

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02011/070963

発行日 平成25年4月22日 (2013. 4. 22)

(43) 国際公開日 平成23年6月16日 (2011. 6. 16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 4 0	3 K 1 0 7
C07D 519/00 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 4 5	4 C O 5 0
C07D 487/04 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0	4 C O 7 2
H01L 51/50 (2006.01)	C O 7 D 519/00 3 1 1	
	C O 7 D 487/04 1 3 7	
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 145 頁) 最終頁に続く		

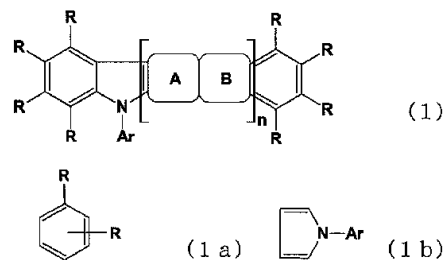
出願番号	特願2011-545186 (P2011-545186)	(71) 出願人	000006644
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/071568		新日鉄住金化学株式会社
(22) 国際出願日	平成22年12月2日 (2010. 12. 2)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(11) 特許番号	特許第5124785号 (P5124785)	(71) 出願人	504145342
(45) 特許公報発行日	平成25年1月23日 (2013. 1. 23)		国立大学法人九州大学
(31) 優先権主張番号	特願2009-277838 (P2009-277838)		福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(32) 優先日	平成21年12月7日 (2009. 12. 7)	(74) 代理人	100132230
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 佐々木 一也
(31) 優先権主張番号	特願2010-40036 (P2010-40036)	(74) 代理人	100082739
(32) 優先日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)		弁理士 成瀬 勝夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機発光材料及び有機発光素子

(57) 【要約】

有機EL素子や有機PL素子等の有機発光素子の発光効率を改善する蛍光発光材料及びこれを使用した有機発光素子を提供する。

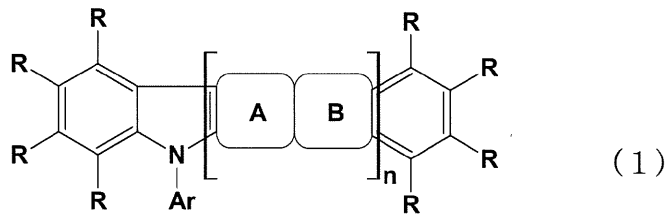
本発明の蛍光発光材料は、下記一般式(1)で示されるインドロカルバゾール骨格を有する化合物からなる。本発明の有機発光素子としては、基板上に積層された陽極と陰極の間に発光層を有し、該発光層中に上記有機発光材料と、この有機発光材料より高い励起三重項エネルギーを有する有機化合物をホスト材料として含む有機EL素子がある。一般式(1)において、環Aは隣接環と縮合する式(1a)で表される芳香環を表し、環Bは隣接環と縮合する式(1b)で表される複素環であり、Arは芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、Rは水素又は1価の置換基を示す。nは1～4の整数を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、下記一般式（1）で示される化合物からなることを特徴とする有機発光材料。



10



20

ここで、環 A は隣接環と任意の位置で縮合する式（1 a）で表される芳香環を表し、環 B は隣接環と任意の位置で縮合する式（1 b）で表される複素環を表す。式（1）、（1 b）中の Ar は、独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。式（1）、（1 a）中の R は、独立に水素又は 1 価の置換基であり、隣接する置換基が一体となって環を形成してもよい。n は 1 以上 4 以下の整数を示す。

【請求項 2】

蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が 0.2 eV 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。

【請求項 3】

一般式（1）において、n が 1 であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。

30

【請求項 4】

一般式（1）において、Ar の少なくとも 1 つが芳香族複素環基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。

【請求項 5】

一般式（1）において、Ar の少なくとも 1 つが下記一般式（2）で示される基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。



40

ここで、X は独立に N、C-H 又は C-Ar₁ を示し、少なくとも 1 つは N である。Ar₁ は独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。X が C-Ar₁ の場合、Ar₁ と X を含む環とで一辺を共有する縮合環を形成してもよい。

【請求項 6】

基板上に、請求項 1～5 のいずれかに記載の有機発光材料を含む少なくとも 1 つの発光層を有することを特徴とする蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子。

【請求項 7】

基板上に陽極と陰極を有し、請求項 1～5 のいずれかに記載の有機発光材料を含む少な

50

くとも1つの発光層が陽極と陰極の間に挟持されてなる有機電界発光素子であることを特徴とする請求項6記載の有機発光素子。

【請求項8】

発光層中に、請求項1～5のいずれかに記載の有機発光材料と、励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が該有機発光材料のそれらより高いホスト材料とを含有することを特徴とする請求項6記載の有機発光素子。

【請求項9】

発光層中に、請求項1～5のいずれかに記載の有機発光材料と、励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が該有機発光材料のそれらより高いホスト材料とを含有することを特徴とする請求項7記載の有機発光素子。

10

【請求項10】

蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、その有機発光材料の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下であることを特徴とする有機発光材料。

【請求項11】

基板上に、請求項10に記載の有機発光材料を含む少なくとも1つの発光層を有することを特徴とする蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子。

【請求項12】

発光層中に、請求項10に記載の有機発光材料と、励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が該有機発光材料のそれらより高いホスト材料とを含有することを特徴とする請求項11記載の有機発光素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料及びこれを用いた有機発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、有機発光素子は、そのもっとも簡単な構造としては基板上に有機発光材料を含む薄膜により構成される。この有機発光素子を発光させるために、光及び電気による励起を行い、その結果、有機発光素子から光が放射される。光による励起を行うPL素子(Photoluminescence element)の場合、少なくとも上述の素子構成を満たしていれば有機発光素子として働く。すなわち、PL素子では、有機発光材料の光吸収波長に応じた光を照射することにより、有機発光材料の励起を行い、その後に伝導帯から価電子帯に戻る際のエネルギーとして光を放出する現象を利用する。一方、電気による励起を行う有機電界発光素子(以下、有機EL素子という。)では、発光層及び該層を挟んだ一対の対抗電極を有することが、その最も簡単な構造となる。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーとして光を放出する現象を利用する。

30

40

【0003】

近年、特に有機EL素子は、省エネルギー型のディスプレイや照明用途への実用化の期待が高まる中、有機薄膜を用いた有機EL素子の開発が盛んに行われるようになった。このような有機EL素子材料として用いられる蛍光性有機化合物としては、ペリレン、チアゾール誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン、ベンゾフェノン誘導体、クマリン誘導体等が知られている。しかしながら、従来の蛍光性有機化合物では化合物の励起効率に関する原理的な問題、すなわち、有機EL素子の発光層において電子と正孔が再結合する際に、蛍光発光する励起子である一重項励起子が全励起子の25%しか形成されない事により、内部量子効率 は最大でも25%であり、有機EL素子の発光効率も最大でも5%程度に留まっていた(非特許文献1)。

50

【0004】

最近、蛍光性有機化合物として特定のポルフィリン系金属錯体を有機EL素子の発光材料として用いることにより、該ポルフィリン系金属錯体が熱活性化遅延蛍光を示し、その励起子生成効率が向上することが見出された（特許文献1、2、非特許文献1）。

【0005】

特許文献1及び2は次のようなことを開示する。有機EL素子においては、正負の両電極より発光物質にキャリアを注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起されると言われている。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高いことが考えられる。しかしながら、リン光は、励起三重項状態の寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こるため、一般に量子収率が高くない場合が多い。そこで、遅延蛍光を示す材料を利用する有機EL素子が考えられる。ある種の蛍光物質は、系間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射する。有機EL素子においては、後者の熱活性化型の遅延蛍光を示す材料が特に有用であると考えられる。ここで、有機EL素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、デバイスが発する熱を吸収して励起一重項へ系間交差され蛍光を放射する。この場合、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆系間交差により、生じる光の寿命、すなわち発光寿命は通常の蛍光やりん光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の励起子移動機構を用いること、すなわち、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は25%しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を25%以上に引き上げることが可能となる。100℃未満の低い温度でも強い蛍光及び遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で十分に励起三重項状態から励起一重項状態への系間交差が生じ、遅延蛍光を放射することから、発光効率が飛躍的に向上する。

【0006】

このような仮説に基づき、特許文献1及び2、非特許文献1では、特定のポルフィリン系金属錯体が遅延蛍光を放射することを開示しているが、その発光効率と励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差の関係については一切示されていない上、ポルフィリン系金属錯体以外の金属原子を含有しない有機化合物での遅延蛍光の可能性を示唆する記載もない。また、この報告の有機EL素子で得られる発光効率は理論値より大幅に低いものであり、実際のディスプレイ、表示素子、バックライトや照明等の用途には更なる改良が望まれる。

【0007】

特許文献3及び4はインドロカルバゾール骨格を有する化合物を有機EL素子に使用することを開示するが、この化合物自体を発光させて、遅延蛍光をもたらすことを開示するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-241374号公報

【特許文献2】特開2006-24830号公報

【特許文献3】W O 2007/063754号公報

【特許文献4】特開平11-162650号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Adv. Funct. Mat. 21, 4802-4 806 (2009)

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【0010】

本発明は、高効率な実用上有用な有機発光素子及びそれに適する有機発光材料を提供することを目的とする。

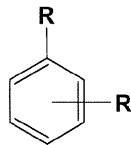
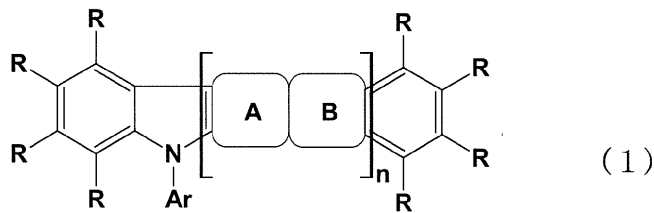
【0011】

本発明者らは、鋭意検討した結果、蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料を見出し、これを有機発光素子に使用することで、有機PL素子や高効率な有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

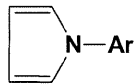
【0012】

本発明は、蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とする有機発光材料に関する。

10



20



ここで、環Aは隣接環と任意の位置で縮合する式(1a)で表される芳香環を表し、環Bは隣接環と任意の位置で縮合する式(1b)で表される複素環を表す。式(1)、(1b)中のArは、独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。式(1)、(1a)中のRは、独立に水素又は1価の置換基であり、隣接する置換基が一体となって環を形成してもよい。nは1以上4以下の整数を示す。

30

【0013】

また本発明は、蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下であることを特徴とする前記一般式(1)で示される有機発光材料に関する。

【0014】

また、本発明は、基板上に上記の有機発光材料を含む少なくとも1つの発光層を有することを特徴とする蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子に関する。

【0015】

40

上記一般式(1)において、n=1であること、Arの少なくとも1つが芳香族複素環基であること、又はArの少なくとも1つが下記一般式(2)で示される基であることのいずれか1つ以上を満足することが好ましい。



ここで、Xは独立にN、C-H又はC-Ar₁を示し、少なくとも1つはNである。Ar

50

r_1 は独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。XがC-Ar₁の場合、Ar₁とXを含む環とで一辺を共有する縮合環を形成してもよい。

【0016】

上記蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子には、基板上に陽極と陰極を有し、上記の有機発光材料を含む少なくとも1つの発光層が陽極と陰極の間に挟持されてなる有機電界発光素子がある。

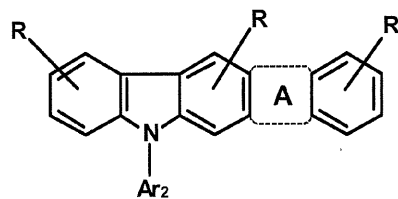
【0017】

上記蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子、又は有機電界発光素子の発光層中には、上記有機発光材料と、励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が該有機発光材料より高いホスト材料とを含有することが有利である。

10

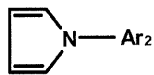
【0018】

また、上記一般式(1)で示される化合物からなる有機発光材料としては、下記一般式(11)で示される化合物が好ましいものとしてある。



(11)

20



(11b)

ここで、環Aは隣接環と任意の位置で縮合する式(11b)で表される複素環を表す。Ar₂は独立に、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。Rは独立に、水素又は1価の置換基を示す。

【0019】

30

上記一般式(11)において、Ar₂の少なくとも何れか一方が芳香族複素環基であること、又は上記一般式(2)で示される基であることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】有機EL素子の一例を示した模式断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の有機発光材料は、蛍光及び遅延蛍光を放射する一般式(1)で示される化合物である。また、本発明の有機発光材料は、蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、その有機発光材料の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下であり、好ましくは、0.15 eV以下である。

40

【0022】

本発明の有機発光材料は、蛍光及び遅延蛍光を放射する一般式(1)で示される化合物であり、且つその化合物の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下であることが好ましい。また、本発明の有機発光材料は、分子内に金属原子を有しない有機化合物であることが好ましい。

【0023】

一般式(1)で示される化合物は、インドロカルバゾール骨格、又はインドロカルバゾール環に更にインドール環が1~3つ連結して縮合した骨格を有する。そして、Arがインドロカルバゾール環及びインドール環のNに結合し、Nを含まない環にRが結合した構

50

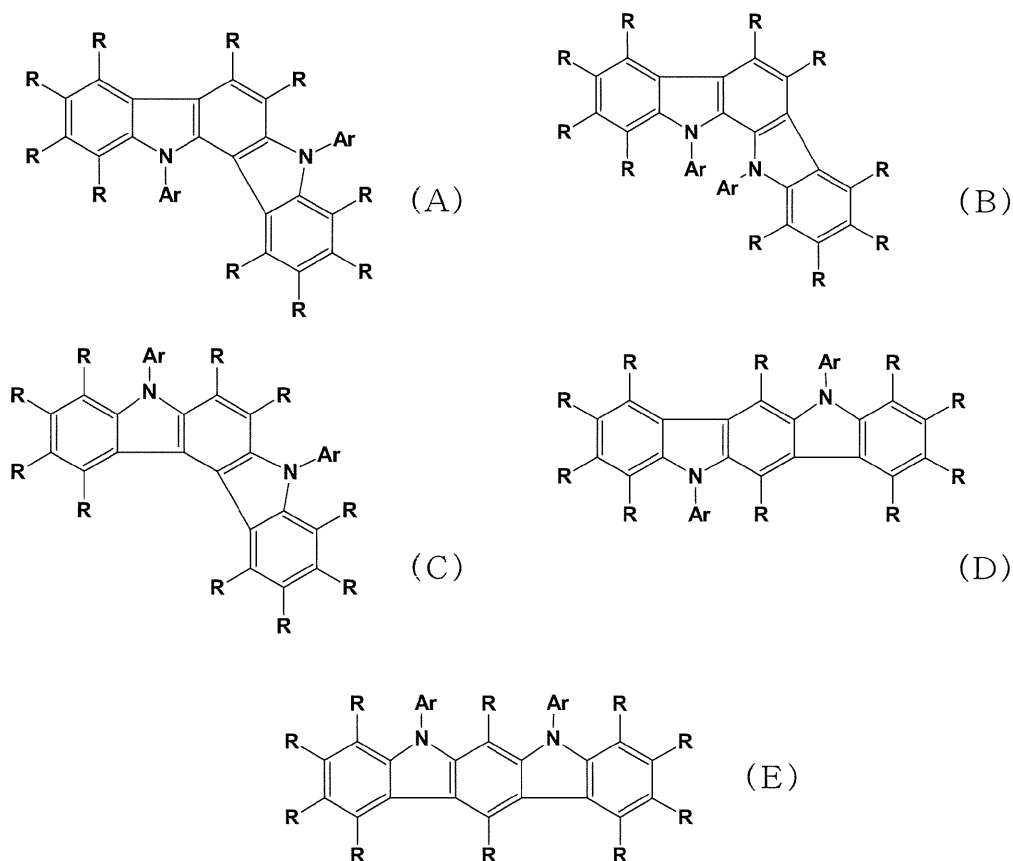
造を有する。

【0024】

すなわち、一般式(1)において、環Aは式(1a)で表される芳香環であり、環Bは式(1b)で表される複素環である。そして、環Aと環Bと縮合した環はインドール環となる。この環Aと環Bと縮合した環は、環A-環B-環A-環Bのように連続的に縮合することができ、環A-環Bの組み合わせはn個存在し得る。一般式(1)において、nは1～4の整数を示す。

一般式(1)で示される化合物の骨格は、左からインドール環、n個の環Aと環Bと縮合した環及びベンゼン環が連結した縮環構造を有する。例えば、n=1の場合は、環Aと環Aの左側のインドール環で構成される3環の縮合環をカルバゾール環、環Bと環Bの右側のベンゼン環で構成される2環の縮合環をインドール環とすれば、カルバゾール環の1,2-位、2,3-位又は3,4-位の位置とインドール環の2,3-位又は3,2-位の位置で縮合することができるので、式(1b)で表される複素環中のNの向きが異なる異性体がある。したがって、n=1の場合は、一般式(1)で示される化合物の骨格であるインドロカルバゾール環には下式(A)～(E)に示す5種類の異性体がある。なお、nが増えると異性体の数は増えるが、構造的に縮合可能な位置が限定されるので限られる。

10



20

30

40

【0026】

一般式(1)及び式(1b)において、Arは、独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、好ましくは炭素数6～100の芳香族炭化水素基又は炭素数3～100の芳香族複素環基、より好ましくは炭素数5～50の芳香族炭化水素基又は炭素数3～50の芳香族複素環基である。更に好ましくは炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は炭素数3～50の芳香族複素環基である。これら芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が1つ以上の置換基を有する場合は、炭素数の計算にはそれら置換基の炭素数を含む。

【0027】

好ましい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、

50

フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナ
 ントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テ
 トラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニ
 レン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン
 、ヘプタフェン、ピラントレン、オバレン、コラヌレン、フルミネン、アンタントレン、
 ゼトレン、テリレン、ナフタセノナフタセン、トルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソ
 ベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、キサ
 ントレン、チオフエン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフ
 テン、イソチオナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフエン、ピ
 ロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オ
 キサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、
 インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、
 イソキノリン、カルバゾール、インドロカルバゾール、イミダゾール、ナフチリ
 ジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、
 キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナント
 ロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノ
 チアジン、フェノキサジン、アンチリジン、テベニジン、キンドリン、キニンド
 リン、アクリンドリン、フタロペリン、トリフェノジチアジン、トリフェノジオ
 キサジン、フェナントラジン、アントラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾ
 ール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール
 又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物から1つの水素を除いて生じる基
 等が挙げられる。より好ましくはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、
 ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、イソインドール、インダゾール、
 プリン、イソキノリン、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、
 ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナ
 ントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボ
 リン、インドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、又はこれら芳香環が
 複数連結された芳香族化合物から1つの水素を除いて生じる基が挙げられる。な
 お、芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基である場合、連結され
 る数は2～10が好ましく、より好ましくは2～7であり、連結される芳香環は同
 一であっても異なっても良い。その場合、Nと結合するArの結合位置は限定され
 ず、連結された芳香環の末端部の環であっても中央部の環であってもよい。また、
 Arにおいて、芳香環が複数連結された芳香族化合物から1つの水素を除いて生じ
 る基の場合、一般式(1)及び(1b)中のNと最初に結合する芳香環が芳香族炭化水
 素環の場合は芳香族炭化水素基に含め、Nと最初に結合する芳香環が芳香族複素
 環の場合は芳香族複素環基に含める。ここで、芳香環は芳香族炭化水素環及び芳
 香族複素環を総称する意味である。

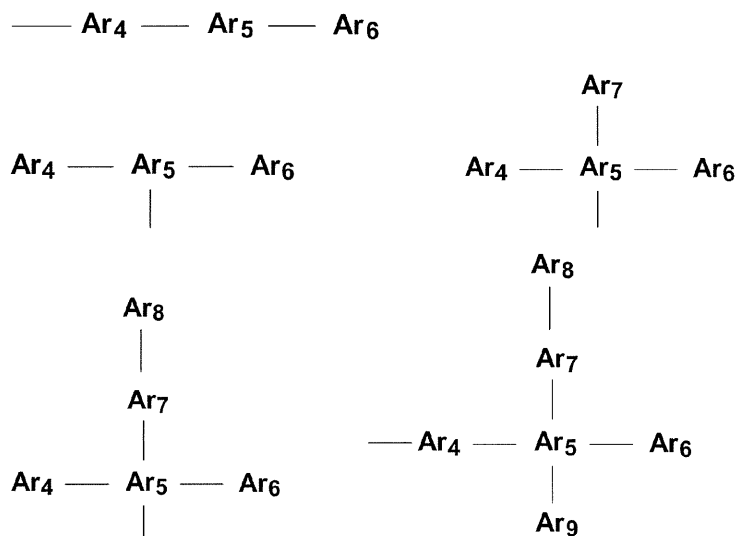
10

20

30

【0028】

ここで、芳香環が複数連結されて生じる基は、例えば、下記式で表わされる。



10

(Ar₄ ~ Ar₉ は、置換又は無置換の芳香環を示す)

【0029】

上記芳香環が複数連結されて生じる基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ターピリジン、ビストリアジルベンゼン、ジカルバゾリルベンゼン、カルバゾリルビフェニル、ジカルバゾリルビフェニル、インドロカルバゾリルトリアジン、フェニルターフェニル、カルバゾリルターフェニル、ビナフタレン、フェニルピリジン、フェニルカルバゾール、ジフェニルカルバゾール、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン、インドロカルバゾリルベンゼン、インドロカルバゾリルピリジン、又はインドロカルバゾリルトリアジン等から1つの水素を除いて生じる基が挙げられる。

20

【0030】

前記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は置換基を有していても良く、置換基の総数は1~10、好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4である。なお、芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基も同様に置換基を有することができる。好ましい置換基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキル置換アミノ基、炭素数2~20のアシル基、炭素数12~24のジアリールアミノ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数1~10のアルキルスルホニル基、炭素数1~10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2~10のアルキルアミド基、炭素数3~20のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5~20のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数5~20のトリアルキルシリルアルキニル基、シアノ基、ニトロ基、又は水酸基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、又はジフェニルアミノ基が挙げられる。置換基を2つ以上有する場合は、同一であっても異なっても良い。

30

40

【0031】

上記一般式(1)及び(1b)中のArの少なくとも1つは、芳香族複素環基であることが好ましく、一般式(2)で示される基であることがより好ましい。好ましい理由の詳細は明確ではないが、一般式(1)で表されるインドロカルバゾール骨格のNに少なくとも1つの芳香族複素環基が結合することで、その分子中の電子状態が遅延蛍光の発光に対して好ましい状態となると考えられると共に、その分子間配座についても適当な位置関係が形成され则认为られる。その結果、本発明の有機発光材料から効率よく遅延蛍光が発

50

光するようになり、本発明の有機発光材料を素子化することにより、高効率な有機発光素子を得ることが可能となると推定される。

【0032】

一般式(2)において、Xは独立にN、C-H又はC-Ar₁を示すが、Xは少なくとも1つがNである。好ましくはNが1～3個であり、より好ましくはNが2～3個であり、更に好ましくはNが3個である。

【0033】

ここで、一般式(2)中のXがC-Ar₁である場合、Ar₁は独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、Ar₁とXを含む環とで一辺を共有する縮合環を形成してもよい。好ましいAr₁の具体例は、Arで説明した芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基と同様である。また、好ましい置換基も同様である。

10

【0034】

上記一般式(2)で表わされる基の具体例としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、又はトリアジンから生じる基が挙げられる。一般式(2)がAr₁とXを含む環とで一辺を共有する縮合環を形成する場合の具体例としては、インドリジン、プリン、キノリジン、イソキノリン、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、アンチリジン、テベニジン、キンドリン、キニンドリン、アクリンドリン、又はフタロペリンから1つの水素を除いて生じる基が挙げられる。好ましくは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、プリン、キノリジン、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、又はアンチリジンから1つの水素を除いて生じる基である。

20

【0035】

上記一般式(1)及び(1a)中のRは独立に、水素又は1価の置換基を表す。Rとしては、水素又は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、シアノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、炭素数12～20のジアリールアミノ基、炭素数12～20のジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、炭素数1～10のハロアルキル基、炭素数2～10のアルキルアミド基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルケニル基、又は炭素数5～20のトリアルキルシリルアルキニル基が例示できる。好ましくは、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～10のアシル基、炭素数7～20のアラルキル基、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族6員複素環基等が挙げられる。より好ましくは、Rは水素又は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2～4のアシル基、フェニル基、又はビリジル基である。

30

40

【0036】

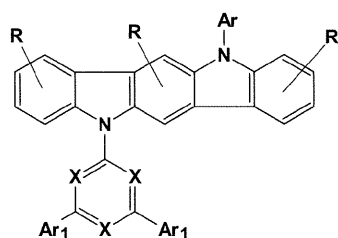
上記一般式(1)で表される化合物の中でも、好ましい化合物として上記一般式(11)で表される化合物がある。一般式(11)において、環Aは式(11b)で表される複素環であり、これは一般式(1)の式(1b)に対応し、Ar₂は一般式(1)のArに対応する。したがって、一般式(1)におけるそれらの説明から、一般式(11)及び式(11b)が理解される。

【0037】

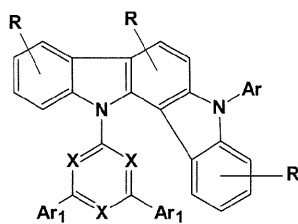
上記一般式(1)で表される化合物の中でも、好ましい化合物として下記一般式(3)～(8)で表される化合物がある。

【0038】

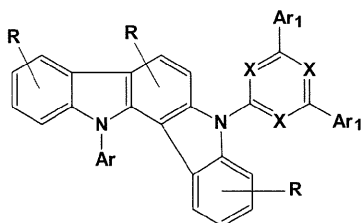
50



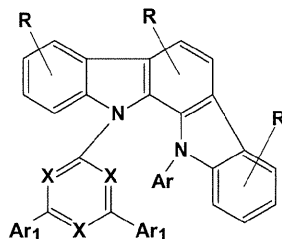
(3)



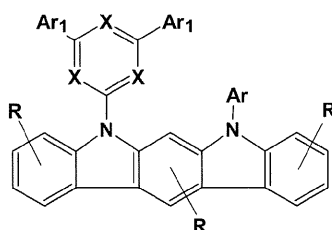
(4)



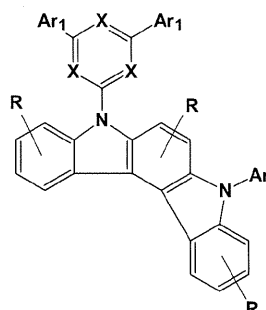
(5)



(6)



(7)



(8)

【0039】

上記一般式(3)～(8)において、X及びAr₁は一般式(2)と同意である。また、Arは一般式(1)と同意である。一般式(3)～(8)で表される化合物の中でも、すべてのXがNである場合が、より好ましい化合物として挙げられる。

【0040】

上記一般式(3)～(8)におけるAr及びRは、一般式(1)、式(1a)及び(1b)中のAr及びRと同意である。また、Ar₁は、一般式(2)中のXがC-Ar₁である場合のAr₁と同意である。好ましいAr、Ar₁及びRについても同様である。なお、同意であるとは、これらの記号の定義が同一という意味であり、これらの記号が複数存在する場合は、上記定義の範囲内で相互に変化してもよい。

【0041】

本発明の一般式(1)で表わされる化合物は公知の方法で容易に製造することができる。例えば、一般式(6)において、Arがフェニル基であり、かつすべてのXがNで表される化合物は、Synlett, 2005(1), 42に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。

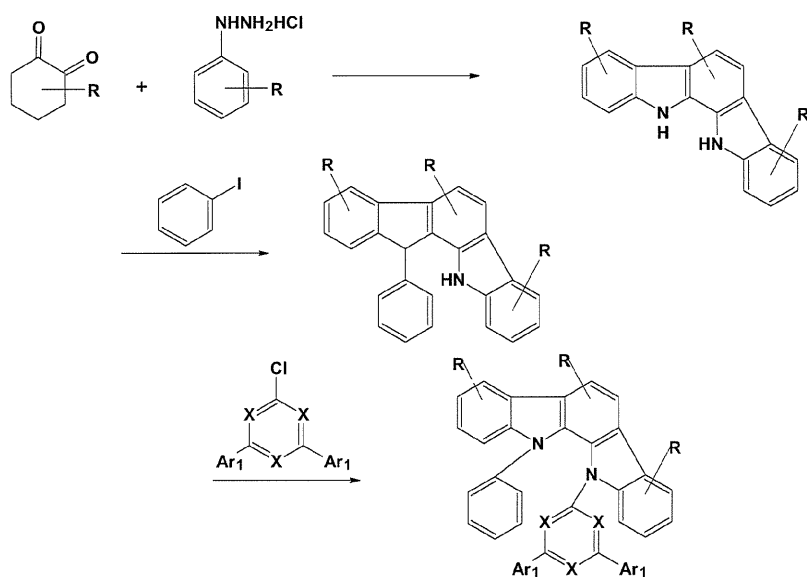
【0042】

10

20

30

40



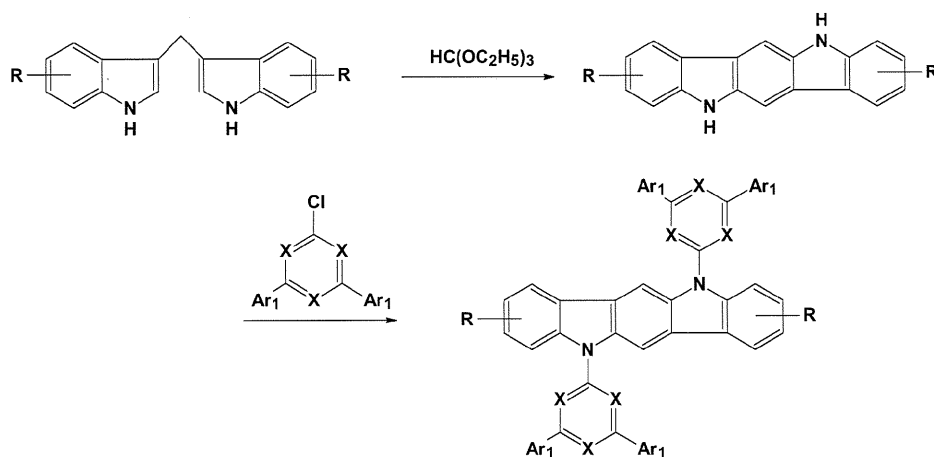
10

【0043】

また、一般式(3)においてすべてのXがNで表わされる化合物は、Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany), 1987, 320(3), 280に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。

20

【0044】



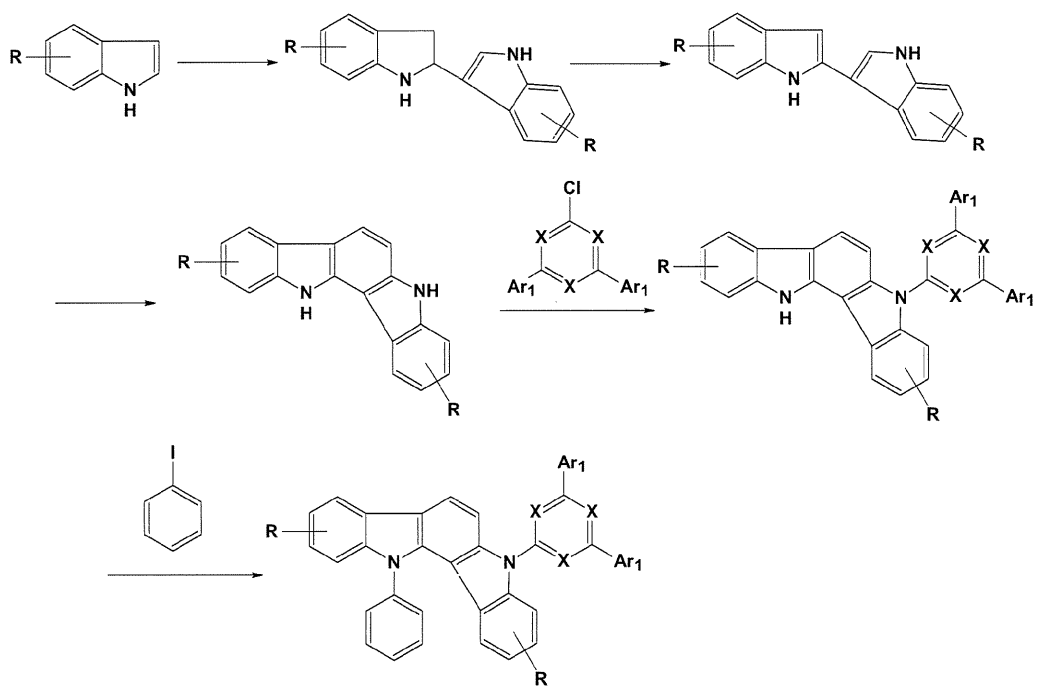
30

【0045】

また、一般式(5)において、Arがフェニル基であり、かつすべてのXがNで表わされる化合物は、The Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(15)5886ならびに、Tetrahedron, 1999, 55, 2371に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。

40

【0046】



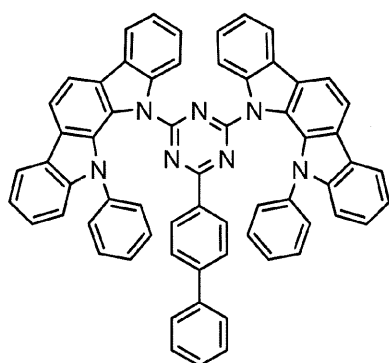
10

20

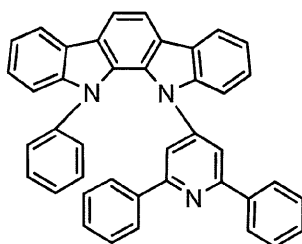
【 0 0 4 7 】

一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

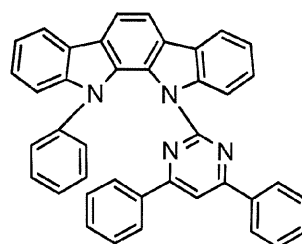
【 0 0 4 8 】



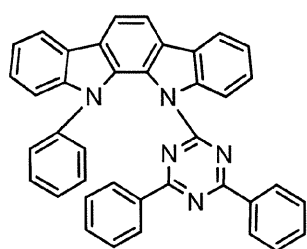
(11)



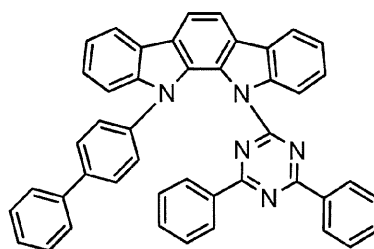
(12)



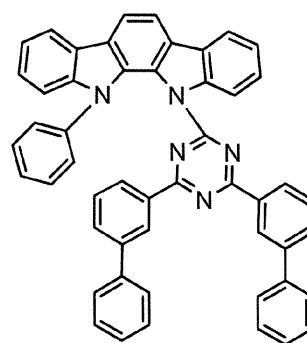
(13)



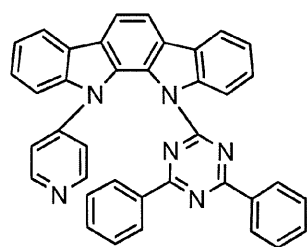
(14)



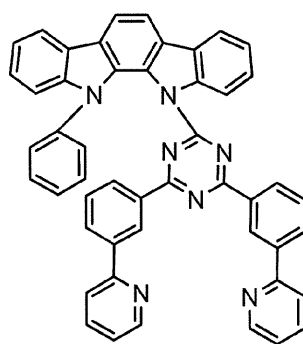
(15)



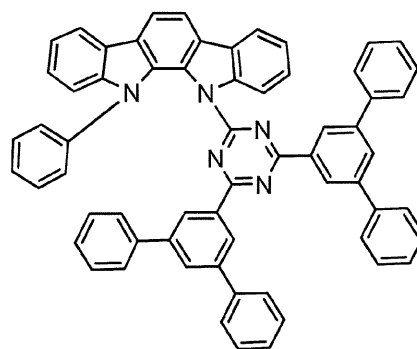
(16)



(17)



(18)



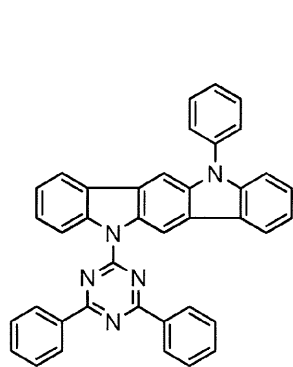
(19)

10

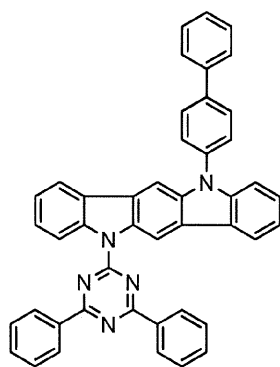
20

30

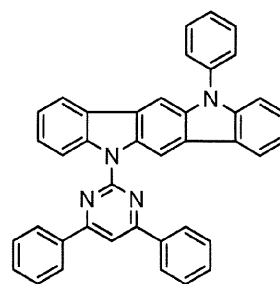
【0049】



(20)

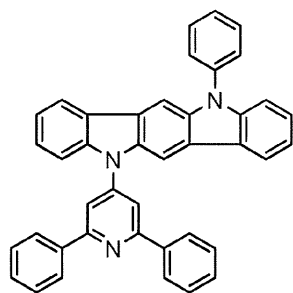


(21)

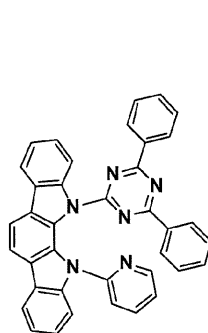


(22)

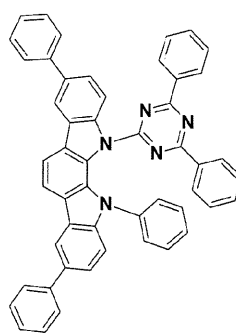
10



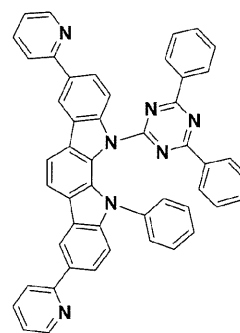
(23)



(24)

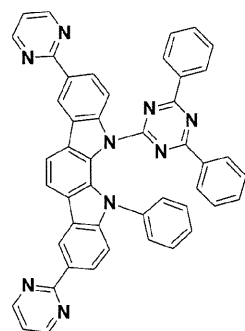


(25)

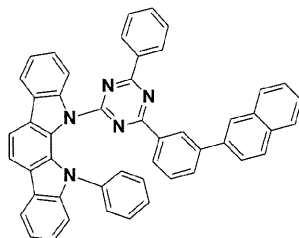


(26)

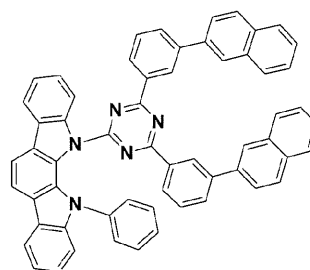
20



(27)

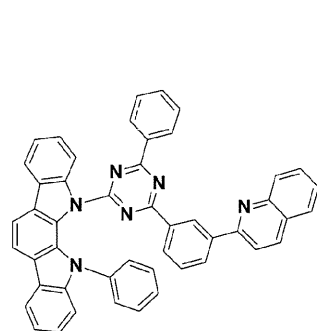


(28)

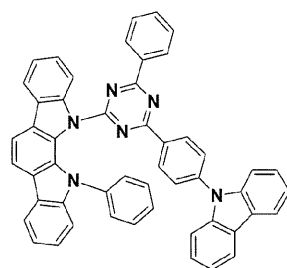


(29)

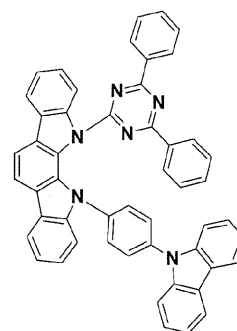
30



(30)



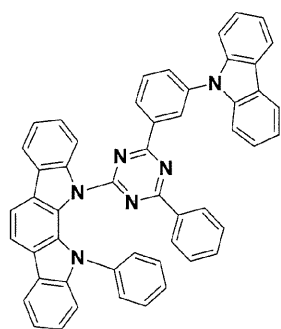
(31)



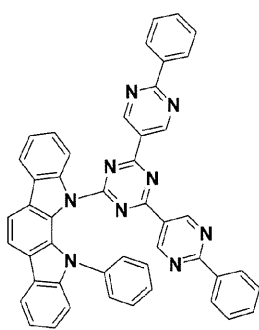
(32)

40

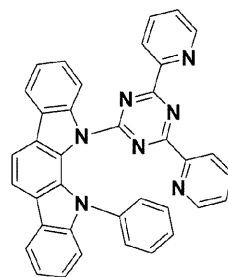
【0050】



(33)

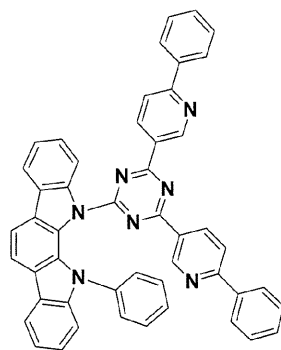


(34)

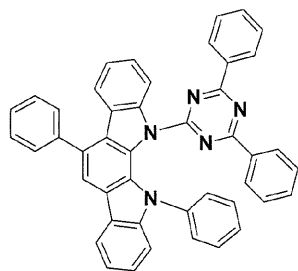


(35)

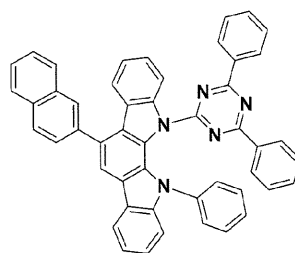
10



(36)

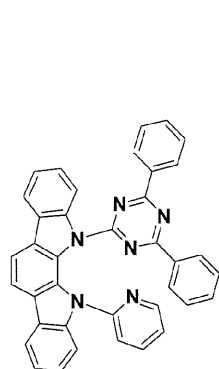


(37)

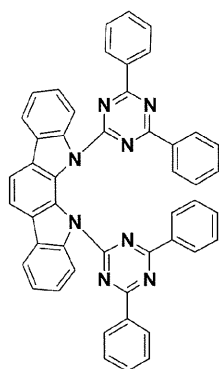


(38)

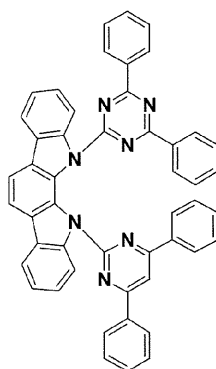
20



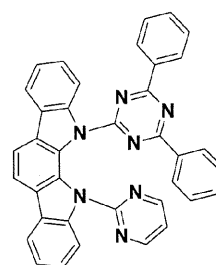
(39)



(40)



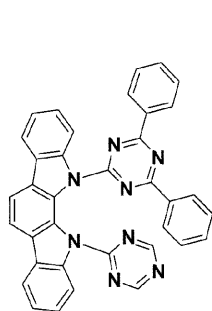
(41)



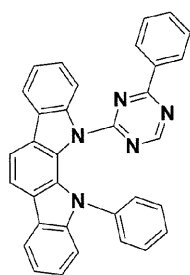
(42)

30

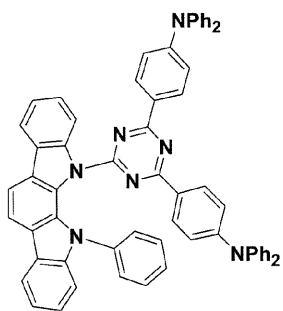
【0051】



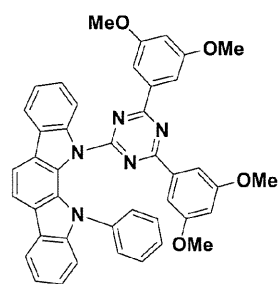
(43)



(44)

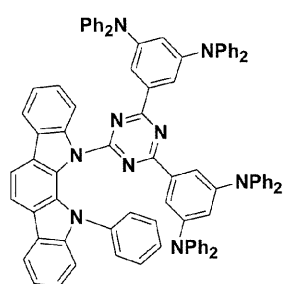


(45)

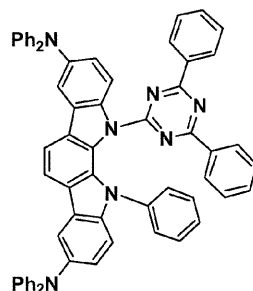


(46)

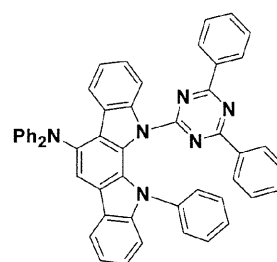
10



(47)

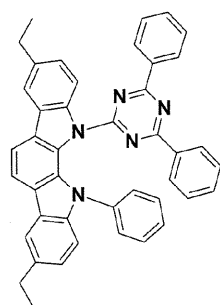


(48)

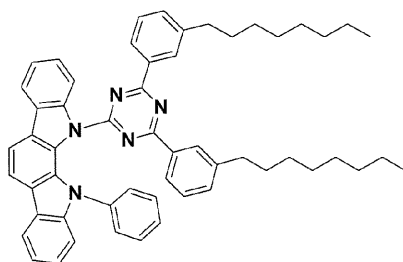


(49)

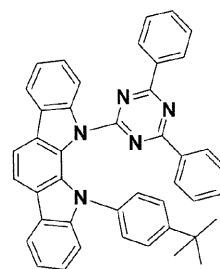
20



(50)

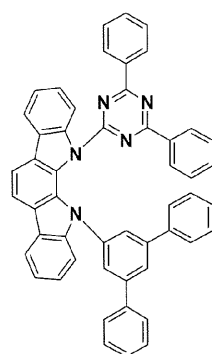


(51)

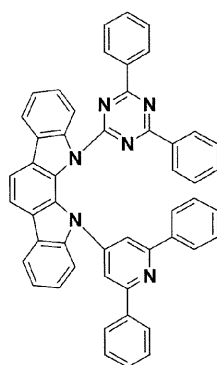


(52)

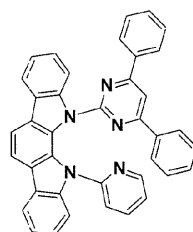
30



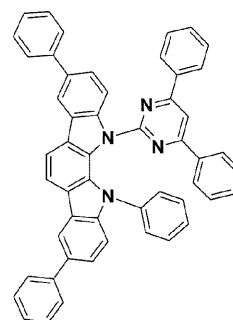
(53)



(54)



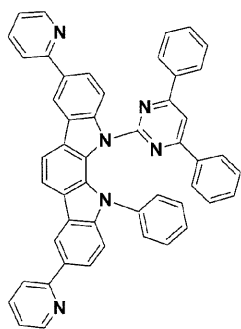
(55)



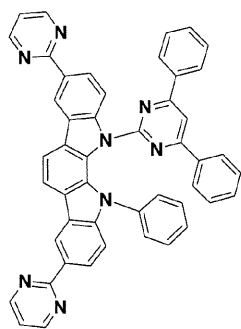
(56)

40

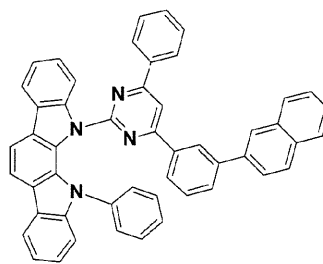
【0052】



(57)

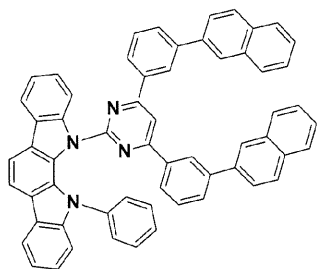


(58)

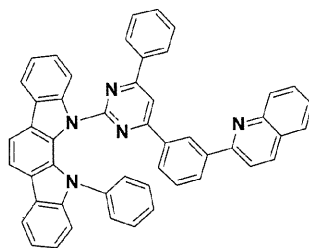


(59)

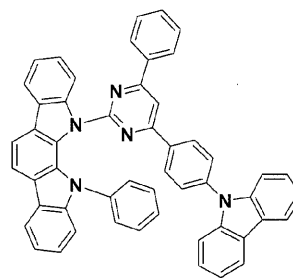
10



(60)

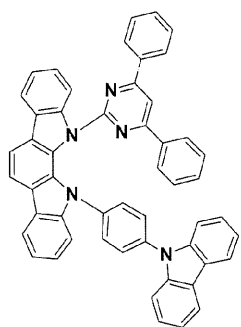


(61)

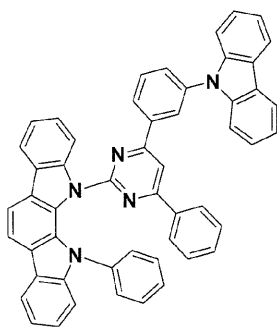


(62)

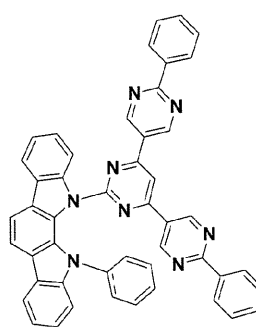
20



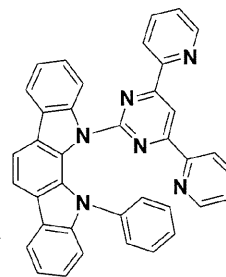
(63)



(64)

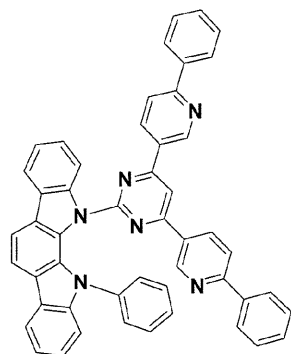


(65)

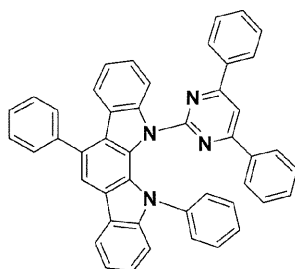


(66)

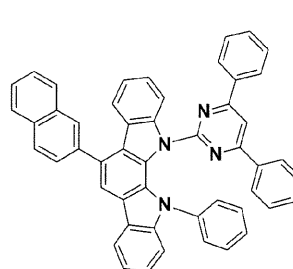
30



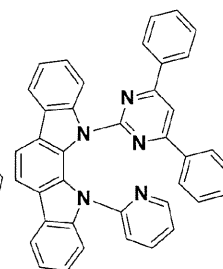
(67)



(68)



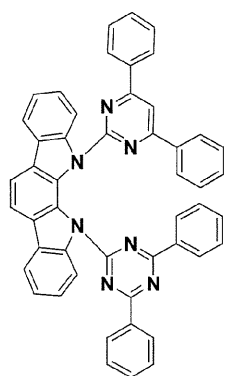
(69)



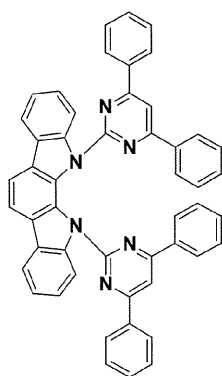
(70)

40

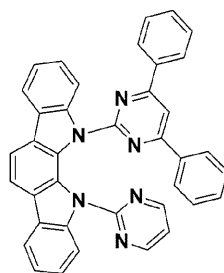
【0053】



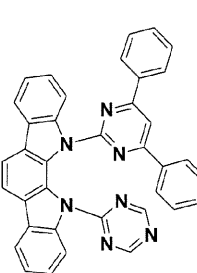
(71)



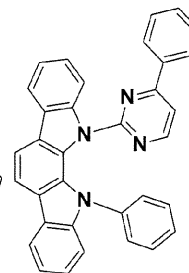
(72)



(73)

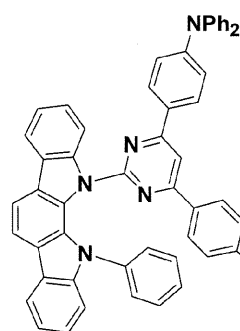


(74)

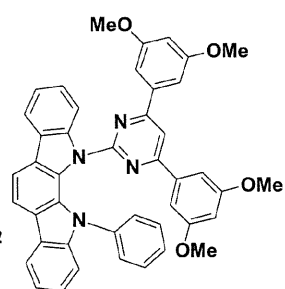


(75)

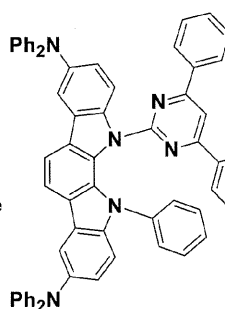
10



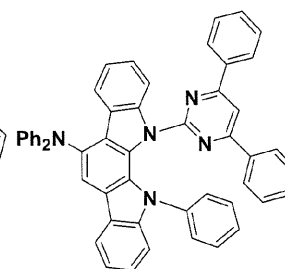
(76)



(77)

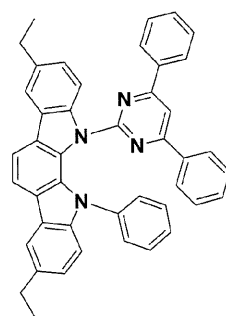


(78)

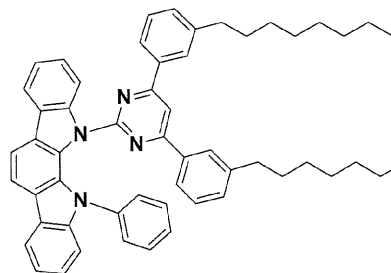


(79)

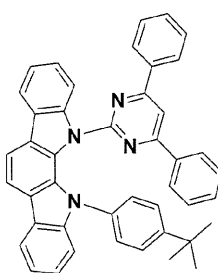
20



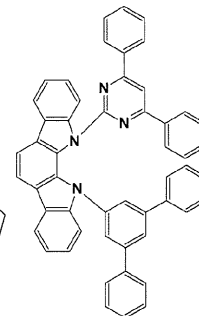
(80)



(81)

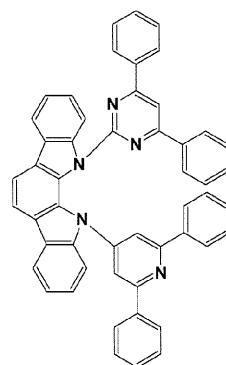


(82)

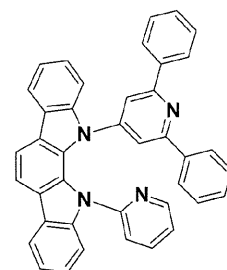


(83)

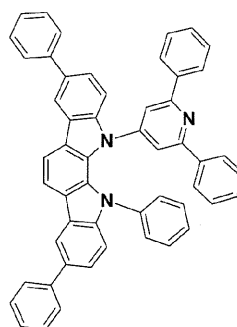
30



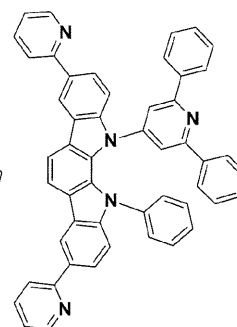
(84)



(85)

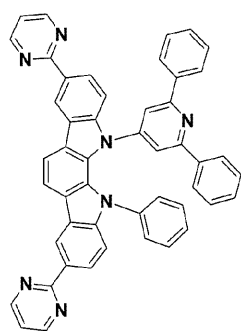


(86)

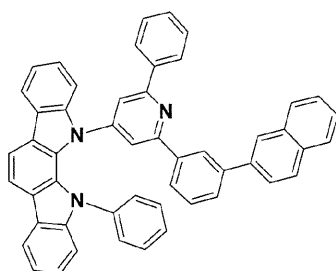


(87)

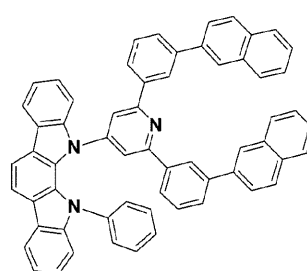
40



(88)

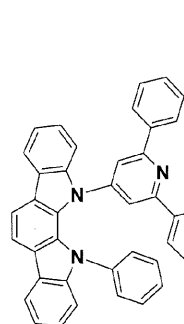


(89)

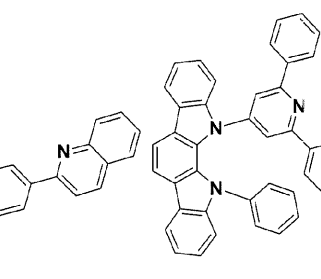


(90)

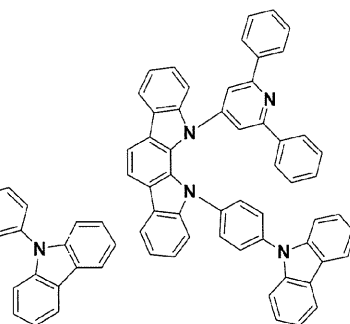
10



(91)

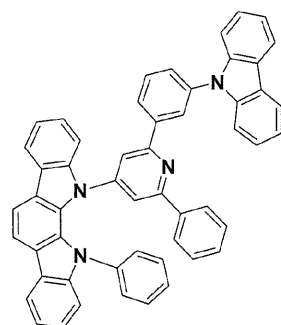


(92)

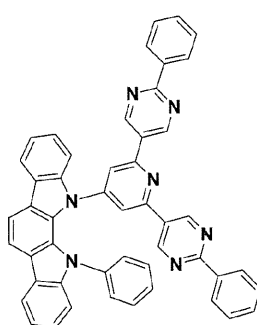


(93)

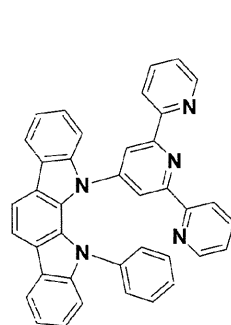
20



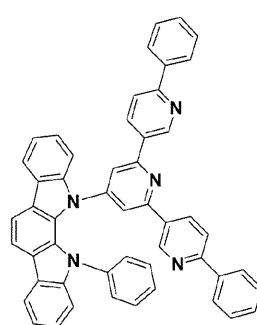
(94)



(95)

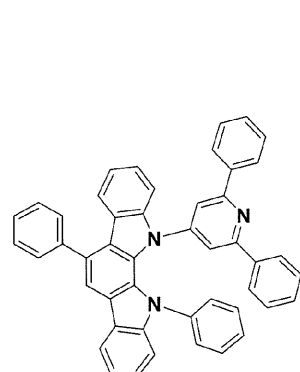


(96)

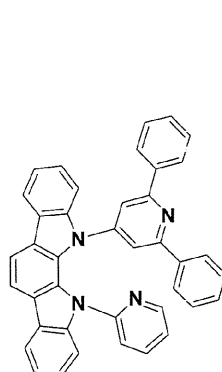


(97)

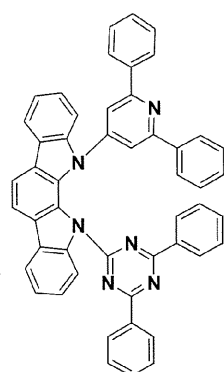
30



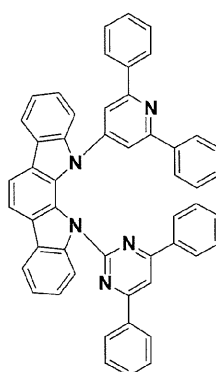
(98)



(99)



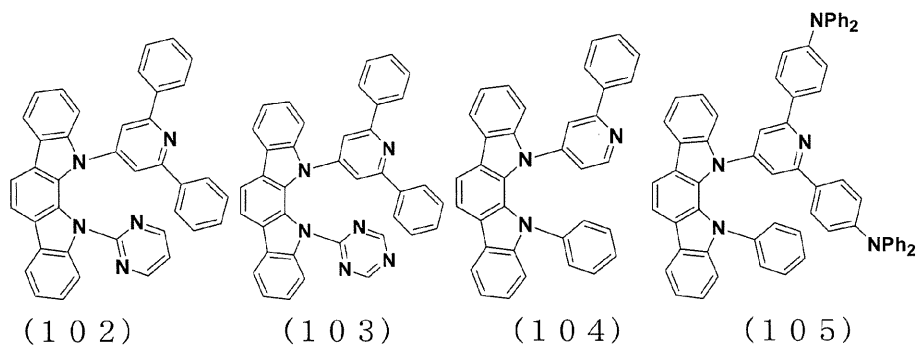
(100)



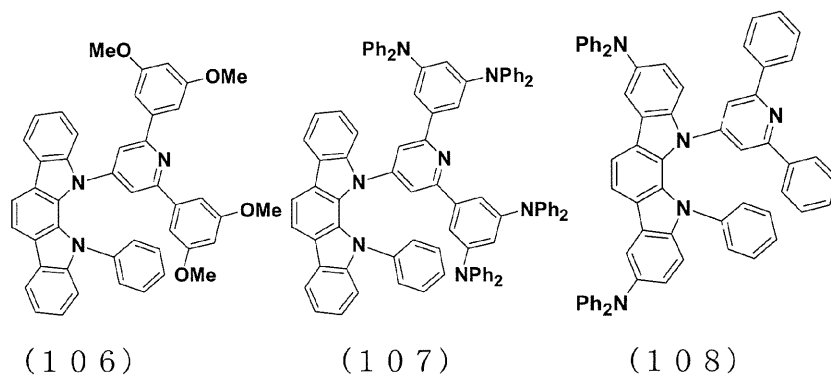
(101)

40

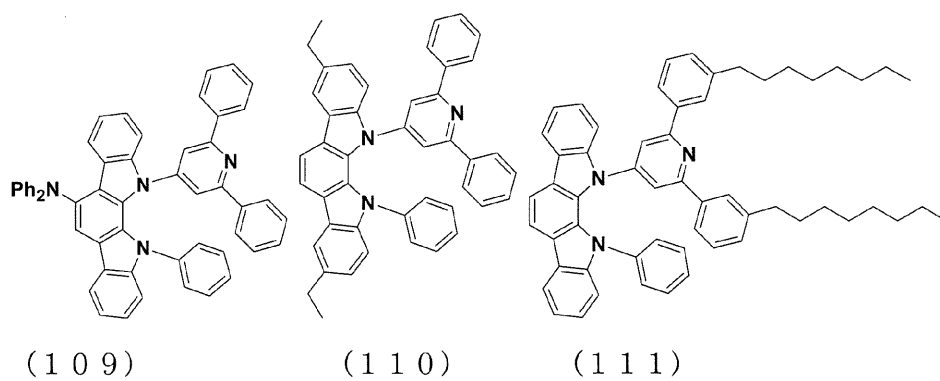
【0055】



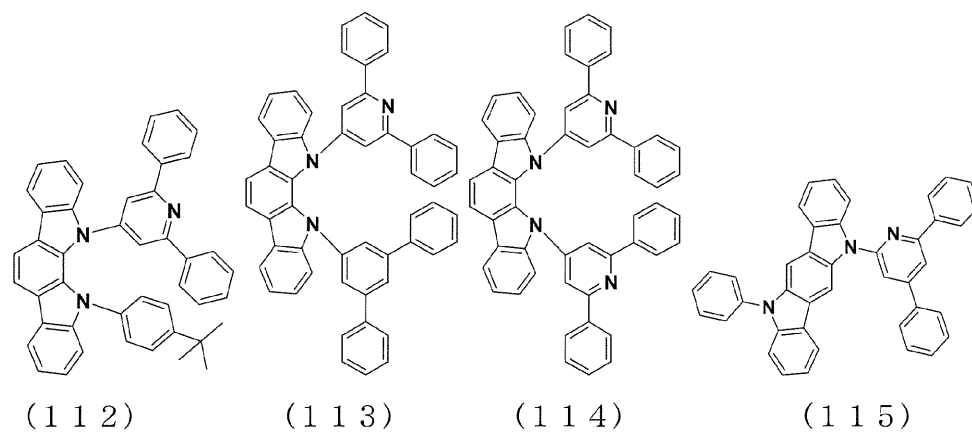
10



20

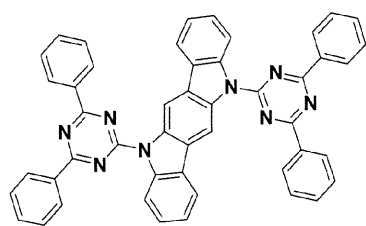


30

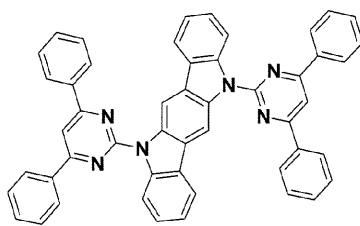


40

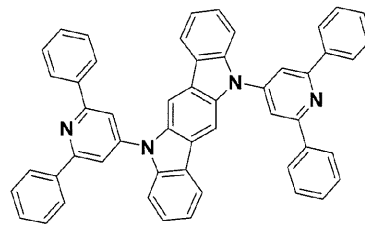
【0056】



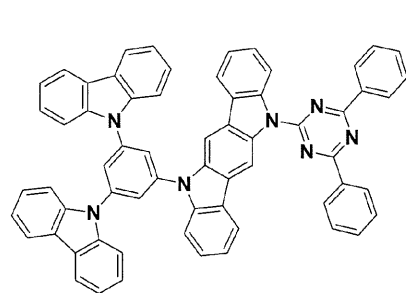
(116)



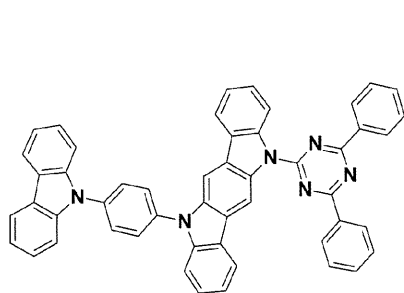
(117)



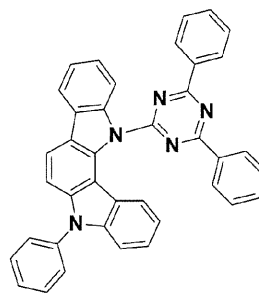
(118)



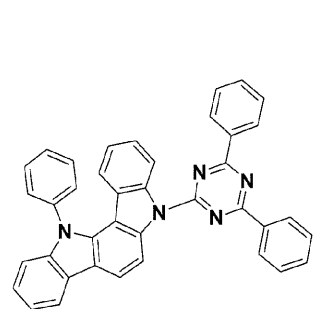
(119)



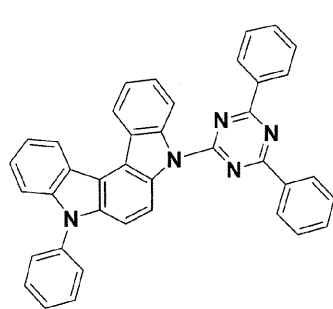
(120)



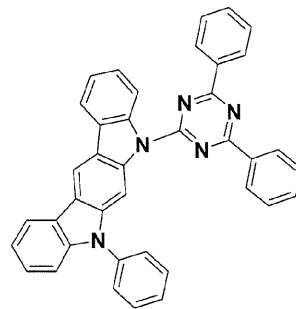
(130)



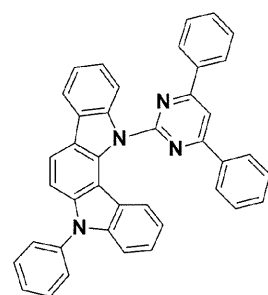
(131)



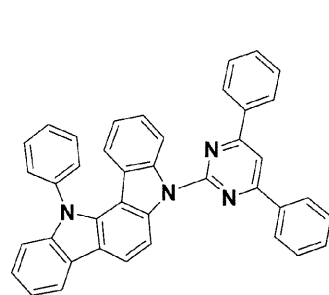
(132)



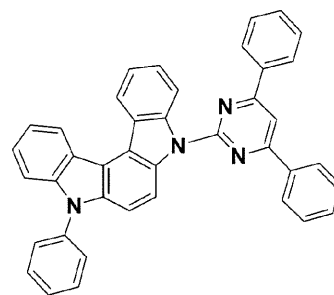
(133)



(134)



(135)



(136)

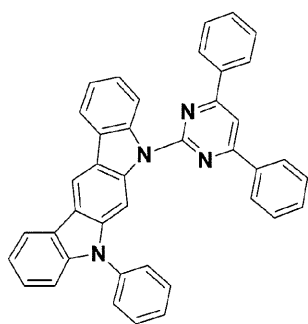
【0057】

10

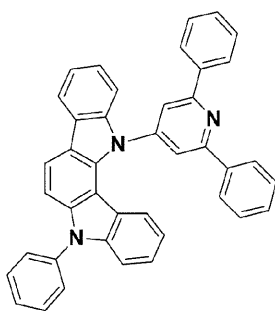
20

30

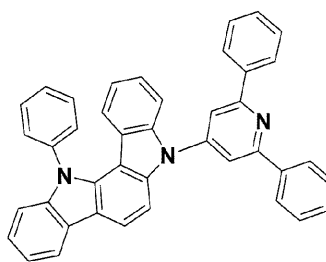
40



(137)

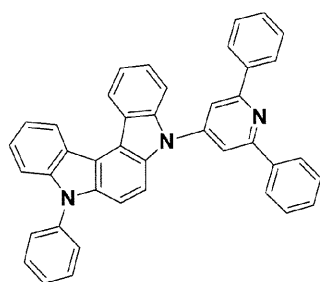


(138)

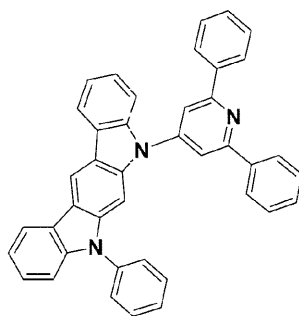


(139)

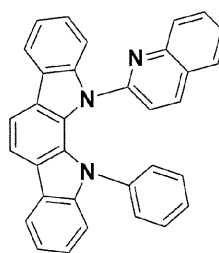
10



(140)

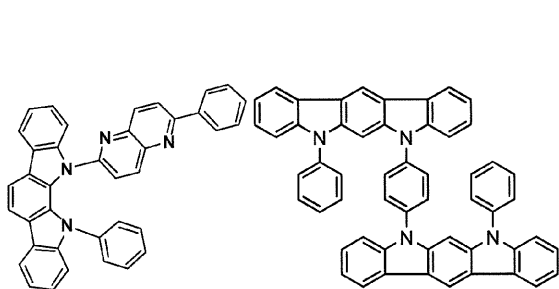


(141)

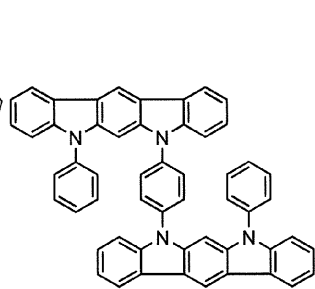


(142)

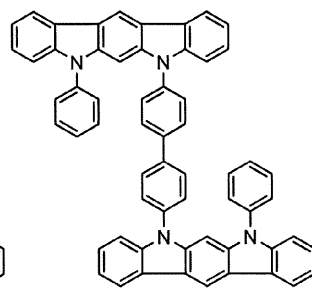
20



(143)

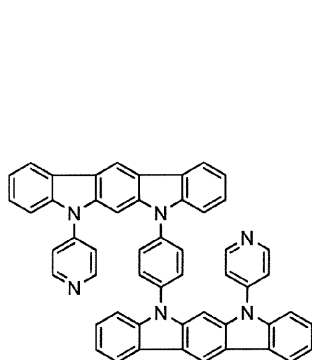


(144)

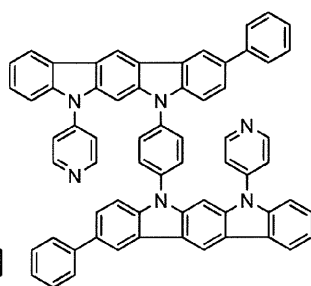


(145)

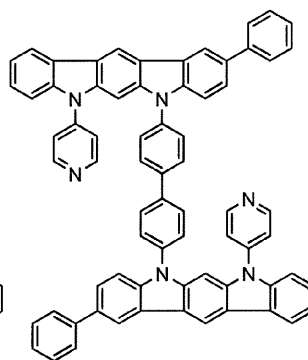
30



(146)



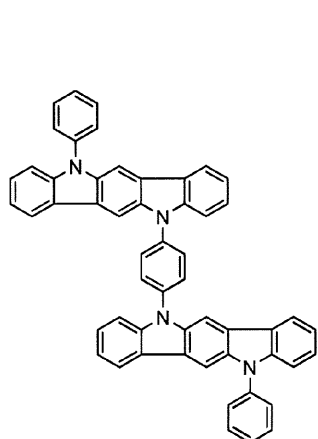
(147)



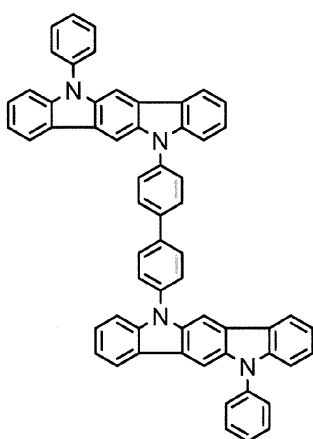
(148)

40

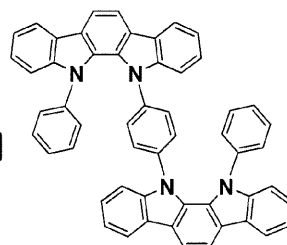
【0058】



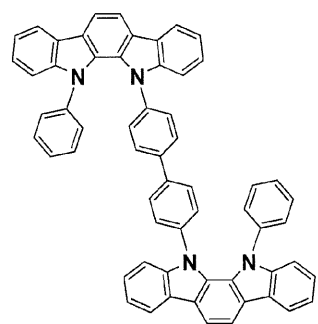
(149)



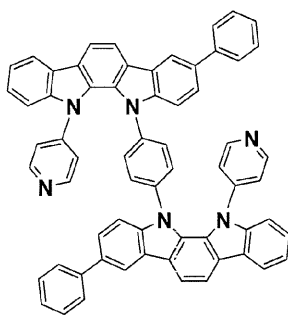
(150)



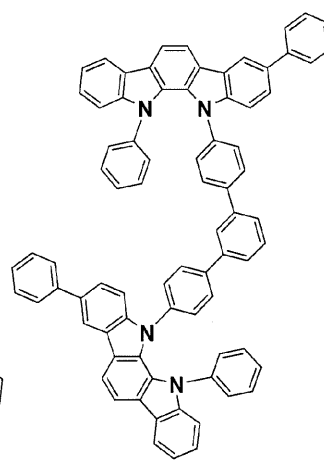
(151)



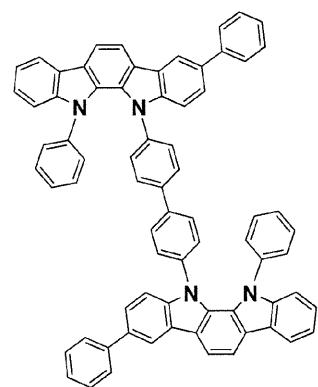
(152)



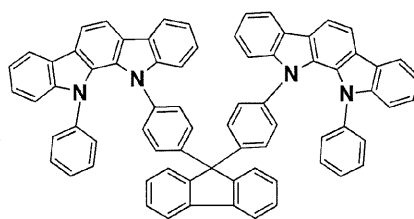
(153)



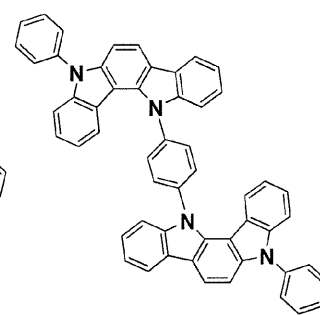
(154)



(155)



(156)



(157)

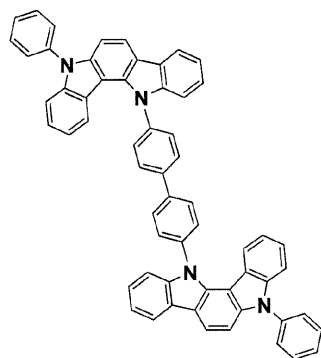
10

20

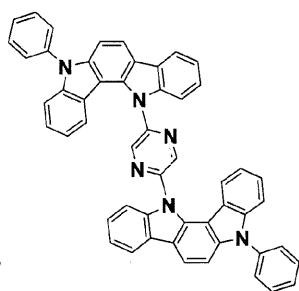
30

40

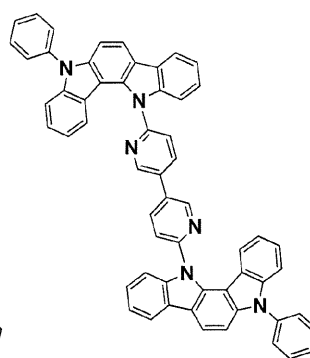
【0059】



(158)

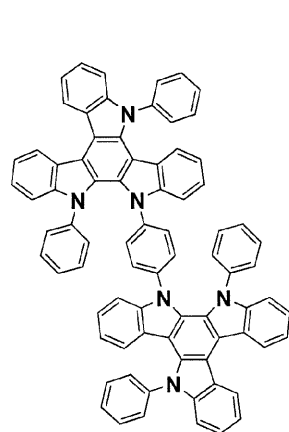


(159)

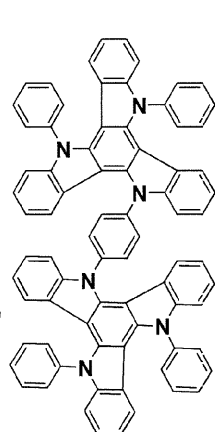


(160)

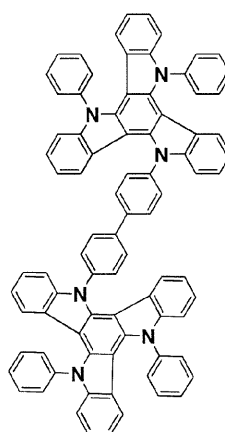
10



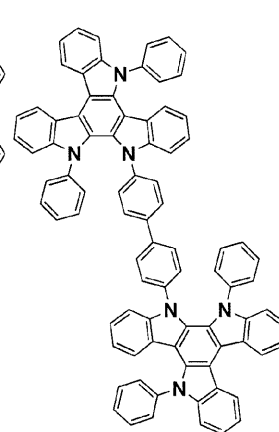
(161)



(162)

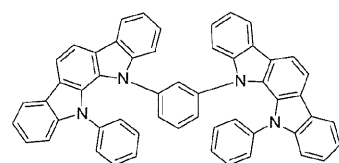


(163)

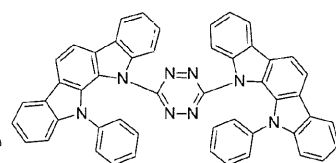


(164)

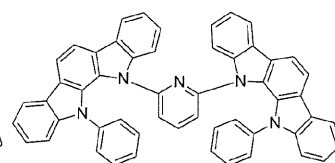
20



(165)

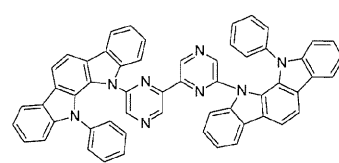


(166)

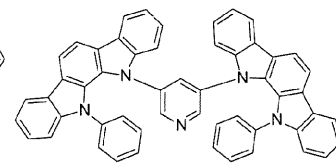


(167)

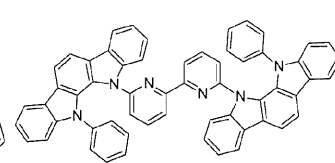
30



(168)

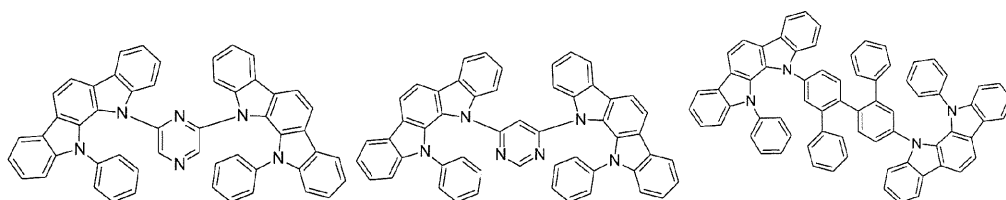


(169)



(170)

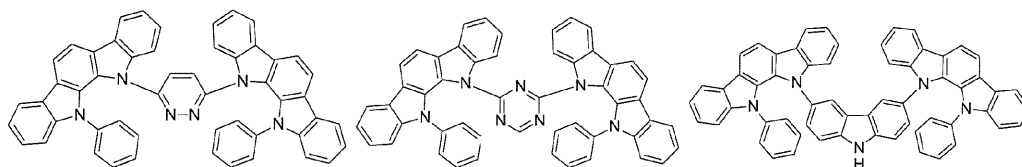
【0060】



(171)

(172)

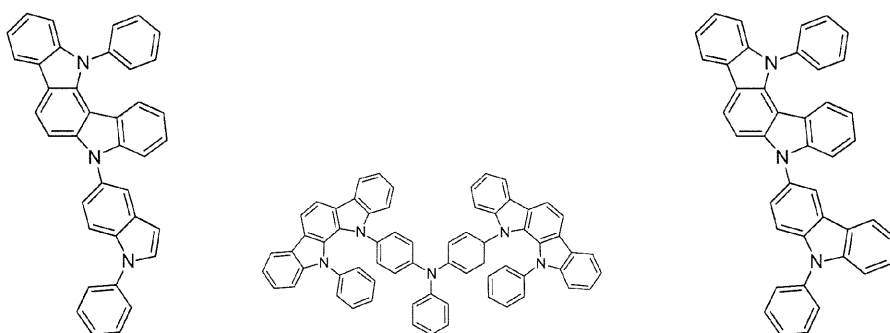
(173)



(174)

(175)

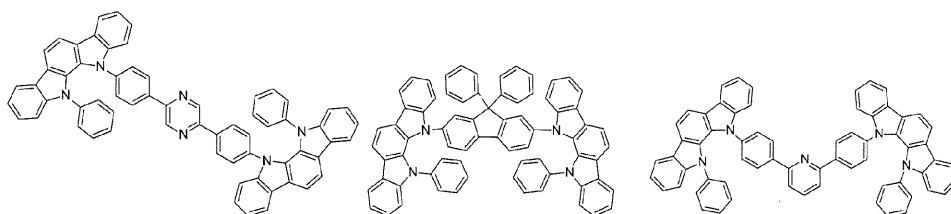
(176)



(177)

(178)

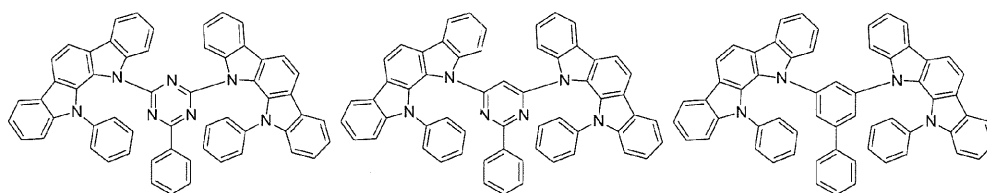
(179)



(180)

(181)

(182)



(183)

(184)

(185)

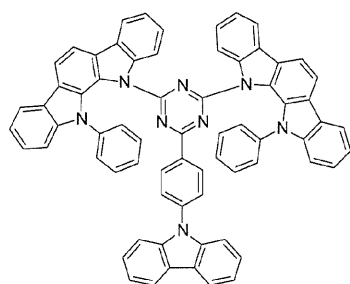
【0061】

10

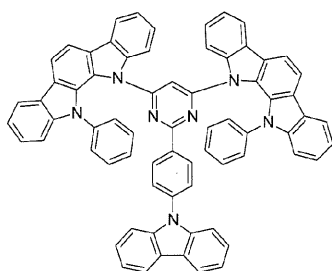
20

30

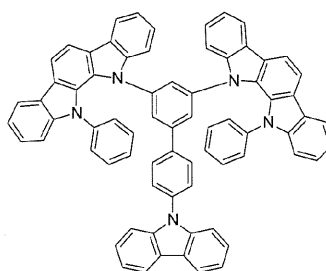
40



(186)

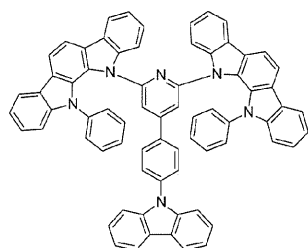


(187)

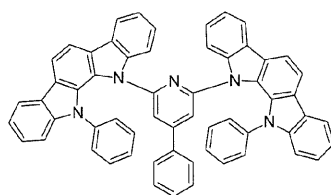


(188)

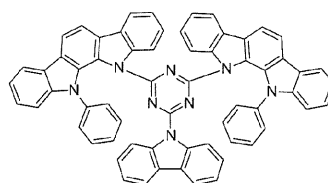
10



(189)

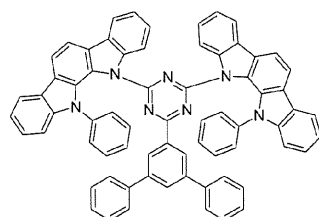


(190)

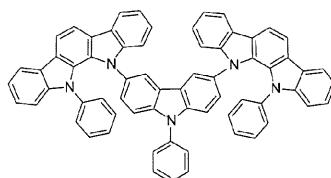


(191)

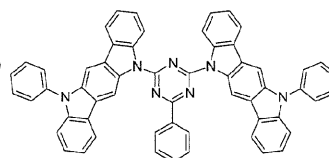
20



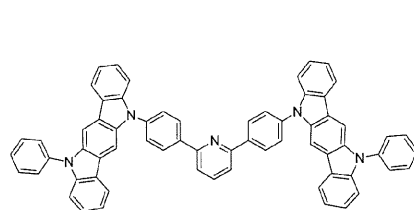
(192)



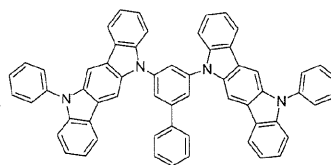
(193)



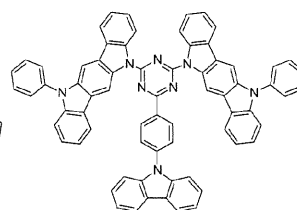
(194)



(195)

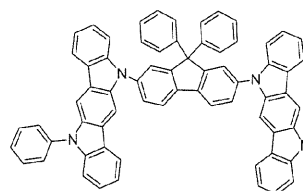


(196)

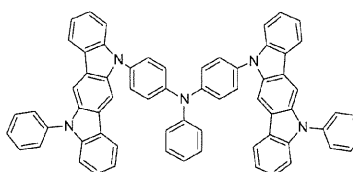


(197)

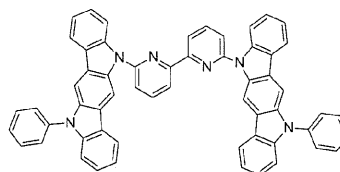
30



(198)



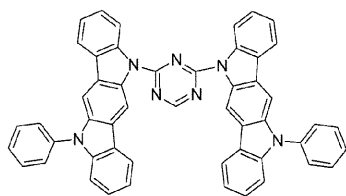
(199)



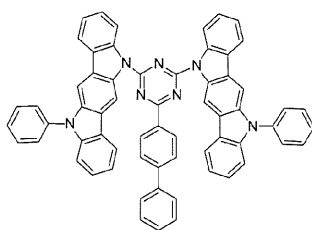
(200)

40

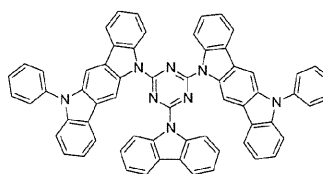
【0062】



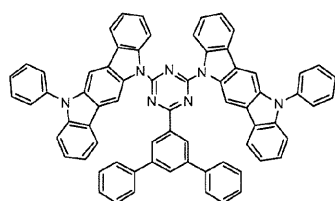
(201)



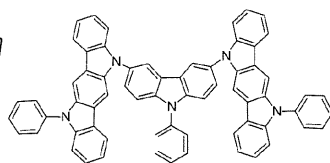
(202)



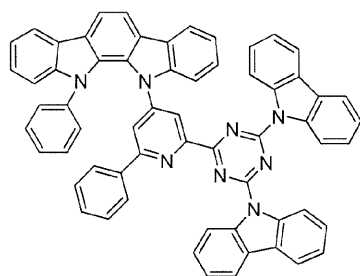
(203)



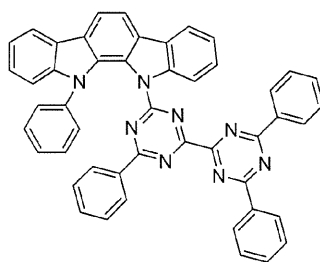
(204)



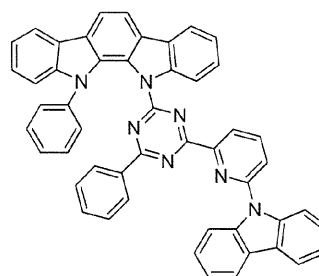
(205)



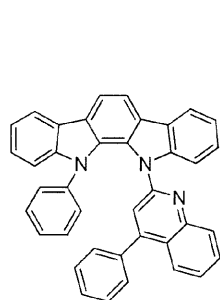
(206)



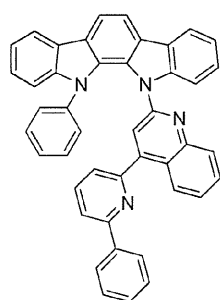
(207)



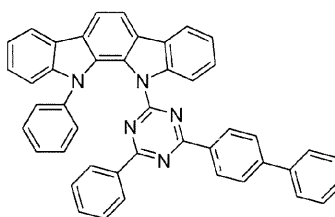
(208)



(209)



(210)



(211)

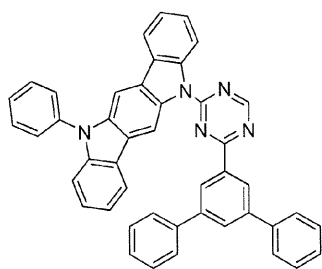
【0063】

10

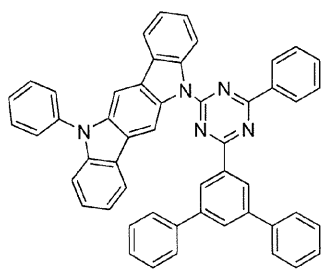
20

30

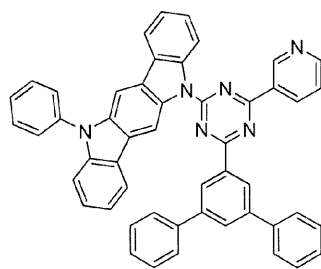
40



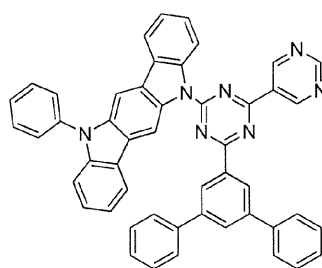
(211)



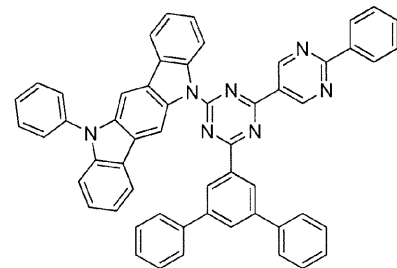
(212)



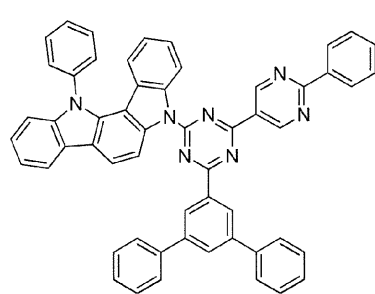
(213)



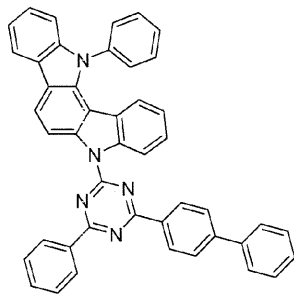
(214)



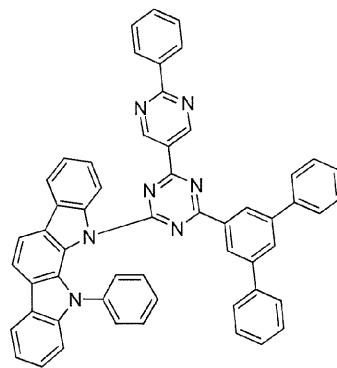
(215)



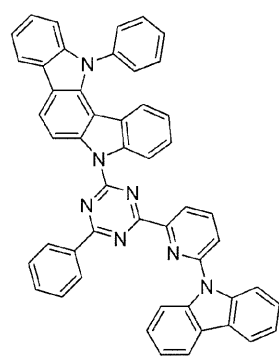
(216)



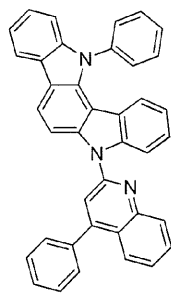
(217)



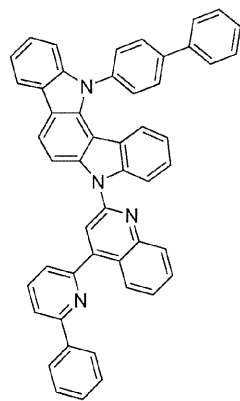
(218)



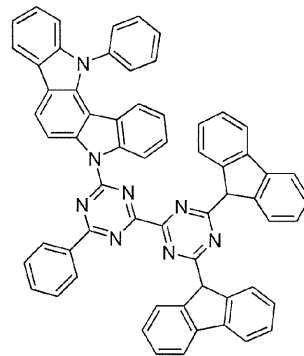
(219)



(220)



(221)



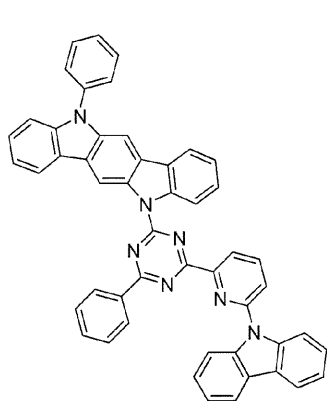
(222)

10

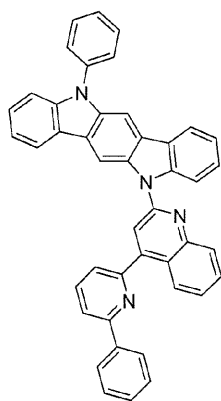
20

30

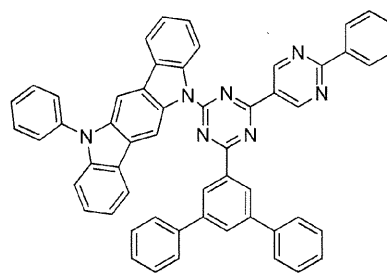
40



(223)

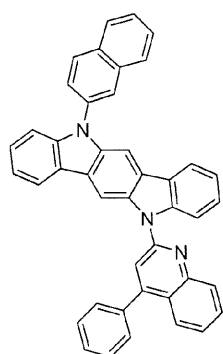


(224)

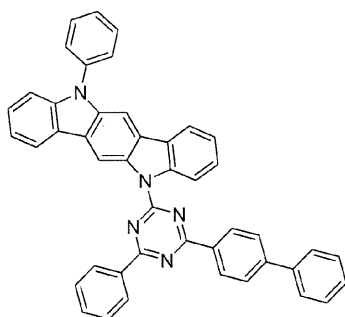


(225)

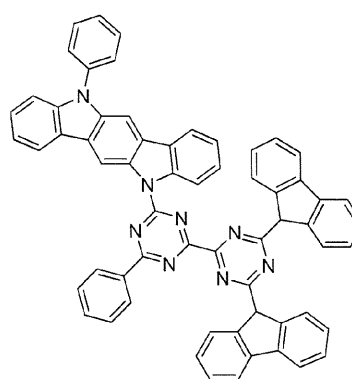
10



(226)

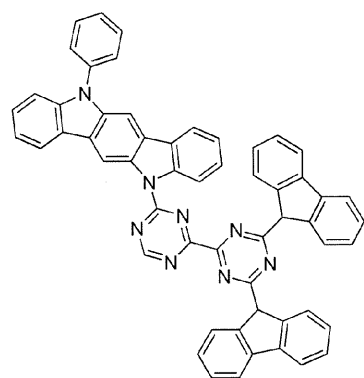


(227)



(228)

20

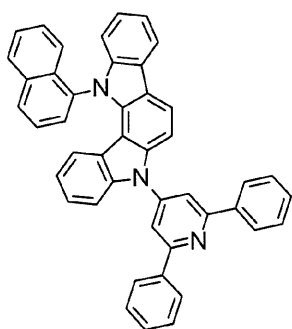


(229)

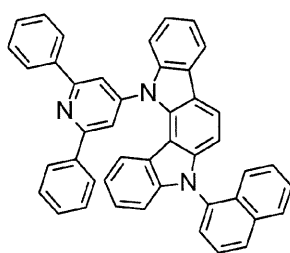
30

【0065】

40

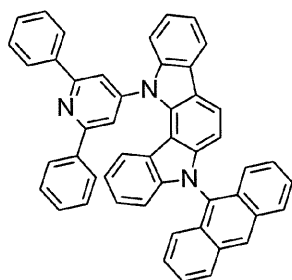


(230)

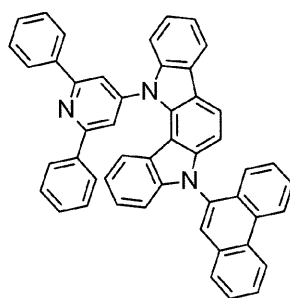


(231)

10

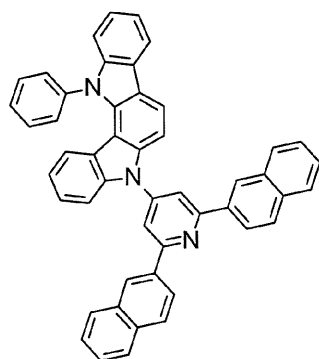


(232)

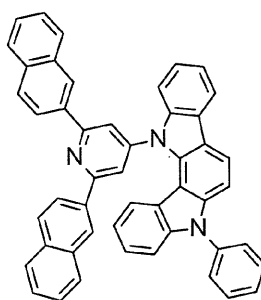


(233)

20

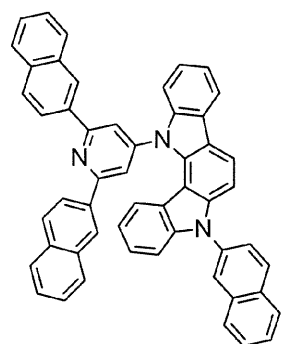


(234)

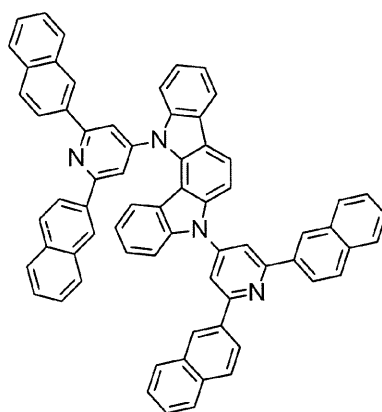


(235)

30



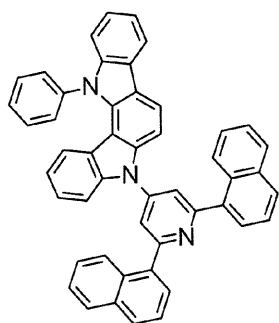
(236)



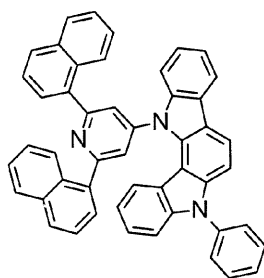
(237)

40

【0066】

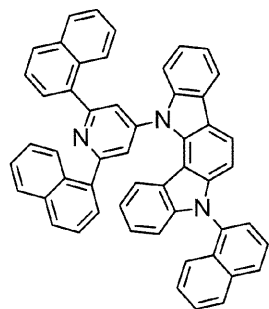


(238)

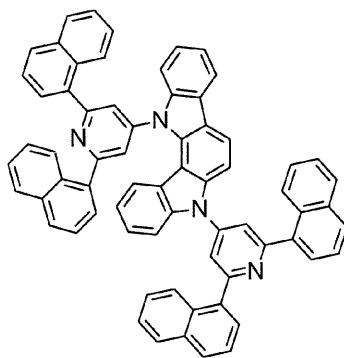


(239)

10

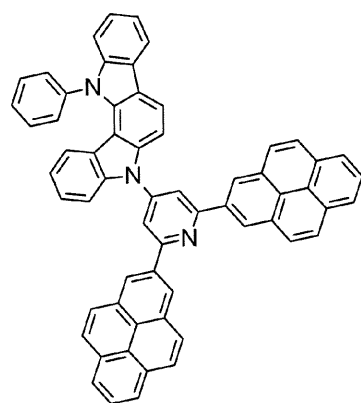


(240)

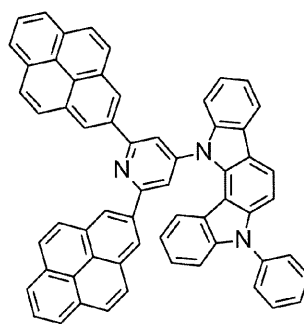


(241)

20

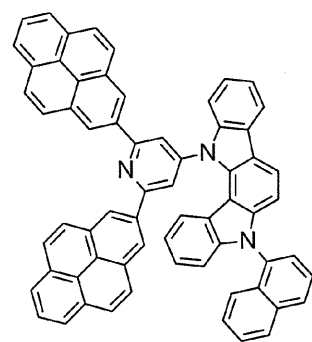


(242)

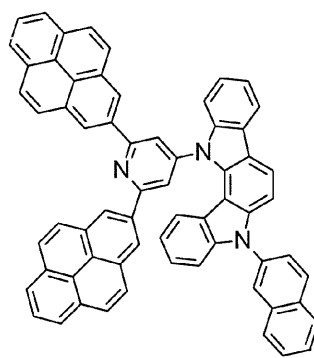


(243)

30



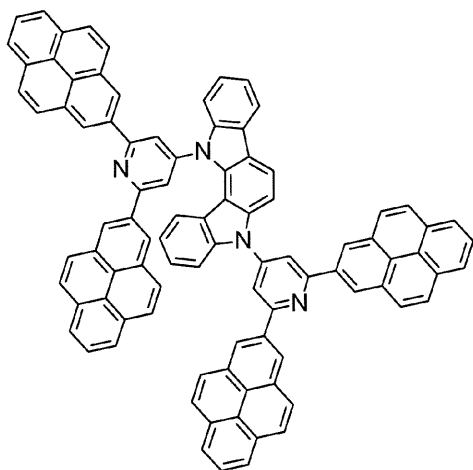
(244)



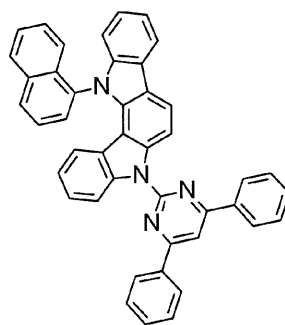
(245)

40

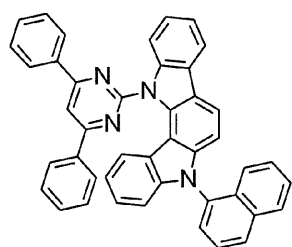
【0067】



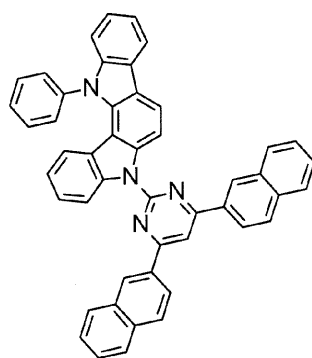
(246)



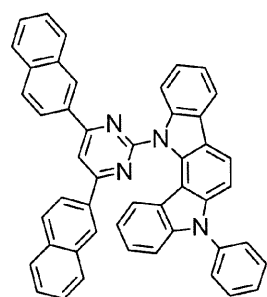
(247)



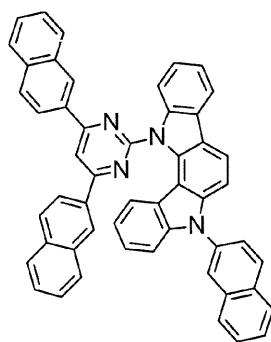
(248)



(249)



(250)



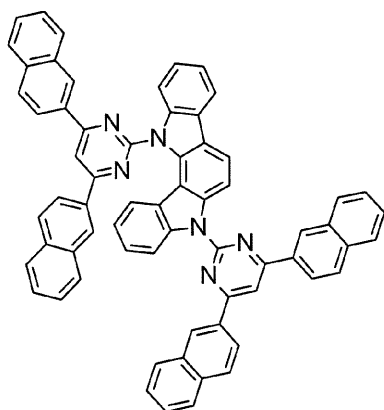
(251)

10

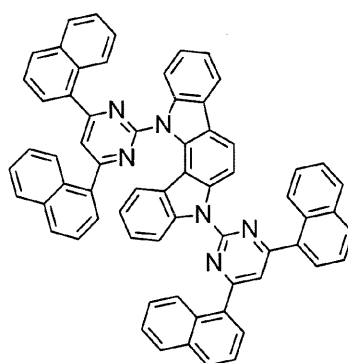
20

30

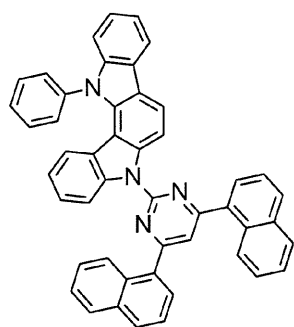
【0068】



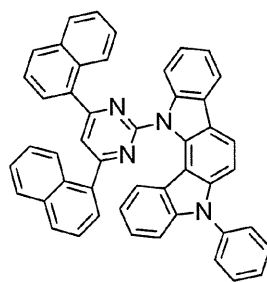
(252)



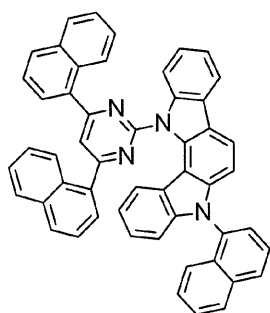
(253)



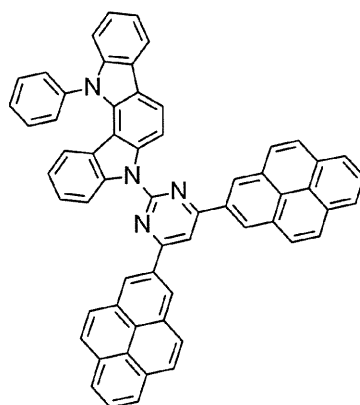
(254)



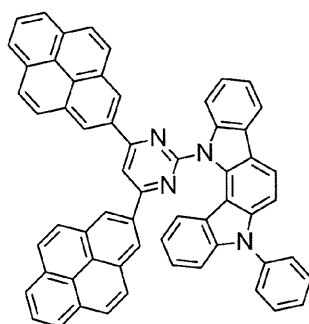
(255)



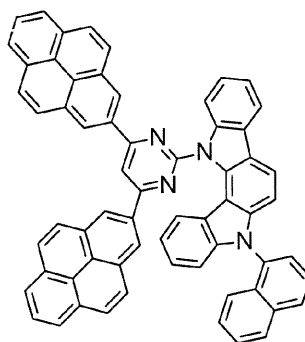
(256)



(257)



(258)



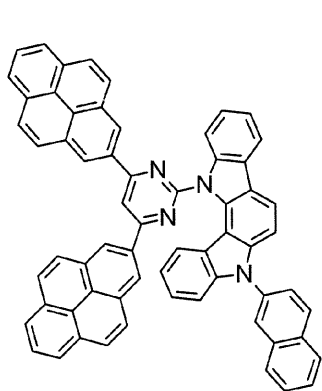
(259)

10

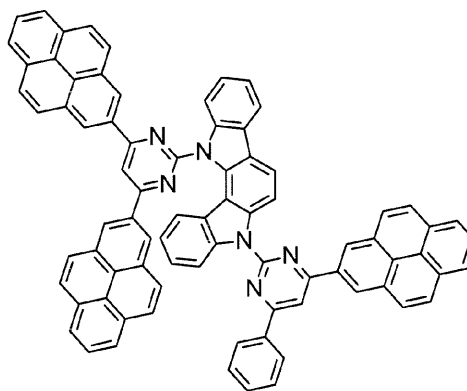
20

30

40

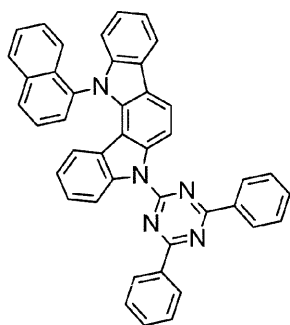


(260)

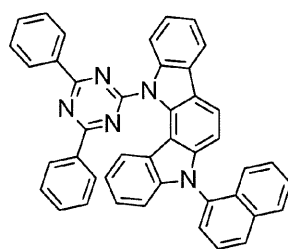


(261)

10

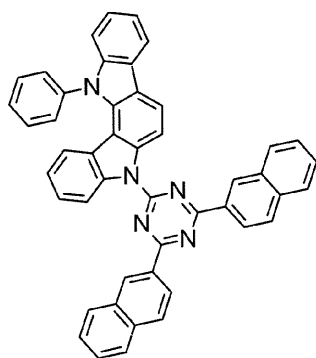


(262)

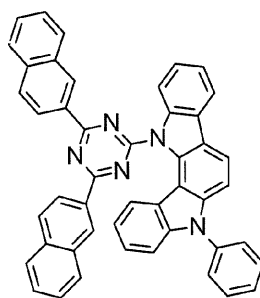


(263)

20

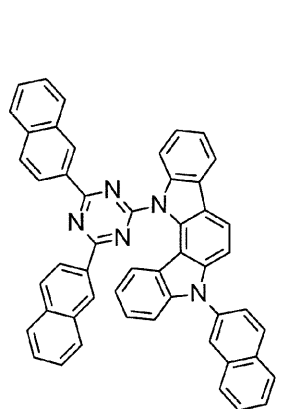


(264)

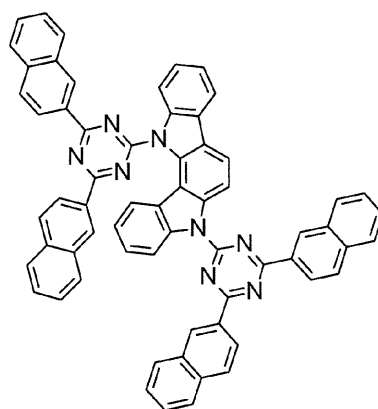


(265)

30



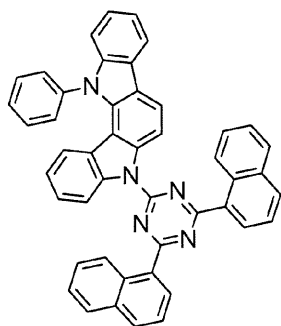
(266)



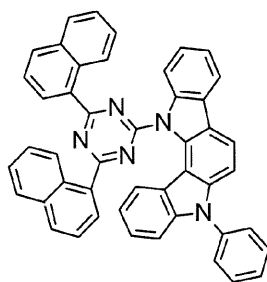
(267)

40

【0070】

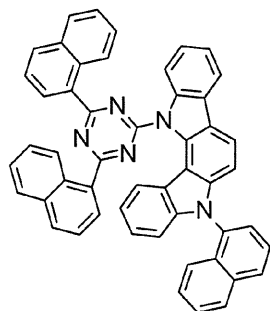


(268)

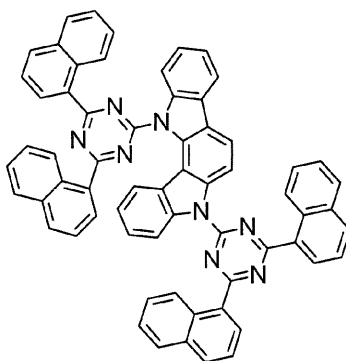


(269)

10

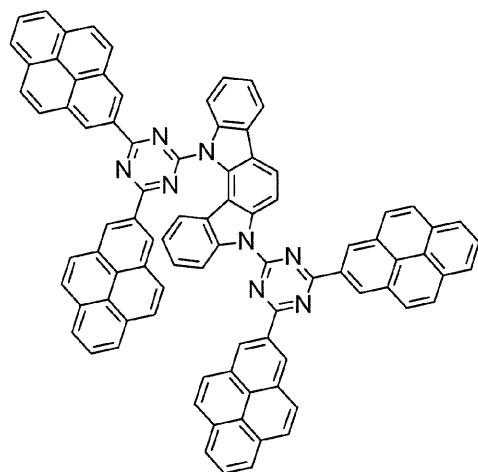


(270)

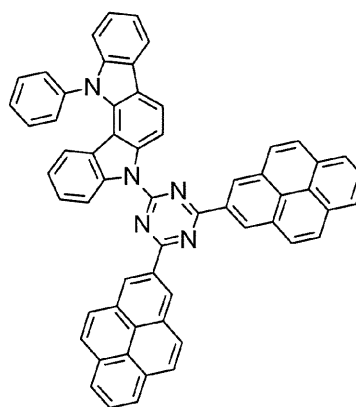


(271)

20

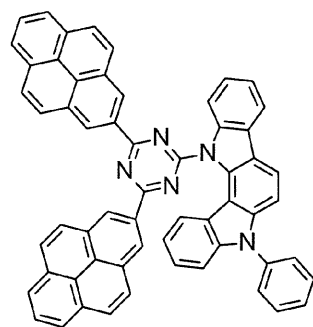


(272)

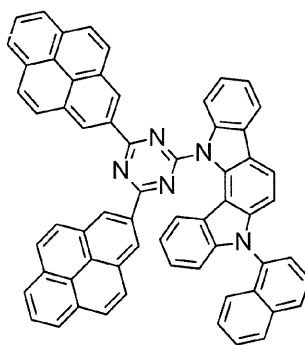


(273)

30



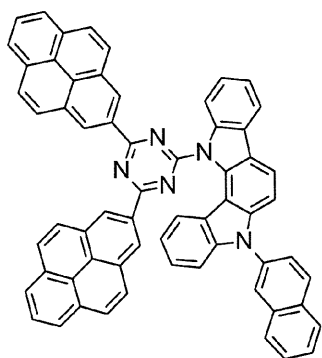
(274)



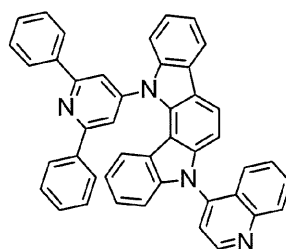
(275)

40

【0071】

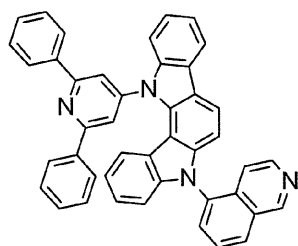


(276)

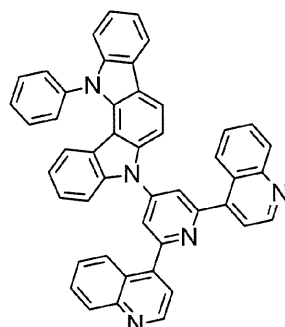


(277)

10

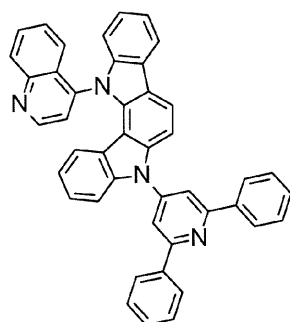


(278)

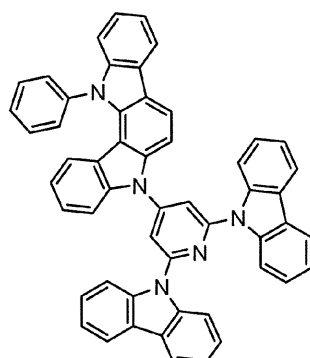


(279)

20

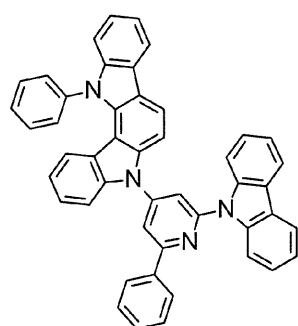


(280)

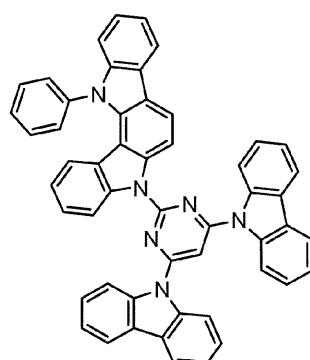


(281)

30



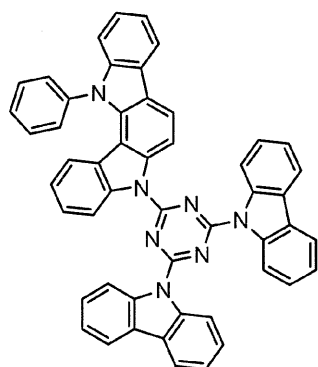
(282)



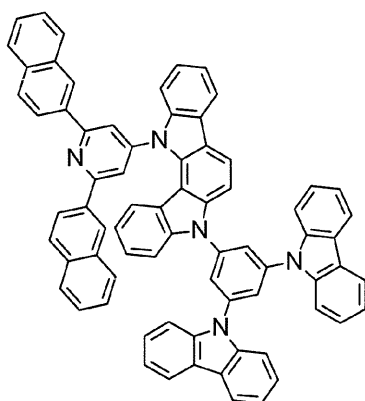
(283)

40

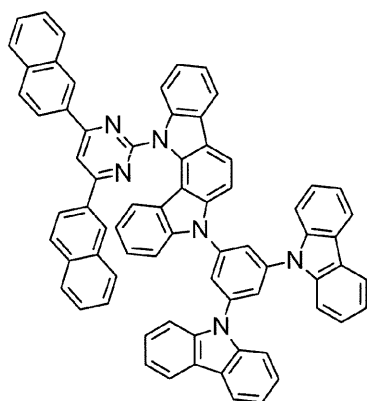
【0072】



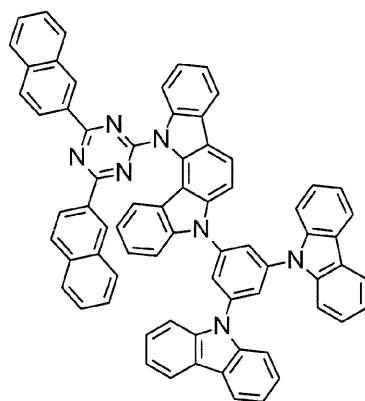
(284)



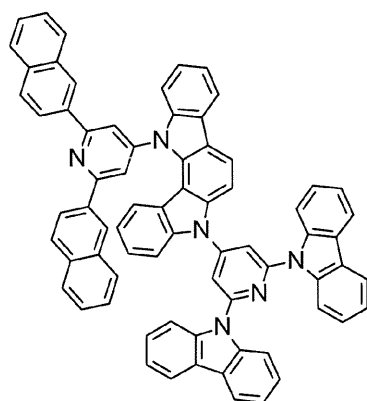
(285)



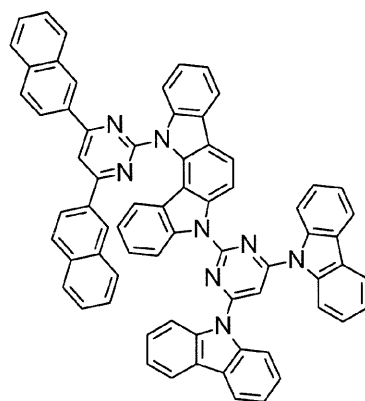
(286)



(287)



(288)



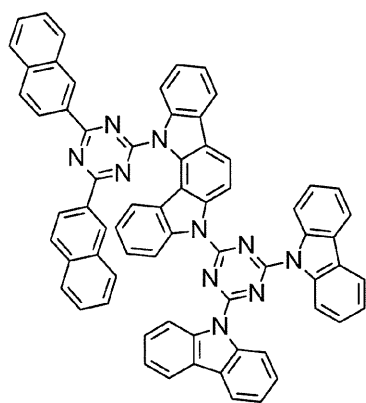
(289)

10

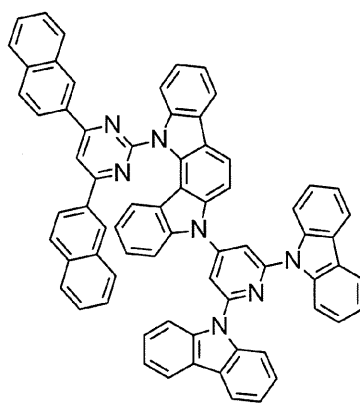
20

30

【0073】

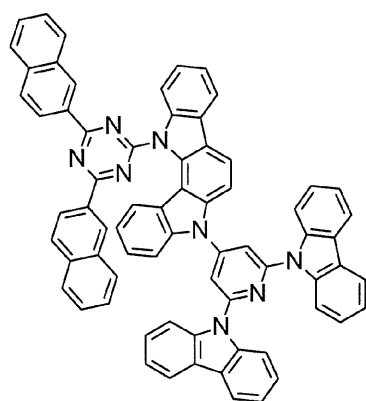


(290)

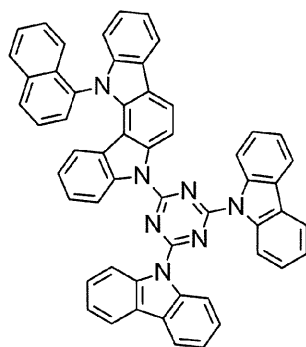


(291)

10

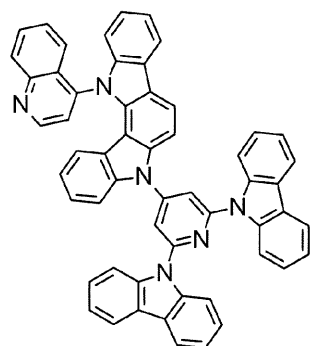


(292)

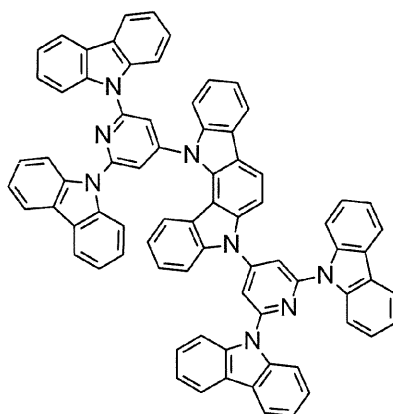


(293)

20



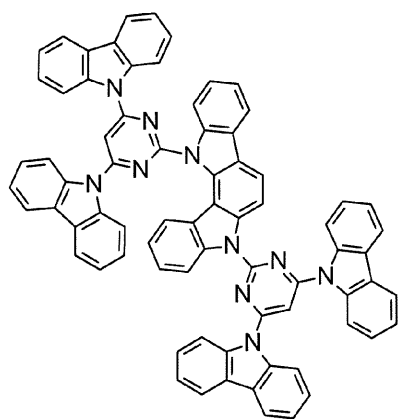
(294)



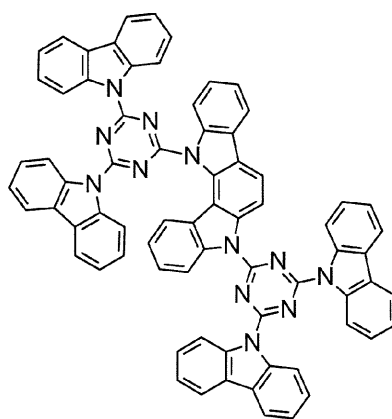
(295)

30

【0074】

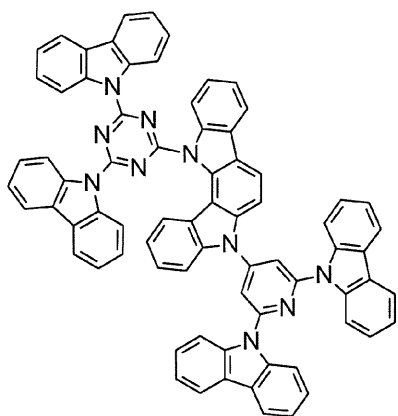


(296)

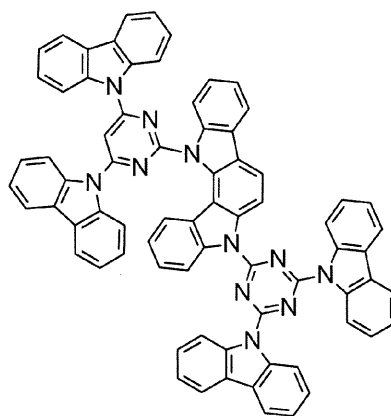


(297)

10

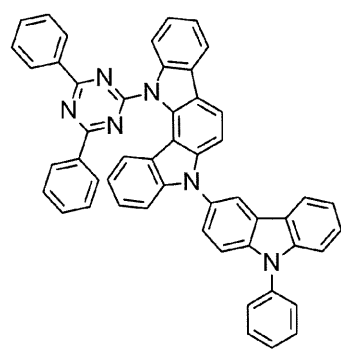


(298)

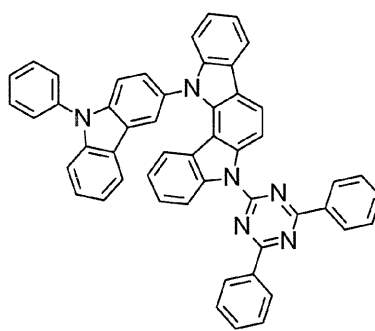


(299)

20



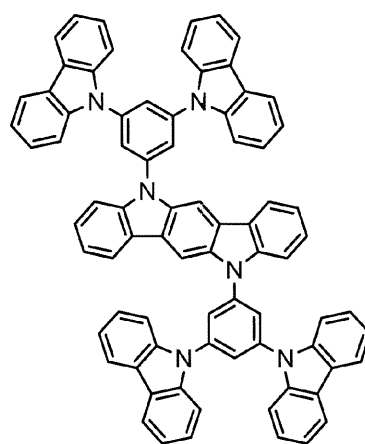
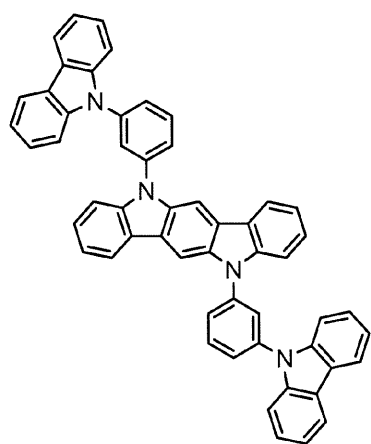
(300)



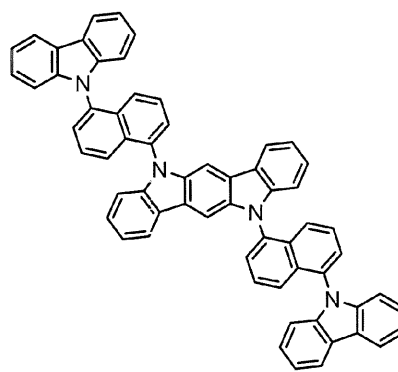
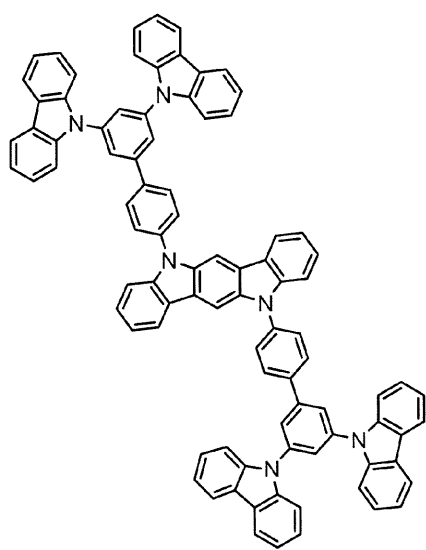
(301)

30

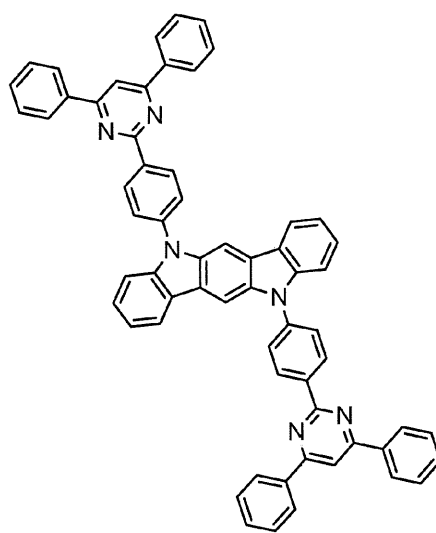
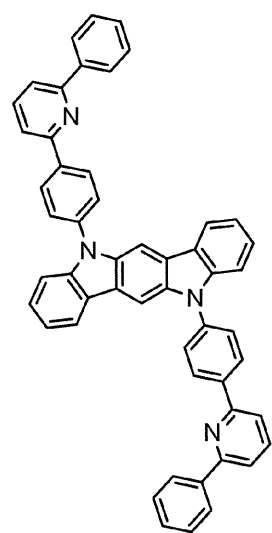
【0075】



10



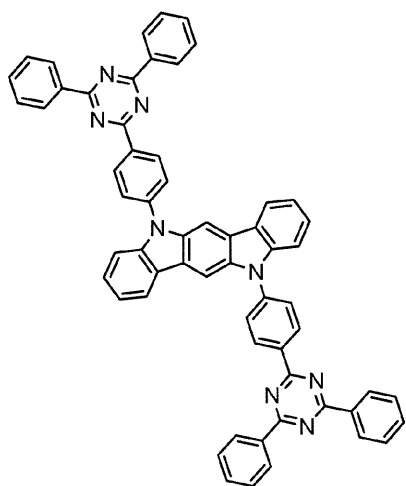
20



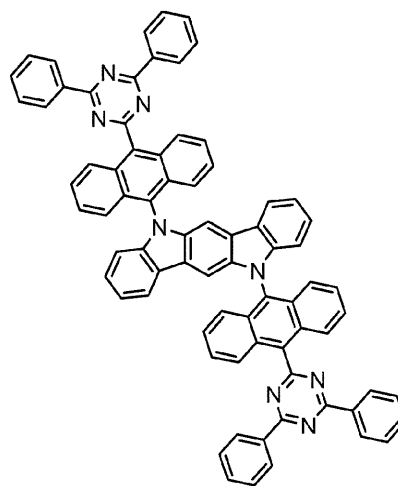
30

40

【0076】

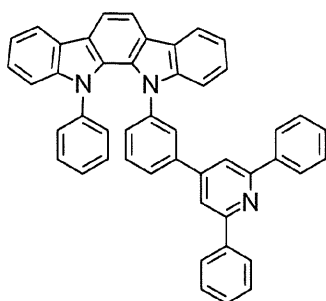


(308)

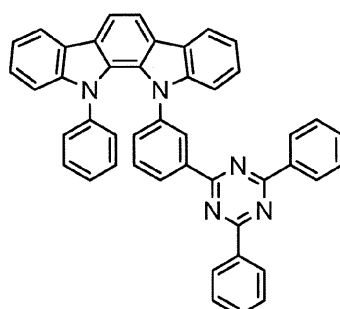


(309)

10

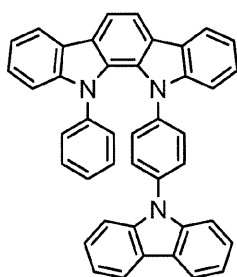


(310)

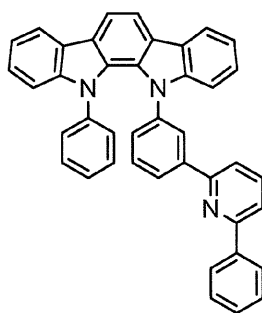


(311)

20

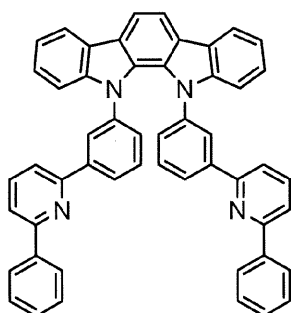


(312)

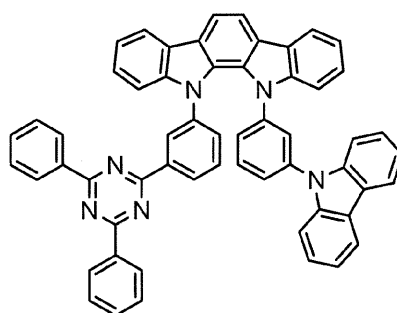


(313)

30

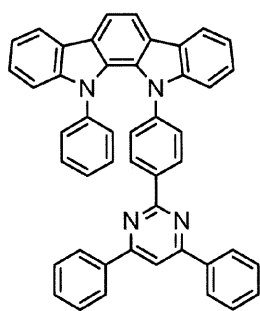


(314)

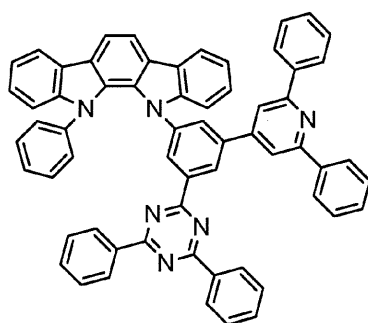


(315)

40

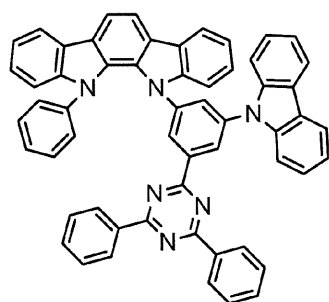


(316)

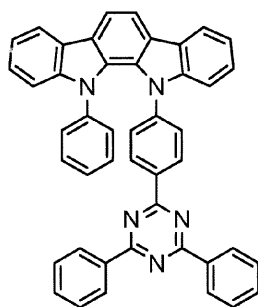


(317)

10

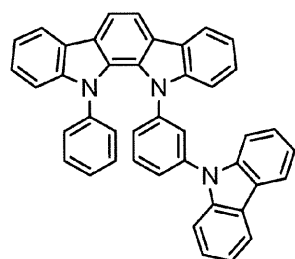


(318)

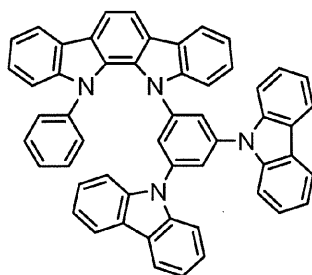


(319)

20

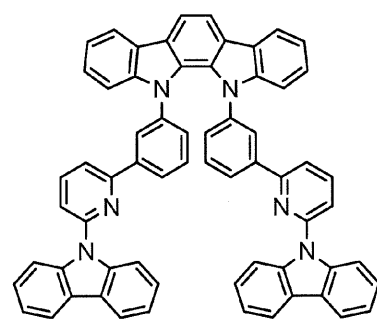


(320)

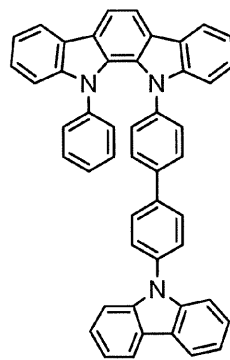


(321)

30

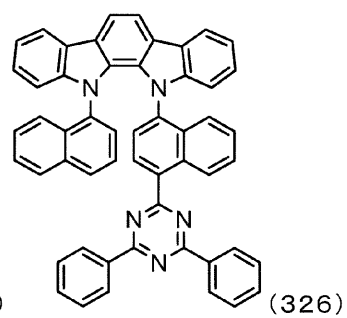
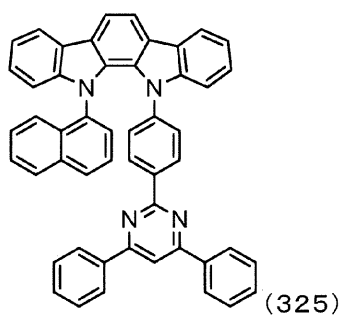
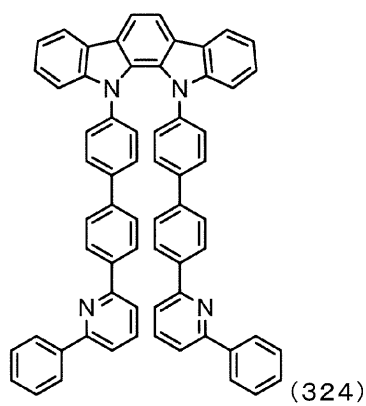


(322)

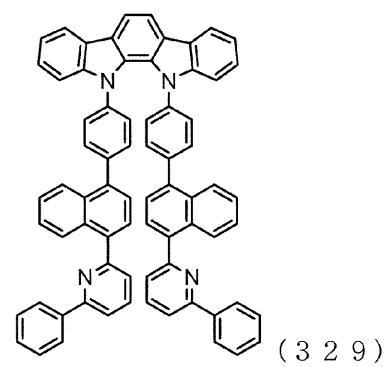
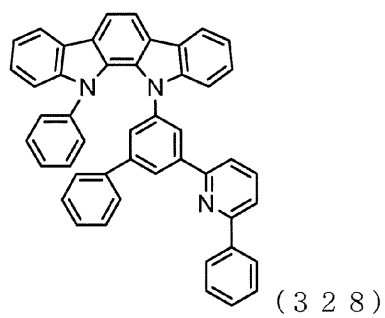
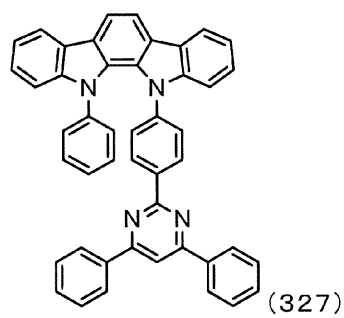


(323)

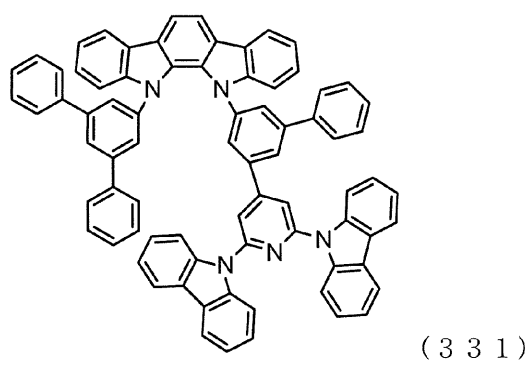
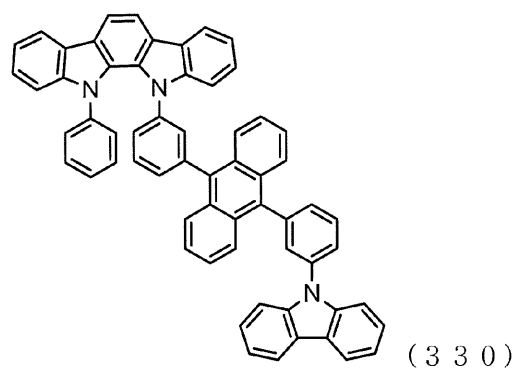
【0078】



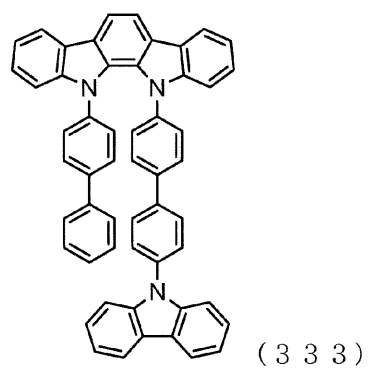
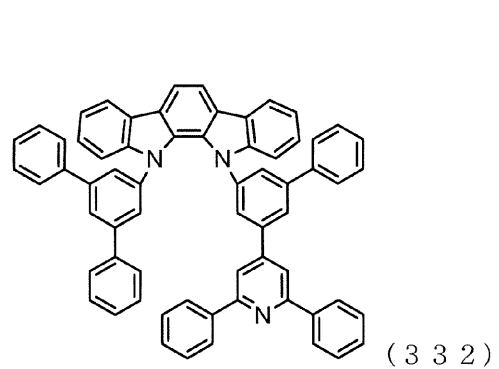
10



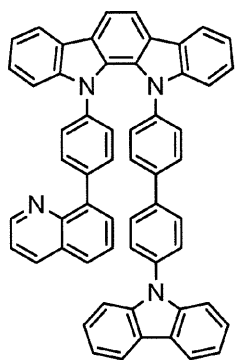
20



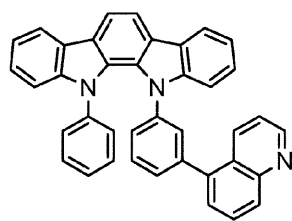
30



40

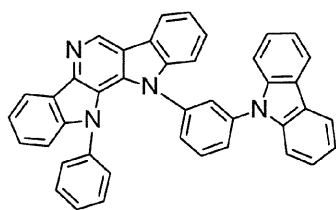


(334)

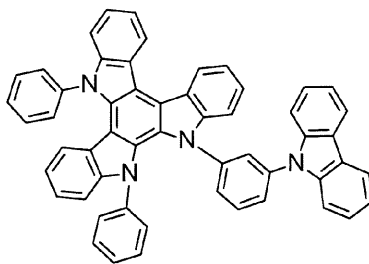


(335)

10

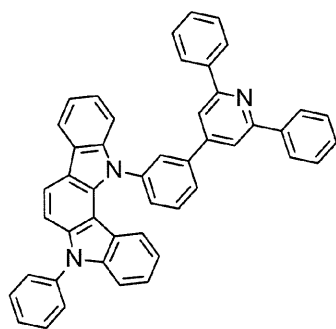


(336)

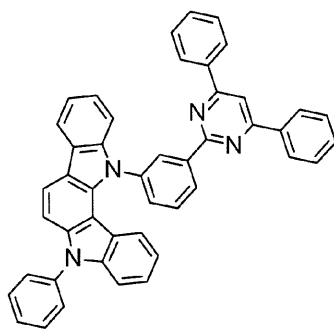


(337)

20

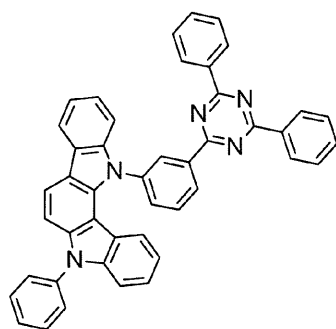


(338)

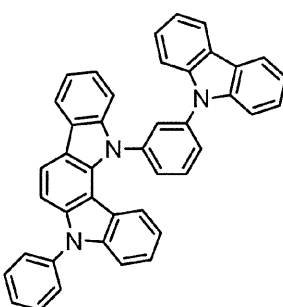


(339)

30



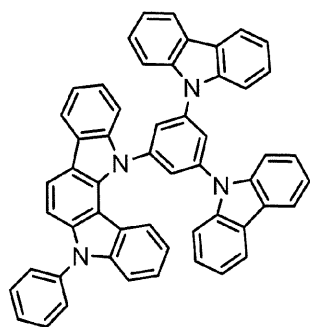
(340)



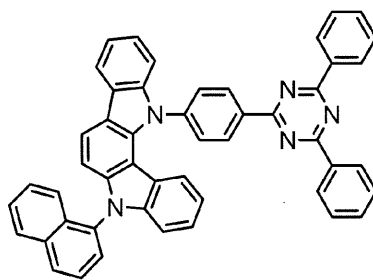
(341)

40

【0080】

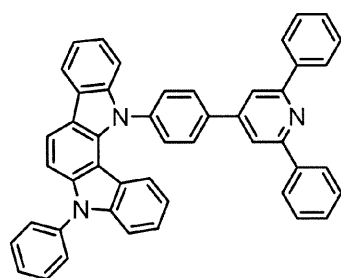


(342)

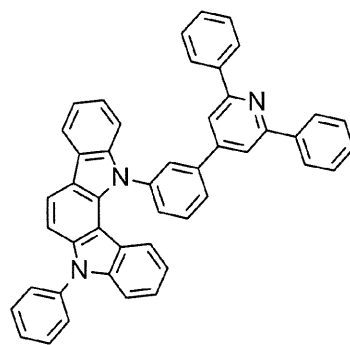


(343)

10

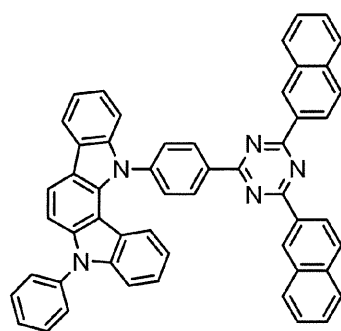


(344)

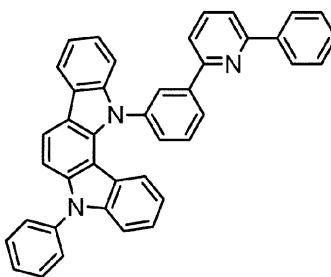


(345)

20

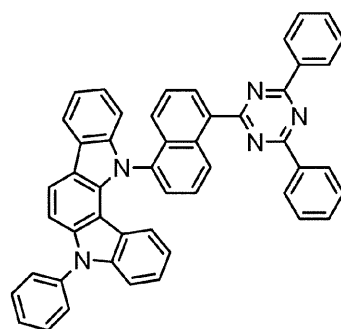


(346)

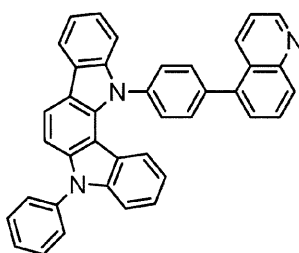


(347)

30

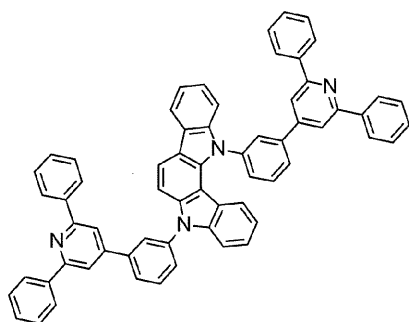


(348)

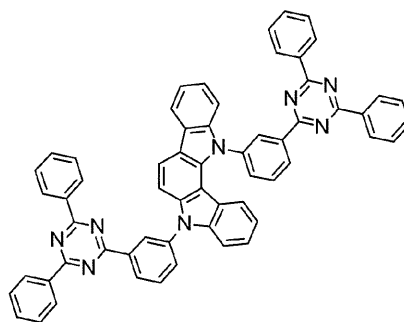


(349)

40

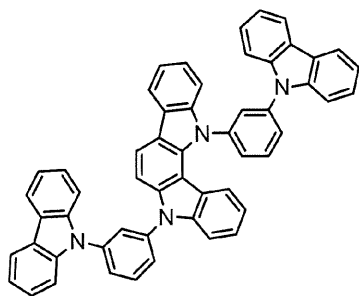


(350)

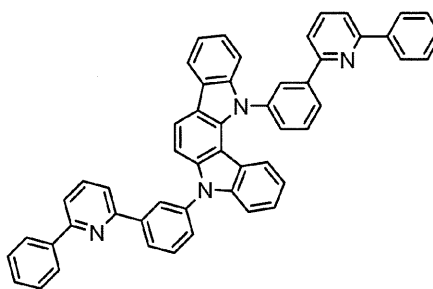


(351)

10

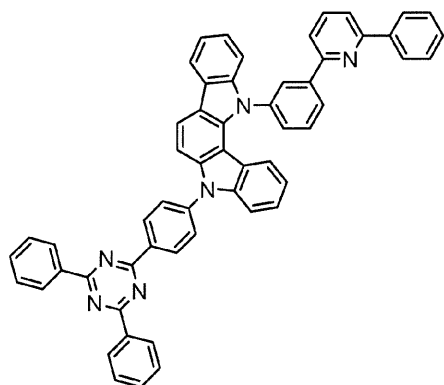


(352)

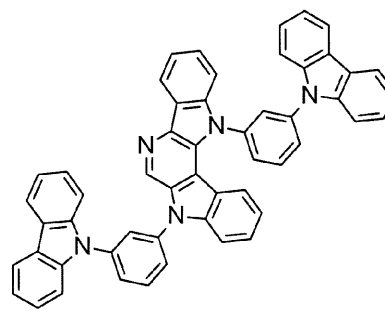


(353)

20

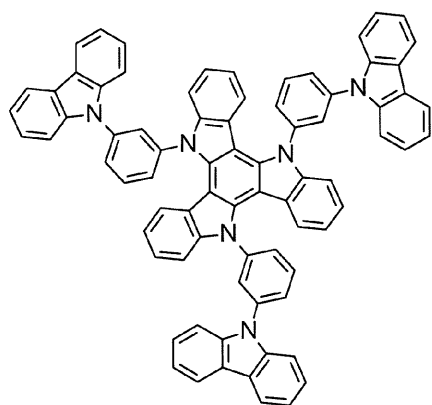


(354)

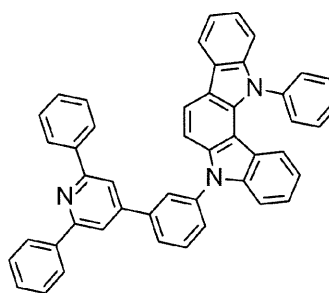


(355)

30



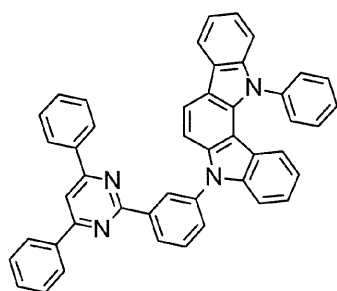
(356)



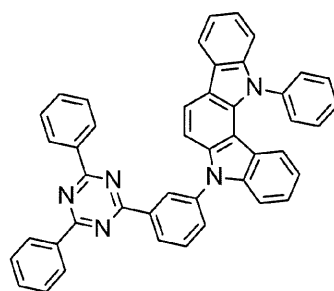
(357)

40

【0082】

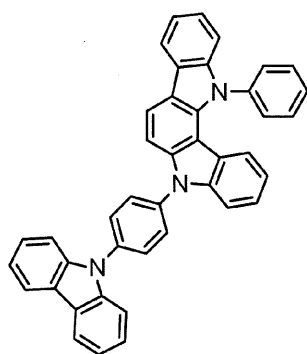


(358)

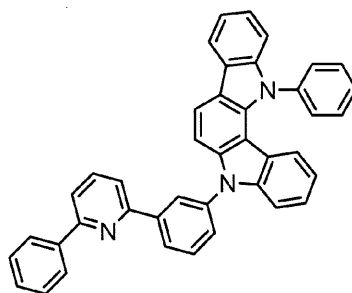


(359)

10

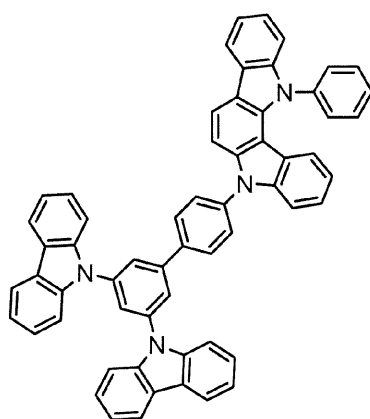


(360)

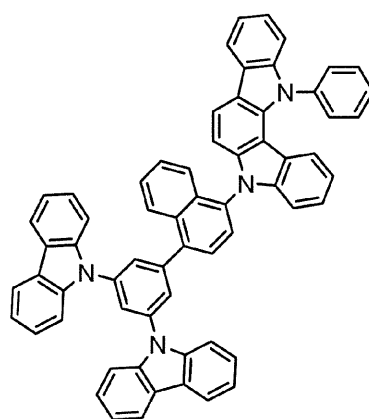


(361)

20

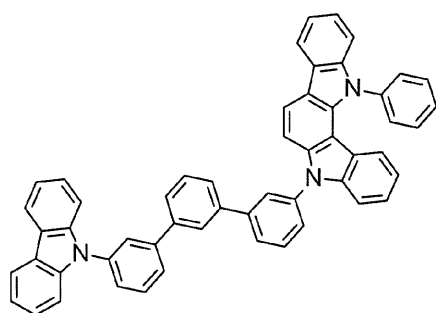


(362)

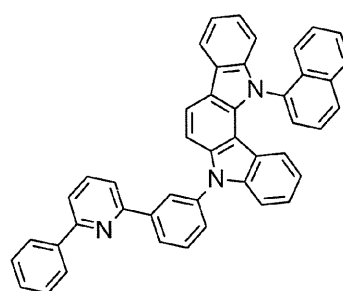


(363)

30



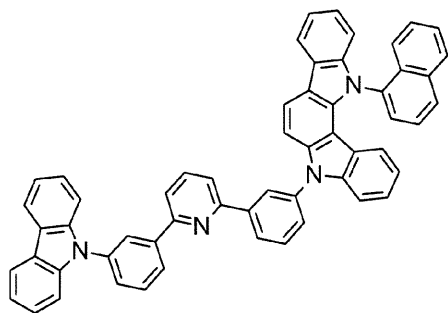
(364)



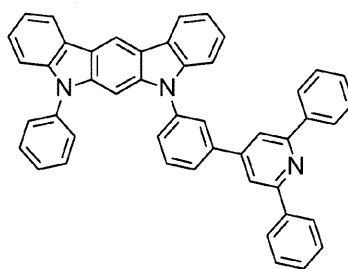
(365)

40

【0083】

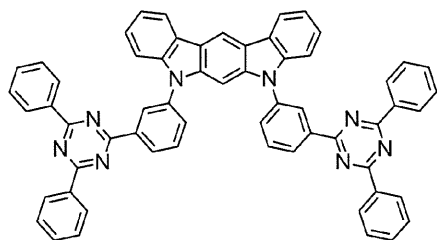


(366)

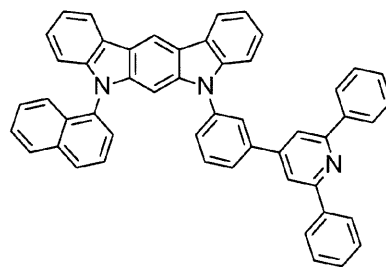


(367)

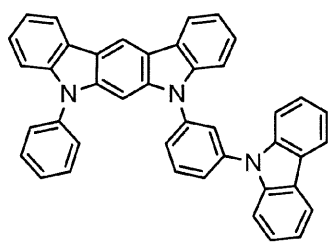
10



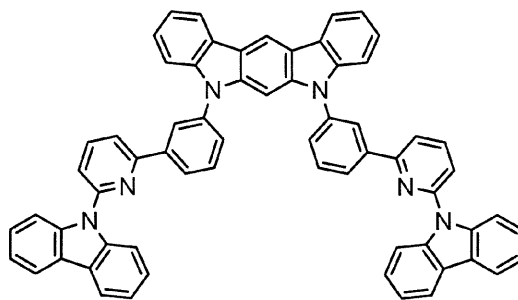
(368)



(369)

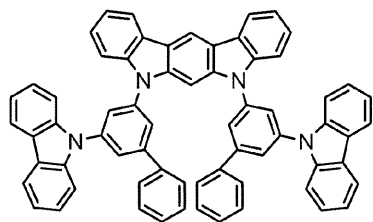


(370)

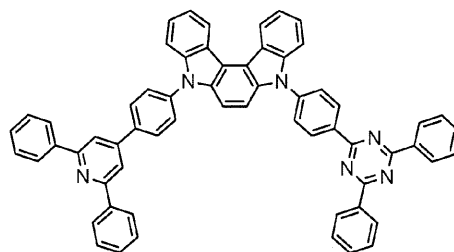


(371)

20

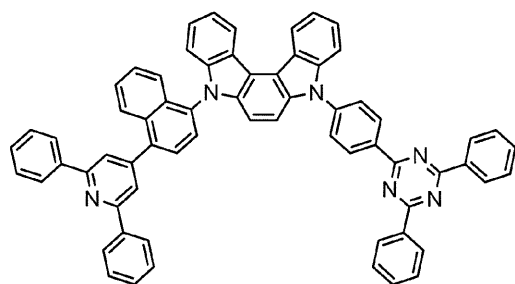


(372)



(373)

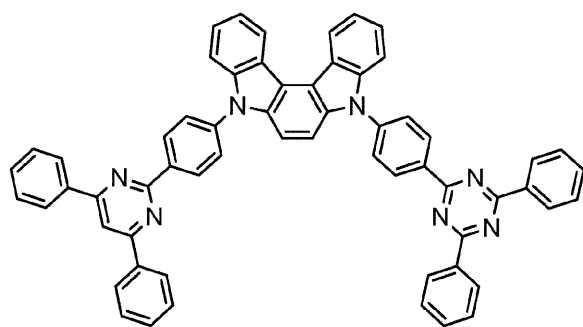
30



(374)

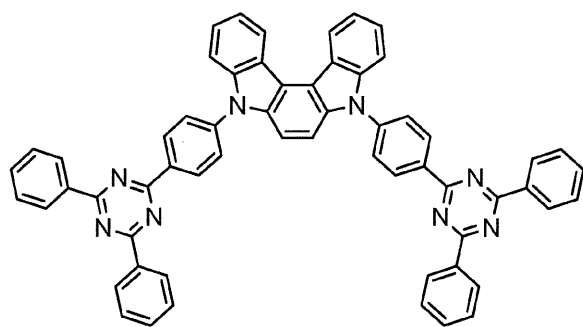
40

【0084】



(3 7 5)

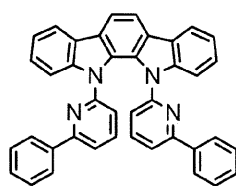
10



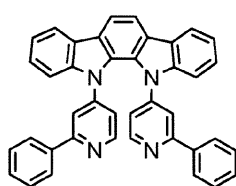
(3 7 6)

20

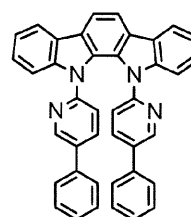
【 0 0 8 5 】



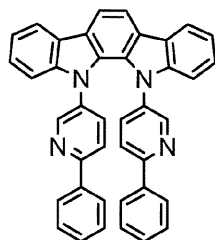
(377)



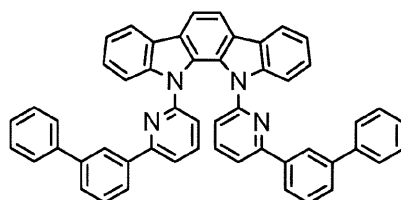
(378)



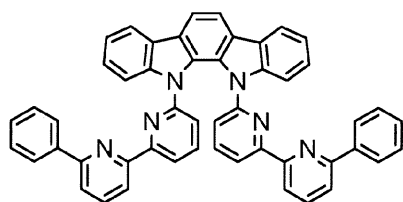
(379)



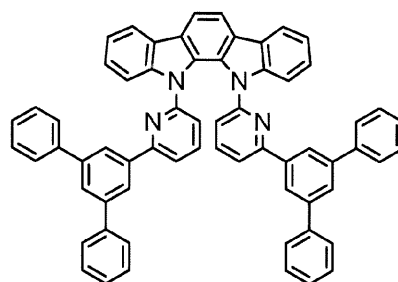
(380)



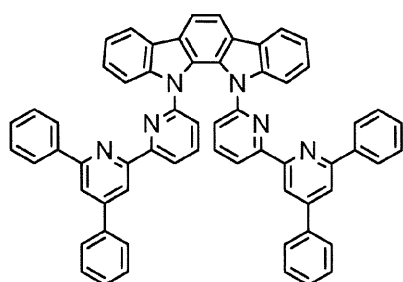
(381)



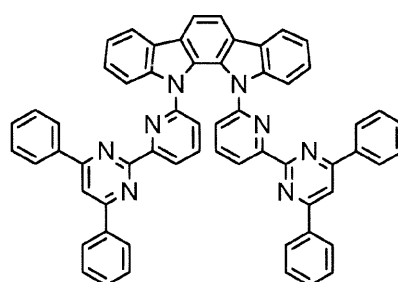
(382)



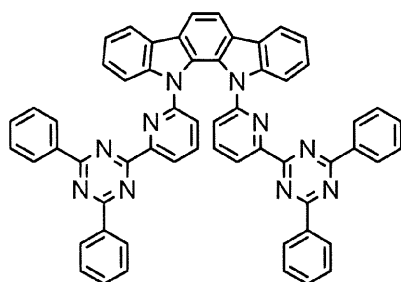
(383)



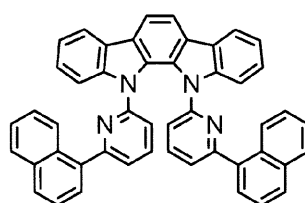
(384)



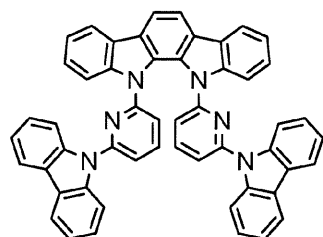
(385)



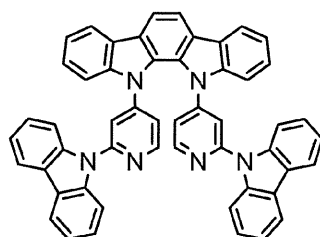
(386)



(387)



(388)



(389)

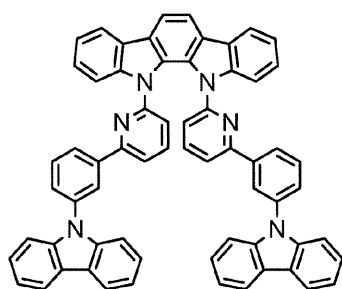
【0086】

10

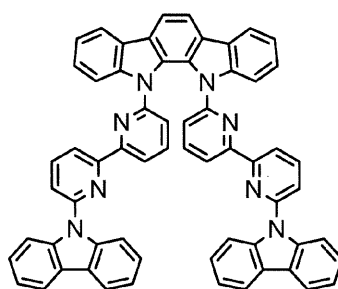
20

30

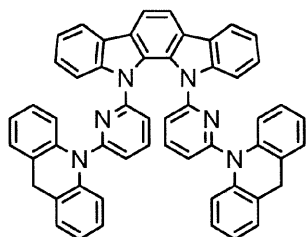
40



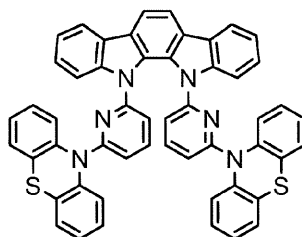
(390)



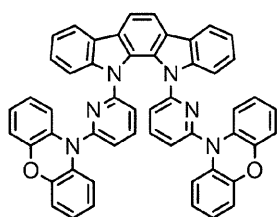
(391)



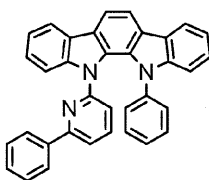
(392)



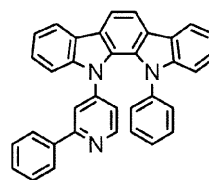
(393)



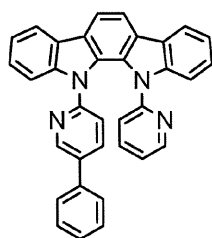
(394)



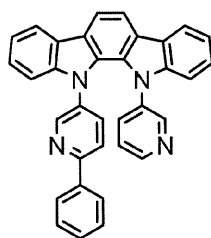
(395)



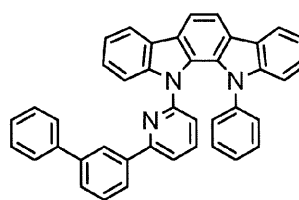
(396)



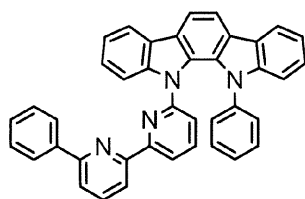
(397)



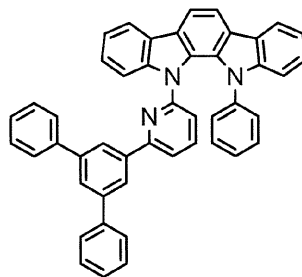
(398)



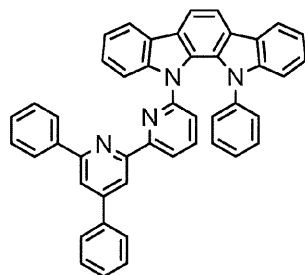
(399)



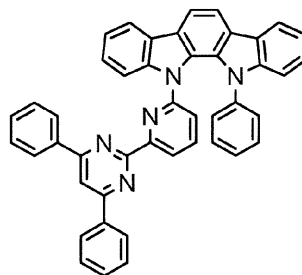
(400)



(401)



(402)



(403)

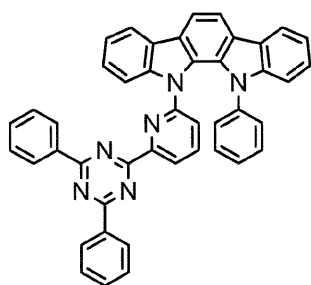
10

20

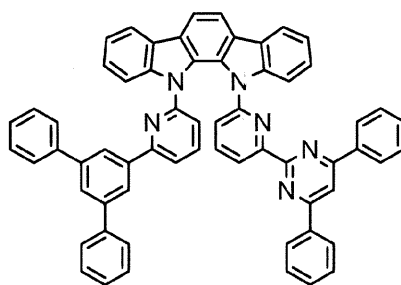
30

40

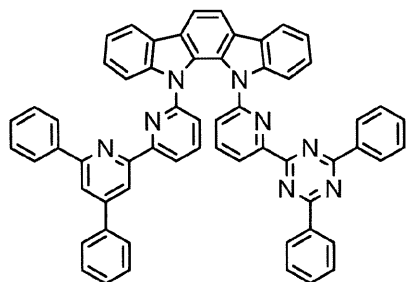
【0087】



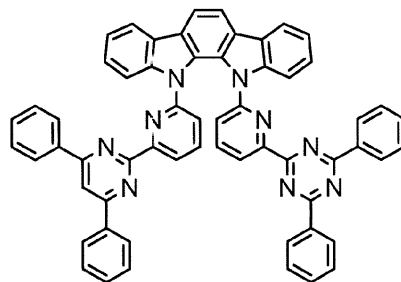
(404)



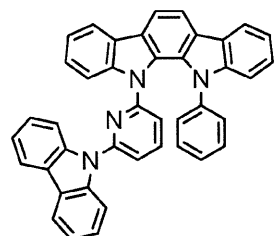
(405)



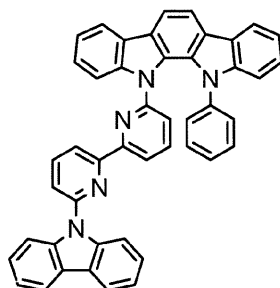
(406)



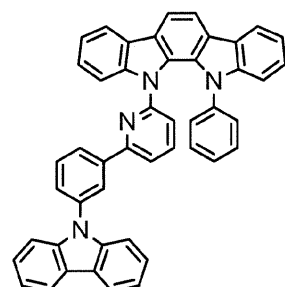
(407)



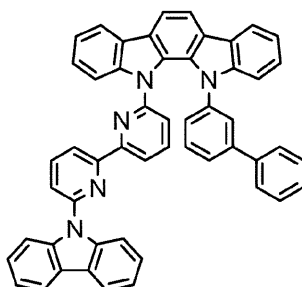
(408)



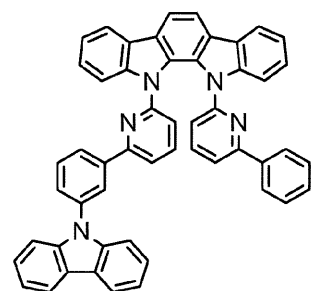
(409)



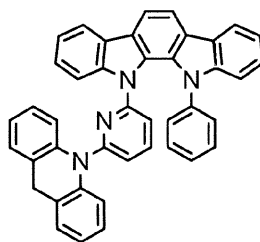
(410)



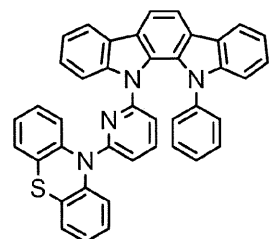
(411)



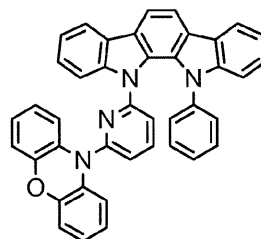
(412)



(413)



(414)



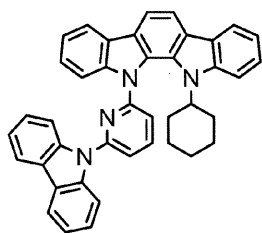
(415)

10

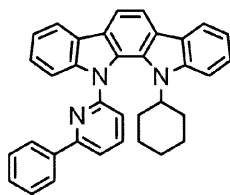
20

30

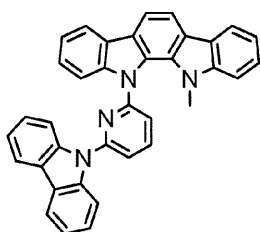
40



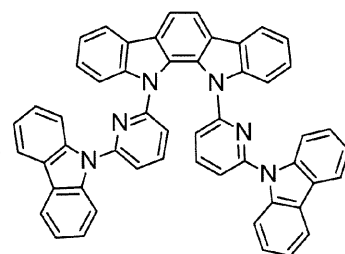
(416)



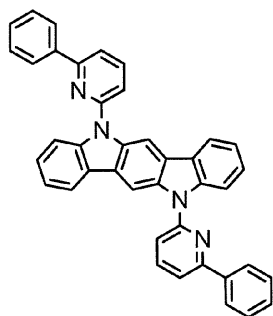
(417)



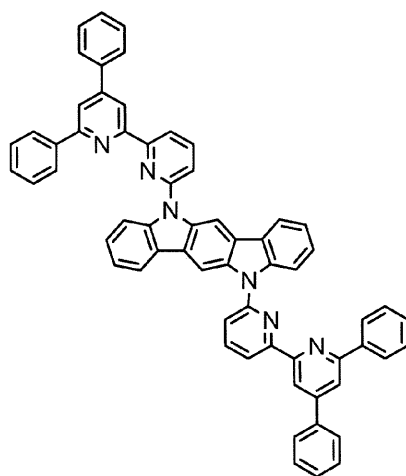
(418)



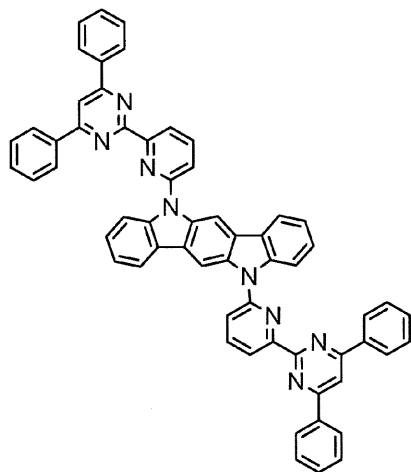
(419)



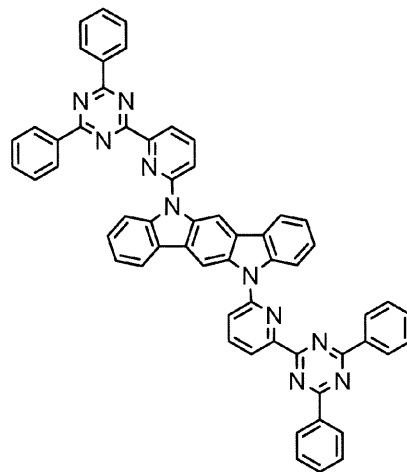
(420)



(421)



(422)



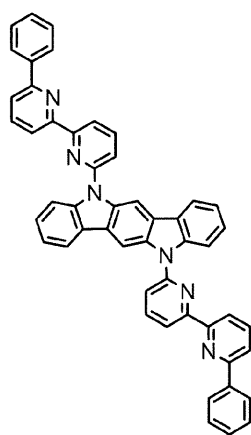
(423)

10

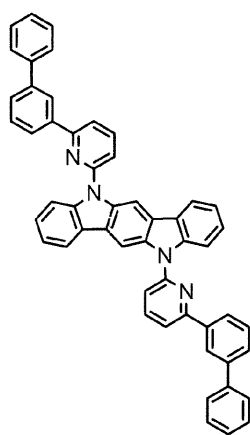
20

30

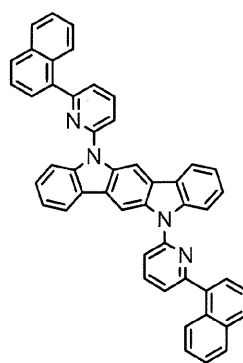
40



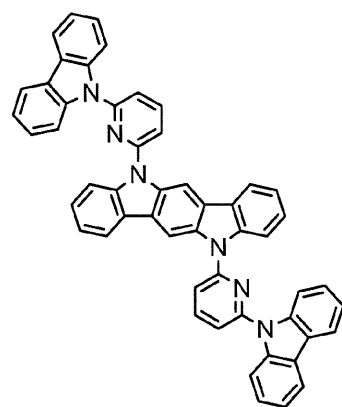
(4 2 4)



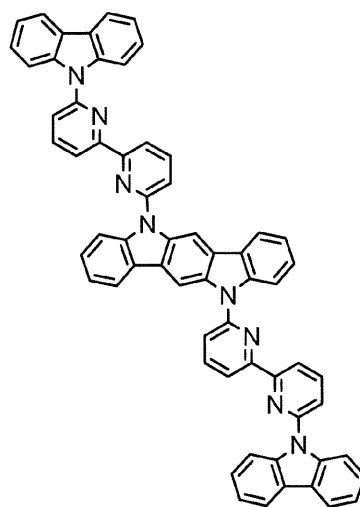
(4 2 5)



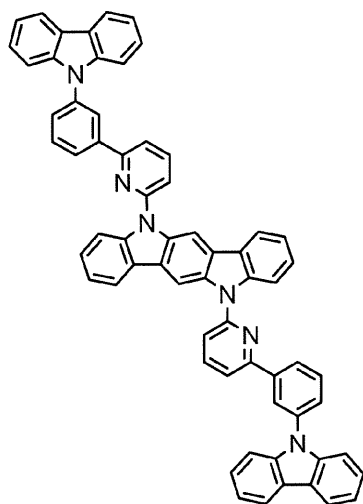
(4 2 6)



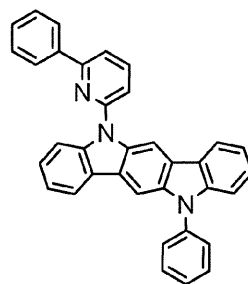
(4 2 7)



(4 2 8)



(4 2 9)



(4 3 0)

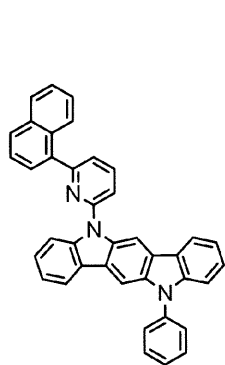
10

20

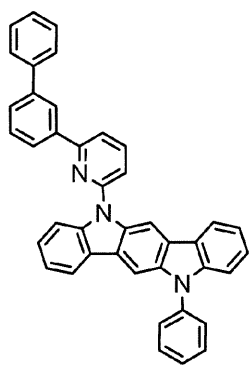
30

40

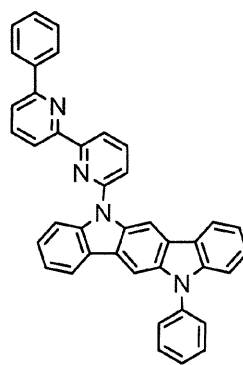
【0090】



(431)

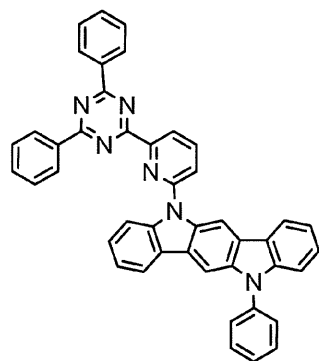


(432)

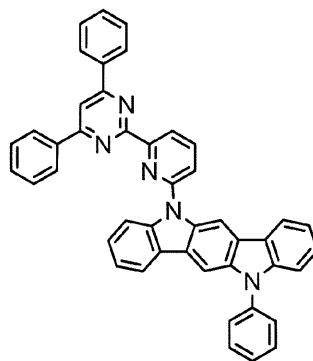


(433)

10

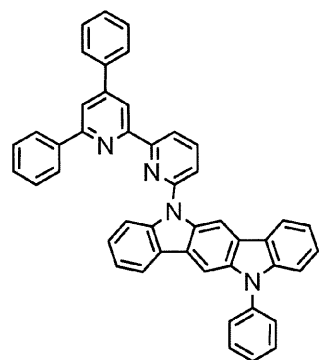


(434)

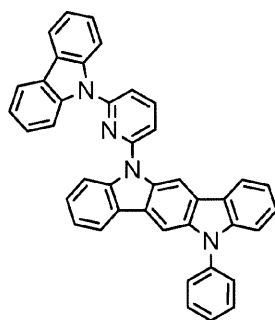


(435)

20

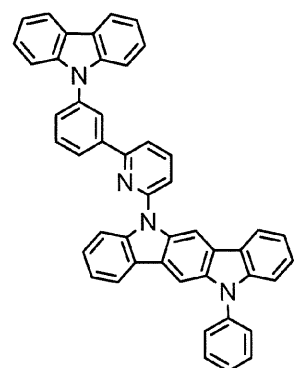


(436)

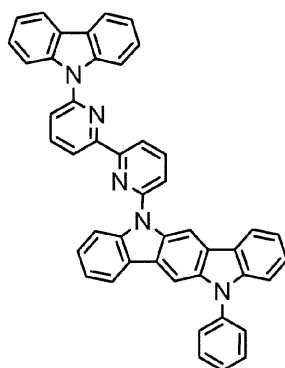


(437)

30



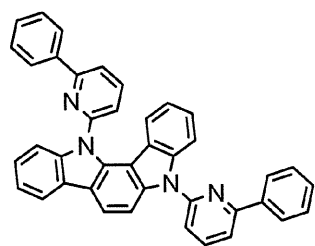
(438)



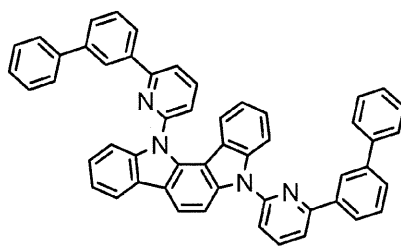
(439)

40

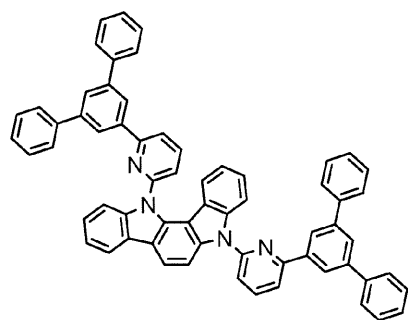
【0091】



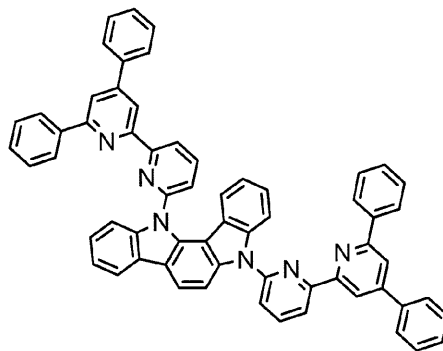
(440)



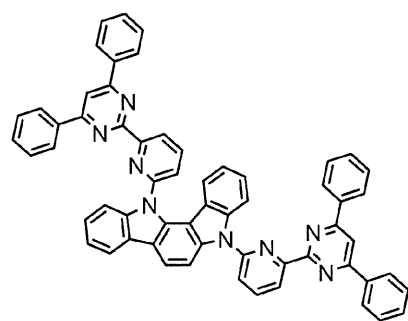
(441)



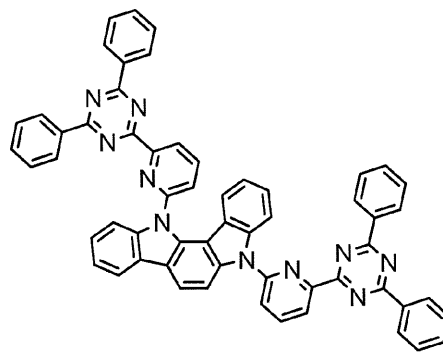
(442)



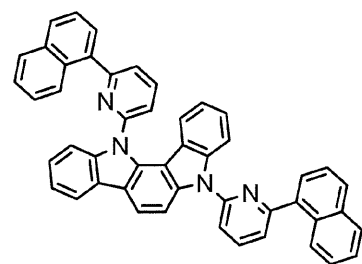
(443)



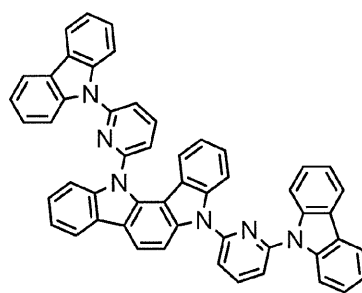
(444)



(445)



(446)



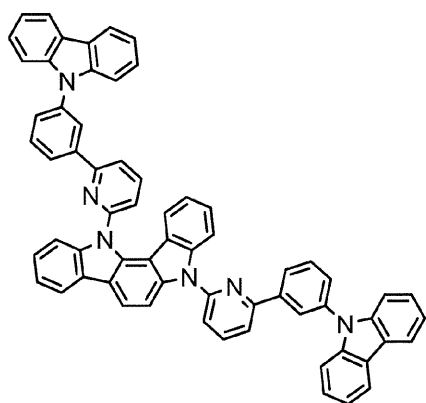
(447)

10

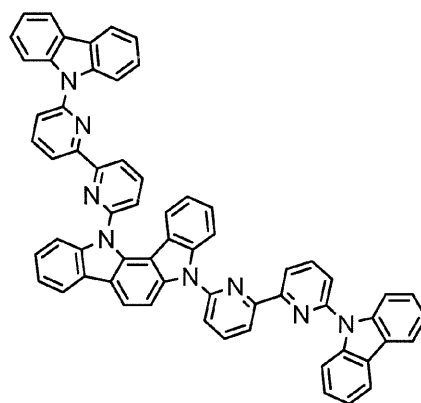
20

30

【0092】

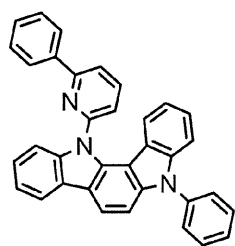


(448)

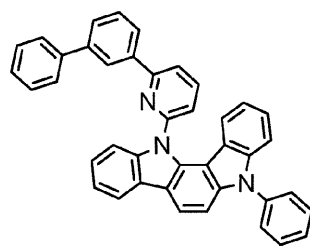


(449)

10

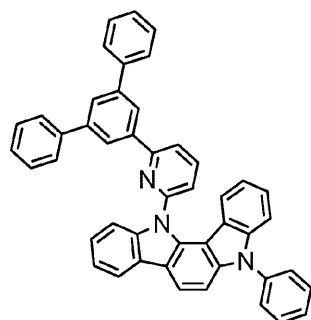


(450)

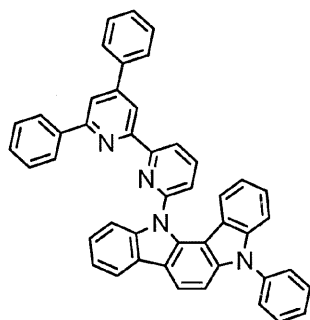


(451)

20

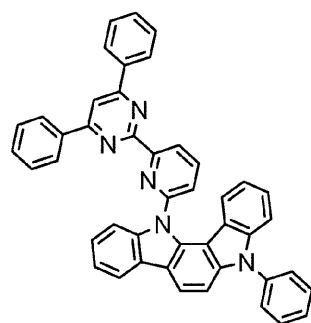


(452)

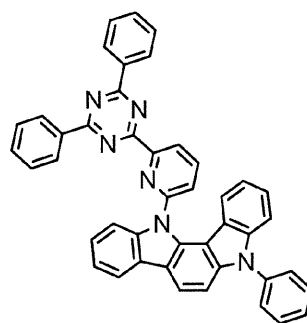


(453)

30

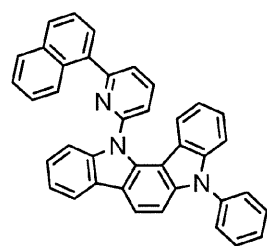


(454)

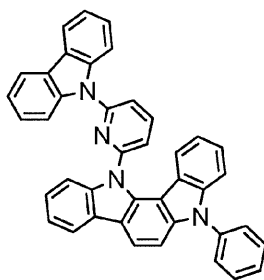


(455)

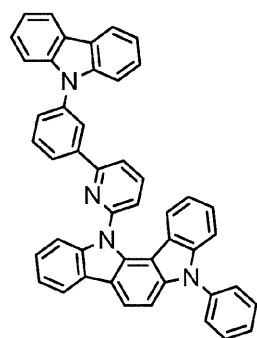
40



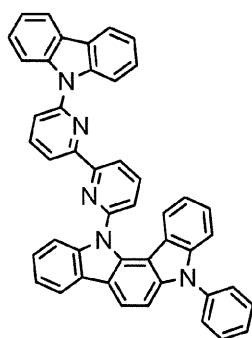
(456)



(457)

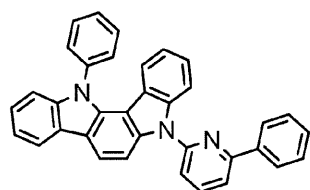


(458)

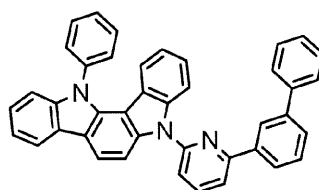


(459)

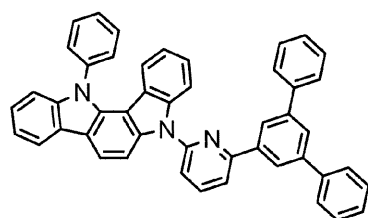
10



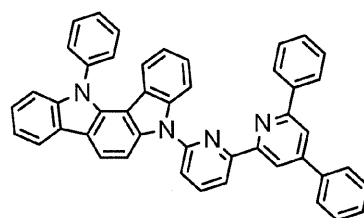
(460)



(461)

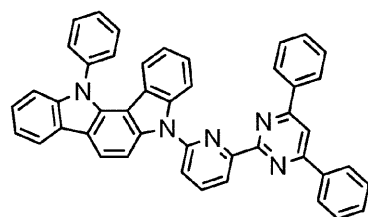


(462)

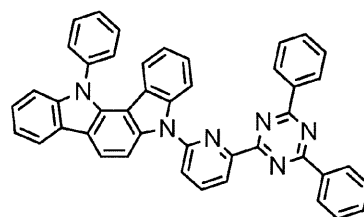


(463)

20

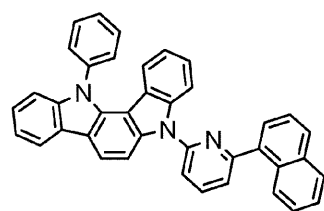


(464)

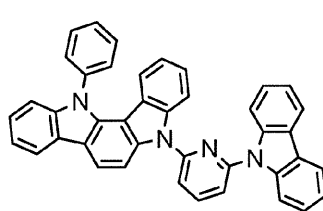


(465)

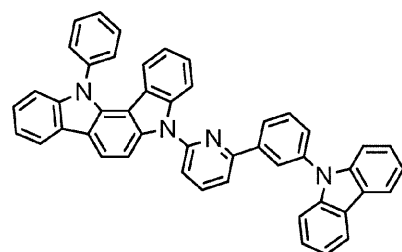
30



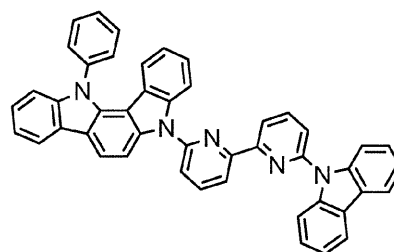
(466)



(467)



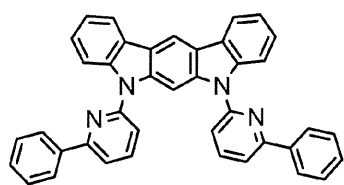
(468)



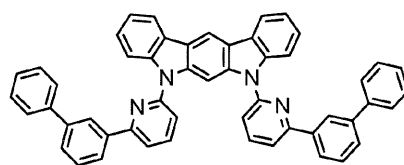
(469)

40

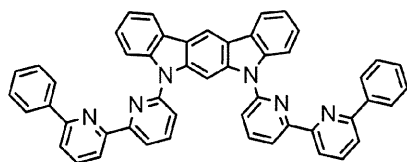
【0094】



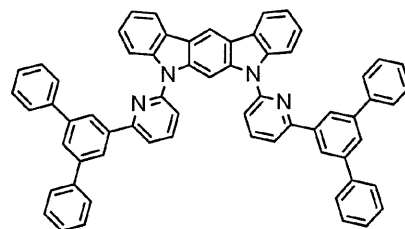
(470)



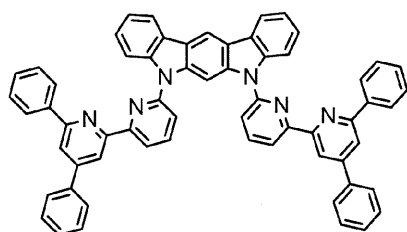
(471)



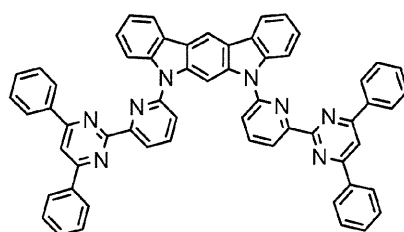
(472)



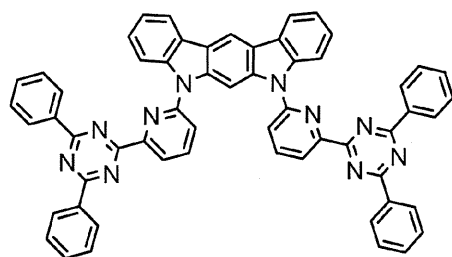
(473)



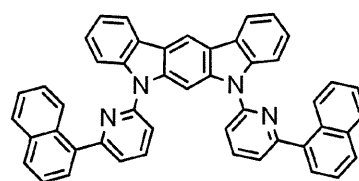
(474)



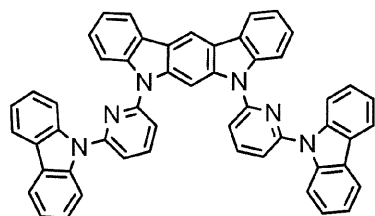
(475)



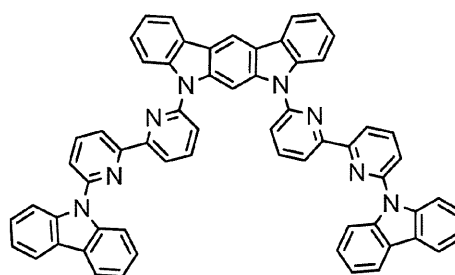
(476)



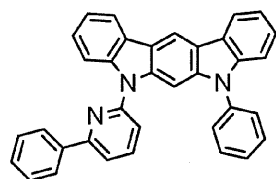
(477)



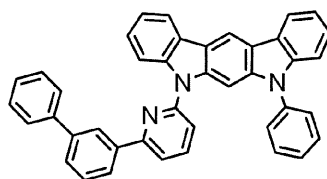
(478)



(479)



(480)



(481)

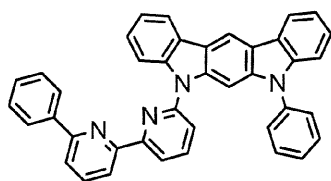
【0095】

10

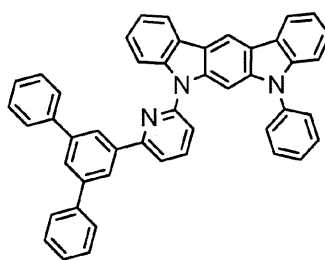
20

30

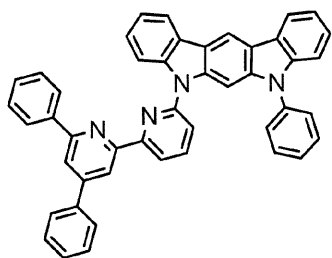
40



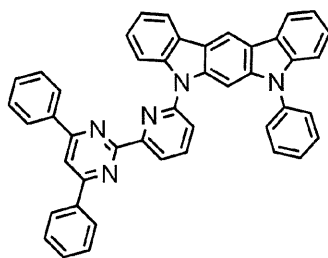
(482)



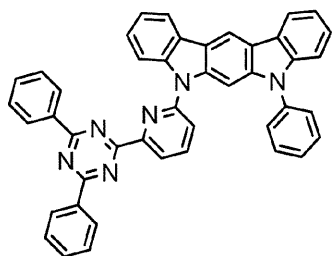
(483)



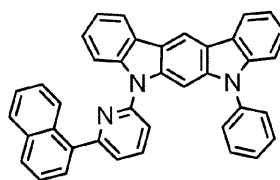
(484)



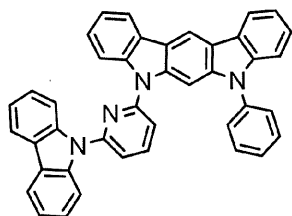
(485)



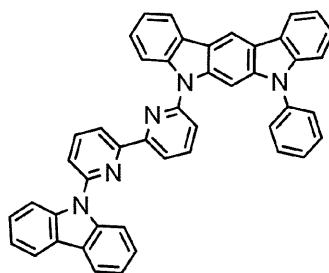
(486)



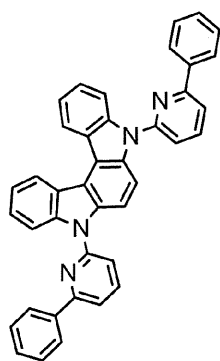
(487)



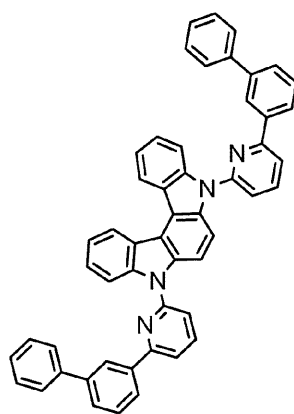
(488)



(489)



(490)



(491)

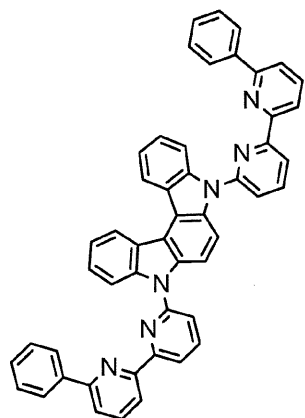
10

20

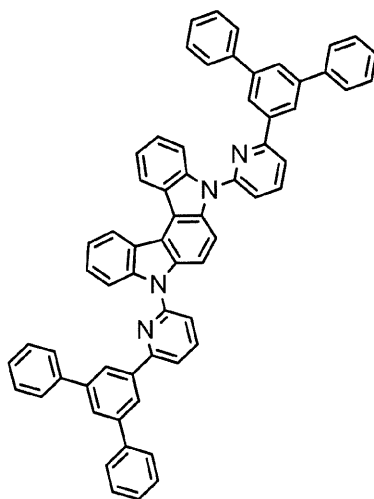
30

40

【0096】

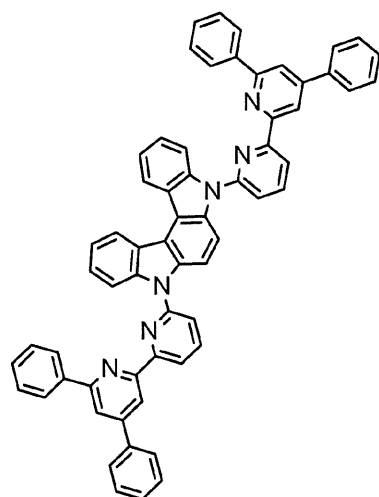


(492)

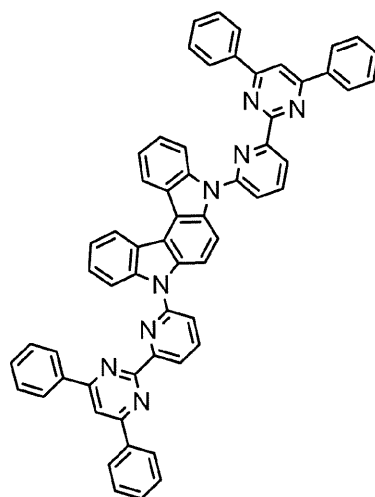


(493)

10

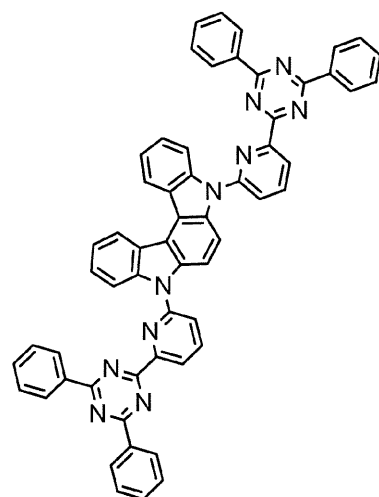


(494)

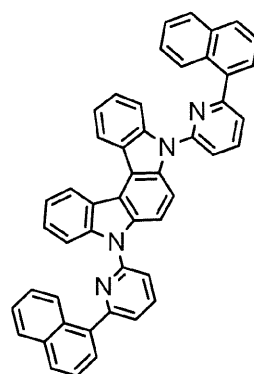


(495)

20



(496)

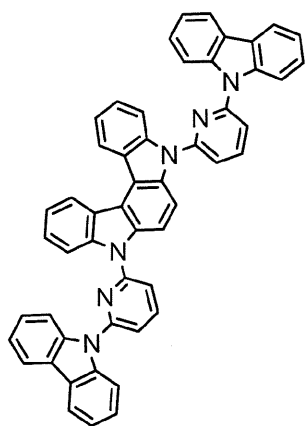


(497)

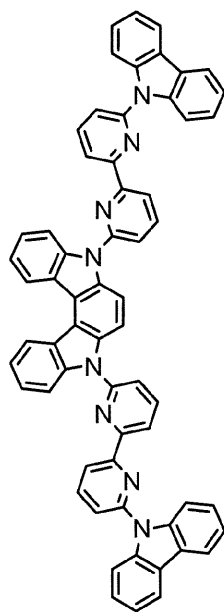
30

40

【0097】

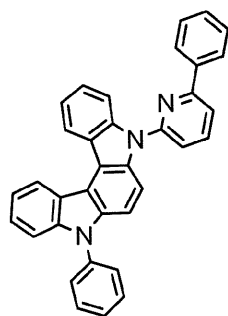


(498)

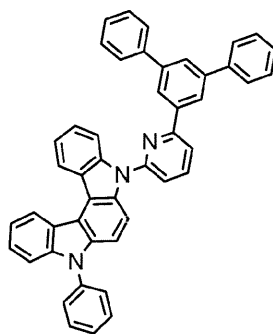


(499)

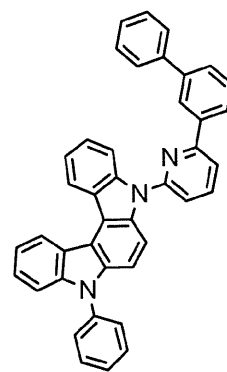
10



(500)

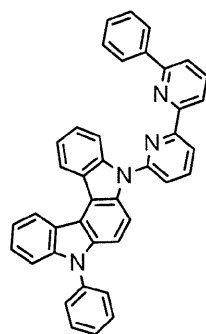


(501)

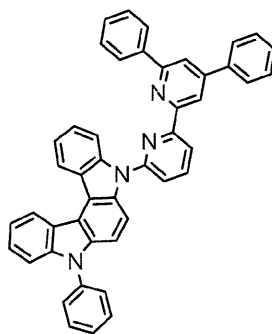


(502)

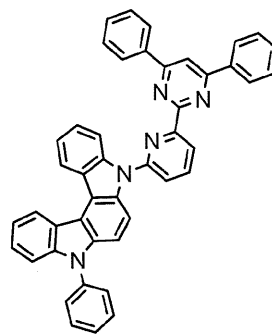
20



(503)



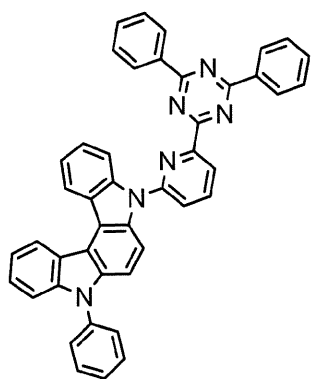
(504)



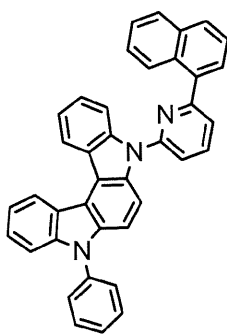
(505)

30

【0098】

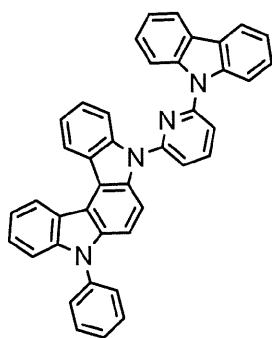


(506)

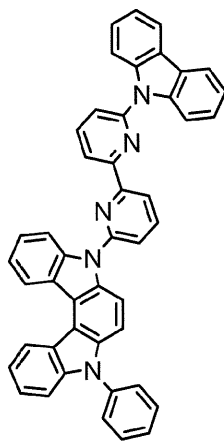


(507)

10



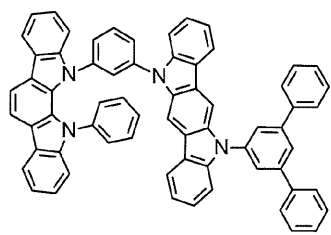
(508)



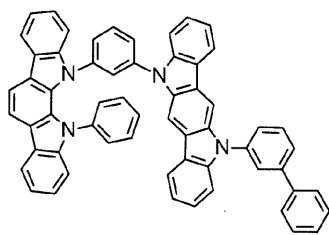
(509)

20

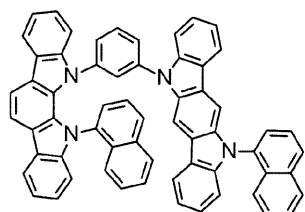
【0099】



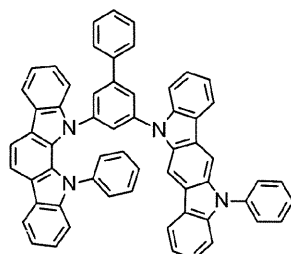
(5 1 0)



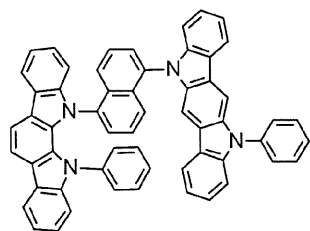
(5 1 1)



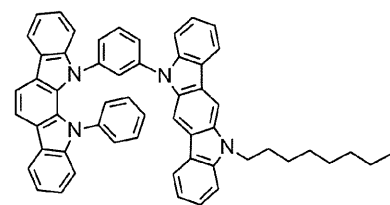
(5 1 2)



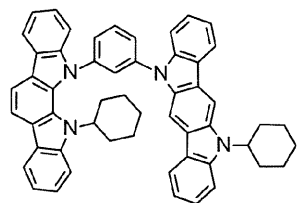
(5 1 3)



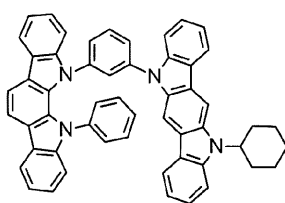
(5 1 4)



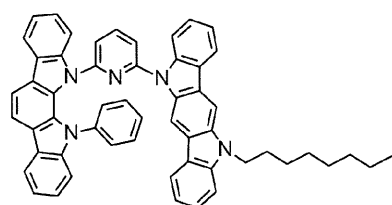
(5 1 5)



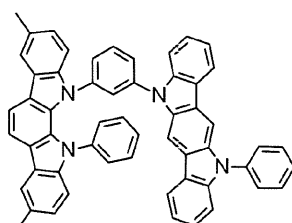
(5 1 6)



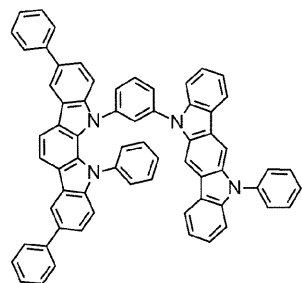
(5 1 7)



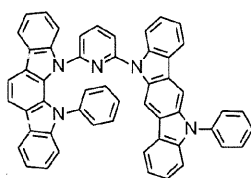
(5 1 8)



(5 1 9)



(5 2 0)



(5 2 1)

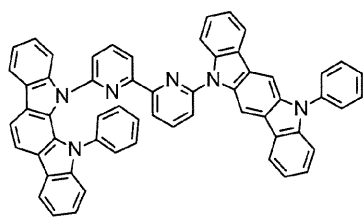
【0 1 0 0】

10

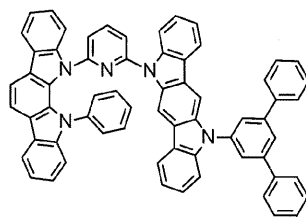
20

30

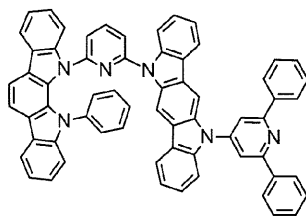
40



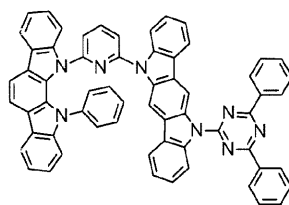
(5 2 2)



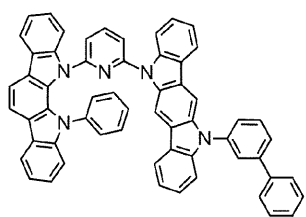
(5 2 3)



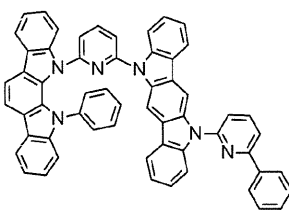
(5 2 4)



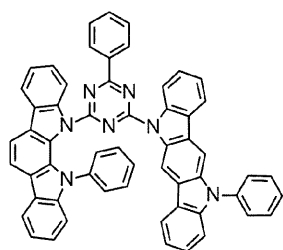
(5 2 5)



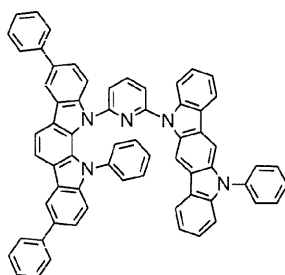
(5 2 6)



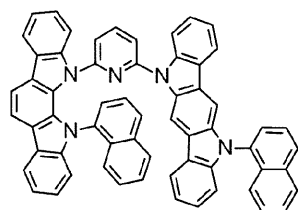
(5 2 7)



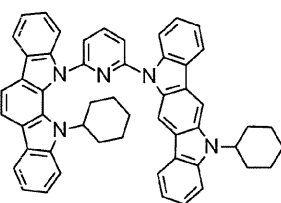
(5 2 8)



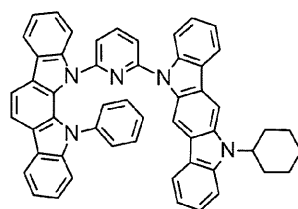
(5 2 9)



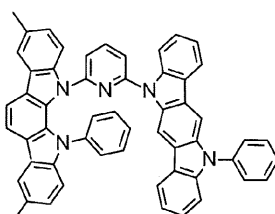
(5 3 0)



(5 3 1)



(5 3 2)



(5 3 3)

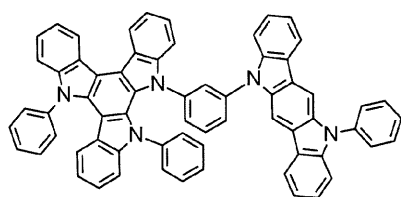
10

20

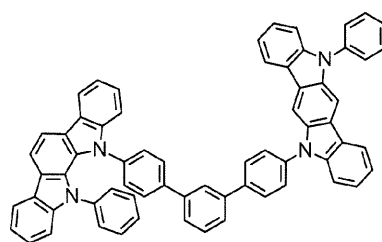
30

40

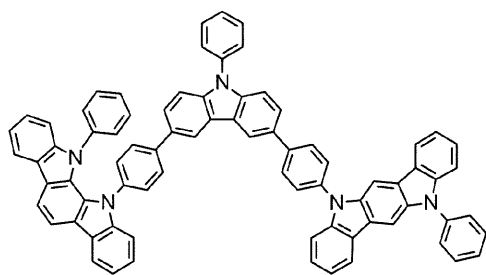
【 0 1 0 1 】



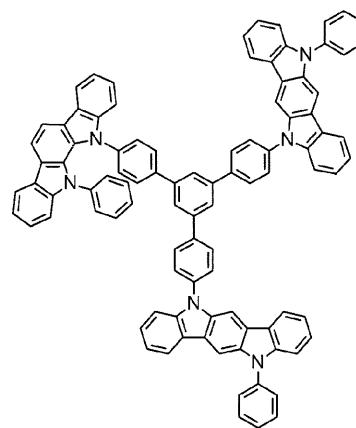
(534)



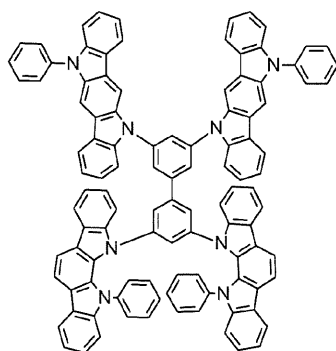
(535)



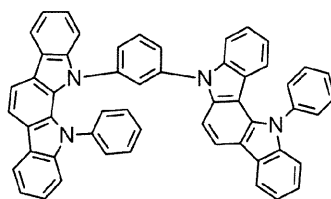
(536)



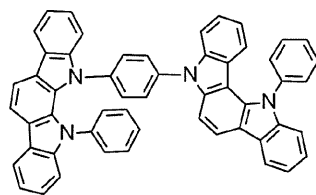
(537)



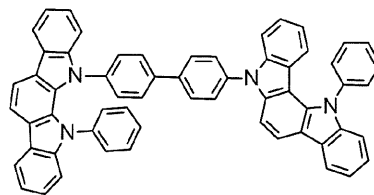
(538)



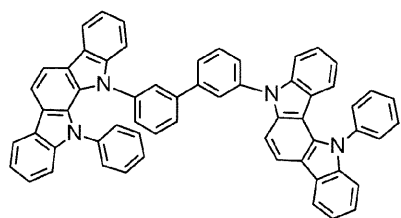
(539)



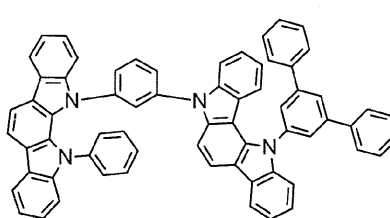
(540)



(541)



(542)



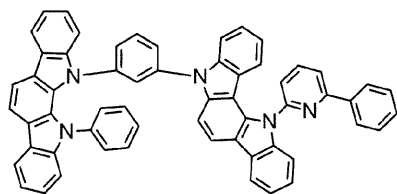
(543)

10

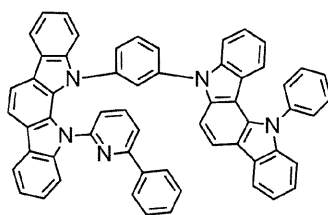
20

30

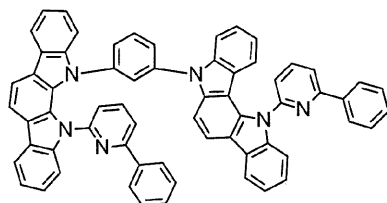
40



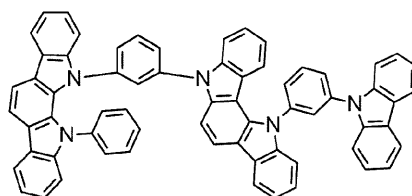
(544)



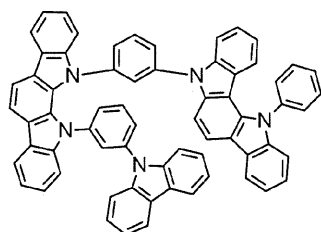
(545)



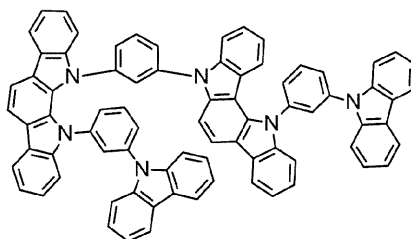
(546)



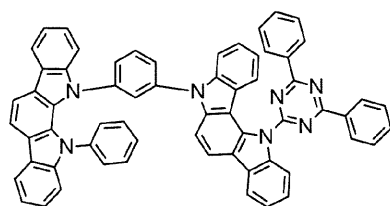
(547)



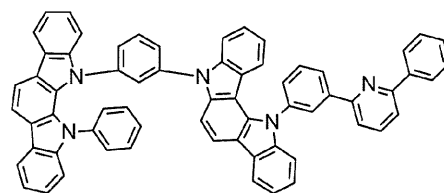
(548)



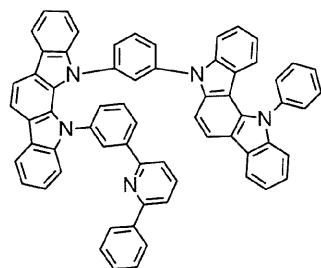
(549)



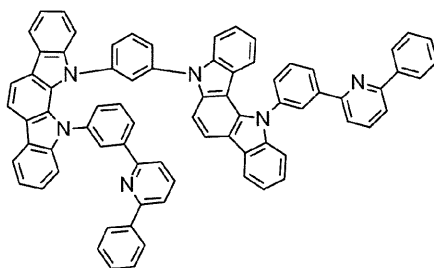
(550)



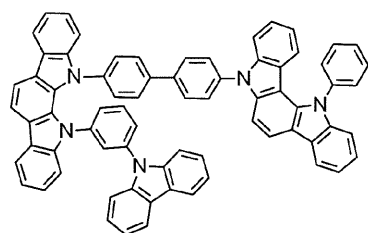
(551)



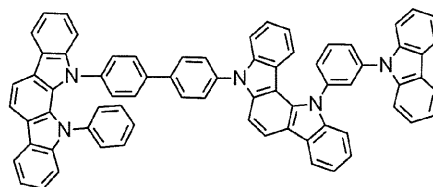
(552)



(553)



(554)



(555)

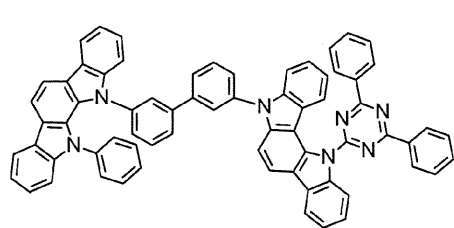
【0103】

10

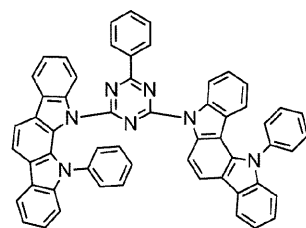
20

30

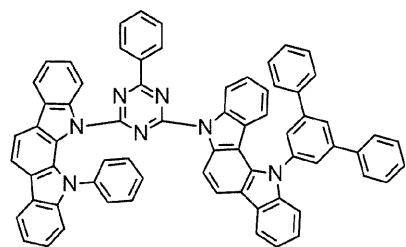
40



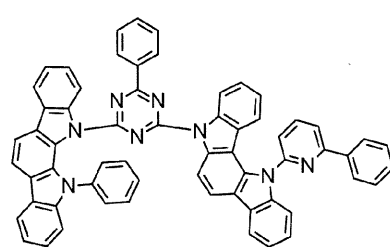
(556)



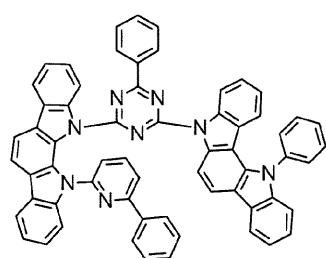
(557)



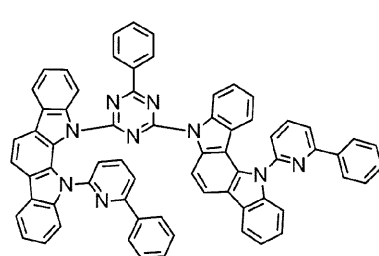
(558)



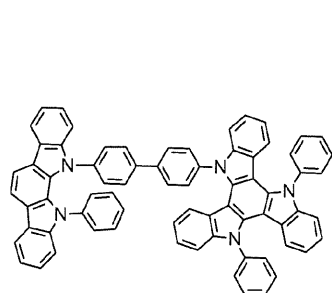
(559)



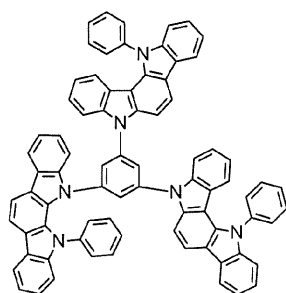
(560)



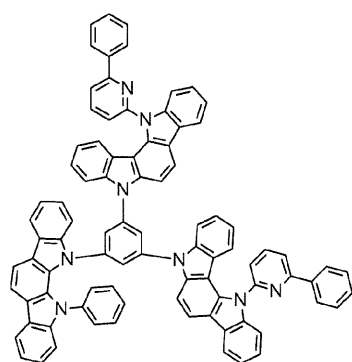
(561)



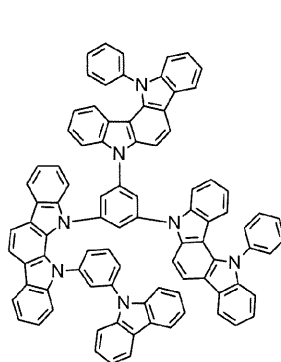
(562)



(563)



(564)



(565)

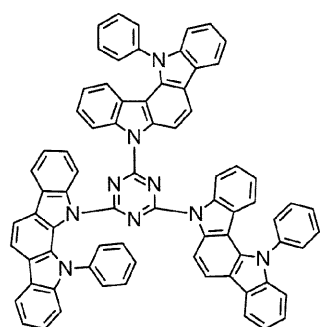
10

20

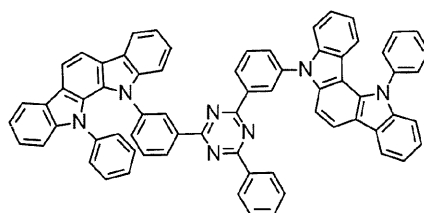
30

40

【0104】

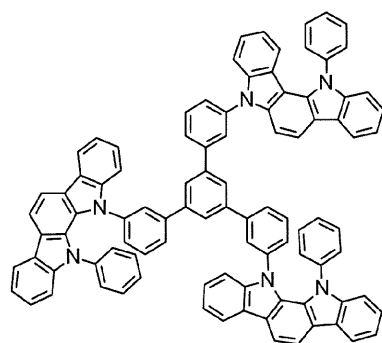


(566)

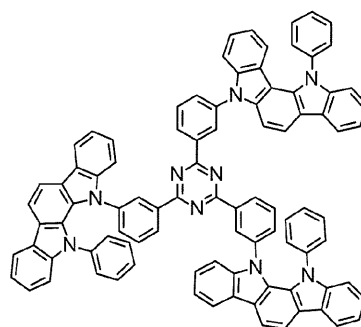


(567)

10

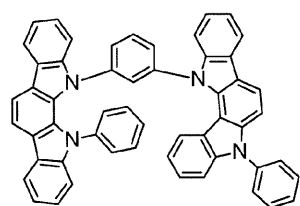


(568)

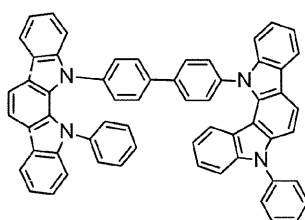


(569)

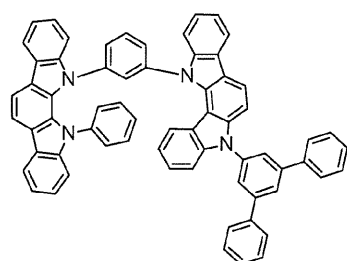
20



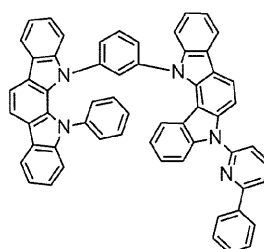
(570)



(571)

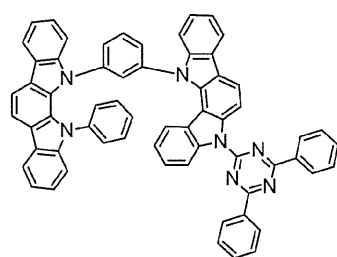


(572)

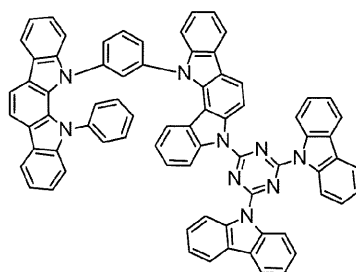


(573)

30



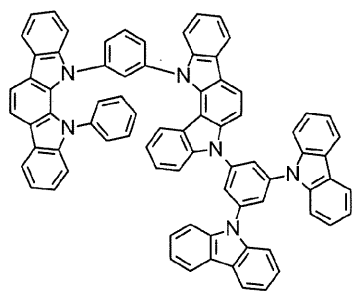
(574)



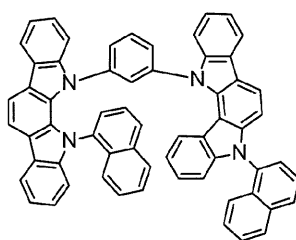
(575)

40

【0105】

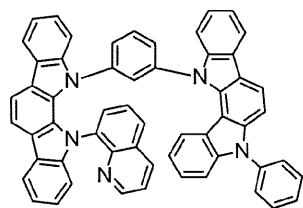


(576)

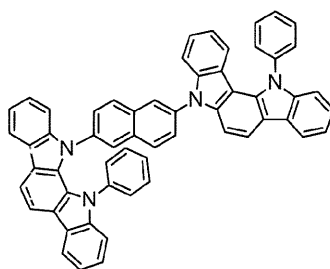


(577)

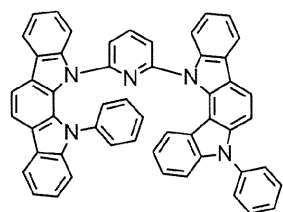
10



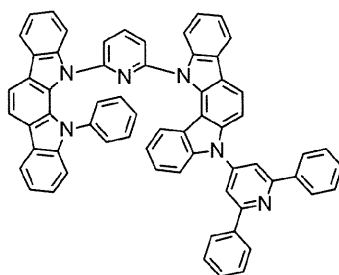
(578)



(579)

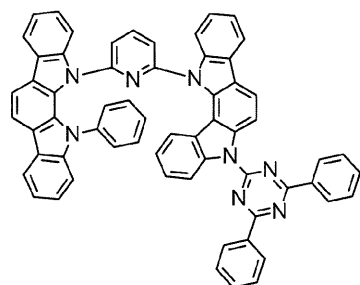


(580)

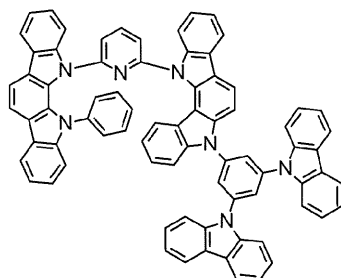


(581)

20

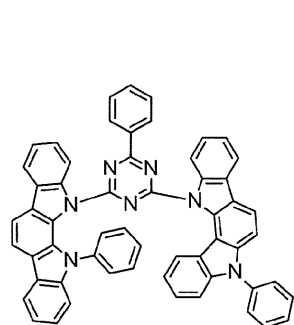


(582)

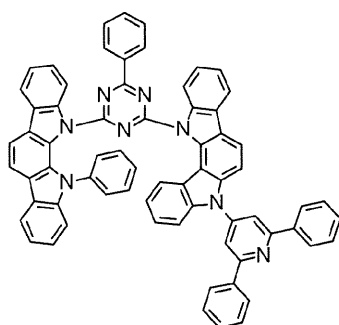


(583)

30



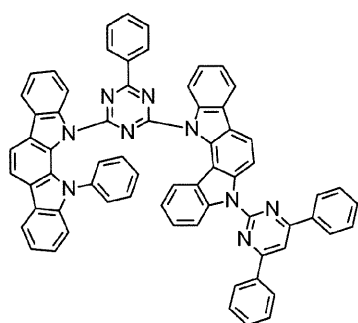
(584)



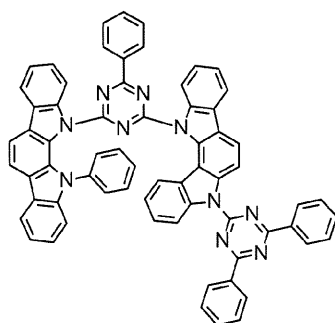
(585)

40

【0106】

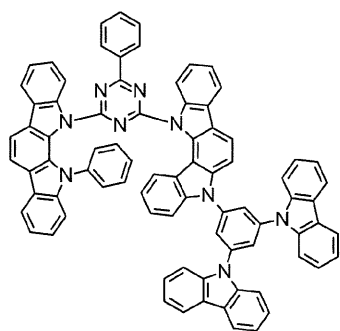


(586)

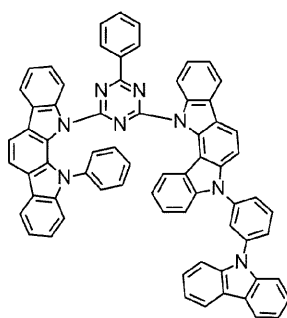


(587)

10

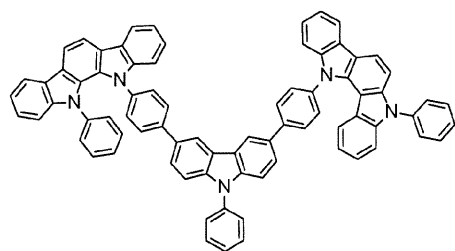


(588)

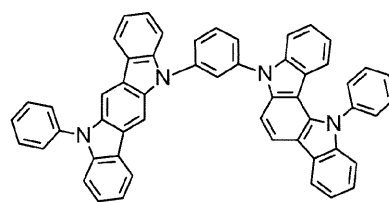


(589)

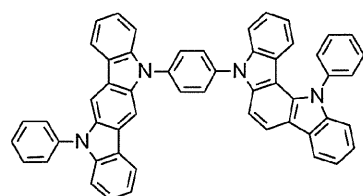
20



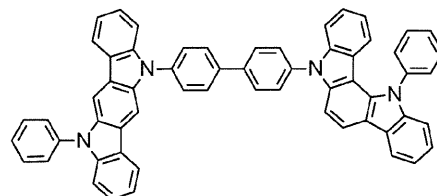
(590)



(591)

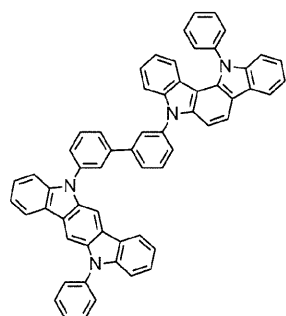


(592)

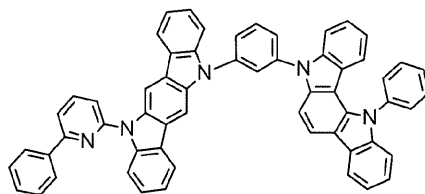


(593)

30



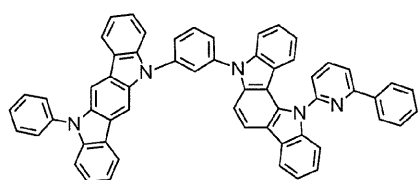
(594)



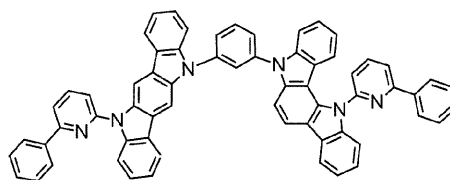
(595)

40

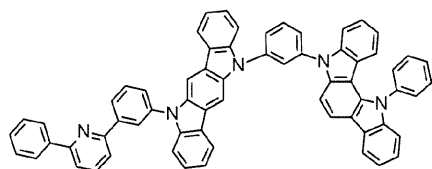
【0107】



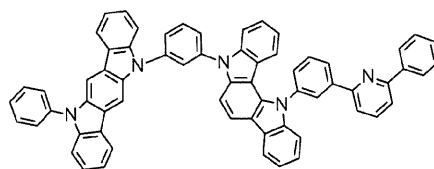
(596)



(597)

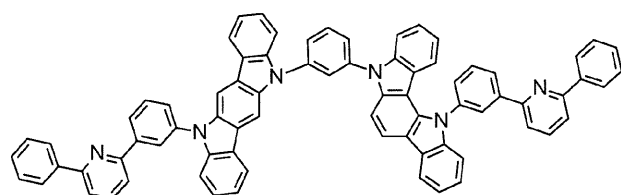


(598)

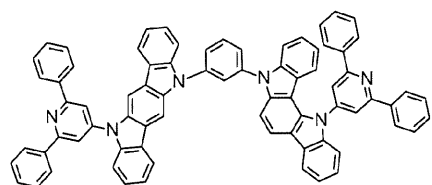


(599)

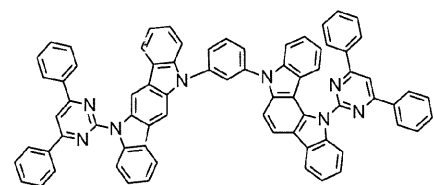
10



(600)

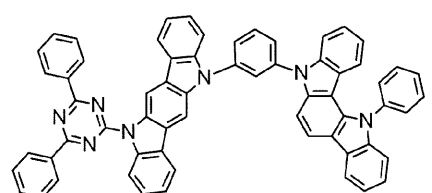


(601)

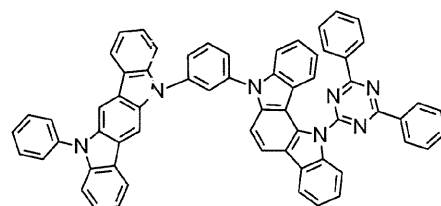


(602)

20

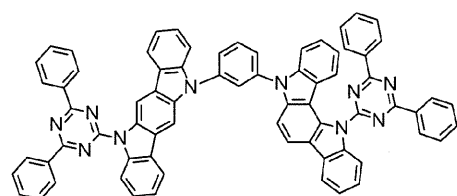


(603)

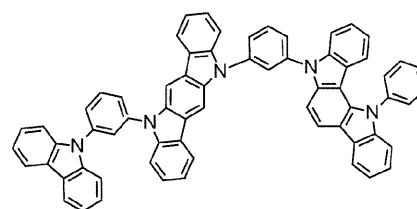


(604)

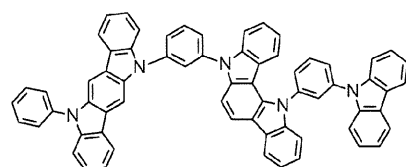
30



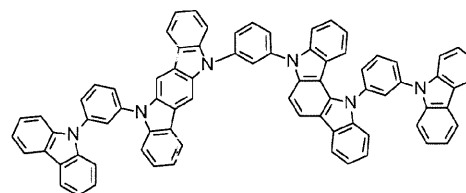
(605)



(606)



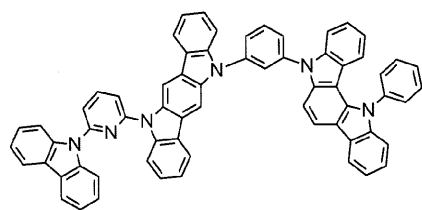
(607)



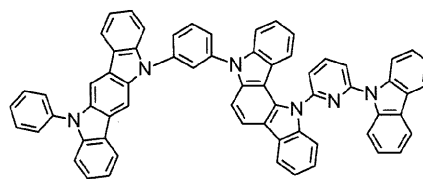
(608)

40

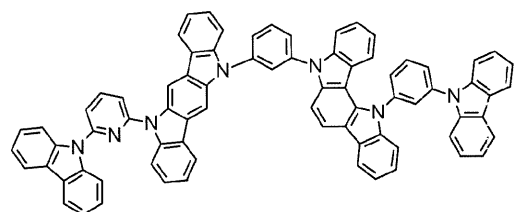
【0108】



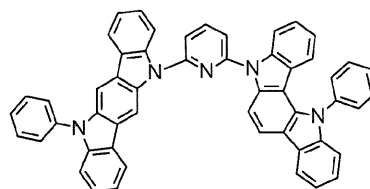
(609)



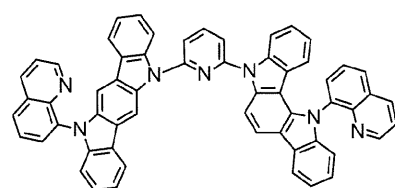
(610)



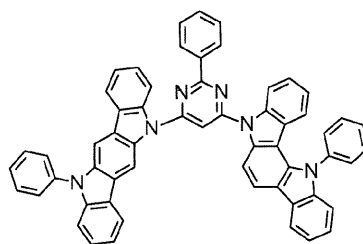
(611)



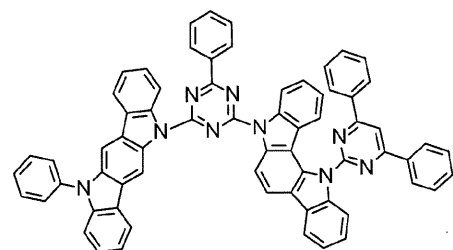
(612)



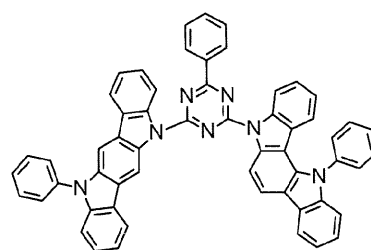
(613)



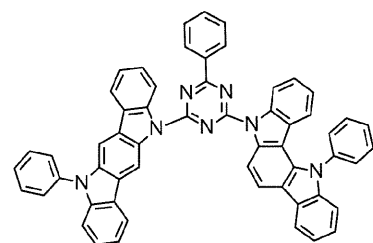
(614)



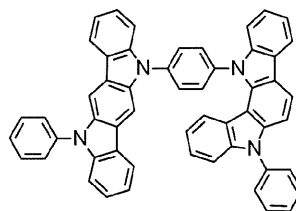
(615)



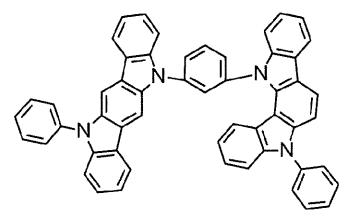
(616)



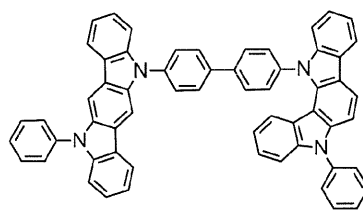
(617)



(618)



(619)



(620)

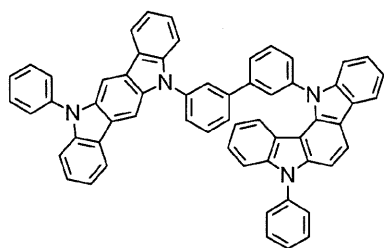
【0109】

10

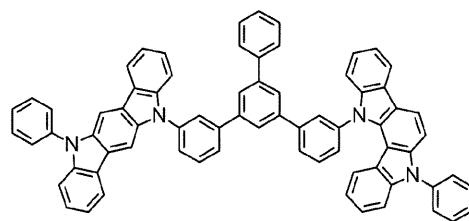
20

30

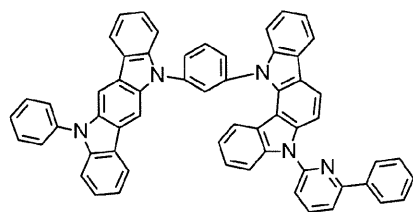
40



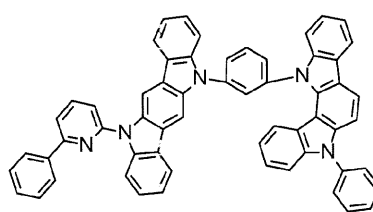
(6 2 1)



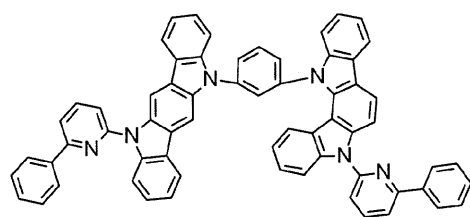
(6 2 2)



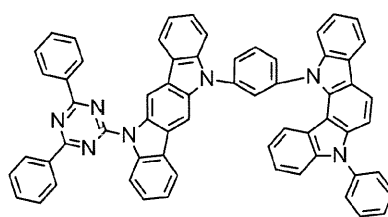
(6 2 3)



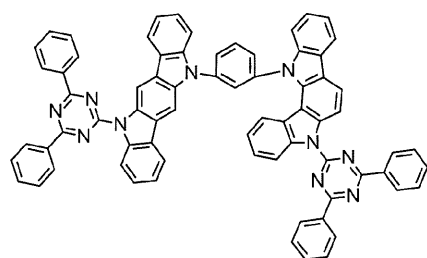
(6 2 4)



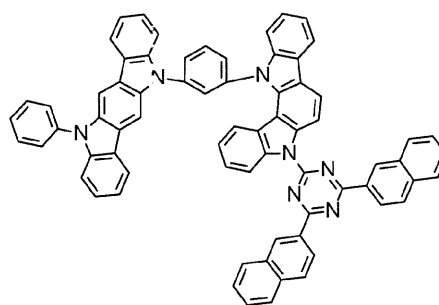
(6 2 5)



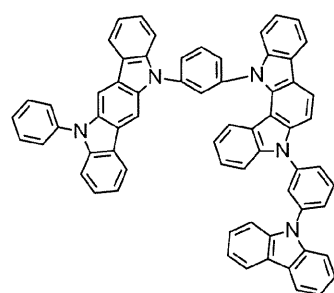
(6 2 6)



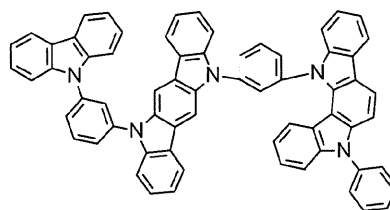
(6 2 7)



(6 2 8)



(6 2 9)



(6 3 0)

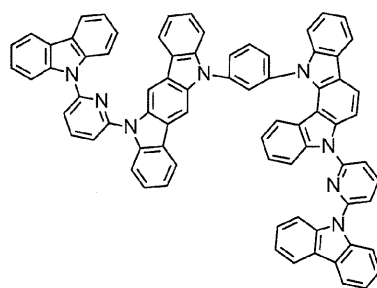
10

20

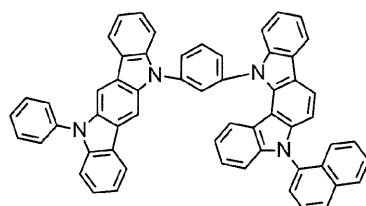
30

40

【0110】

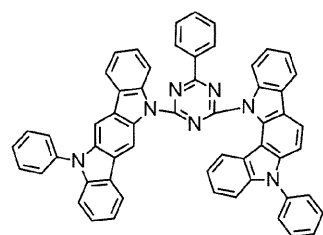


(6 3 1)

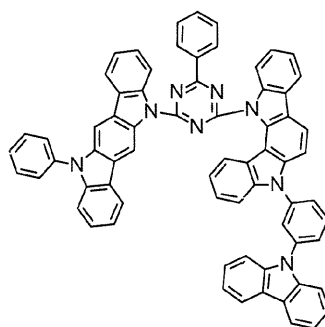


(6 3 2)

10

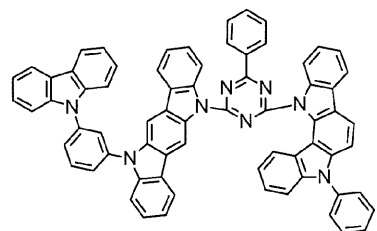


(6 3 3)

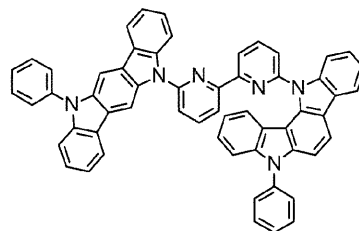


(6 3 4)

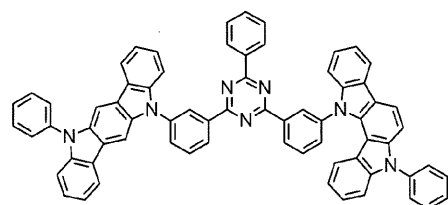
20



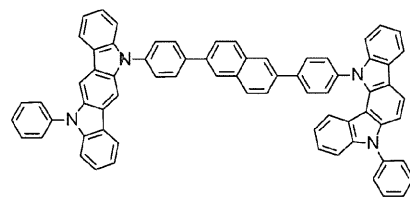
(6 3 5)



(6 3 6)

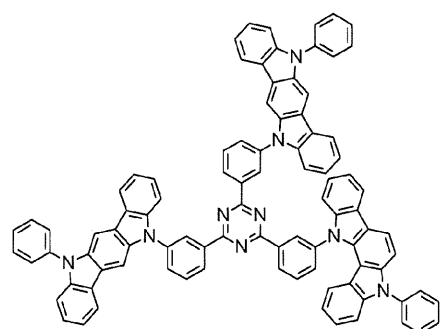


(6 3 7)

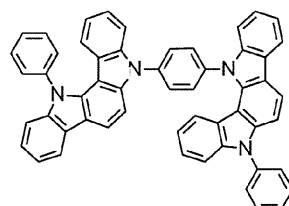


(6 3 8)

30



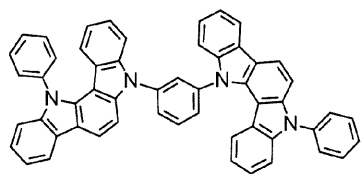
(6 3 9)



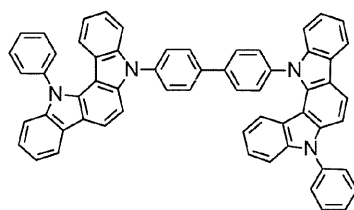
(6 4 0)

40

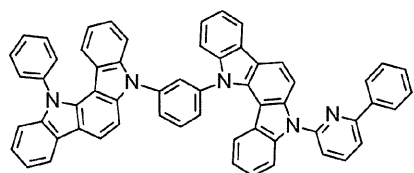
【 0 1 1 1 】



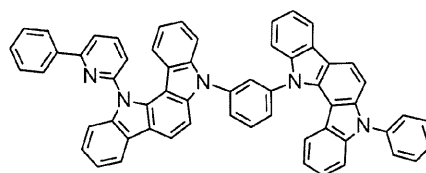
(6 4 1)



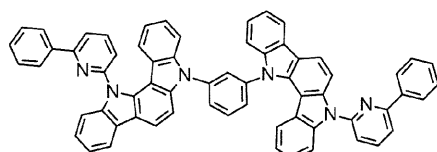
(6 4 2)



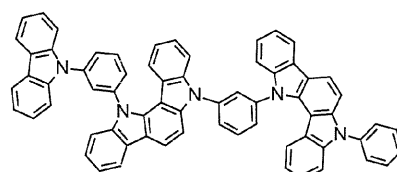
(6 4 3)



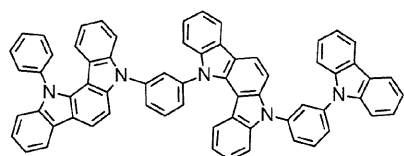
(6 4 4)



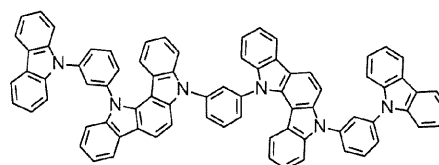
(6 4 5)



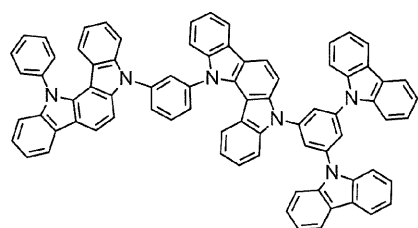
(6 4 6)



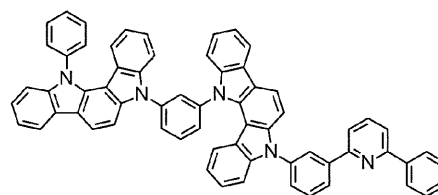
(6 4 7)



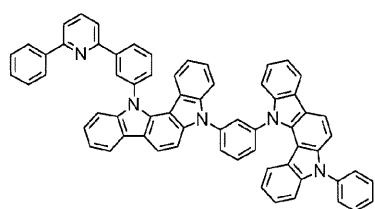
(6 4 8)



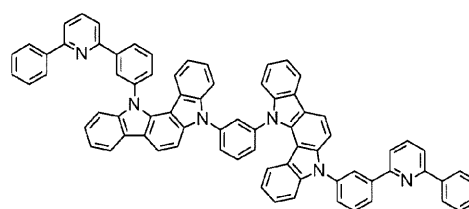
(6 4 9)



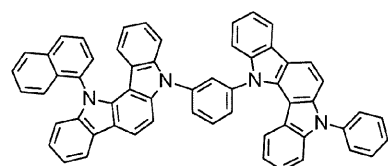
(6 5 0)



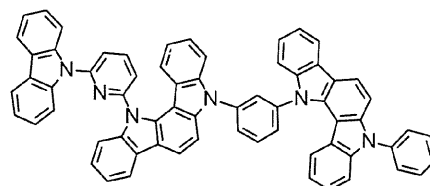
(6 5 1)



(6 5 2)



(6 5 3)



(6 5 4)

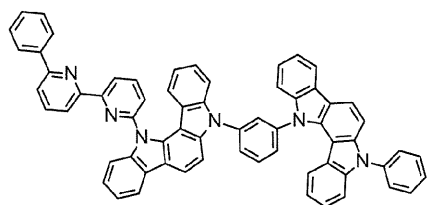
10

20

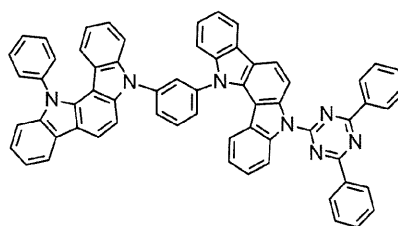
30

40

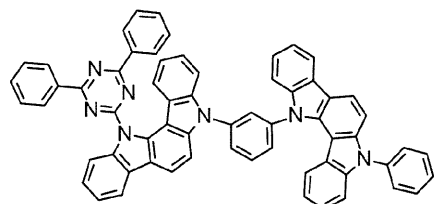
【 0 1 1 2 】



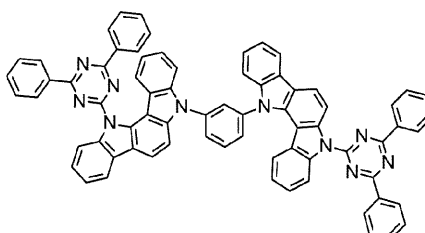
(6 5 5)



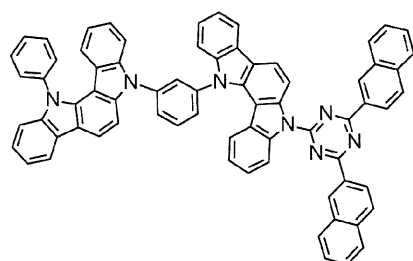
(6 5 6)



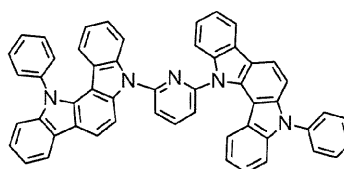
(6 5 7)



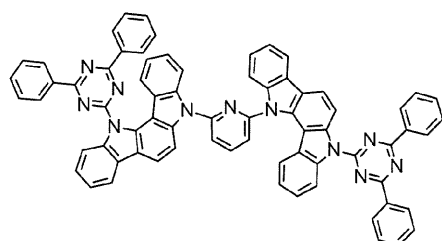
(6 5 8)



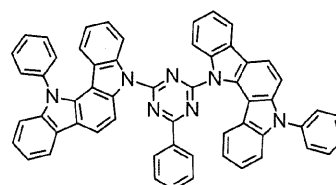
(6 5 9)



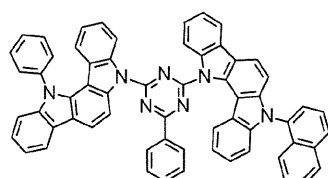
(6 6 0)



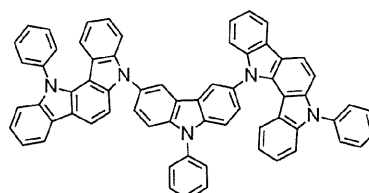
(6 6 1)



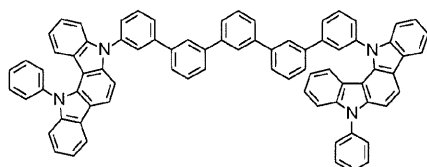
(6 6 2)



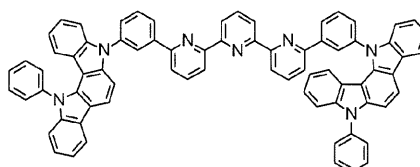
(6 6 3)



(6 6 4)



(6 6 5)



(6 6 6)

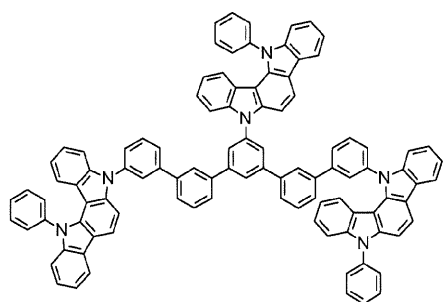
10

20

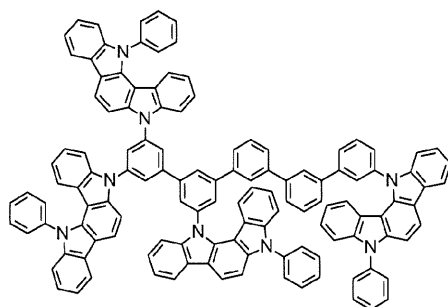
30

40

【 0 1 1 3 】

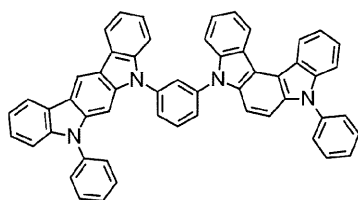


(667)

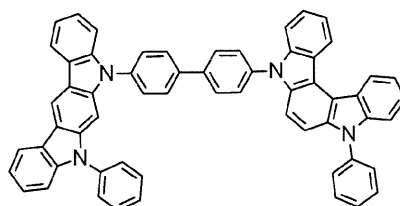


(668)

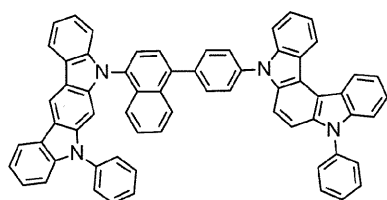
10



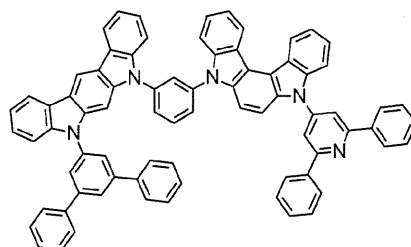
(669)



(670)

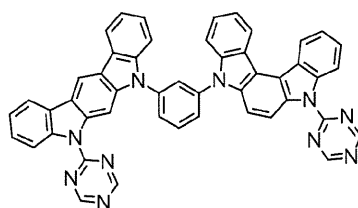


(671)

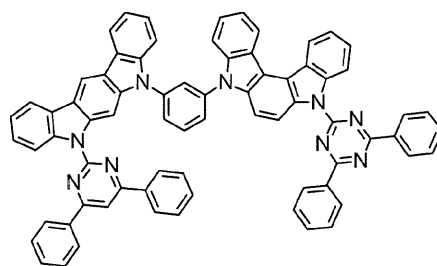


(672)

20

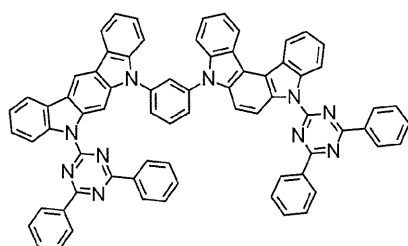


(673)

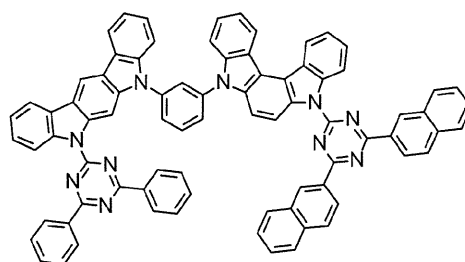


(674)

30



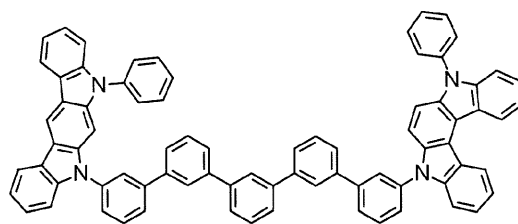
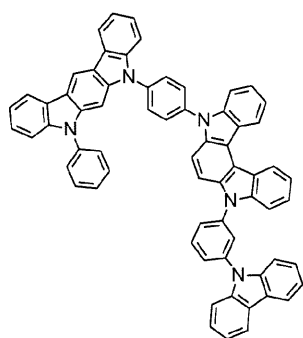
(675)



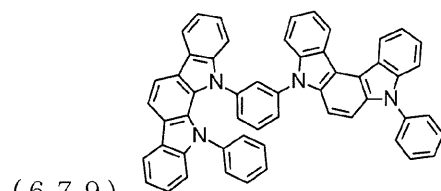
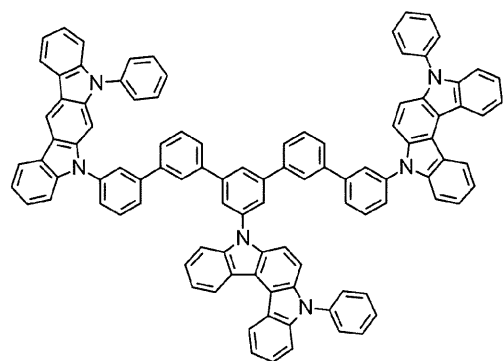
(676)

40

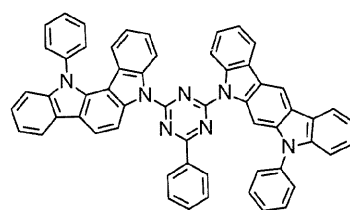
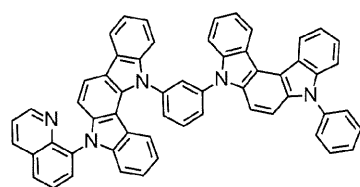
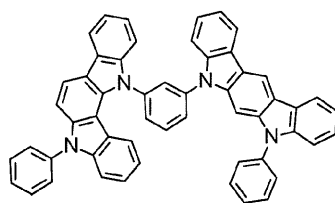
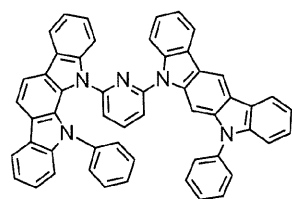
【0114】



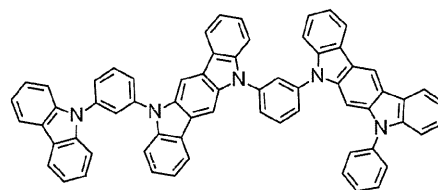
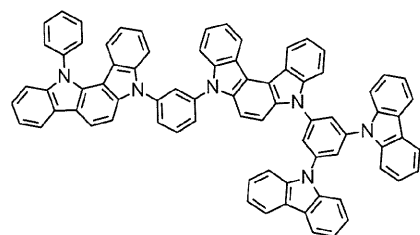
10



20

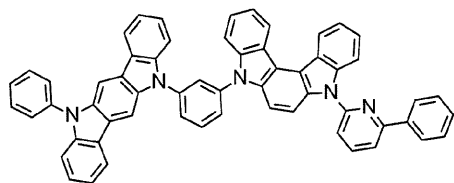


30

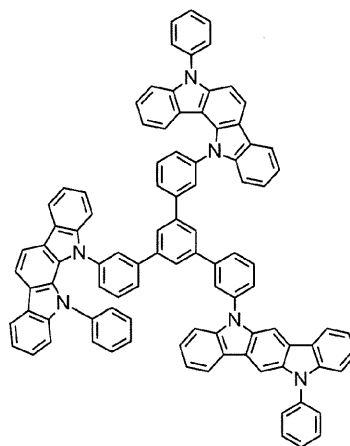


40

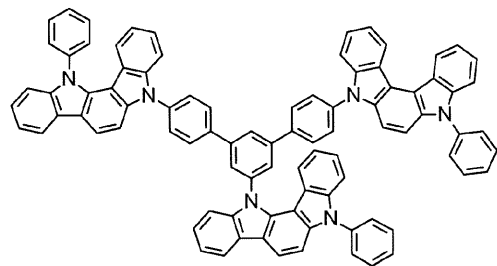
【0115】



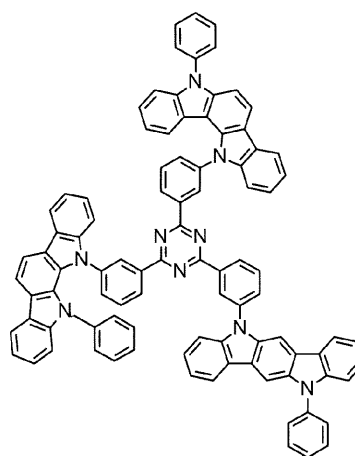
(687)



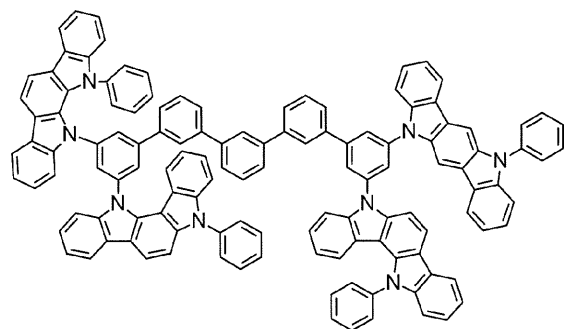
(688)



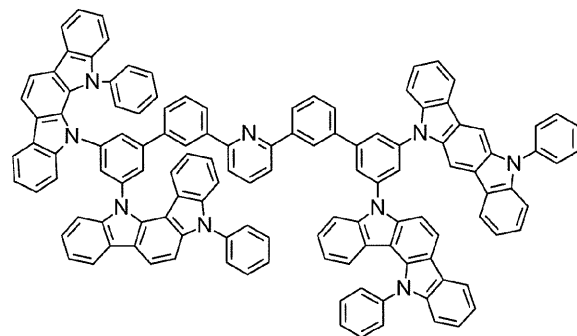
(689)



(690)



(691)



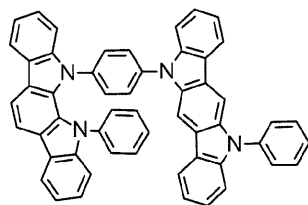
(692)

10

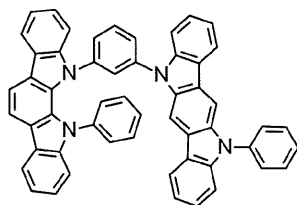
20

30

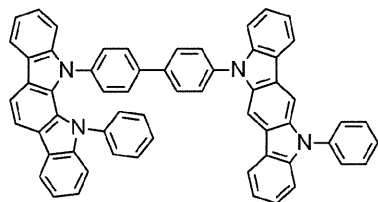
40



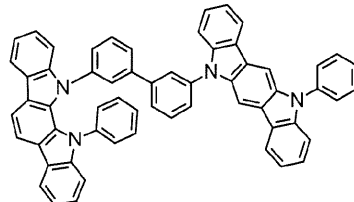
(693)



(694)

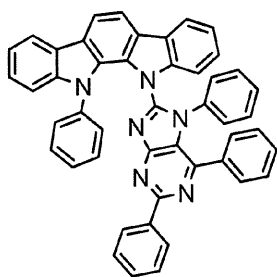


(695)

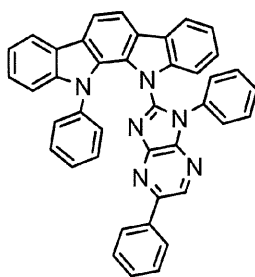


(696)

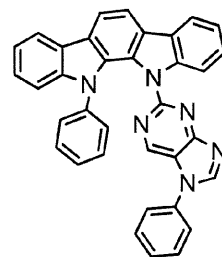
【0117】



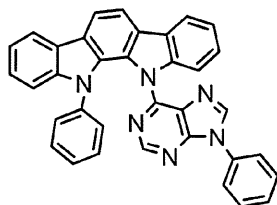
(697)



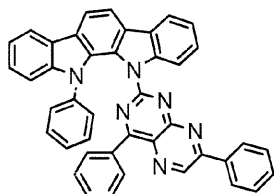
(698)



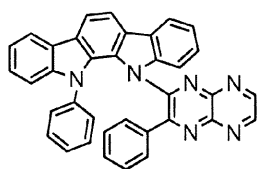
(699)



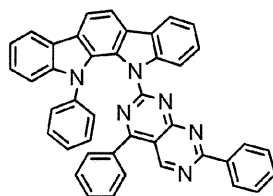
(700)



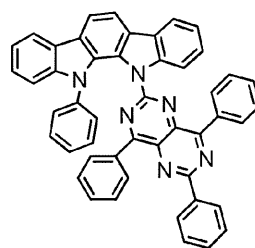
(701)



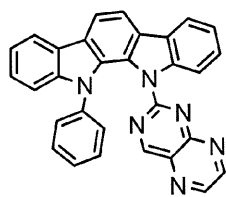
(702)



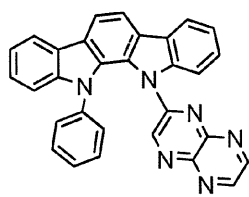
(703)



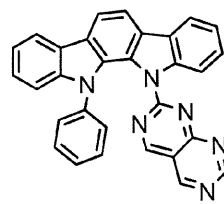
(704)



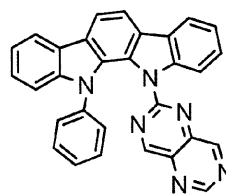
(705)



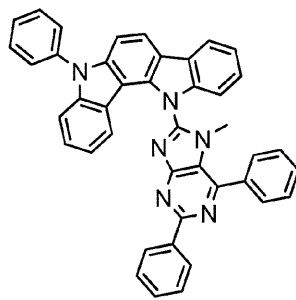
(706)



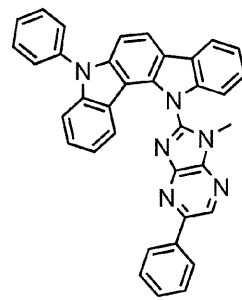
(707)



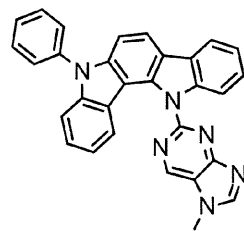
(708)



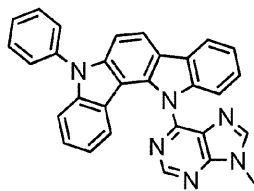
(709)



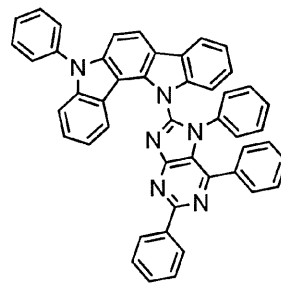
(710)



(711)



(712)



(713)

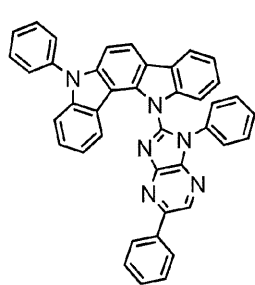
10

20

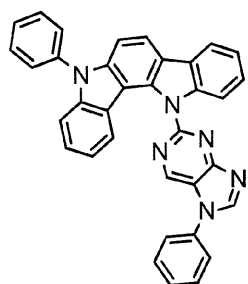
30

40

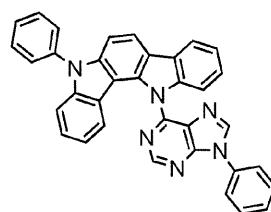
【0118】



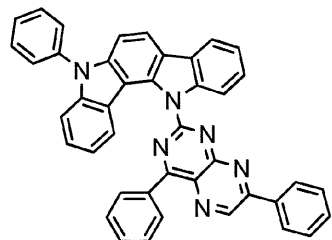
(714)



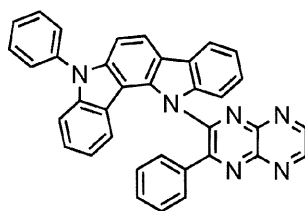
(715)



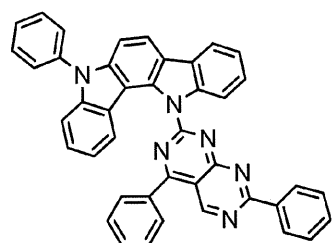
(716)



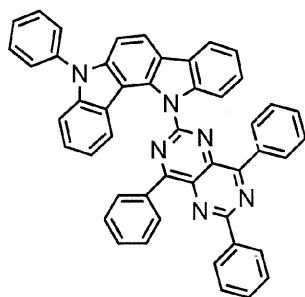
(717)



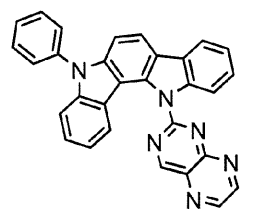
(718)



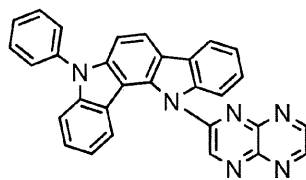
(719)



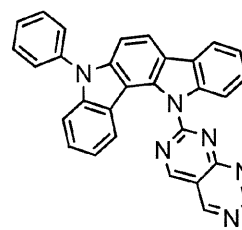
(720)



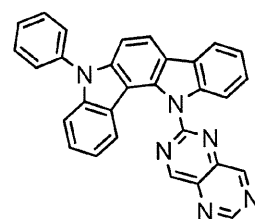
(721)



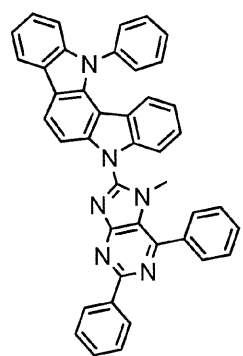
(722)



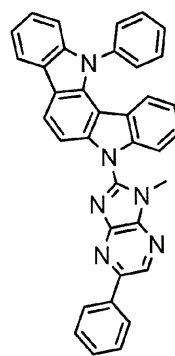
(723)



(724)



(725)



(726)

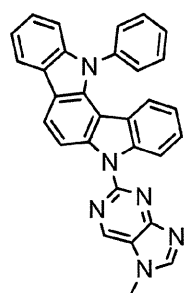
10

20

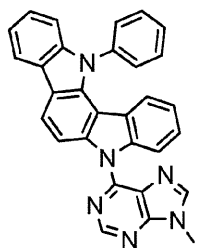
30

40

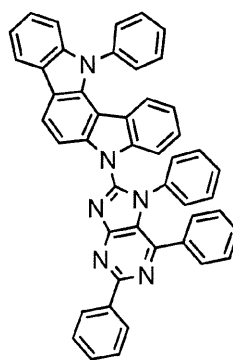
【0119】



(7 2 7)

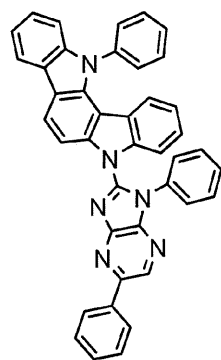


(7 2 8)

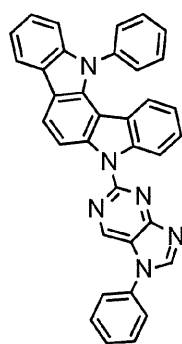


(7 2 9)

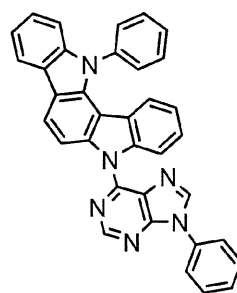
10



(7 3 0)

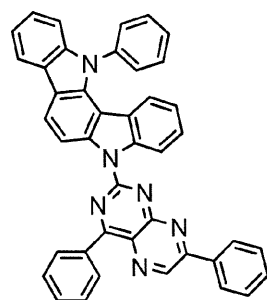


(7 3 1)

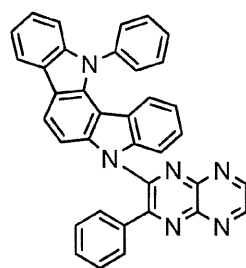


(7 3 2)

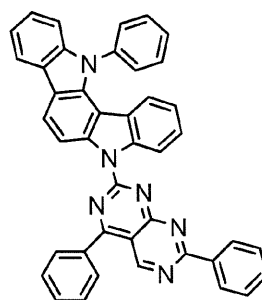
20



(7 3 3)

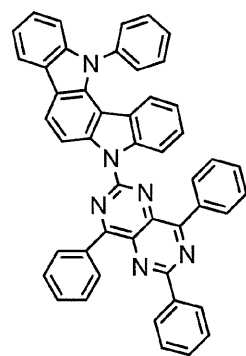


(7 3 4)

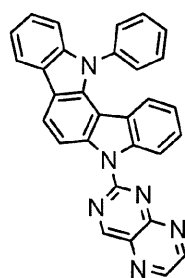


(7 3 5)

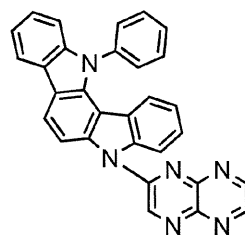
30



(7 3 6)



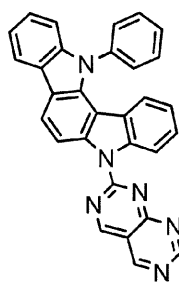
(7 3 7)



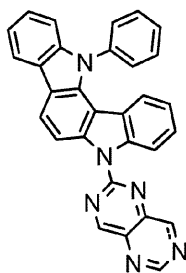
(7 3 8)

40

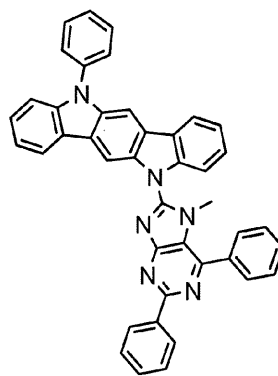
【 0 1 2 0 】



(739)

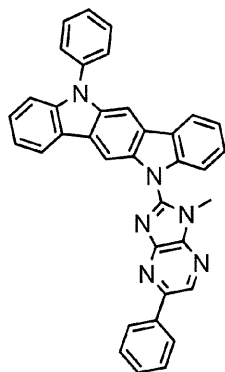


(740)

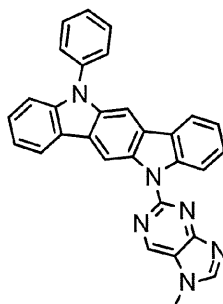


(741)

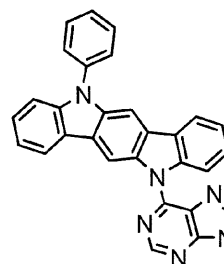
10



(742)

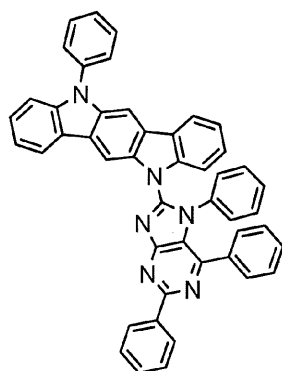


(743)

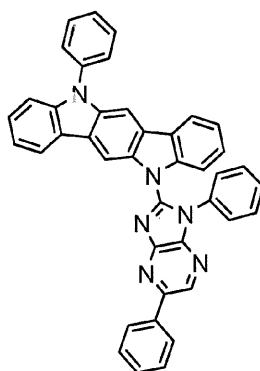


(744)

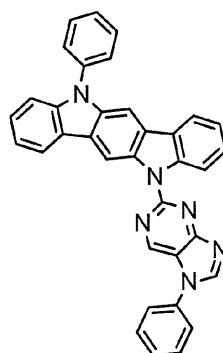
20



(745)

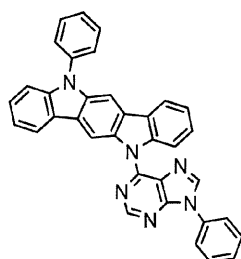


(746)

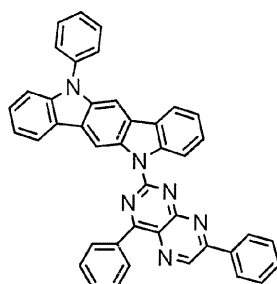


(747)

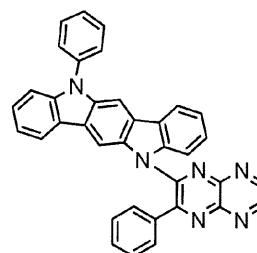
30



(748)



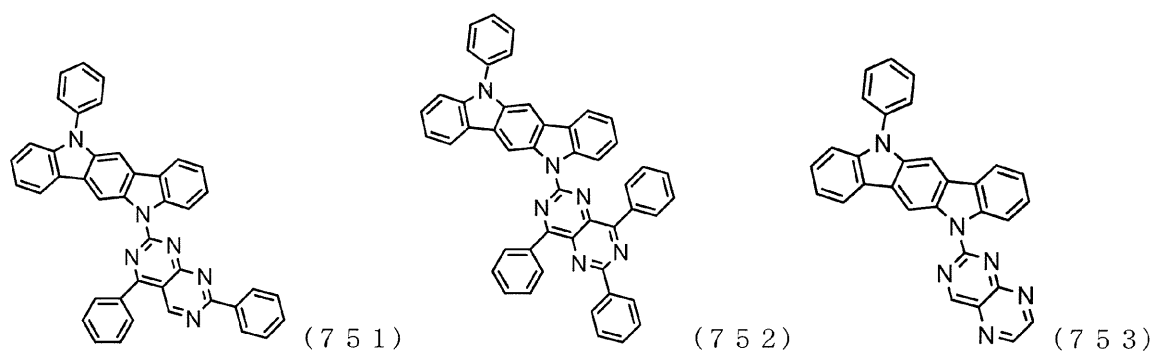
(749)



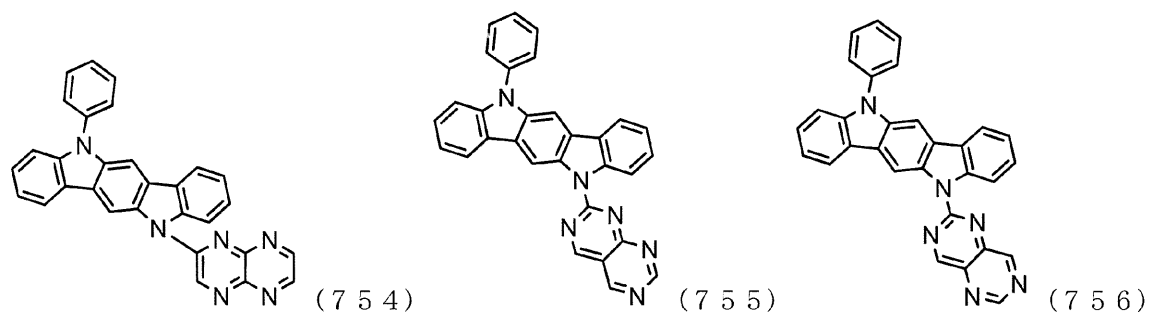
(750)

40

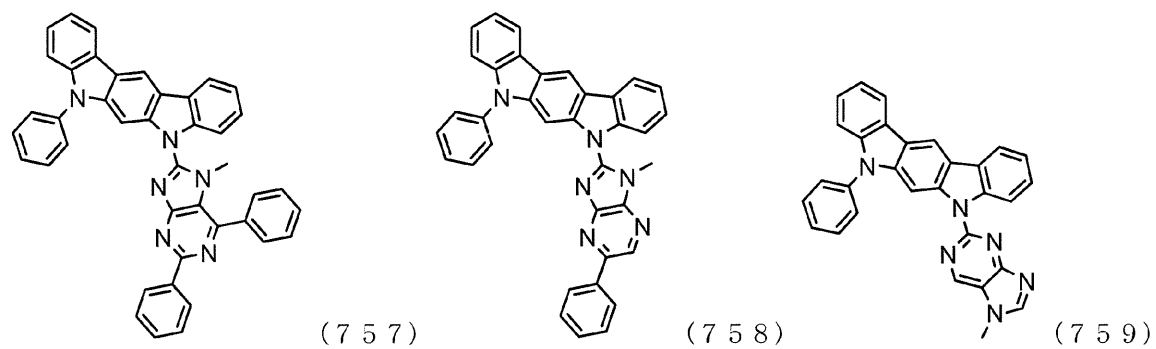
【0121】



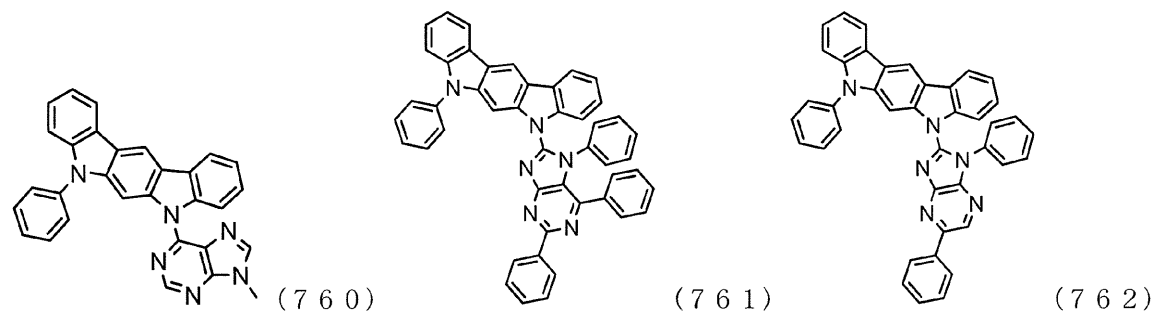
10



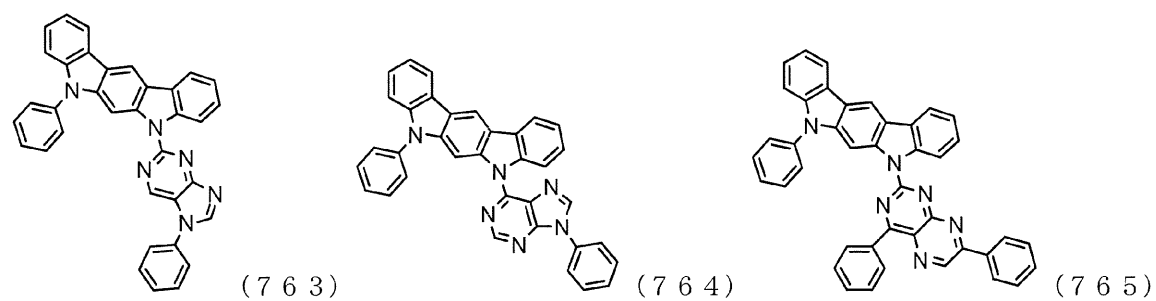
20



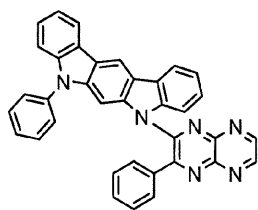
30



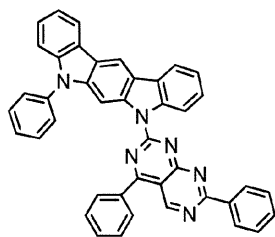
40



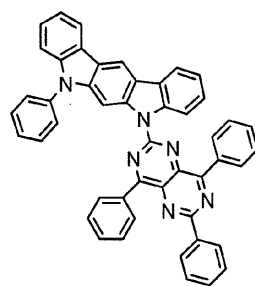
【0122】



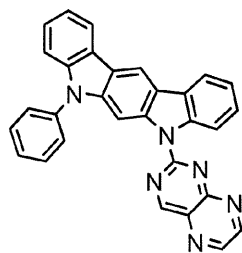
(766)



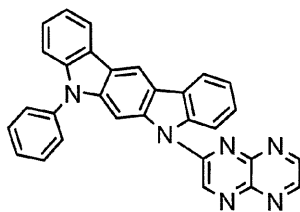
(767)



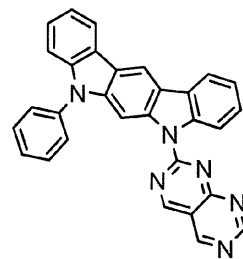
(768)



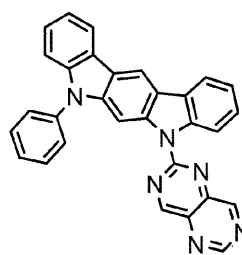
(769)



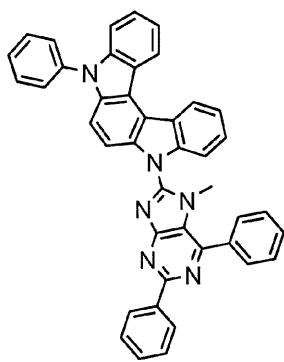
(770)



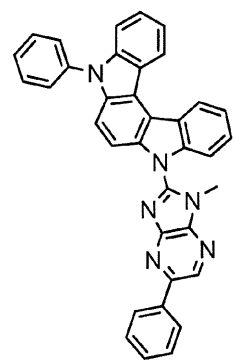
(771)



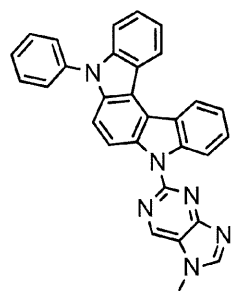
(772)



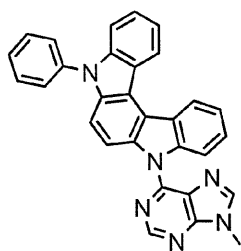
(773)



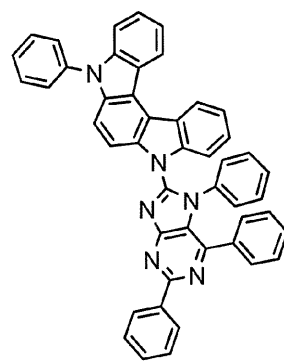
(774)



(775)



(776)



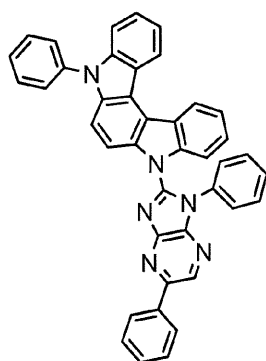
(777)

10

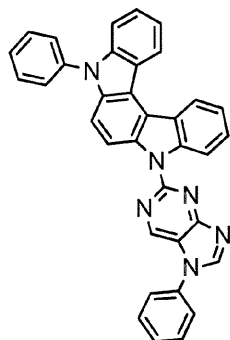
20

30

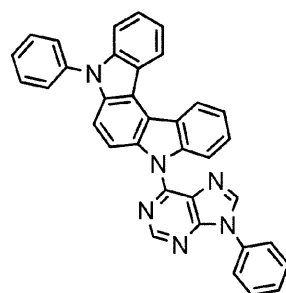
【0123】



(778)

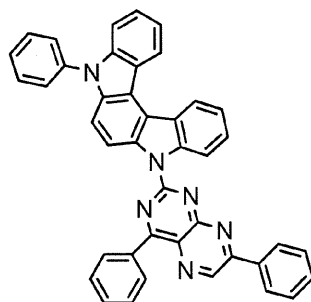


(779)

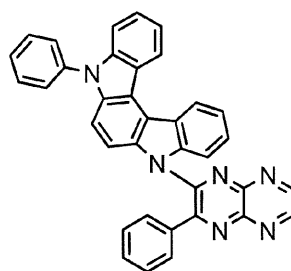


(780)

10

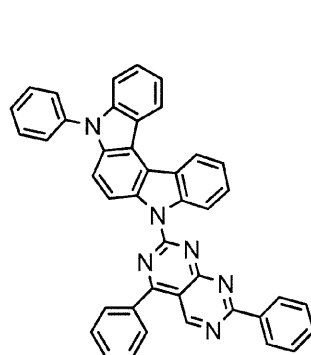


(781)

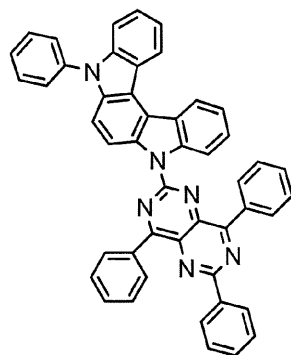


(782)

20

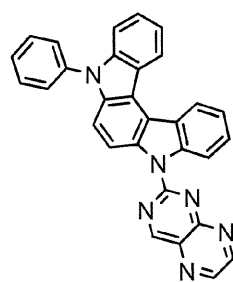


(783)

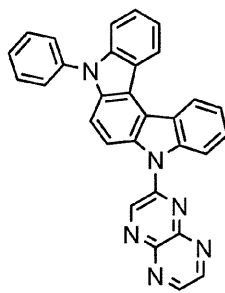


(784)

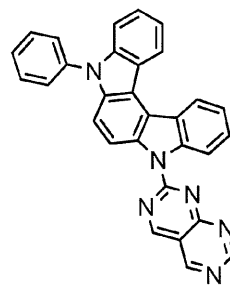
30



(785)

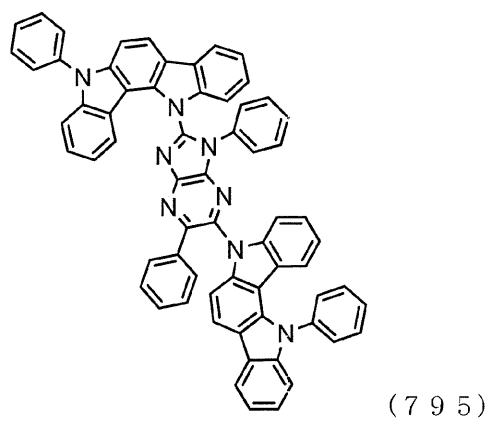
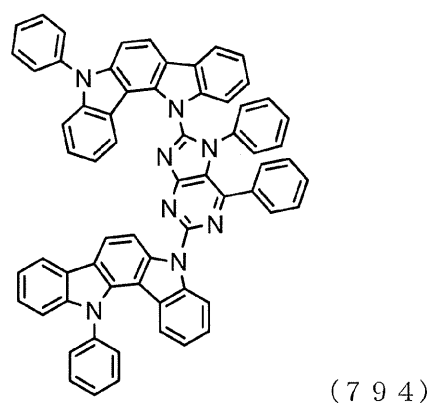
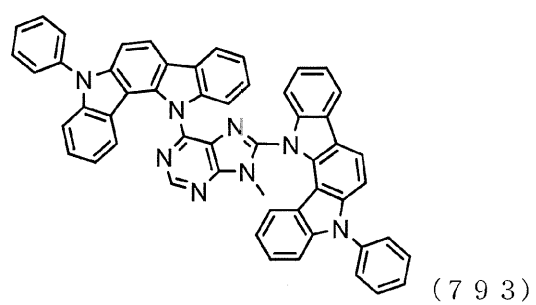
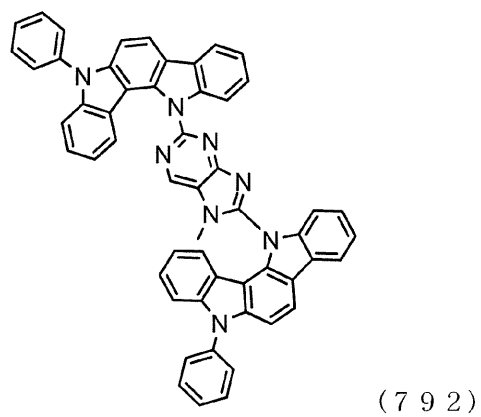
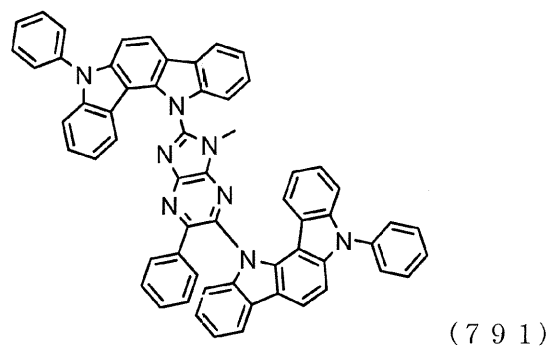
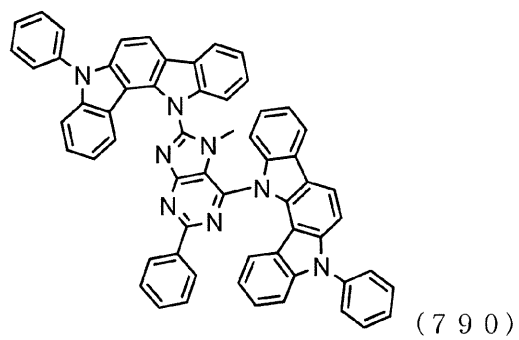
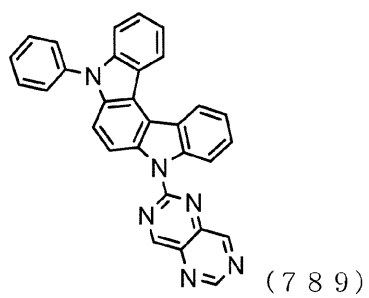
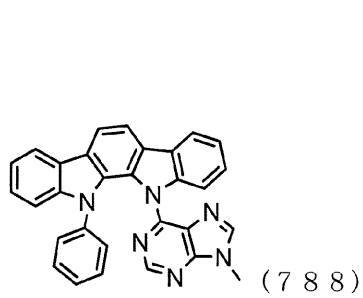


(786)



(787)

40



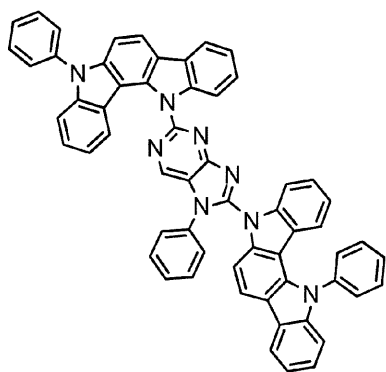
【 0 1 2 5 】

10

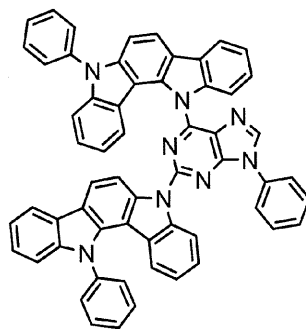
20

30

40

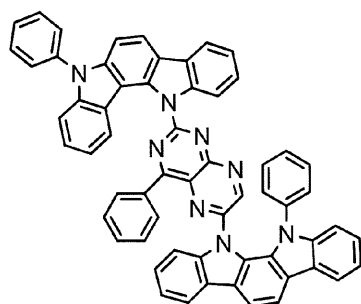


(796)

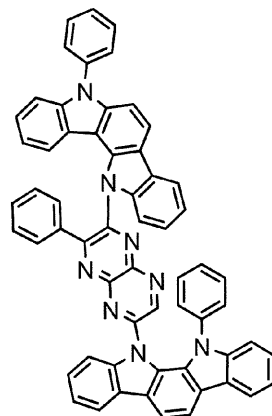


(797)

10

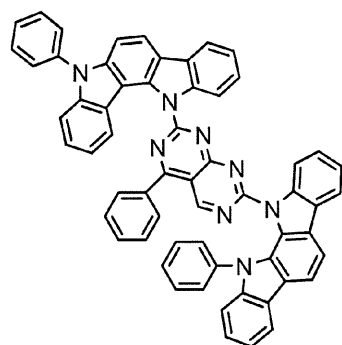


(798)

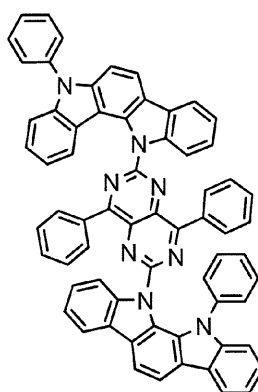


(799)

20

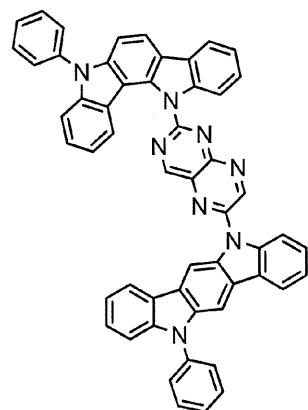


(800)

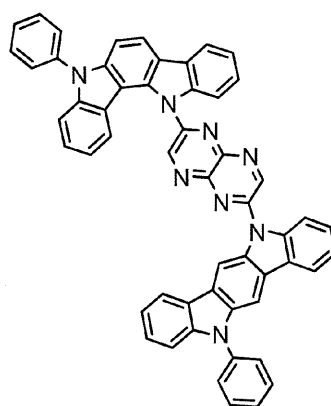


(801)

30

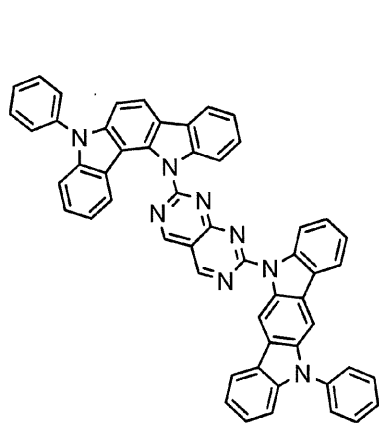


(802)

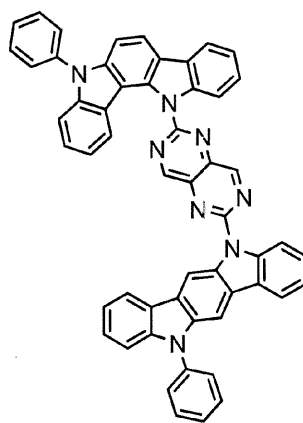


(803)

40

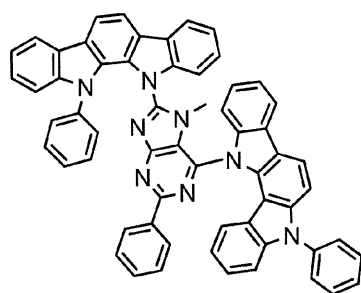


(804)

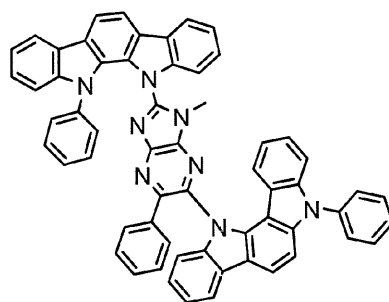


(805)

10

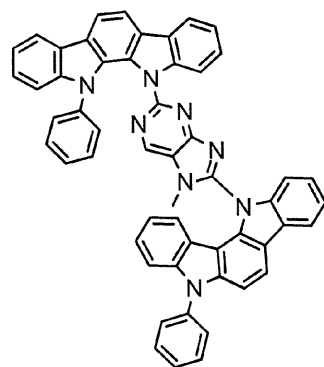


(806)

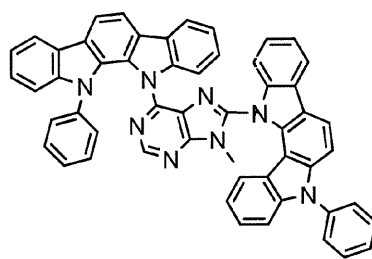


(807)

20

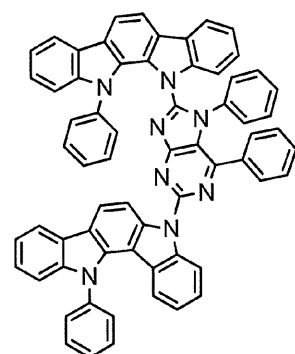


(808)

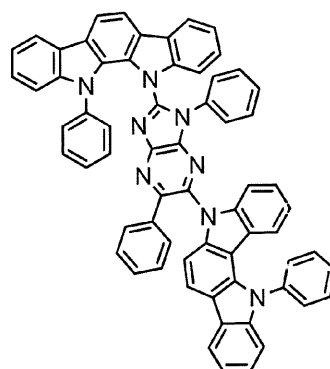


(809)

30



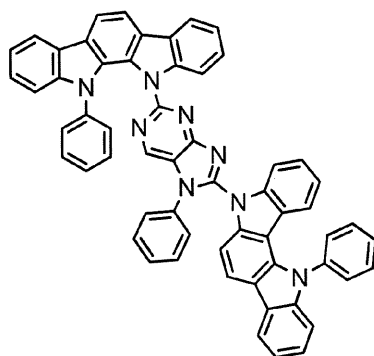
(810)



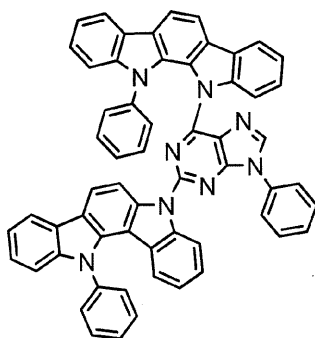
(811)

40

【0127】

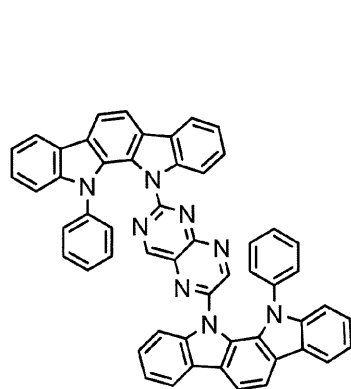


(812)

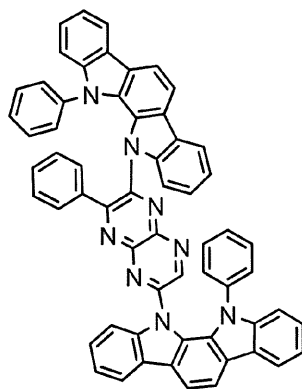


(813)

10

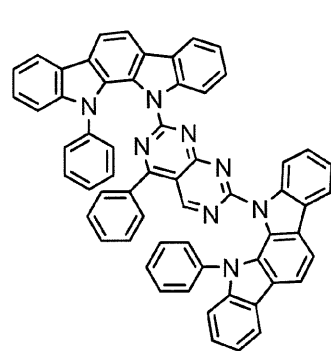


(814)

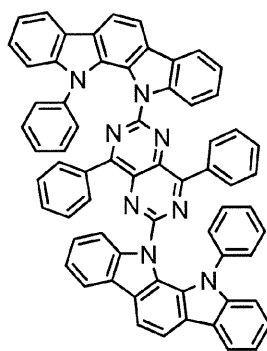


(815)

20

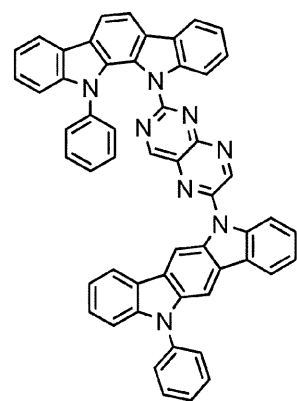


(816)

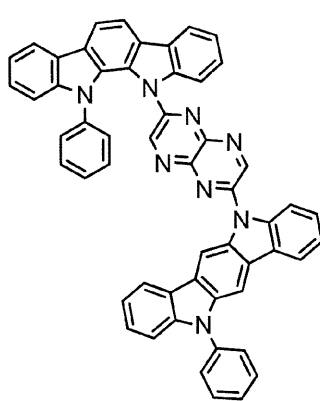


(817)

30



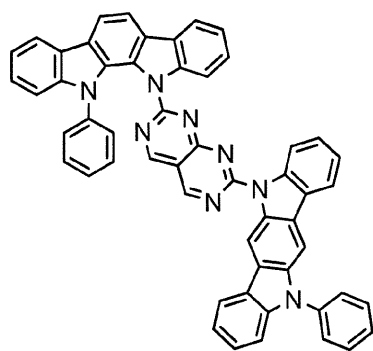
(818)



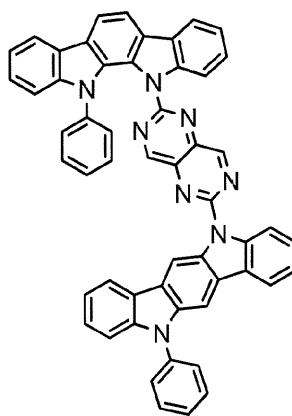
(819)

40

【0128】

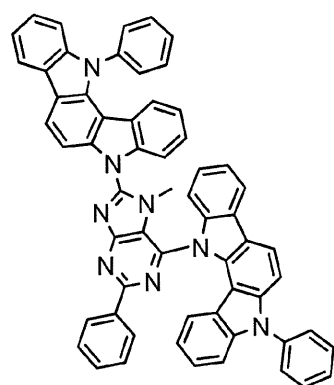


(820)

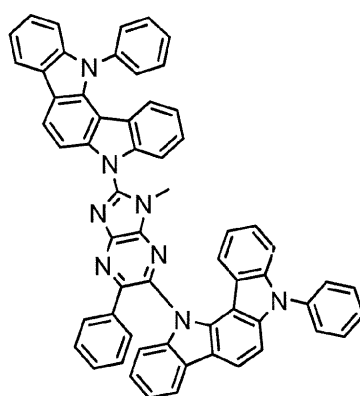


(821)

10

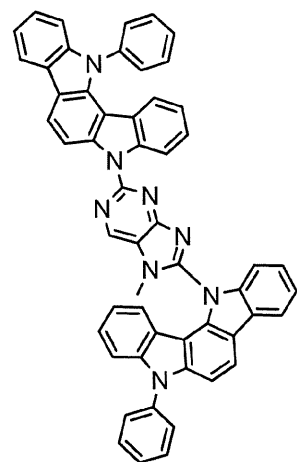


(822)

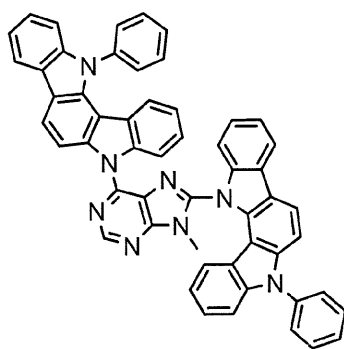


(823)

20



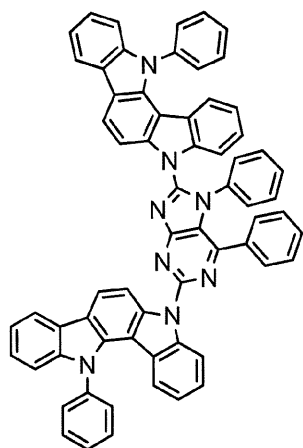
(824)



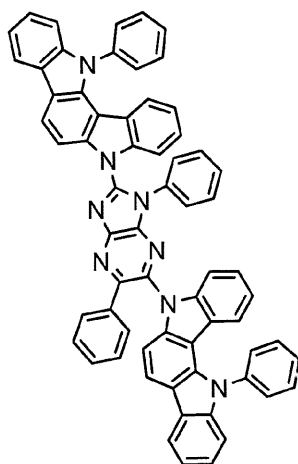
(825)

30

【0129】

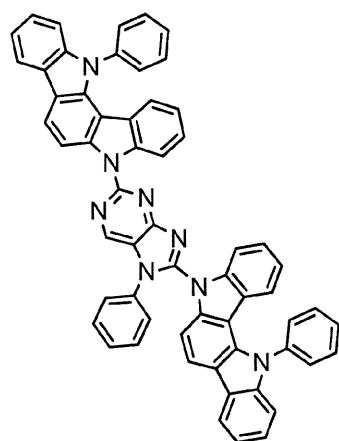


(826)

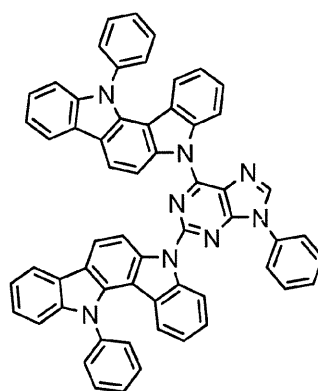


(827)

10

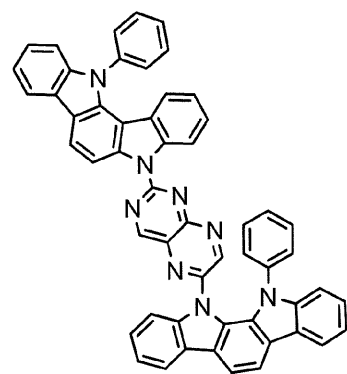


(828)

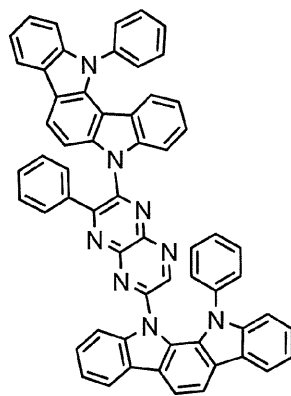


(829)

20



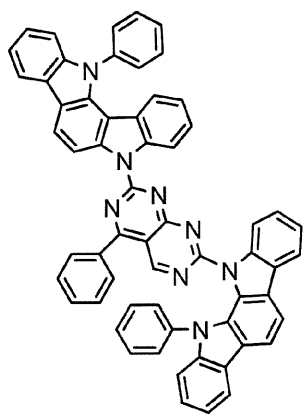
(830)



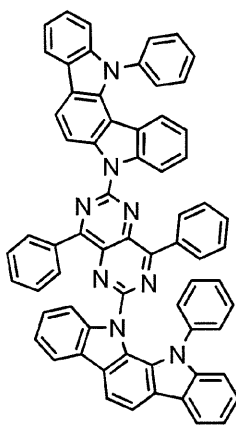
(831)

30

【0130】

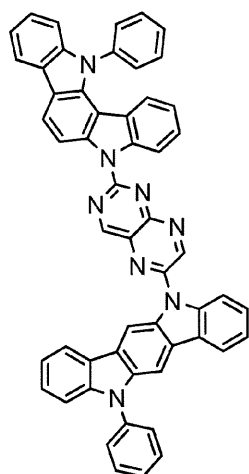


(832)

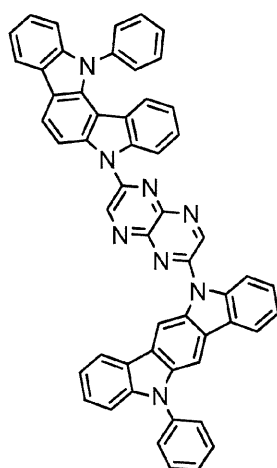


(833)

10

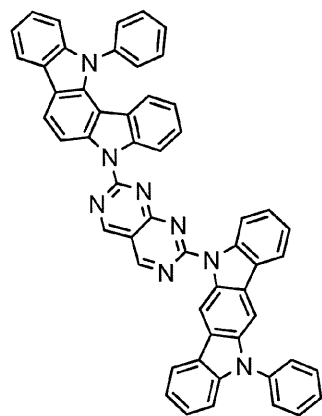


(834)

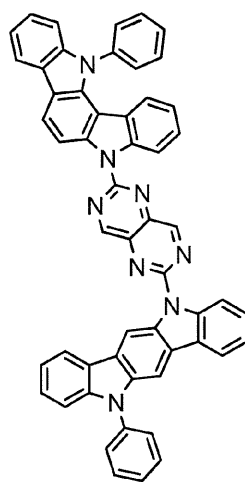


(835)

20



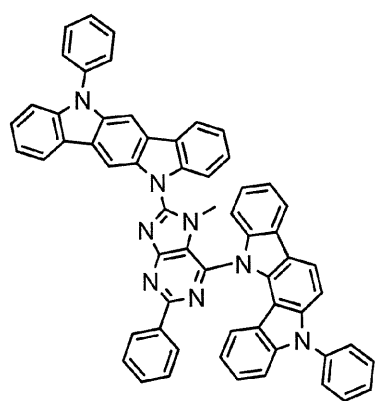
(836)



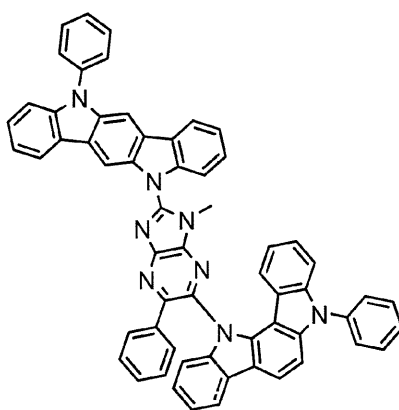
(837)

30

【0131】

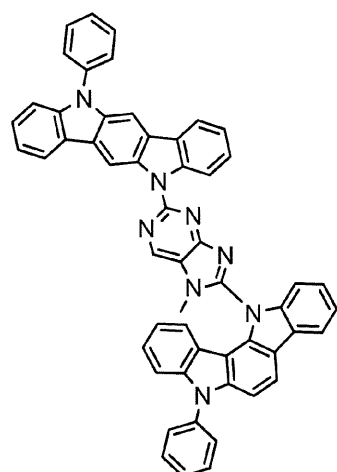


(838)

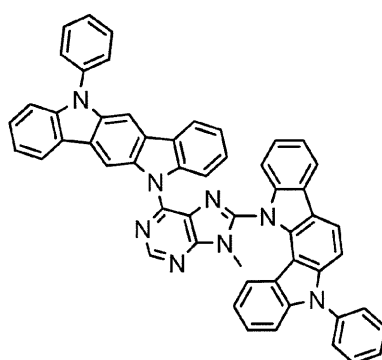


(839)

10

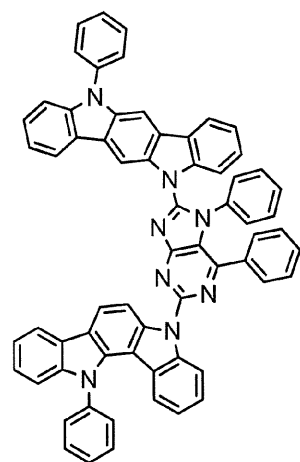


(840)

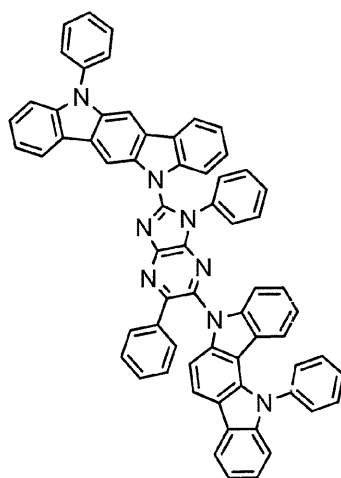


(841)

20



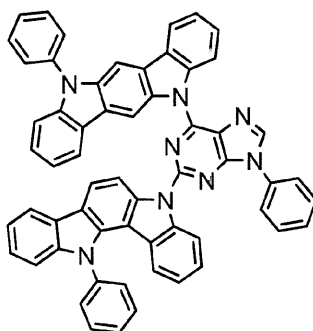
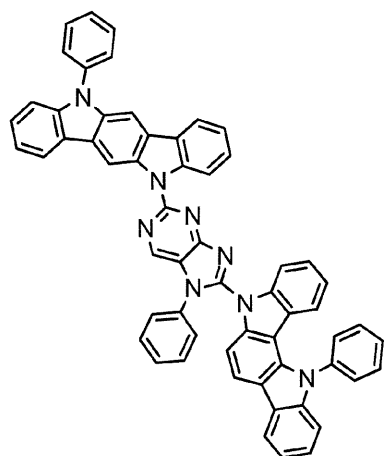
(842)



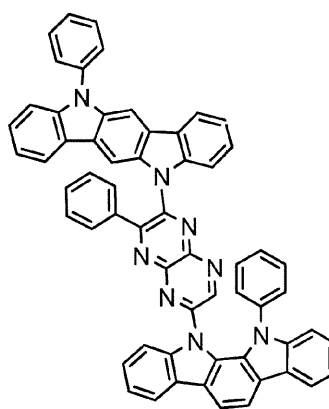
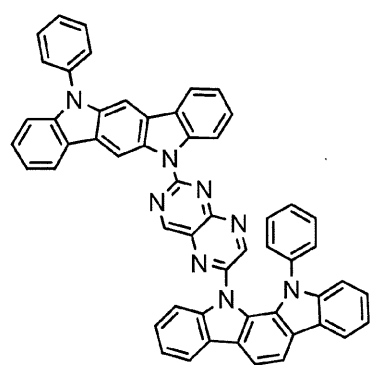
(843)

30

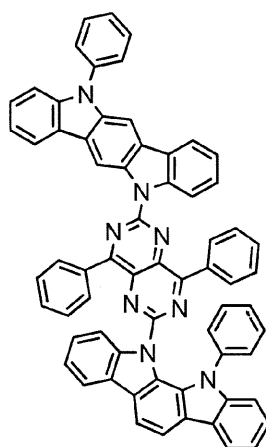
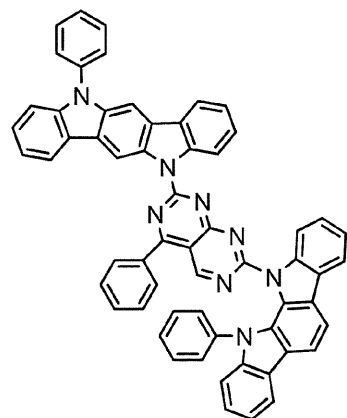
【0132】



10

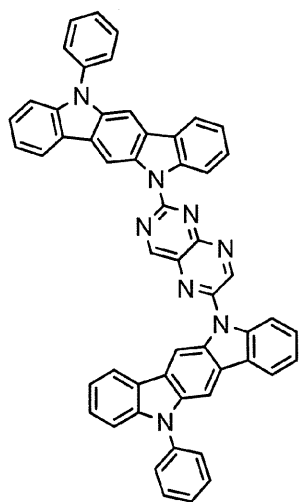


20

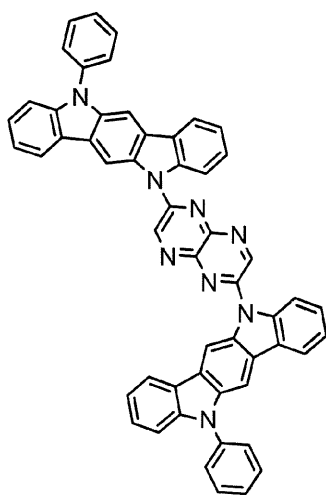


30

【0133】

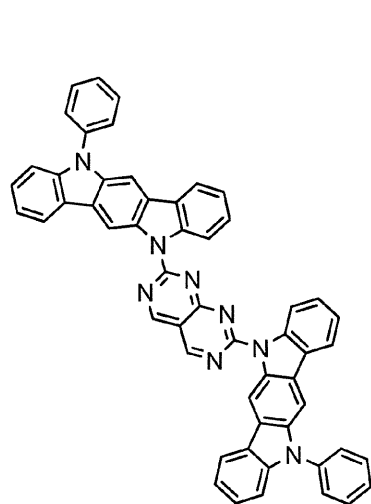


(850)

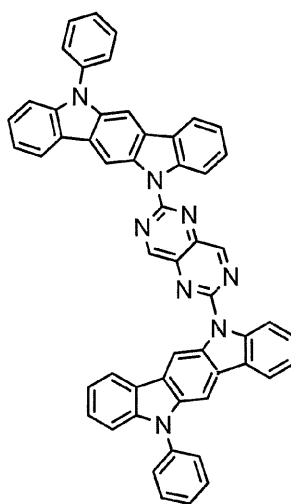


(851)

10

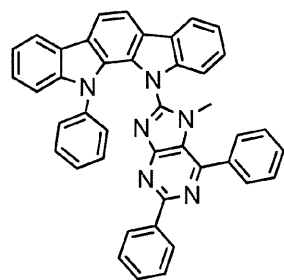


(852)

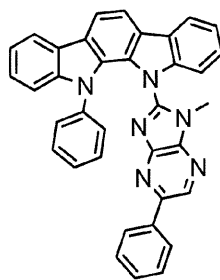


(853)

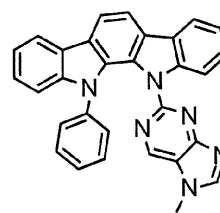
20



(854)



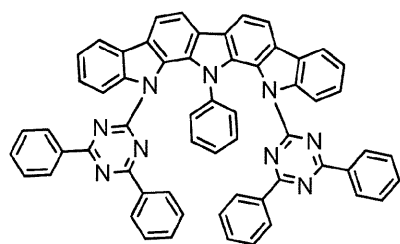
(855)



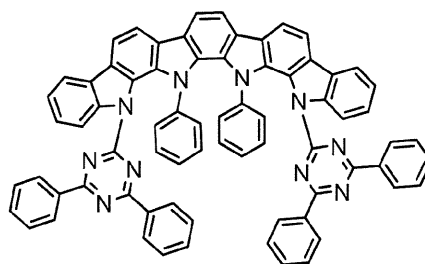
(856)

30

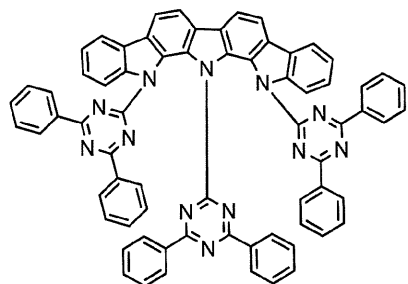
【0134】



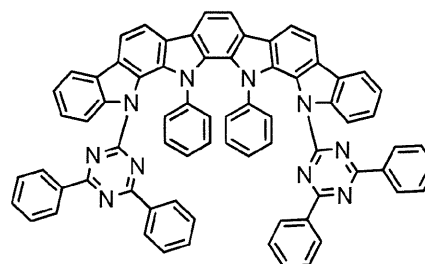
(857)



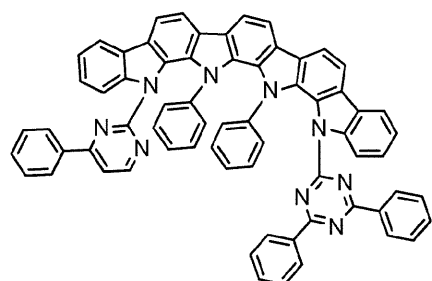
(858)



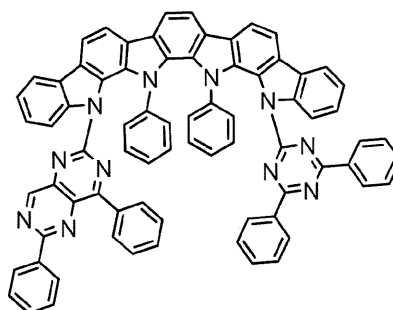
(859)



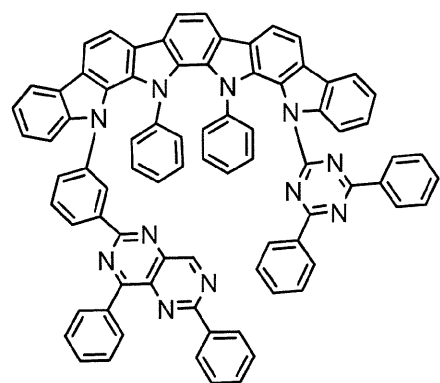
(860)



(861)



(862)



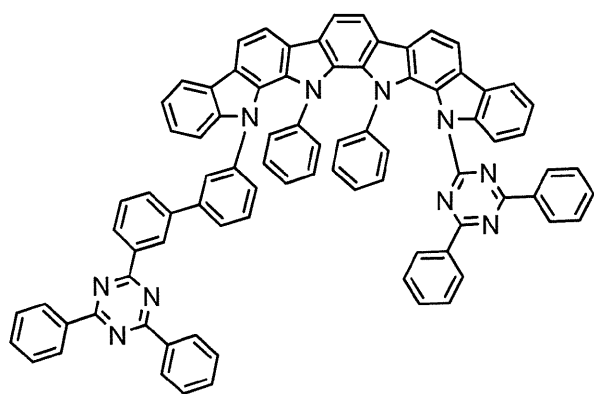
(863)

10

20

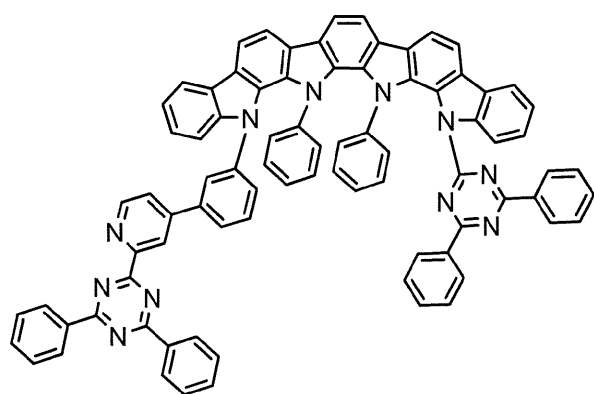
30

【0135】



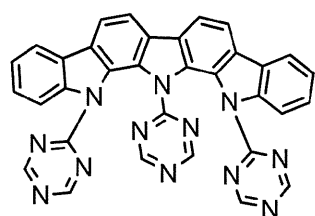
(864)

10

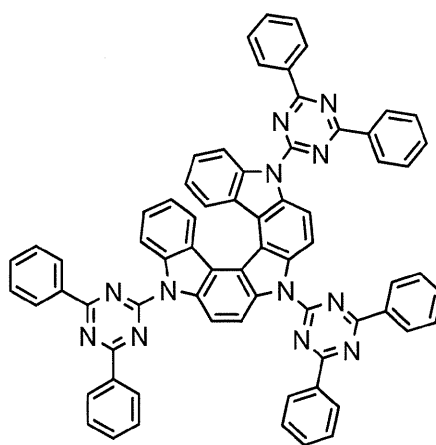


(865)

20



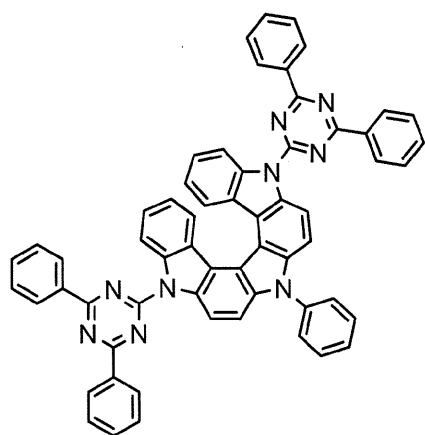
(866)



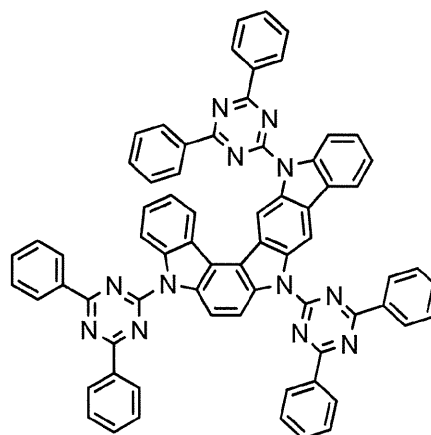
(867)

30

【0136】

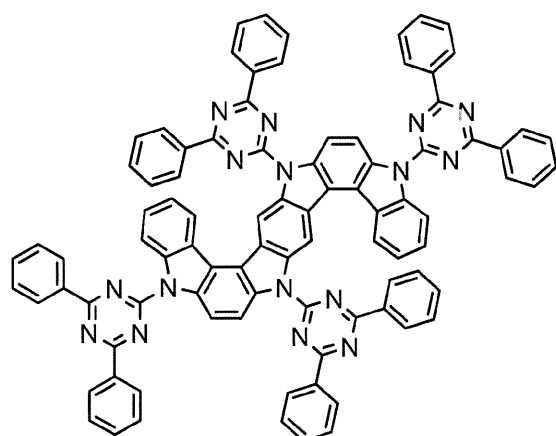


(868)



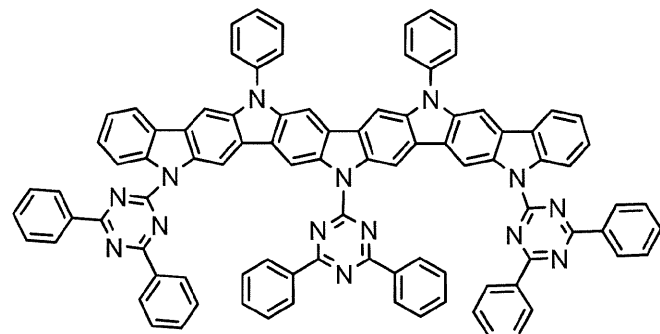
(869)

10



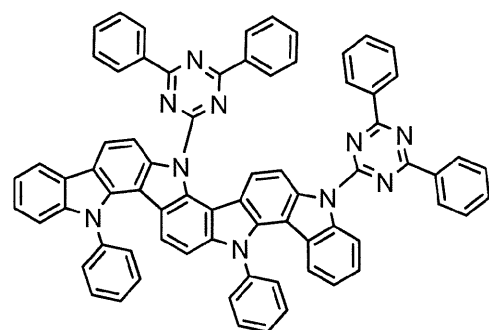
(870)

20



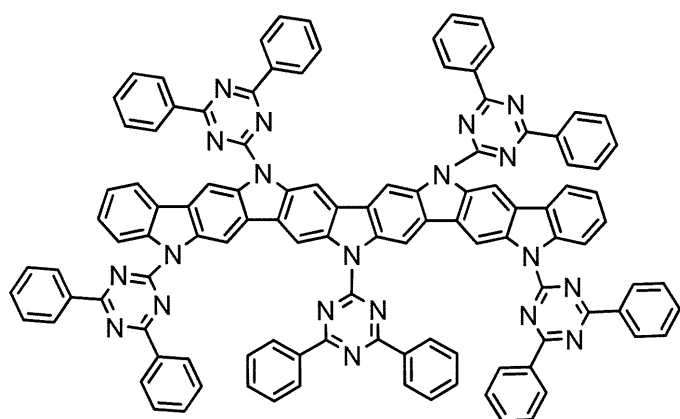
(871)

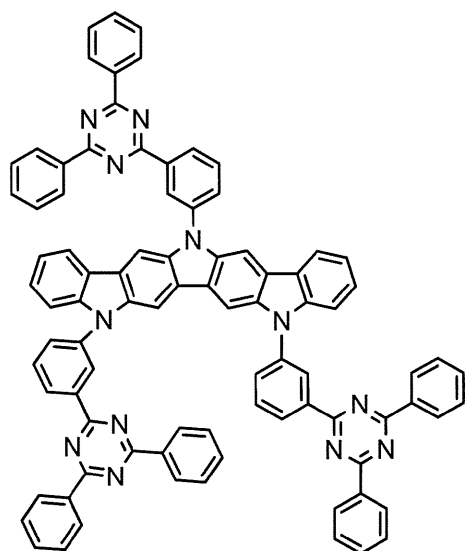
30



(872)

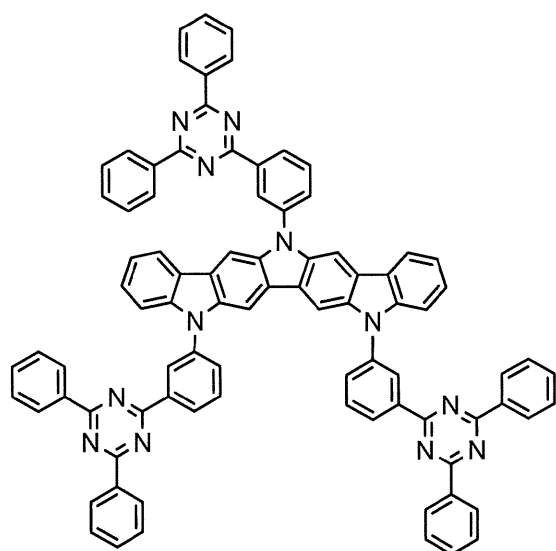
40





(8 7 6)

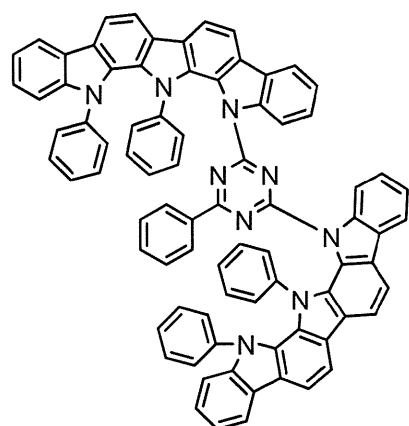
10



(8 7 7)

20

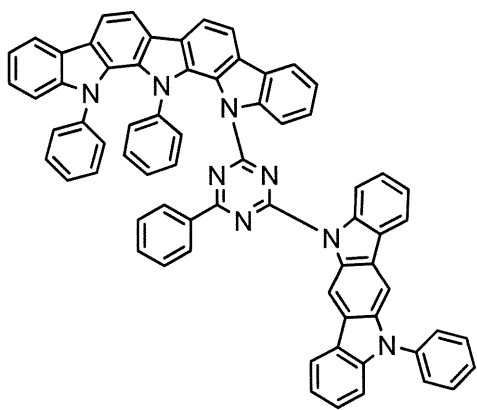
30



(8 7 8)

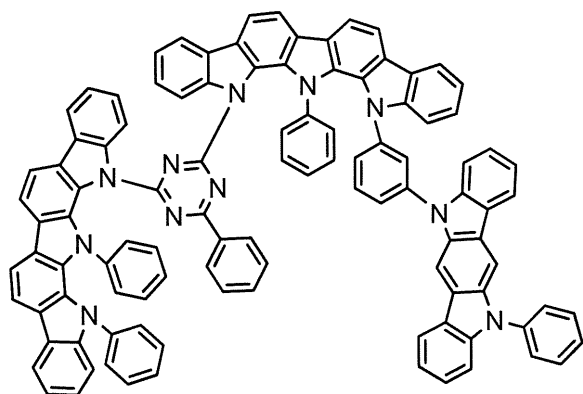
40

【 0 1 3 9 】



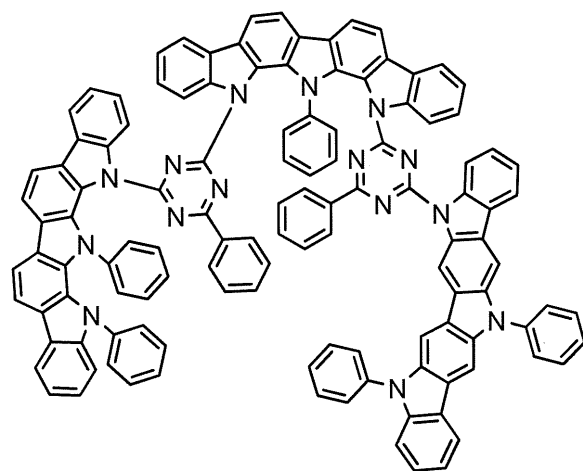
(8 7 9)

10



(8 8 0)

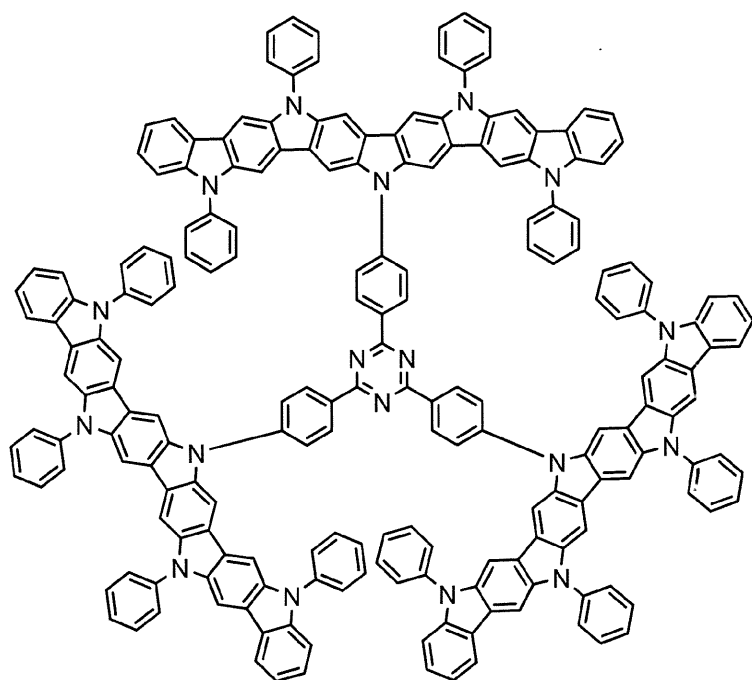
20



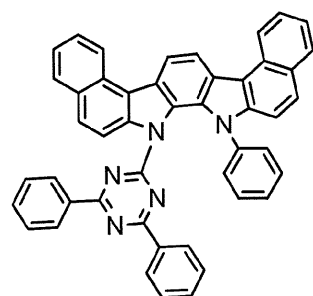
(8 8 1)

30

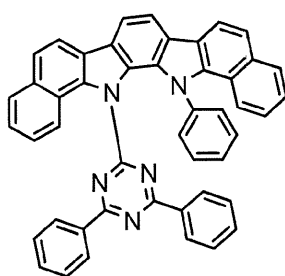
【 0 1 4 0 】



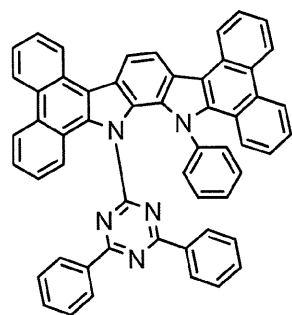
(882)



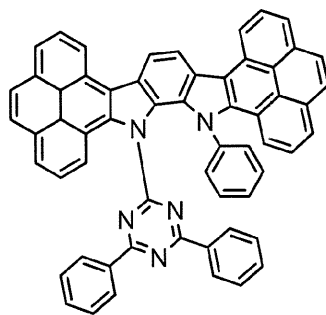
(883)



(884)

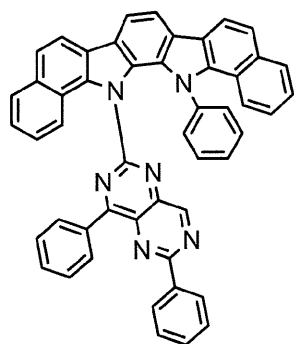


(885)

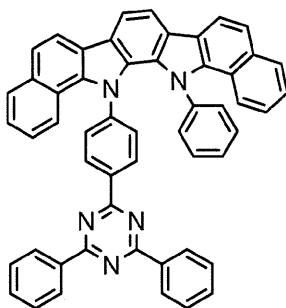


(886)

【0141】

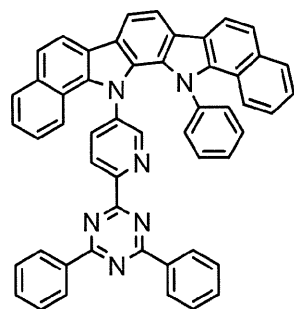


(887)

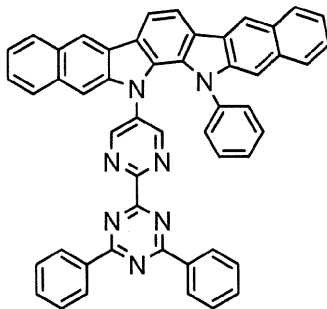


(888)

10

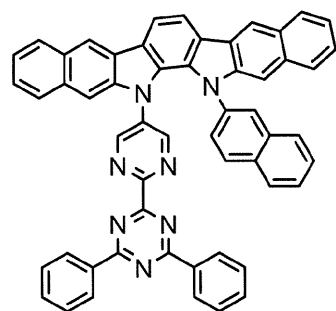


(889)

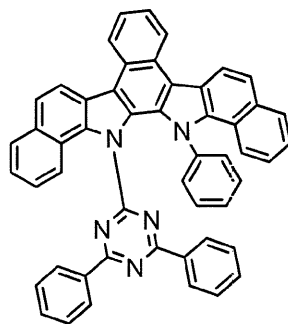


(890)

20

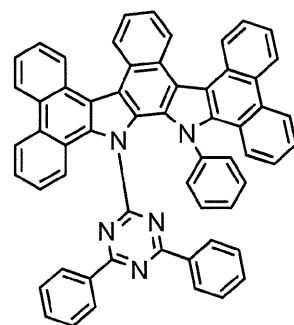


(891)

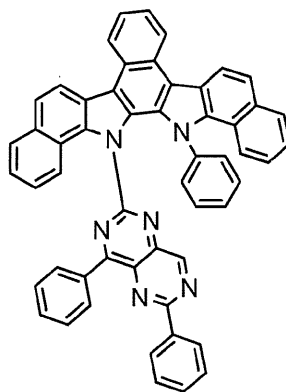


(892)

30



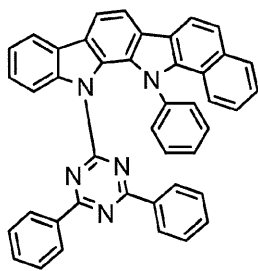
(893)



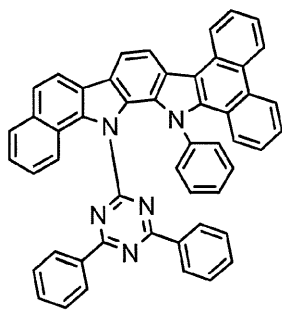
(894)

40

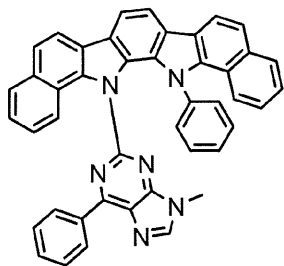
【0142】



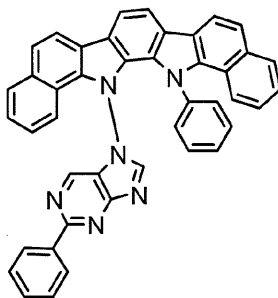
(895)



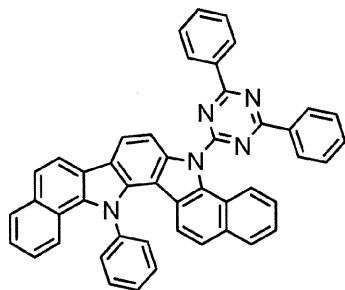
(896)



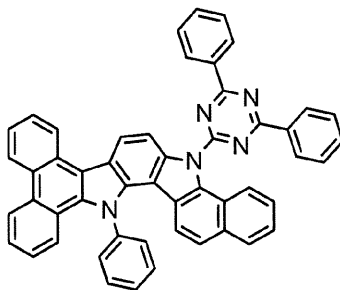
(897)



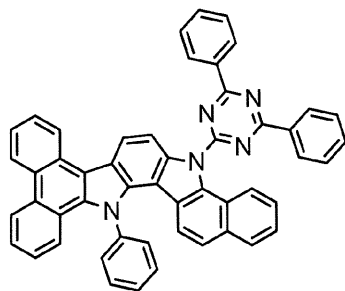
(898)



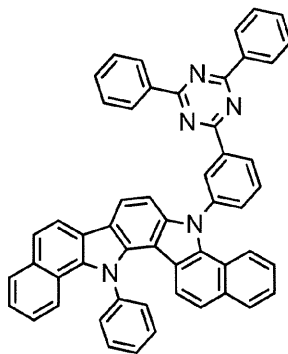
(899)



(900)



(901)



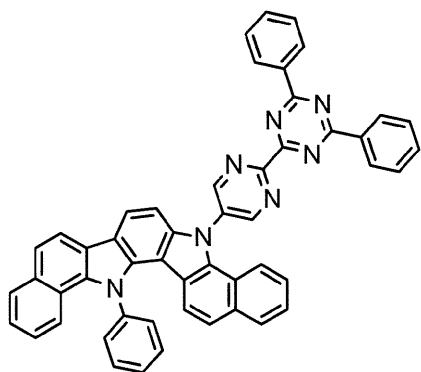
(902)

10

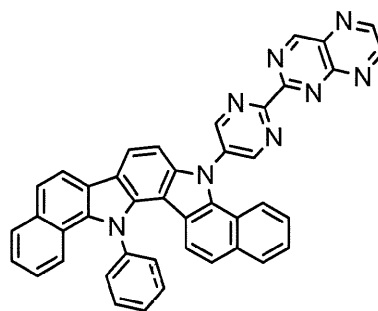
20

30

【0143】

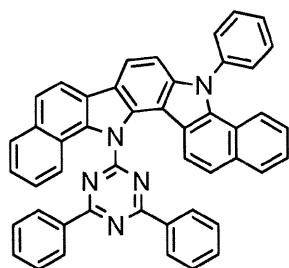


(903)

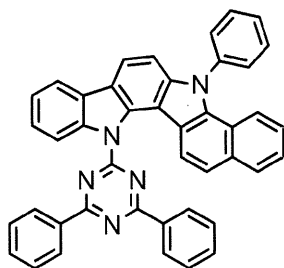


(904)

10

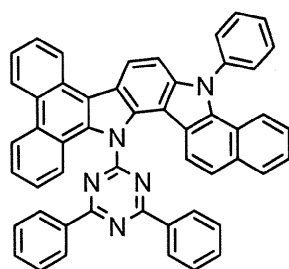


(905)

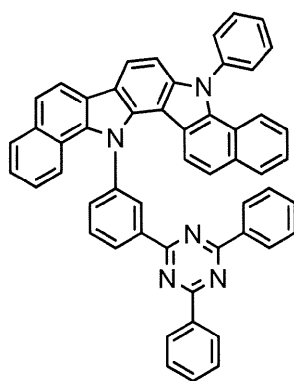


(906)

20

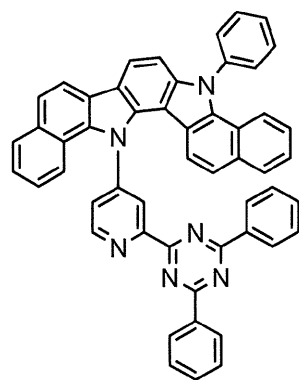


(907)

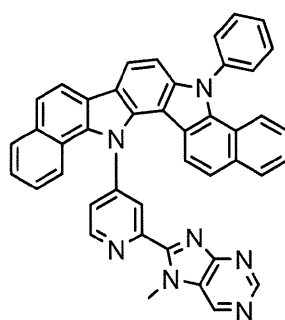


(908)

30



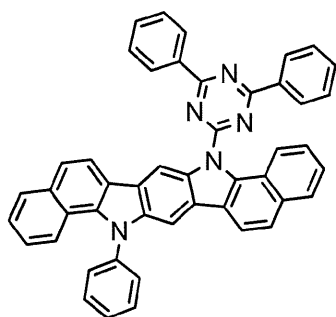
(909)



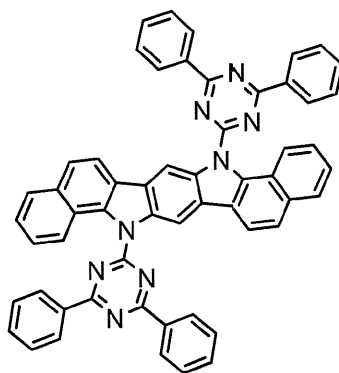
(910)

40

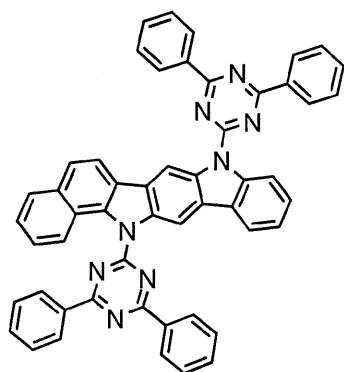
【0144】



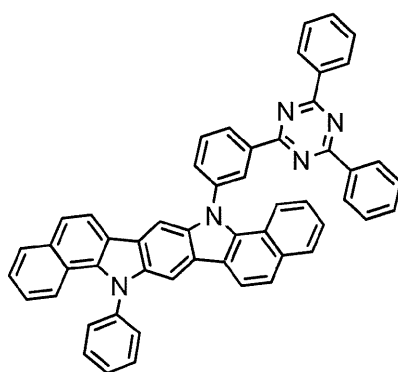
(9 1 1)



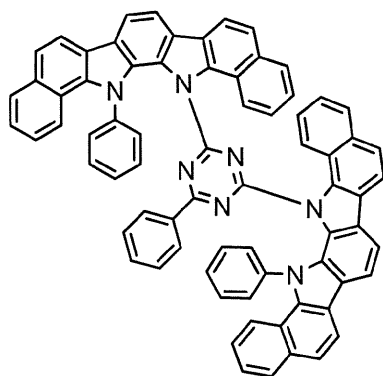
(9 1 2)



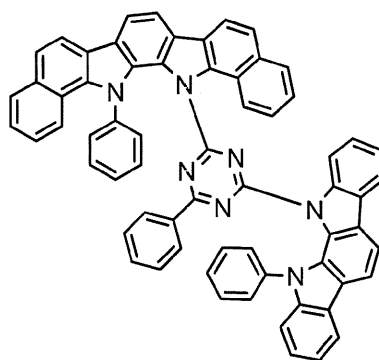
(9 1 3)



(9 1 4)



(9 1 5)



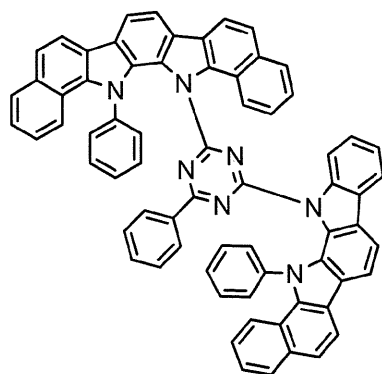
(9 1 6)

10

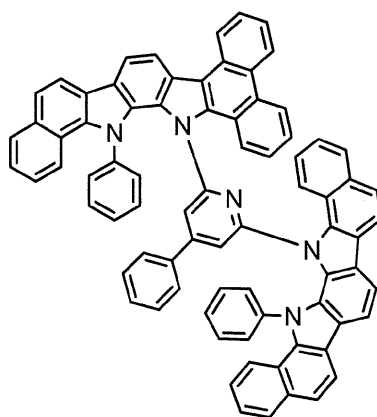
20

30

【 0 1 4 5 】

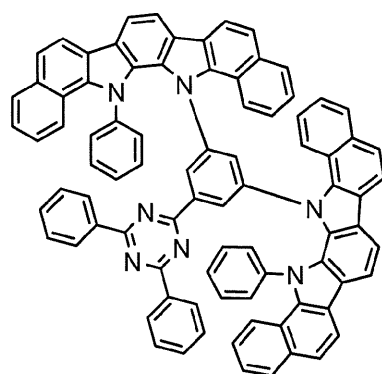


(9 1 7)

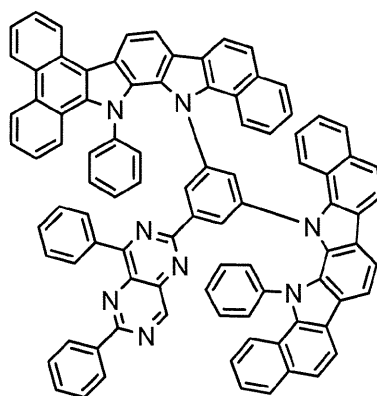


(9 1 8)

10

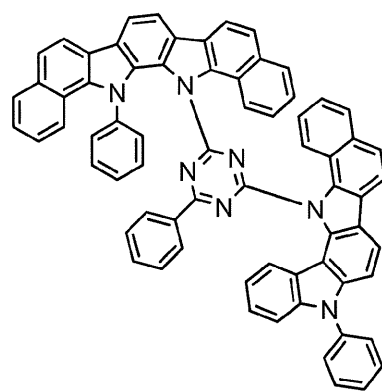


(9 1 9)

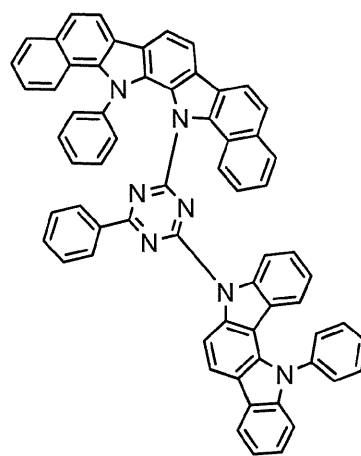


(9 2 0)

20



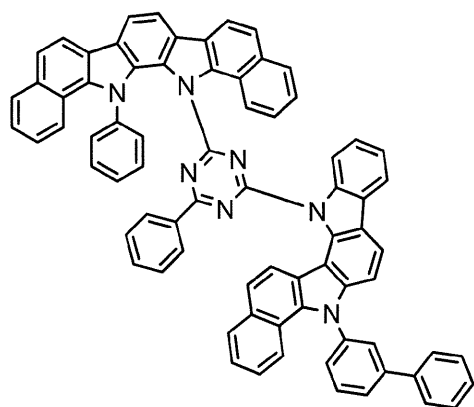
(9 2 1)



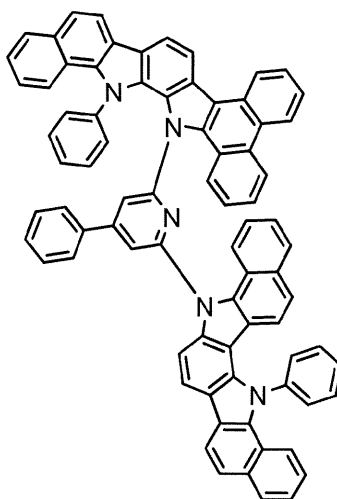
(9 2 2)

30

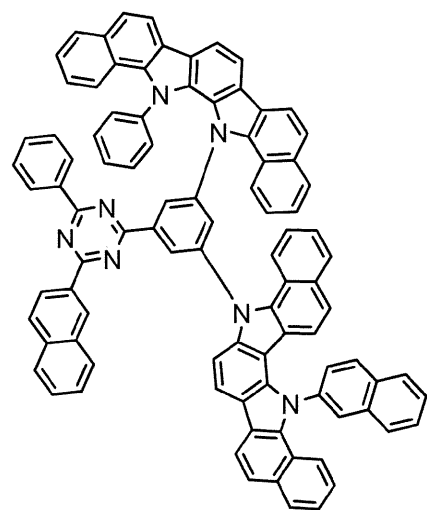
【 0 1 4 6 】



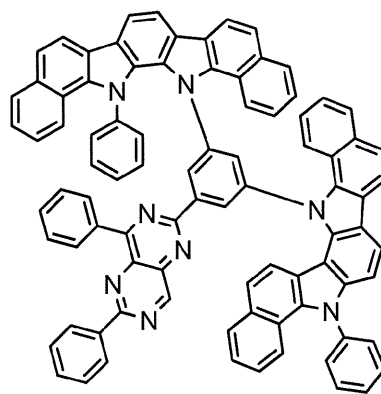
(923)



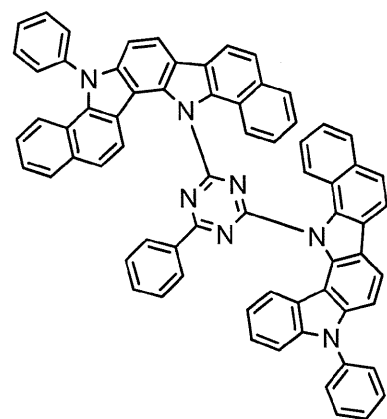
(924)



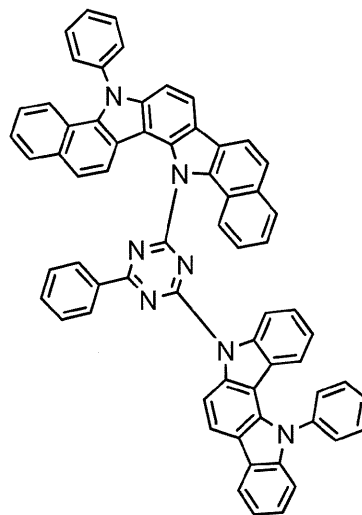
(925)



(926)



(927)



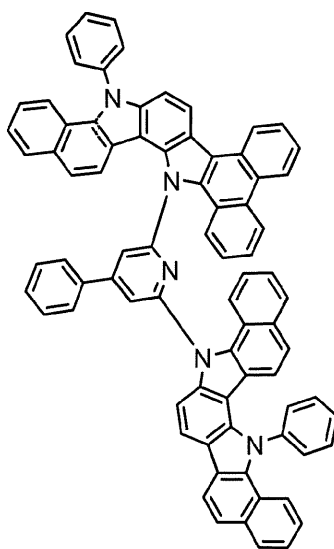
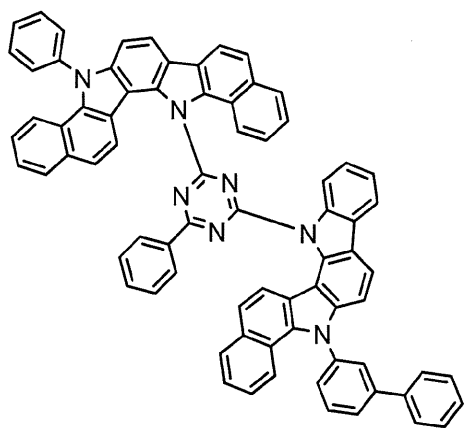
(928)

10

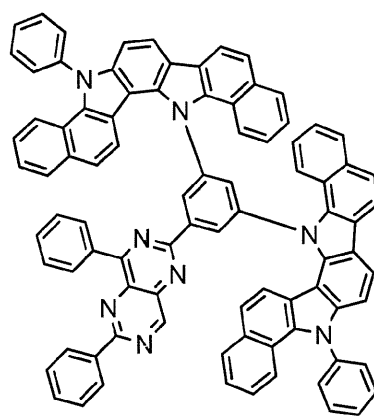
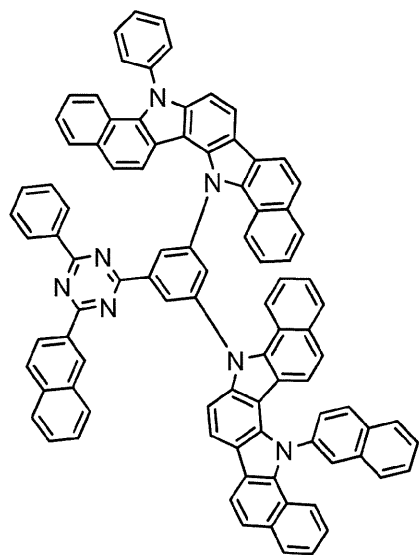
20

30

40



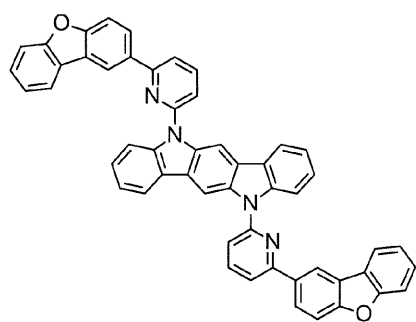
10



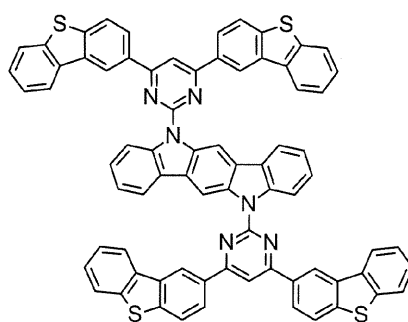
20

30

【0148】

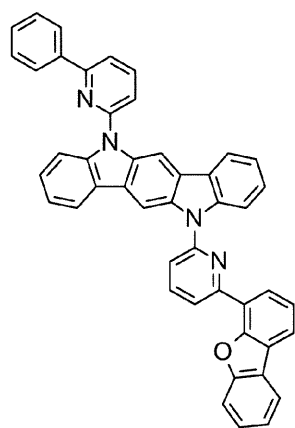


(933)

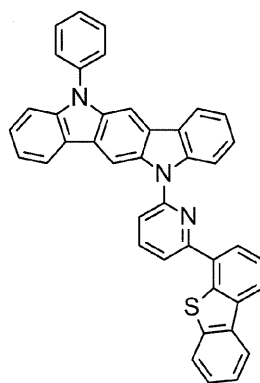


(934)

10

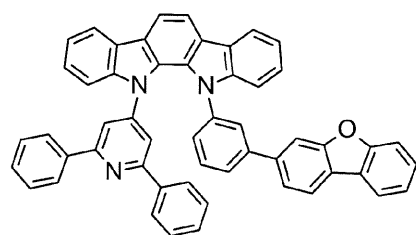


(935)

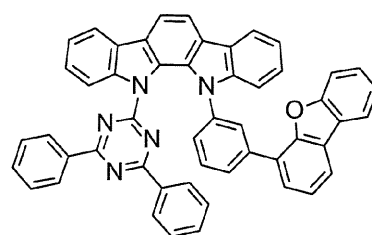


(936)

20

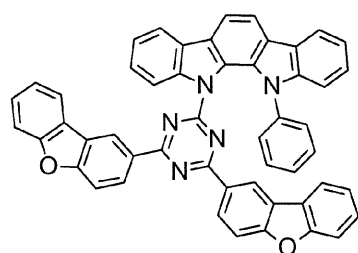


(937)

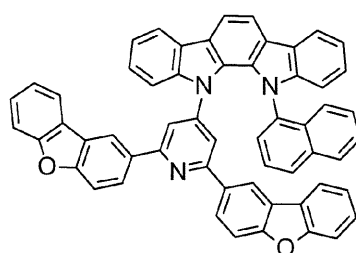


(938)

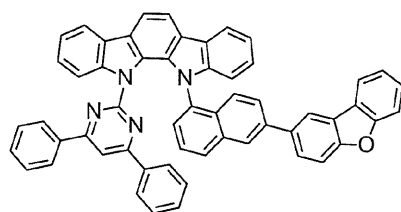
30



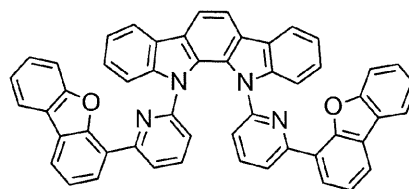
(939)



(940)



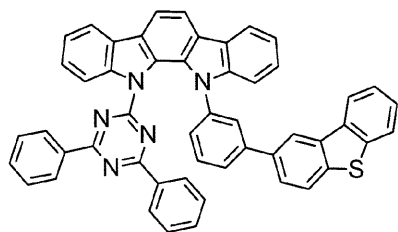
(941)



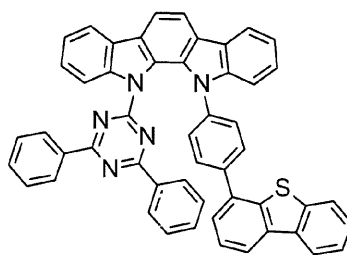
(942)

40

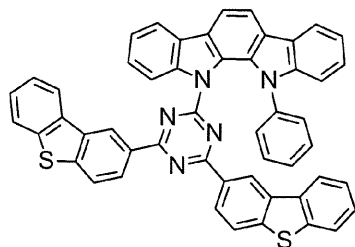
【0149】



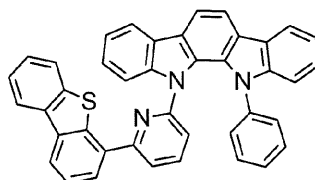
(943)



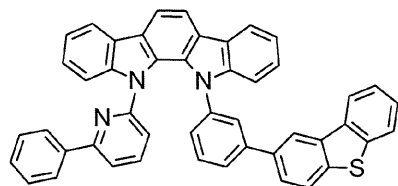
(944)



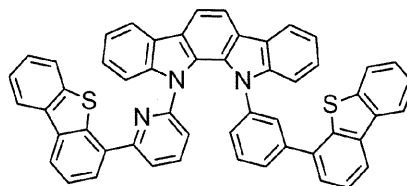
(945)



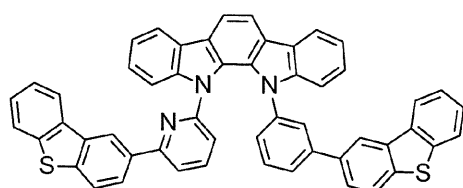
(946)



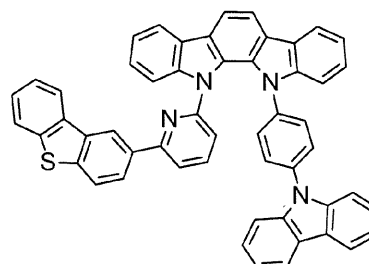
(947)



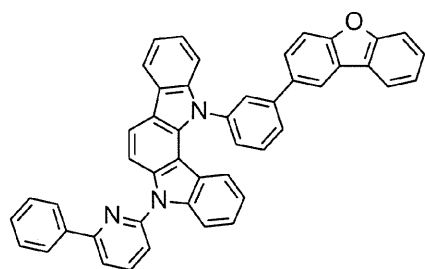
(948)



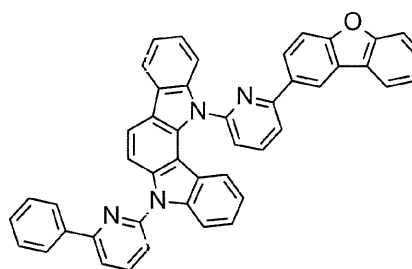
(949)



(950)



(951)



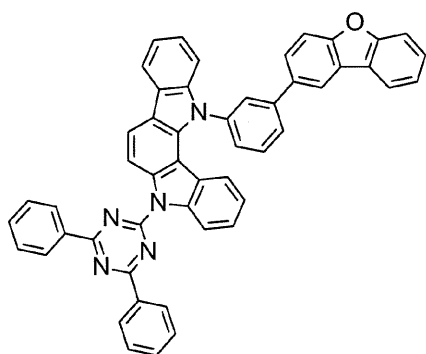
(952)

10

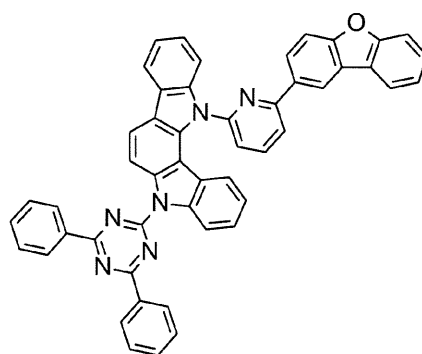
20

30

【0150】

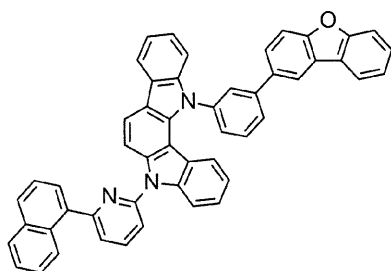


(953)

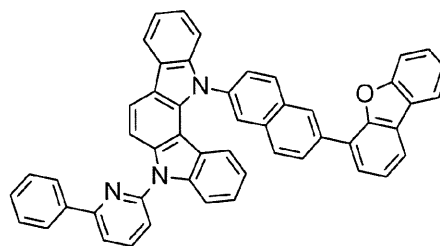


(954)

10

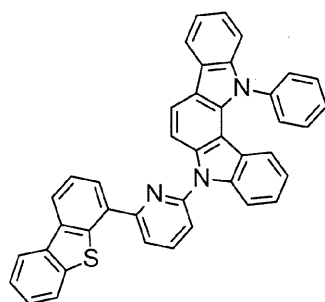


(955)

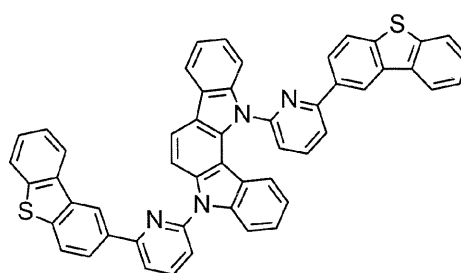


(956)

20

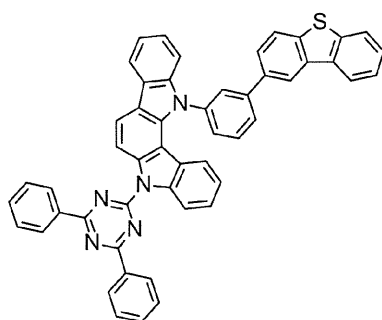


(957)

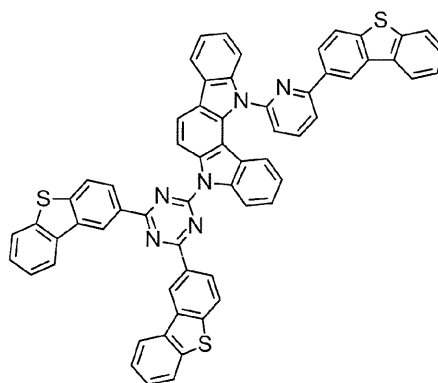


(958)

30



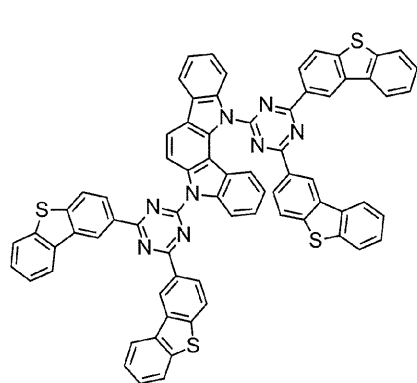
(959)



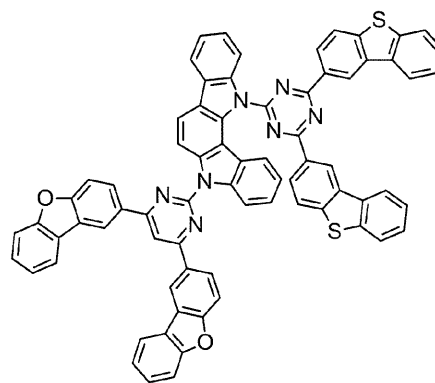
(960)

【0151】

40

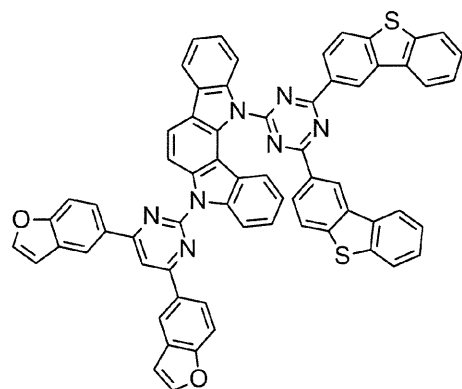


(961)

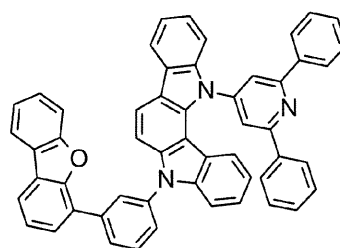


(962)

10

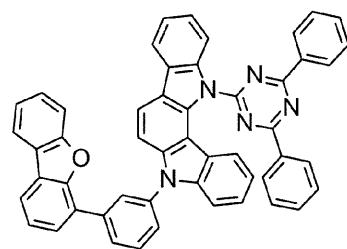


(963)

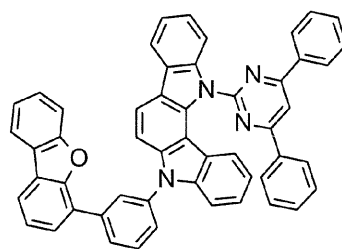


(964)

20

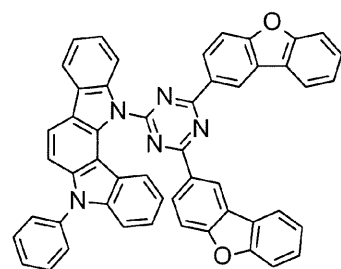


(965)

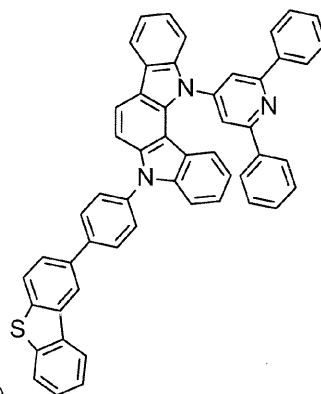


(966)

30



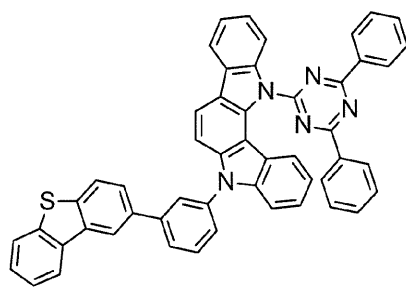
(967)



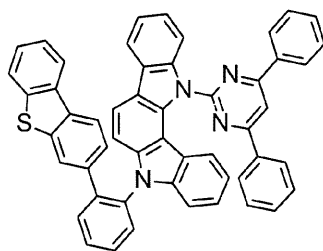
(968)

40

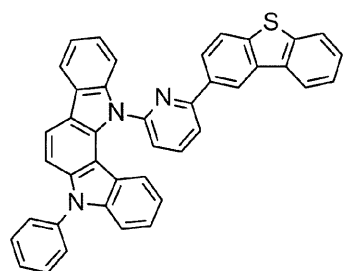
【 0 1 5 2 】



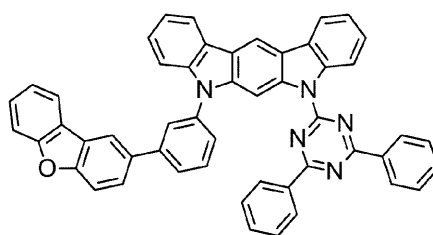
(969)



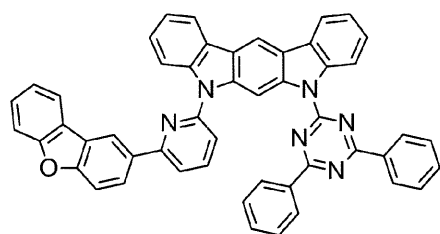
(970)



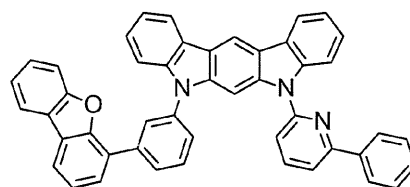
(971)



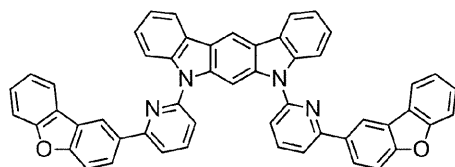
(972)



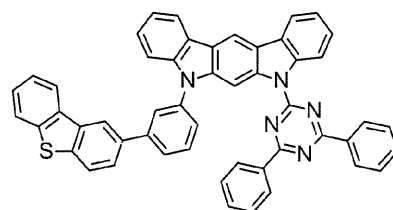
(973)



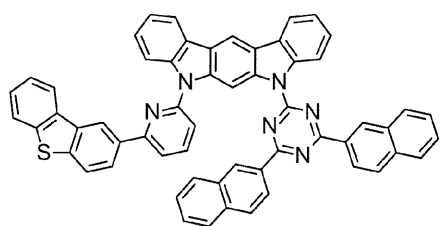
(974)



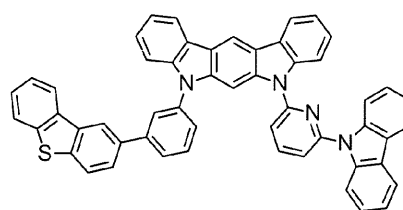
(975)



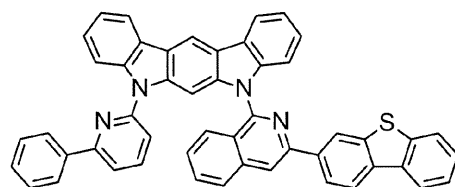
(976)



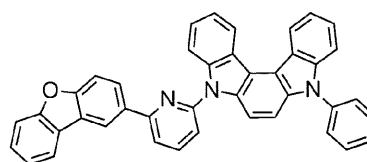
(977)



(978)



(979)



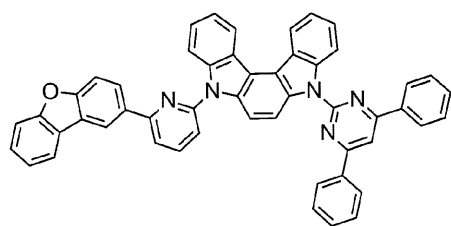
(980)

10

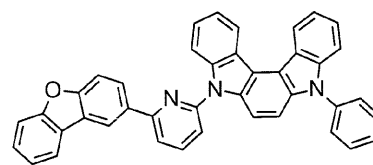
20

30

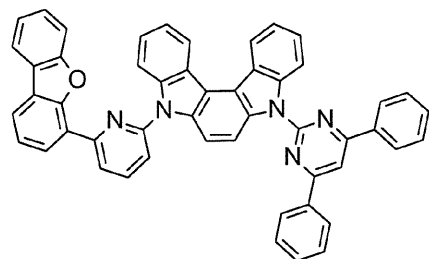
40



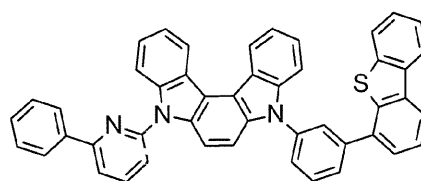
(981)



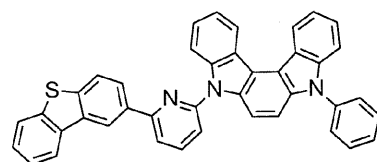
(982)



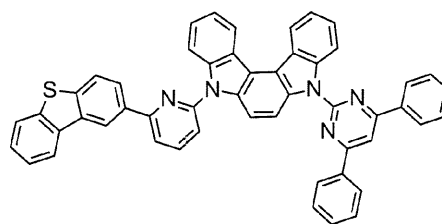
(983)



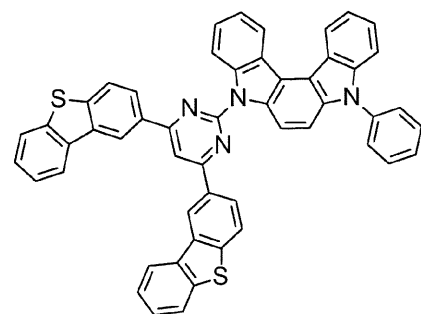
(984)



(985)



(986)



(987)

10

20

30

【0154】

本発明の有機発光材料が、蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、その有機発光材料の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差 (ΔE) が 0.2 eV 以下である場合は、一般式 (1) で示される化合物以外の化合物であってもよいが、一般式 (1) で示される化合物であることが好ましい。この ΔE は好ましくは、 0.15 eV 以下である。また、本発明の蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料が、一般式 (1) で示される化合物である場合は、 ΔE には制限はないが、上記を満足することが好ましい。

【0155】

本発明の有機発光材料は、有機発光素子用材料として使用される。この有機発光材料を有機発光素子の発光層に含有させることにより、有機PL素子や有機EL素子等の優れた有機発光素子を与える。この有機発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、必要に応じて有機発光材料に生成した一重項励起子及び三重項励起子を有機発光材料中に閉じ込めること等を目的に、発光層に、本発明の有機発光材料と、ホスト材料として励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が該有機発光材料よりも高い値を有する有機化合物とを使用することが好ましい。この有機化合物の励起一重項エネルギー ($S1h$) 及び励起三重項エネルギー ($T1h$) の少なくとも何れか一方が、本発明の有機発光材料の励起一重項エネルギー ($S1g$) 及び励起三重項エネルギー ($T1g$) より 0.1 eV 以上、特に 0.2 eV 以上高いことが好ましい。すなわち、 $(S1h) - (S1g) > 0.1 \text{ eV}$ 、及び $(T1h) - (T1g) > 0.1 \text{ eV}$ の一方又は両者を満足することがよく、 $(S1h) - (S$

40

50

1 g) > 0.2 e V、及び (T1 h) - (T1 g) > 0.2 e V の一方又は両者を満足することがより好ましい。

【0156】

次に、本発明の有機発光素子について説明する。有機発光素子としては、有機PL素子と有機EL素子がある。有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

【0157】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、必須の層として、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を有する。

10

【0158】

また、有機PL素子の構造例としては、図1において、基板1と発光層5とで構成されたものが最も簡単な例として挙げられる。有機EL素子での各層の説明は、有機PL素子での各層の説明として読み替えることができる。しかし、有機PL素子は電極を有しないので、必要とする層は異なる。

【0159】

また、本発明の有機EL素子は必須の層以外の層に、電子輸送層、電子注入層、電子阻止層、正孔阻止層、励起子素子層を有することもできる。更に、正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。

20

【0160】

なお、本発明の有機EL素子は、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【0161】

以下に、有機EL素子の各部材及び各層について説明する。

【0162】

－基板－

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

30

【0163】

－陽極－

有機EL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Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO (In₂O₃ - ZnO) 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ー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は (100 μm 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。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10～1000 nm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

40

【0164】

－陰極－

一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 e V 以下) 金属 (電子注入性金属と称する

50

）、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（ Al_2O_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（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。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10nm～5 μm 、好ましくは50～200nm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。

10

【0165】

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0166】

－発光層－

発光層は、陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、有機発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは有機発光材料とホスト材料を含む。有機発光材料としては、本発明の有機発光材料から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。本発明の有機EL素子及び有機PL素子が高い発光効率を発現するためには、有機発光材料に生成した一重項励起子及び三重項励起子を、有機発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に有機発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の有機発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の有機発光材料に生成した一重項励起子及び三重項励起子を、本発明の有機発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。本発明の有機発光素子又は有機EL素子において、発光は発光層に含まれる本発明の有機発光材料から生じる。この発光は蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

20

30

【0167】

ホスト材料を用いる場合、本発明の有機発光材料が発光層中に含有される量は、1～50重量%、好ましくは1～20重量%の範囲にあることがよい。

【0168】

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

40

【0169】

－注入層－

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、正孔注入層と電子注入層があり、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。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0170】

－阻止層－

阻止層は、発光層中に存在する電荷（電子若しくは正孔）及び／又は励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層及び正孔輸送層の間に

50

配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層及び電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層又は励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層及び励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

【0171】

－正孔阻止層－

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

10

【0172】

－電子阻止層－

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0173】

－励起子阻止層－

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

20

30

【0174】

－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、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0175】

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。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、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、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、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、また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を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

40

【0176】

－電子輸送層－

50

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、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0177】

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、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い。使用できる電子輸送層としては例えば、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、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等が挙げられる。さらに、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。さら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。

10

【0178】

上述の方法により作成された有機EL素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光及び遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。蛍光については、通常、蛍光発光が生じる場合、その発光寿命は2 μ S以下となり、遅延蛍光発光が生じる場合、その発光寿命は2 μ Sよりも長い発光寿命が観察され、区別できる。

20

一方、りん光については、本発明の化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

【0179】

本発明の有機EL素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に、本発明の特定の骨格を有する有機発光材料を含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。また、バックライト、照明等にも利用できる。

30

【実施例】

【0180】

以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号に対応する。また、実施例番号の次に(R)と付した実施例は、参考例又は比較例であることを意味する。

【0181】

合成例1

化合物(11)の合成

40

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに1,2-シクロヘキサジオン33.3 g (297.0mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0 g (594.7mmol)を装入し、エタノール1000mlを加えて攪拌した。その後、同フラスコ内に濃硫酸3.0 g (30.6mmol)を5分間かけ滴下した後、65℃まで加熱し、4時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた紫茶色結晶を濾取し、濾取した結晶をエタノール500mlで二回、リスラリー洗浄をおこなった。これを、減圧乾燥して紫茶色粉末80.0 g (280.5mmol、収率96.3%)を得た。

次に、1000ml三口フラスコに上記紫茶色粉末72.0 g (261.5mmol)を装入し、これに酢酸720g、トリフルオロ酢酸72.0gを加えて攪拌した。その後100℃まで加熱し、15時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた黄色結晶を濾取した後、濾取した結晶を酢酸200mlでリンス洗浄をおこなった後、ヘキサン200mlでリンス洗浄をおこなった。これを、減圧乾

50

燥して白色粉末28.0 g (109.4mmol、収率41.8%)を得た。

【0182】

次に、脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに上記で得た白色粉末26.0 g (101.4mmol)、ヨードベンゼン122.7 g (601.4mmol)、よう化銅54.7 g (287.2mmol)、炭酸カリウム66.7 g (482.6mmol)を装入し、これにキノリン800mlを加えて攪拌させた。その後190℃まで加熱し、72時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水500ml、ジクロロメタン500mlを加え、攪拌を行った後、生じた黄色結晶を濾取した。濾液を2000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を500mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色固体12.7 g (38.3mmol、収率37.8%)を得た。

10

次に、脱気窒素置換した500ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム2.16 g (49.5mmol)を装入し、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)70mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行った。上記で得た白色粉末12.7 g (38.3mmol)の脱水DMF70ml溶液を同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を継続した。その後、塩化シアヌル3.54 g (19.2mmol)の脱水DMF70ml溶液を同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を継続した後、水350 gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300 gで二回リスラリーを行い、その後、メタノール300gにてリスラリーを行った。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末11.3 g (14.5mmol、収率75.5%)を得た。

20

【0183】

次に1000ml三口フラスコに上記で得た白色粉末10.0 g (12.9mmol)、4-ビフェニルボロン酸3.25 g (16.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.5 g (1.3mmol)を装入し、エタノール50ml、トルエン100mlを加えて攪拌した。その後、炭酸ナトリウム6.5 g (47.0mmol)を水50mlに溶解し、同フラスコ内に加え85℃まで加熱し、5時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水100ml、トルエン100mlを加え、攪拌を行った後、不溶物を濾別した。濾液を1000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して黄色固体の化合物(11)6.9 g (7.7mmol、収率59.7%)を得た。

30

化合物(11)のEI-MS(M+1)は894、融点は未検出であった。

【0184】

実施例1

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paの条件にて化合物(11)を蒸着源から蒸着し、薄膜を0.2nm/秒にて100nmの厚さで形成した。作成した薄膜にN2レーザーにより337nmの光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを温度5 Kで評価したところ、466nmの蛍光発光及び486nmの燐光発光が確認された。この波長から化合物(11)の励起一重項エネルギーが2.66 eV、励起三重項エネルギーが2.55 eVであることがわかった。また、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差(ΔE)は0.11 eVであった。

40

【0185】

実施例2(R)

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paの条件にて1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)を蒸着源から蒸着し、薄膜を0.2nm/秒にて100nmの厚さで形成した。作成した薄膜にN2レーザーにより337nmの光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを5 Kで評価したところ、375nmの蛍光発光及び420nmの燐光発光が確認された。この波長からmCPの励起一重項エネルギーが3.30 eV、励起三重項エネルギーが2.95 eVであることがわかった。

mCPは、化合物(11)の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーに対して、

50

0.64 eV高い励起一重項エネルギー、0.4 eV高い励起三重項エネルギーを有すると計算される。

【0186】

実施例 3

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Pa の条件にて化合物(11)とmCPとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物(11)の濃度が6.0wt %である薄膜を0.3 nm/秒にて100nmの厚さで形成し、有機PL素子とした。浜松ホトニクス(株)製C9920-02型絶対量子収率測定装置を用いて、N2レーザーにより337nmの光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを300Kでの特性評価を行ったところ、化合物(11)に由来する478nmの発光が確認され、その際の外部発光効率は41%であった。次に、この素子にN2レーザーにより337nmの光を照射した際の時間分解スペクトルの評価を、浜松ホトニクス(株)製C4334型ストリークカメラにより行った。2μs以下の発光寿命の成分を蛍光、発光寿命が2μsより長い成分を遅延蛍光と判断した。その結果、素子発光のうち、蛍光成分が35%、遅延蛍光成分が65%であった。

10

【0187】

上記と同様に、PL素子の評価の温度を150K、200K又は250Kとした結果を併せて表1に示す。

【0188】

【表1】

温度	外部発光効率 (%)	蛍光成分 (%)	遅延蛍光成分 (%)
300K	41	35	65
250K	39	35	65
200K	43	33	67
150K	24	60	40

20

【0189】

実施例 4

実施例3において化合物(11)の濃度を2.0wt%、10.0wt%又は14.0wt%とした有機PL素子を得た。この有機PL素子について、実施例3と同様にして、150K、200K、250K及び300Kでの評価を行った。結果を表2に示す。

30

【0190】

【表 2】

温度	濃度 wt%	外部発光効率 (%)	蛍光成分 (%)	遅延蛍光成分 (%)
300K	2	38	39	61
250K	2	28	44	56
200K	2	30	47	53
150K	2	30	64	36
300K	10	40	24	76
250K	10	43	24	76
200K	10	40	31	69
150K	10	32	35	65
300K	14	39	28	72
250K	14	31	29	71
200K	14	26	33	67
150K	14	24	53	47

10

20

【0191】

実施例 5

膜厚100nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に三酸化モリブデンを0.7nmの厚さに形成した。次に、ジフェニルナフチルジアミン (NPD) を40 nmの厚さに形成した。次に、mCPを10nmの厚さに形成した。次に、化合物(11)とmCPを異なる蒸着源から、共蒸着し、20nmの厚さに形成した。この時、化合物(11)の濃度は6.0wt%であった。次に、バソフェナントロリン(BPhen)を40nmの厚さに形成した。更に、セシウムを、0.5nmの厚さに形成した。最後に、電極としてアルミニウム(Al)を70nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

30

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加しながら、浜松ホトニクス(株)製C9920-02型絶対量子収率測定装置を用いて、300Kでの特性評価を行った。その結果、化合物(11)に由来する478nmの発光が確認された。外部発光効率は、 0.03 mA/cm^2 の電流密度において、3.4%であった。次に、浜松ホトニクス(株)製C4334型ストリークカメラにより、この素子の時間分解スペクトルの評価を行った。2 μS 以下の発光寿命の成分を蛍光、発光寿命が2 μS より長い成分を遅延蛍光と判断した。その結果、素子発光のうち、蛍光成分が60%、遅延蛍光成分が40%であった。

40

この有機EL素子について、 5 mA/cm^2 の電流密度とした他は上記と同様にして150K、200K、250K、及び300Kで評価した結果を併せて表3に示す。

【0192】

【表 3】

温度	外部発光効率 (%)	蛍光成分 (%)	遅延蛍光成分 (%)
300K	2.0	60	40
250K	1.9	52	48
200K	1.7	42	58
150K	1.6	45	55

10

【0193】

実施例 6 (R)

オクタエチルポルフィリンフッ化スズ錯体 ($\text{SnF}_2(\text{OEP})$) 10mg をメタノール/ジクロロメタン (重量比=1/9) 混合溶液に溶解した。この溶液をろ紙に含浸させたのち乾燥した後、N₂レーザーにより 337nm の光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを 5 K で評価したところ、570nm の蛍光発光及び 706nm の燐光発光が確認された。この波長から $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ の励起一重項エネルギーが 2.17 eV、励起三重項エネルギーが 1.76 eV、 ΔE が 0.41 eV であることがわかった。

20

【0194】

実施例 7 (R)

5wt% ポリビニルカルバゾール (PVCz) ジクロロメタン溶液を用い、ガラス基板上にスピコート法にて、100nm の厚さで薄膜を形成した。作成した薄膜に N₂レーザーにより 337nm の光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを 5 K で評価したところ、376nm の蛍光発光及び 425nm の燐光発光が確認された。この波長から PVCz の励起一重項エネルギーが 3.30 eV、励起三重項エネルギーが 2.91 eV であることがわかった。

実施例 6 における $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの測定結果と対比すると、PVCz は $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ に対して、1.13 eV 高い励起一重項エネルギー、1.15 eV 高い励起三重項エネルギーを有している。

30

【0195】

実施例 8 (R)

ガラス基板上にスピコート法にて、 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 10mg と PVCz 500mg のジクロロメタン 10ml 溶液を用い、ガラス基板上にスピコート法にて、 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ と PVCz の混合物の薄膜を 100nm の厚さで形成して、有機 PL 素子とした。この有機 PL 素子について、実施例 3 と同様にして 300 K での特性評価を行ったところ、 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ に由来する 570nm の発光が確認された。外部発光効率は 1.4% であった。また、素子発光のうち、蛍光成分が 49%、遅延蛍光成分が 51% であった。

【0196】

実施例 9 (R)

膜厚 100nm の ITO からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜、陰極をスピコート法又は真空蒸着法にて、積層した。まず、ITO 上にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合物の水溶液 (PEDOT:PSS 水溶液) を用い 40 nm の厚さに形成した。次に、 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ 10mg と PVCz 500mg のジクロロメタン 10ml 溶液を用い、 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ と PVCz の混合物の薄膜を 100nm の厚さで形成した。次に、電極としてのマグネシウムと銀の合金 (Mg/Ag=10/1) を 100nm の厚さで製膜し、最後に、銀 (Ag) を 10nm の厚さに形成し、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子について、実施例 5 と同様にして 300 K での特性評価を行ったところ、 $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ に由来する 570nm の発光が確認された。外部発光効率は 0.01% であった。また、素子発光のうち、蛍光成分が 48%、遅延蛍光成分が 52% であった。

40

50

【0197】

実施例10 (R)

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paの条件にて4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)を蒸着源から蒸着し、薄膜を0.2 nm/秒にて100nmの厚さで形成した。作成した薄膜にN₂レーザーにより337nmの光を照射した際の発光スペクトルを5 Kで評価したところ、393 nmの蛍光発光及び488 nmの燐光発光が確認された。この波長から化合物CBPの励起一重項エネルギーが3.15 eV、励起三重項エネルギーが2.54 eVであることがわかった。実施例1における化合物(11)の励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの測定結果と対比すると、CBPが化合物(11)に対して0.49 eV高い励起一重項エネルギー、0.01 eV低い励起三重項エネルギーを有していることがわかった。

10

【0198】

実施例11

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paの条件にて化合物(11)とCBPとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物(11)の濃度が6 wt %である薄膜を0.2 nm/秒にて100nmの厚さで形成し、有機PL素子とした。この有機PL素子について、実施例3と同様にして300 Kでの特性評価を行ったところ、化合物(11)に由来する478 nmの発光が確認された。外部発光効率は17%であった。また、素子発光のうち、蛍光成分が45%、遅延蛍光成分が55%であった。

この有機PL素子について、上記と同様にして150 K、200 K、及び250 Kで評価した結果を併せて表4に示す。

20

【0199】

【表4】

温度	外部発光効率 (%)	蛍光成分 (%)	遅延蛍光成分 (%)
300K	17	45	55
250K	14	39	61
200K	10	41	59
150K	5	37	63

30

【0200】

実施例12

膜厚100nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に、ジフェニルナフチルジアミン (NP D)を40 nmの厚さに形成した。次に、mCPを10 nmの厚さに形成した。次に、化合物(11)とmCPを異なる蒸着源から、共蒸着し、20 nmの厚さに形成した。この時、化合物(11)の濃度は6.0 wt %であった。

40

次に、3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl (BP4mPy)を40nmの厚さに形成した。更に、フッ化リチウムを、0.8 nmの厚さに形成した。最後に、電極としてアルミニウム (Al)を70nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。この有機EL素子について、実施例5と同様にして300 Kでの特性評価を行ったところ、化合物(11)に由来する495 nmの発光が確認された。外部発光効率は、0.01 mA/cm²の電流密度において、5.5%であった。また、素子発光のうち、蛍光成分が60%、遅延蛍光成分が40%であった。

【0201】

以上のように、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差 ΔE が0.2 eV以下を示す化合物、又は一般式(1)で表わされる本発明のインドロカルバゾール化合物は

50

、遅延蛍光を発光する材料として知られる $\text{SnF}_2(\text{OEP})$ (ΔE が0.41 e V) に比べ、高効率なPL発光素子、及びEL発光素子を与えることがわかる。

【0202】

合成例2

化合物(31)の合成

窒素雰囲気下、1,2-シクロヘキサジオン33.3 g (0.30 mol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0 g (0.60 mol)とエタノール1000 mlを室温で攪拌しながら、濃硫酸3.0 g (0.031 mol)を5分かけて滴下した後に、65℃で加熱しながら4時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、エタノール(2 × 500 ml)を用いて洗浄を行い、紫茶色結晶80.0 gを得た。この結晶72.0 g (0.26 mol)、トリフルオロ酢酸72.0 gと酢酸720.0 gを100℃で加熱しながら15時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、酢酸(200 ml)で洗浄した。リスラリー精製を行い、白色結晶として(B-1) 30.0 g (収率45%)を得た。

10

【0203】

窒素雰囲気下、(B-1) 26.0 g (0.10 mol)、ヨードベンゼン122.7 g (0.60 mol)、ヨウ化銅54.7 g (0.29 mol)、炭酸カリウム66.7 g (0.48 mol)とキノリン800 mlを190℃で加熱しながら72時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 ml)とジクロロメタン(500 ml)を攪拌しながら加えた。析出した結晶をろ別した後に、有機層を蒸留水(3 × 500 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として(B-2) 13.7 g (収率41%)を得た。

20

【0204】

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに塩化シアヌル72.2g(0.392mol)、脱水テトラヒドロフラン(THF)500mlを加え、攪拌した。フラスコ内容液の温度を-20℃以下に保ちながら1mol/l臭化フェニルマグネシウム、THF溶液500mlを同フラスコ内に2時間かけて滴下した後、0.5時間攪拌を続けた。その後、同フラスコ内にトルエン300ml、2N塩酸500mlをフラスコ内容液の温度を5℃以下に保ちながら加えた。フラスコ内容液を2000ml分液ロートに移し、有機層と水層に分画した。有機層を水300mlで二回洗浄、飽和食塩水で一回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行った。硫酸マグネシウムを濾別した後、濾液を2000mlナスフラスコに移し、溶媒を減圧留去した。得られた微黄色結晶にn-ヘキサン1.0kgを加え、加熱、攪拌を行った。その後、冷却し、析出した針状結晶を濾取、乾燥し(B-3) 50.9 g (0.225mol、収率57.4%)を得た。

30

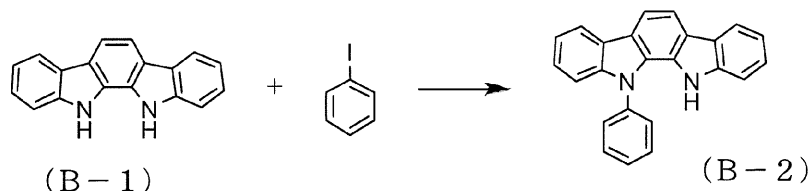
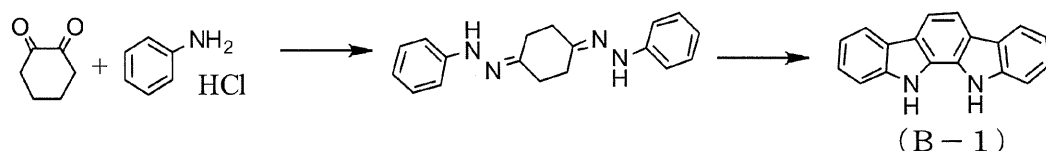
【0205】

脱気窒素置換した500ml三口フラスコに56%水素化ナトリウム1.64g、脱水DMF50mlを加え、攪拌を行った。次に(B-2) 10.0g(30.1mmol)を脱水DMF60mlに溶解させた溶液を同フラスコ内に30分かけて滴下した。その後、1時間攪拌を続けた。次に(B-3) 7.00 g (30.9mmol)を脱水DMF60mlに溶解させた溶液を同フラスコ内に30分かけて滴下した。その後、一昼夜攪拌を続けた。次に同フラスコ内に水300 gを加え、析出した黄色結晶を濾取した。濾取した黄色結晶をメタノールにてリスラリーを行い、乾燥させ(B-4) 15.0 g (28.7mmol、収率95.6%)を得た。

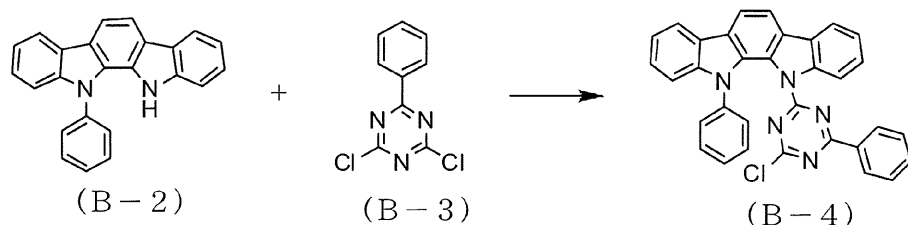
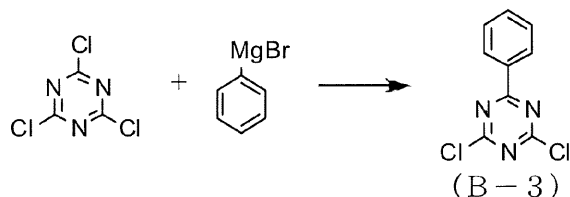
40

反応式を次に示す。

【0206】



10



20

【0207】

窒素雰囲気下、p-ブロモヨードベンゼン50 g (177mmol)、カルバゾール30.0 g (179.4mmol)、ヨウ化銅1.0 g (5.25mmol)、リン酸三カリウム187.5 g (885mmol)、1,4-ジオキサン500 mlを加え攪拌した。そこに、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン6.0 g (52.5mmol)を加え、110℃まで加熱し4時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、無機物をろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣にメタノール600mlを加え、2時間、加熱リッスラーを行った。冷却後、析出物を濾取した後、減圧乾燥を行い、淡茶色結晶の (B-5) 50gを得た。(140.0mmol、収率78.9%)を得た。

30

【0208】

窒素雰囲気下、マグネシウム3.6g (149mmol)、脱水THF 150ml加え、加熱還流した。そこに、(B-5) 40.0g (124mmol)を脱水THF 150mlに溶解した溶液を同フラスコ内に30分で滴下する。その後2時間継続した。原料の消失を確認し、冷却した (A液)。

窒素雰囲気下、トリメトキシボラン19.3g (186mmol)、脱水THF 200ml加え、氷浴に入れ、内温0℃以下にした。そこに、上記A液を45分で滴下した後、1時間攪拌を継続した。同フラスコにメタノール12mlを加え、反応を停止した。その後、2M HCl 130mlを加え室温で2時間攪拌を継続した。析出した結晶を濾取した。濾液についてTHFを減圧留去し、トルエンにて3回抽出を行った。トルエン層に硫酸マグネシウムを加え、脱水した後、硫酸マグネシウムを濾別した。濾液を減圧濃縮した。得られた固体に対し酢酸エチル300gを加え、1時間、加熱リッスラーを行った。室温まで冷却し、析出物を濾過した。その後、減圧乾燥を行い、灰色固体の (B-6) 25.7g (89.5mmol、収率 72.2%)を得た。

40

【0209】

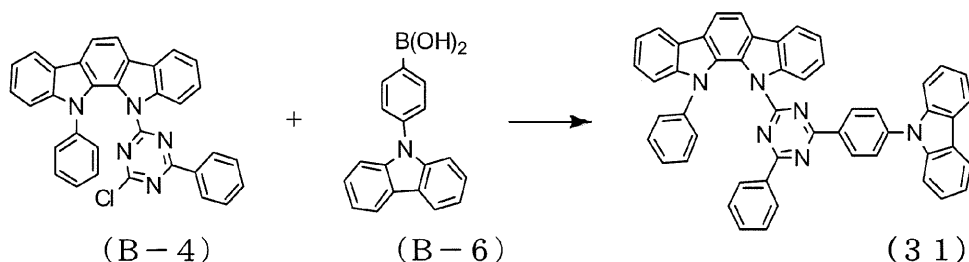
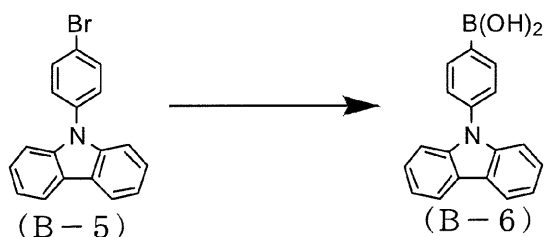
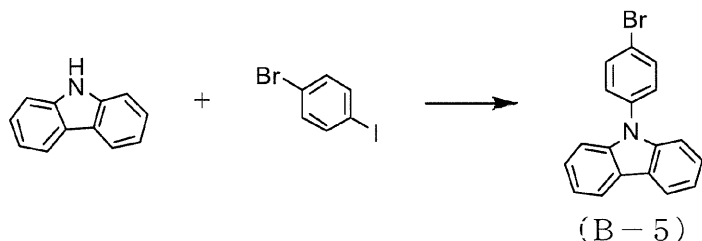
脱気窒素置換した300ml三口フラスコに上記で得た (B-4) 6.7 g (12.9mmol)、(B-6) 4.1 g (14.2mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.5 g (1.3mmol) エタノール50ml、トルエン100mlを加えて攪拌した。その後、炭酸ナトリウム6.5 g (47.0mmol)を水50mlに溶解させ、同フラスコ内に加え85℃まで加熱し、5時間攪

50

拌した。一旦、室温まで冷却した後、水100ml、トルエン100mlを加え、攪拌を行った後、一旦、不溶物を濾別した。濾液を1000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより黄色固体の化合物(31) 6.9g (9.5mmol、収率73.6%)を得た。EI-MS (M+1) は729であった。

反応式を次に示す。

【0210】



【0211】

合成例 3

化合物(130)の合成

窒素雰囲気下、インドール20.0g (0.17 mol)の脱水ジエチルエーテル300ml溶液を室温で攪拌しながら、濃硫酸211.7g (2.16 mol)に濃塩酸112.0g (1.10mol)を1時間かけて滴下し発生させた塩化水素ガスを吹き込んだ。反応溶液を室温で15時間攪拌した後に、酢酸エチル121.0gと飽和炭酸水素ナトリウム水溶液303.2gを加えた。水層を酢酸エチル(2×100ml)で抽出した後に、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100 ml)と蒸留水(2×100ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をトルエン150mlに溶解し、パラジウム/活性炭2.5gを加えた後に、111℃で加熱還流しながら3時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、パラジウム/活性炭をろ別し、溶媒を減圧留去した。再結晶により精製を行い、白色結晶として(F-1) 14.7g(収率37%)を得た。

40

【0212】

窒素雰囲気下、(F-1) 14.1g (0.061mol)、N,N'-ジメチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール11.4g (0.071mol)と酢酸110.0gを118℃で加熱還流しながら8時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、酢酸(30ml)で洗浄した。得られた結晶をリスラリー精製し、白色結晶として(F-2) 10.4g (収率67%)を得た。

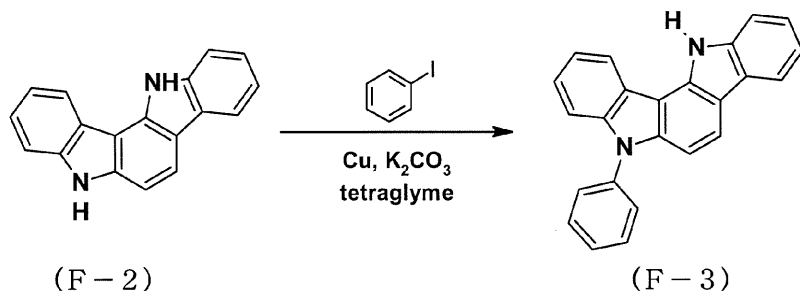
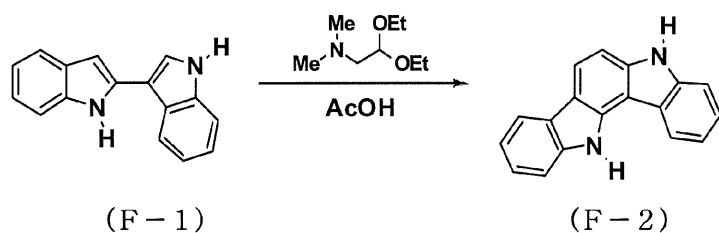
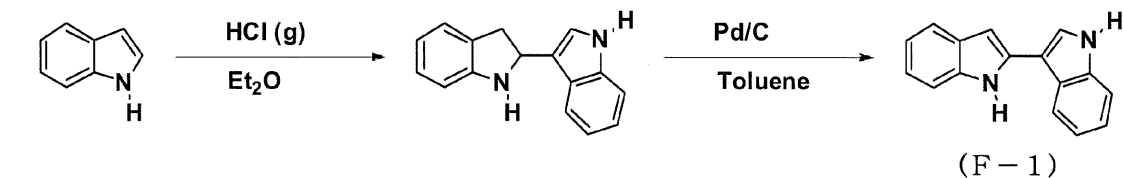
【0213】

50

窒素雰囲気下、(F-2) 10.0g (0.039mol)、ヨードベンゼン39.8 g (0.20mol)、銅6.2g (0.098mol)、炭酸カリウム8.1g (0.059mol)、テトラグライム200mlを加えて撹拌した。その後190℃まで加熱し、24時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、銅、無機物をろ別した。ろ液に蒸留水200 mlを加えて撹拌し、析出した結晶をろ別した。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の(F-3) 9.7 g (0.029mol、収率75%)を得た。

反応式を次に示す。

【0214】



【0215】

次に、脱気窒素置換した200ml三口フラスコに塩化シアヌル12.5 g (0.068mol)、脱水THF 55mlを加え、氷浴中にて窒素気流中下で撹拌した。その後、32%臭化フェニルマグネシウムTHF溶液 105.6g(0.186mol)を同フラスコ内に2時間かけ滴下した。滴下中の温度は15℃以下を保った。滴下終了後、1.5時間撹拌を継続した。その後、同フラスコ内にトルエン80gを加えた。その後、氷浴中にて冷却を行い、同フラスコ内に12% HCl水溶液 76.5g(0.254mol)を15分かけ滴下した。滴下中の温度は30℃以下を保った。フラスコ内容物を500ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣にメタノール110gを加え、撹拌を1時間行った後に析出物を濾別し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行い(F-4) 14.5 g (6.5 mmol、収率50.2%)を得た。

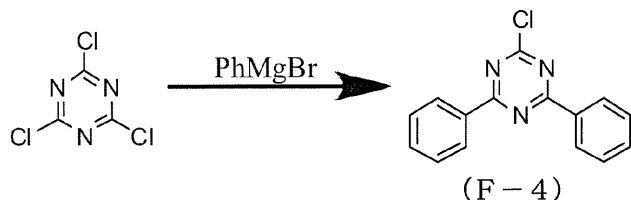
【0216】

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム2.18 g (50.0mmol)、脱水DMF70mlを加え、窒素気流中下で撹拌を行う。(F-3) 13.5 g (40.6mmol)に脱水DMF150mlを加え、溶解させ、その後、同フラスコ内に10分間かけ滴下した。滴下終了後、1時間撹拌を継続した。次に、(F-4) 10.4 g (39.0mmol)の脱水DMF150ml溶液を、同フラスコ内に1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間撹拌を継続した。その後、水600 gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300 gで二回リスラリーを行い、そ

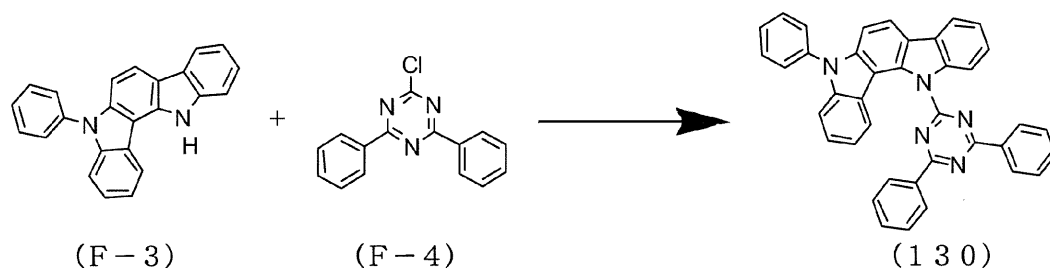
の後、メタノール300gにてリスラリーを行った。得られた結晶をカラムクロマトグラフィーで精製する事により、黄色固体の化合物(130) 13.1g (23.2mmol、収率57.2%)を得た。化合物(130)のEI-MS (M+1)は564であった。

反応式を次に示す。

【0217】



10



20

【0218】

合成例 4

化合物(183)の合成

脱気窒素置換した500ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム2.16g (49.5mmol)、脱水DMF70mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行った。合成例2記載の方法により得た(B-2) 13.7g (41.2mmol)を脱水DMF70mlに加え、溶解し、その後、同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を継続した。その後、塩化シアヌル3.76g (20.4mmol)を脱水DMF70mlに加え、溶解し、その後、同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を継続した後、水350gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リスラリーを行い、その後、メタノール300gにてリスラリーを行った。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の(B-7) 10.9g (14.0mmol、収率70.0%)を得た。

30

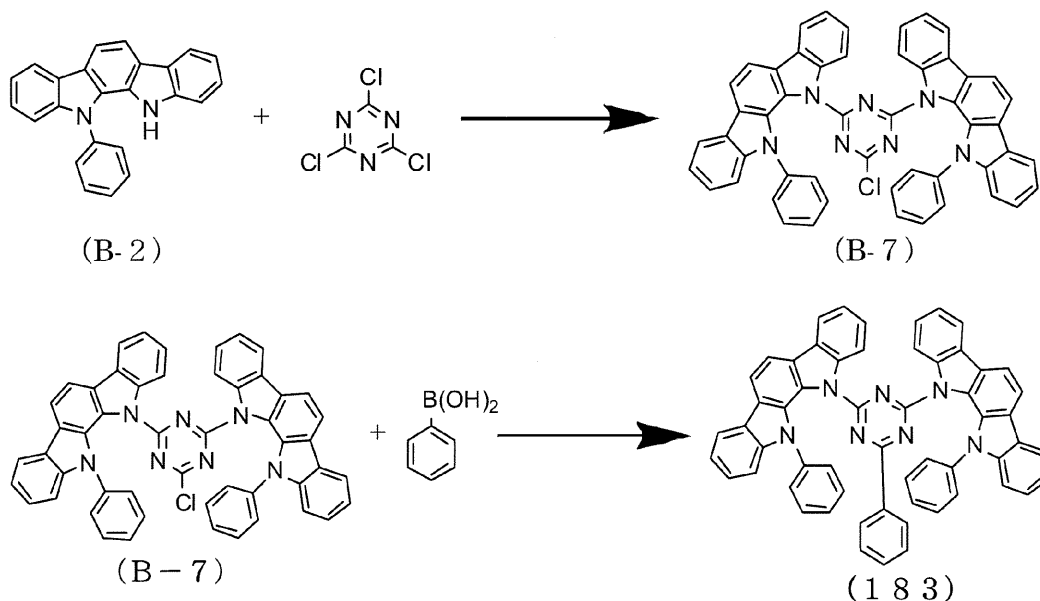
【0219】

300ml三口フラスコに(B-7) 10.0g (12.9mmol)、フェニルボロン酸2.0g (16.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.5g (1.3mmol)エタノール50ml、トルエン100mlを加えて攪拌させた。その後、炭酸ナトリウム6.5g (47.0mmol)を水50mlに溶解し、同フラスコ内に加え85℃まで加熱し、5時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水100ml、トルエン100mlを加え、攪拌を行った後、一旦、不溶物を濾別した。濾液を1000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して黄色固体の化合物(183) 5.3g (6.5mmol、収率50.2%)を得た。化合物(183)のEI-MS (M+1)は818であった。

40

反応式を次に示す。

【0220】



10

【0221】

合成例 5

次に示す反応式にしたがい化合物 (192) を合成した。

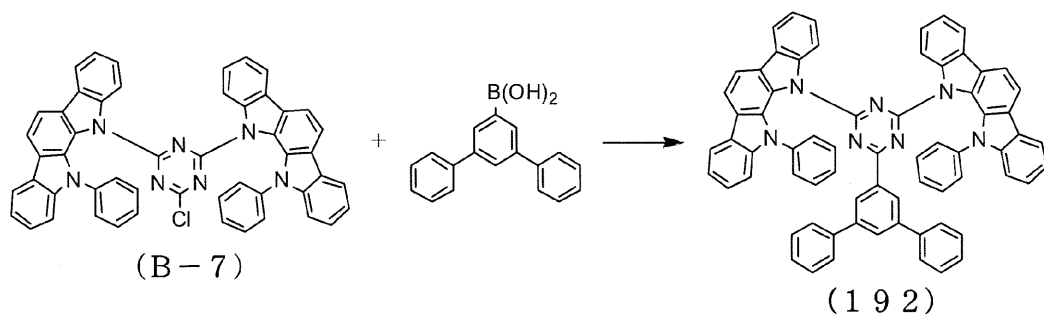
20

300ml三口フラスコに (B-7) 10.0 g (12.9mmol)、(3,5-ジフェニルフェニル)ボロン酸4.5 g (16.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.5 g (1.3mmol) エタノール50ml、トルエン100mlを加えて攪拌させた。その後、炭酸ナトリウム6.5 g (47.0mmol)を水50mlに溶解させ、同フラスコ内に加え85℃まで加熱し、5時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水100ml、トルエン100mlを加え、攪拌を行った後、一旦、不溶物を濾別した。濾液を1000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して黄色固体の化合物 (192) 4.7 g (4.8mmol、収率37.5%)を得た。化合物 (192) の EI-MS (M+1) は 971 であった。

30

反応式を次に示す。

【0222】



40

【0223】

実施例 13

実施例 1 において、化合物 (11) の代わりに、化合物 (31)、(130)、(183) 又は (192) を用いたほかは同様にして、薄膜を形成した。実施例 1 と同様にして、作成した薄膜に N2 レーザーにより 337 nm の光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを温度 5 K で評価した。蛍光発光及び燐光発光が確認された。蛍光発光波長 (Fλ) 及び燐光発光波長 (Pλ) から、各化合物の励起一重項エネルギー (S1) 及び励起三重項エネルギー (T1) を求めた。また、(S1) と (T1) の差 (ΔE) を求めた。結果を表 5 に示

50

す。

【 0 2 2 4 】

【 表 5 】

化合物	Fλ nm	Pλ nm	S1 eV	T1 eV	ΔE eV
31	503	521	2.47	2.38	0.09
130	500	500	2.48	2.48	0.00
183	456	470	2.72	2.64	0.08
192	468	479	2.65	2.59	0.06

10

【 0 2 2 5 】

実施例 1 4 ～ 1 7

実施例 3 において化合物 (1 1) の代わりに化合物 (3 1) 、 (1 3 0) 、 (1 8 3) 又は (1 9 2) を用いたほかは同様にして有機PL素子を得た。このPL素子について、実施例 3 と同様にして 1 5 0 K ～ 3 5 0 K での特性評価を行った。表 6 に結果を示す。

【 0 2 2 6 】

【表 6】

化合物	温度 K	外部発光効率 (%)	蛍光成分 (%)	遅延蛍光成分 (%)
31	350	30	13	87
31	325	27	14	86
31	300	33	13	87
31	250	35	10	90
31	200	35	10	90
31	150	42	9	91
130	325	23	30	70
130	300	30	16	84
130	250	40	15	85
130	200	47	16	84
130	150	50	21	79
183	350	36	58	42
183	325	41	58	42
183	300	46	52	48
183	250	44	54	46
183	200	48	53	47
183	150	57	61	39
192	350	29	55	45
192	325	39	45	55
192	300	45	39	61
192	250	41	43	57
192	200	45	41	59
192	150	60	49	51

10

20

30

【0227】

40

実施例 18

実施例 12 において化合物 (11) の代わりに化合物 (31) を用い、BP4mPy の代わりに BPhen を用い、アルミニウム (Al) の膜厚を 100 nm としたほかは同様にして有機 EL 素子を作成した。得られた有機 EL 素子について、実施例 12 と同様にして外部電源を接続し直流電圧を印加しながら、浜松ホトニクス (株) 製 C9920-02 型絶対量子収率測定装置を用いて、300 K での特性評価を行った。その結果、化合物 (31) に由来する 520 nm の発光が確認された。外部発光効率は、0.1 mA/cm² の電流密度において 5.6% であった。また、実施例 12 と同様にしてこの素子の時間分解スペクトルの評価を行った結果、素子発光のうち、蛍光成分が 44%、遅延蛍光成分が 56% であった。

【0228】

50

実施例 19

実施例 18において化合物(31)の代わりに化合物(130)を用いたほかは同様にして有機EL素子を作成した。得られた有機EL素子について、実施例 18と同様にして300 Kでの特性評価を行った。その結果、化合物(130)に由来する500nmの発光が確認された。外部発光効率は、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において4.1%であった。素子発光のうち、蛍光成分が61%、遅延蛍光成分が38%であった。

【0229】

実施例 20

実施例 18において化合物(31)の代わりに化合物(183)を用いたほかは同様にして有機EL素子を作成した。得られた有機EL素子について、実施例 18と同様にして、300 Kでの特性評価を行った。その結果、化合物(183)に由来する490nmの発光が確認された。外部発光効率は、 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において4.4%であった。素子発光のうち、蛍光成分が59%、遅延蛍光成分が41%であった。

10

【0230】

実施例 21

実施例 18において化合物(31)の代わりに化合物(192)を用いたほかは同様にして有機EL素子を作成した。得られた有機EL素子について、実施例 18と同様にして300 Kでの特性評価を行った。その結果、化合物192に由来する493nmの発光が確認された。外部発光効率は、 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において3.7%であった。素子発光のうち、蛍光成分が53%、遅延蛍光成分が47%であった。

20

【0231】

実施例 22

膜厚100nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に、ジフェニルナフチルジアミン(NPD)を40 nmの厚さに形成した。次に、mCPを10 nmの厚さに形成した。次に、化合物(130)を20 nmの厚さに形成した。次に、Bphenを40nmの厚さに形成した。更に、フッ化リチウムを、0.8 nmの厚さに形成した。最後に、電極としてアルミニウム(Al)を100nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加しながら、実施例 5と同様にして300 Kでの特性評価を行った。その結果、化合物(130)に由来する525 nmの発光が確認された。外部発光効率は、 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において5.8%であった。素子発光のうち、蛍光成分が59%、遅延蛍光成分が41%であった。

30

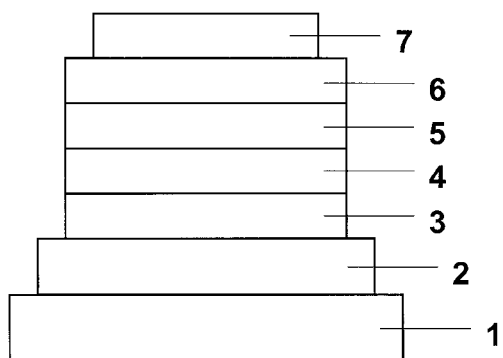
【産業上の利用の可能性】

【0232】

本発明の有機発光材料を用いた蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子は、高輝度・高効率で発光させることが可能となる。本発明の有機EL素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることができる。従って、本発明の有機EL素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えば、OAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯等の照明分野への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

40

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成23年8月25日(2011.8.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

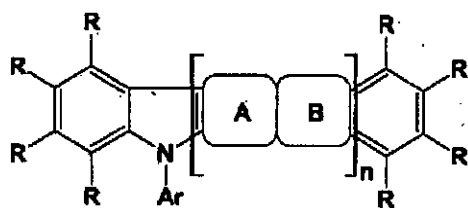
【補正方法】変更

【補正の内容】

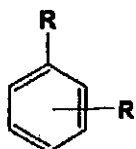
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

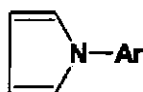
蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、下記一般式（1）で示される化合物からなることを特徴とする有機発光材料。



(1)



(1 a)



(1 b)

ここで、環 A は隣接環と任意の位置で縮合する式 (1 a) で表される芳香環を表し、環 B は隣接環と任意の位置で縮合する式 (1 b) で表される複素環を表す。式 (1)、(1 b) 中の Ar は、独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。式 (1)、(1 a) 中の R は、独立に水素、又は炭素数 1-10 のアルキル基、炭素数 1-10 のアルコキシ基、炭素数 1-10 のアルキルチオ基、炭素数 1-10 のアルキルアミノ基、炭素数 2-10 のアシル基、炭素数 7-20 のアラルキル基、置換若しくは未置換の炭素数 6-30 の芳香族炭化水素基、及び置換若しくは未置換の炭素数 3-30 の芳香族 6 員複素環基からなる群れから選択される 1 個の置換基であり、隣接する置換基が一体となって環を形成してもよい。n は 1 以上 4 以下の整数を示す。

【請求項 2】

蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料の励起一重項エネルギー (S1) と励起三重項エネルギー (T1) の差が 0~0.2 eV であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。

【請求項 3】

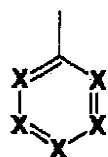
一般式 (1) において、n が 1 であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。

【請求項 4】

一般式 (1) において、Ar の少なくとも 1 つが芳香族複素環基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。

【請求項 5】

一般式 (1) において、Ar の少なくとも 1 つが下記一般式 (2) で示される基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機発光材料。



(2)

ここで、X は独立に N、C-H 又は C-Ar₁ を示し、少なくとも 1 つは N である。Ar₁ は独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。X が C-Ar₁ の場合、Ar₁ と X を含む環とで一辺を共有する縮合環を形成してもよい。

【請求項 6】

基板上に、請求項 1~5 のいずれかに記載の有機発光材料を含む少なくとも 1 つの発光層を有することを特徴とする蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子。

【請求項 7】

基板上に陽極と陰極を有し、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機発光材料を含む少なくとも 1 つの発光層が陽極と陰極の間に挟持されてなる有機電界発光素子であることを特徴とする請求項 6 記載の有機発光素子。

【請求項 8】

発光層中に、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機発光材料と、励起一重項エネルギー（S 1）及び励起三重項エネルギー（T 1）の少なくとも何れか一方が該有機発光材料のそれらより高いホスト材料とを含有することを特徴とする請求項 6 記載の有機発光素子。

【請求項 9】

発光層中に、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機発光材料と、励起一重項エネルギー（S 1）及び励起三重項エネルギー（T 1）の少なくとも何れか一方が該有機発光材料のそれらより高いホスト材料とを含有することを特徴とする請求項 7 記載の有機発光素子。

【請求項 10】

蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料であって、その有機発光材料の励起一重項エネルギー（S 1）と励起三重項エネルギー（T 1）の差が $0 \sim 0.2 \text{ eV}$ であることを特徴とする有機発光材料。

【請求項 11】

基板上に、請求項 10 に記載の有機発光材料を含む少なくとも 1 つの発光層を有することを特徴とする蛍光及び遅延蛍光型の有機発光素子。

【請求項 12】

発光層中に、請求項 10 に記載の有機発光材料と、励起一重項エネルギー（S 1）及び励起三重項エネルギー（T 1）の少なくとも何れか一方が該有機発光材料のそれらより高いホスト材料とを含有することを特徴とする請求項 11 記載の有機発光素子。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, C07D519/00, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-545630 A (Merck Patent GmbH), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0008], [0019] to [0025]; paragraphs [0035], compounds 24, 25; paragraph [0037], compounds 46, 47; paragraphs [0051] to [0052], [0058] to [0061] & WO 2006/122630 A1 & DE 102005023437 A1 & EP 1883688 A1 & AU 2006246743 A1 & CN 101228250 A & US 2008/0220285 A1 & KR 2008-015865 A & CA 2608765 A1 & TW 200706636 A & IN 200704836 P2	1-12
X A	JP 2004-214180 A (Canon Inc.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0021] to [0112], [0167] to [0169] & US 2004/0150327 A1	10-12 1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2011 (14.02.11)Date of mailing of the international search report
22 February, 2011 (22.02.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-050483 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 February 2002 (15.02.2002), claims; paragraph [0029] & WO 2001/091203 A1 & AU 200156781 A & EP 1214746 A2 & KR 2002-019534 A & US 2002/0146589 A1 & TW 518768 A	1-12
P,A	JP 2010-093181 A (Canon Inc.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraphs [0029], [0135], [0149] (Family: none)	1-12
P,A	JP 2010-114429 A (Canon Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0016] to [0023] (Family: none)	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/071568	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/06, C07D519/00, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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） CA, 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	JP 2008-545630 A (メルク パテント ゲーエムペーハー) 2008.12.18, 特許請求の範囲, 【0008】, 【0019】～【0025】, 【0035】化合物24, 25, 【0037】化合物46, 47, 【0051】～【0052】, 【0058】～【0061】&WO 2006/122630 A1&DE 102005023437 A1&EP 1883688 A1&AU 2006246743 A1&CN 101228250 A&US 2008/0220285 A1&KR 2008-015865 A&CA 2608765 A1&TW 200706636 A&IN 2007	1-12	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 14.02.2011		国際調査報告の発送日 22.02.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 天野 宏樹	4 V 9272 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 7 1 5 6 8
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
	0 4 8 3 6 P 2	
X	J P 2 0 0 4 - 2 1 4 1 8 0 A (キヤノン株式会社) 2 0 0 4 . 0 7 . 2 9	10-12
A	, 特許請求の範囲, 【0 0 2 1】～【0 1 1 2】, 【0 1 6 7】～【0 1 6 9】&US 2 0 0 4 / 0 1 5 0 3 2 7 A 1	1-9
A	J P 2 0 0 2 - 0 5 0 4 8 3 A (昭和電工株式会社) 2 0 0 2 . 0 2 . 1 5 , 特許請求の範囲, 【0 0 2 9】&WO 2 0 0 1 / 0 9 1 2 0 3 A 1 &AU 2 0 0 1 5 6 7 8 1 A &EP 1 2 1 4 7 4 6 A 2 &KR 2 0 0 2 - 0 1 9 5 3 4 A &US 2 0 0 2 / 0 1 4 6 5 8 9 A 1 &TW 5 1 8 7 6 8 A	1-12
PA	J P 2 0 1 0 - 0 9 3 1 8 1 A (キヤノン株式会社) 2 0 1 0 . 0 4 . 2 2 , 特許請求の範囲, 【0 0 2 9】, 【0 1 3 5】, 【0 1 4 9】 (ファミリー なし)	1-12
PA	J P 2 0 1 0 - 1 1 4 4 2 9 A (キヤノン株式会社) 2 0 1 0 . 0 5 . 2 0 , 特許請求の範囲, 【0 0 1 6】～【0 0 2 3】 (ファミリーなし)	1-12

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/14

B

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 遠藤 礼隆

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 安達 千波矢

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 吉村 和明

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 川田 敦志

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 宮崎 浩

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 甲斐 孝弘

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内

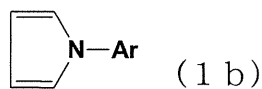
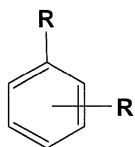
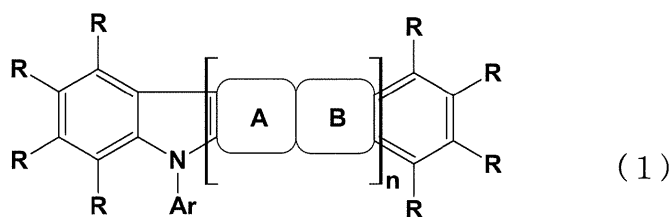
Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 BB06 BB08 CC02 CC04 CC12

DD59 DD66 DD68 DD69 FF19 FF20

4C050 AA01 BB04 CC04 EE02 FF01 GG01 HH04

4C072 MM01 UU10

【要約の続き】

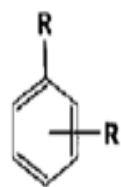
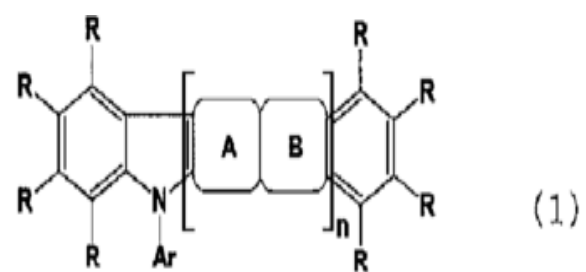


(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

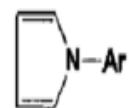
专利名称(译)	有机发光材料和有机发光元件		
公开(公告)号	JPWO2011070963A1	公开(公告)日	2013-04-22
申请号	JP2011545186	申请日	2010-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社 国立大学法人九州大学		
[标]发明人	遠藤礼隆 安達千波矢 吉村和明 川田敦志 宮崎浩 甲斐孝弘		
发明人	遠藤 礼隆 安達 千波矢 吉村 和明 川田 敦志 宮崎 浩 甲斐 孝弘		
IPC分类号	C09K11/06 C07D519/00 C07D487/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D487/04 C09B57/00 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1018 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0072 H01L51/5012 H05B33/10 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.640 C09K11/06.645 C09K11/06.690 C07D519/00.311 C07D487/04.137 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/BB08 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF19 3K107/FF20 4C050/AA01 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/EE02 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/HH04 4C072/MM01 4C072/UU10		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一		
优先权	2009277838 2009-12-07 JP 2010040036 2010-02-25 JP		
其他公开文献	JP5124785B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种荧光发光材料和一种使用该荧光发光材料的有机发光元件，该荧光发光材料提高了有机发光元件（例如，有机EL元件或有机PL元件）的发光效率。本发明的荧光材料包含具有由以下通式（1）表示的吡啶并咪唑骨架的化合物。本发明的有机发光器件在层压在基板上的阳极和阴极之间具有发光层，并且有机发光材料具有比发光层中的有机发光材料更高的激发三重态能量。有一种包含有机化合物作为主体材料的有机EL器件。在通式（1）中，环A表示与相邻环稠合的由式（1a）表示的芳族环，并且环B是与相邻环Ar稠合的由式（1b）表示的杂环。表示芳香族烃基或芳香族杂环基，R表示氢或一价取代基。n表示1到4的整数。



(1 a)



(1 b)