

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/050162

発行日 令和3年9月16日(2021.9.16)

(43) 国際公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	4H049
C07F 7/08 (2006.01)	C09K 11/06 690	
C07D 293/10 (2006.01)	C07F 7/08 CSPW	
	C07D 293/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)		

出願番号	特願2020-541184 (P2020-541184)	(71) 出願人	504176911 国立大学法人大阪大学 大阪府吹田市山田丘1番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/034092	(74) 代理人	100094477 弁理士 神野 直美
(22) 国際出願日	令和1年8月30日(2019.8.30)	(74) 代理人	100078813 弁理士 上代 哲司
(31) 優先権主張番号	特願2018-164702 (P2018-164702)	(74) 代理人	100099933 弁理士 清水 敏
(32) 優先日	平成30年9月3日(2018.9.3)	(72) 発明者	武田 洋平 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	南方 聖司 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機EL材料および有機ELデバイス

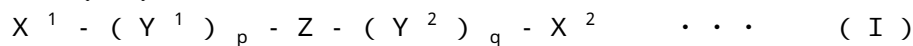
(57) 【要約】

高価なレアメタルを含まず、式： $X^1 - (Y^1)_p - Z - (Y^2)_q - X^2$ [式中、 X^1 と X^2 は、独立して特定構造を有するドナー部位を示し、 Y^1 と Y^2 は、独立して二価芳香族炭化水素基または二価芳香族複素環基であるリンカー基を示し、 Z はアクセプター部位を示し、 p と q は、独立して0または1を示す。]で表される構造を有し、外部量子効率が比較的高く、且つホストマトリックスの選択や負荷電圧の調整により発光スペクトルの調整が可能な有機EL材料、および当該有機EL材料を含む発光層を有する有機ELデバイス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表される構造を有し、



[式中、

X^1 と X^2 は、独立してドナー部位を示し、

Y^1 と Y^2 は、独立して二価芳香族炭化水素基または二価芳香族複素環基であるリンカー基を示し、

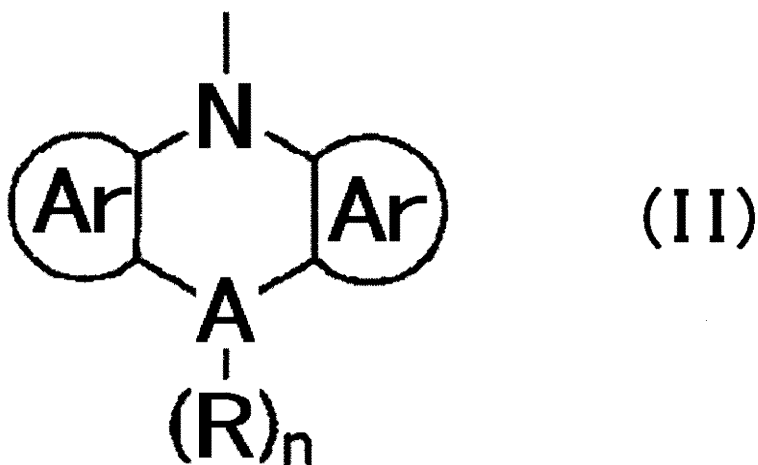
Z は、アクセプター部位を示し、

p と q は、独立して 0 または 1 を示す。]

10

上記ドナー部位は、下記式 (II) で表される構造により上記リンカー基または上記アクセプター部位に結合していることを特徴とする有機 EL 材料。

【化 1】



20

[式中、

30

A は、Si、P、Ge、As、Se、Sn、または Pb を示し、

Ar は、芳香族炭化水素基を示し、

R は、 C_{1-12} アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子基を示し、

n は、A の価数 - 2 の整数を示し、n が 2 以上の場合、複数の R は同一であっても異なっているいてもよいが、

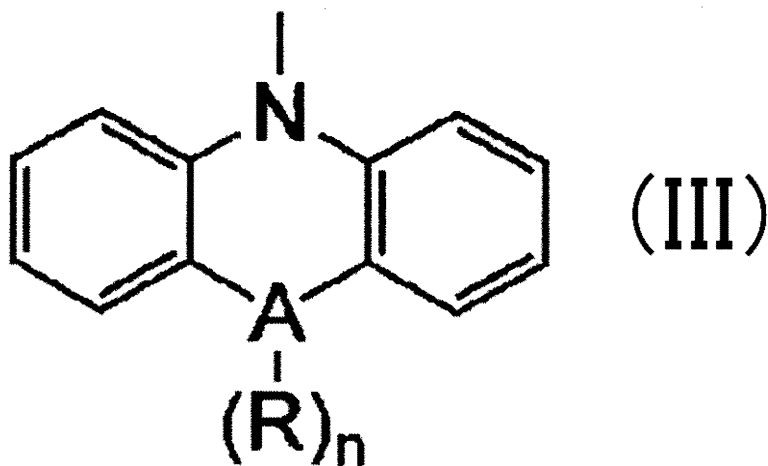
R が 2 価のヘテロ原子基の場合は、A と R は 2 重結合で結合していてもよい。]

【請求項 2】

上記ドナー部位が下記式 (III) で表されるものである請求項 1 に記載の有機 EL 材料

40

【化 2】



10

[式中、A、R、および n は上記と同義を示す。]

【請求項 3】

上記 A が、Si、Se または Ge であり、n が 2 である請求項 1 または請求項 2 に記載の有機 EL 材料。

20

【請求項 4】

上記アクセプター部位が、ピリジン環、ピラジン環、またはトリアジン環を含む請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 材料。

【請求項 5】

2 つの電極および上記 2 つの電極の間に存在する発光層を含み、

上記発光層が請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 材料、およびホストマトリックスを含むことを特徴とする有機 EL デバイス。

【請求項 6】

上記ホストマトリックスが、シクロオレフィンポリマー、1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン、4,4'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ビフェニル、ビス[2-(ジフェニルホスフィノ)フェニル]エーテルオキシド、またはトリス(4-カルバゾイル-9-イルフェニル)アミンである請求項 5 に記載の有機 EL デバイス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高価なレアメタルを含まず、外部量子効率が比較的高く、且つホストマトリックスの選択や負荷電圧の調整により発光スペクトルの調整が可能な有機 EL 材料、および当該有機 EL 材料を含む発光層を有する有機 EL デバイスに関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

有機 EL は、陽極と陰極から有機半導体層に注入された電子と正孔が再結合して生成された励起子が失活する際に放出される光により発光する。第 1 世代の有機 EL では、電子と正孔が再結合する際に一重項励起状態 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) の励起子が 1 : 3 の割合で形成され、三重項の励起子は失活して熱を放出し、光は一重項の励起子のみから取り出されるため、励起子生成効率 (η_r) は 25 % にとどまり、素子に流した電流量に対する実際に素子から外へ取り出される光子数の割合である外部量子効率 (η_{EQE}) は最大でも約 5 % にとどまっていた。

【0003】

それに対して第 2 世代の有機 EL では、一重項励起状態 (S_1) から三重項励起状態 (T_1) へエネルギーを移動させることで、三重項励起状態からも光子を取り出すことが可能となり、外部量子効率は最大でも約 25 % にとどまっていた。

50

T₁)への項間交差(ISC)により、原理的には75~100%の励起子生成効率(η_r)を得ることができる(非特許文献1)。しかしかかる有機ELでは、項間交差(ISC)のためにIrやPtなどの高価なレアメタルの使用が不可欠であり、製造コストが高いとの欠点がある。

【0004】

また、複数の三重項励起子から一重項励起子が生成する三重項-三重項消滅現象(TTA: Triplet-Triplet Annihilation)を利用して、理論的には40~62.5%のエネルギーを発光に利用できる有機ELも開発された(非特許文献2)。しかしこの有機ELには、発光のために高電圧が必要であり、また、TTAを効率的に起こすためには高濃度の増感剤が必要であるとの欠点を有する。

10

【0005】

有機ELの大きなブレークスルーとして、熱活性化遅延蛍光(TADF)の発見がある(非特許文献3)。TADFは、S₁準位とT₁準位とのエネルギーギャップ(E_{ST})の小さな分子を用いることにより、熱エネルギーにより、三重項励起子のT₁準位から一重項励起子のS₁準位への逆系間交差(RISC)遷移を活発に起こし、S₁準位から遅延蛍光として発光させるものである。しかし、TADFによる蛍光の発光ピーク幅は非常に広いので(非特許文献4)、照明には利用できても、特定波長の光を利用するディスプレイ用途には不向きである。

【0006】

特許文献1、2にも、アクセプター部位とドナー部位を有し、ドナー部位に有機ケイ素基や有機ゲルマニウム基を有していてもよい遅延蛍光発光性化合物が開示されているが、この化合物は、「遅延発光の量が即時発光の量に対して5%以上」と定義されているように、遅延蛍光と即時発光の両方を含むことから、やはり蛍光の発光ピーク幅は広いと考えられる。

20

【0007】

本発明者らも、主に熱活性化遅延蛍光(TADF)を発する有機EL材料を開発している(非特許文献5、6)。この有機EL材料は、80Kという低温では局所励起三重項状態(³LE)に由来する燐光を発することができるが、室温では燐光をほとんど発することはできない。

【0008】

以上の状況下、室温でも三重項励起状態に由来する燐光を発することができ且つレアメタルフリーの有機EL材料が求められている。例えば非特許文献7、8には、結晶状態で蛍光を有効に発揮できるレアメタルフリーの室温燐光を発する材料が開示されている。しかしこれら燐光材料は、結晶状態では燐光を有効に発することができる一方で、溶液状態での発光は不十分であるため、マトリックスに配合して有機ELデバイスの発光層に利用することは難しいと考えられる。

30

【0009】

非特許文献9に開示の三重項発光材料は、レアメタルフリーでありマトリックス中での利用も可能ではあるが、外部量子効率(η_{ex})は 10^{-4} 以下とほぼ測定限界に近く、有機EL材料として実用的なものであるとはいえない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2016-115940号公報

【特許文献2】国際公開第2016/056559号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Forrest S. R., Nature, 1998, 395, 151

【非特許文献2】Kondakov D. Y., J. Appl. Phys., 2009, 106, 124510

50

【非特許文献3】Adachi C., Nature, 2012, 492, 234

【非特許文献4】Pereira D.S., Sci. Rep., 2017, 7, 6234

【非特許文献5】Masato Okazaki, Chem. Sci., 2017, 8, 2677

【非特許文献6】Przemyslaw Data, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 5739

【非特許文献7】Bolton O., Nat. Chem., 2011, 3, 205

【非特許文献8】An Z., Nat. Mater., 2015, 14, 685

【非特許文献9】Hoger S., Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 13449

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、高価なレアメタルを含まず、外部量子効率が比較的高く、且つホストマトリックスの選択や負荷電圧の調整により発光スペクトルの調整が可能な有機EL材料、および当該有機EL材料を含む発光層を有する有機ELデバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

20

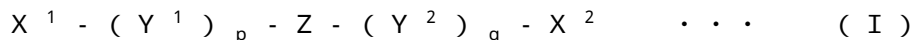
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定構造を有するドナー部位を有する有機EL材料を用いれば上記課題を解決できることを見出して、以下に示す構成の本発明を完成した。

【0014】

本発明は、以下の[1]～[4]で示される構成の有機EL材料、および下記の[5]、[6]で示される構成の有機ELデバイスを提供する。

【0015】

[1] 下記式(I)で表される構造を有し、



[式中、

30

X^1 と X^2 は、独立してドナー部位を示し、

Y^1 と Y^2 は、独立して二価芳香族炭化水素基または二価芳香族複素環基であるリンカー基を示し、

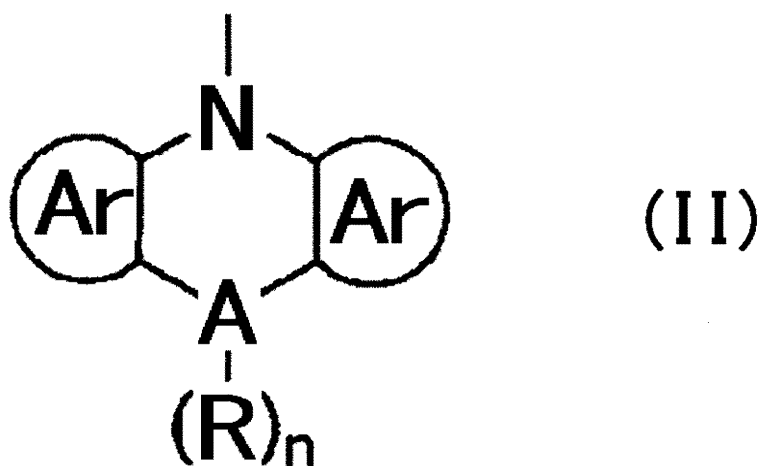
Zは、アクセプター部位を示し、

pとqは、独立して0または1を示す。]

上記ドナー部位は、下記式(II)で表される構造により上記リンカー基または上記アクセプター部位に結合していることを特徴とする有機EL材料。

【0016】

【化 1】



10

【 0 0 1 7 】

[式中、

A は、S i、P、G e、A s、S e、S n、または P b を示し、

A r は、芳香族炭化水素基を示し、

R は、C₁ - C₁₂ アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子基を示し、

n は、A の価数 - 2 の整数を示し、n が 2 以上の場合、複数の R は同一であっても異な

20

っていてもよいが、
R が 2 価のヘテロ原子基の場合は、A と R は 2 重結合で結合していてもよい。]

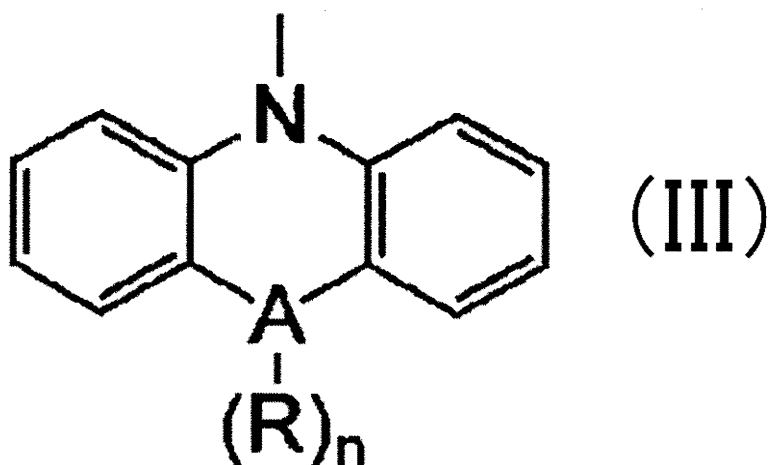
【 0 0 1 8 】

[2] 上記ドナー部位が下記式 (III) で表されることを特徴とする上記 [1] に記載
の有機 E L 材料。

【 0 0 1 9 】

【化 2】

30



40

【 0 0 2 0 】

[式中、A、R、および n は上記と同義を示す。]

【 0 0 2 1 】

[3] 上記 A が S i、S e または G e であり、n が 2 である上記 [1] または [2] に
記載の有機 E L 材料。

【 0 0 2 2 】

50

〔４〕 上記アクセプター部位が、ピリジン環、ピラジン環またはトリアジン環を含む上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の有機ＥＬ材料。

【００２３】

〔５〕 ２つの電極および上記２つの電極の間に存在する発光層を含み、

上記発光層が、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の有機ＥＬ材料、およびホストマトリックスを含むことを特徴とする有機ＥＬデバイス。

【００２４】

〔６〕 上記ホストマトリックスが、シクロオレフィンポリマー、１，３－ビス（カルバゾール－９－イル）ベンゼン、４，４’－ビス（Ｎ－カルバゾリル）－１，１’－ビフェニル、ビス〔２－（ジフェニルホスフィノ）フェニル〕エーテルオキシド、またはトリス（４－カルバゾイル－９－イルフェニル）アミンである上記〔５〕に記載の有機ＥＬデバイス。

10

【発明の効果】

【００２５】

本発明に係る有機ＥＬ材料は、高価なレアメタルを含まないので、製造コストを低くできる。また、外部量子効率が高いため、エネルギー効率を高くすることができ、本発明の有機ＥＬ材料を含む発光層を有する有機ＥＬデバイスは、省エネルギーに寄与し得る。

更に、本発明の有機ＥＬ材料は、ホストマトリックスの選択や負荷電圧の調整により発光スペクトルの調整が可能であり、主に熱活性化遅延蛍光（ＴＡＤＦ）を発する、主に室温燐光（ＲＴＰ）を発する、ＴＡＤＦとＲＴＰを両方発する、等と調整することが可能である。ＴＡＤＦとＲＴＰを両方発する場合には、発光ピークの幅は広くなり、照明用途に有用である。ＴＡＤＦまたはＲＴＰの一方を主に発する場合には、発光ピークの幅は狭くなり、且つ発光ピーク波長の調整が可能であることから、ディスプレイ用有機ＥＬデバイスの材料として有用である。この様に本発明の有機ＥＬ材料および有機ＥＬデバイスは、有機ＥＬ製品の更なる発展に寄与し得るものとして、産業上極めて有用である。

20

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】本発明の有機ＥＬ材料とマトリックスとしてのシクロオレフィンポリマーを含むフィルムの分光学的解析結果を示すグラフである。

30

【図２】本発明の有機ＥＬ材料とマトリックスとしてのビス〔２－（ジフェニルホスフィノ）フェニル〕エーテルオキシド（以下「ＤＰＥＰＯ」と表す）を含むフィルムの分光学的解析結果を示すグラフである。

【図３】本発明の有機ＥＬ材料とマトリックスとしてのトリス（４－カルバゾイル－９－イルフェニル）アミン（以下「ＴＣＴＡ」と表す）を含むフィルムの分光学的解析結果を示すグラフである。

【図４】本発明の有機ＥＬ材料を含む発光層を有する有機ＥＬデバイスの電気化学挙動を示すグラフである。

【図５】本発明の有機ＥＬ材料を含むＤＰＥＰＯフィルムとＴＣＴＡフィルムの光物理的解析を示す発光強度グラフとエネルギー図である。

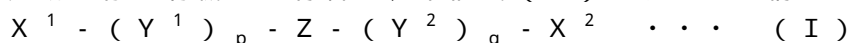
40

【図６】本発明の他の有機ＥＬ材料とマトリックスとしてシクロオレフィンポリマーを含むフィルムの分光学的解析結果（スペクトル）を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

本発明に係る有機ＥＬ材料は、下記式（Ｉ）で表される構造を有する。



【００２８】

式（Ｉ）中、 X^1 と X^2 は、独立してドナー部位を示す（すなわち、 X^1 と X^2 は、同一であっても異なってもよい）。ドナー部位とは、アクセプター部位と比較して最高被占軌道準位が高いことからイオン化ポテンシャルが小さく、電子を放出して生じた正孔

50

がキャリアとして伝導に寄与するものをいう。

【0029】

上記ドナー部位は、上記式(II)で表される構造により上記リンカー基または上記アクセプター部位に結合している。以下、式(II)で表される構造を「構造(II)」と略記する場合がある。式(II)中、Aは、Si、P、Ge、As、Se、Sn、またはPbを示すが、中でもSi、Ge、SnもしくはPbの第14族元素、またはSeが好適であり、より好適にはSi、SeまたはGeであり、更に好適にはSiである。

【0030】

式(II)中、Arは芳香族炭化水素基を示し、RはC₁₋₁₂アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子基を示し、Rが1価の基の場合、その数であるnは、Aの価数 - 2の整数を示す。即ち、Aが、第14族元素であるSi、Ge、SnまたはPbの場合、nは2であり、第15族元素であるPまたはAsの場合、nは1または3であり、第16族元素であるSeの場合、nは0、2または4である。nが2以上の場合、複数のRは同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。また、Rが、OやS等の2価のヘテロ原子の基の場合、式(II)中のA - (R)_nで表される基中のAとRは2重結合で結合していてもよい。

10

【0031】

上記「C₁₋₁₂アルキル基」とは、炭素数1以上、12以下の直鎖状または分枝鎖状の1価飽和脂肪族炭化水素基を意味する。例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシルを挙げることができる。好ましくはC₁₋₈アルキル基であり、より好ましくはC₁₋₆アルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

20

【0032】

上記「芳香族炭化水素基」とは、1価芳香族炭化水素基であり、例えば、フェニル、ナフチル、インデニル、ビフェニル、アントラセニル、フェナントレニルを挙げることができる。好ましくはC₆₋₁₄芳香族炭化水素基であり、より好ましくはC₆₋₁₂芳香族炭化水素基であり、更に好ましくはフェニルである。

【0033】

上記「ヘテロ原子基」とは、ヘテロ原子からなる官能基を意味するが、ここでヘテロ原子としては、例えば、O、SやCl等のハロゲン原子等を挙げることができる。上記のように、ヘテロ原子がO、S等の2価の基の場合、式(II)中のAとヘテロ原子とは2重結合で結合してもよい。従って、P(-Rb) = O、P(-Rb) = S(式中、Rbは、式(II)中のRで表される1価の基を表す。)、Se = O、Se(=O)₂等の基も、式(II)中のA - (R)_nで表される基に含まれる。

30

【0034】

上記ドナー部位は、窒素を含む複素環や芳香族炭化水素基などの共役基が縮合していることが好ましく、例えば、2つのフェニル基が縮合しているドナー部位として、上記式(III)で表される構造を挙げることができる。

【0035】

上記ドナー部位は、式(II)で表される基の他に、電子供与性基を有していてもよい。かかる電子供与性基としては、例えば、芳香族炭化水素基；-NH₂、-NHR^aおよび-NR^a₂のアミノ基；-OR^a；-PR^a₂；および-SR^aからなる群より選択される1以上の基を挙げることができる。上記式中のR^aは、C₁₋₁₂アルキル基または芳香族炭化水素基を示すが、R^aは、構造(II)に含まれるRと同一であっても異なってもよい。また、電子供与性基中に複数のR^aが存在する場合には、それらのR^aは同一であっても異なってもよい。

40

【0036】

式(I)中、Zはアクセプター部位を示す。アクセプター部位は、ドナー部位と比較して最低空軌道準位が低いことから電子親和力が高く、生じた電子がキャリアとして伝導に

50

寄与するものをいう。

【0037】

アクセプター部位は、共役基と電子求引性基を有する。電子求引性基としては、例えば、イミノ基 ($>C=N-$)、シアノ基 ($-C\equiv N$)、カルボニル基 ($>C=O$)、N-オキシド基 ($-N=O$ または $-N^+-O^-$)、スルホキシド基 ($-S=O$)、スルホニル基 ($-S(=O)_2-$)、ホスフィノ基 ($>P(=O)-$)、ニトロ基、スルホン酸基、およびハロゲノ基からなる群より選択される1以上の基を挙げることができる。

【0038】

電子求引性基は、アクセプター部位を構成する共役基の一部または全部を構成していてもよい。例えばイミノ基は、ピリジニル、ピラジニル、トリアジニル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、プテリジニル、フェナントリジニル、アクリジニル、およびフェナジニルなど、共役基である芳香族複素環基の一部であってもよい。

10

【0039】

アクセプター部位を構成する共役基としては、例えば、芳香族炭化水素基を挙げることができる。当該共役基は、上記芳香族複素環基と縮合していてもよいし、共役していてもよい。または、上記共役基は上記電子求引性基を有していてもよい。

【0040】

式(I)中、 Y^1 と Y^2 は、独立して二価芳香族炭化水素基または二価芳香族複素環基であるリンカー基を示す。すなわち、 Y^1 と Y^2 は、同一であっても異なってもよい。

20

【0041】

二価芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン、ナフチレン、インデニレン、ビフェニレン、アントラセニレン、フェナントレニレンを挙げることができ、好ましくは C_{6-14} の二価芳香族炭化水素基であり、より好ましくは C_{6-12} の二価芳香族炭化水素基である。二価芳香族複素環基としては、例えば、上記芳香族複素環基に対応する二価の基を挙げることができる。上記リンカー基は、芳香族炭化水素基と芳香族複素環基が縮合した二価の基であってもよいし、芳香族炭化水素基と芳香族複素環基が共役した二価の基であってもよい。

【0042】

上記リンカー基は、電子供与性基または電子求引性基を有していてもよい。置換基として電子供与性基を有するリンカー基は、ドナー部位に含まれるか、またはドナー部位に準じた作用を奏することがある。電子求引性基を有するリンカー基は、アクセプター部位に含まれるか、またはアクセプター部位に準じた作用を奏することがある。但し、上記リンカー基は存在せず、上記ドナー部位と上記アクセプター部位は直接結合されていてもよい。

30

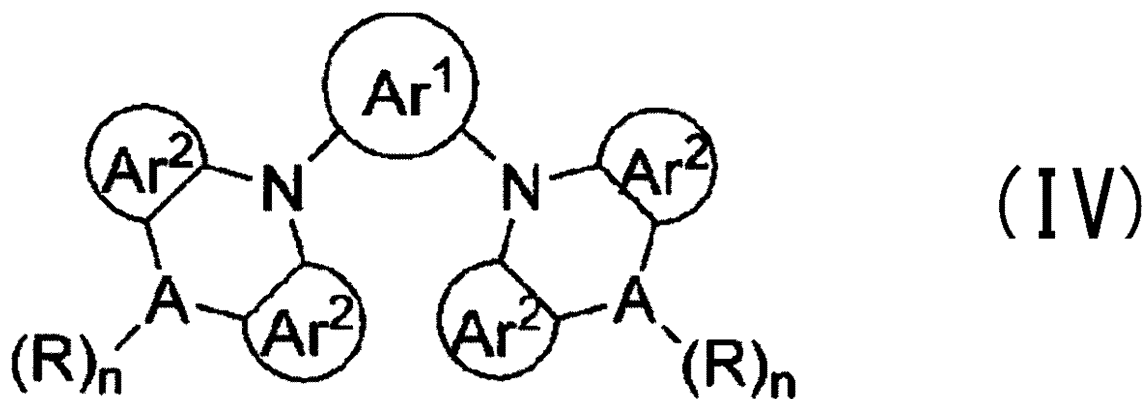
【0043】

有機EL材料としては、例えば、下記式(IV)で表される構造を有するものを挙げることができる。

【0044】

40

【化 3】



10

【0045】

[式中、

A、R および n は前述したものと同義を示し、

Ar¹ は、電子求引性基を有する芳香族炭化水素基を示し（但し、当該芳香族炭化水素基は、イミノ基（>C=N-）を含む芳香族複素環基を含んでいてもよい）、

20

Ar² は、芳香族炭化水素基を示す。]

【0046】

本発明に係る有機 EL 材料は、対称性が高い化合物であると、合成し易いという利点があり、好ましい。対称性が高い化合物としては、X¹ と X² の構造が同一の化合物、Y¹ と Y² が存在しない化合物、Y¹ と Y² が同一の化合物等を挙げることができる。対称には、点対称、線対称、面对称などがある。

【0047】

本発明の有機 EL 材料は 電子共役系を多く含むため、当業者であれば、公知のカップリング反応により、個々のドナー部位、リンカー基、およびアクセプター部位を合成することができ、ドナー部位とリンカー基、リンカー基とアクセプター部位、ドナー部位とアクセプター部位をクロスカップリングさせることが可能である。また、複素環については、目的の複素環を含む市販の化合物を用いてもよいし、また、公知方法により複素環を形成してもよい。

30

【0048】

本発明に係る有機 EL 材料は、ホストマトリックスに配合して発光層とすることができる。本発明に係る有機 EL 材料を含む発光層は、後記の実施例の通り、ホストマトリックスの種類、特にホストマトリックスの極性の調整、また、負荷電圧の調整により、

熱活性化遅延蛍光（TADF）と室温燐光（RTP）の両方を含み、発光ピーク幅が比較的広く、照明用途に適する白色光を発する発光層、または

熱活性化遅延蛍光（TADF）または室温燐光（RTP）の一方を主に含み、発光ピーク幅が比較的狭く、ディスプレイ用途に適した光を発する発光層とすることも可能である。発光ピーク波長も、ホストマトリックスの種類や負荷電圧により調整可能である。

40

【0049】

無極性のホストマトリックスとしては、例えば、シクロオレフィンポリマーを挙げることができ、また、極性のホストマトリックスとしては、例えば、1,3-ビス（カルバゾール-9-イル）ベンゼン（以下「mCP」という）、4,4'-ビス（N-カルバゾリル）-1,1'-ビフェニル（以下「CBP」という）、DPEPO、TCTA を挙げることができる。

本発明の有機 EL 材料を無極性のシクロオレフィンポリマーに配合した発光層は、熱活性化遅延蛍光（TADF）と室温燐光（RTP）の両方を含む光を発する傾向がある。ま

50

た、極性のホストマトリックスを選択することにより、熱活性化遅延蛍光（TADF）と室温燐光（ RTP ）のいずれか一方を優勢にすることも可能である。

【 0 0 5 0 】

発光層における本発明に係る有機 EL 材料の配合割合は適宜調整されるが、例えば、0.1 質量 % 以上、20 質量 % 以下とすることができる。当該割合が 0.1 質量 % 以上であれば、発光層において本発明に係る有機 EL 材料の機能をより確実に発揮させることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明に係る有機 EL デバイスは、発光層に本発明に係る有機 EL 材料を含むことを特徴とするが、他は、一般的な有機 EL デバイスと同様の構成とすることができる。例えば、透明な基板の上に、酸化インジウムスズ（ITO）からなる透明陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極をこの順に積層したものとすることができる。

【実施例】

【 0 0 5 2 】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【 0 0 5 3 】

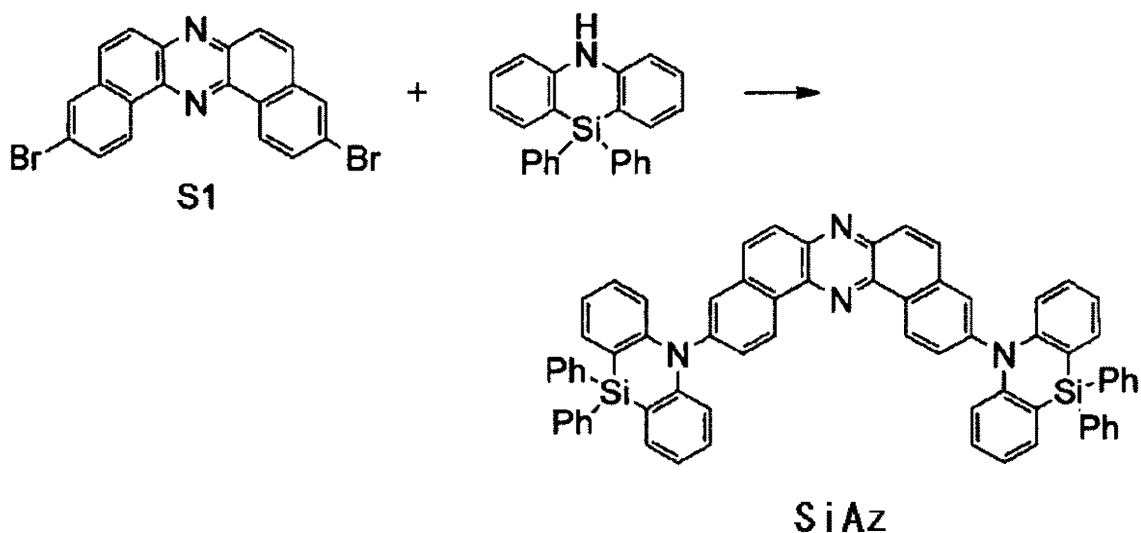
実施例 1： 室温燐光有機 EL 材料の合成 1

【 0 0 5 4 】

以下に示す反応式により示される反応により 3, 11 - ビス（10, 10 - ジフェニルジベンゾ[b , e] [1 , 4] アザシリン - 5（10H） - イル）ジベンゾ[a , j] フェナジン（以下、「 SiAz 」という。）を合成した。

【 0 0 5 5 】

【化 4】



【 0 0 5 6 】

具体的合成手順を以下に示す。

ジオキサンを凍結脱気により 3 回脱気した。

グローブボックス内で、10 mL 容二口反応管に、Pd [P (t - Bu)₃]₂ (2.6 mg , 5 mmol %) とヘキサメチルジシラザンリチウム (LiHMDS , 40.1 mg 、 0.24 mmol) を加えて密閉した。グローブボックス外で、窒素気流下、ジプロモフェナジン（上記式 S 1 で示される化合物、43.8 mg 、 0.10 mmol ）, 10, 10 - ジフェニル - 5 , 10 - ジヒドロジベンゾ[b , e] [1 , 4] アザシリン (76

・ 8 m g、0 . 2 2 m m o l)、および上記脱気ジオキサン (1 m L) を加え、2 4 時間加熱還流した。

反応後、水 (5 m L) を加え、分液した後、ジクロロメタン (2 0 m L) を使って水相から3回抽出した。有機相と抽出液を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。無水硫酸マグネシウムを濾別し、濾液を減圧濃縮した。

得られた残渣を、NHシリカゲルを用いたフラッシュカラムクロマトグラフィ (溶離液 : n - ヘキサン / ジクロロメタン = 9 / 1 ~ 8 / 2) に付した後、n - ヘキサン / クロロホルムの二層溶媒を用いて再結晶することにより、目的化合物である S i A z を得た (収量 : 7 1 . 5 m g、収率 : 7 3 %)。

【 0 0 5 7 】

融点 : > 4 0 0

R f : 0 . 1 3 (n - ヘキサン / ジクロロメタン = 8 / 2 , NHシリカ)

^1H NMR (4 0 0 M H z , CDCl_3) : 6 . 5 1 (d , $J = 8 . 4 \text{ Hz}$, 4 H) , 6 . 9 8 (d d , $J = 6 . 8 , 7 . 2 \text{ Hz}$, 4 H) , 7 . 1 7 (d d d , $J = 2 . 0 , 7 . 6 , 8 . 8 \text{ Hz}$, 4 H) , 7 . 4 0 - 7 . 4 8 (m , 1 2 H) , 7 . 6 6 (d d , $J = 2 . 0 , 6 . 8 \text{ Hz}$, 4 H) , 7 . 6 9 (d d , $J = 2 . 0 , 7 . 2 \text{ Hz}$, 8 H) , 7 . 8 5 (d d , $J = 1 . 6 , 8 . 8 \text{ Hz}$, 2 H) , 7 . 9 7 (d , $J = 1 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 1 3 (d , $J = 9 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 2 0 (d , $J = 9 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) , 9 . 9 2 (d , $J = 8 . 8 \text{ Hz}$, 2 H)

^{13}C NMR (1 0 0 M H z , CDCl_3) : 1 1 6 . 0 , 1 1 7 . 5 , 1 2 0 . 3 , 1 2 7 . 9 , 1 2 8 . 0 , 1 2 8 . 3 , 1 2 9 . 7 , 1 3 0 . 3 , 1 3 0 . 4 , 1 3 0 . 7 , 1 3 1 . 1 , 1 3 2 . 3 , 1 3 5 . 3 , 1 3 5 . 6 , 1 3 6 . 1 , 1 3 6 . 1 , 1 4 0 . 5 , 1 4 3 . 2 , 1 4 4 . 7 , 1 5 0 . 0

IR (A T R) : 3 0 6 5 , 3 0 0 1 , 1 5 8 4 , 1 5 6 6 , 1 4 7 7 , 1 4 5 8 , 1 4 2 9 , 1 3 5 2 , 1 3 0 3 , 1 2 4 6 , 1 1 0 5 , 9 9 5 , 9 2 6 , 8 5 6 , 8 0 0 cm^{-1}

MS (F A B) : m/z (r e l a t i v e i n t e n s i t y , %) 9 7 5 (M^+ , 3) , 8 9 7 ($[\text{C}_{62}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{Si}_2]^+$, 0 . 6)

HRMS (F A B) : m/z c a l c d f o r $\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}_2$ (M^+) 9 7 4 . 3 2 6 1、f o u n d 9 7 4 . 3 2 6 6

【 0 0 5 8 】

実施例 2 : 量子力学計算

S c h r o d i n g e r M a t e r i a l s S c i e n c e S u i t e (V e r s i o n 2 . 5) を用い、上記実施例 1 で合成した S i A z の室温での安定立体配座を求めた。

その結果、S i A z は 3 5 の準安定立体配座を取り、この準安定立体配座は主に 5 グループに分類されることが分かった。

また、アクセプター部位 (ジベンゾフェナジン部位) に対してドナー部位 (アザシリン部位) が擬似アキシアルの位置にある立体配座 (a q - a q 立体配座) は、擬似エクアトリアル位置にある立体配座 (e q - e q 立体配座) に比べて、励起一重項と励起三重項のエネルギー差 (E_{ST}) がより広く、励起三重項状態間 ($T_1 - T_2$) でのエネルギーギャップ (E_{TT}) がより狭いことが分かった。よって、e q - e q 立体配座においては、励起三重項状態 (T_1) から励起一重項状態 (S_1) への逆系間交差 (R I S C) 遷移をより起こしやすく、より熱活性化遅延蛍光 (T A D F) を生じさせ易いと考えられる。即ち、S i A z は、熱活性化遅延蛍光 (T A D F) を比較的生じさせ易い立体配座を取り得、また、逆系間交差よりも局所励起三重項状態 (^3LE) と電荷移動励起三重項状態 (^3CT) 間の逆内部変換 (R I C) を比較的生じさせ易い立体配座も取り得ることが示された。

【 0 0 5 9 】

実施例 3 : 励起状態ダイナミクス

10

20

30

40

50

固体状態での励起状態ダイナミクスを評価するために、上記実施例 1 で合成した SiAz を、以下に示すマトリックス (1)、(2)、(3) 中に分散させて作製したフィルムを分光学的に解析した。具体的には、フィルムに波長 400 nm の励起光を照射して SiAz を励起させた後、発光強度の経時変化 (減衰) および発光のスペクトルを分光蛍光高度計により測定した。

【0060】

(1) シクロオレフィンポリマーマトリックス

SiAz を、無極性樹脂であるシクロオレフィンポリマー (「Zeonex (R)」日本ゼオン社製) に、1 質量 % の割合で分散させて作製したフィルムを、 $80 \sim 340\text{ K}$ の温度範囲と $1\text{ ns} \sim 79\text{ ms}$ の時間範囲で分光学的に解析した。結果を図 1 に示す。

図 1 (1) に示される通り、 SiAz の発光強度は ns 領域と ms 領域で減衰し、 μs 領域では発光が認められなかった。 300 K における ns 領域での発光スペクトルは Gaussian 形であることから、電荷移動励起一重項状態 (^1CT) に由来する発光であるといえる。

また、図 1 (2) に示される通り、 SiAz の ms 領域での発光は、励起一重項状態と励起三重項状態に由来する発光が競合する複雑なものであることが分かる。低温領域での発光は、アクセプター部位とドナー部位の個々の燐光スペクトルから判断して、アクセプター部位に由来する局所励起三重項状態 (^3LE) に由来するものであると考えられる。

240 K 以上における SiAz の発光には、 ^1CT に由来する熱活性化遅延蛍光 (TADF) と三重項励起状態に由来する燐光が認められ、白色となることから、 SiAz を配合したシクロオレフィンポリマーは照明のための有機 EL 材料になり得ることが示された。

【0061】

(2) DPEPO マトリックス

極性マトリックスである DPEPO を用い、DPEPO 中に SiAz を 10 質量 % の割合で分散させてフィルムを作製し、上記 (1) の場合と同様に実験した。結果を図 2 に示す。

図 2 に示される結果の通り、マトリックスとして極性の DPEPO を用いた場合には、室温燐光 (RTP) は認められなかった。その理由としては、ホスフィノオキシド部分により DPEPO の極性が極めて高いため、図 2 (2) に示されるように深色化シフトが認められる通り、 ^3LE に対して ^1CT が安定化されたことや、局所励起三重項状態 (^3LE) と電荷移動励起一重項状態 (^1CT) との間のエネルギーギャップが小さく、三重項励起子の三重項励起状態準位から一重項励起状態準位への逆系間交差 (RISC) 遷移が起こり易かったことが考えられる。

【0062】

(3) TCTA マトリックス

シクロオレフィンポリマーの代わりに、DPEPO に比べて極性が比較的低い TCTA を用い、TCTA に SiAz を 10 質量 % の割合で分散させてフィルムを作製し、上記 (1) の場合と同様に実験した。結果を図 3 に示す。

図 3 (1) に示される結果の通り、 SiAz の発光の減衰は、 ns 領域と μs 領域と ms 領域の 3 領域で認められた。また、 ^1CT 由来の発光とはスペクトルが微妙に異なっていることと、 ^1CT が経時的に低エネルギー側へシフトすることは考え難いこと、また、TCTA は極性のホストマトリックスではあるが、その極性は DPEPO ほど高くはなく、 ^1CT が不安定化されることから、シクロオレフィンポリマーホストマトリックスと同様に E_{ST} が十分大きく三重項励起状態準位から一重項励起状態準位への逆系間交差 (RISC) 遷移が進行しにくくなることから、観察された高強度の発光は、励起三重項からの発光、即ち ^3CT と ^3LE からの室温燐光であると考えられる。

図 3 (2) の通り、発光スペクトルピークの幅は比較的広いため、有機 EL 材料としては照明用の白色発光に使える可能性がある。しかし、高電圧負荷により RISC を可能にし、室温燐光から熱活性化遅延蛍光 (TADF) に変化させて発光スペクトルピーク幅を

狭くして、ディスプレイ用に適するものとすることができる。

【0063】

以上の実験結果により、SiAzは、ホストマトリックスの極性により E_{ST} と E_{TT} を調整することができ、ひいては発光スペクトルを調整することが可能な有機EL材料であることが示された。

【0064】

実施例4：電気化学挙動

SiAzが有機ELデバイスの材料として有用であるか否か確認するために、SiAzの電気化学挙動を、サイクリックボルタンメトリーにて測定した。その結果、可逆なレドックス波が観測され、電気化学的に安定であることが示された。また、酸化還元電位から見積もったイオン化ポテンシャルは -5.74 eV 、電子親和力は -3.47 eV であった。

10

【0065】

実施例5：有機ELデバイスの作製

上記実施例4で得られた値を参考に、有機ELデバイスを作製した。

具体的には、mCP、CBP、DPEPOまたはTCTAに、SiAzを10質量%の割合で分散配合した厚さ30nmのフィルムを作製した。

ITO電極とLiF/Al電極(LiF層厚さ：1nm、Al層厚さ：100nm)の間に、厚さ40nmのN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)層、厚さ10nmの4,4'-(ジフェニルメチレン)ビス(N,N'-ジフェニルアニリン)(TCBPA)層、上記の作製されたフィルム、および厚さ50nmの1,3,5-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBi)層をこの順で積層して有機ELデバイスを作製した。上記の作製されたそれぞれの有機ELデバイスについて、印加電位(Potential)と電流密度(Current density)の関係、電流密度と外部量子収率(EQE)との関係、電流密度と輝度(Brightness)との関係、および発光のスペクトルを測定した。結果を図4に示す。

20

【0066】

図4に示す通り、SiAzをmCPに配合した場合の外部量子収率(EQE)が1.5%と最も低かったが、従来、唯一知られているメタルフリー有機EL材料(Angew. Chem. Int. Ed. (2013))のEQEである 10^{-4} 以下に比べれば格段に高いといえる。また、SiAzをCBPに配合した場合のEQEが最も高く、5.48%であったが、輝度が 14510 cd/m^2 と比較的低かった。EQEと輝度の点からは、SiAzにとりDPEPOとTCTAがより好適なホストマトリックス材料であるといえる。

30

TCTAをホストマトリックス材料とするフィルムを用いた場合には、7V未満と9V超で2つの発光が認められた。この2つの電位依存性発光は、可逆性のものではなかったことから、デバイスの分解によるものではない。7V未満の場合のEQEは4.06%であったが、輝度は 2000 cd/m^2 であり、9V超の場合のEQEは2%で輝度は 2000 cd/m^2 であった。この様に、1つの有機ELデバイスで異なる発光プロセスが存在することが明らかとなった。

40

【0067】

実施例6：追加の光物理的解析

上記実施例3の(2)、(3)と同様の手順により、マトリックスとしてのDPEPO、TCTAのそれぞれにSiAzを10質量%の割合で分散配合したフィルム(SiAzをドープントに用いたDPEPOフィルムおよびSiAzをドープントに用いたTCTAフィルム)を作製し、それぞれのフィルムについて、上記実施例3と同様にして分光学的に解析を行った。また、それぞれのフィルムを用いて実施例5と同様にして有機ELデバイスを作製して発光のスペクトルを測定した。それらの結果を図5(1)、(3)、(4)に示す。

50

【0068】

DPEPOフィルムの場合、室温（300 K）では、図5（1）に示されるように、 n_s 領域で即時蛍光のスペクトルが、 m_s 領域で遅延蛍光のスペクトルが認められる。一方、80 Kでは、図5（1）に示されるように m_s 領域で燐光のスペクトルが認められるが、即時蛍光も認められている。図5（2）は、DPEPOフィルムの熱活性化遅延蛍光（TADF）プロセスを示す。

一方、図5（3）に示されるように、TCCTAフィルムは、熱活性化遅延蛍光（TADF）と室温燐光（RTP）との混合発光ではなく、第一励起三重項状態（ T_1 ）と第二励起三重項状態（ T_2 ）に由来する純粋な室温燐光のみを50 msまでという長期間発する。第二励起三重項状態（ T_2 ）である電荷移動励起三重項状態（ 3CT ）と第一励起三重項状態（ T_1 ）である局所励起三重項状態（ 3LE ）が近く、基底状態（ S_0 ）と T_2 との遷移のための振動子強度は、基底状態（ S_0 ）と T_1 との遷移のための振動子強度よりも大きいことが理由と考えられる。 T_1 と T_2 からの室温燐光（RTP）は低電圧のデバイスに適し、高電圧でのエレクトロルミネッセンスはTCCTA内の 1CT 発光（TADF：熱活性化遅延蛍光）に適合する（図5（4））。

10

【0069】

室温燐光（RTP）が低電圧で観察され、高電圧では熱活性化遅延蛍光（TADF）が優勢である理由は、逆系間交差（RISC）遷移の性質による。多くの熱活性化遅延蛍光（TADF）活性分子における 3LE と 3CT は0.31 eVのギャップでも共鳴状態にあるが、TCCTA中でのS_iAzの E_{ST} （ $^3LE - ^1CT$ ギャップ）は0.39 eVと大きい。よって、低電位では $^3CT - ^1CT$ 遷移は禁制であり、室温燐光（RTP）が発せられると考えられる（図5（5））。

20

【0070】

高電圧においてTCCTAをホストマトリックスとして用いたデバイスでは、電子と正孔が増加すると、エネルギーも増加し、 E_{ST} （ $^3LE - ^1CT$ ギャップ）を超え、熱活性化遅延蛍光（TADF）が発せられる（図5（6））。

上記の実施例で作製した全てのデバイスを比較すると、 E_{ST} が約0.3 eVと比較的小さな発光層を有するデバイス（ホストマトリックスがCBP、DPEPOおよびTCCTAのもの）は、外部量子収率が約5%と高い一方で、 E_{ST} が約0.4 eVと比較的大きな発光層を有するデバイス（ホストマトリックスがmCPのもの）は、外部量子収率が約2%と低かった。

30

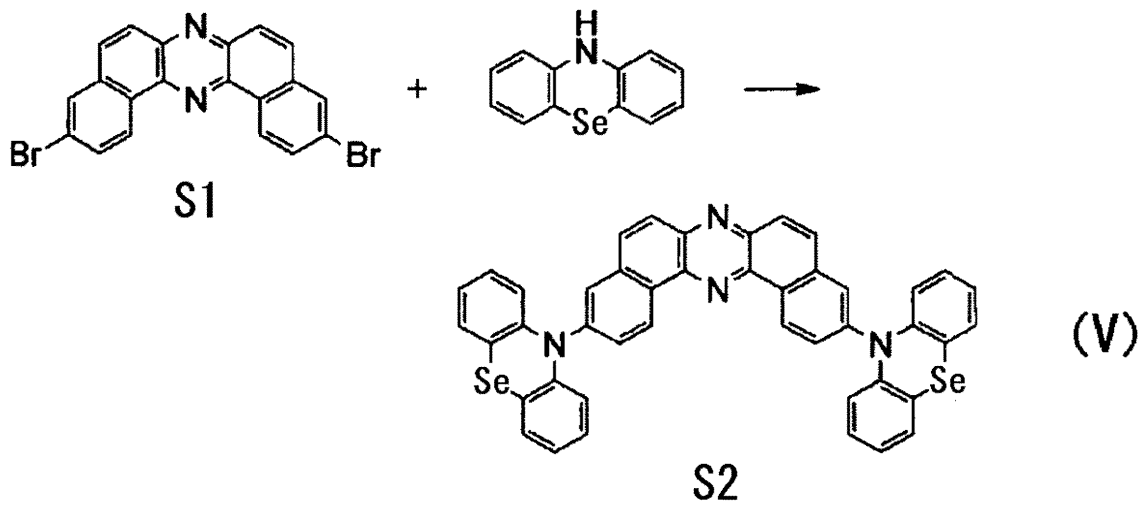
【0071】

実施例7 室温燐光有機EL材料の合成2

以下に示す反応式により示される反応を、上記実施例1と同様にして行って、下記式（V）で表される化合物S2を合成した。化合物S2は、上記式（I）で示され、式（I）中のドナー部位の X^1 、 X^2 は、上記式（III）で示され、式（III）中のAがSeの化合物である（ n は0である）。

【0072】

【化 5】



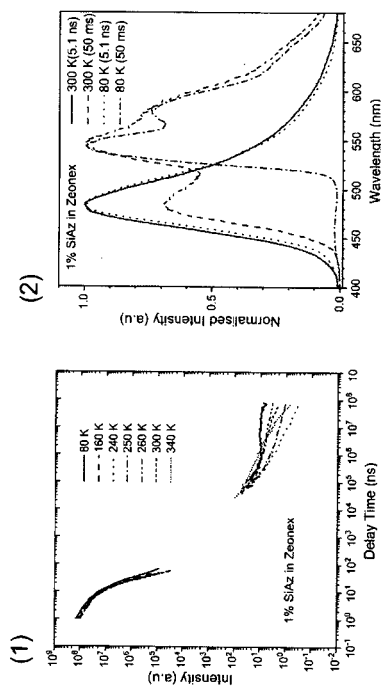
10

【 0 0 7 3 】

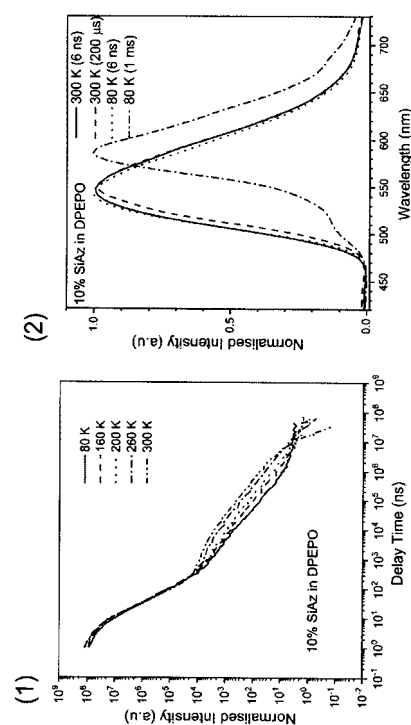
化合物 S 2 を、S i A z の代わりに用いた以外は実施例 3 と同様にして、シクロオレフィンポリマー（Zeonex^(R)）中に化合物 S 2 を 1 質量 % の割合で分散させたフィルムを作製した。このフィルムについて実施例 3 と同様にして、分光学的に解析したところ、燐光が認められ、化合物 S 2 も有機 E L 材料として使用できることが示された。測定された燐光のスペクトルを図 6 に示す（発光寿命：86.9 ms）。

20

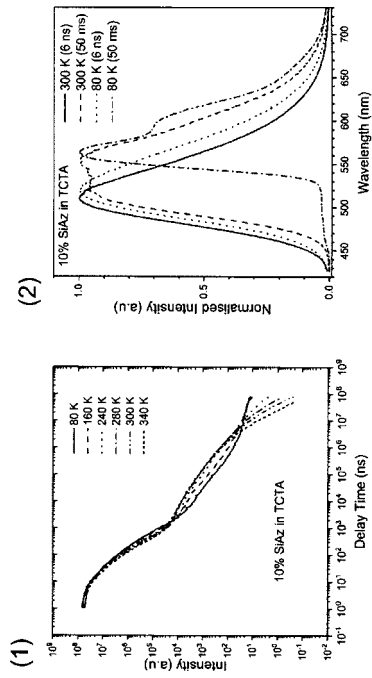
【 図 1 】



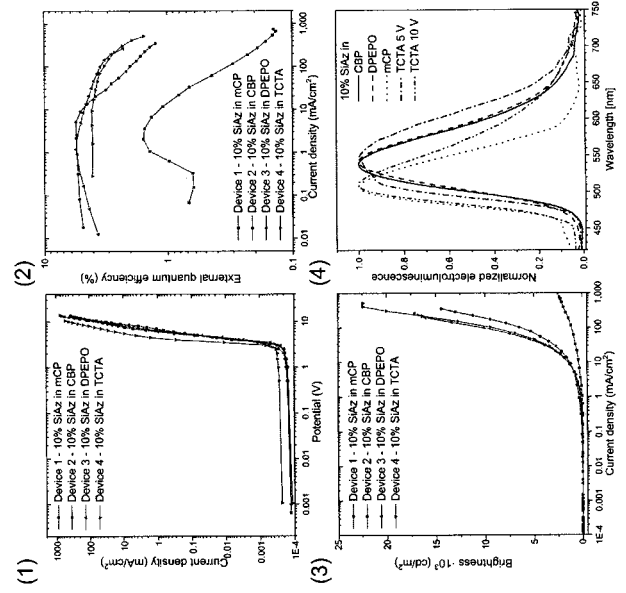
【 図 2 】



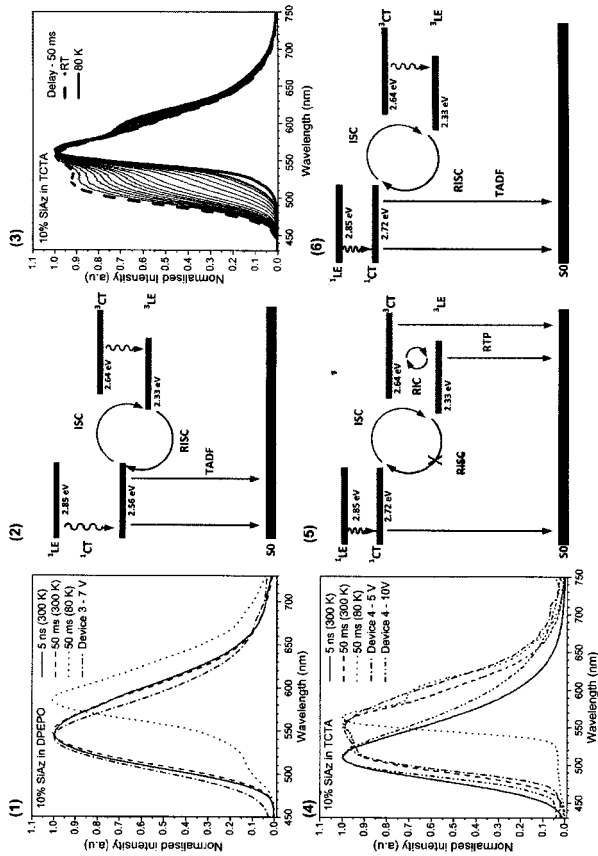
【 3 】



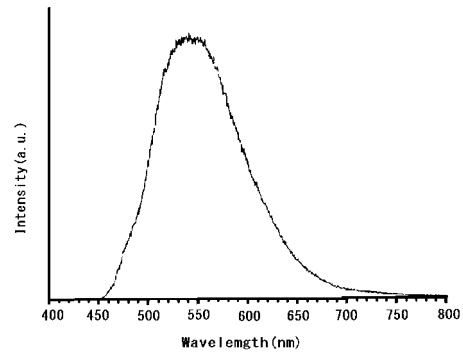
【 4 】



【 5 】



【 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/034092									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01L51/50 (2006.01) i, C07F7/18 (2006.01) i, C09K11/06 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01L51/50, C07F7/18, C09K11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>TAKEDA et al., "Conformationally-flexible and moderately electron-donating units-installed D.A.D triad enabling multicolor-changing mechanochromic luminescence, TADF and room-temperature phosphorescence", Chem. Commun., 2018/54, The Royal Society of Chemistry, 21 May 2018, pp. 6847-6850, ESI S1-S25</td> <td>1-2 3-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105859714 A (WUHAN UNIV.) 17 August 2016, claims, paragraphs [0006]-[0018], [0053]-[0068], [0077]-[0079] (Family: none)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	TAKEDA et al., "Conformationally-flexible and moderately electron-donating units-installed D.A.D triad enabling multicolor-changing mechanochromic luminescence, TADF and room-temperature phosphorescence", Chem. Commun., 2018/54, The Royal Society of Chemistry, 21 May 2018, pp. 6847-6850, ESI S1-S25	1-2 3-6	X	CN 105859714 A (WUHAN UNIV.) 17 August 2016, claims, paragraphs [0006]-[0018], [0053]-[0068], [0077]-[0079] (Family: none)	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X A	TAKEDA et al., "Conformationally-flexible and moderately electron-donating units-installed D.A.D triad enabling multicolor-changing mechanochromic luminescence, TADF and room-temperature phosphorescence", Chem. Commun., 2018/54, The Royal Society of Chemistry, 21 May 2018, pp. 6847-6850, ESI S1-S25	1-2 3-6									
X	CN 105859714 A (WUHAN UNIV.) 17 August 2016, claims, paragraphs [0006]-[0018], [0053]-[0068], [0077]-[0079] (Family: none)	1-6									
<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 19 November 2019 (19.11.2019)		Date of mailing of the international search report 03 December 2019 (03.12.2019)									
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/JP2019/034092

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/0256723 A1 (SHANGHAI TIANMA AM-OLED CO., LTD.) 07 September 2017, paragraphs [0019]-[0049], [0108]-[0109], [0121]-[0122], claims & CN 106831743 A	1-6
X	CN 106188037 A (CECEP VALIANT CO., LTD.) 07 December 2016, claims, paragraphs [0002]-[0007], [0026], [0148]-[0153] (Family: none)	1-6
X	WO 2014/002629 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 03 January 2014, claims, paragraphs [0022]-[0043] & US 2015/0188056 A1 paragraphs [0029]-[0056], claims & EP 2869356 A1 & CN 104396042 A & KR 10-2015-0033700 A & TW 201410842 A	1-4
X	WO 2011/055911 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 12 May 2011, paragraphs [0001], [0031], [0035], claims & KR 10-2011-0049217 A & TW 201129569 A	1-4
P, X	US 2019/0062354 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 28 February 2019, paragraphs [0079]-[0083] (compounds 8, 11-12, 17-22, 25-31, 49-52, 58), paragraph [0110] & KR 10-2019-0025127 A	1-6
E, X	JP 2019-169710 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 03 October 2019, claims, paragraphs [0096]-[0097] (compound H2-69), paragraphs [0106]-[0107], [0112] (Family: none)	1-5
E, X	EP 3543230 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 25 September 2019, paragraph [0089] (compounds 221-227, 229-232), paragraphs [0093], [0160] & US 2019/0296247 A1	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 3 4 0 9 2	
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, C07F7/18(2006.01) i, C09K11/06(2006.01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07F7/18, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	TAKEDA et al., Conformationally-flexible and moderately electron-donating units-installed D.A.D triad enabling multicolor-changing mechanochromic luminescence, TADF and room-temperature phosphorescence, Chem. Commun., 2018/54, The Royal Society of Chemistry, 2018.05.21, P.6847-6850, ESI S1-S25	1-2 3-6	
X	CN 105859714 A (WUHAN UNIV.) 2016.08.17, [請求の範囲], 段落[0006]-[0018], [0053]-[0068], [0077]-[0079] (ファミリーなし)	1-6	
<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。			
* 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 19.11.2019		国際調査報告の発送日 03.12.2019	
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) 横川 美穂	20 4749
		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 9 / 0 3 4 0 9 2
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	US 2017/0256723 A1 (SHANGHAI TIANMA AM-OLED CO., LTD.) 2017. 09. 07, 段落[0019]-[0049], [0108]-[0109], [0121]-[0122], Claims & CN 106831743 A	1-6
X	CN 106188037 A (CECEP VALIANT CO., LTD.) 2016. 12. 07, [請求の範囲], 段落[0002]-[0007], [0026], [0148]-[0153] (ファミリーなし)	1-6
X	WO 2014/002629 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2014. 01. 03, [請求の範囲], 段落[0022]-[0043] & US 2015/0188056 A1 [0029]-0056], Claims & EP 2869356 A1 & CN 104396042 A & KR 10-2015-0033700 A & TW 201410842 A	1-4
X	WO 2011/055911 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2011. 05. 12, 段落[1], [31], [35], Claims & KR 10-2011-0049217 A & TW 201129569 A	1-4
P, X	US 2019/0062354 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 2019. 02. 28, [0079]-[0083] (化合物 8, 11-12, 17-22, 25-31, 49-52, 58), [0110] & KR 10-2019-0025127 A	1-6
E, X	JP 2019-169710 A (三星ディスプレイ株式会社) 2019. 10. 03, [特許請求の範囲], 段落[0096]-[0097] (化合物 H2-69), [0106]-[0107], [0112] (ファミリーなし)	1-5
E, X	EP 3543230 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 2019. 09. 25, 段落[0089] (化合物 221-227, 229-232), [0093], [0160] & US 2019/0296247 A1	1-6

フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 コール, ヘザー フェイ

大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内

(72)発明者 ダータ, プシュミシュワフ リザード

大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC45 DD59 DD60 DD66 DD67 DD68
4H049 VN01 VP02 VQ60 VR24 VU29

(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。