

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/084639

発行日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(43) 国際公開日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H O 1 L 51/50</b> (2006.01)	H O 5 B 33/14	3 K 1 0 7
<b>C O 7 D 487/22</b> (2006.01)	C O 7 D 487/22	4 C O 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 58 頁)

出願番号	特願2016-561506 (P2016-561506)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/082093	(74) 代理人	110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(22) 国際出願日	平成27年11月16日(2015.11.16)	(72) 発明者	山田 哲也 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2014-237458 (P2014-237458)	(72) 発明者	関根 昇 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(32) 優先日	平成26年11月25日(2014.11.25)	(72) 発明者	服部 貴宗 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料

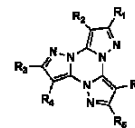
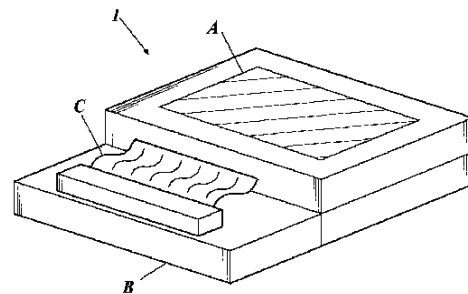
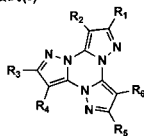
## (57) 【要約】

本発明の課題は、発光効率が高く、耐久性に優れた有機EL素子を提供することである。また、当該有機EL素子に適用可能な、青色発光ドーパントと組み合わせて使用することができる有機EL素子用材料を提供することである。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極に挟まれた少なくとも発光層を含む有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層の少なくとも1層が、一般式(I)で表される構造を有する化合物を含有していることを特徴とする。

## 【化1】

一般式(I)



(I)

## 【特許請求の範囲】

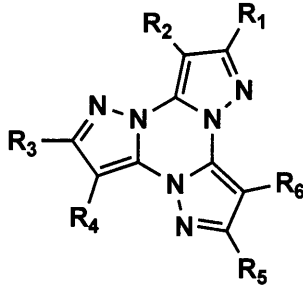
## 【請求項 1】

陽極と陰極に挟まれた少なくとも発光層を含む有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機層の少なくとも 1 層が、下記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 1】

## 一般式(I)



10

(上記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換若しくは置換基を有する、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲノ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロアリール基、シリル基若しくはシリルオキシ基を表す。ただし、 $R_1$ 、 $R_3$  及び  $R_5$  が表す置換基が全て同一の場合は、 $R_2$ 、 $R_4$  及び  $R_6$  のうち少なくともいずれかが一つが異なる。 $R_1$ 、 $R_3$  及び  $R_5$  のうち少なくともいずれかが一つが異なる置換基を表す場合は、 $R_2$ 、 $R_4$  及び  $R_6$  が表す置換基は全て同一であってもよい。)

20

30

## 【請求項 2】

前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  のうち一つから三つが、無置換若しくは置換基を有する、アリール基又はヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  のうち少なくとも一つが、窒素原子を有するヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 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】

前記発光層が、前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有していることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

## 【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。より詳しくは、発光効率が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネ

50

ッセンス素子と当該有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）は、陽極と陰極の間を、有機発光物質が含有された有機薄膜層（単層部又は多層部）で構成する薄膜型の全固体素子である。この様な有機EL素子に電圧を印加すると、有機薄膜層に陰極から電子が、陽極から正孔が注入され、これらが発光層（有機発光物質含有層）において再結合して励起子が生じる。有機EL素子はこれら励起子からの光の放出（蛍光・リン光）を利用した発光素子であり、次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

10

【0003】

さらに、蛍光発光を利用する有機EL素子に比べ、原理的に約4倍の発光効率が可能である励起三重項からのリン光発光を利用する有機EL素子がプリンストン大学から報告されて以来、室温でリン光を示す材料の開発を始めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。

このように、リン光発光方式は大変ポテンシャルの高い方式であるが、リン光発光を利用する有機ELデバイスにおいては、蛍光発光を利用するそれとは大きく異なり、発光中心の位置をコントロールする方法、とりわけ発光層の内部で再結合を行い、いかに発光を安定に行わせることができるかが、素子の効率・寿命を捕らえる上で重要な技術的課題となっている。

20

【0004】

そこで近年は発光層に隣接する形で、発光層の陽極側に位置する正孔輸送層や、発光層の陰極側に位置する電子輸送層等を備えた多層積層型の素子がよく知られている。また、発光層には発光ドーパントとしてのリン光発光性化合物とホスト化合物とを用いた混合層が多く用いられている。

一方、材料の観点からは素子性能向上に対する新規材料創出の期待が大きい。特に青色リン光発光を利用するにあたっては、青色リン光発光性化合物自身が高い三重項励起状態（ $T_1$ ）のエネルギー（以下、「 $T_1$ エネルギー」ともいう。）を有しているために、青色リン光発光性化合物よりも十分に高い三重項励起エネルギーを有する周辺材料の開発が強く求められている。

30

【0005】

高 $T_1$ エネルギーを有する周辺材料として、例えばピラゾール誘導体又はイミダゾールを環化三量化し、トリアジン環にそれぞれ3個のピラゾール環又はイミダゾール環が縮環した化合物、すなわちピラゾールトリマー又はイミダゾールトリマーを用いた有機EL素子用材料も報告されている（例えば、特許文献1～3参照。）。

【0006】

上記文献に記載のピラゾールトリマー及びイミダゾールトリマーは高い $T_1$ エネルギーを有しているが、青色リン光発光材料の周辺材料としての利用はいまだ報告されていない。

40

例えば、特許文献1では、ピラゾールトリマーを緑色に発光するリン光ドーパントのホスト材料へ適用した例が開示されているが、青色発光ドーパントと組み合わせて使用された記載はない。これは、ピラゾールトリマーを有機EL素子用材料として用いるにあたり、薄膜として積層した際に、その会合状態により本来の高い $T_1$ エネルギーを発揮できていないためであると推測される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-81050号公報

【特許文献2】特開2005-082644号公報

50

【特許文献3】特開2010-199592号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、発光効率が高く、耐久性に優れた有機EL素子を提供することである。また、当該有機EL素子に適用可能な、青色発光ドーパントと組み合わせて使用することができる有機EL素子用材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決すべく上記問題の原因等について検討した結果、特定構造を有するピラゾールトリマーが薄膜状態でも高 $T_1$ エネルギーを保持し、青色発光ドーパントの周辺材料として適用可能であることを見だし、本発明に至った。

すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

【0010】

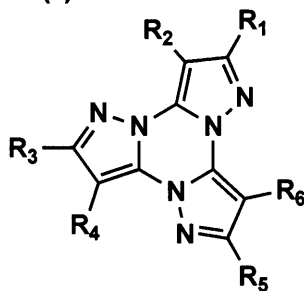
1. 陽極と陰極に挟まれた少なくとも発光層を含む有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機層の少なくとも1層が、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物を含有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0011】

【化1】

一般式(I)



【0012】

(上記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換若しくは置換基を有する、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲノ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロアリール基、シリル基若しくはシリルオキシ基を表す。ただし、 $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ が表す置換基が全て同一の場合は、 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ のうち少なくともいずれか一つが異なる。 $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ のうち少なくともいずれか一つが異なる置換基を表す場合は、 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ が表す置換基は全て同一であってもよい。)

【0013】

2. 前記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_6$ のうち一つから三つが、無置換若しくは置換基を有する、アリール基又はヘテロアリール基であることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0014】

10

20

30

40

50

3. 前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  のうち少なくとも一つが、窒素原子を有するヘテロアリアル基であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0015】

4. 前記発光層が、前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有していることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0016】

5. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載の前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【発明の効果】

【0017】

本発明の上記手段により、発光効率が高く、耐久性に優れた有機EL素子を提供することができる。また、当該有機EL素子に適用可能な、青色発光ドーパントと組み合わせて使用することができる有機EL素子用材料を提供することができる。

【0018】

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のよう

に推察している。  
一般的に、 $T_1$  エネルギーを大きくするためには、共役平面を小さくすることが望ましいことが知られている。しかしながら、共役平面の小さい化合物すなわち単環の芳香族化合物は、分子量が低いために熱的安定性が低く、また昇華が不可能となるなど有機EL素子用材料として用いるには不適であった。

【0019】

これに対して、ピラゾールトリマー及びイミダゾールトリマーは、単環の芳香族化合物に比較して大きな分子量と高い熱的安定性を持ち、しかも特異的に高い $T_1$  エネルギーを有していることから、有機EL素子用材料として興味深い構造であるが、青色リン光発光材料の周辺材料としての利用はいまだ報告されていない。

これは、ピラゾールトリマーを有機EL素子用材料として用いるにあたり、薄膜として積層した際に、本来の高い $T_1$  エネルギーを発揮できなくなってしまうためであると推測される。

この原因としては、薄膜中で一部のピラゾールトリマーが、その構造の平面性の高さのために凝集や結晶化するなどして、低い $T_1$  エネルギー成分へと変化してしまうことなどが考えられる。

【0020】

そこで、置換基を非対称に配している本発明に係る一般式 (I) で表される構造を有する化合物 (以下、ピラゾールトリマーともいう。) が、分子同士の凝集性が低減し、また結晶性も低いと考えられる点で青色発光ドーパントとの組み合わせに適しているとの発想に至った。化合物の凝集及び結晶化を防止することによって、これらにより引き起こされる低 $T_1$  エネルギー成分の生成や、キャリア移動のトラップサイト生成に代表される、発光効率や寿命の低下の原因となる不具合の発生確率を下げることができるものと推察している。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

【図2】表示部Aの模式図

【図3】画素の模式図

【図4】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図

【図5】照明装置の概略図

【図6】照明装置の模式図

【図7A】有機ELフルカラー表示装置の概略構成図

10

20

30

40

50

【図 7 B】有機 EL フルカラー表示装置の概略構成図

【図 7 C】有機 EL フルカラー表示装置の概略構成図

【図 7 D】有機 EL フルカラー表示装置の概略構成図

【図 7 E】有機 EL フルカラー表示装置の概略構成図

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の有機 EL 素子は、陽極と陰極に挟まれた少なくとも発光層を含む有機層を有する有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記有機層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有していることを特徴とする。

この特徴は、各請求項に係る発明に共通又は対応する技術的特徴である。なお、本発明において記す「ピラゾールトリマー」とは、一般式 (I) の中心骨格である、ヘキサヒドロトリアジン環に 3 個のピラゾール環が縮環した構造を表す。

【0023】

本発明の実施態様としては、前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  のうち一つから三つが、無置換若しくは置換基を有する、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましい。これにより、立体障害の観点から、薄膜を形成した際のエントロピーが増大し、安定な膜を得ることができる。

【0024】

また、本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  のうち少なくとも一つが、窒素原子を有するヘテロアリール基であることが好ましい。

【0025】

また、本発明の実施態様としては、前記発光層が、前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物を含有していることにより、発光効率の向上を図ることができ好ましい。

【0026】

本発明に係る前記一般式 (I) で表される構造を有する化合物は、有機エレクトロルミネセンス素子用材料に含有され得る。これにより、青色発光ドーパントと組み合わせ使用することができる。

【0027】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、以下の説明において示す「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0028】

《有機 EL 素子の構成層》

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

(1) 陽極 / 発光層 / 陰極

(2) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(3) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

(4) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(5) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(6) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

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

【0029】

上記の中で (7) の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

本発明に係る発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層 (正孔障壁層ともいう。) や電子注入層 (陰極バッファ層ともいう。) を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻

10

20

30

40

50

止層（電子障壁層ともいう。）や正孔注入層（陽極バッファ層ともいう。）を設けてもよい。

【0030】

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

本発明に係る正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれ、複数層で構成されていてもよい。

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」という。

【0031】

（タンデム構造）

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

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

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

ここで、上記複数の発光ユニットは全て同じであっても異なってもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なってもよい。複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層（中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれる。）を介して積層されていてもよく、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

【0032】

中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 $ZnO_2$ 、TiN、ZrN、HfN、 $TiO_x$ 、 $VO_x$ 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaB_6$ 、 $RuO_2$ 、Al等の導電性無機化合物層、これら導電性無機化合物の2層膜や多層膜、また $C_{60}$ 等のフラレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた（1）～（7）の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0033】

タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第7420203号明細書、米国特許第7473923号明細書、米国特許第6872472号明細書、米国特許第6107734号明細書、米国特許第6337492号明細書、特開2011-96679号公報、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

【0034】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極又は電子輸送層及び正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

発光層の層厚の総和は特に制限はないが、層を構成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加することを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、好ましくは2nm～5μmの範囲に調整され、更に好ましくは2～200nmの範囲に調整され、特に好ましくは5～100nmの範囲に調整される。

10

20

30

40

50

## 【0035】

発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を用いて、例えば、真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいい、例えば、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・プロジェクト（Langmuir-Blodgett法））等を挙げることができる。）等により成膜して形成することができる。

本発明の有機EL素子の発光層が、発光ドーパント（リン光発光性ドーパントや蛍光発光性ドーパント等）化合物と、ホスト化合物とを含有することが好ましい。

## 【0036】

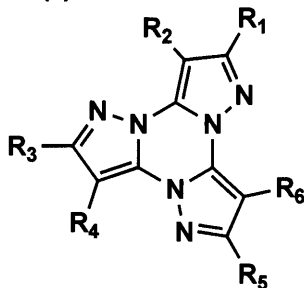
## (1) ホスト化合物

本発明に係る下記一般式(I)で表される構造を有する化合物は、有機EL素子用材料として用いることができ、特にホスト化合物として用いられることが好ましい。

## 【0037】

## 【化2】

## 一般式(I)



## 【0038】

上記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は無置換若しくは置換基を有する、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲノ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロアリール基、シリル基若しくはシリロキシ基を表す。ただし、 $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ が表す置換基が全て同一の場合は、 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ のうち少なくともいずれかが一つが異なる。 $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ のうち少なくともいずれかが一つが異なる置換基を表す場合は、 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ が表す置換基は全て同一であってもよい。なお、 $R_1 \sim R_6$ が有する置換基としては、 $R_1 \sim R_6$ が表す置換基と同義の置換基を挙げることができる。

## 【0039】

当該化合物が、ホスト化合物として好ましく用いられる理由を説明する。

これまでに、ピラゾールトリマーの骨格を有する化合物は知られており、置換基としてアリール基又はヘテロアリール基を有するものも開示されている。また、これらの化合物を有機EL素子用材料として用いた例も報告されている。しかしながら、ピラゾールトリマーの骨格を有する化合物を用いた有機EL素子には、耐熱性や素子寿命等の耐久性の点で問題があった。

## 【0040】

これは、これまでに合成されたピラゾールトリマーが、平面性が高いためにスタッキングによる凝集が起きやすく、また対称性が高いために結晶化が起きやすい点が要因であっ

10

20

30

40

50

たとえられる。したがって、ピラゾールトリマーの平面性や対称性に由来する膜物性の変化によって有機EL素子内に劣化が起きたため耐熱性や素子寿命等の耐久性の問題を引き起こしていたものと推測している。

#### 【0041】

また、特に青色リン光発光性化合物の周辺材料としてピラゾールトリマー誘導体を用いられた例はなかった。これは、ピラゾールトリマー誘導体のうち、青色リン光発光性化合物よりも三重項励起エネルギーが十分に高いものが、これまで見出されていないためであるとえられる。

例えば、すでに化合物の報告がされている、ピラゾールトリマーのそれぞれのピラゾール環の3位及び4位をアリール基又はヘテロアリール基とした化合物は、ピラゾールトリマーの平面がアリール基又はヘテロアリール基へと拡張されるために三重項励起エネルギーが低下するとえられる。

#### 【0042】

これに対して本発明では、有機EL素子用材料としても適用可能な、青色リン光発光性化合物の周辺材料として、一般式(I)で表される構造を有する化合物である、置換基を適切に導入したピラゾールトリマーを用いる。

すなわち、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物は、ピラゾールトリマーの6か所の置換可能位置に対して、非対称となるように水素原子又は任意の置換基を導入した構造であることが特徴である。

ここで、非対称とは、ピラゾールトリマーを構成するそれぞれのピラゾール環の3位、すなわち $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ が表す置換基が全て同一の場合は、 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ のうち少なくともいずれかが一つが異なり、 $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ のうち少なくともいずれかが一つが異なる置換基を表す場合は、 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ が表す置換基は全て同一であってもよいことを意味している。

#### 【0043】

有機EL素子において、素子の発光性が低下していく原因のひとつに、有機薄膜の変化が挙げられる。その要因として、電圧を印加し駆動するにしたがい、有機薄膜を構成する有機化合物が徐々に移動し、凝集又は結晶化することがえられる。一般に対称性が高い分子は結晶性が高くなる傾向にあり、対称に置換基を導入したピラゾールトリマーでは結晶化が起こりやすいとえられる。

これに対して本発明においては、非対称に置換基を導入したピラゾールトリマーを用いることにより、ピラゾールトリマー分子間のスタッキングを阻害し、凝集や結晶化を防いでアモルファス性を保持することができるとえられる。

#### 【0044】

また、非対称な修飾により、ピラゾールトリマー分子自身のエントロピーが増大し、これを用いて有機薄膜とすることで、薄膜自体のエントロピーも増大する。エントロピーの増大は自由エネルギーの低下を意味するため、薄膜の安定性が向上することにもつながり、その結果、有機EL素子の耐熱性が向上するものと推測される。

また、アモルファス性が高く安定性の高い有機薄膜を用いることで電子やホールといったキャリアの輸送性が向上するとえられ、これによって有機EL素子を低電圧で駆動することができるものと推測される。駆動電圧の低下は発光効率の向上及び素子への負担の低減につながり、素子寿命の延長にも寄与している。

#### 【0045】

また、それぞれのピラゾール環の置換可能な位置に、適切に置換基を導入することにより、分子のHOMO準位及びLUMO準位が調節される。固有のHOMO準位及びLUMO準位を有するピラゾールトリマーに対し、様々な準位を有する、アリール基又はヘテロアリール基を組み合わせることで、分子全体の準位を、臨機応変にチューニングすることが可能となる。これによって周辺層などの準位に対する要求に応えることが可能となり、発光性や素子寿命を改善することができたものとえられる。

#### 【0046】

本発明の実施態様としては、前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_6$  のうち一つから三つが、無置換若しくは置換基を有する、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましい。これにより、立体障害の観点から、薄膜を形成した際のエントロピーが増大し、安定な膜を得ることができる。

$R_1 \sim R_6$  が表す置換基は、 $T_1$  エネルギーが  $2.70 \text{ eV}$  以上 ( $460 \text{ nm}$  以下) となるものが好ましい。例えば、 $R_1$  としてフェニル基を用いる場合に、 $R_1$  とピラゾールトリマーとの結合を水素結合に置き換えた化合物、すなわちベンゼンの  $T_1$  エネルギーが  $2.70 \text{ eV}$  以上であれば、 $R_1$  が表す置換基として好ましく用いることができる。

また、 $R_1 \sim R_6$  が表す置換基は、 $R_1 \sim R_6$  を有する一般式 (I) で表される構造を有する化合物のガラス転移温度  $T_g$  を向上させるもの、又は適度な分子量を持ち  $R_1 \sim R_6$  を有する一般式 (I) で表される構造を有する化合物に減圧下での昇華性を付与するものなど、目的によって適宜選択できる。

#### 【0047】

$R_1 \sim R_6$  として具体的には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲノ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロアリール基又はシリル基、シリルオキシ基等を示す。

#### 【0048】

ここでアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状を含んでおり、好ましくは炭素数  $1 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $1 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $1 \sim 10$  であり、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシル、 $n$ -ドデシル、 $n$ -オクタデシル、 $n$ -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル又は1-アダマンチル等が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、好ましくは炭素数  $1 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $1 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $1 \sim 10$  であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ又は2-エチルヘキシロキシ等が挙げられる。

また、アリールオキシ基としては、好ましくは炭素数  $6 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $6 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $6 \sim 12$  であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ又は2-ナフチルオキシ等が挙げられる。

また、ヘテロ環オキシ基としては、好ましくは炭素数  $1 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $1 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $1 \sim 12$  であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジルオキシ又はキノリルオキシ等が挙げられる。

#### 【0049】

また、アシル基としては、好ましくは炭素数  $1 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $1 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $1 \sim 12$  であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル又はピバロイル等が挙げられる。

また、アルコキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数  $2 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $2 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $2 \sim 12$  であり、例えばメトキシカルボニル又はエトキシカルボニル等が挙げられる。

また、アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数  $7 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $7 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $7 \sim 12$  であり、例えばフェニルオキシカルボニル等が挙げられる。

また、アシルオキシ基としては、好ましくは炭素数  $2 \sim 30$ 、より好ましくは炭素数  $2 \sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数  $2 \sim 10$  であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

また、アシルアミノ基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。

【0050】

また、アルキルチオ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。

また、アリールチオ基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、さら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。

また、ヘテロ環チオ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルチオ、2 - ベンズイミゾリルチオ、2 - ベンズオキサゾリルチオ、2 - ベンズチアゾリルチオ等が挙げられる。

【0051】

また、スルホニル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシル、トリフルオロメタンスルホニル等が挙げられる。

また、スルフィニル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。

また、リン酸アミド基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。

【0052】

また、ハロゲノ基としては、例えばフルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基等が挙げられる。

また、シリル基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

また、シリルオキシ基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ等が挙げられる。

【0053】

$R_1 \sim R_6$  の組み合わせとしては、特に上記範囲のなかでは特に制限されないが、アリール基及びヘテロアリール基の数が 1 ~ 3 であることが好ましい。このようにすることで、ピラゾールトリマーの平面がアリール基又はヘテロアリール基へと拡張されることを抑制し、共役系の拡大を防いで三重項励起エネルギーを高く保つことができるため、青色リン光材料へも好適に使用できる。この場合、その他の置換基としては共役系を延長しない基、すなわち具体的にはアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ハロゲノ基、シアノ基、ニトロ基、シリル基、シリルオキシ基を挙げることができ、好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲノ基、シアノ基、シリル基である。

【0054】

アリール基又はヘテロアリール基としては、例えばフェニル基、トリフェニレン基、フルオレン基、ピロリル基、フラニル基、チエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、1, 2, 3 - トリアゾリル基、1, 2, 4 - トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基を挙げることができる。

$R_1 \sim R_6$  としてさらに好ましくは、ヘテロアリール基である。なお、 $R_1 \sim R_6$  がヘ

10

20

30

40

50

テロアリール基であり、その環を構成する炭素以外のヘテロ原子とピラゾールトリマーとの間で共有結合を形成しうる場合には、ヘテロ原子で結合した方がより好ましい。例えばカルバゾリル基は1位から8位までの炭素原子又は窒素原子で結合することが可能であるが、窒素原子で結合したものがより好ましい。具体的には、窒素原子で結合したカルバゾリル基やベンゾイミダゾリル基、ジフェニルトリアゾリル基などを挙げるができる。

【0055】

これらの置換基をピラゾールトリマーの適切な位置に導入することにより、素子化時の薄膜の安定性の向上とキャリア輸送性の向上、分子のHOMO準位及びLUMO準位の調節が同時に達成できるので、性能の優れた有機EL素子を得ることができる。

また、本発明の有機EL素子用材料は、対称に置換されたピラゾールトリマーと混合して使用することもできる。この場合、有機薄膜中の成分数が増えることから膜中のエントロピーが増大し、膜質が安定化して、素子の発光寿命が延長されることが期待される。

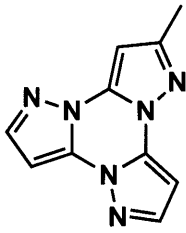
【0056】

以下、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。なお、以下に示した化合物については機能を阻害しない程度に更に置換基を有することも好ましい。

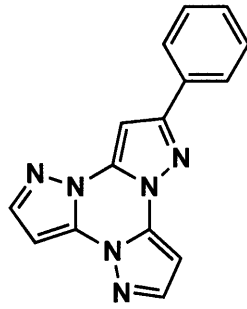
【0057】

【化3】

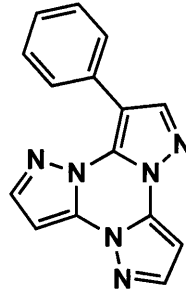
H-1



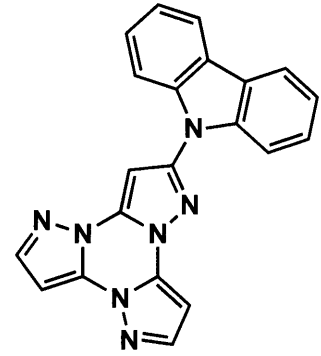
H-2



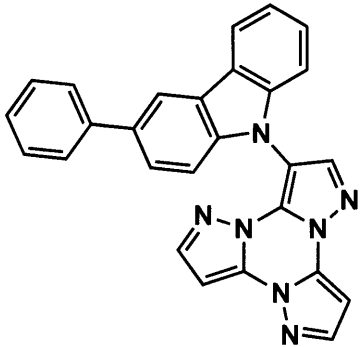
H-3



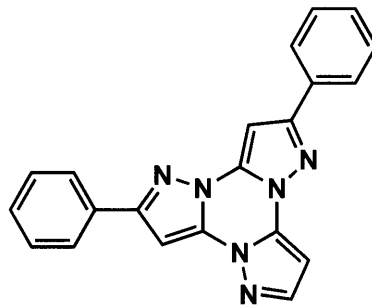
H-4



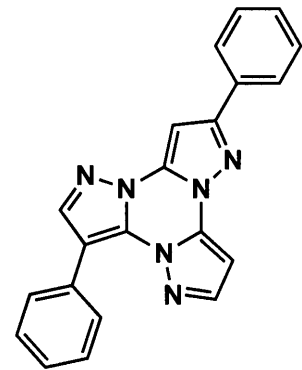
H-5



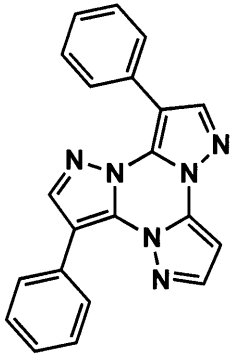
H-6



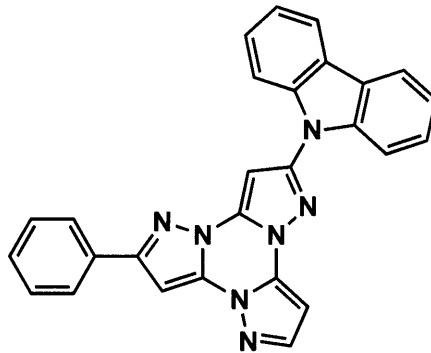
H-7



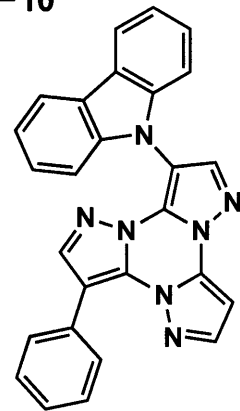
H-8



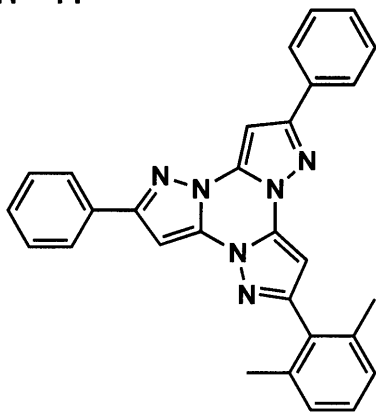
H-9



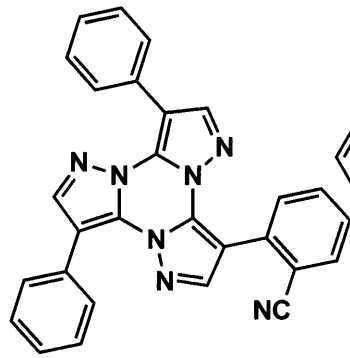
H-10



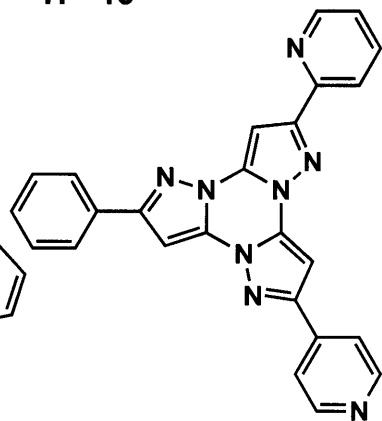
H-11



H-12



H-13



10

20

30

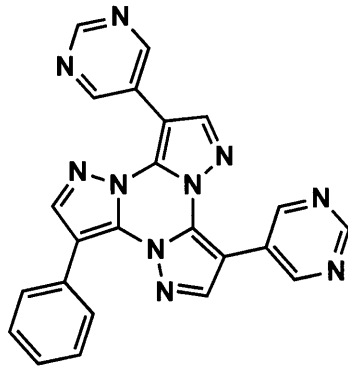
40

50

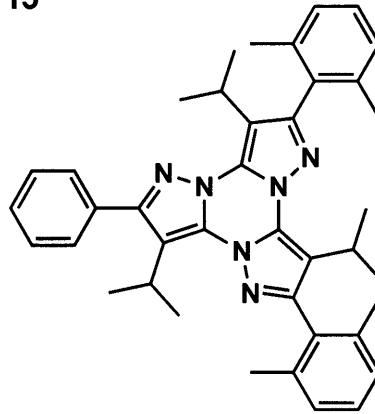
【0058】

【化4】

H-14

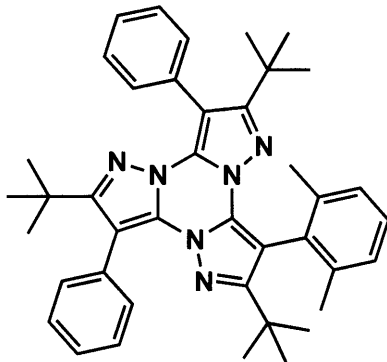


H-15

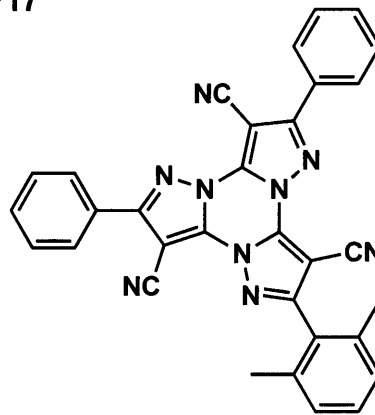


10

H-16

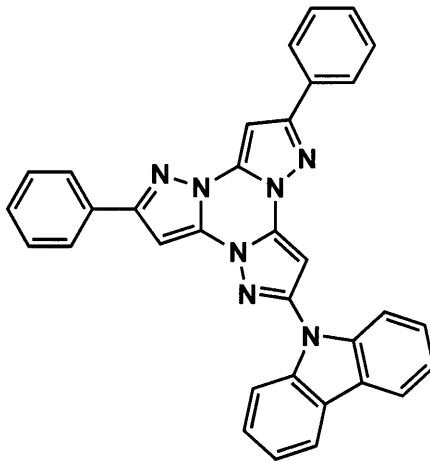


H-17

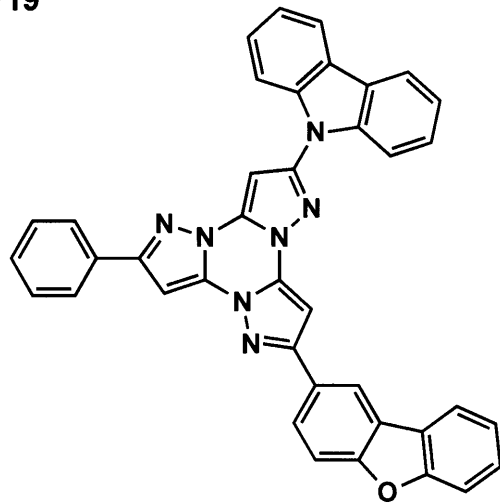


20

H-18



H-19



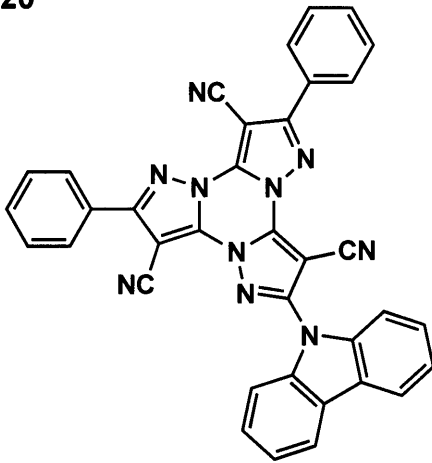
30

40

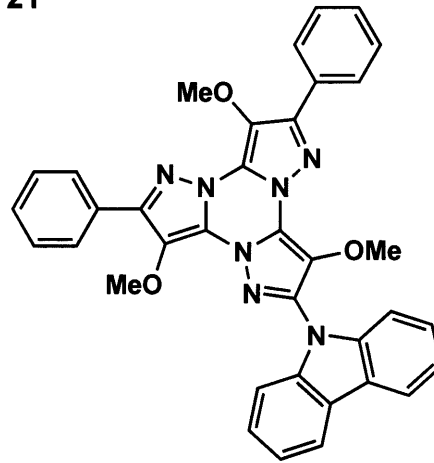
【0059】

【化5】

H-20

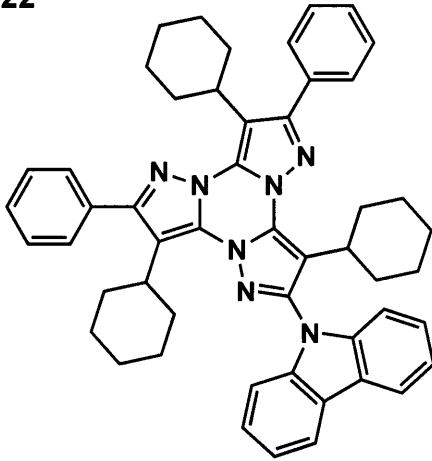


H-21

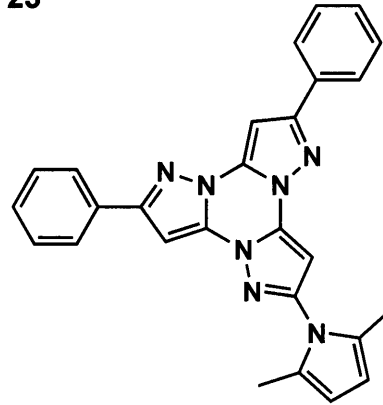


10

H-22

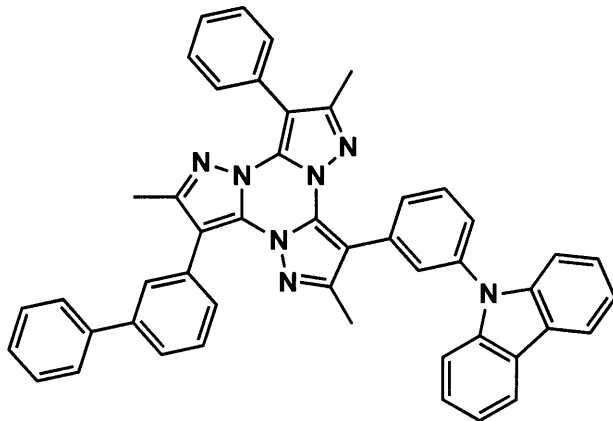


H-23

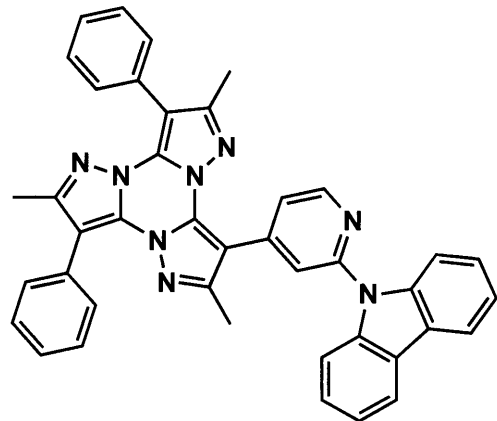


20

H-24



H-25



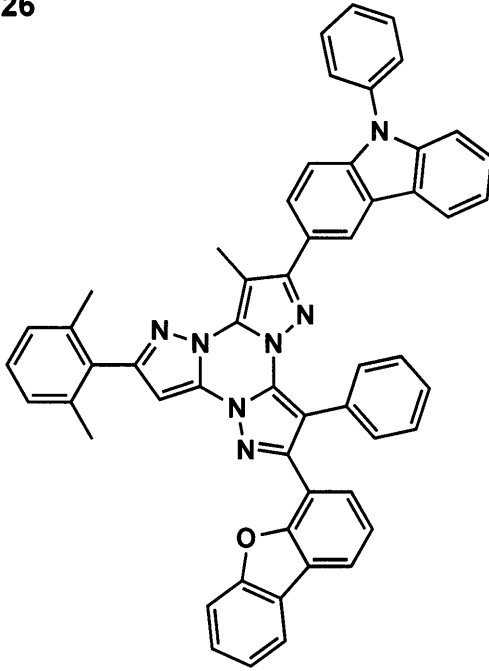
30

40

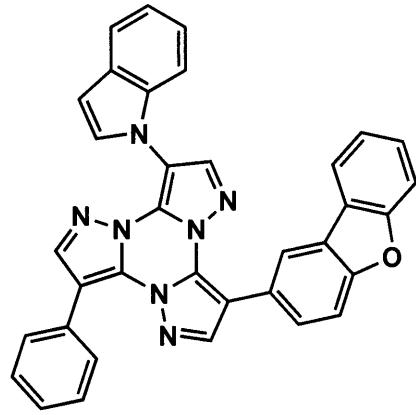
【0060】

【化6】

H-26

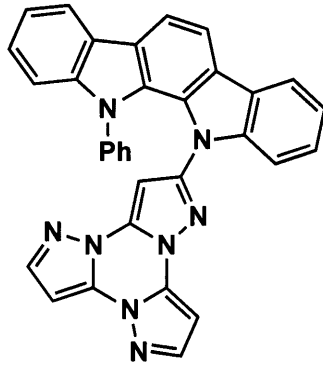


H-27

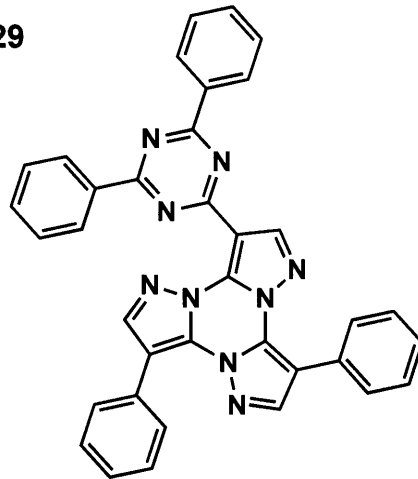


10

H-28



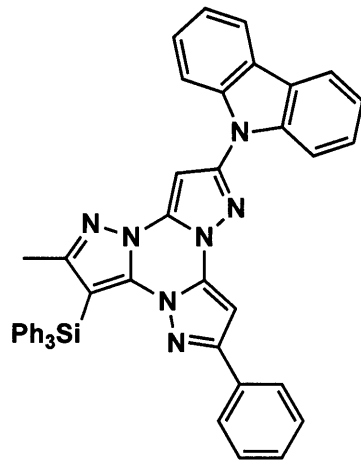
H-29



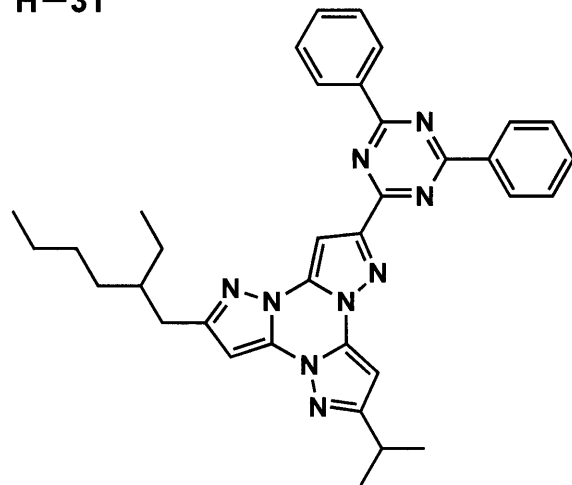
20

30

H-30



H-31

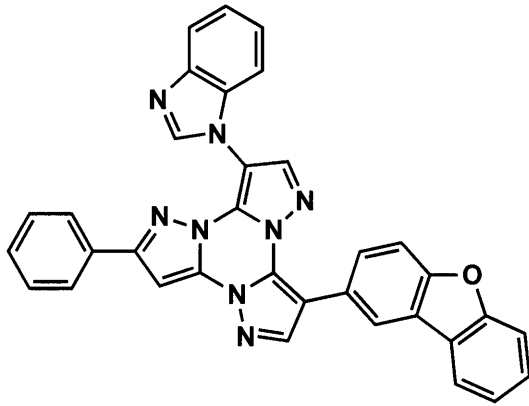


40

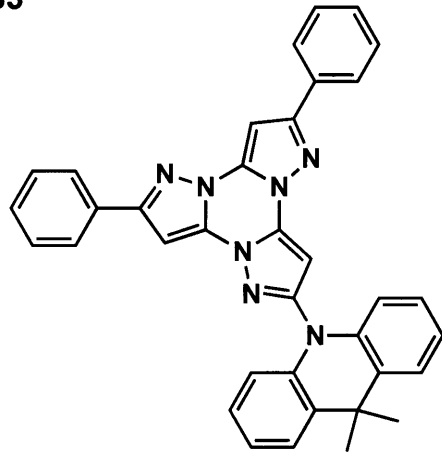
【0061】

【化7】

H-32

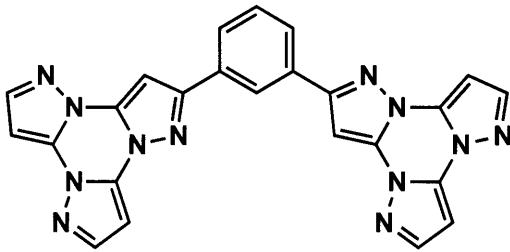


H-33

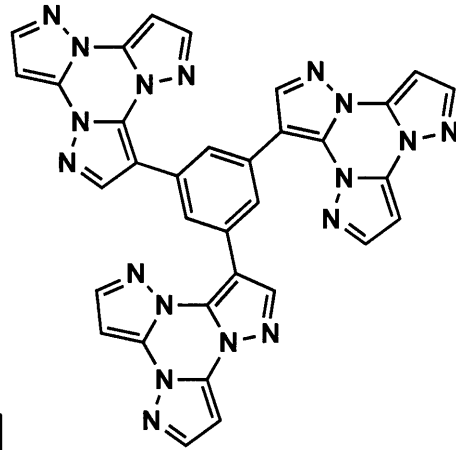


10

H-34

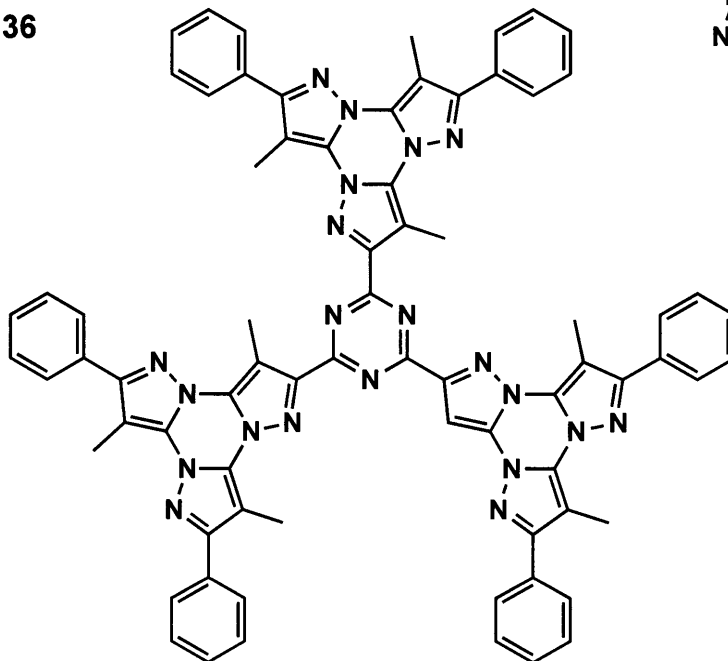


H-35



20

H-36



30

40

【0062】

[一般式(I)で表される構造を有する化合物の合成方法]

(1.1) H-11の合成例

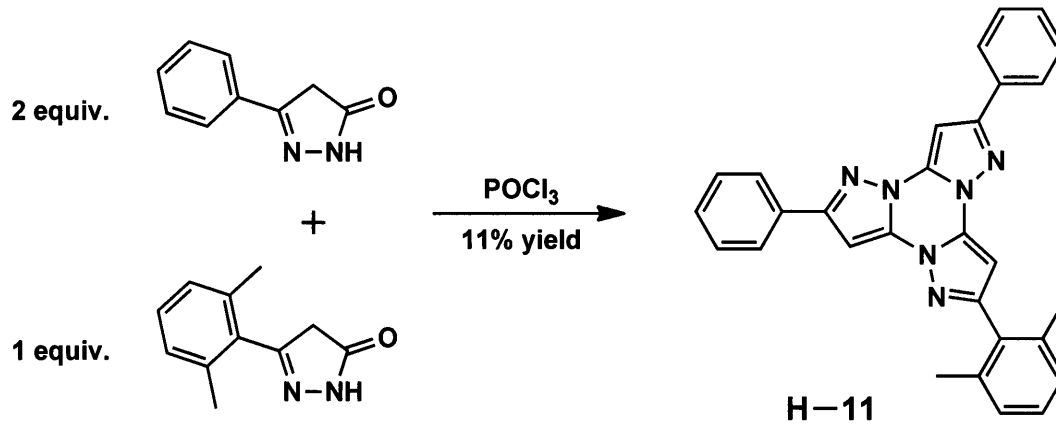
一般式(I)で表される構造を有する化合物は、Chem. Heterocycl. Compd., 30巻、540頁、1994年及びChem. Heterocycl. Compd., 32巻、789頁、1996年を参考に合成した。

50

例えば、H - 11 は、2 当量の 3 - フェニル - 5 - ピラゾロンと 1 当量の 3 - キシリル - 5 - ピラゾロンをオキシ塩化リンの存在下で加熱することで得られた。得られた化合物の  $^1\text{H}$  - NMR 及び質量分析を測定し、目的物であると同定した。

【 0 0 6 3 】

【 化 8 】



10

【 0 0 6 4 】

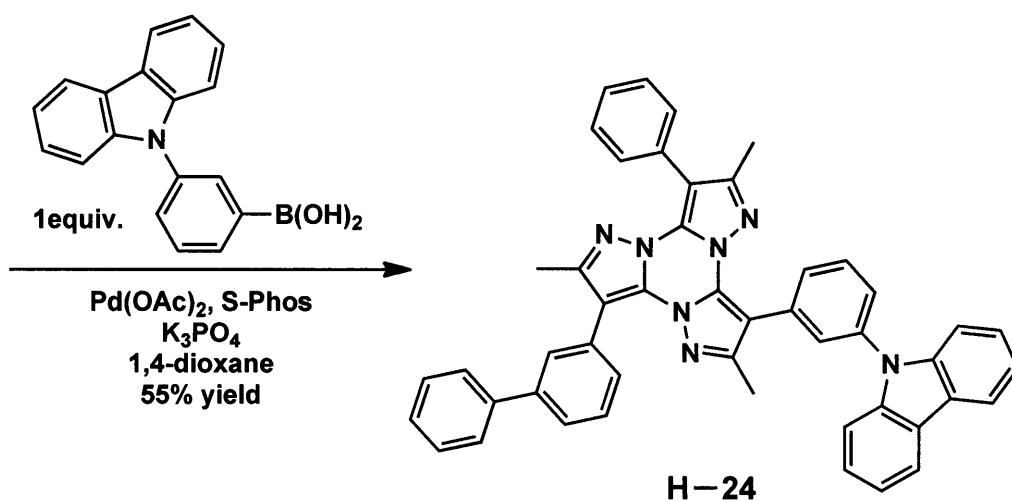
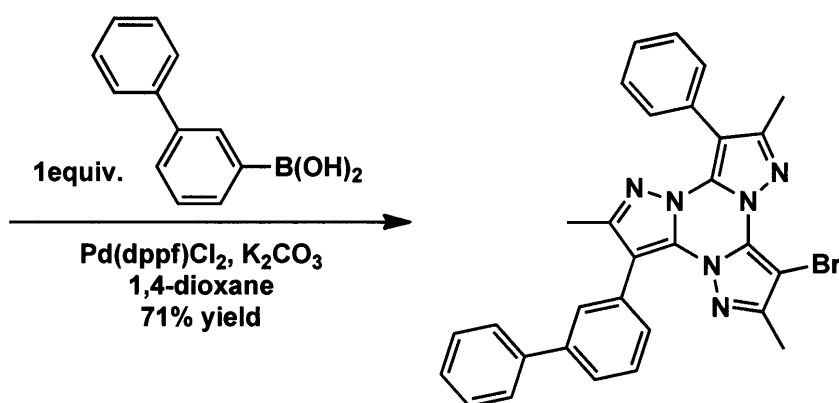
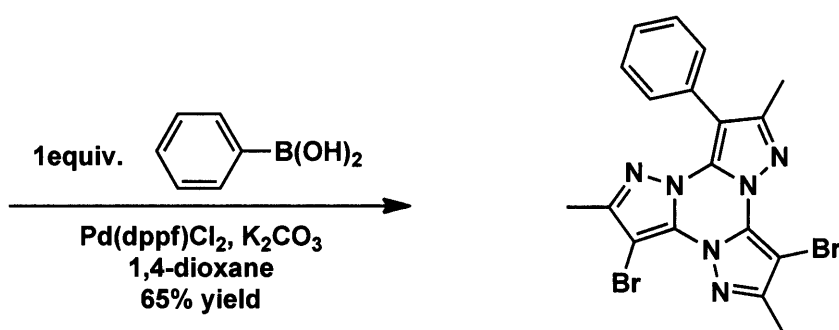
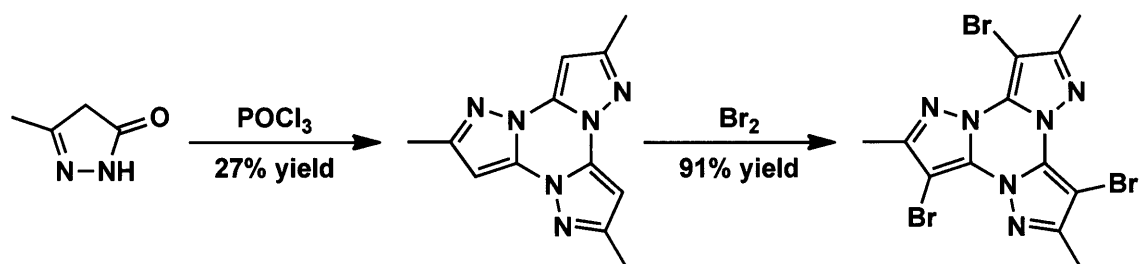
( 1 . 2 ) H - 2 4 の 合 成 例

H - 2 4 は、3 - メチル - 5 - ピラゾロンをオキシ塩化リンの存在下で加熱して得られる中間体をプロモ化し、続いてピラゾールトリマーに対して 1 当量ずつのフェニルボロン酸、ビフェニルボロン酸、及びカルバゾリルフェニルボロン酸を、パラジウム触媒を用いた鈴木 - 宮浦カップリングを順次行うことで得られた。得られた化合物の  $^1\text{H}$  - NMR 及び質量分析を測定し、目的物であると同定した。

20

【 0 0 6 5 】

## 【化 9】



## 【0066】

本発明に用いることができるホスト化合物（発光ホスト、発光ホスト化合物ともいう。）は、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であり、かつ室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義され

10

20

30

40

50

る。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

#### 【0067】

また、本発明においては、従来公知のホスト化合物を一つ又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述するリン光ドーパントとして用いられるイリジウム錯体及び/又は従来公知の化合物を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

#### 【0068】

本発明に併用することができる公知のホスト化合物としては正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T<sub>g</sub>(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。

また、本発明に用いられるホスト化合物としては、低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物(重合性ホスト化合物)でもよく、このような化合物を1種又は複数種用いても良い。

#### 【0069】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物が挙げられる。

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等である。

#### 【0070】

##### (2) 発光性ドーパント

発光性ドーパント(発光ドーパント、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。)について説明する。

発光性ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント(蛍光ドーパント、蛍光性化合物、蛍光発光性化合物ともいう。)、リン光発光性ドーパント(リン光ドーパント、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう。)を用いることができる。

#### 【0071】

##### (2.1) リン光ドーパント

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

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

#### 【0072】

リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こって発光性ホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得る

10

20

30

40

50

というエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

【0073】

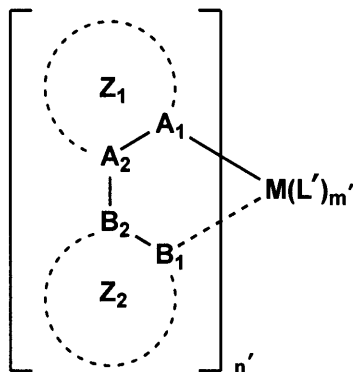
以下、一般式(DP)で表され、本発明において好適に用いられるリン光発光性化合物(リン光発光性ドーパント)について説明する。

【0074】

【化10】

10

一般式(DP)



20

【0075】

式中、Mは、Ir、Pt、Rh、Ru、Ag、Cu又はOsを表す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、それぞれ、炭素原子又は窒素原子を表す。環Z<sub>1</sub>は、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>とともに形成される6員の芳香族炭化水素環又は5員若しくは6員の芳香族複素環を表す。環Z<sub>2</sub>は、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>とともに形成される5員又は6員の芳香族複素環を表す。環Z<sub>1</sub>及び環Z<sub>2</sub>は置換基を有していてもよく、さらに置換基同士が結合して縮環構造を形成していてもよい。また、各々の配位子の置換基が、互いに結合して、配位子同士が連結していてもよい。Lは、Mに配位したモノアニオン性の二座配位子を表す。mは、0~2の整数を表す。nは、1~3の整数を表す。m+nは、2又は3である。m及びnが2以上の場合、環Z<sub>1</sub>及び環Z<sub>2</sub>で表される配位子及びLは、各々、同じでも異なってもよい。

30

【0076】

一般式(DP)において、Mは、Ir、Pt、Rh、Ru、Ag、Cu又はOsを挙げることができ、Ir、Pt、Rh、Ru又はOsであることがより好ましく、Ir、Pt又はOsであることがより好ましい。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、各々炭素原子又は窒素原子を表し、環Z<sub>1</sub>は、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>とともに形成される6員の芳香族炭化水素環、又は5員又は6員の芳香族複素環を表し、環Z<sub>2</sub>は、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>とともに形成される5員又は6員の芳香族複素環を表す。

40

【0077】

環Z<sub>2</sub>は、5員の芳香族複素環であることが好ましく、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましい。

環Z<sub>1</sub>及び環Z<sub>2</sub>は、置換基を有していてもよく、置換基として好ましくは、アリール基、ヘテロアリール基、シリル基、アルキル基であり、さらに好ましくはフェニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフエニル基、トリフェニルシリル基、メチル基、イソプロピル基であって、より好ましくはフェニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフエニル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。また、環Z<sub>1</sub>及び環Z<sub>2</sub>の置換基は、さらに置換基同士が結合して縮環構造を形成していてもよ

50

い。また、各々の配位子の置換基が互いに結合して、配位子同士が連結していてもよい。

【0078】

L は、Mに配位したモノアニオン性の二座配位子を表す。

m は0～2の整数を表し、n は1～3の整数を表し、m + n は2又は3である。

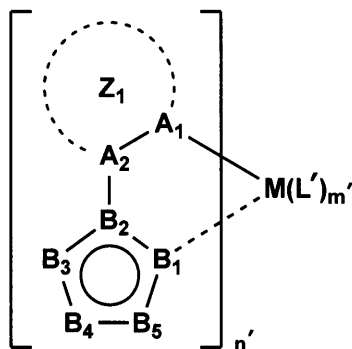
m 及び n が2以上のとき、環 Z<sub>1</sub> 及び環 Z<sub>2</sub> で表される配位子及び L は各々同じでも異なってもよい。

一般式(DP)の構造は、好ましくは下記一般式(DP-1)又は(DP-2)の構造で表される。

【0079】

【化11】

### 一般式(DP-1)



10

20

30

40

50

【0080】

一般式(DP-1)において、M、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、環 Z<sub>1</sub>、L、m 及び n は、一般式(DP)におけるM、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、環 Z<sub>1</sub>、L、m 及び n と同義である。

B<sub>3</sub>～B<sub>5</sub>は、芳香族複素環を形成する原子群であり、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。B<sub>3</sub>～B<sub>5</sub>が有する置換基としては、前述の一般式(DP)における環 Z<sub>1</sub> 及び環 Z<sub>2</sub> が有する置換基と同義の基が挙げられる。

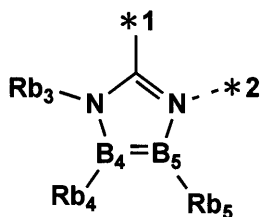
【0081】

一般式(DP-1)において B<sub>1</sub>～B<sub>5</sub> で形成される芳香族複素環は、下記一般式(DP-1a)、(DP-1b)及び(DP-1c)の構造のいずれかで表されることが好ましく、一般式(DP-1c)の構造で表されることがより好ましい。

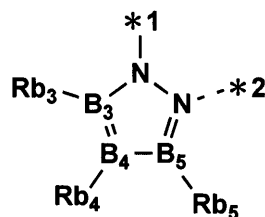
【0082】

【化12】

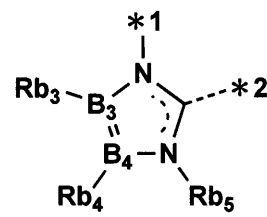
### 一般式(DP-1a)



### 一般式(DP-1b)



### 一般式(DP-1c)



【0083】

一般式(DP-1a)、(DP-1b)及び(DP-1c)において、\*1は一般式(DP-1)のA<sub>2</sub>との結合部位を表し、\*2はMとの結合部位を表す。

Rb<sub>3</sub>～Rb<sub>5</sub>は水素原子又は置換基を表し、Rb<sub>3</sub>～Rb<sub>5</sub>で表される置換基としては、前述の一般式(DP)における環 Z<sub>1</sub> 及び環 Z<sub>2</sub> が有する置換基と同義の基が挙げら

れる。

一般式 (DP - 1 a) における  $B_4$  及び  $B_5$  は、炭素原子又は窒素原子であり、より好ましくは少なくとも一つが炭素原子である。

一般式 (DP - 1 b) における  $B_3 \sim B_5$  は、炭素原子又は窒素原子であり、より好ましくは少なくとも一つは炭素原子である。

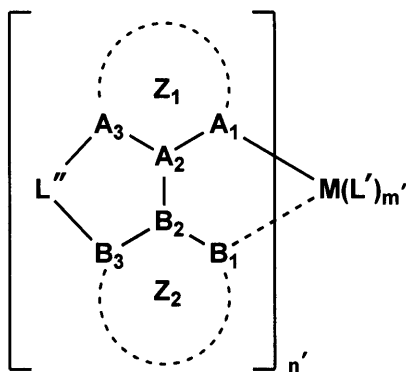
一般式 (DP - 1 c) における  $B_3$  及び  $B_4$  は、炭素原子又は窒素原子であり、より好ましくは少なくとも一つは炭素原子であり、 $R_{b_3}$  と  $R_{b_4}$  で表される置換基がさらに互いに結合して縮環構造を形成していることがより好ましく、このとき新たに形成される縮環構造は芳香族環であることが好ましく、ベンゾイミダゾール環、イミダゾピリジン環、イミダゾピラジン環又はプリン環のいずれかであることが好ましい。 $R_{b_5}$  はアルキル基、アリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

10

【0084】

【化13】

### 一般式(DP-2)



20

【0085】

一般式 (DP - 2) において、 $M$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、環  $Z_1$ 、 $L$ 、 $m$  及び  $n$  は、一般式 (DP) における  $M$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、環  $Z_1$ 、 $L$ 、 $m$  及び  $n$  と同義である。

環  $Z_2$  は、 $B_1 \sim B_3$  とともに形成される5員の芳香族複素環を表す。

30

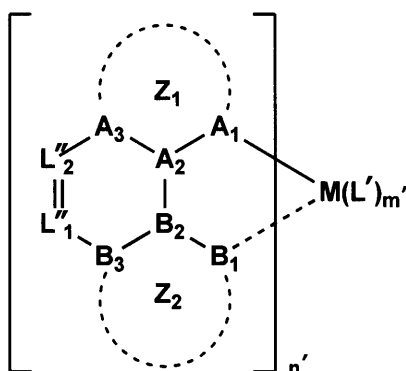
$A_3$  及び  $B_3$  は炭素原子又は窒素原子を表し、 $L$  は2価の連結基を表す。 $L$  で表される2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、2価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又はこれらを任意に組み合わせた連結基等が挙げられる。

一般式 (DP - 2) は、さらに一般式 (DP - 2 a) で表されることが好ましい。

【0086】

【化14】

### 一般式(DP-2a)



40

【0087】

50

一般式 (DP - 2 a) において、M、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、環 Z<sub>1</sub>、環 Z<sub>2</sub>、L、m 及び n は、一般式 (DP - 2) における M、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、環 Z<sub>1</sub>、環 Z<sub>2</sub>、L、m 及び n と同義である。

L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> は C - R b<sub>6</sub> 又は窒素原子を表し、R b<sub>6</sub> は水素原子又は置換基を表す。L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> が C - R b<sub>6</sub> の場合は R b<sub>6</sub> 同士が互いに結合し環を形成してもよい。

一般式 (DP)、(DP - 1)、(DP - 2) 及び (DP - 2 a) において、A<sub>2</sub> が炭素原子であることが好ましく、さらに A<sub>1</sub> が炭素原子であることが好ましい。より好ましくは環 Z<sub>1</sub> が置換又は無置換のベンゼン環又はピリジン環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。

【0088】

(2.2) 蛍光ドーパント

蛍光ドーパントとしては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等や、レーザー色素に代表される蛍光量子収率が高い化合物が挙げられる。

【0089】

[従来公知のドーパントとの併用]

また、本発明に用いられる発光ドーパントは、複数種の化合物を併用して用いてもよく、構造の異なるリン光ドーパント同士の組み合わせや、リン光ドーパントと蛍光ドーパントを組み合わせ用いてもよい。

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

Nature, 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett., 78, 1622 (2001)、Adv. Mater., 19, 739 (2007)、Chem. Mater., 17, 3532 (2005)、Adv. Mater., 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許出願公開第2006/835469号明細書、米国特許出願公開第2006/0202194号明細書、米国特許出願公開第2007/0087321号明細書、米国特許出願公開第2005/0244673号明細書、Inorg. Chem., 40, 1704 (2001)、Chem. Mater., 16, 2480 (2004)、Adv. Mater., 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett., 86, 153505 (2005)、Chem. Lett., 34, 592 (2005)、Chem. Commun., 2906 (2005)、Inorg. Chem., 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許出願公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許出願公開第2009/0108737号明細書、米国特許出願公開第2009/0039776号明細書、米国特許第6921915号明細書、米国特許第6687266号明細書、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2006/0008670号明細書、米国特許出願公開第2009/0165846号明細書、米国特許出願公開第2008/0015355号明細書、米国特許第7250226号明細書、米国特許第7396598号明細書、米国特許出願公開第2006/0263635号明細書、米国特許出願公開第2003/0138657号明細書、米国特許出願公開第2003/0152802号明細書、米国特許第7090928号明細書、Angew. Chem. Int. Ed., 47, 1 (2008)、Chem. Mater., 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem., 46, 4308 (2007)、Organometallics, 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett.

10

20

30

40

50

t . , 7 4 , 1 3 6 1 ( 1 9 9 9 ) 、 国 際 公 開 第 2 0 0 2 / 0 0 2 7 1 4 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 6 / 0 0 9 0 2 4 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 6 / 0 5 6 4 1 8 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 1 2 3 8 7 3 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 1 2 3 8 7 3 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 7 / 0 0 4 3 8 0 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 6 / 0 8 2 7 4 2 号 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 0 2 5 1 9 2 3 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 5 / 0 2 6 0 4 4 1 号 明 細 書 、 米 国 特 許 第 7 3 9 3 5 9 9 号 明 細 書 、 米 国 特 許 第 7 5 3 4 5 0 5 号 明 細 書 、 米 国 特 許 第 7 4 4 5 8 5 5 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 7 / 0 1 9 0 3 5 9 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 8 / 0 2 9 7 0 3 3 号 明 細 書 、 米 国 特 許 第 7 3 3 8 7 2 2 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 2 / 0 1 3 4 9 8 4 号 明 細 書 、 米 国 特 許 第 7 2 7 9 7 0 4 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 0 9 8 1 2 0 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 6 / 1 0 3 8 7 4 号 明 細 書 、 国 際 公 開 第 2 0 0 5 / 0 7 6 3 8 0 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 0 / 0 3 2 6 6 3 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 8 / 1 4 0 1 1 5 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 7 / 0 5 2 4 3 1 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 1 / 1 3 4 0 1 3 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 1 / 1 5 7 3 3 9 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 0 / 0 8 6 0 8 9 号 、 国 際 公 開 第 2 0 0 9 / 1 1 3 6 4 6 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 2 / 0 2 0 3 2 7 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 1 / 0 5 1 4 0 4 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 1 / 0 0 4 6 3 9 号 、 国 際 公 開 第 2 0 1 1 / 0 7 3 1 4 9 号 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 1 2 / 2 2 8 5 8 3 号 明 細 書 、 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 1 2 / 2 1 2 1 2 6 号 明 細 書 、 特 開 2 0 1 2 - 0 6 9 7 3 7 号 公 報 、 特 開 2 0 1 1 - 1 8 1 3 0 3 号 公 報 、 特 開 2 0 0 9 - 1 1 4 0 8 6 号 公 報 、 特 開 2 0 0 3 - 8 1 9 8 8 号 公 報 、 特 開 2 0 0 2 - 3 0 2 6 7 1 号 公 報 、 特 開 2 0 0 2 - 3 6 3 5 5 2 号 公 報 等 である。

10

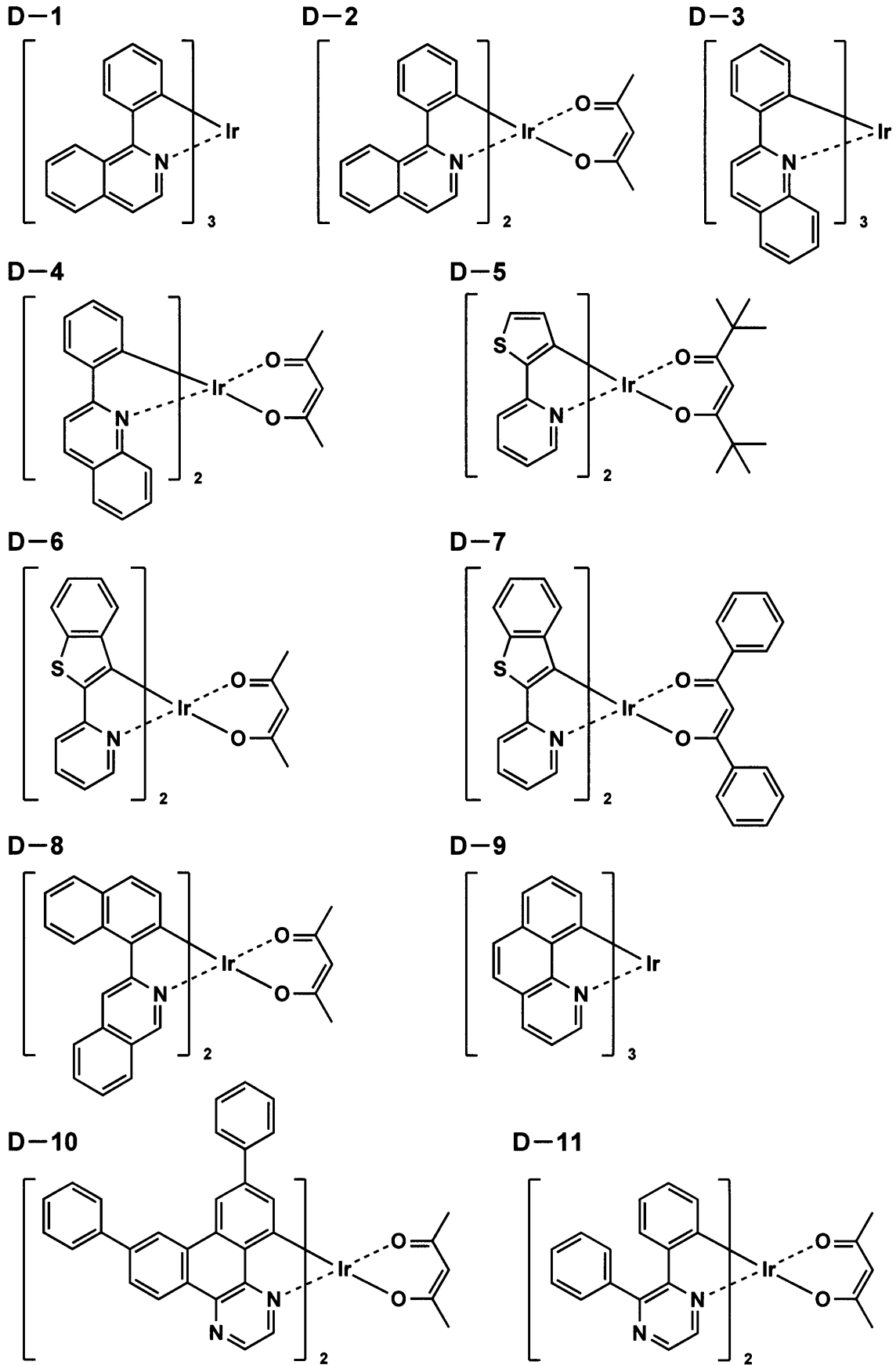
20

中 で も 、 好 ま し い リ ン 光 ド ー パ ン ト と し て は I r を 中 心 金 属 に 有 す る 有 機 金 属 錯 体 が 挙 げ ら れ る 。 さ ら に 好 ま し く は 、 金 属 - 炭 素 結 合 、 金 属 - 窒 素 結 合 、 金 属 - 酸 素 結 合 、 金 属 - 硫 黄 結 合 の う ち 少 な く と も 一 つ の 配 位 様 式 を 含 む 錯 体 が 好 ま し い 。

こ こ で 、 本 発 明 に 使 用 で き る 公 知 の リ ン 光 ド ー パ ン ト の 具 体 例 を 挙 げ る が 、 本 発 明 は こ れ ら に 限 定 さ れ ない 。

【 0 0 9 0 】

【化 1 5】



10

20

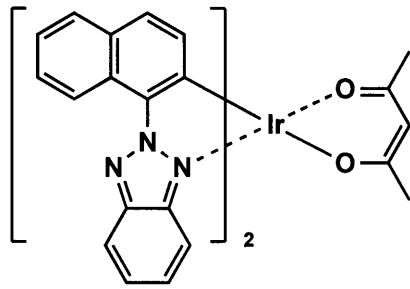
30

40

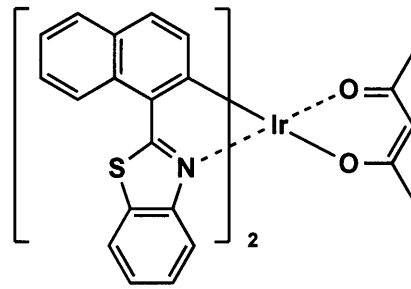
【 0 0 9 1 】

【化 1 6】

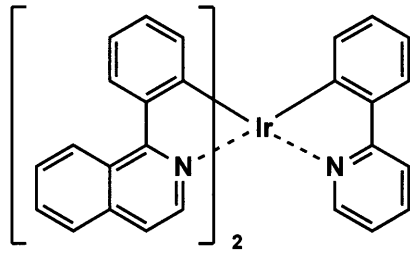
D-12



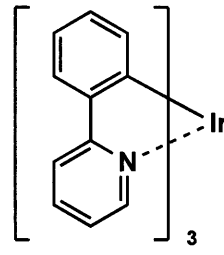
D-13



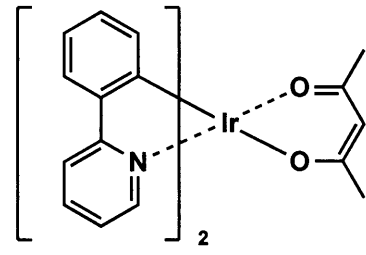
D-14



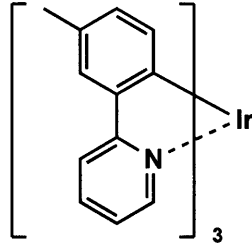
D-15



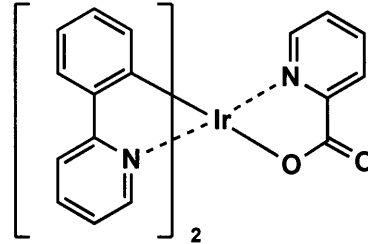
D-16



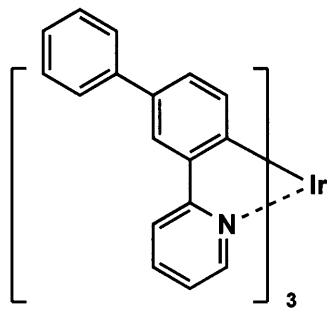
D-17



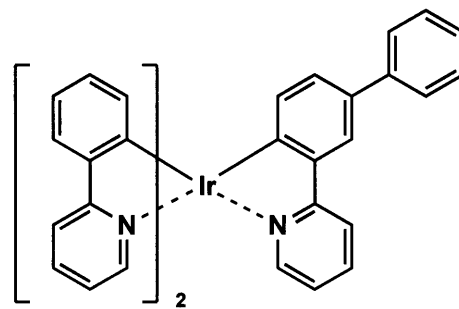
D-18



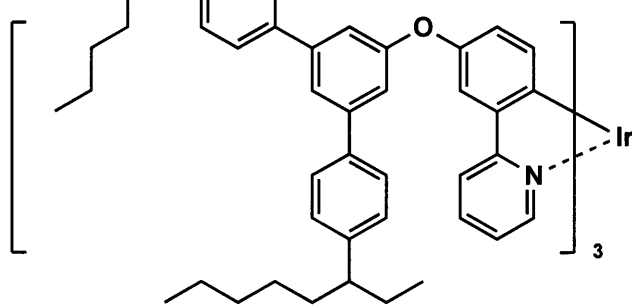
D-19



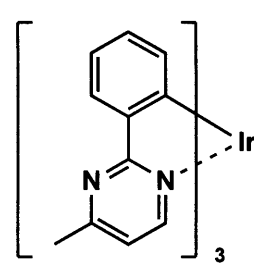
D-20



D-21



D-22



10

20

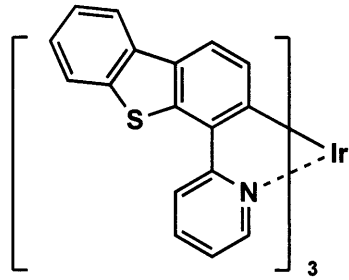
30

40

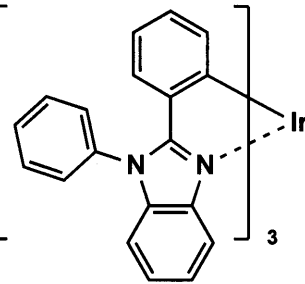
【 0 0 9 2 】

【化 17】

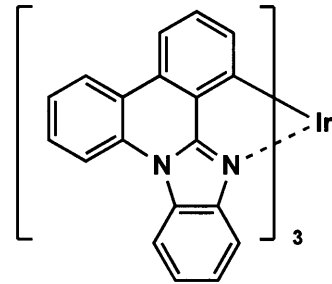
D-23



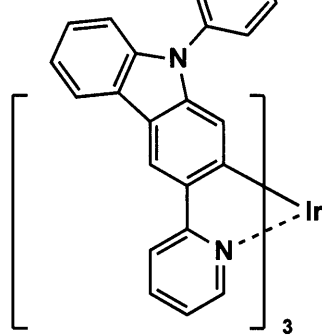
D-24



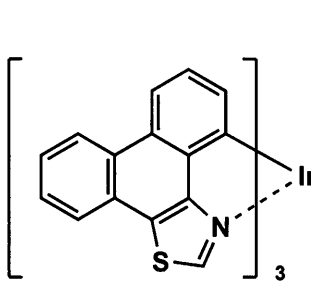
D-25



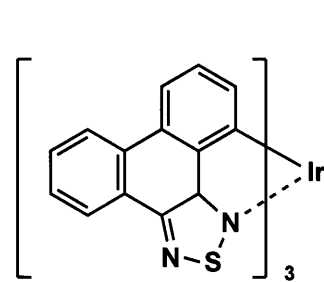
D-26



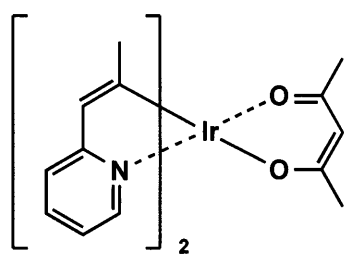
D-27



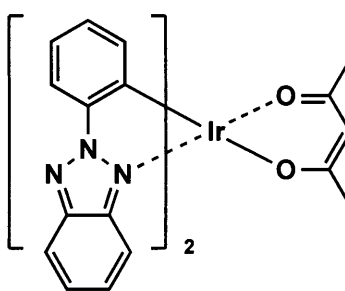
D-28



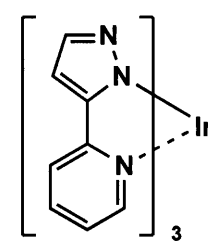
D-29



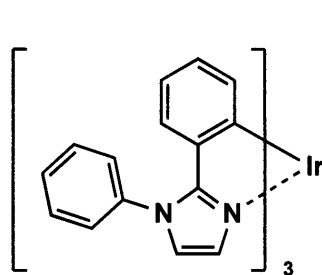
D-30



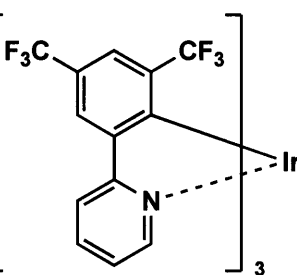
D-31



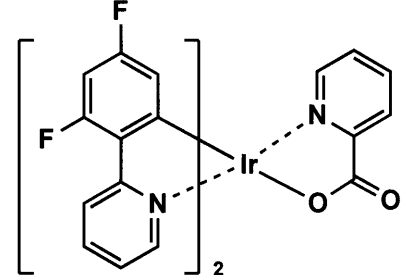
D-32



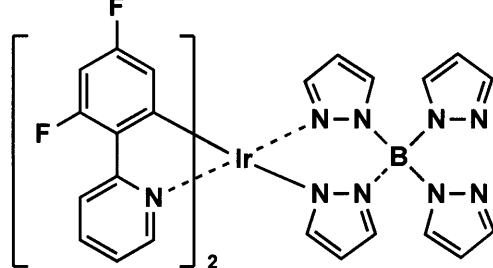
D-33



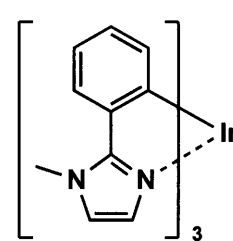
D-34



D-35



D-36



10

20

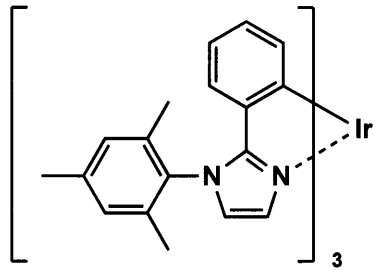
30

40

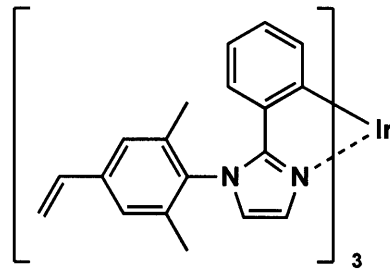
【0093】

【化 1 8】

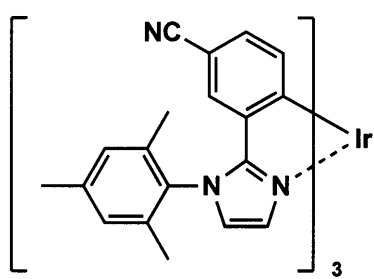
D-37



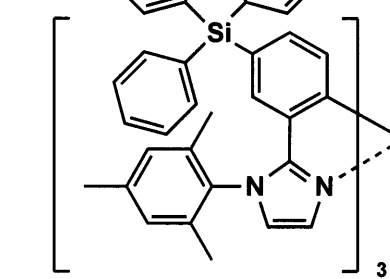
D-38



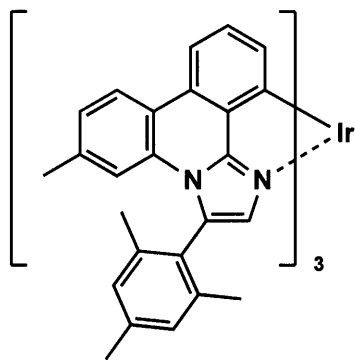
D-39



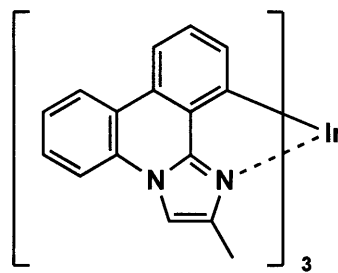
D-40



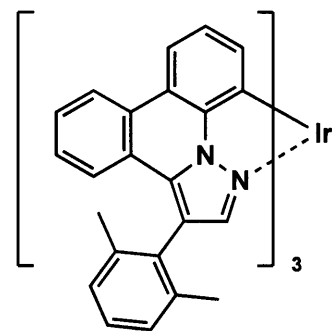
D-41



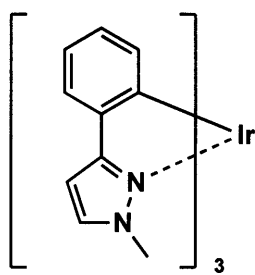
D-42



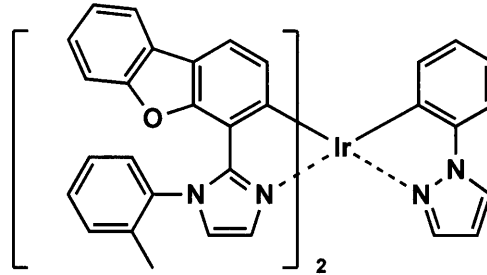
D-43



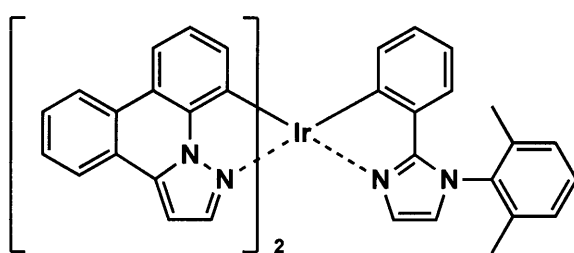
D-44



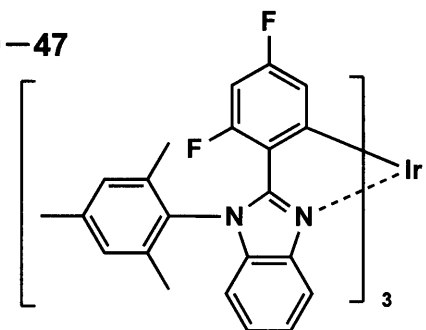
D-45



D-46



D-47



10

20

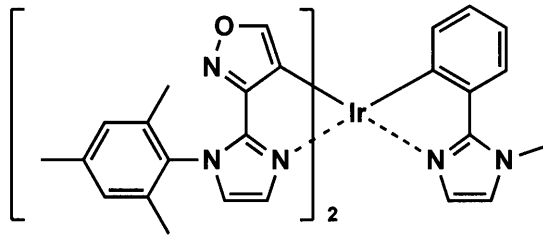
30

40

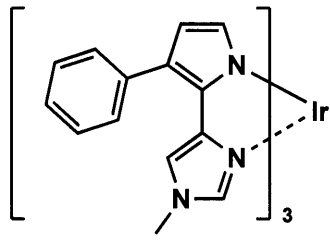
【 0 0 9 4 】

【化 19】

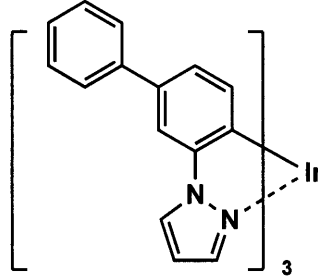
D-48



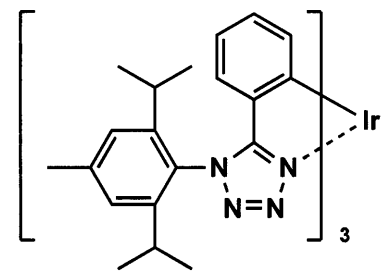
D-49



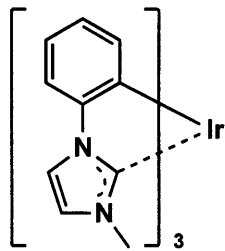
D-50



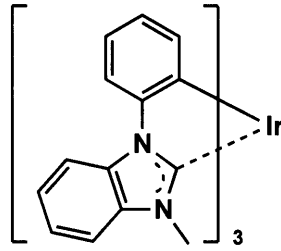
D-51



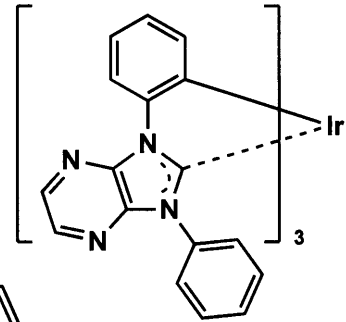
D-52



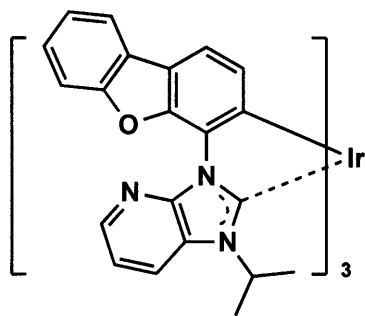
D-53



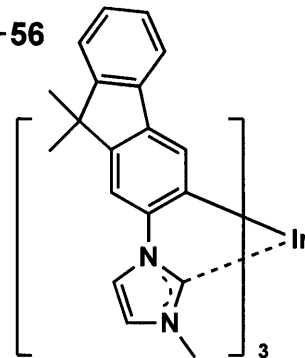
D-54



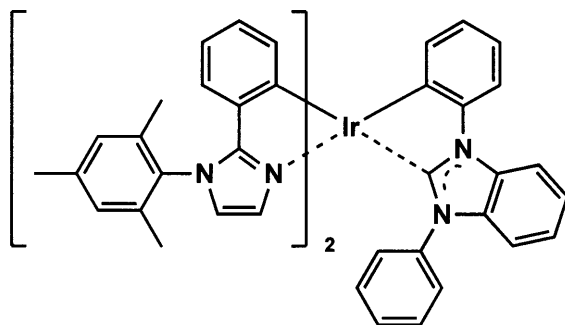
D-55



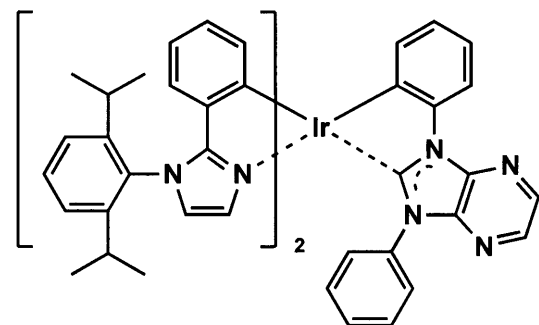
D-56



D-57



D-58



10

20

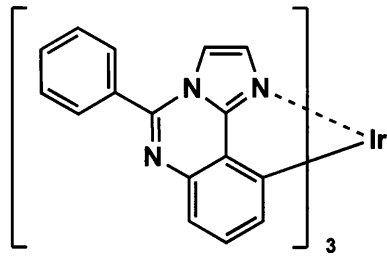
30

40

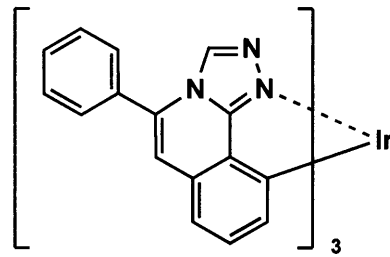
【0095】

【化 2 0】

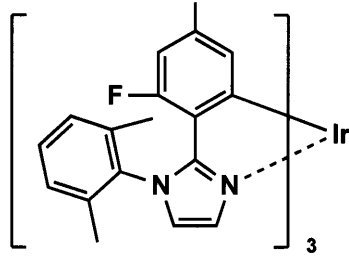
D-59



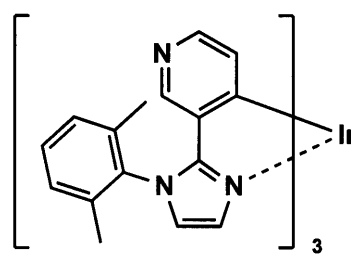
D-60



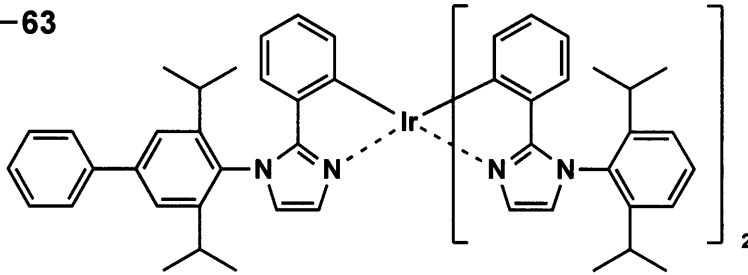
D-61



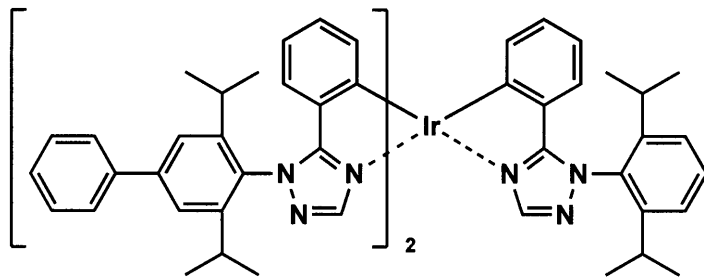
D-62



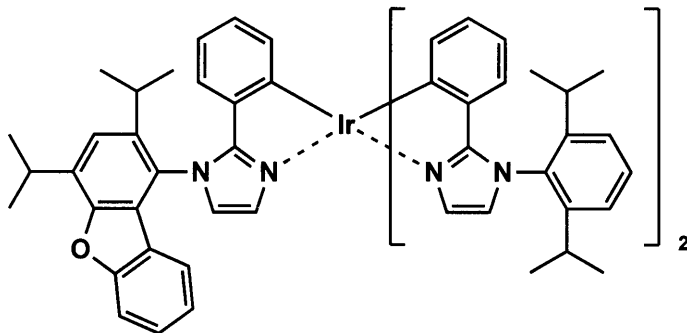
D-63



D-64



D-65



10

20

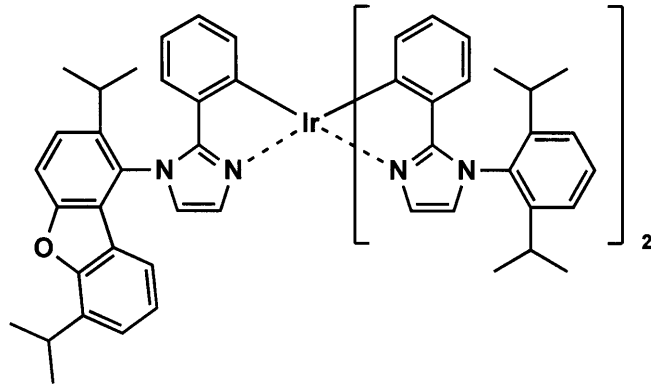
30

40

【 0 0 9 6 】

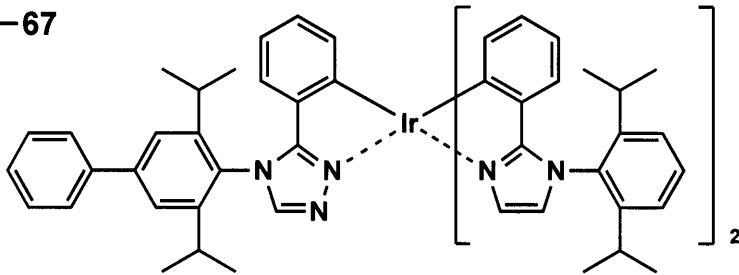
【化 2 1】

D-66



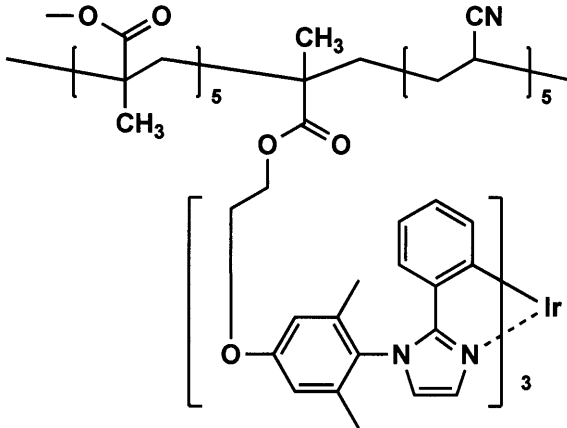
10

D-67

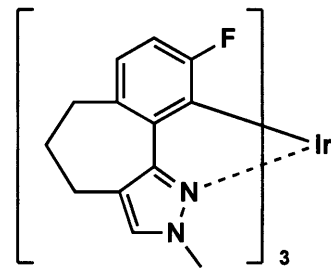


20

D-68

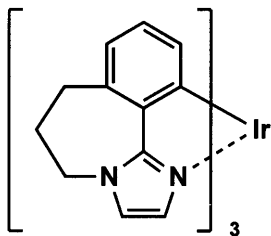


D-69

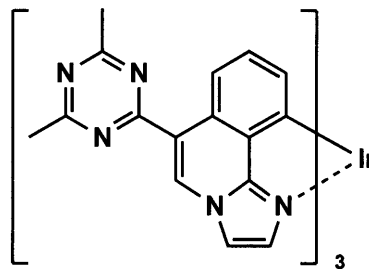


30

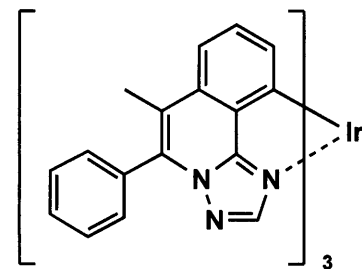
D-70



D-71



D-72

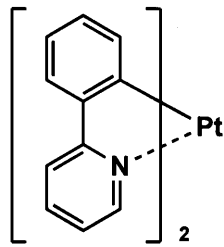


40

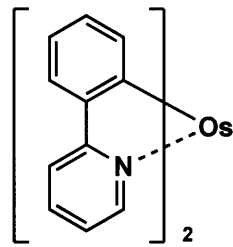
【 0 0 9 7 】

【化 2 2】

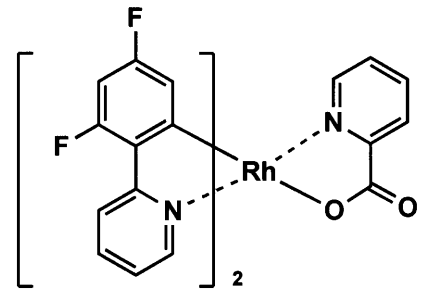
D-73



D-74

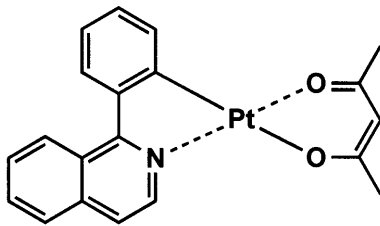


D-75

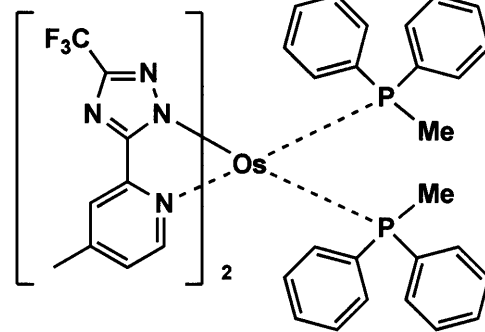


10

D-76

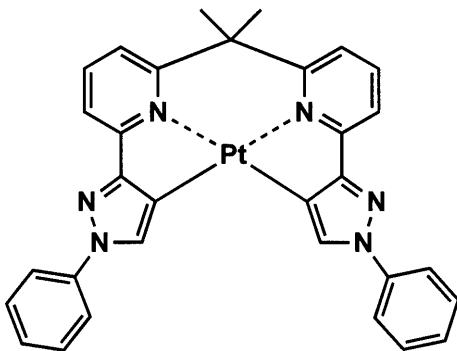


D-77

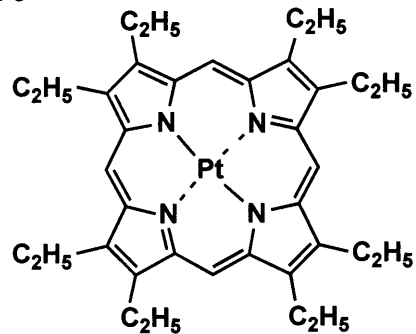


20

D-78

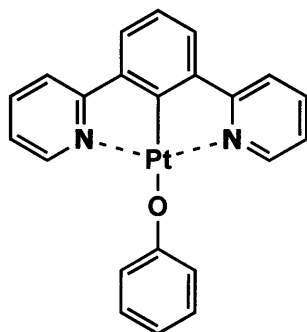


D-79

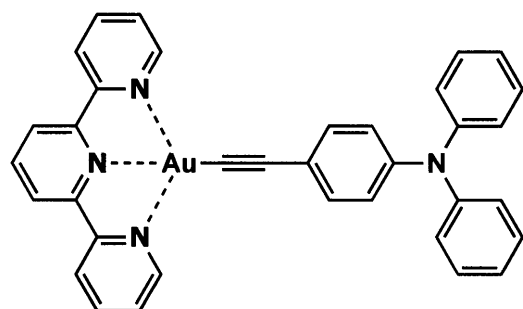


30

D-80



D-81



40

【0098】

本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物とリン光発光性化合物の組み合わせとしては、青色リン光ドーパントについて特に好適に使用できる。

特に好ましく用いられるドーパントとしては、D-36、D-37、D-41、D-53、D-54、D-55、D-56、D-61、D-63、D-67、D-80が挙げられる。また、より深い青色、すなわち低いCIE<sub>y</sub>値を達成するという観点では、D-41、D-53、D-54、D-55、D-56がより好ましく、より長寿命で高い耐久

50

性を達成するという観点では、D - 36、D - 37、D - 63がより好ましい。

【0099】

《電子輸送層》

電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層若しくは複数層を設けることができる。

電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、電子輸送層の構成材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択し併用することも可能である。

【0100】

電子輸送層に用いられる従来公知の材料（以下、電子輸送材料という。）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の多環芳香族炭化水素、複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルボリン誘導体又は該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体、ヘキサザトリフェニレン誘導体等が挙げられる。

更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引力基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も電子輸送材料として用いることができる。

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

【0101】

また、8 - キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8 - キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7 - ジブromo - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（2 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、ビス（8 - キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子輸送材料として用いることができる。

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

また、n型 - Si、n型 - SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0102】

電子輸送層は、電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいい、例えば、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（Langmuir-Blodgett法）等を挙げることができる。）等により、薄膜化することで形成することが好ましい。

【0103】

電子輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5 ~ 5000 nm程度、好ましくは5 ~ 200 nmである。この電子輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよい。

また、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等のn型ドーパントをドーブして用いてもよい。

【0104】

本発明の有機EL素子の電子輸送層の形成に好ましく用いられる従来公知の電子輸送材料の一例として、国際公開第2013/061850号に記載の化合物を好適に用いることができるが、本発明はこれらに限定されない。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

## 《 陰 極 》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（ $4\text{ eV}$ 以下）金属（電子注入性金属と称する。）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

10

## 【 0 1 0 6 】

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で薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百  $\Omega$  /  $\square$  以下が好ましく、膜厚は通常  $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $50 \sim 200\text{ nm}$  の範囲で選ばれる。

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

また、陰極に上記金属を  $1 \sim 20\text{ nm}$  の膜厚で作製した後に、後述する陽極の説明で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製ことができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

20

## 【 0 1 0 7 】

## 《 注 入 層 : 電 子 注 入 層 ( 陰 極 バ ッ フ ァ ー 層 ) 、 正 孔 注 入 層 》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のように陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

30

## 【 0 1 0 8 】

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9 - 45479号公報、同9 - 260062号公報、同8 - 288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、特表2003 - 519432号公報や特開2006 - 135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体バッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層、トリス（2 - フェニルピリジン）イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体層等が挙げられる。

40

## 【 0 1 0 9 】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6 - 325871号公報、同9 - 17574号公報、同10 - 74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウム、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウム、フッ化セシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は  $0.1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

## 【 0 1 1 0 】

## 《 阻 止 層 : 正 孔 阻 止 層 、 電 子 阻 止 層 》

50

阻止層は、上記のごとく有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平 11 - 204258 号公報、同 11 - 204359 号公報、及び「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 237 頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

#### 【0111】

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

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

本発明の有機 EL 素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げた、カルバゾール誘導体、カルボリン誘導体、ジアザカルバゾール誘導体（ここで、ジアザカルバゾール誘導体とは、カルボリン環を構成する炭素原子のいずれか一つが窒素原子で置き換わったものをいう。）を含有することが好ましい。

#### 【0112】

一方、電子阻止層とは、広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の層厚としては、好ましくは 3 ~ 100 nm であり、更に好ましくは 5 ~ 30 nm である。

#### 【0113】

##### 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられる。

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

#### 【0114】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。

芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル；N, N - ジフェニル - N, N - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4 - ジアミン(TPD)；2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン；1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N, N, N, N - テトラ - p - トリル - 4, 4 - ジアミノビフェニル；1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン；ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン；ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン；N,

10

20

30

40

50

N - ジフェニル - N , N - ジ ( 4 - メトキシフェニル ) - 4 , 4 - ジアミノビフェニル ; N , N , N , N - テトラフェニル - 4 , 4 - ジアミノジフェニルエーテル ; 4 , 4 - ビス ( ジフェニルアミノ ) クオードリフェニル ; N , N , N - トリ ( p - トリル ) アミン ; 4 - ( ジ - p - トリルアミノ ) - 4 - [ 4 - ( ジ - p - トリルアミノ ) スチリル ] スチルベン ; 4 - N , N - ジフェニルアミノ - ( 2 - ジフェニルビニル ) ベンゼン ; 3 - メトキシ - 4 - N , N - ジフェニルアミノスチルベン ; N - フェニルカルバゾール、更には米国特許第 5 0 6 1 5 6 9 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4 , 4 - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル ( N P D )、特開平 4 - 3 0 8 6 8 8 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された 4 , 4 , 4 - トリス [ N - ( 3 - メチルフェニル ) - N - フェニルアミノ ] トリフェニルアミン ( M T D A T A ) 等が挙げられる。

10

## 【 0 1 1 5 】

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

また、p 型 - S i、p 型 - S i C 等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

また、特開平 1 1 - 2 5 1 0 6 7 号公報、J . H u a n g e t . a l . 著文献 ( A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s 8 0 ( 2 0 0 2 ) , p . 1 3 9 ) に記載されているような、いわゆる p 型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

20

## 【 0 1 1 6 】

正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、L B 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。

正孔輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は 5 n m ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 ~ 2 0 0 n m である。この正孔輸送層は上記材料の 1 種又は 2 種以上からなる 1 層構造であってもよい。

## 【 0 1 1 7 】

また、不純物をドーブした p 性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平 4 - 2 9 7 0 7 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 9 6 1 4 0 号公報、同 2 0 0 1 - 1 0 2 1 7 5 号公報の各公報、J . A p p l . P h y s . , 9 5 , 5 7 7 3 ( 2 0 0 4 ) 等に記載されたものが挙げられる。

30

本発明においては、このような p 性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

## 【 0 1 1 8 】

## 《 陽 極 》

有機 E L 素子における陽極としては、仕事関数の大きい ( 4 e V 以上 ) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、A u 等の金属、C u I、I T O、S n O <sub>2</sub>、Z n O 等の導電性透明材料が挙げられる。

40

また、I D I X O ( I n <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Z n O ) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、又はパターン精度を余り必要としない場合は ( 1 0 0 μ m 以上程度 )、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

## 【 0 1 1 9 】

または、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等の湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を 1 0 % より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百

50

／ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10～1000nm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

#### 【0120】

##### 《支持基板》

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

10

#### 【0121】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アトロン（商品名JSR社製）又はアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等のフィルムを挙げることができる。

20

#### 【0122】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5$ 、相対湿度（ $90 \pm 2$ ）%）が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のガスバリアー性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の高ガスバリアー性フィルムであることが好ましい。

30

#### 【0123】

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

#### 【0124】

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

40

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

#### 【0125】

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し収率は、1%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

ここで、外部取り出し量子収率（%）＝有機EL素子外部に発光した光子数／有機EL

50

素子に流した電子数×100である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を、蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光のmaxは480nm以下が好ましい。

#### 【0126】

##### 《有機EL素子用材料》

本発明の有機EL素子用材料は、前記一般式(I)で表される構造を有する化合物を含有することを特徴とする。

前記一般式(I)で表される構造を有する化合物は、特にホスト化合物として機能することが期待されるため発光層に用いられることが好ましい。また、前記一般式(I)で表される構造を有する化合物の他に種々の機能性材料を含有してもよい。

10

#### 【0127】

##### 《有機EL素子の作製方法》

有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極バッファ層(電子注入層)/陰極からなる素子の作製方法について説明する。

まず、適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を1μm以下、好ましくは10~200nmの膜厚になるように形成させ、陽極を作製する。

次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極バッファ層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

20

#### 【0128】

薄膜の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、湿式法(ウェットプロセスともいう。)等により成膜して形成することができる。

湿式法としては、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法等があるが、精密な薄膜が形成可能で、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロールtoロール方式適性の高い方法が好ましい。また、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。

#### 【0129】

本発明に用いられる発光ドーパント等の有機EL素子用材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド(DMF)、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

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

30

#### 【0130】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1μm以下、好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

また、順序を逆にして、陰極、陰極バッファ層、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

本発明の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

40

#### 【0131】

##### 《その他の構成》

本発明に用いることができる封止手段、保護膜、保護板、光取り出し効率を向上させる

50

技術及び集光シートとしては、特開 2014 - 152151 号公報等に記載の公知の技術を用いることができる。

【0132】

《用途》

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

10

【0133】

本発明の有機 EL 素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンングを施してもよい。パターンングする場合は、電極のみをパターンングしてもよいし、電極と発光層をパターンングしてもよいし、素子全層をパターンングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【0134】

本発明の有機 EL 素子や本発明で用いられる化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の 108 頁の図 7.16 において、分光放射輝度計 CS-1000（コニカミノルタ（株）製）で測定した結果を CIE 色度座標に当てはめたときの色で決定される。

20

また、本発明の有機 EL 素子が白色素子の場合には、白色とは、2 度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、 $1000 \text{ cd/m}^2$  での CIE 1931 表色系における色度が  $X = 0.33 \pm 0.07$ 、 $Y = 0.33 \pm 0.1$  の領域内にあることをいう。

【0135】

《表示装置》

本発明の有機 EL 素子は、表示装置に用いることができる。表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは多色表示装置について説明する。

多色表示装置の場合は発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

発光層のみパターンングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、スピンコート法、印刷法である。

30

【0136】

表示装置に具備される有機 EL 素子の構成は、必要に応じて上記の有機 EL 素子の構成例の中から選択される。

また、有機 EL 素子の製造方法は、上記の本発明の有機 EL 素子の製造の一態様に示したとおりである。

このようにして得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を +、陰極を - の極性として電圧 2 ~ 40 V 程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が +、陰極が - の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

40

【0137】

多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の 3 種の有機 EL 素子を用いることによりフルカラーの表示が可能となる。

表示デバイス、ディスプレイとしては、テレビ、パソコン、モバイル機器、AV 機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。

50

発光光源としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0138】

以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

図1は有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B、表示部Aと制御部Bとを電氣的に接続する配線部C等を有する。

制御部Bは表示部Aと配線部Cを介して電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線ごとの画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

【0139】

図2はアクティブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部Cと複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

図2においては、画素3の発光した光(発光光L)が白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。

【0140】

配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示していない)。

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0141】

次に、画素の発光プロセスを説明する。図3は画素の回路を示した概略図である。

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサー13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色及び青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【0142】

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサー13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

【0143】

画像データ信号の伝達により、コンデンサー13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

【0144】

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサー13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ1

10

20

30

40

50

2の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

#### 【0145】

ここで、有機EL素子10の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサ13の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子10を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

#### 【0146】

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

本発明の有機EL素子を用いることにより、発光効率が向上した表示装置が得られた。

#### 【0147】

##### 《照明装置》

本発明の有機EL素子は、照明装置に用いることもできる。

本発明の有機EL素子は、共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

また、本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。

動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、パッシブマトリクス方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

#### 【0148】

また、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物は、照明装置として、実質的に白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。例えば、複数の発光材料を用いる場合、複数の発光色を同時に発光させて、混色することで白色発光を得ることができる。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色及び青色の三原色の三つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した二つの発光極大波長を含有したものでもよい。

#### 【0149】

また、本発明の有機EL素子の形成方法は、発光層、正孔輸送層又は電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよい。他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法及び印刷法等で、例えば、電極膜を形成でき、生産性も向上

10

20

30

40

50

する。

この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

【0150】

[照明装置の一態様]

本発明の有機EL素子を具備した、照明装置の一態様について説明する。

本発明の有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ300 $\mu$ mのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止し、図5及び図6に示すような照明装置を形成することができる。

10

【0151】

図5は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機EL素子（照明装置内の有機EL素子101）はガラスカバー102で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、照明装置内の有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）。

図6は、照明装置の断面図を示し、図6において、105は陰極、106は有機層、107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

本発明の有機EL素子を用いることにより、発光効率が向上した照明装置が得られた。

20

【実施例】

【0152】

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

【0153】

[実施例1]

《有機EL素子の作製》

(1)有機EL素子1-1の作製

50mm $\times$ 50mm、厚さ0.7mmのガラス基板上に、陽極としてITO（インジウムチンオキシド）を150nmの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

30

さらにこの基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/ PSSと略記、Bayer製、Baytron PA14083)を純水で希釈した溶液をスピコート法により成膜した後、140 $^{\circ}$ Cにて1時間乾燥し、層厚50nmの正孔注入層を設けた。この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

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

40

【0154】

真空度 $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、化合物HT-1の入った蒸着用つぼに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で正孔注入層上に蒸着し、層厚10nmの正孔輸送層を形成した。

次いで、ホスト化合物として比較化合物(1)及びリン光発光性化合物としてD-63がそれぞれ94%、6%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚30nmの発光層を形成した。

【0155】

次いで、化合物HB-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚5nmの正孔阻止層

50

を形成し、続いて化合物 Alq (tris(8-hydroxyquinolato)aluminium) を蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、層厚 30 nm の電子輸送層を形成した。さらに、フッ化カリウムを膜厚 2 nm で形成した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、窒素雰囲気下、UV 硬化樹脂を用いて缶状ガラスカバーを接着し、有機 EL 素子 1-1 を作製した。

なお、本実施例において使用される化合物は、下記のとおり化学構造式を有するものである。

【0156】

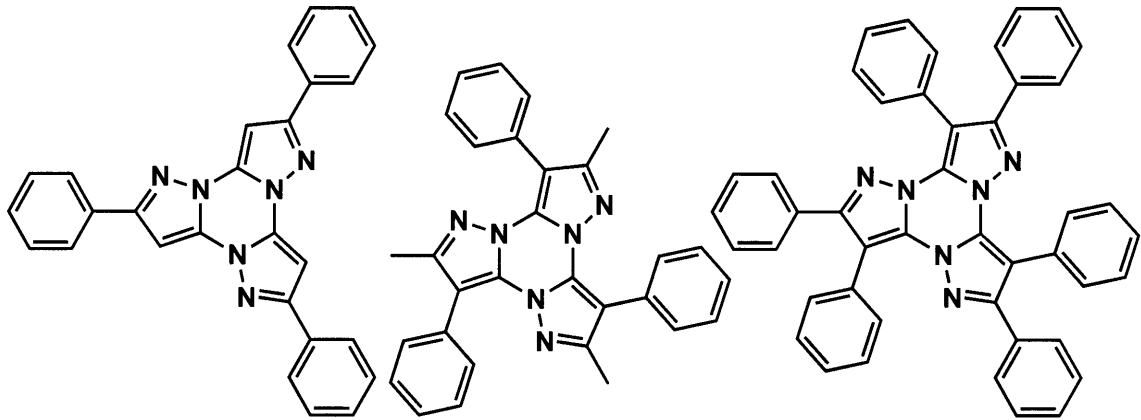
【化23】

10

比較化合物(1)

比較化合物(2)

比較化合物(3)

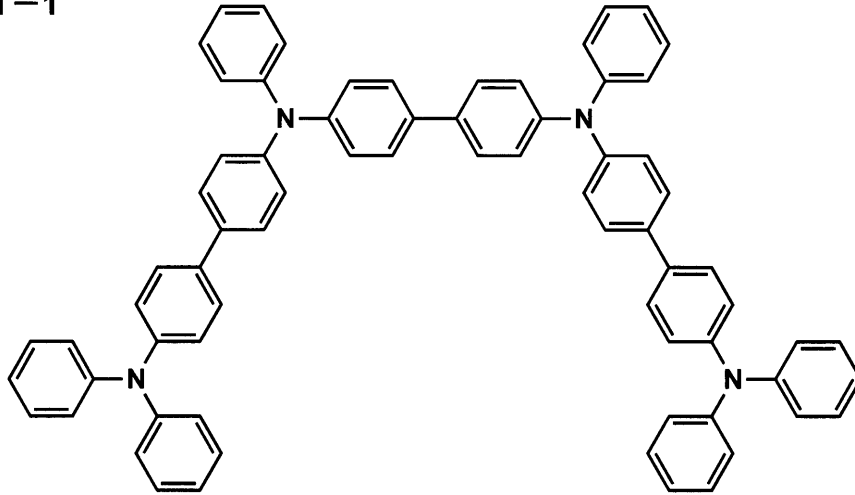


20

【0157】

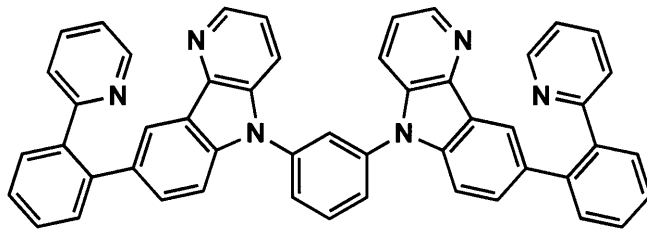
【化 2 4】

HT-1



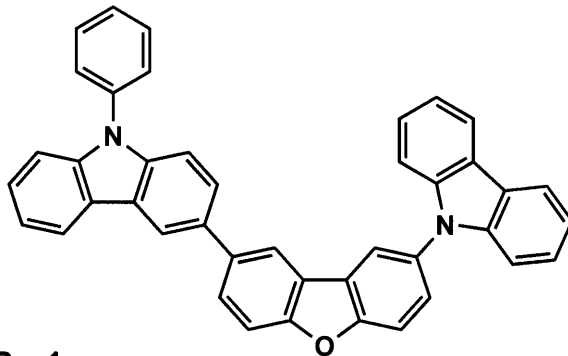
10

E-1



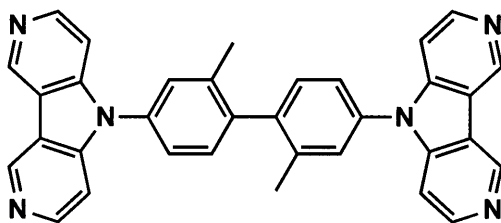
20

ホスト化合物(1)

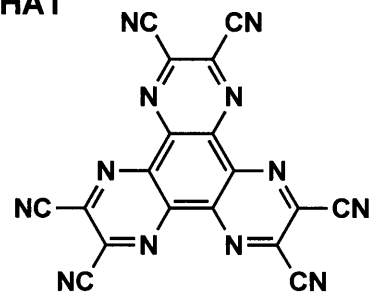


30

HB-1



HAT



40

【0158】

(2) 有機EL素子1-2~1-7の作製

有機EL素子1-1の作製において、ホスト化合物である比較化合物(1)を表1に記載の化合物に変えた以外は有機EL素子1-1の作製と同様にして有機EL素子1-2~1-7を作製した。

【0159】

《有機EL素子1-1~1-7の評価》

50

各有機EL素子について下記の評価を行った。評価結果を表1に示す。

(1) 発光効率 (EQE、外部取出し量子効率)

有機EL素子を室温(25)、2.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件下による通電を行い、発光開始直後の発光輝度(L<sub>0</sub>) [cd/m<sup>2</sup>]を測定することにより、外部取出し量子効率( )を算出した。

ここで、発光輝度の測定はCS-2000(コニカミノルタ製)を用いて行い、外部取出し量子効率は有機EL素子1-2を100とする相対値で表した。

なお、値が大きいほうが比較に対して効率が優れていることを示す。

【0160】

(2) 半減寿命

下記に示す測定法に従って、半減寿命の評価を行った。

各有機EL素子を初期輝度4000 cd/m<sup>2</sup>を与える電流で定電流駆動して、初期輝度の1/2になる時間を求め、これを半減寿命の尺度とした。なお、半減寿命は有機EL素子1-2を100とする相対値で表した。

なお、値が大きいほうが比較に対して耐久性が優れていることを示す。

【0161】

(3) 駆動電圧

有機EL素子を室温(25)、2.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件下による通電を行った際の駆動電圧を測定し、有機EL素子1-2を100とする相対値で表した。

なお、値が小さいほうが比較に対して駆動電圧が低下し、発光効率が優れていることを示す。

【0162】

(4) 保存性(耐熱性)

有機EL素子1-1~1-7に2.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件化による通電を行い、発光スペクトル及び発光色度(CIE表色系)を測定した後、60の恒温槽で12時間保存した。

保存後、室温まで冷却した後、2.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件化にてスペクトル、発光色度を測定した。保存前でのCIE色度座標、x、y座標に対し、保存後のx、y座標との距離を評価し、有機EL素子1-2の距離を100とした相対値を求め、表1に示した。数字が小さい程、保存性に優れることを示す。なお、保存後における発光極大値(max)の高さが保存前の60%未満であった場合は、特に劣位であるとして、xとして表1に示した。

【0163】

【表1】

有機EL素子 番号	ホスト化合物	ドーパント	発光効率 (相対値)	半減寿命 (相対値)	駆動電圧 (相対値)	耐熱性 (相対値)	備考
1-1	比較化合物(1)	D-63	79	83	98	x	比較例
1-2	比較化合物(2)	D-63	100	100	100	100	比較例
1-3	比較化合物(3)	D-63	93	91	109	105	比較例
1-4	H-4	D-63	114	131	69	34	本発明
1-5	H-6	D-63	105	109	88	52	本発明
1-6	H-24	D-63	142	136	75	28	本発明
1-7	H-31	D-63	137	127	72	41	本発明

【0164】

以上より、比較化合物(1)~(3)に対し、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物をホスト化合物として用いると高発光効率でかつ長寿命で、駆動電圧が

低く、耐熱性にも優れており、本発明に係る一般式（I）で表される構造を有する化合物を用いた有機EL素子は高い発光効率と耐久性を両立していることがわかった。

## 【0165】

## 〔実施例2〕

## 《有機EL素子の作製》

## (1) 有機EL素子2-1の作製

有機EL素子1-1の作製において、ホスト化合物を比較化合物(2)に変更し、リン光発光性化合物をD-41に変更した以外は有機EL素子1-1の作製と同様にして、有機EL素子2-1を作製した。

## (2) 有機EL素子2-2～2-7の作製

有機EL素子2-1の作製において、ホスト化合物である比較化合物(2)を表2に記載の化合物に変えた以外は有機EL素子2-1の作製と同様にして有機EL素子2-2～2-7を作製した。

10

## 【0166】

## 《有機EL素子2-1～2-7の評価》

各有機EL素子について実施例1と同様の評価を行った。評価結果は、有機EL素子2-1を100とする相対値で表2に示した。

## 【0167】

## 【表2】

有機EL素子 番号	ホスト化合物	ドーパント	発光効率 (相対値)	半減寿命 (相対値)	駆動電圧 (相対値)	耐熱性 (相対値)	備考
2-1	比較化合物(2)	D-41	100	100	100	100	比較例
2-2	比較化合物(3)	D-41	90	88	112	121	比較例
2-3	H-14	D-41	120	118	79	43	本発明
2-4	H-18	D-41	146	137	64	17	本発明
2-5	H-26	D-41	133	125	71	15	本発明
2-6	H-29	D-41	156	140	62	16	本発明
2-7	H-35	D-41	134	136	68	21	本発明

20

30

## 【0168】

以上より、リン光発光性化合物としてD-41を用いた場合においても、比較化合物(2)及び(3)に対し、本発明に係る一般式（I）で表される構造を有する化合物をホスト化合物として用いると高発光効率でかつ長寿命で、駆動電圧が低く、耐熱性にも優れており、本発明に係る一般式（I）で表される構造を有する化合物を用いた有機EL素子は高い発光効率と耐久性を両立していることがわかった。

## 【0169】

## 〔実施例3〕

## 《有機EL素子の作製》

## (1) 有機EL素子3-1の作製

有機EL素子1-1の作製において、発光層の形成において、ホスト化合物として比較化合物(2)及びリン光発光性化合物としてD-54をそれぞれ90%、10%の体積%になるように30nmの発光層を形成し、さらに正孔阻止層の形成において、正孔阻止材料をHB-1からBA1q(ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(III))に変更した以外は有機EL素子1-1の作製と同様にして、有機EL素子3-1を作製した。

40

## 【0170】

## (2) 有機EL素子3-2～3-6の作製

50

有機EL素子3-1の作製において、ホスト化合物である比較化合物(2)を表3に記載の化合物に変えた以外は有機EL素子3-1の作製と同様にして有機EL素子3-2~3-6を作製した。

【0171】

有機EL素子3-1~3-6の評価

各有機EL素子について実施例1と同様の評価を行った。有機EL素子3-2を100とする相対値で評価結果を表3に示した。

【0172】

【表3】

有機EL素子 番号	ホスト化合物	ドーパント	発光効率 (相対値)	半減寿命 (相対値)	駆動電圧 (相対値)	耐熱性 (相対値)	備考
3-1	比較化合物(2)	D-54	97	102	94	89	比較例
3-2	比較化合物(3)	D-54	100	100	100	100	比較例
3-3	H-11	D-54	116	123	65	48	本発明
3-4	H-15	D-54	124	117	78	34	本発明
3-5	H-22	D-54	139	135	71	19	本発明
3-6	H-34	D-54	142	140	62	22	本発明

10

20

【0173】

以上より、リン光発光性化合物としてD-54を用いた場合においても、比較化合物(2)及び(3)に対し、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物をホスト化合物として用いると高発光効率でかつ長寿命で、駆動電圧が低く、耐熱性にも優れており、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物を用いた有機EL素子は高い発光効率と耐久性を両立していることがわかった。

【0174】

〔実施例4〕

《有機EL素子の作製》

(1)有機EL素子4-1の作製

有機EL素子3-1の作製において、ホスト化合物を比較化合物(1)に変更し、リン光発光性化合物をD-20に変更し、それぞれ92%、8%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚30nmの発光層を形成した以外は有機EL素子3-1の作製と同様にして、有機EL素子4-1を作製した。

【0175】

(2)有機EL素子4-2~4-4の作製

有機EL素子4-1の作製において、ホスト化合物である比較化合物(1)を表4に記載のホスト化合物に変えた以外は有機EL素子4-1の作製と同様にして有機EL素子4-2~4-4を作製した。

30

40

【0176】

《有機EL素子4-1~4-4の評価》

各有機EL素子について実施例1と同様の評価を行った。有機EL素子4-1を100とする相対値で評価結果を表4に示した。

【0177】

【表 4】

有機EL素子 番号	ホスト化合物	ドーパント	発光効率 (相対値)	半減寿命 (相対値)	駆動電圧 (相対値)	耐熱性 (相対値)	備考
4-1	比較化合物(1)	D-20	100	100	100	100	比較例
4-2	H-11	D-20	99	123	83	77	本発明
4-3	H-24	D-20	105	139	79	69	本発明
4-4	H-29	D-20	104	144	76	63	本発明

10

## 【0178】

以上より、リン光発光性化合物としてD-20を用いた場合においても、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物をホスト化合物として用いた有機EL素子は、比較化合物(1)を用いた場合に比べて発光効率は同等又はそれ以上であり、かつ寿命は長くなることが分かった。

## 【0179】

〔実施例5〕

《有機EL素子の作製》

(1)有機EL素子5-1の作製

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板の上に、陽極としてITO(インジウムチンオキシド)を150nmの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

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

真空度 $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、化合物HATの入った蒸着用つぼに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒でITO透明電極上に蒸着し、層厚15nmの正孔注入層を形成した。

## 【0180】

次いで、化合物HT-1を同様にして蒸着し、層厚70nmの正孔輸送層を形成した。

次いで、ホスト化合物(1)、リン光発光性化合物D-20、リン光発光性化合物D-4が、それぞれ88%、10%、2%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚15nmの第1発光層を形成した。

次いで、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物H-24、リン光発光性化合物D-63が、それぞれ90%、10%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚20nmの第2発光層を形成した。

## 【0181】

次いで、化合物HB-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚5nmの正孔阻止層を形成した。その後、化合物E-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚45nmの電子輸送層を形成した。さらに、フッ化カリウムを膜厚2.0nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下、缶状ガラスカバーで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子5-1を作製した。

また、有機EL素子5-1を用いて図5及び図6に示すような照明装置を形成して通電したところ、白色の発光が得られ、本発明に係る一般式(I)で表される構造を有する化合物をホスト化合物として用いた有機EL素子は照明装置として利用可能なことがわかった。

40

50

## 【 0 1 8 2 】

〔 実施例 6 〕

《 有機 E L フルカラー表示装置の作製 》

図 7 は、有機 E L フルカラー表示装置の概略構成図を示す。

ガラス基板 2 0 1 上に、陽極として I T O 透明電極 2 0 2 を 1 0 0 n m 成膜した基板 ( N H テクノグラス社製 N A 4 5 ) に 1 0 0 μ m のピッチでパターンニングを行った後 ( 図 7 A 参照 )、このガラス基板 2 0 1 上であって I T O 透明電極 2 0 2 の間に非感光性ポリイミドの隔壁 2 0 3 ( 幅 2 0 μ m、厚さ 2 . 0 μ m ) をフォトリソグラフィーで形成した ( 図 7 B 参照 )。

## 【 0 1 8 3 】

10

I T O 電極 2 0 2 上であって隔壁 2 0 3 同士の間の下記組成の正孔注入層組成物を、インクジェットヘッド ( エプソン社製 : M J 8 0 0 C ) を用いて吐出注入し、紫外光を 2 0 0 秒間照射し、6 0 、 1 0 分間の乾燥処理により、層厚 4 0 n m の正孔注入層 2 0 4 を設けた ( 図 7 C 参照 )。

この正孔注入層 2 0 4 上に、各々下記組成の青色発光層組成物、緑色発光層組成物、赤色発光層組成物を、同様にインクジェットヘッドを使用して吐出注入し、6 0 、 1 0 分間乾燥処理し、各色の発光層 2 0 5 B、2 0 5 G、2 0 5 R を設けた ( 図 7 D 参照 )。

## 【 0 1 8 4 】

( 正孔注入層組成物 )

H T - 1 : 2 0 質量部

20

シクロヘキシルベンゼン : 5 0 質量部

イソプロピルピフェニル : 5 0 質量部

( 青色発光層組成物 )

H - 1 8 : 0 . 8 質量部

D - 4 1 : 0 . 0 4 質量部

シクロヘキシルベンゼン : 5 0 質量部

イソプロピルピフェニル : 5 0 質量部

( 緑色発光層組成物 )

ホスト化合物 ( 1 ) : 0 . 7 質量部

D - 2 0 : 0 . 0 4 質量部

シクロヘキシルベンゼン : 5 0 質量部

イソプロピルピフェニル : 5 0 質量部

30

( 赤色発光層組成物 )

ホスト化合物 ( 1 ) : 0 . 7 質量部

D - 4 : 0 . 0 4 質量部

シクロヘキシルベンゼン : 5 0 質量部

イソプロピルピフェニル : 5 0 質量部

## 【 0 1 8 5 】

次に、各発光層 2 0 5 B、2 0 5 G、2 0 5 R を覆うように電子輸送材料 ( 化合物 E - 1 ) を蒸着して層厚 4 5 n m の電子輸送層 ( 図示略 ) を設け、更にフッ化リチウムを蒸着して層厚 0 . 5 n m の電子注入層 ( 図示略 ) を設け、A l を蒸着して膜厚 1 3 0 n m の陰極 2 0 6 を設けて有機 E L 素子を作製した ( 図 7 E 参照 )。

40

作製した有機 E L 素子はそれぞれ電極に電圧を印加することにより青色、緑色、赤色の発光を示し、フルカラー表示装置として利用できることがわかった。

以上のように、本発明によれば、発光効率が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置を提供することができる。

また、ウェットプロセスによっても、上記効果を有する有機 E L 素子を製造することができる。

【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 1 8 6 】

50

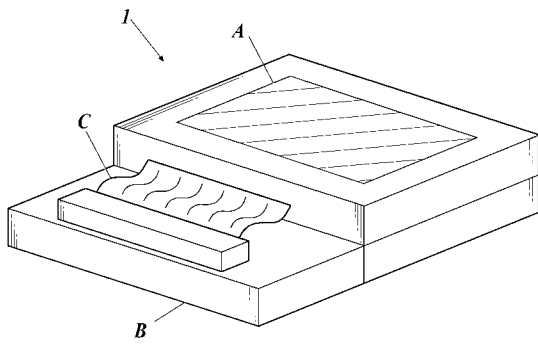
本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機EL素子を備えた表示デバイス、ディスプレイや、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等の広い発光光源として好適に利用できる。

【符号の説明】

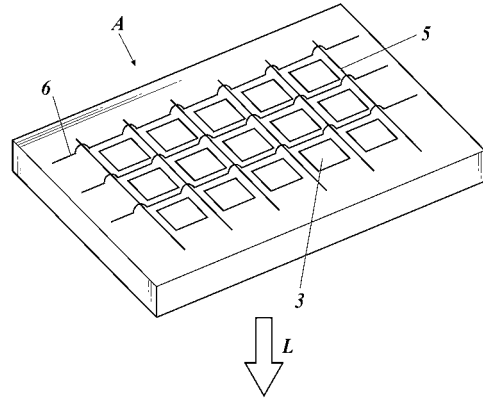
【0187】

1	ディスプレイ	
3	画素	
5	走査線	10
6	データ線	
7	電源ライン	
10	有機EL素子	
11	スイッチングトランジスタ	
12	駆動トランジスタ	
13	コンデンサー	
101	照明装置内の有機EL素子	
102	ガラスカバー	
105	陰極	
106	有機EL層	20
107	透明電極付きガラス基板	
108	窒素ガス	
109	捕水剤	
201	ガラス基板	
202	透明電極	
203	隔壁	
204	正孔注入層	
205B、205G、205R	各色の発光層	
A	表示部	
B	制御部	30
C	配線部	
L	発光光	

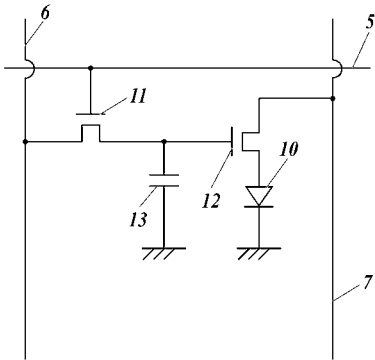
【 図 1 】



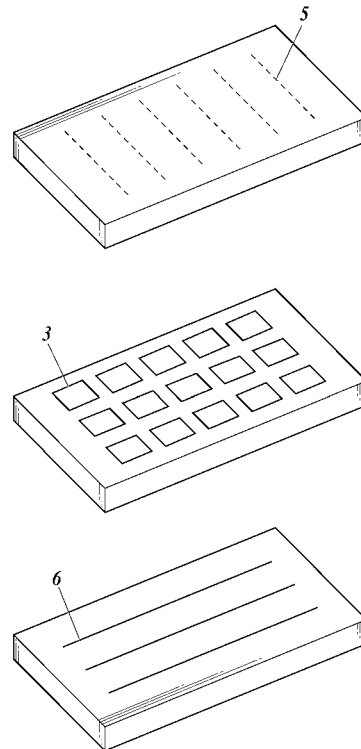
【 図 2 】



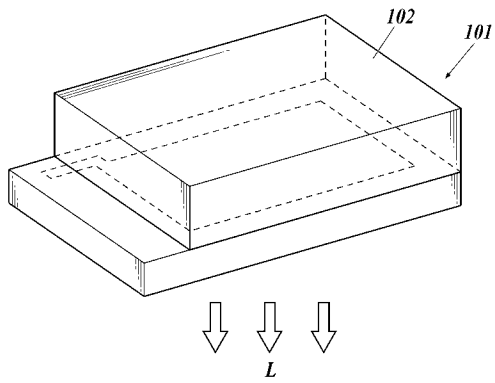
【 図 3 】



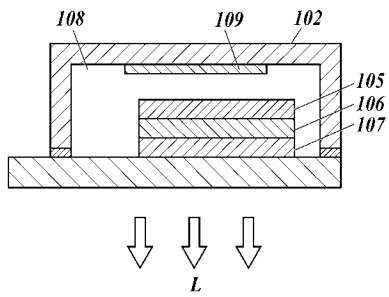
【 図 4 】



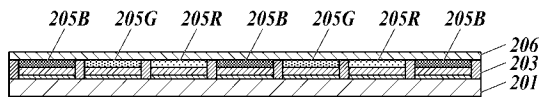
【 図 5 】



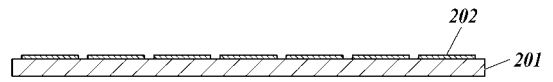
【 図 6 】



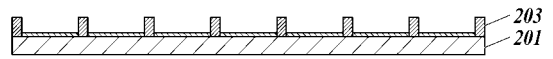
【 図 7 E 】



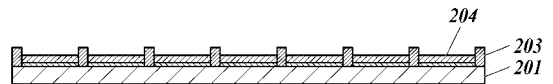
【 図 7 A 】



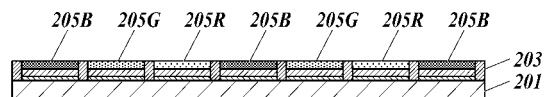
【 図 7 B 】



【 図 7 C 】



【 図 7 D 】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2015/082093
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L51/50(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C07D487/22  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-81050 A (Fujifilm Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), entire text & US 2007/0059554 A1	1-5
A	JP 2005-82644 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2010-199592 A (LG Chem, Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), entire text & US 2005/0123800 A1 & WO 2005/037954 A1 & EP 1680479 A & TW 200527959 A & KR 10-2005-0037378 A & CN 1863891 A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 04 January 2016 (04.01.16)		Date of mailing of the international search report 12 January 2016 (12.01.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	N. L. Nam, I. I. Grandberg, O. V. Shishkin, Electrophilic substitution reaction in tripyrazolylenes - Structure of tris(3-methyl-4-isopropylpyrazolylene-1,5), Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1996, 7, 925-931	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2015/082093													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)n															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07D487/22															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016年														
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語) CAplus/REGISTRY (STN)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 2007-81050 A (富士フイルム株式会社) 2007.03.29, 全文 & US 2007/0059554 A1	1-5													
A	JP 2005-82644 A (東洋インキ製造株式会社) 2005.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1-5													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日後に公表された文献														
「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	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 04.01.2016		国際調査報告の発送日 12.01.2016													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高松 大	20 3310												
		電話番号 03-3581-1101 内線	3271												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 8 2 0 9 3
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
A	JP 2010-199592 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010.09.09, 全文 & US 2005/0123800 A1 & WO 2005/037954 A1 & EP 1680479 A & TW 200527959 A & KR 10-2005-0037378 A & CN 1863891 A	1-5
A	N. L. Nam, I. I. Grandberg, O. V. Shishkin, Electrophilic substitution reaction in tripyrazolylenes - Structure of tris(3-methyl-4-isopropylpyrazolylyene-1,5), Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1996, 7, 925-931	1-5

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 加羽澤 麻由香

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 3K107 CC04 CC07 CC21 DD53 DD59 DD68

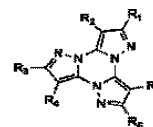
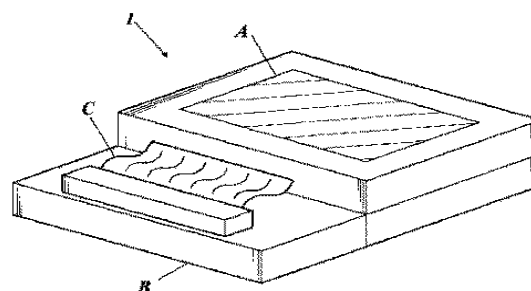
4C050 PA20

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机电致发光器件和用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">JPWO2016084639A1</a>	公开(公告)日	2017-08-31
申请号	JP2016561506	申请日	2015-11-16
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	山田 哲也 関根 昇 服部 貴宗 加羽澤 麻由香		
发明人	山田 哲也 関根 昇 服部 貴宗 加羽澤 麻由香		
IPC分类号	H01L51/50 C07D487/22		
CPC分类号	C07D487/22 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/14.B C07D487/22		
F-TERM分类号	3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 4C050/PA20		
优先权	2014237458 2014-11-25 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种发光效率高且耐久性优异的有机EL装置。本发明的另一个目的是提供一种有机EL器件材料，其可以应用于有机EL器件并且可以与发蓝光的掺杂剂组合使用。本发明的有机电致发光元件是具有有机层的有机电致发光元件，该有机层至少包括夹在阳极和阴极之间的发光层，并且该有机层的至少一层由通式(1)表示。其特征在于它包含具有结构的化合物。[化学1]



(1)