中、X¹及びX²、R¹~R⁴は式(IV)におけるX¹及びX²、R¹~R⁴と同義であり、Y²¹~Y²⁶、Y³¹~Y³⁸及び、Y⁴¹~Y⁵⁰は式(IV)に

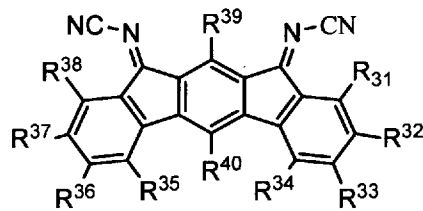
おけるY¹~Y⁴と同義である。

[0098] 特に好ましい式(IV)のインデノフルオレンジオン誘導体は下記式(IV-a)~(IV-n)で表される。尚、下記式(IV-b)、(IV-d)、(IV-f)、(IV-h)、(IV-j)、(IV-l)、(IV-n)、(IV-p)、及び(IV-r)は、2つのシアノイミノ基のシアノ基の立体配置により、複数の異性体が存在する。本発明は特定の異性体に限定されるものではない。本発明は、特定の異性体のみでもよいし、2つもしくは2より大きい異性体の混合物であってもよい。

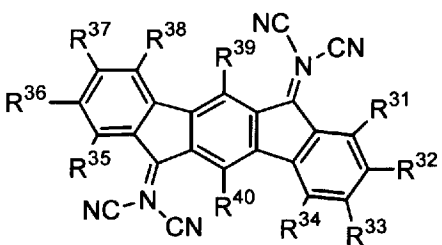
[化32]



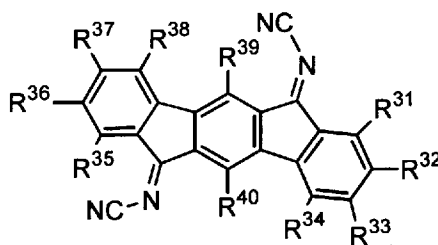
(IV-a)



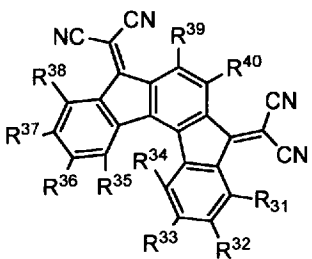
(IV-b)



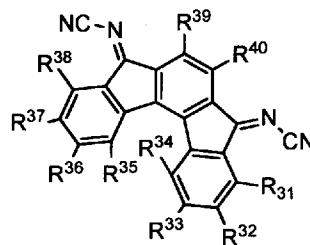
(IV-c)



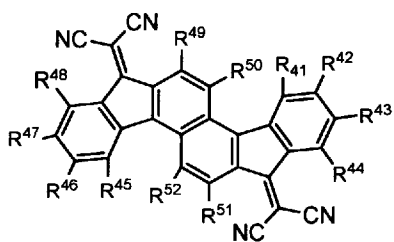
(IV-d)



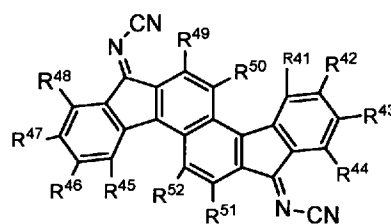
(IV-e)



(IV-f)



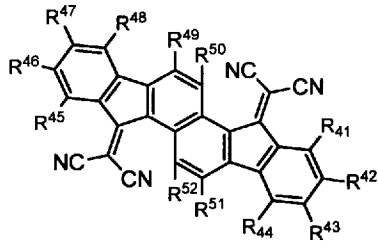
(IV-g)



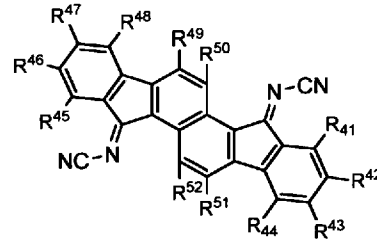
(IV-h)

[0099]

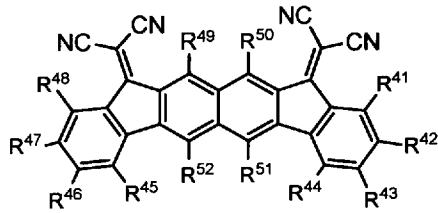
[化33]



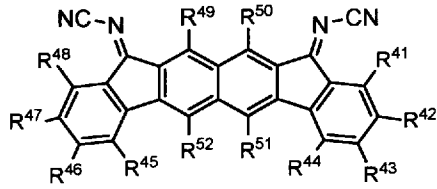
(IV-i)



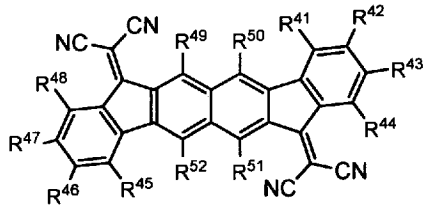
(IV-j)



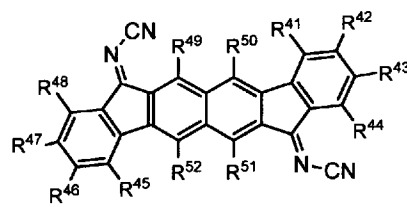
(IV-k)



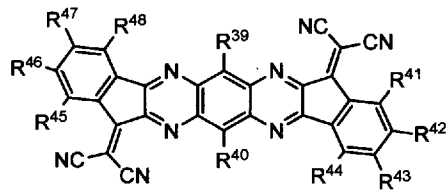
(IV-l)



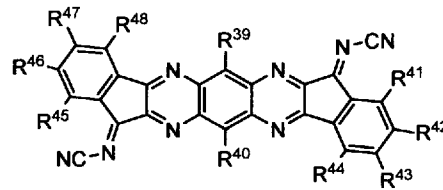
(IV-m)



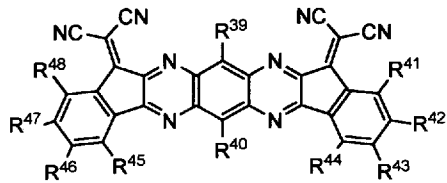
(IV-n)



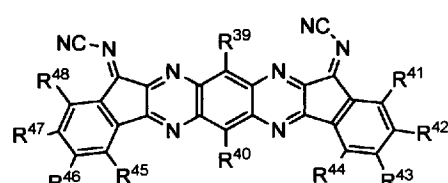
(IV-o)



(IV-p)



(IV-q)



(IV-r)

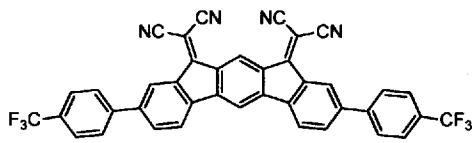
[0100] 上記式中、R³¹~R⁵²は式(IV)におけるR¹~R⁴と同義である。R³¹~R⁵²のうち互いに隣接するものは互いに結合して環を形成してもよい。特に

、 $R^{31} \sim R^{52}$ の少なくとも一つが、フッ素原子、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、シアノ基、又は、フッ素、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、シアノ基から選ばれる基を少なくとも1種有するアリール基もしくは複素環基であることが好ましい。

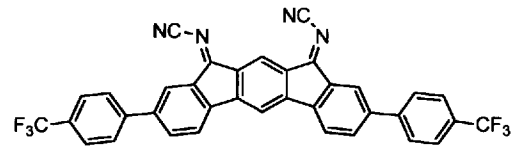
[0101] インデノフルオレンジオン誘導体は、上記の各式の構造を有することで、電子受容性を有し、また、耐熱性に優れ、昇華温度が約 200°C 以上を有し、昇華精製も可能であるため高純度化が可能となる。また、有機EL素子に使用することで素子の駆動電圧を低下させることができ、また、寿命を向上させることができる。さらに、素子の製造時において、昇華温度が約 200°C 以上を有することから、蒸着用成膜装置内部に飛散することがないため、成膜装置又は有機EL素子を汚染することもない。

[0102] 以下に式(IV)のインデノフルオレンジオン誘導体の具体例を示すが、これらに限られるものではない。

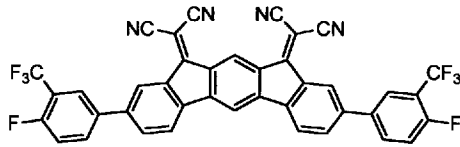
[化34]



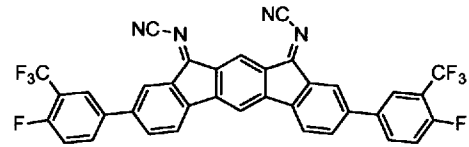
(A-1)



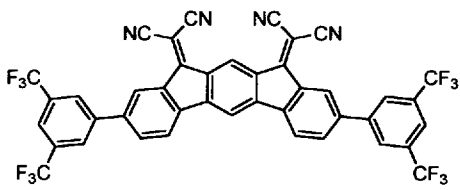
(A-2)



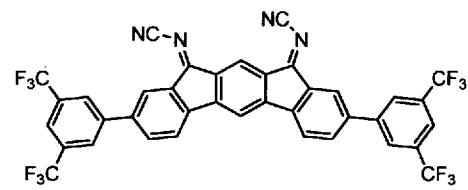
(A-3)



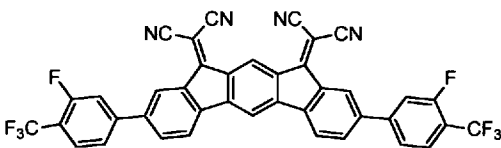
(A-4)



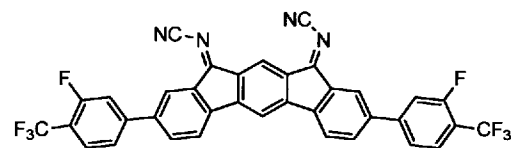
(A-5)



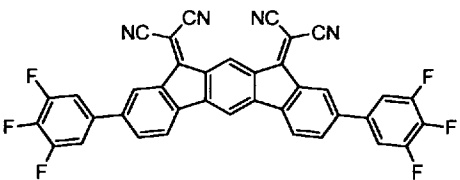
(A-6)



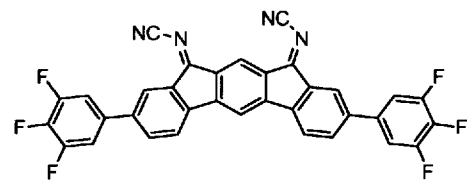
(A-7)



(A-8)



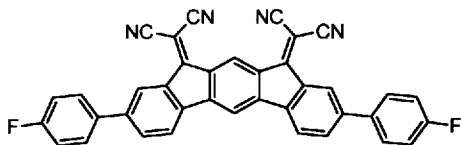
(A-9)



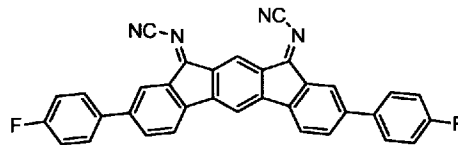
(A-10)

[0103]

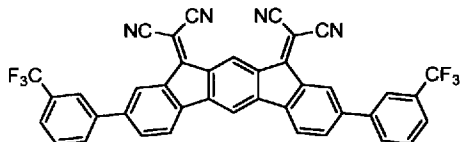
[化35]



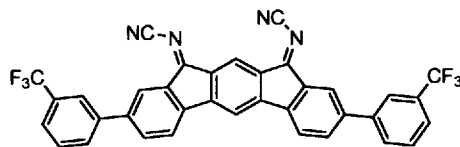
(A-11)



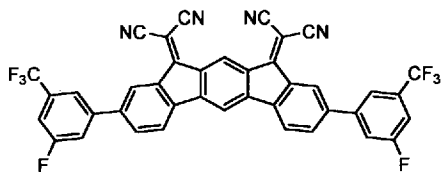
(A-12)



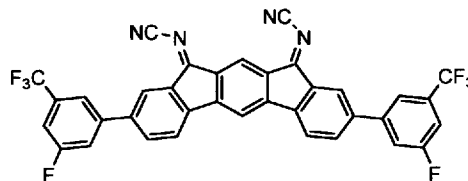
(A-13)



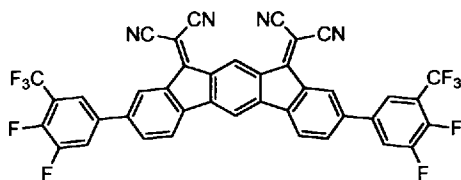
(A-14)



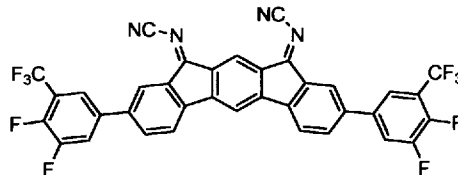
(A-15)



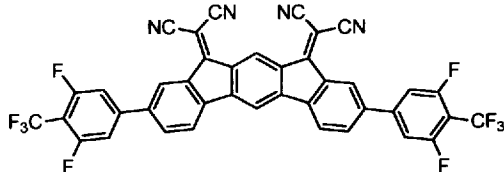
(A-16)



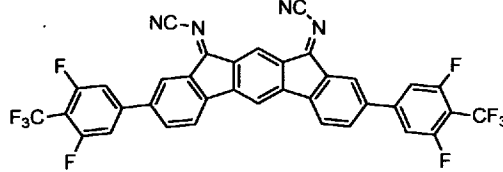
(A-17)



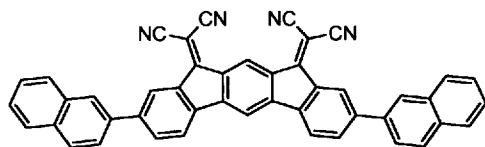
(A-18)



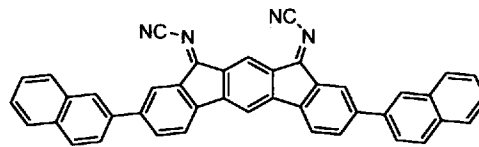
(A-19)



(A-20)



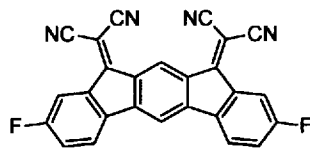
(A-21)



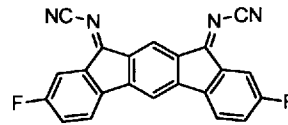
(A-22)

[0104]

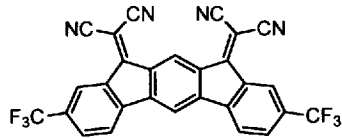
[化36]



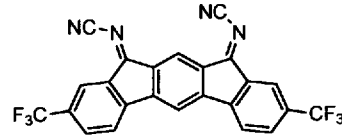
(A-23)



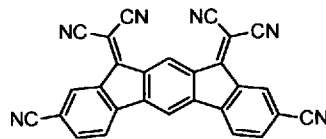
(A-24)



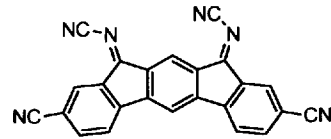
(A-25)



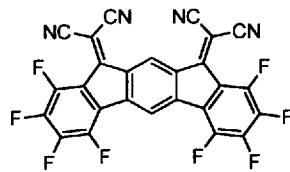
(A-26)



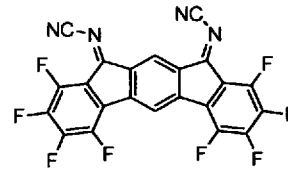
(A-27)



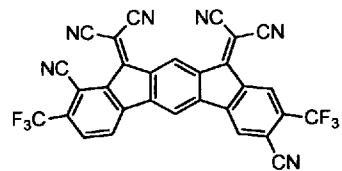
(A-28)



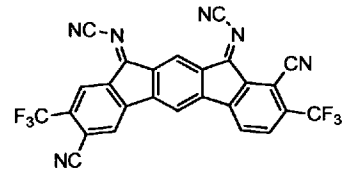
(A-29)



(A-30)



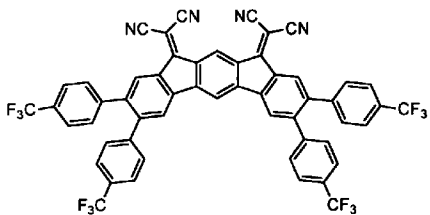
(A-31)



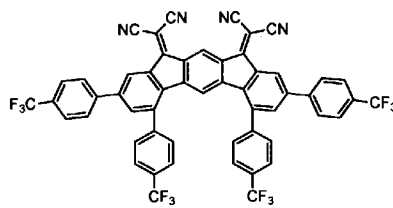
(A-32)

[0105]

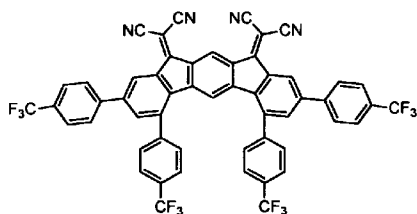
[化37]



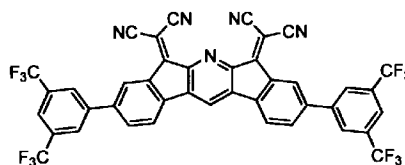
(A-33)



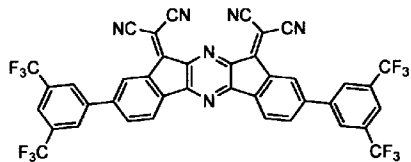
(A-34)



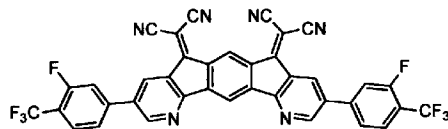
(A-35)



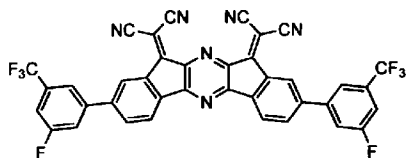
(A-36)



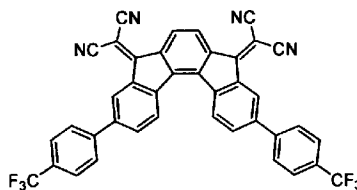
(A-37)



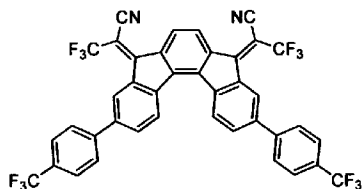
(A-38)



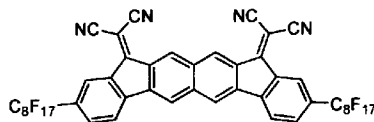
(A-39)



(A-40)



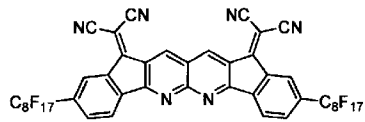
(A-41)



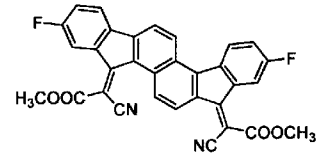
(A-42)

[0106]

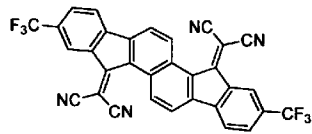
[化38]



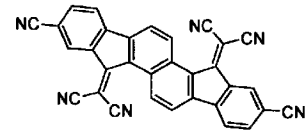
(A-43)



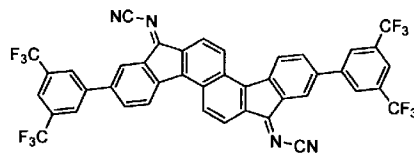
(A-44)



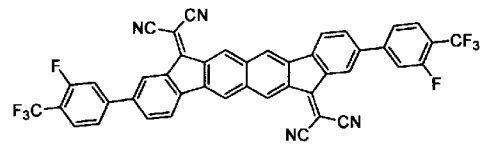
(A-45)



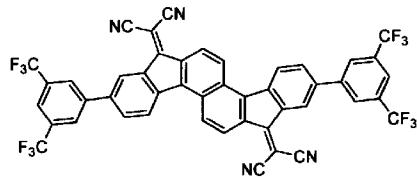
(A-46)



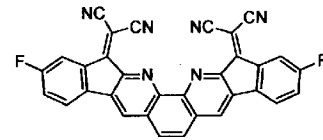
(A-47)



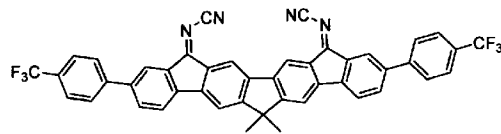
(A-48)



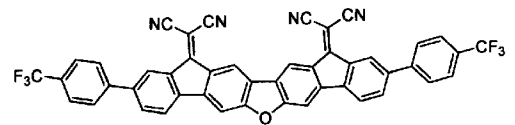
(A-49)



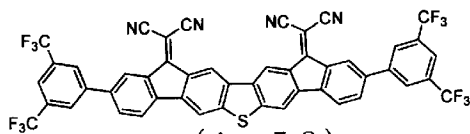
(A-50)



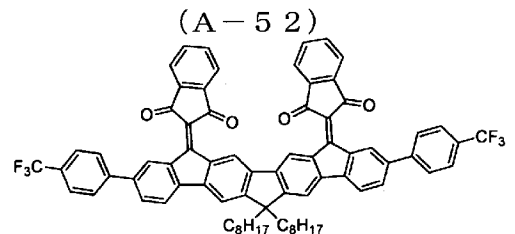
(A-51)



(A-52)



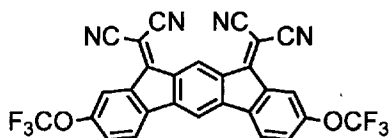
(A-53)



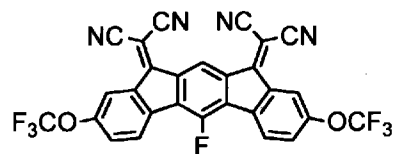
(A-54)

[0107]

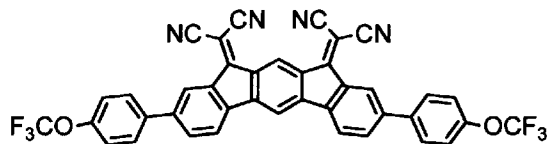
[化39]



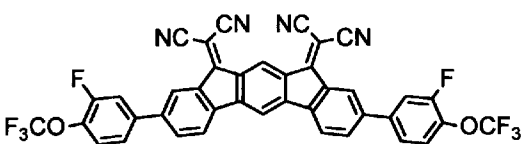
(A-55)



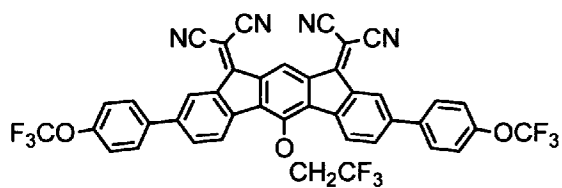
(A-56)



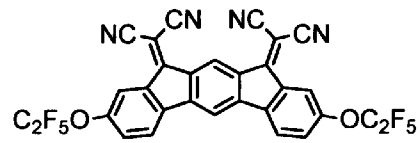
(A-57)



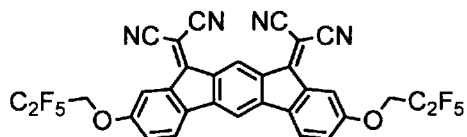
(A-58)



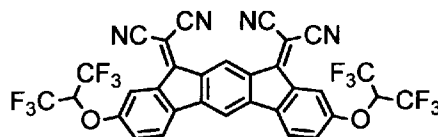
(A-59)



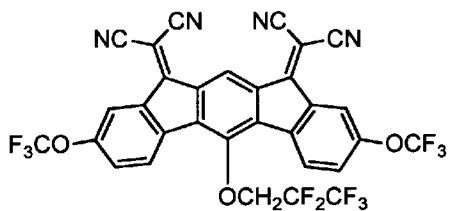
(A-60)



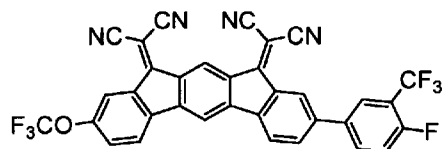
(A-61)



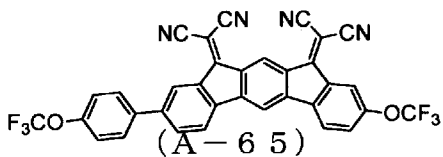
(A-62)



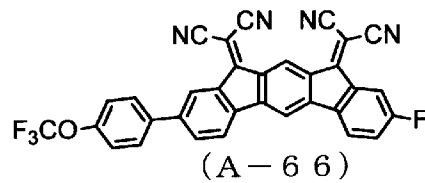
(A-63)



(A-64)



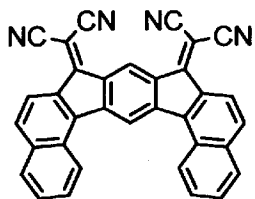
(A-65)



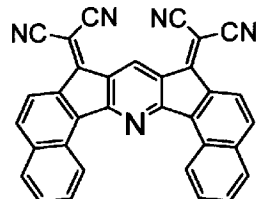
(A-66)

[0108]

[化40]



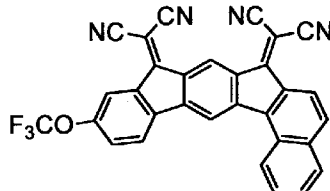
(A-67)



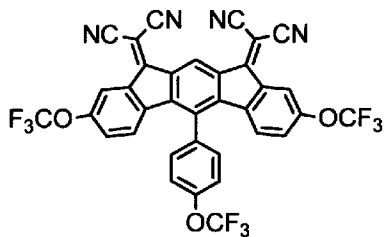
(A-68)



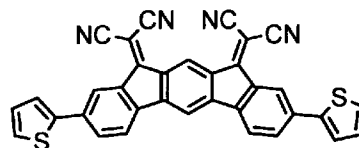
(A-69)



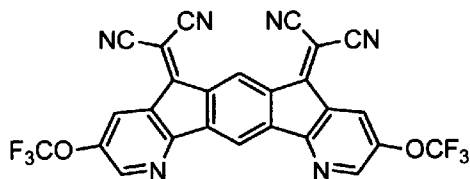
(A-70)



(A-71)



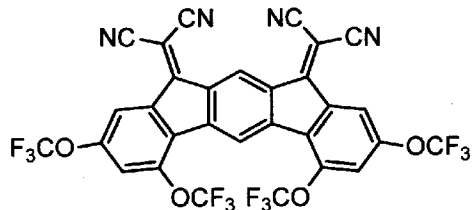
(A-72)



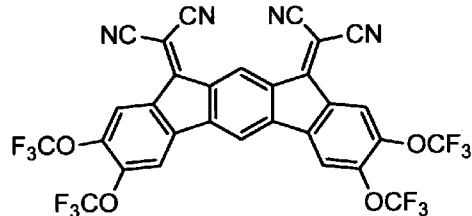
(A-73)



(A-74)



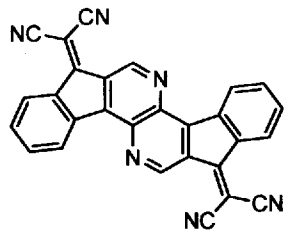
(A-75)



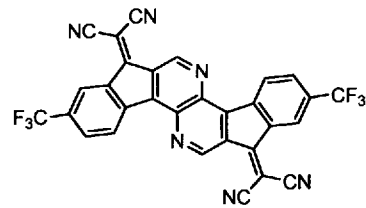
(A-76)

[0109]

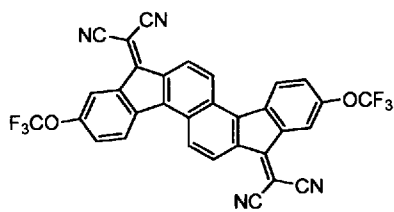
[化41]



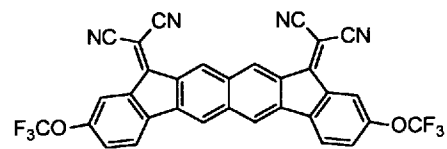
(A-77)



(A-78)



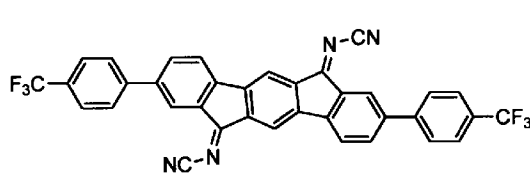
(A-79)



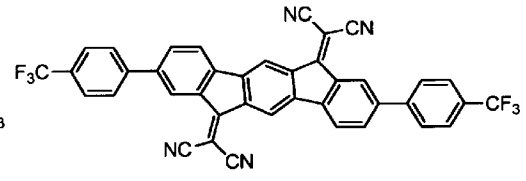
(A-80)

[0110]

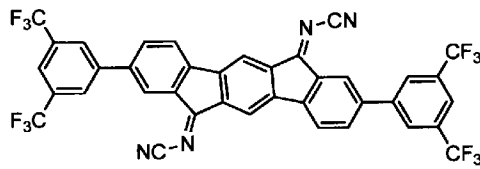
[化42]



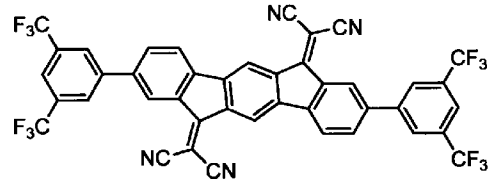
(A-81)



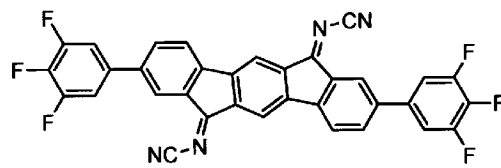
(A-82)



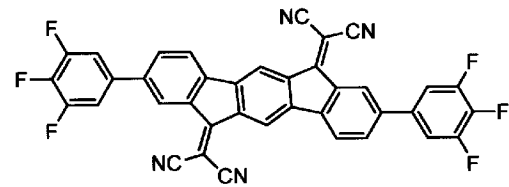
(A-83)



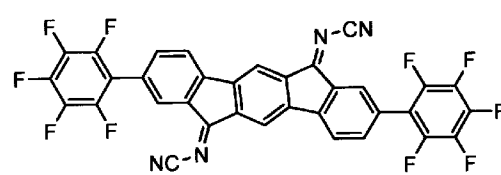
(A-84)



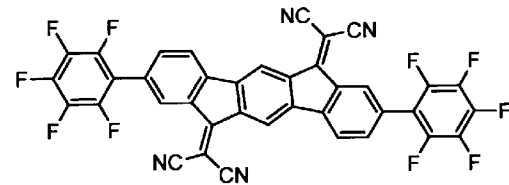
(A-85)



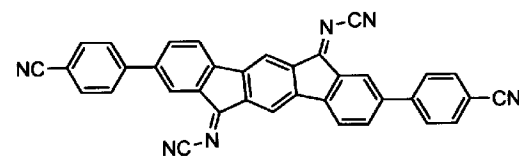
(A-86)



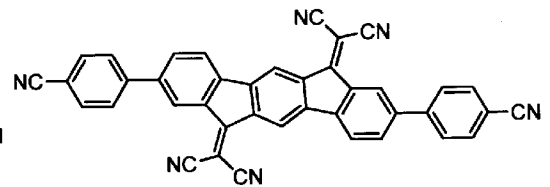
(A-87)



(A-88)



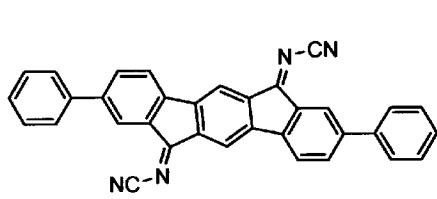
(A-89)



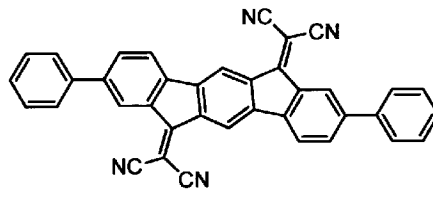
(A-90)

[0111]

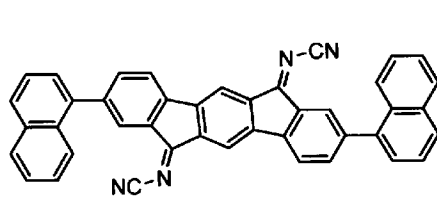
[化43]



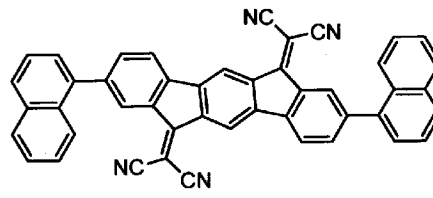
(A-91)



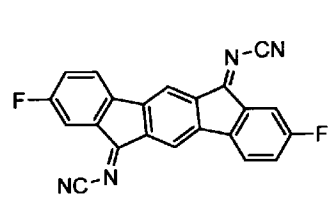
(A-92)



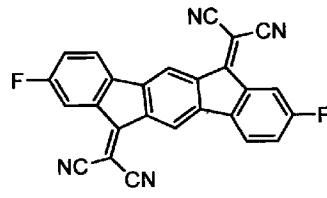
(A-93)



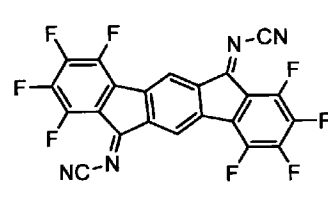
(A-94)



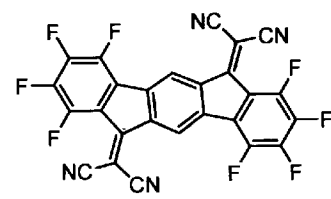
(A-95)



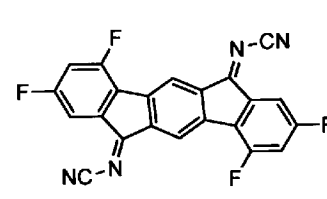
(A-96)



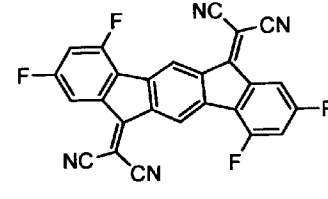
(A-97)



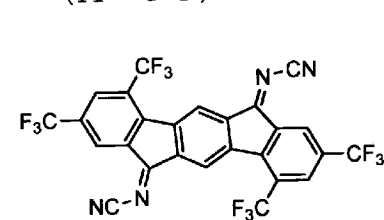
(A-98)



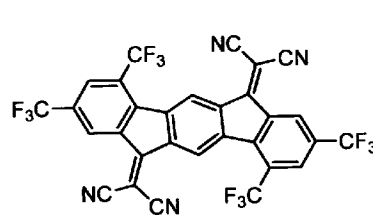
(A-99)



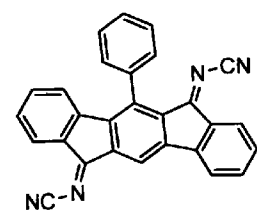
(A-100)



(A-101)



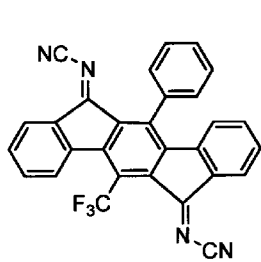
(A-102)



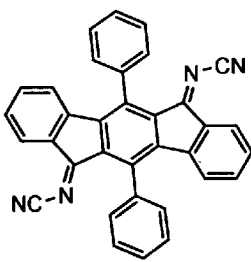
(A-103)

[0112]

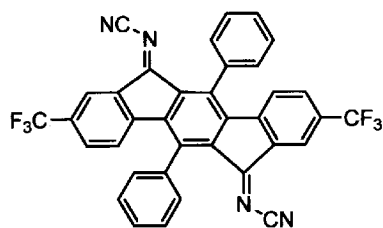
[化44]



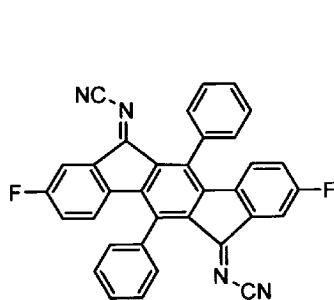
(A-104)



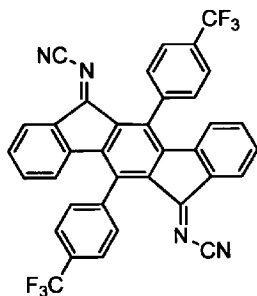
(A-105)



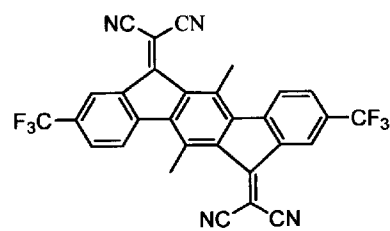
(A-106)



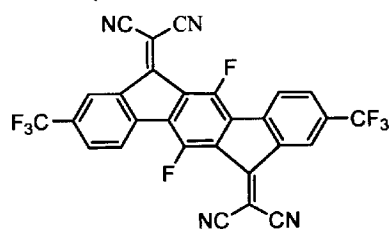
(A-107)



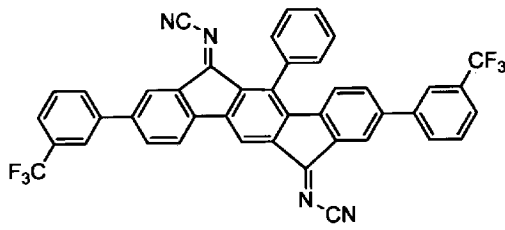
(A-108)



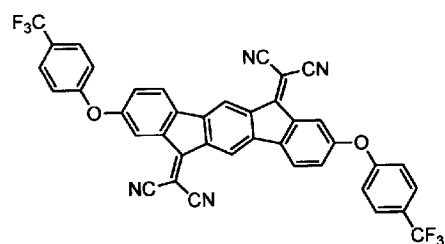
(A-109)



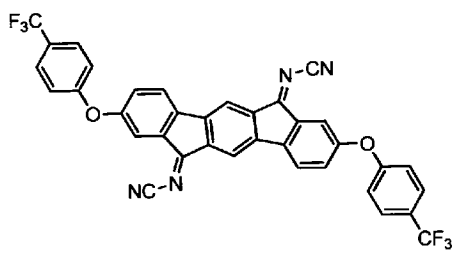
(A-110)



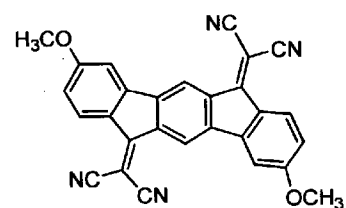
(A-111)



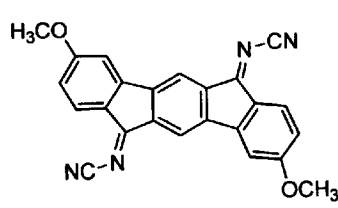
(A-112)



(A-113)



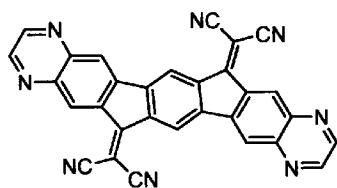
(A-114)



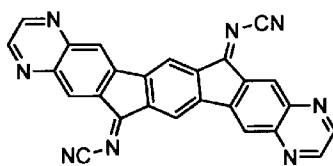
(A-115)

[0113]

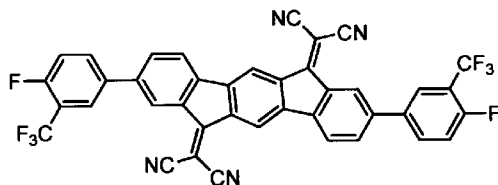
[化45]



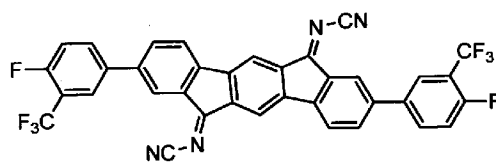
(A-116)



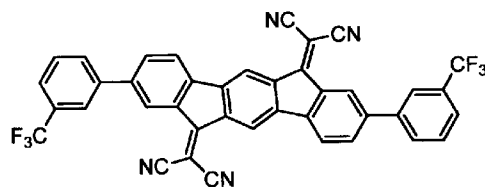
(A-117)



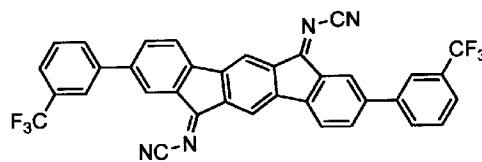
(A-118)



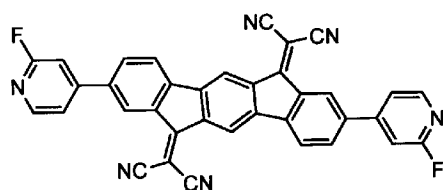
(A-119)



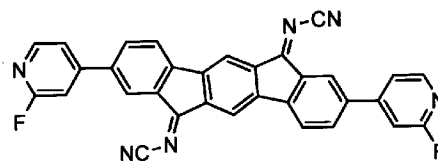
(A-120)



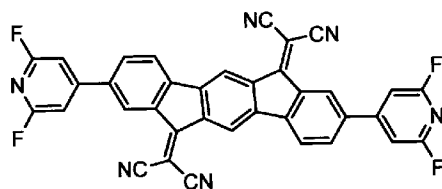
(A-121)



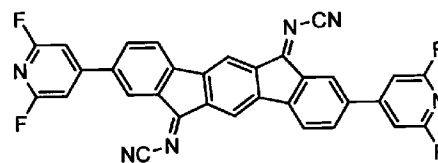
(A-122)



(A-123)



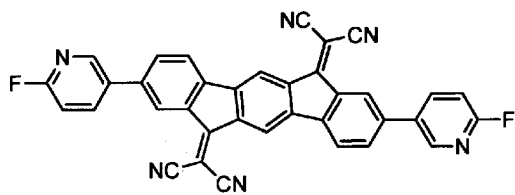
(A-124)



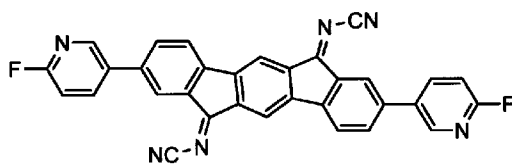
(A-125)

[0114]

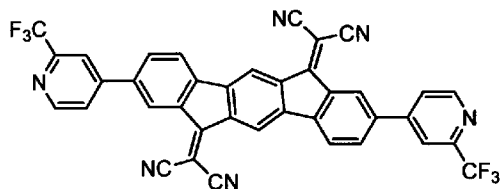
[化46]



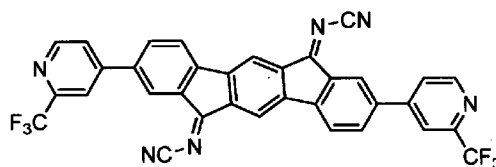
(A-126)



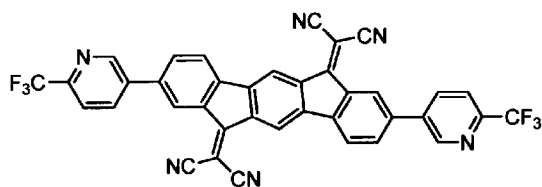
(A-127)



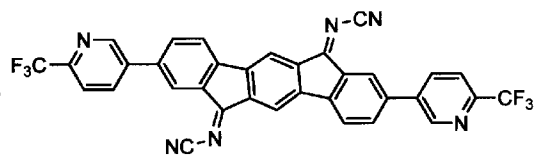
(A-128)



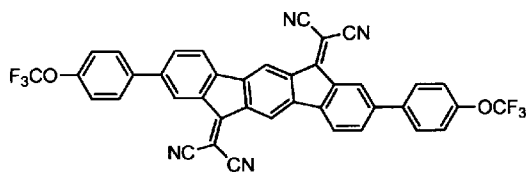
(A-129)



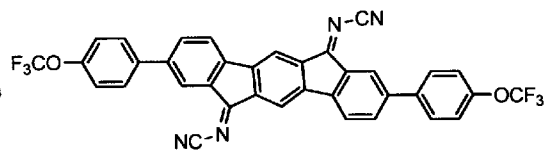
(A-130)



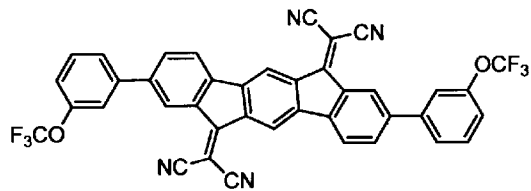
(A-131)



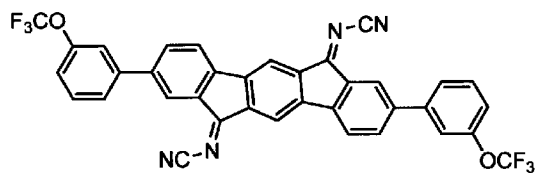
(A-132)



(A-133)



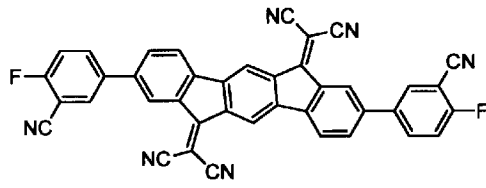
(A-134)



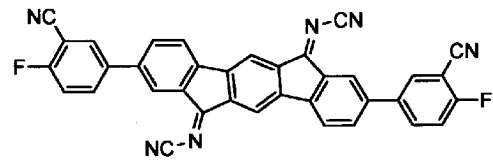
(A-135)

[0115]

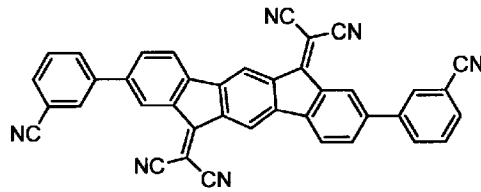
[化47]



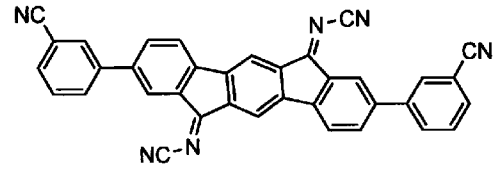
(A-136)



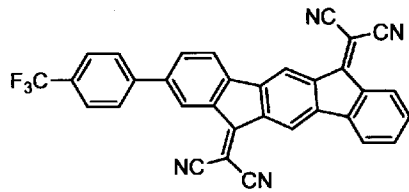
(A-137)



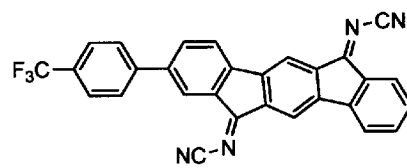
(A-138)



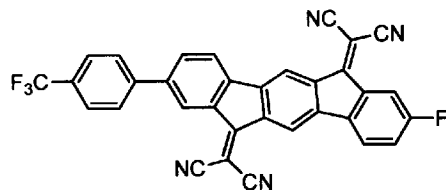
(A-139)



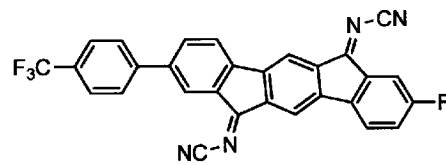
(A-140)



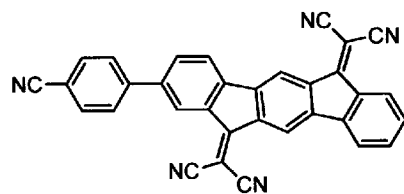
(A-141)



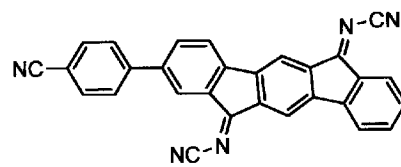
(A-142)



(A-143)



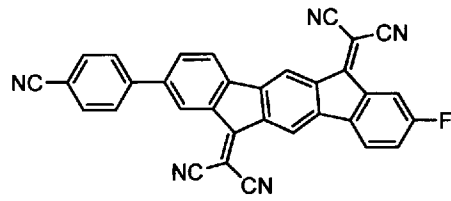
(A-144)



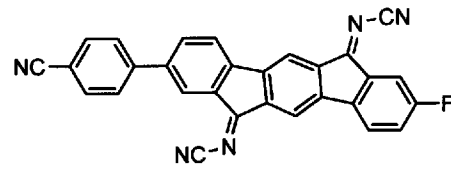
(A-145)

[0116]

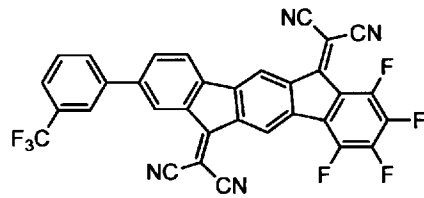
[化48]



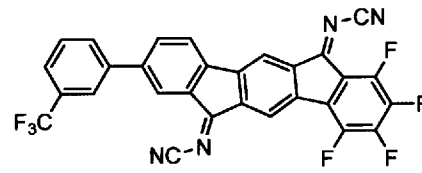
(A-146)



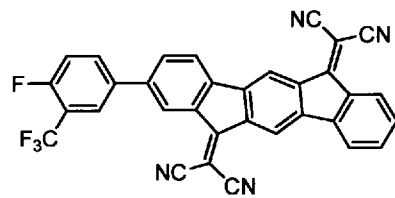
(A-147)



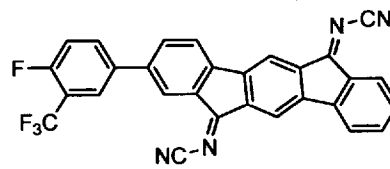
(A-148)



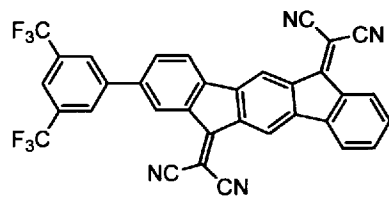
(A-149)



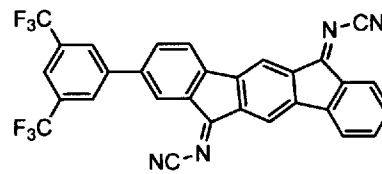
(A-150)



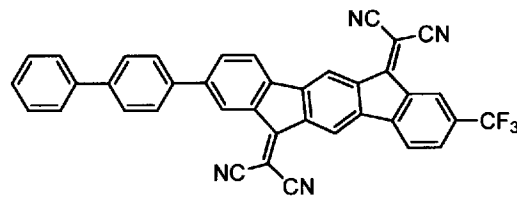
(A-151)



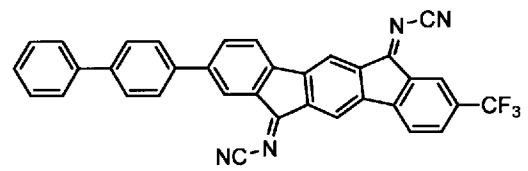
(A-152)



(A-153)



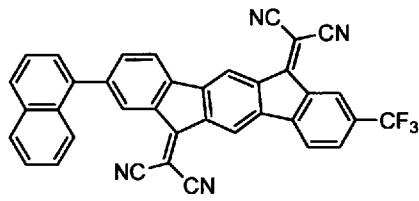
(A-154)



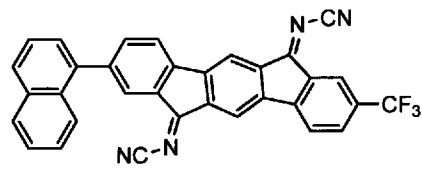
(A-155)

[0117]

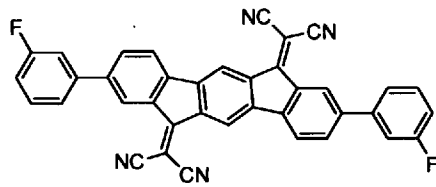
[化49]



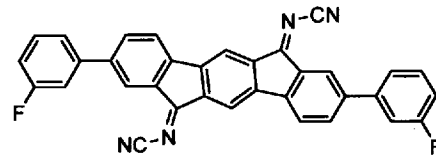
(A-156)



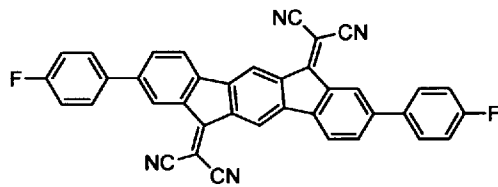
(A-157)



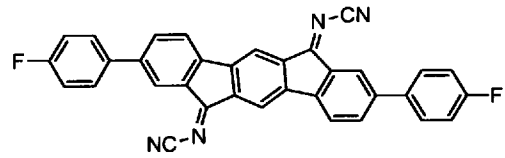
(A-158)



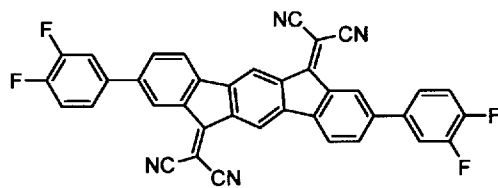
(A-159)



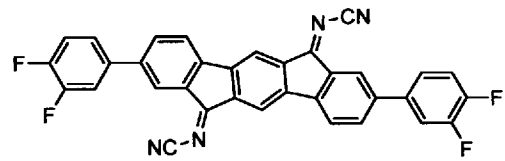
(A-160)



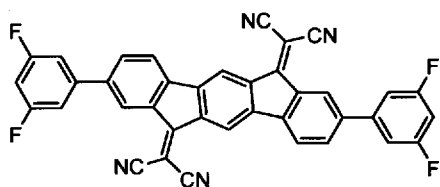
(A-161)



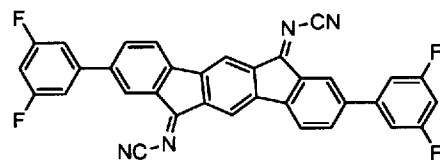
(A-162)



(A-163)



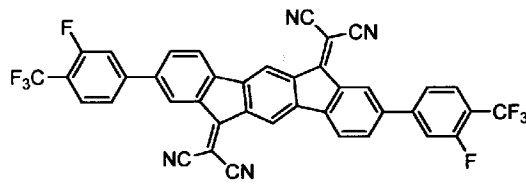
(A-164)



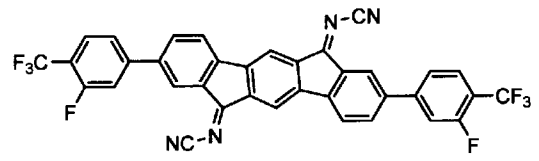
(A-165)

[0118]

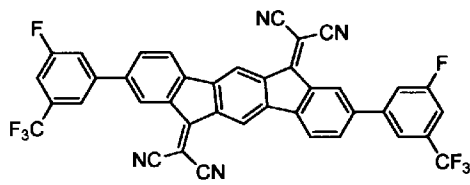
[化50]



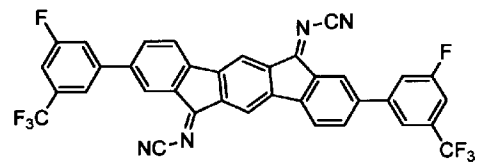
(A-166)



(A-167)



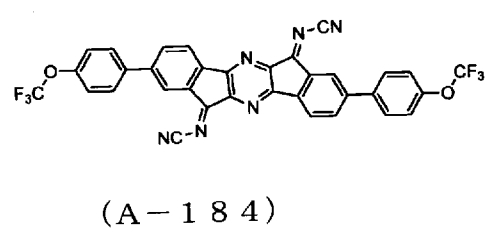
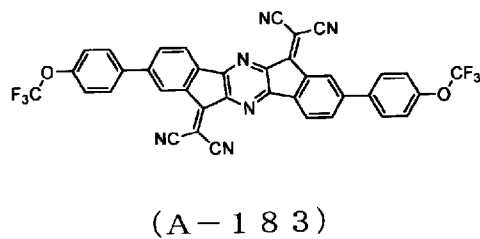
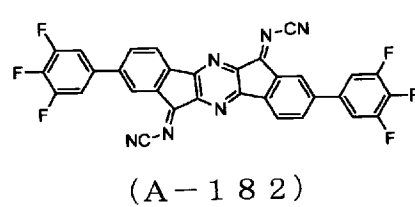
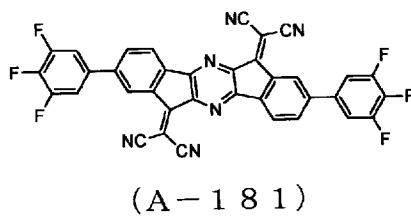
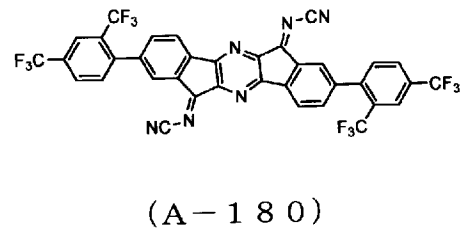
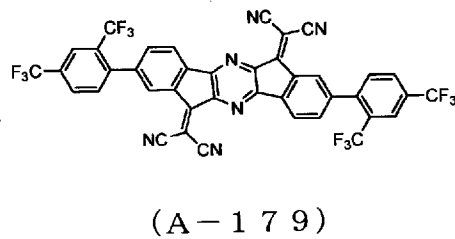
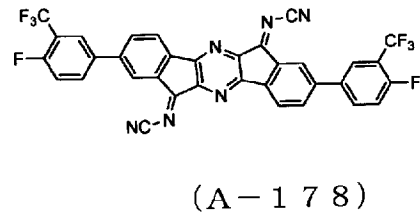
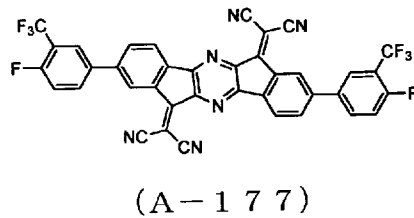
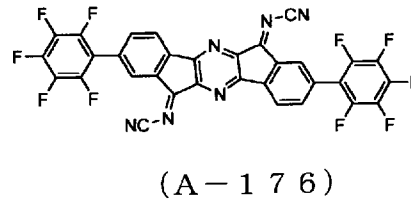
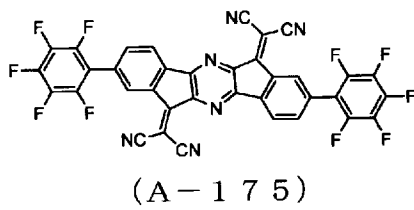
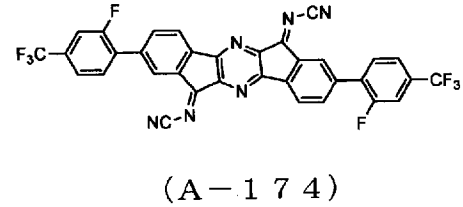
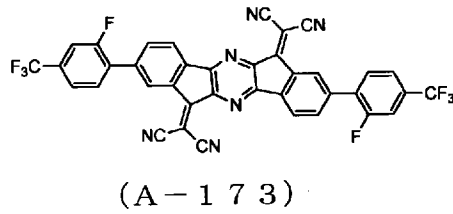
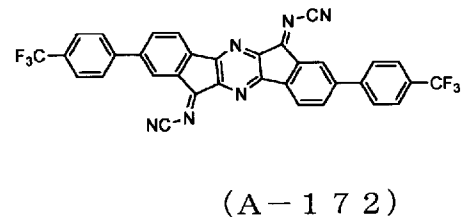
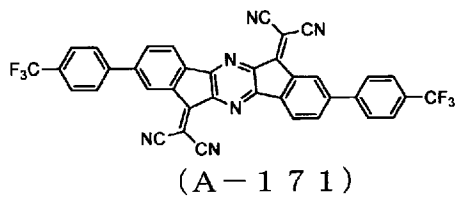
(A-168)



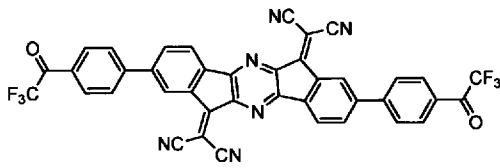
(A-169)

[0119]

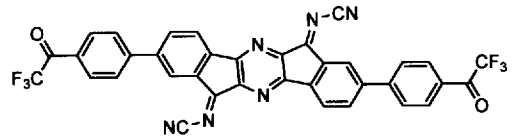
[化51]



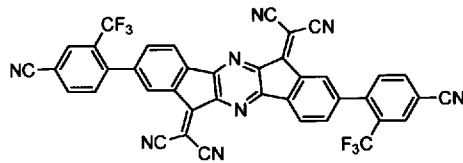
[0120] [化52]



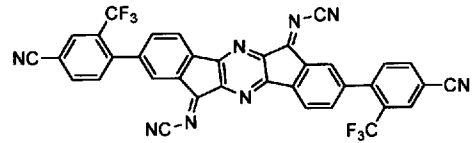
(A-185)



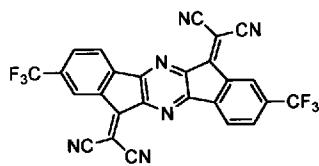
(A-186)



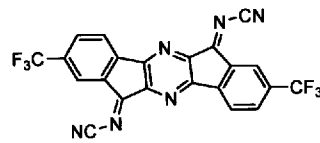
(A-187)



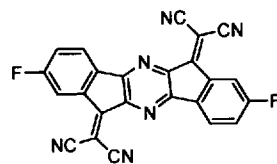
(A-188)



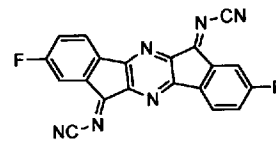
(A-189)



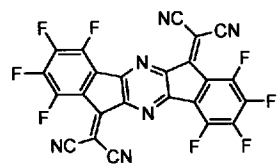
(A-190)



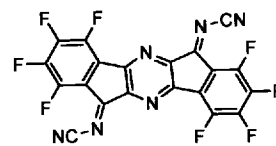
(A-191)



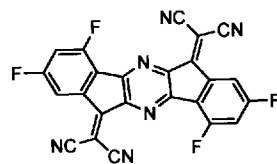
(A-192)



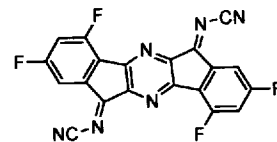
(A-193)



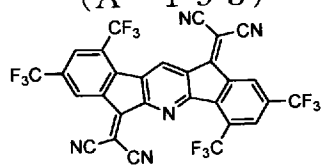
(A-194)



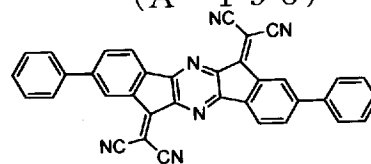
(A-195)



(A-196)

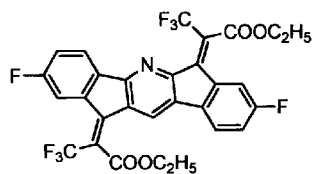


(A-197)

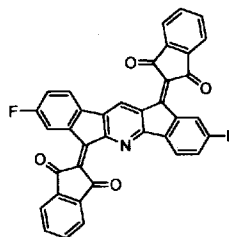


(A-198)

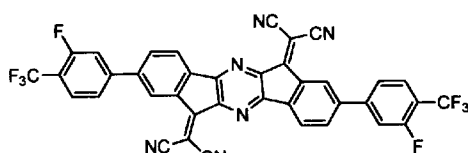
[0121] [化53]



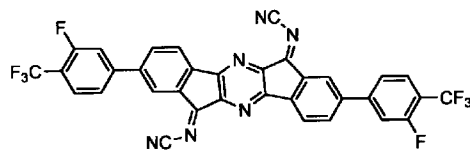
(A-199)



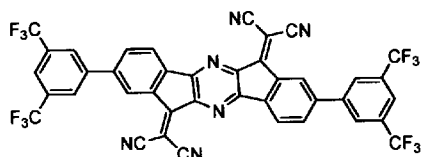
(A-200)



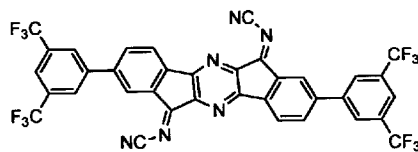
(A-201)



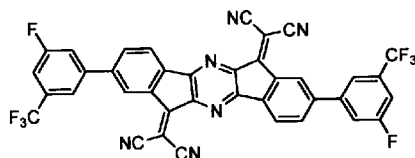
(A-202)



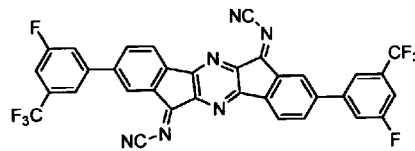
(A-203)



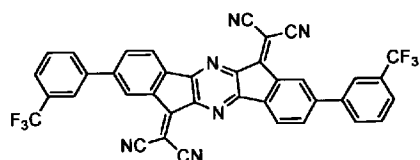
(A-204)



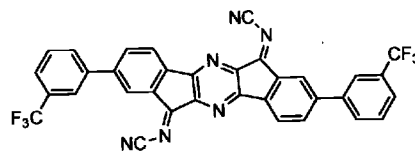
(A-205)



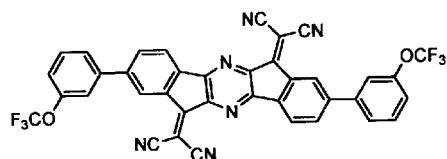
(A-206)



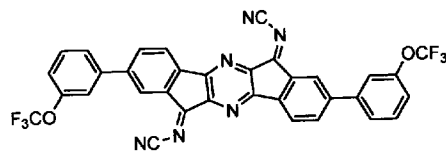
(A-207)



(A-208)



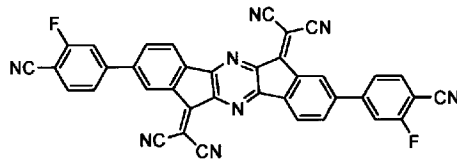
(A-209)



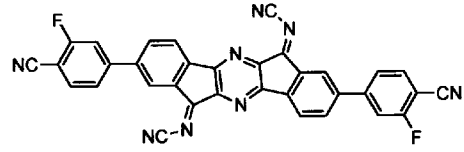
(A-210)

[0122]

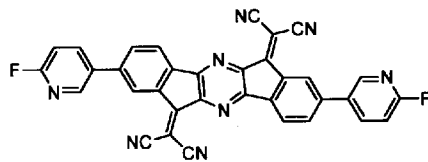
[化54]



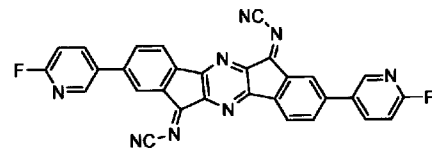
(A-211)



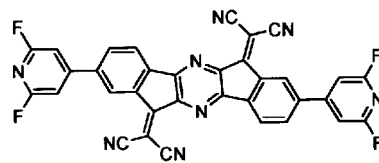
(A-212)



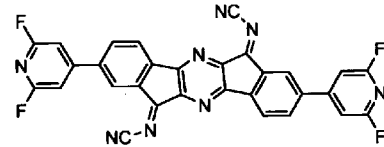
(A-213)



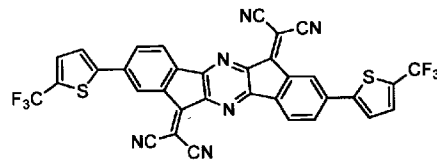
(A-214)



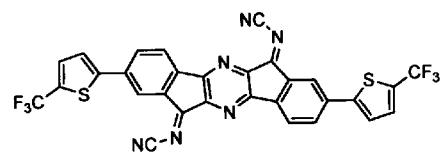
(A-215)



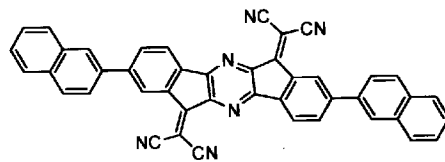
(A-216)



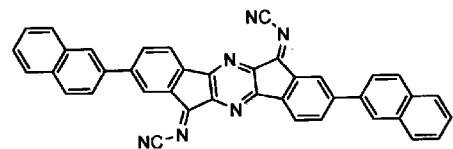
(A-217)



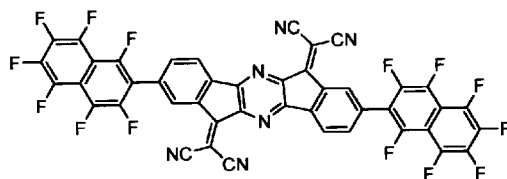
(A-218)



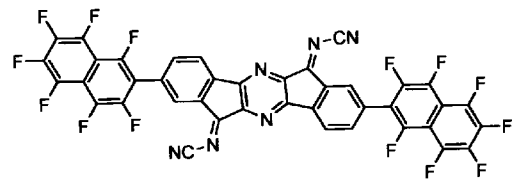
(A-219)



(A-220)



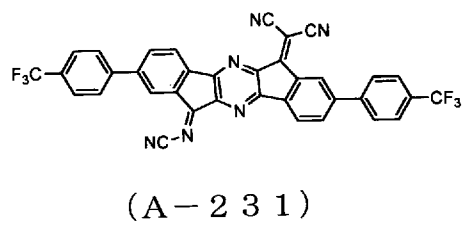
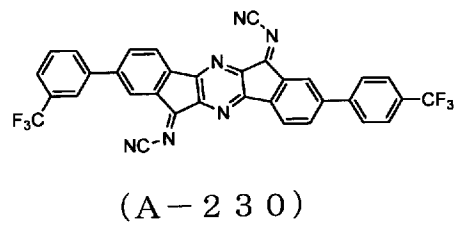
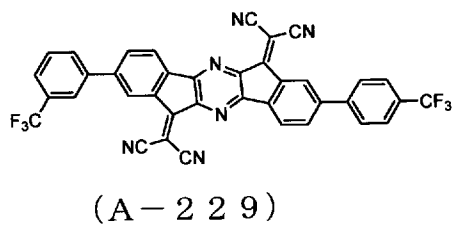
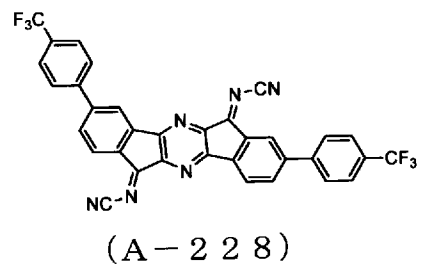
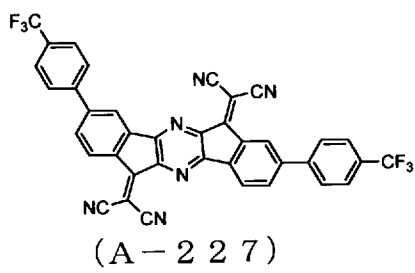
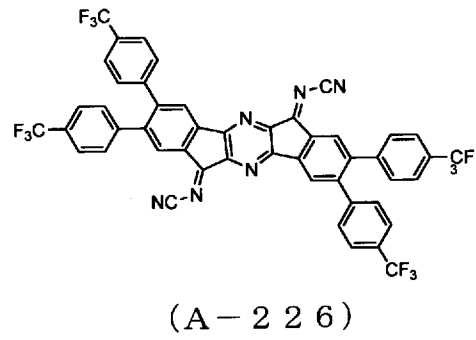
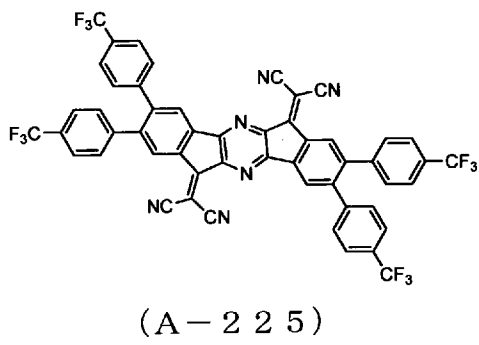
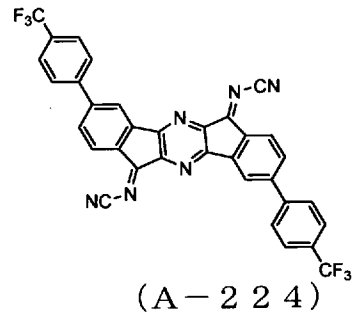
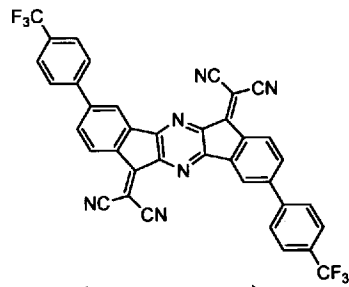
(A-221)



(A-222)

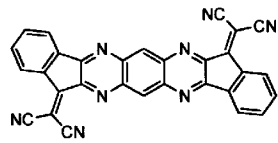
[0123]

[化55]

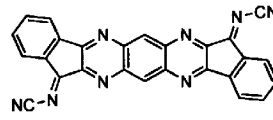


[0124]

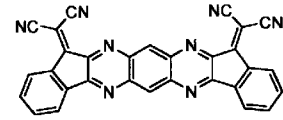
[化56]



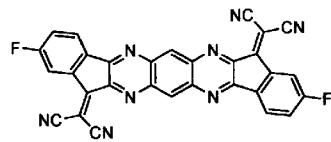
(A-232)



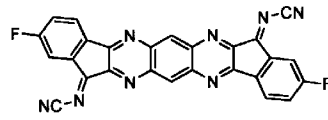
(A-233)



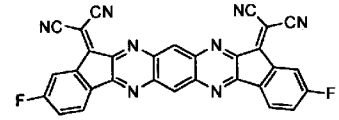
(A-234)



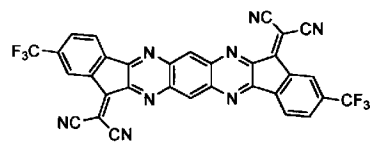
(A-235)



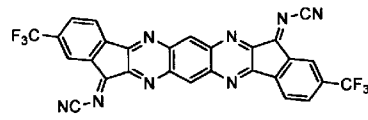
(A-236)



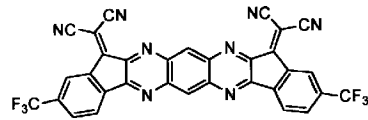
(A-237)



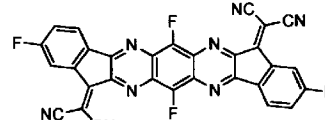
(A-238)



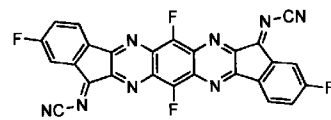
(A-239)



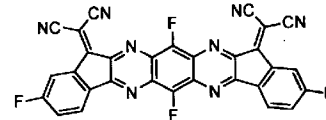
(A-240)



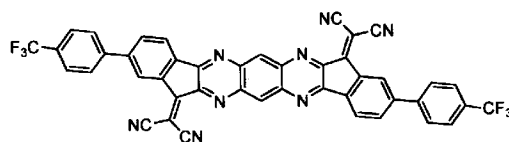
(A-241)



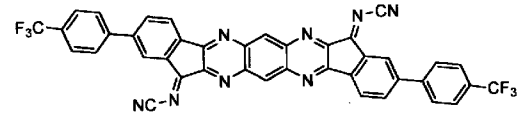
(A-242)



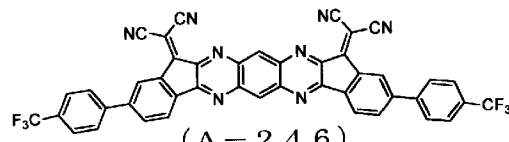
(A-243)



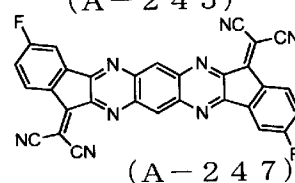
(A-244)



(A-245)



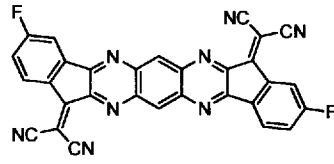
(A-246)



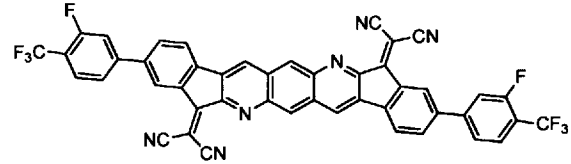
(A-247)

[0125]

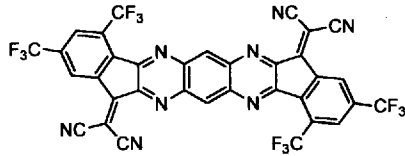
[化57]



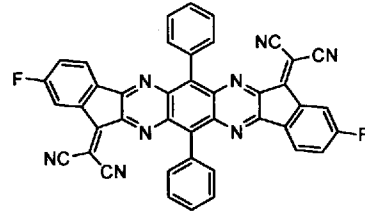
(A-248)



(A-249)



(A-250)



(A-251)

[0126] 式 (IV) で表される化合物の合成については、WO 2010/064655 及び WO 2009/011327 を参照できる。

[0127] P層は、式 (IV) で表される化合物のみからなる層でもよく、他の材料との混合物からなる層であってもよい。本発明では、P層が式 (IV) で表される化合物と、少なくとも1種類の正孔輸送材料を含む層であることが好ましい。

正孔輸送材料としては、上述した正孔輸送帯域で使用される材料が使用できる。なかでも、芳香族第三級アミン化合物が好ましい。

P層における、式 (IV) で表される化合物の含有率は、0.1重量%~100重量%であることが好ましく、特に、10重量%~70重量%であることが好ましい。

[0128] P層の膜厚は、1nm~50nmが好ましく、特に、5nm~20nmが好ましい。

[0129] 本発明では、発光ユニットの少なくとも1つが正孔輸送層を有し、電荷発生層のP層が正孔輸送層と接していることが好ましい。例えば、図1に示す有機EL素子1のように、第2の発光ユニット30Bの正孔輸送層31Bと電荷発生層のP層42が接していることが好ましい。これにより電荷発生層から第2の発光ユニット30Bの正孔輸送層31Bへの正孔注入が効率よく

行なわれ、素子の低電圧化する。

[0130] 電荷発生層は、N層とP層の2層のみからなってもよく、また、N層とP層の間に介在層を有していてもよい。

[0131] (陰極)

陰極としては仕事関数の小さい(4 eV以下)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用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

この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。

[0132] ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmである。

[0133] (他の構成部材)

本発明においては陰極と有機層との間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層を設けてもよい。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

[0134] このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

[0135] 具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられ、好ましいアルカリ

土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS、及びCaSeが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、CsF、LiCl、KCl及びNaCl等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂及びBeF₂といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0136] 電子注入層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。

尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

[0137] 本発明の有機EL素子の形態について、図1の有機EL素子1を例示して説明したが、本発明は有機EL素子1の形態に限定されるものではない。例えば、有機EL素子1では発光ユニットを2つ形成したが、3つ以上形成してもよい。

[0138] 図2は本発明の第2の実施形態の有機EL素子の概略断面図である。

有機EL素子2は、基板10上に、陽極20、第1の発光ユニット30A、第1の電荷発生層40A、第2の発光ユニット30B、第2の電荷発生層40B、第3の発光ユニット30C及び陰極50を、この順に備える。有機EL素子2は、発光ユニットを3つ形成し、電荷発生層を2層形成した他は図1に示す有機EL素子1と同じ構成を有する。即ち、第1の電荷発生層40A（N層41A、P層42A）は上記の電荷発生層40に対応し、第2の電荷発生層40B（N層41B、P層42B）及び第3の発光ユニット30C（正孔輸送層31C、発光層32C、電子輸送層33C）は、それぞれ上

述したものと同様である。

本実施形態では、例えば、各発光ユニットの発光色を異ならせ、赤色、緑色、青色とすることにより、3つの波長領域の光を調和よく有する演色性の高い白色発光EL素子が得られる。

[0139] 本発明の有機EL素子は、例えば、表示装置の画素のように、複数の素子が基板上に形成されている場合に、特に、優れた効果を発揮する。

図3は、基板上に3つの有機EL素子を形成した例を示す概略図である。

基板10上には、ストライプ状にパターン化された陽極20A、20B、20Cがある。基板10及び各陽極上に、第一の発光ユニット30A、電荷発生層40及び第2の発光ユニット30Bが共通してこの順に形成されている。第2の発光ユニット30B上に、陰極50が陽極20に直交するようにストライプ状に形成されている。

有機EL素子A～Cは、対向する陽極20A～20C及び陰極50間に電圧が印加されたときに発光する。例えば、陽極20Bと陰極50間に電圧を印加すると、素子Bが発光する。

[0140] ITO等の透明導電体等、従来の材料を電荷発生層に使用した素子の場合、素子間で共通して形成した電荷発生層を介して電荷が隣接する素子に流れ、その結果、本来、発光すべきでない隣接素子が発光するという問題が生じた。その結果、発光効率の低下や、表示装置としたときの色純度の低下を生じていた。

本発明の有機EL素子では、電荷発生層のN層に上述した式(I)又は(II)の化合物を使用することにより、隣接する素子への電荷の漏れを抑制できる。

[0141] 本発明の有機EL素子は、特に、カラーフィルターを使用したカラー表示装置の発光素子として好適である。

図4は本発明の有機EL素子を使用したカラー表示装置の概略断面図である。

カラー表示装置は、図3に示す有機EL素子の光取り出し側に、赤色カラ

ーフィルター（RCF）61、緑色カラーフィルター（GCF）62及び青色カラーフィルター（BCF）63を有するカラーフィルター60を形成したものである。本実施形態では、第1の発光ユニット30Aの発光色を黄色とし、第2の発光ユニット30Bの発光色を青色とすることにより、白色発光する有機EL素子とする。カラーフィルターにより白色光から所望の色のみを表示装置の外部に取り出す。

[0142] 本発明の有機EL素子は、上述したとおり隣接する素子への電荷の漏洩を抑制できる。即ち、隣接素子の不要な発光を低減させ、所望の素子（画素）のみを発光させることができるため、表示装置の色再現性を向上できる。

[0143] 本発明の有機EL素子は、公知の方法によって作製できる。具体的に、陽極や陰極は、蒸着やスパッタリング等の方法により形成できる。発光ユニット等の各有機層は、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができる。

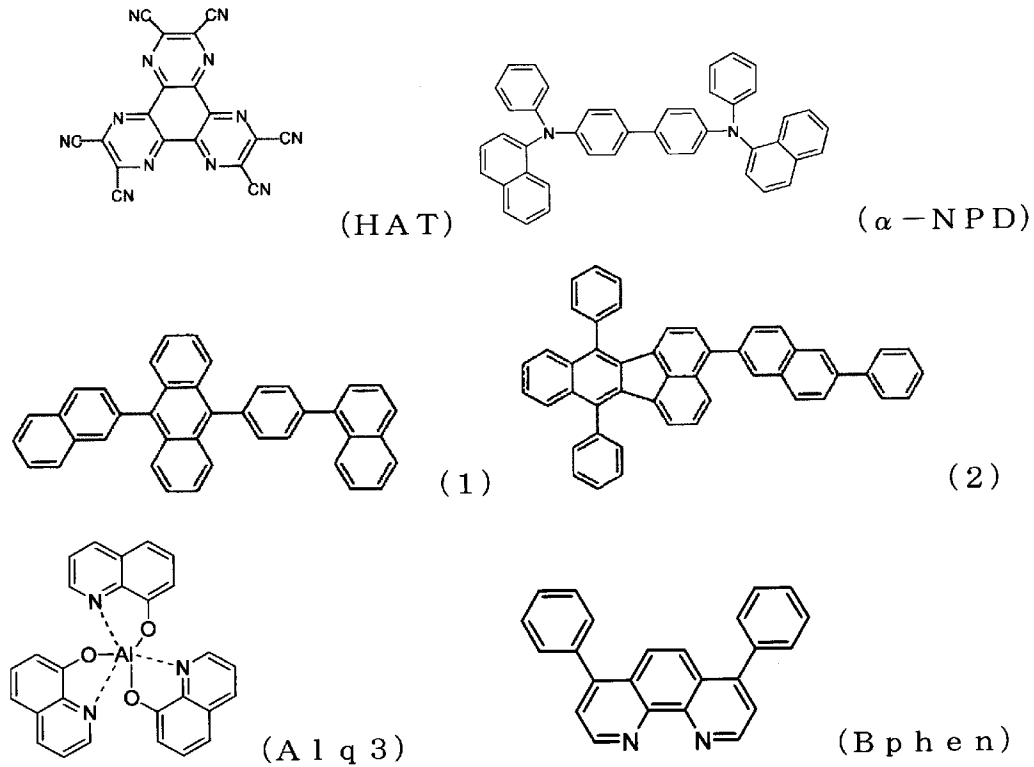
実施例

[0144] [青色有機EL素子]

実施例1～15、比較例1～3

図1に示す層構成を有する、発光を基板側から取り出すボトム発光方式の有機EL素子を作製した。尚、実施例で使用した有機化合物の構造を以下に示す。

[化58]



[0145] 30 mm×30 mmのガラス板からなる基板上に、陽極としてITOを240 nmの膜厚で形成した。次に、SiO₂蒸着により2 mm×2 mmの発光領域以外を絶縁膜（図示省略）でマスクした有機EL素子用のセルを作製した。

陽極上に、正孔注入層として、上記の構造を有するヘキサニトリルアザトリフェニレン（HAT）を10 nmの膜厚で形成した。

正孔注入層上に、正孔輸送層、青色発光層及び電子輸送層からなる青色発光ユニット（第1の発光ユニット）を形成した。

具体的に、正孔輸送層として上記 α -NPDを真空蒸着法により90 nm（蒸着速度0.2～0.4 nm/sec）の膜厚で形成した。

続いて、正孔輸送層上に、青色発光層を形成した。発光層のホストには上記式（1）の化合物を、ドーパントには式（2）の化合物を使用した。ドーパントの添加量が膜厚比で5%となるように真空蒸着し膜厚30 nmの発光層とした。

次いで、青色発光層上に、電子輸送層として、上記Alq₃を30nmの膜厚で形成した。

[0146] 青色発光ユニットに続けて電荷発生層を形成した。発光ユニットの電子輸送層上に、N層とP層を表1に示す化合物を用いてこの順に形成した。尚、比較例1では膜厚はN層及びP層を形成しなかった。いずれも10nmとした。N層は表1の化合物とLiの混合層である。

電荷発生層に続いて、第2の青色発光ユニットを形成した。形成方法は上述した第1の青色発光ユニットと同様にした。

その後、LiFを真空蒸着法により約0.3nm（蒸着速度～0.01nm/sec）の膜厚で形成し、次いで、Alを真空蒸着法により200nmの膜厚で形成し、2層構造の陰極を形成し、有機EL素子を作製した。

[0147] 作製した有機EL素子について、10mA/cm²の電流密度における電圧（V）及び輝度（cd/m²）、50mA/cm²駆動での300時間後の輝度相対値を測定した。結果を表1に示す。

[0148]

[表1]

	第1の発光 ユニットの発光色	電荷発生層の構成		第2の発光 ユニットの発光色	素子全体 の発光色	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	輝度相対値
		N層 10nm	P層 10nm					
実施例 1	青	(B-1)+Li (2%)	(A-55)	青	青	8.2	1605	95%
実施例 2	青	(B-1)+Li (2%)	(A-57)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 3	青	(B-1)+Li (2%)	(A-84)	青	青	8.2	1605	95%
実施例 4	青	(B-1)+Li (2%)	(A-177)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 5	青	(B-2)+Li (2%)	(A-55)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 6	青	(B-2)+Li (2%)	(A-84)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 7	青	(B-2)+Li (2%)	(A-177)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 8	青	(B-17)+Li (2%)	(A-55)	青	青	8.2	1610	95%
実施例 9	青	(B-17)+Li (2%)	(A-57)	青	青	8.2	1610	95%
実施例 10	青	(B-17)+Li (2%)	(A-84)	青	青	8.2	1610	95%
実施例 11	青	(B-17)+Li (2%)	(A-177)	青	青	8.2	1610	95%
実施例 12	青	(B-37)+Li (2%)	(A-55)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 13	青	(B-37)+Li (2%)	(A-84)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 14	青	(B-37)+Li (2%)	(A-177)	青	青	8.2	1600	95%
実施例 15	青	(B-75)+Li (2%)	(A-84)	青	青	8.3	1600	95%
比較例 1	青	なし	なし	-	青	4.0	800	95%
比較例 2	青	Alq3+Li (2%)	(A-55)	青	青	10.2	1480	83%
比較例 3	青	BPhen+Li (2%)	(A-84)	青	青	9.5	1500	87%

[0149] 実施例 1 ~ 15 と比較例 1 の結果より、表の N 層、P 層を含む電荷発生層を利用してタンデム素子を作製することにより、単ユニット素子と比べ 2 倍

の効率が得られ、電圧も2倍の値となった。これにより、表のN層、P層を含む電荷発生層を利用したタンデム素子はMPE素子として機能することがわかった。

実施例1～15と比較例2～3の結果より、電荷発生層において、N層にAlqもしくはBPhenを用いた場合、MPE素子として機能するものの、高電圧化と短寿命化が見られた。これにより、電荷発生層のN層として実施例1～15の化合物が優れていることがわかった。

[0150] [白色有機EL素子]

実施例16、17、比較例4、5

解像度が100ppiとなるように下部電極をパターン化したガラス基板を使用し、第1の青色発光ユニットに代えて、下記の黄色発光ユニットを形成した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

[0151] ・パターン電極基板の作製

ガラス基板上に平坦化絶縁膜を形成した。平坦化絶縁膜材料はポジ型感光性の絶縁材料であれば特に限定しないが、ここではポリイミドを2.0 μ mの厚さで形成した。基板上にポリイミドをスピンコート法により塗布し、露光装置にて露光を行い、パドル式現像装置にて現像し、所定の形状にパターンニングした。ポリイミドを硬化させるためクリーンベーク炉にて本焼成し、厚さ2.0 μ mの平坦化絶縁膜を形成した。

次に、平坦化絶縁膜上に下部電極を形成した。平坦化絶縁膜上に、ITOを240nm成膜し、通常のリソグラフィ技術を用いて所定の形状にパターンニング、エッチングして下部電極を形成した。

パターン化した下部電極（ITO）間に、ポリイミドを2.0 μ mの厚さで形成し電極間絶縁層を形成した。電極間絶縁層は、基板上にポリイミドをスピンコート法により塗布し、露光装置にて露光を行い、パドル式現像装置にて現像した。これで感光性絶縁材料であるポリイミドが所定の形状にパターンニングされたことになる。次に、ポリイミドを硬化させるためクリーンベーク炉にて本焼成し電極間絶縁層を形成した。

[0152] ・黄色発光ユニットの形成

上記ヘキサニトリルアザトリフェニレン（HAT）からなる正孔注入層上に、正孔輸送層、黄色発光層及び電子輸送層からなる黄色発光ユニット（第1の発光ユニット）を形成した。

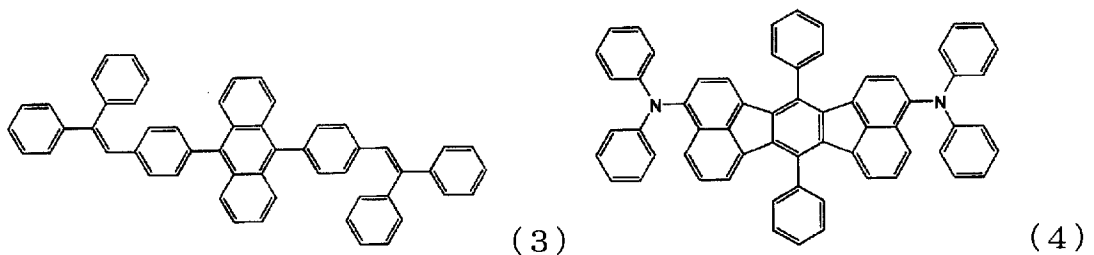
正孔輸送層として、上記 α -NPDを真空蒸着法により30nm（蒸着速度0.2~0.4nm/sec）の膜厚で形成した。

続いて、正孔輸送層上に、黄色発光層を形成した。発光層のホストには下記式（3）で表される化合物を、ドーパントには式（4）で表される化合物を使用した。ドーパントの添加量が膜厚比で5%となるように真空蒸着し膜厚30nmの発光層とした。

次いで、黄色発光層上に、電子輸送層として、上記Alq3を20nmの膜厚で形成した。

[0153] 以下、実施例1と同様にして表2に示す電荷発生層と第2の発光ユニットを形成し、有機EL素子を作製した。

[化59]



[0154] 作製した有機EL素子について、作製した有機EL素子について、10mA/cm²の電流密度における電圧（V）及び輝度（cd/m²）、50mA/cm²駆動での300時間後の輝度相対値を測定した。また、分光放射輝度計により、発光のCIE色度を求めた。結果を表2に示す。

[0155] さらに実施例16、17、比較例5、6で作製した有機EL素子の各画素に、赤色、緑色及び青色のカラーフィルターを形成し、RGB各色により包含される色再現性をNTSC比で評価した。有機EL素子の作製は以下のとおりとした。

[0156] ガラス基板上の開口部となる箇所、RGBそれぞれのカラーフィルター

を順番に形成し、その上に、平坦化絶縁膜を形成し、カラーフィルターの凹凸を平坦化した。これにより、カラーフィルターを有するガラス基板を得た。以後、実施例5と同様にしてパターン電極基板を作製し、さらに、発光ユニットを形成した。

作製した素子は、パッシブ方式の駆動が可能になるよう、上部電極、下部電極を配線し、RGBそれぞれの画素が個々に発光できるようにした。これによりRGBそれぞれの単色での発光が可能となる。

尚、NTSC比とは、表示装置の色再現範囲がアメリカNational Television System Committee (NTSC)により定められた標準方式の3原色、赤(0.670, 0.330)、緑(0.210, 0.710)、青(0.140, 0.080)により囲まれる面積に対する比(単位は%)である。図5にXYZ表色系色度図においてNTSCが定めた赤、緑、青の色度座標を結んで得られる領域を示す。本領域を100%する。

結果を表2に示す。

[0157]

[表2]

	第1の発光 ユニットの発光色	電荷発生層の構成		第2の発光 ユニットの発光色	素子全体 の発光色	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	輝度 相対値	色度(x, y)	NTSC 比 (%)
		N層 10nm	P層 10nm							
実施例16	黄	(B-13)+Li(2%)	HAT	青	白	7.9	4300	95%	(0.246,0.331)	93
実施例17	黄	(B-75)+Li(2%)	HAT	青	白	8	4300	95%	(0.246,0.332)	93
比較例4	黄	Alq3+Li(2%)	HAT	青	白	9.9	4120	83%	(0.246,0.330)	80
比較例5	黄	BPhen+Li(2%)	HAT	青	白	9.2	4200	87%	(0.246,0.330)	80

[0158] 実施例 16、17の結果から、表2のN層及びP層を含む電荷発生層を利用してタンデム素子を作製することにより、黄色単ユニット素子と青色単ユニット素子を足した効率が得られ、白色発光が得られることが確認できた。

比較例4、5では、電荷発生層のP層にHATを用いた結果、MPE素子として機能するものの、実施例と比べて、カラーフィルターを設けてディスプレイパネルを作製した際に、色再現性においてNTSC比の低下が見られた。これはHATの抵抗値が低すぎるために、キャリアが電荷発生層を經由して隣接画素までリークし、隣接画素が発光するために、赤色、緑色又は青色の単色表示時において各色の色純度の低下を引き起こしたことによると考えられる。

それに対して、実施例16、17は、本発明のN層を使用したことにより、P層にHATを用いてもNTSC比の低下が少ない。これは、P層による隣接正孔輸送層からの電子引き抜きに伴う電荷発生の際に、P層が引き抜いた電子をN層が陽極側発光ユニットへスムーズに注入することが可能となるため、N層とP層の界面に電子及び正孔が溜まらず、電荷発生層において電子の発生と同時に発生した正孔も陰極側発光ユニットにスムーズに注入されるからと考えられる。これにより、P層(HAT層)を經由したキャリアのリークを抑制することができ、その結果、隣接画素発光も抑制され、赤色、緑色又は青色の単色表示時において各色の色純度の低下も抑制できると考えられる。

[0159] 以上から、スタック型白色素子において、電荷発生層に表のN層、P層を含む層を採用することによって、混色の少ない、色再現性の高い有機ELディスプレイパネルの作製が可能であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

[0161] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当

業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

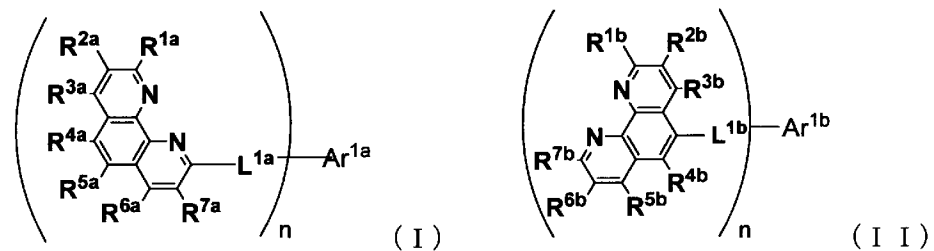
この明細書に記載の文献及び本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

[請求項1]

陽極と、陰極と、
 前記陽極と前記陰極との間に挟持され、それぞれ発光層を有する、
 2以上の発光ユニットと、
 前記発光ユニットの間に挟持される電荷発生層と、を有し、
 前記電荷発生層が、前記陽極側にあるN層と、前記陰極層側にある
 P層を有し、
 前記N層が、下記式（I）又は（II）で表される化合物を含有す
 る、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化60]



[式中、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{7b}$ 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6～60のアリール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基であるか、 $R^{1a} \sim R^{7a}$ 又は $R^{1b} \sim R^{7b}$ のうち、隣接するものは互いに結合して環を形成する。

L^{1a} 及び L^{1b} は、それぞれ、単結合又は連結基である。

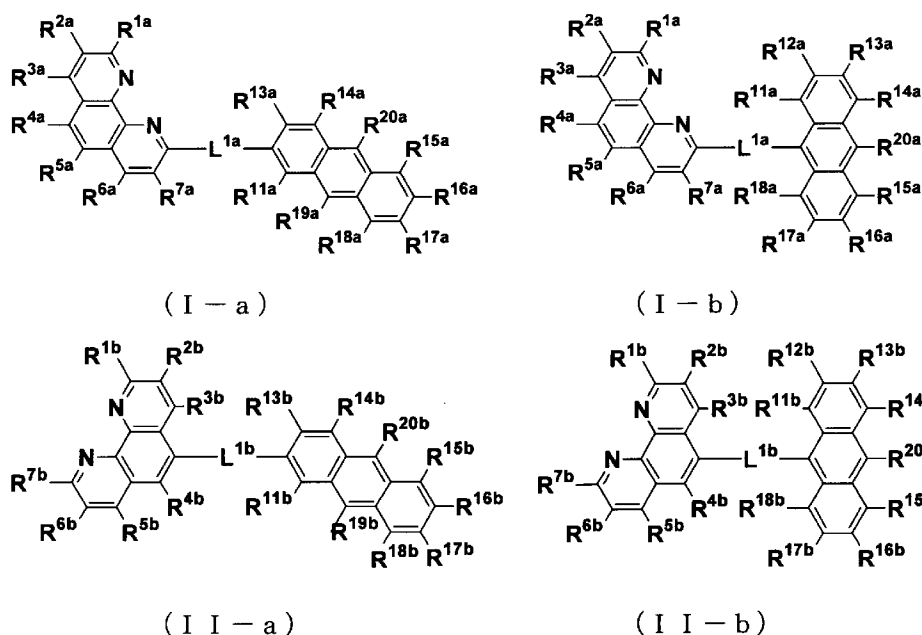
Ar^{1a} 及び Ar^{1b} は、それぞれ、置換もしくは無置換の炭素数6～60の芳香族基である。

n は、1～4であり、 n が2以上の場合、括弧の内のフェナントロリン骨格を有する基は、同一でも異なってもよい。]

[請求項2]

前記式(1)又は(11)で表される化合物が、下記式(I-a)、(I-b)、(II-a)又は(II-b)で表される化合物である、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化61]



[式中、 R^{1a} ～ R^{7a} 及び R^{1b} ～ R^{7b} は、それぞれ前記式(1)及び(11)における R^{1a} ～ R^{7a} 及び R^{1b} ～ R^{7b} と同様な基を表す。

R^{11a} ～ R^{20a} 及び R^{11b} ～ R^{20b} 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6～60のアリール基、置換もしくは無置換のピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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5～50のアリー
ルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボ
ニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で
置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキ
シル基又はカルボキシル基であるか、 $R^{11a} \sim R^{20a}$ 又は $R^{11b} \sim R^{20b}$
のうち、隣接するものは互いに結合して環を形成する。

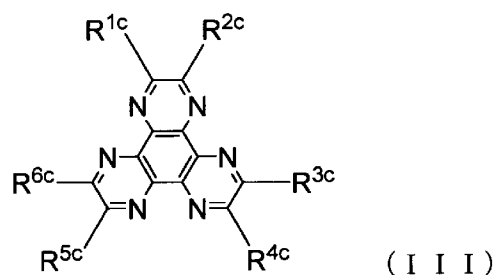
L^{1a} 及び L^{1b} は、それぞれ単結合又は連結基である。]

[請求項3] 前記電荷発生層のN層が、電子供与性金属、金属化合物及び金属錯
体の少なくとも1つを含有する、請求項1又は2に記載の有機エレクト
ロルミネッセンス素子。

[請求項4] 前記電荷発生層のN層が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土
類金属の単体、希土類金属の化合物及び希土類金属の錯体のうち、少
なくとも1つを含有する、請求項3に記載の有機エレクトロルミネッ
センス素子。

[請求項5] 前記P層が、下記式(III)で表される化合物を含有する、請求項
1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化62]

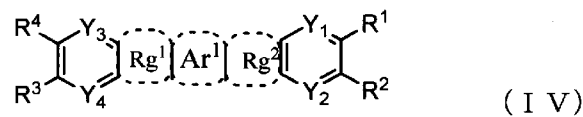


(式中、 $R^{1c} \sim R^{6c}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは
無置換の環形成炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の
ピリジル基、置換もしくは無置換のキノリル基、置換もしくは無置換
の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～5
0のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数7～50
のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ

基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシ基である。)

[請求項6] 前記P層が、下記式(IV)で表される化合物を含有する、請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

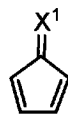
[化63]



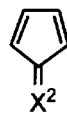
[式(1)中、Ar¹は、環形成炭素数6～24の芳香環、又は環形成原子数5～24の複素環である。

Rg¹及びRg²は、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよく、下記式(i)又は(ii)である。

[化64]



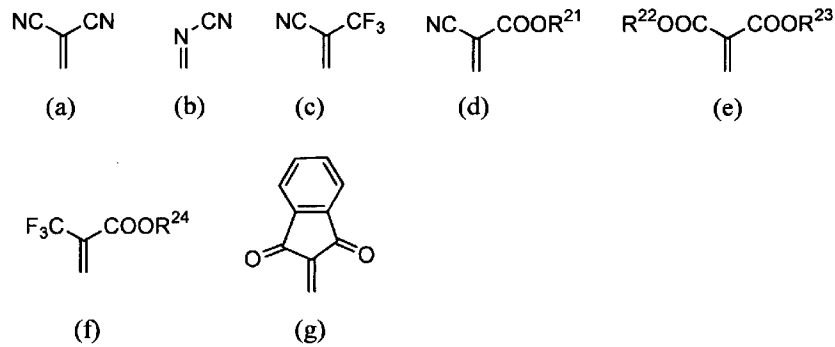
(i)



(ii)

(上記式中、X¹及びX²は互いに同一でも異なっていてもよく、下記(a)～(g)に示す二価の基のいずれかである。)

[化65]



(上記式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基又は置換もしくは無置換の複素環基であり、 R^{22} と R^{23} は互いに結合して環を形成してもよい。)

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換もしくは無置換のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のシリル基又は、シアノ基であるか、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成する。

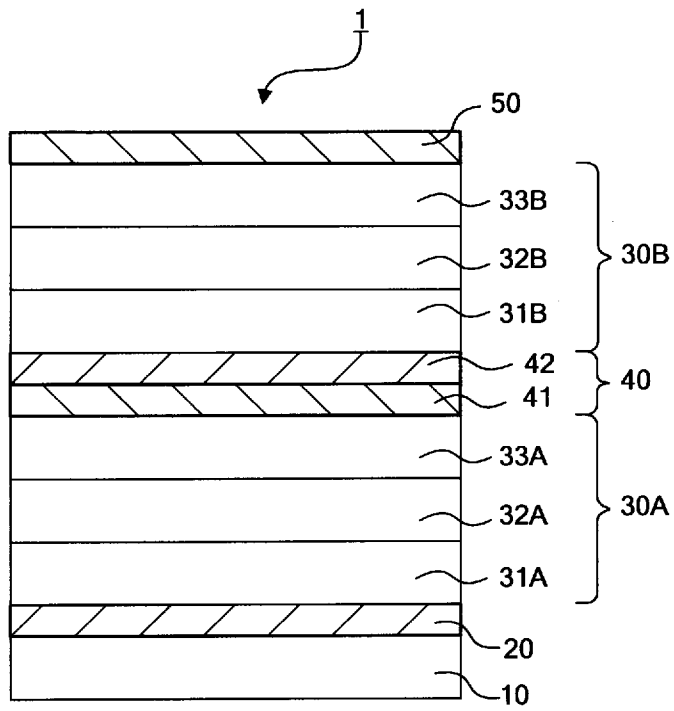
$\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれN、C、H、又はC (R^5) であり、 R^5 は前記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ と同義である。]

[請求項7] 前記発光ユニットの発光層を構成する少なくとも1つの材料が、他の発光ユニットの発光層を構成する材料と異なっている、請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

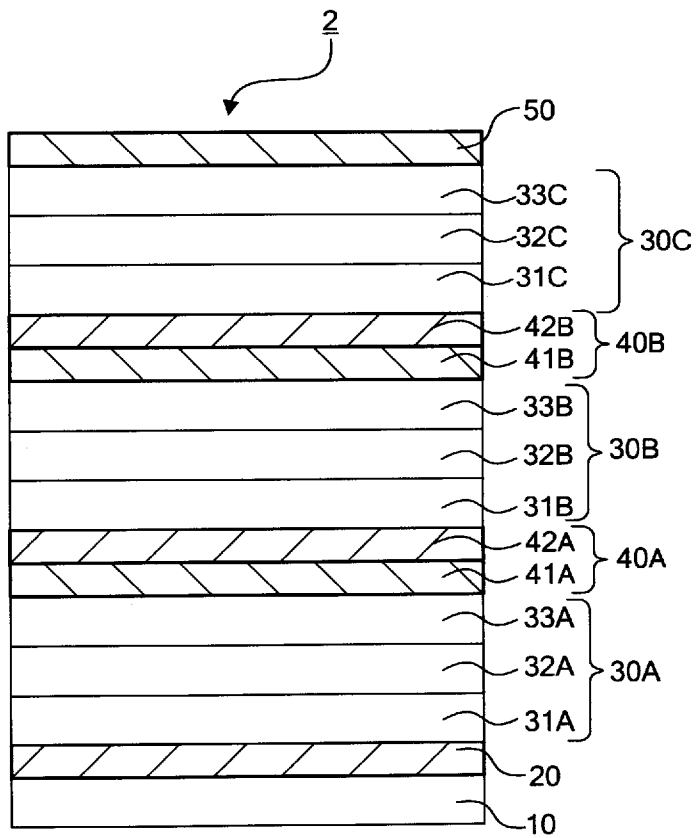
[請求項8] 白色発光する、請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロル

ミネッセンス素子。

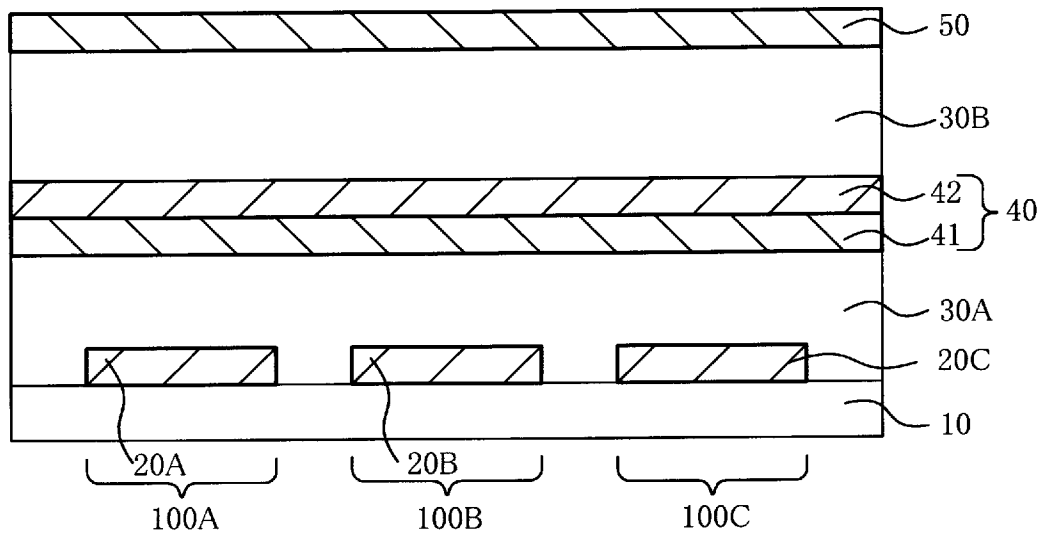
[図1]



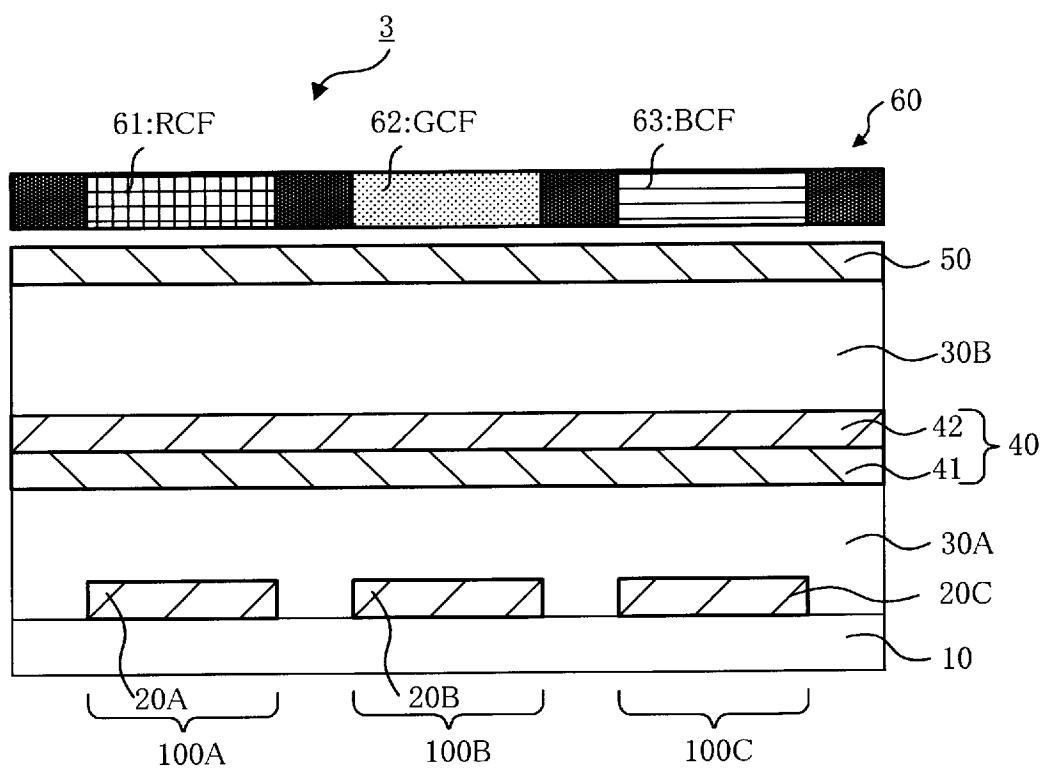
[図2]



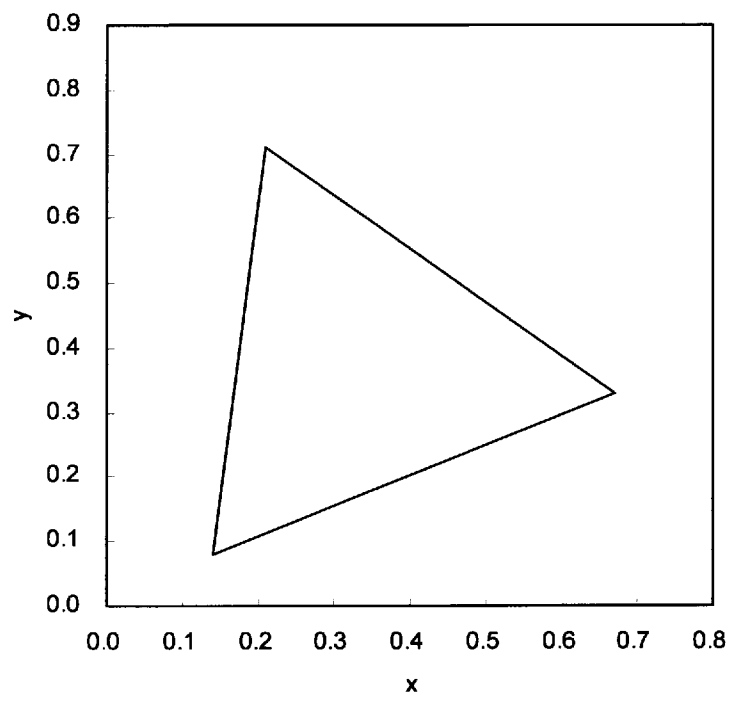
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/12(2006.01)i, C07C255/35(2006.01)i, C07C255/37(2006.01)i,
C07D471/04(2006.01)i, C07D487/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/12, C07C255/35, C07C255/37, C07D471/04, C07D487/14, C09K11/06,
H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/132236 A1 (GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC.), 18 November 2010 (18.11.2010), description, page 4, line 27 to page 5, line 6; page 12 (NPH-3-NPH-9); page 26, lines 19 to 21; page 37, line 24 to page 38, line 11; page 38, line 20 to page 39, line 19; page 45 (CNR-1); page 50 (Device2-2); page 51 (device3-6) & JP 2012-527089 A & US 2010/0288362 A1 & EP 2430677 A & CN 102439746 A & TW 201106515 A & KR 10-2012-0023641 A	1, 3-5, 7-8 2, 6

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
11 June, 2013 (11.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/046166 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 21 April 2011 (21.04.2011), paragraph [0156] (AK-4, AK-6, AK-7); paragraphs [0565], [0572]; table 8 (element 2-30); paragraph [0575]; table 11 (element 2-49) & US 2012/0193619 A1	1, 3, 7-8
X	JP 2011-086442 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0381] to [0389], [0437]; table 2 (Family: none)	1, 7-8
X	JP 2009-521110 A (Novaled AG.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0087] to [0092] & US 2009/0045728 A1 & EP 1804309 A1 & WO 2007/071450 A1 & DE 602006001930 D & KR 10-2008-0087011 A & CN 101375429 A	1, 3
Y	WO 2007/018004 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraph [0020]; chemical formula 7 ((1-a), (1-b), (1-c), (1-d)); paragraph [0071] & JP 2007-39405 A & US 2010/0108990 A1 & KR 10-2008-0031930 A & CN 101238122 A	2
Y	JP 2012-022953 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0026] to [0031], [0042] to [0048], [0056], [0057], [0099]; table 1; paragraph [0102]; chemical formula 13 (HAT, HA-1, HA-2); paragraph [0104]; table 2; fig. 1 & US 2012/0012820 A1	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/12(2006.01)i, C07C255/35(2006.01)i, C07C255/37(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07D487/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/12, C07C255/35, C07C255/37, C07D471/04, C07D487/14, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013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 (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/132236 A1 (GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC.) 2010. 11. 18, 明細書第 4 頁第 27 行-第 5 頁第 6 行, 第 12 頁 (NPH-3-NPH-9), 第 26 頁第 19-21 行, 第 37 頁第 24 行-第 38 頁第 11 行, 第 38 頁第 20 行-第 39 頁第 19 行, 第 45 頁 (CNR-1), 第 50 頁 (Device2-2), 第 51 頁 (device3-6) & JP 2012-527089 A & US 2010/0288362 A1 & EP 2430677 A & CN 102439746 A & TW 201106515 A & KR 10-2012-0023641 A	1, 3-5, 7-8 2, 6

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

11. 06. 2013

国際調査報告の発送日

18. 06. 2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小西 隆

20

4081

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
X	WO 2011/046166 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.04.21, [0156] (AK-4, AK-6, AK-7), [0565], [0572], [表8] (素子2-30), [0575], [表11] (素子2-49) & US 2012/0193619 A1	1, 3, 7-8
X	JP 2011-086442 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.04.28, [0381]-[0389], [0437], [表2] (ファミリーなし)	1, 7-8
X	JP 2009-521110 A (ノヴァレッド・アクチエンゲゼルシャフト) 2009.05.28, [0087]-[0092] & US 2009/0045728 A1 & EP 1804309 A1 & WO 2007/071450 A1 & DE 602006001930 D & KR 10-2008-0087011 A & CN 101375429 A	1, 3
Y	WO 2007/018004 A1 (出光興産株式会社) 2007.02.15, [0020], [化7] ((1-a), (1-b), (1-c), (1-d)), [0071] & JP 2007-39405 A & US 2010/0108990 A1 & KR 10-2008-0031930 A & CN 101238122 A	2
Y	JP 2012-022953 A (出光興産株式会社) 2012.02.02, [0026]-[0031], [0042]-[0048], [0056], [0057], [0099], [表1], [0102], [化13] (HAT, HA-1, HA-2), [0104], [表2], 図1 & US 2012/0012820 A1	6