

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-9352

(P2014-9352A)

(43) 公開日 平成26年1月20日(2014.1.20)

| (51) Int.Cl.                 | F I             | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| <b>C09K 11/06 (2006.01)</b>  | C09K 11/06 650  | 3K107       |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b>  | H05B 33/14 B    | 4C050       |
| <b>C07D 487/04 (2006.01)</b> | C07D 487/04 147 |             |
| <b>C07D 487/14 (2006.01)</b> | C07D 487/14     |             |

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2012-149470 (P2012-149470)  
 (22) 出願日 平成24年7月3日(2012.7.3)

(71) 出願人 504145342  
 国立大学法人九州大学  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 佐藤 忠久  
 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立  
 大学法人長岡技術科学大学内  
 (72) 発明者 坂上 恵  
 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 志津 功将  
 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

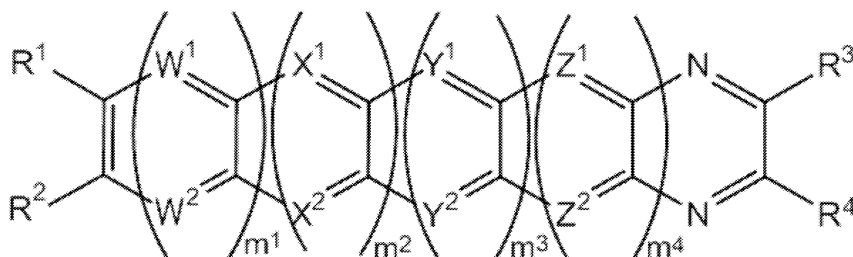
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料、化合物および有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高い有機発光素子を提供すること。

【解決手段】 下記一般式で表される化合物を発光層に有する有機発光素子。



[ R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup>は各々独立に水素原子または置換もしくは無置換の(N, N - ジアリアルアミノ)アリアル基を表し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup>の少なくとも1つは置換もしくは無置換の(N, N - ジアリアルアミノ)アリアル基を表す。W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。m<sup>1</sup> ~ m<sup>4</sup>は各々独立に0、1または2を表す。]

【選択図】 なし

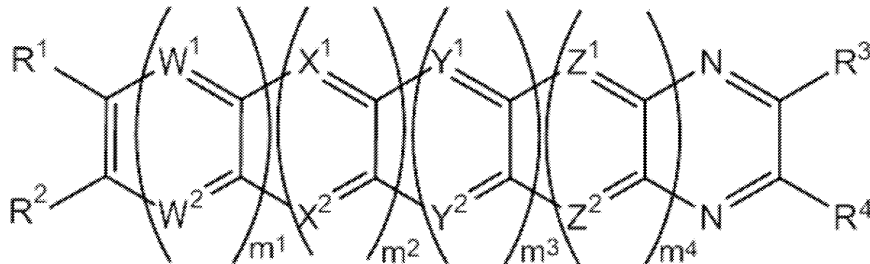
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

## 【化 1】

## 一般式(1)



10

[一般式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は各々独立に水素原子または置換もしくは無置換の(N,N-ジアリールアミノ)アリール基を表し、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>の少なくとも1つは置換もしくは無置換の(N,N-ジアリールアミノ)アリール基を表す。前記(N,N-ジアリールアミノ)アリール基のジアリールアミノ部分を構成する2つのアリール基は互いに連結していてもよい。W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>は各々独立に0、1または2を表す。]

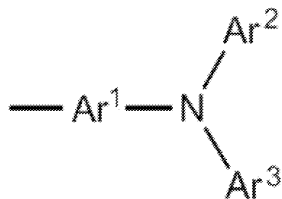
## 【請求項 2】

20

前記置換もしくは無置換の(N,N-ジアリールアミノ)アリール基が下記一般式(2)で表される基であることを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

## 【化 2】

## 一般式(2)



30

[一般式(2)において、Ar<sup>1</sup>は置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。一般式(1)中に複数の置換もしくは無置換の(N,N-ジアリールアミノ)アリール基が存在する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよい。]

## 【請求項 3】

前記一般式(2)において、Ar<sup>1</sup>が置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、または置換もしくは無置換のピフェニレン基であることを特徴とする請求項2に記載の発光材料。

## 【請求項 4】

40

前記一般式(2)において、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>が置換もしくは無置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基であることを特徴とする請求項2または3に記載の発光材料。

## 【請求項 5】

前記一般式(1)において、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の少なくとも4つが窒素原子であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の発光材料。

## 【請求項 6】

前記一般式(1)において、m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>が各々独立に0または1であることを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載の発光材料。

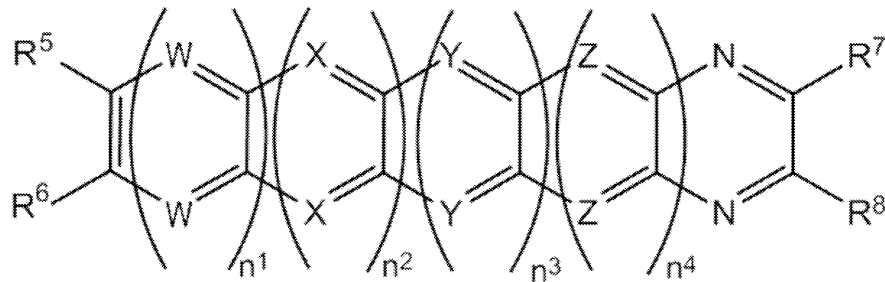
50

## 【請求項 7】

下記一般式(3)で表される化合物からなる請求項6に記載の発光材料。

## 【化 3】

## 一般式(3)



10

[一般式(3)において、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の4-(N, N-ジフェニルアミノ)フェニル基、置換もしくは無置換の4-[N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミノ]フェニル基、置換もしくは無置換の4-(カルバゾール-9-イル)フェニル基、または置換もしくは無置換の4-(5H-ジベンゾ[b, f]アゼピン-5-イル)フェニル基であり、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも一つは水素原子ではない。W、XおよびZは各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、Yは炭素原子を表す。 $n^1 \sim n^4$ は各々独立に0または1を表す。]

20

## 【請求項 8】

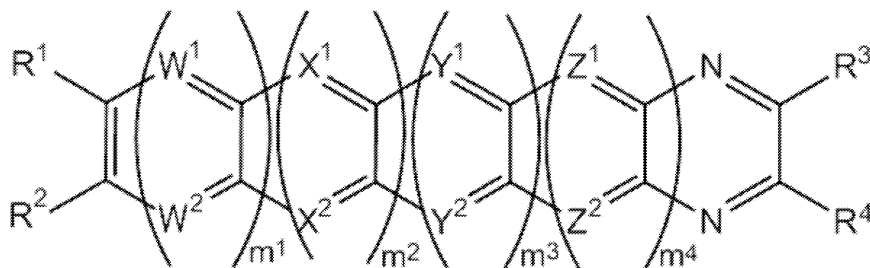
遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の発光材料。

## 【請求項 9】

下記一般式(1)で表される化合物。

## 【化 4】

## 一般式(1)



30

[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも一つは置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表す。前記(N, N-ジアリールアミノ)アリール基のジアリールアミノ部分を構成する2つのアリール基は互いに連結していてもよい。W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。 $m^1 \sim m^4$ は各々独立に0、1または2を表す。]

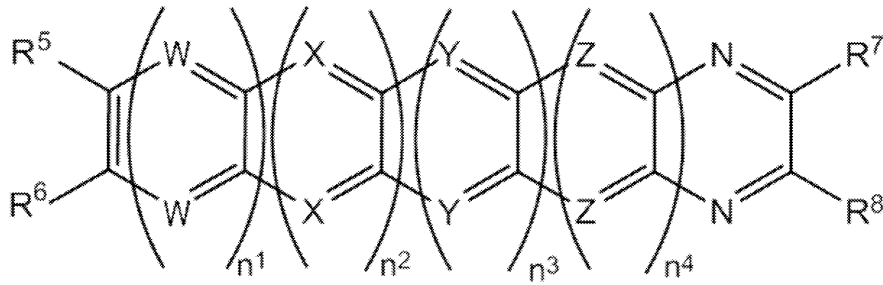
40

## 【請求項 10】

下記一般式(3)で表される化合物。

## 【化 5】

## 一般式 (3)



10

[ 一般式 (3) において、 $R^5 \sim R^8$  は各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の 4 - (N, N - ジフェニルアミノ) フェニル基、置換もしくは無置換の 4 - [N - フェニル - N - (1 - ナフチル) アミノ] フェニル基、置換もしくは無置換の 4 - (カルバゾール - 9 - イル) フェニル基、または置換もしくは無置換の 4 - (5H - ジベンゾ [b, f] アゼピン - 5 - イル) フェニル基であり、 $R^5 \sim R^8$  の少なくとも一つは水素原子ではない。W、X および Z は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、Y は炭素原子を表す。 $n^1 \sim n^4$  は各々独立に 0 または 1 を表す。]

## 【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

20

## 【請求項 1 2】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項 1 1 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 1 3】

有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の有機発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光効率が高い有機発光素子に関する。また、その有機発光素子に効果的に用いることができる発光材料と化合物にも関する。

30

## 【背景技術】

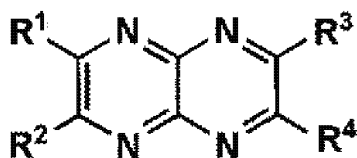
## 【0002】

ナフタレンの骨格を構成する 1, 4, 5, 8 位の炭素原子が窒素原子に置換された構造を有する 1, 4, 5, 8 - テトラアザナフタレン化合物について、これまでに幾つかの研究や発明がなされている。

例えば、特許文献 1 には、下記一般式で表される構造を有する 1, 4, 5, 8 - テトラアザナフタレン化合物 (特許文献 1 ではテトラアザシクロデカヘキサエン化合物と称されている) が記載されており、一般式中の  $R^1 \sim R^4$  は電子吸引基を表すものとされている。この一般式で表される化合物は、可視光線を照射すると 1, 3, 6, 8 - テトラアザシクロデカヘキサエン化合物に異性化し、紫外線を照射すると再び 1, 4, 5, 8 - テトラア

40

## 【化 1】



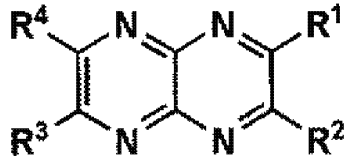
## 【0003】

一方、特許文献 2 には、下記一般式で表される構造を有する 1, 4, 5, 8 - テトラア

50

ザナフタレン化合物が記載されており、一般式中の  $R^1 \sim R^4$  はシアノ基、アミノ基、イミノ基、N-オキシド、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、ジアゾ基、アジド基またはアルキル基を表すものとされている。この一般式で表される化合物は、対向電極間に銀または銀化合物を含有する電解質を有し、銀の溶解析出を生じさせるように対向電極の駆動操作を行うエレクトロドポジション方式の表示素子の電極に用いることが提案されている。

【化 2】



10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-15373号公報

【特許文献2】特開2006-185484号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

このように1, 4, 5, 8-テトラアザナフタレン化合物について、これまでに幾つかの研究や発明がなされているが、この化合物を有機発光素子に用いることを提案したものはない。また、1, 4, 5, 8-テトラアザナフタレン化合物の2つのピラジン環の間に、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環からなる群より選択される1以上の環構造を直線状に縮合させた構造を有する類縁化合物についても、有機発光素子に用いることを提案したものは見あたらない。さらに、これらのポリアザアセン化合物については、合成すらされていないものも多い。このため、ポリアザアセン化合物の化学構造に基づいて発光材料としての有用性を予測することは極めて困難な状況にある。本発明者らはこのような技術の現状や課題を考慮して、ポリアザアセン化合物について、その有機発光素子の発光材料としての有用性を評価することを目的として検討を進めた。また、発光材料として有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構成を一般化することも目的として鋭意検討を進めた。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の構造を有するポリアザアセン化合物が有機発光素子の発光材料として極めて有用であることを明らかにした。そして、そのようなポリアザアセン化合物の中に遅延蛍光材料として有用な化合物があることを見出して、発光効率が高い有機発光素子を提供しうることを明らかにした。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

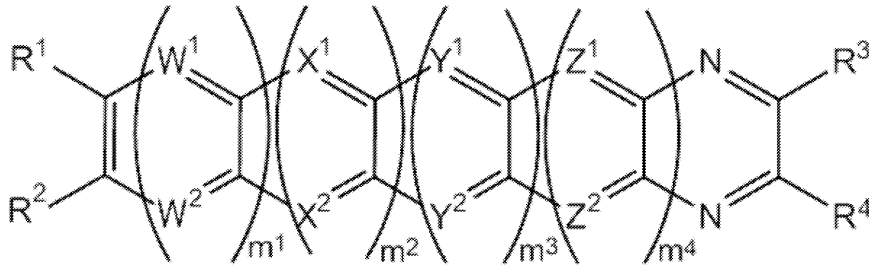
40

【0007】

[1] 下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

## 【化3】

## 一般式(1)



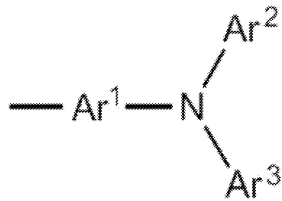
10

[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表す。前記(N, N-ジアリールアミノ)アリール基のジアリールアミノ部分を構成する2つのアリール基は互いに連結していてもよい。 $W^1, W^2, X^1, X^2, Y^1, Y^2, Z^1$ および $Z^2$ は、各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。 $m^1 \sim m^4$ は各々独立に0、1または2を表す。]

[2] 前記置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基が下記一般式(2)で表される基であることを特徴とする[1]に記載の発光材料。

## 【化4】

## 一般式(2)



20

[一般式(2)において、 $Ar^1$ は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $Ar^2$ および $Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $Ar^2$ および $Ar^3$ は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。一般式(1)中に複数の置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基が存在する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよい。]

30

[3] 前記一般式(2)において、 $Ar^1$ が置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、または置換もしくは無置換のビフェニレン基であることを特徴とする[2]に記載の発光材料。

[4] 前記一般式(2)において、 $Ar^2$ および $Ar^3$ が置換もしくは無置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基であることを特徴とする[2]または[3]に記載の発光材料。

[5] 前記一般式(1)において、 $W^1, W^2, X^1, X^2, Y^1, Y^2, Z^1$ および $Z^2$ の少なくとも4つが窒素原子であることを特徴とする[1]~[4]のいずれか一項に記載の発光材料。

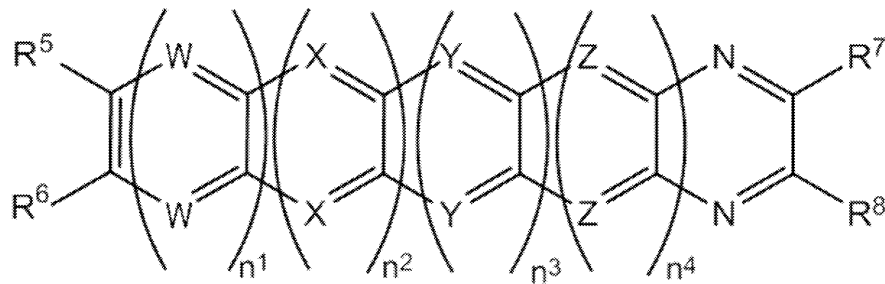
40

[6] 前記一般式(1)において、 $m^1 \sim m^4$ が各々独立に0または1であることを特徴とする[1]~[5]のいずれか一項に記載の発光材料。

[7] 下記一般式(3)で表される化合物からなる[6]に記載の発光材料。

## 【化 5】

## 一般式 (3)



10

[ 一般式 ( 3 ) において、 $R^5 \sim R^8$  は各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の 4 - ( N , N - ジフェニルアミノ ) フェニル基、置換もしくは無置換の 4 - [ N - フェニル - N - ( 1 - ナフチル ) アミノ ] フェニル基、置換もしくは無置換の 4 - ( カルバゾール - 9 - イル ) フェニル基、または置換もしくは無置換の 4 - ( 5 H - ジベンゾ [ b , f ] アゼピン - 5 - イル ) フェニル基であり、 $R^5 \sim R^8$  の少なくとも一つは水素原子ではない。W、X および Z は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、Y は炭素原子を表す。 $n^1 \sim n^4$  は各々独立に 0 または 1 を表す。 ]

[ 8 ] 遅延蛍光を放射することを特徴とする [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか一項に記載の発光材料。

[ 9 ] 上記一般式 ( 1 ) で表される化合物。

20

[ 10 ] 上記一般式 ( 3 ) で表される化合物。

[ 11 ] [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか一項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

[ 12 ] 遅延蛍光を放射することを特徴とする [ 11 ] に記載の有機発光素子。

[ 13 ] 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする [ 11 ] または [ 12 ] に記載の有機発光素子。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明の有機発光素子は、発光効率が高いという特徴を有する。また、本発明の化合物や発光材料は、有機発光素子の発光層として利用したときに発光効率を高めることができるという特徴を有する。なかでも、遅延蛍光を放射させる本発明の化合物や発光材料を用いれば、発光効率を飛躍的に高めることができる。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図 1】有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

40

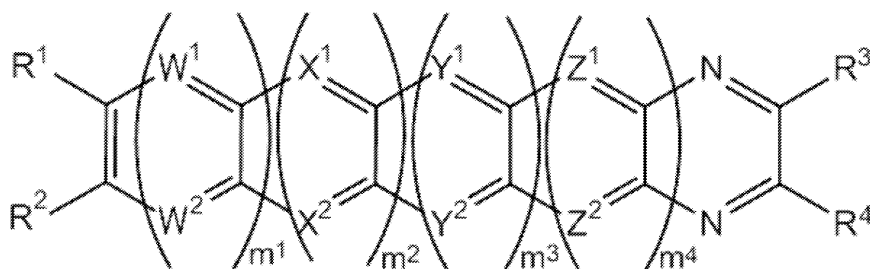
## 【0011】

[ 一般式 ( 1 ) で表される化合物 ]

本発明の発光材料は、下記一般式 ( 1 ) で表される化合物からなることを特徴とする。また、本発明の有機発光素子は、下記一般式 ( 1 ) で表される化合物を発光層の発光材料として含むことを特徴とする。そこで、一般式 ( 1 ) で表される化合物について、まず説明する。

## 【化6】

## 一般式(1)



10

## 【0012】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表す。置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基を表すのは、 $R^1 \sim R^4$ のうちの1つ以上であれば幾つであってもよく、1~3つの場合は $R^1 \sim R^4$ のうちのいずれが置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基であってもよい。 $R^1 \sim R^4$ のすべてが置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基である化合物や、 $R^1$ と $R^2$ の一方と、 $R^3$ と $R^4$ の一方の合計2つが置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基である化合物は、比較的合成が容易であるという利点がある。

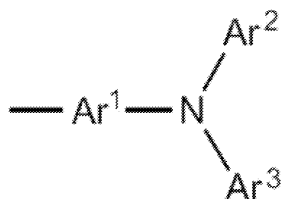
20

## 【0013】

$R^1 \sim R^4$ が採りうる置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基は、下記一般式(2)で表される基であることが好ましい。

## 【化7】

## 一般式(2)



30

## 【0014】

一般式(2)において、 $Ar^1$ は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。ここでいうアリーレン基は、単環からなるものであっても融合環を含むものであってもよい。アリーレン基の環骨格を構成する炭素原子数は6~22であることが好ましく、6~14であることがより好ましく、6~10であることがさらに好ましい。例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基を好ましい例として挙げることができる。なかでも、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 3-ナフチレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、1, 6-ナフチレン基、1, 7-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、2, 4-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、4, 4'-ピフェニレン基が好ましく、そのなかでも1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、4, 4'-ピフェニレン基が好ましい。分子内に一般式(2)で表される置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基が複数存在する場合は、それらの置換もしくは無置換の(N, N-ジアリールアミノ)アリール基の $Ar^1$ どうしは互いに同一であっても異なってもよい。

40

## 【0015】

一般式(2)において、 $Ar^2$ および $Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。ここでいうアリール基は、単環からなるものであっても融合環を含むものであってもよい。アリール基の環骨格を構成する炭素原子数は6~22であることが好ましく、6~14であることがより好ましく、6~10であることがさらに好ましい。例えば、

50



ル)アミノ]-4-ビフェニル基、4'-[N-(1-ナフチル)-N-(4-ビフェニル)アミノ]-4-ビフェニル基、4'-[N-(2-ナフチル)-N-(4-ビフェニル)アミノ]-4-ビフェニル基、4'-[N,N-ジ(4-ビフェニル)アミノ]-4-ビフェニル基、4-(カルバゾール-9-イル)フェニル基、4'-[4-(カルバゾール-9-イル)]-4-ビフェニル基、4-(5H-ジベンゾ[b,f]アゼピン-5-イル)フェニル基、4'-[4-(5H-ジベンゾ[b,f]アゼピン-5-イル)]-4-ビフェニル基、を挙げることができる。なかでも、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、4-[N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミノ]フェニル基、4-(カルバゾール-9-イル)フェニル基、4-(5H-ジベンゾ[b,f]アゼピン-5-イル)フェニル基が好ましい。ここで例示した(N,N-ジアリールアミノ)アリール基は、置換されていてもよい。

#### 【0019】

一般式(2)の $A r^1$ が採りうる置換アリーレン基の置換基、一般式(2)の $A r^2$ および $A r^3$ が採りうる置換アリール基の置換基、一般式(4)の $R^7$ および $R^8$ が採りうる置換基として、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、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6~40の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、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3~40のヘテロアリール基、炭素数12~40のジアリールアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、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およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~40の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数3~40の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。さらに好ましい置換基は、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6~40の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基である。

#### 【0020】

本明細書でいうアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数1~6であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。アルコキシ基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数1~6であり、具体例としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソプロピポキシ基を挙げることができる。ジアルキルアミノ基の2つのアルキル基は、互いに同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。ジアルキルアミノ基の2つのアルキル基は、各々独立に直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数1~6であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。ヘテロアリール基は、単環のみからなるものであっても融合環を含むものであってもよく、具体例としてピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、トリアジル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。これらのヘテロアリール基は、ヘテロ原子を介して結合する基であっても、ヘテロアリール環を構成する炭素原子を介して結合する基であってもよい。

#### 【0021】

一般式(1)において、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Z^1$ および $Z^2$ は、各々独立に

炭素原子または窒素原子を表す。W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、すべてが炭素原子であってもよいし、すべてが窒素原子であってもよい。好ましいのは、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の少なくとも4つが窒素原子である化合物である。合成の容易性という観点からは、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>は同一原子であることが好ましく、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>は同一原子であることが好ましく、Y<sup>1</sup>とY<sup>2</sup>は同一原子であることが好ましく、Z<sup>1</sup>とZ<sup>2</sup>は同一原子であることが好ましい。例えば、W<sup>1</sup>とW<sup>2</sup>が窒素原子であり、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>が炭素原子であり、Y<sup>1</sup>とY<sup>2</sup>が窒素原子であり、Z<sup>1</sup>とZ<sup>2</sup>が炭素原子である場合や、W<sup>1</sup>とW<sup>2</sup>が窒素原子であり、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>が窒素原子であり、Y<sup>1</sup>とY<sup>2</sup>が炭素原子であり、Z<sup>1</sup>とZ<sup>2</sup>が窒素原子である場合や、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>のすべてが窒素原子である場合を例示することができる。

10

## 【0022】

一般式(1)において、m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>は各々独立に0、1または2を表す。例えば、m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>がすべて0であってもよい。m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>の少なくとも1つが1または2である場合、少なくともm<sup>1</sup>が1または2であることが好ましい。好ましいのは、m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>が各々独立に0または1である場合である。例えば、m<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>がすべて1である場合や、m<sup>1</sup>~m<sup>3</sup>が1であってm<sup>4</sup>が0である場合や、m<sup>1</sup>とm<sup>2</sup>が1であってm<sup>3</sup>とm<sup>4</sup>が0である場合や、m<sup>1</sup>が1であってm<sup>2</sup>~m<sup>4</sup>が0である場合を例示することができる。

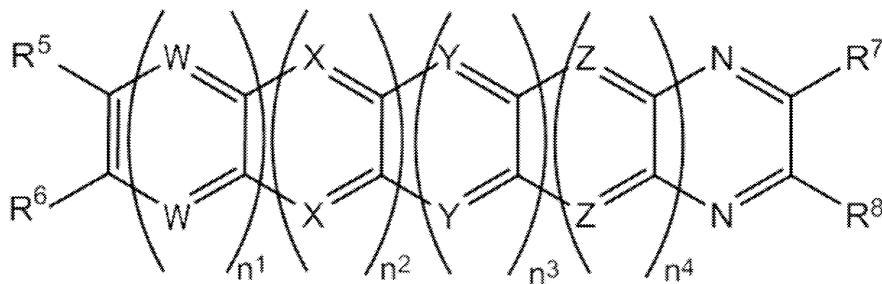
## 【0023】

一般式(1)で表される化合物のうち、好ましい化合物として下記一般式(3)で表される化合物を挙げることができる。

20

## 【化9】

## 一般式(3)



30

## 【0024】

一般式(3)において、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、置換もしくは無置換の4-[N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミノ]フェニル基、置換もしくは無置換の4-(カルバゾール-9-イル)フェニル基、または置換もしくは無置換の4-(5H-ジベンゾ[b,f]アゼピン-5-イル)フェニル基であり、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>の少なくとも一つは水素原子ではない。すなわち、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>の少なくとも一つは置換もしくは無置換の4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、置換もしくは無置換の4-[N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミノ]フェニル基、置換もしくは無置換の4-(カルバゾール-9-イル)フェニル基、または置換もしくは無置換の4-(5H-ジベンゾ[b,f]アゼピン-5-イル)フェニル基である。W、XおよびZは各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、Yは炭素原子を表す。例えば、Wが炭素原子であってXおよびZが窒素原子である場合、W、X、Zのすべてが窒素原子である場合などを例示することができる。n<sup>1</sup>~n<sup>4</sup>は各々独立に0または1を表す。n<sup>1</sup>~n<sup>4</sup>の説明と好ましい範囲は、一般式(1)におけるm<sup>1</sup>~m<sup>4</sup>の説明と好ましい範囲と同じである。

40

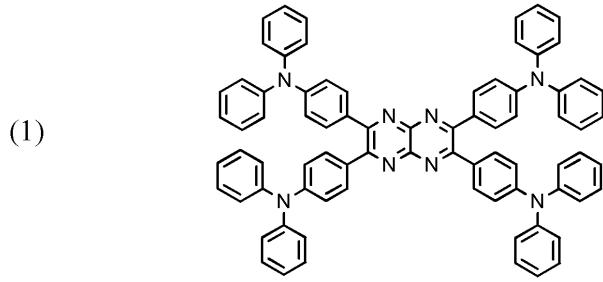
## 【0025】

以下において、一般式(1)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式(1)で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

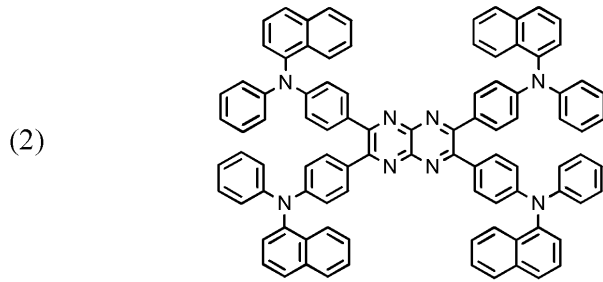
## 【0026】

50

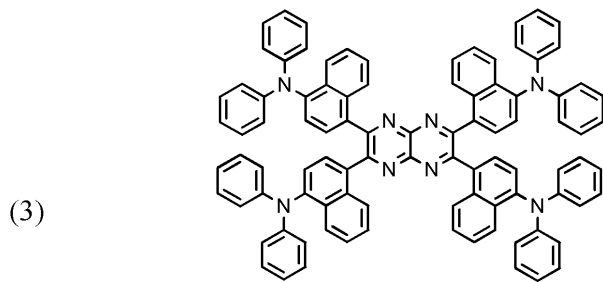
【化 1 0】



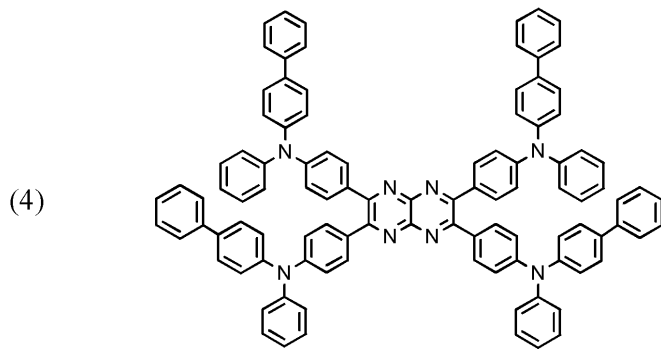
10



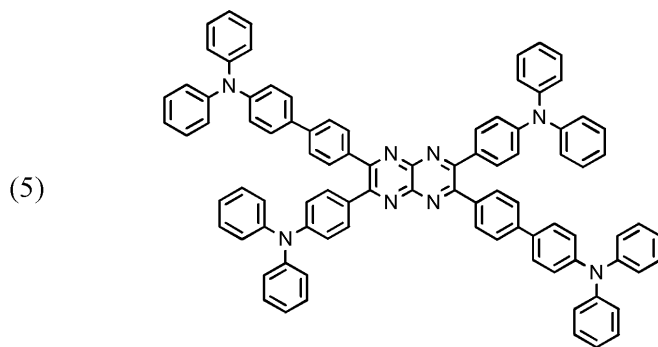
20



30



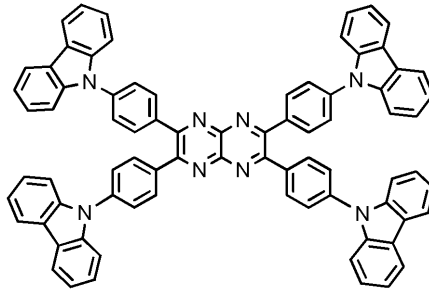
40



【 0 0 2 7 】

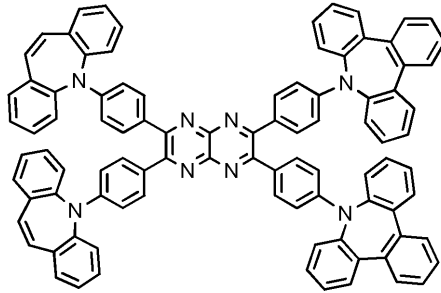
【化 1 1】

(6)



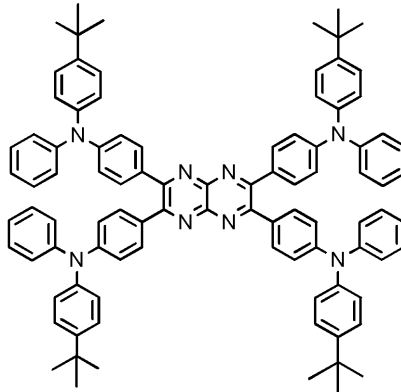
10

(7)



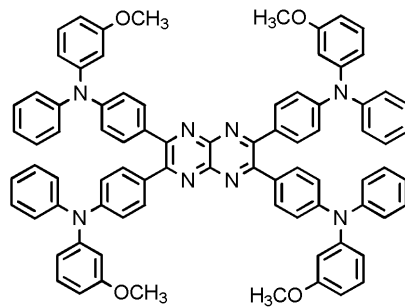
20

(8)



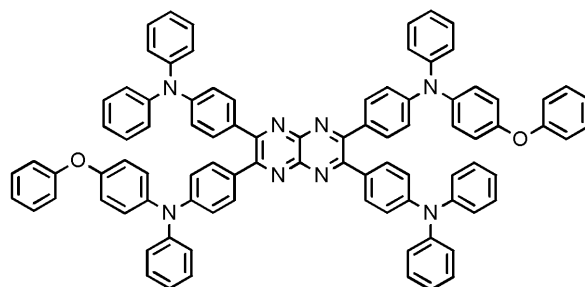
30

(9)



40

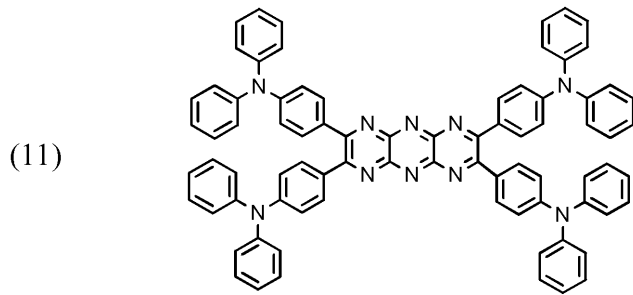
(10)



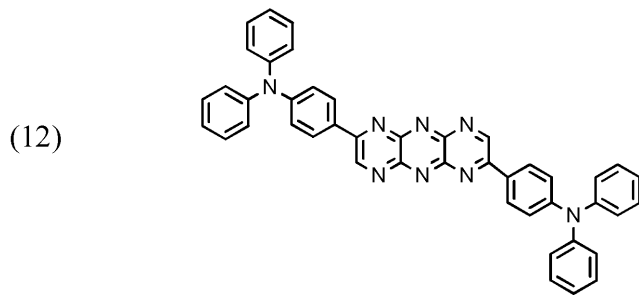
50

【 0 0 2 8 】

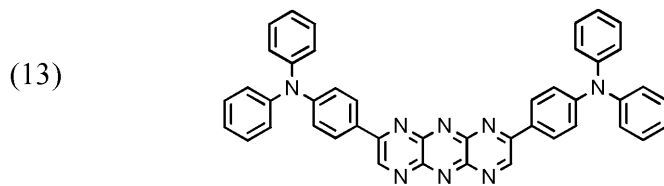
【化 1 2】



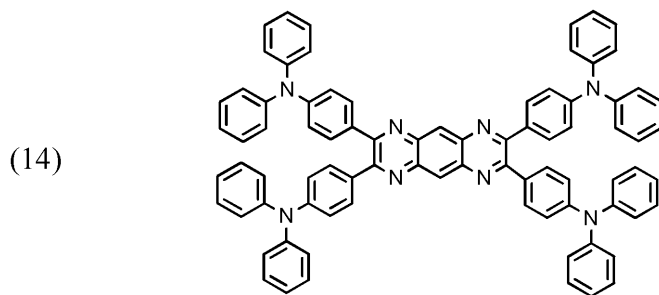
10



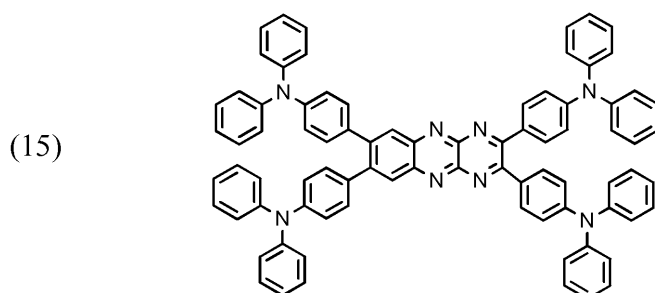
20



30



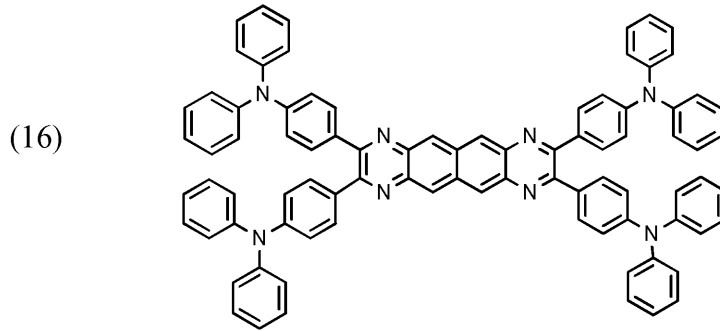
40



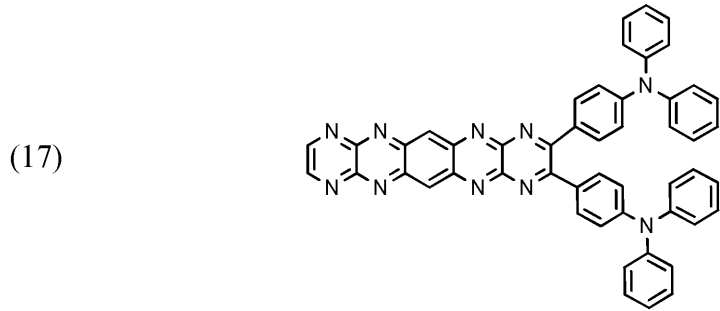
50

【 0 0 2 9】

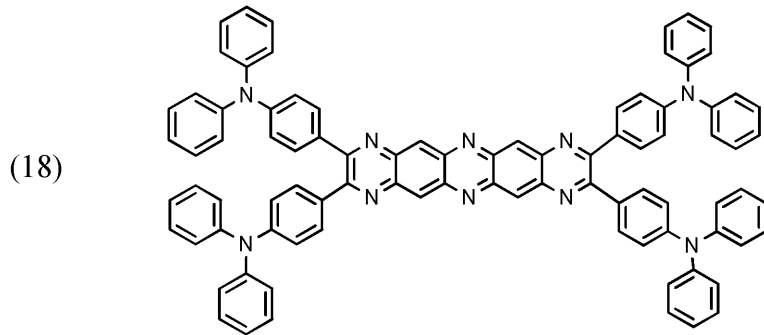
【化 1 3】



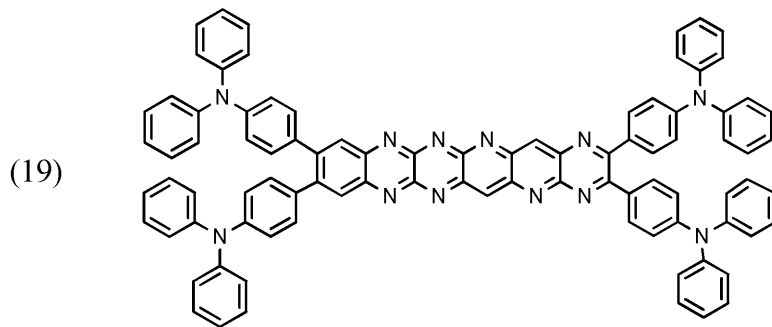
10



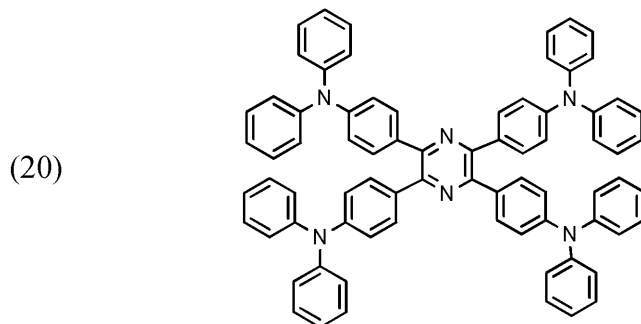
20



30



40



50

【 0 0 3 0 】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば一般式(1)で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限値は、一般式(1)で表される最も分子量が小さな化合物の分子量である。

【0031】

本発明を応用して、分子内に一般式(1)で表される構造を複数個含む化合物を、有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

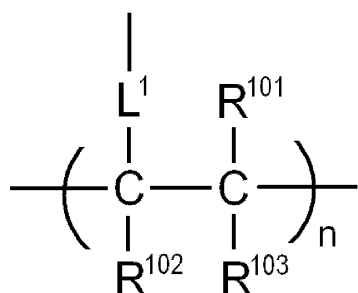
例えば、一般式(1)で表される構造を有する重合性モノマーを重合させた重合体を、有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ のいずれかに重合性官能基を有するモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される構造を有する化合物どうしをカップリングさせることにより、二量体や三量体を得て、それらを有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

【0032】

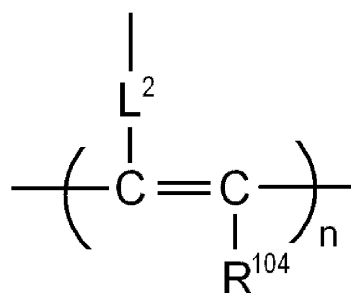
一般式(1)で表される構造を含む重合体を構成する繰り返し単位の構造例として、一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ のいずれかが下記一般式(11)または(12)で表される構造であるものを挙げるができる。

【化14】

一般式(11)



一般式(12)



【0033】

一般式(11)および(12)において、 $L^1$ および $L^2$ は連結基を表す。連結基の炭素数は、好ましくは0~20であり、より好ましくは1~15であり、さらに好ましくは2~10である。連結基は $-X^{11}-L^{11}-$ で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、 $X^{11}$ は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。 $L^{11}$ は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

一般式(11)および(12)において、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ および $R^{104}$ は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数1~3の無置換のアルキル基、炭素数1~3の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数1~3の無置換のアルキル基、炭素数1~3の無置換のアルコキシ基である。

【0034】

繰り返し単位の具体的な構造例として、一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ のいずれかに下記式(13)~(16)のいずれかの構造を含むものを挙げるができる。 $R^1 \sim R^4$ のうち2つ以上が、下記式(13)~(16)のいずれかの構造を含むものであってもよいが、好ましいのは $R^1 \sim R^4$ のうち1つが下記式(13)~(16)のいずれかの構造を含むものである場合である。

10

20

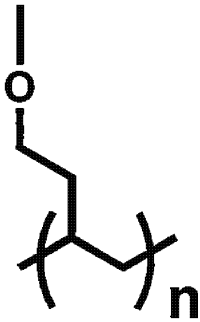
30

40

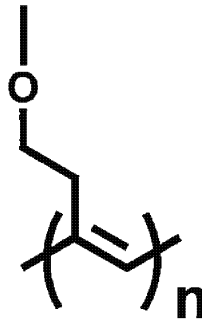
50

## 【化 1 5】

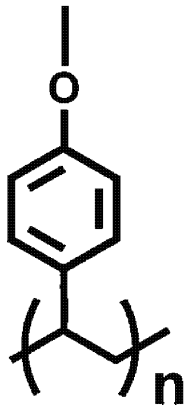
式(13)



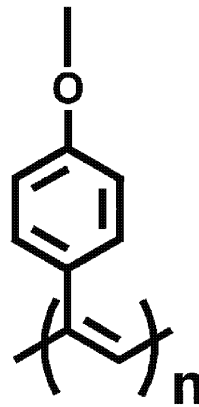
式(14)



式(15)



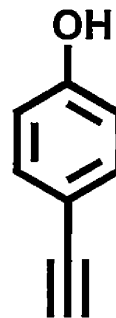
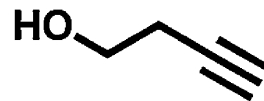
式(16)



## 【0035】

これらの式(13)~(16)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つをヒドロキシ基を含む基にしておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

## 【化 1 6】



10

20

30

40

50

## 【0036】

分子内に一般式(1)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(1)で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げるができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げるができる。

## 【0037】

10

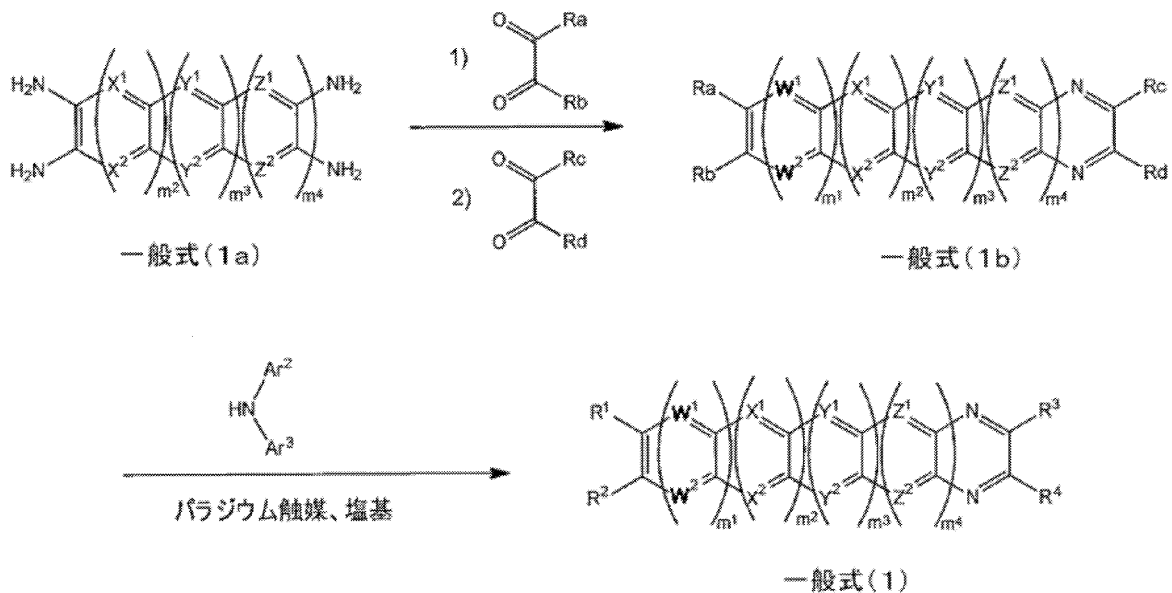
[一般式(1)で表される化合物の合成法]

一般式(1)で表される化合物の合成法は特に制限されない。一般式(1)で表される化合物の合成は、既知の合成法や条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。

例えば、 $W^1$ および $W^2$ が窒素原子で $m^1$ が1である一般式(1)で表される化合物は下記のスキーム1に従って合成することができる。

## 【化17】

スキーム1



20

30

## 【0038】

スキーム1における $R^1 \sim R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $m^2 \sim m^4$ は前記の一般式(1)と同義の基または数字である。また、スキーム1における $\text{Ar}^2$ および $\text{Ar}^3$ は、前記の一般式(2)と同義の基である。 $\text{Ra} \sim \text{Rd}$ は水素原子、またはハロゲン原子を置換基として有するアリール基を表す。 $\text{Ra} \sim \text{Rd}$ の説明中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。 $\text{Ra} \sim \text{Rd}$ の説明中のアリール基としては、置換もしくは無置換のフェニル基を例示することができる。各ステップの反応条件や手順については、類似の合成反応において採用されている公知の反応条件や手順を適宜選択して採用することができる。

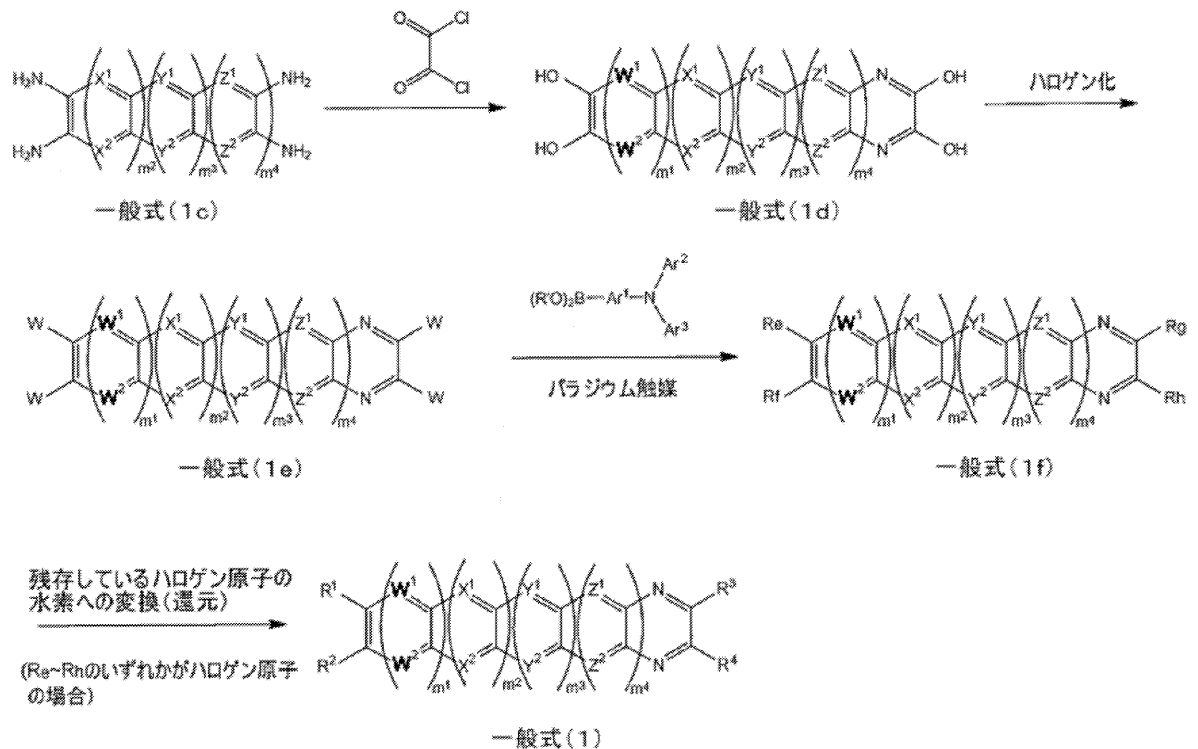
40

## 【0039】

また、 $W^1$ および $W^2$ が窒素原子で $m^1$ が1である一般式(1)で表される化合物は下記のスキーム2に従って合成することもできる。

## 【化 18】

## スキーム 2



10

20

30

40

50

## 【0040】

スキーム 2 における  $R^1 \sim R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$  および  $m^2 \sim m^4$  は前記の一般式 (1) と同義の基または数字である。また、スキーム 2 における  $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$  は、前記の一般式 (2) と同義の基である。W はハロゲン原子を表し、 $R'$  はアルキル基を表す。 $\text{Re} \sim \text{Rh}$  はハロゲン原子または (N, N-ジアリアルアミノ) アリアル基を表す。W と  $\text{Re} \sim \text{Rh}$  が採りうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。 $R'$  が採りうるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げることができる。 $\text{Re} \sim \text{Rh}$  が採りうる (N, N-ジアリアルアミノ) アリアル基は、 $R^1 \sim R^4$  が採りうる (N, N-ジアリアルアミノ) アリアル基と同じである。各ステップの反応条件や手順については、類似の合成反応において採用されている公知の反応条件や手順を適宜選択して採用することができる。

## 【0041】

$W^1$  および  $W^2$  が窒素原子で  $m^1$  が 1 であるもの以外の一般式 (1) で表される化合物は、上記のスキーム 1 およびスキーム 2 をアレンジすることにより合成することが可能である。また、一般式 (1) で表される化合物の合成反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式 (1) で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

## 【0042】

## [有機発光素子]

本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。一般式 (1) で表される化合物の中には、遅延蛍光を放射する遅延蛍光材料が含まれている。そのような化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、遅延蛍光を放射し、発光効率が高いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にとって説明すると以下ようになる。

## 【0043】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリア

を注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、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。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。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、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り、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、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。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクトロルミネッセンス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。このとき、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(発光寿命)は通常の蛍光やリン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れば、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およ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て遅延蛍光を放射するため、発光効率を飛躍的に向上させることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0044】

本発明の一般式(1)で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子(有機PL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)などの優れた有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。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。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、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は陰極を表わす。

本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子以外の有機発光素子に用いることもできる。本発明の一般式(1)で表される化合物は、例えば、電解質を発光層に含んだ電気化学発光セル(LEC)の発光材料としても有用である。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

#### 【0045】

(基板)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、従来から有機エレクトロルミネッセンス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、シリコンなどからなるものを用いることができる。

#### 【0046】

(陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい( $4\text{ e V}$

以上) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  (IDIXO) 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材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100  $\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極材料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材料を用いる場合には、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 / 以下が好ましい。さら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。

#### 【0047】

##### (陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料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 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

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、透明また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。

#### 【0048】

##### (発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔およ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、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、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、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の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または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光およ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

10

20

30

40

50

光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明の化合物が発光層中に含有される量は0.1重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、また、50重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましい。

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。

【0049】

(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、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層また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。

10

【0050】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷(電子もしくは正孔)および/また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、発光層および正孔輸送層の間に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およ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または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層およ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。

20

【0051】

(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。

30

【0052】

(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。

【0053】

(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およ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および励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

40

50

## 【0054】

## (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、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、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、ポリアリアルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、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、特にチオフェ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級アミン化合物およ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。

10

## 【0055】

## (電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

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およ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、また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。

20

## 【0056】

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式(1)で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式(1)で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式(1)で表される化合物は、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式(1)で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

30

## 【0057】

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、蛍光発光およ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。通常、蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

40

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。

## 【0058】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、発光層に一般式(1)で表される化合物を含

50

有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

【実施例】

【0059】

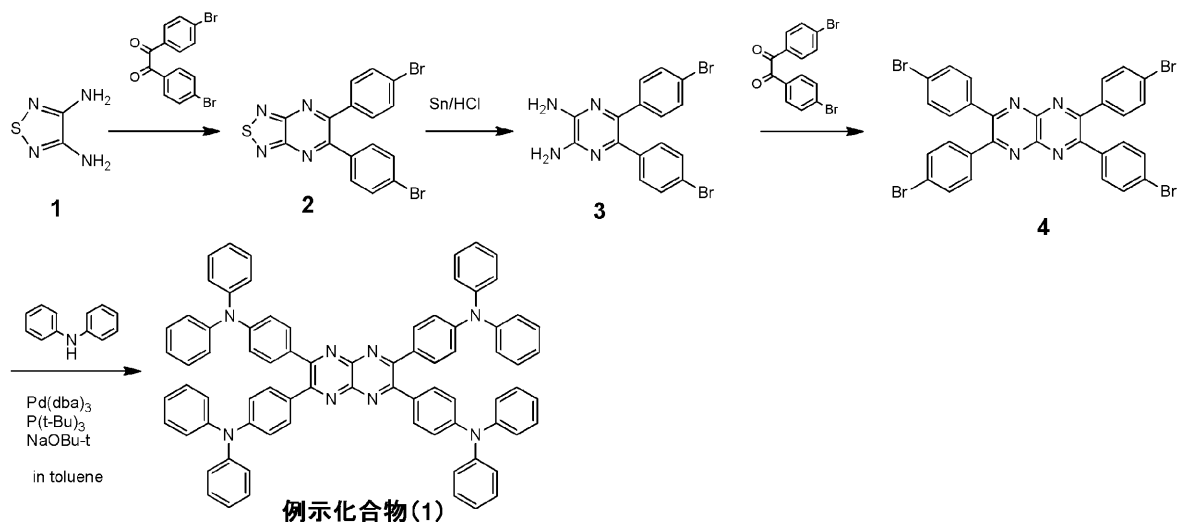
以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0060】

(合成例1) 例示化合物(1)の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって 例示化合物(1)を合成した。

【化19】



【0061】

J. Heterocyclic chem., 13, 13(1976)に記載の方法に基づき合成した化合物1の2gとジプロモベンジル(東京化成品)7gを酢酸中加熱還流した。約3時間後室温に戻し、析出した結晶を吸引濾過し減圧乾燥することにより、化合物2を6g得た。得られた化合物2の5gとスズ粉体5.3gをジオキササン60ml中で加熱還流攪拌し、その中に濃塩酸20mlを滴下して加え、約6時間反応した。室温に戻し、沈殿物を吸引濾過し、エタノール洗浄後90℃で減圧乾燥することにより化合物3の二塩酸塩を4.7g得た。得られた化合物3の塩酸塩の4gとジプロモベンジル3.6gを酢酸中加熱還流した。3時間後室温に戻し、沈殿物を吸引濾過し、メタノール洗浄後減圧乾燥することにより化合物4を4.5g得た。化合物4の4gとジフェニルアミン(東京化成品)2gのトルエン混合溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.5g、0.5Mトリス(t-ブチル)ホスフィン/トルエン溶液1.2mlおよびt-ブトキシナトリウム1.7gを添加し、室温下5時間窒素雰囲気下で反応した。反応液を水に注ぎ、クロロホルムで5回抽出し、有機層は水および飽和食塩水で1回洗浄後、無水硫酸マグネシウム上乾燥した。その後ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィで精製することにより、例示化合物(1)を1.8g得た。

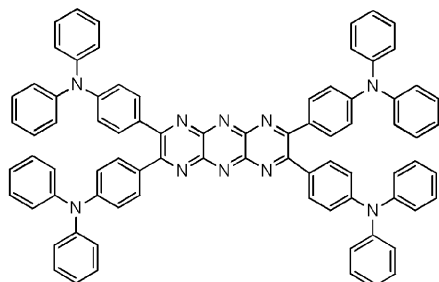
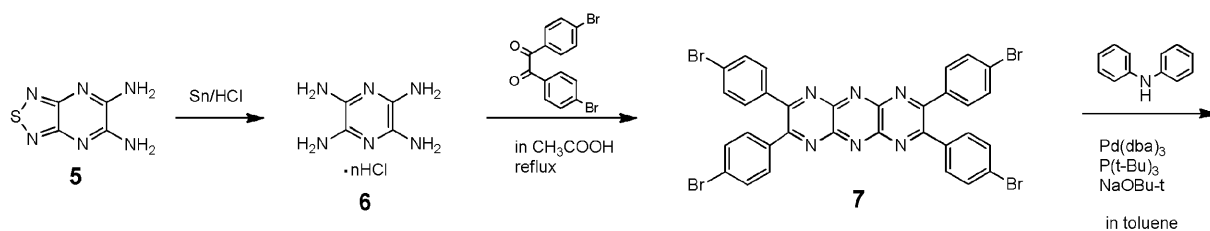
融点 > 200℃。MSスペクトル; M<sup>+</sup> = 1105。

【0062】

(合成例2) 例示化合物(11)の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって例示化合物(11)を合成した。

【化20】



例示化合物(11)

10

【0063】

Angewandte Chemie, International Edition, 27, 434(1988)に記載の方法で合成した化合物5の5gとスズ粉末1.4gをジオキサン120ml中で加熱還流攪拌し、その中に濃塩酸55mlを滴下して加え、約6時間反応した。室温に戻し、沈殿物を吸引濾過し、エタノール洗浄後90℃で減圧乾燥することにより化合物6の塩酸塩を6.7g得た。得られた化合物6の塩酸塩の6g(四塩酸塩とした)とジプロモベンジル(東京化成品)1.8gを酢酸中加熱還流した。3時間後室温に戻し、沈殿物を吸引濾過し、メタノール洗浄後減圧乾燥することにより化合物7を1.4g得た。化合物7の5gとジフェニルアミン(東京化成製品)4.6gのトルエン混合溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム1.0g、0.5Mトリス(t-ブチル)ホスフィン/トルエン溶液2.4mlおよびt-ブトキシナトリウム3.4gを添加し、室温下5時間窒素雰囲気下で反応した。反応液を水に注ぎ、クロロホルムで5回抽出し、有機層は水および飽和食塩水で1回洗浄後、無水硫酸マグネシウム上乾燥した。ろ過後ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィで精製することにより、例示化合物(11)を2.9g得た。

20

30

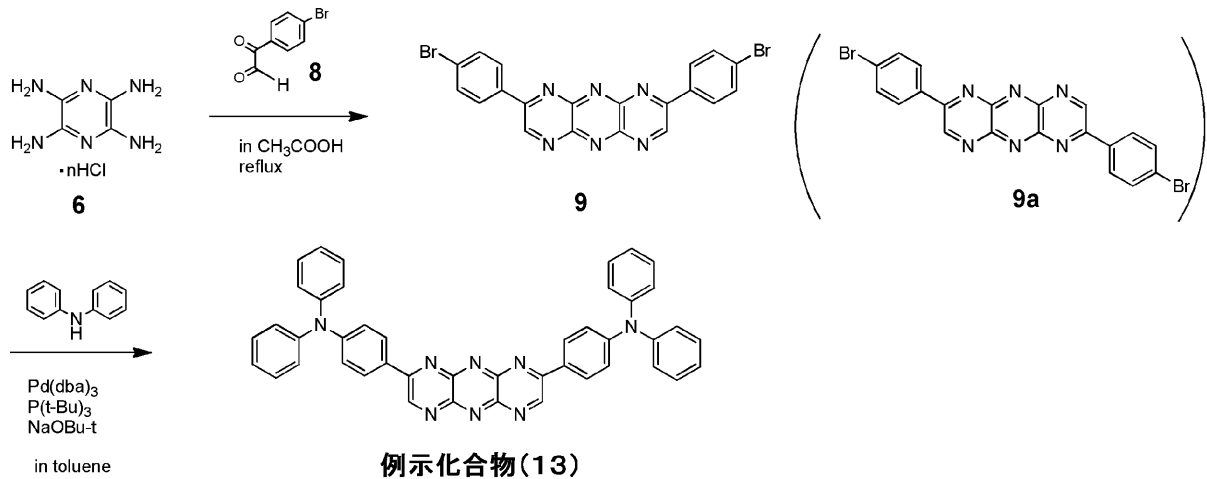
融点 > 200℃。MSスペクトル;  $M^+ = 1157$ 。

【0064】

(合成例3) 例示化合物(13)の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって例示化合物(13)を合成した。

## 【化 2 1】



10

## 【0065】

合成例 2 で合成した化合物 6 を四塩酸塩とし、その四塩酸塩 5 g と J. Am. Chem. Soc., 88, 865 (1966) に記載の方法を用いて合成した 4-プロモ- -オキシ-ベンゼンアセトアルデヒド 8 . 4 g を酢酸中加熱還流した。3 時間後室温に戻し、沈殿物を吸引濾過し、メタノール洗浄後減圧乾燥することにより化合物 9 と化合物 9 a の混合物を得た。この混合物を注意深くシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより二つの化合物は単離でき、化合物 9 を 3 . 1 g 得た ( X 線構造解析を行うことで構造を決定)。化合物 9 の 2 g とジフェニルアミン ( 東京化成製品 ) 1 . 5 g のトルエン混合溶液に、トリス ( ジベンジリデンアセトン ) ジパラジウム 0 . 3 3 g、0 . 5 M トリス ( t-ブチル ) ホスフィン/トルエン溶液 0 . 7 8 m l および t-ブトキシナトリウム 1 . 1 g を添加し、室温下 5 時間窒素雰囲気下で反応した。反応液を水に注ぎ、クロロホルムで 5 回抽出し、有機層は水および飽和食塩水で 1 回洗浄後、無水硫酸マグネシウム上乾燥した。ろ過後ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、例示化合物 ( 1 3 ) を 1 . 4 g 得た。

20

融点 > 200 。 MS スペクトル ;  $M^+ = 670$ 。

30

## 【0066】

( 実施例 1 ) 溶液の作製と評価

合成例 1 で合成した例示化合物 ( 1 ) のトルエン溶液を調製して、窒素をバブリングしながら 300 K で紫外線を照射したところ、可視領域に発光が認められた。浜松ホトニクス ( 株 ) 製 C 4 3 3 4 型ストリークカメラを用いて時間分解スペクトルを評価すると、発光寿命の短い成分と、発光寿命が長い成分を観察することができた。

化合物 1 のかわりに例示化合物 ( 1 1 ) と例示化合物 ( 1 3 ) を用いてトルエン溶液を作製して同じ試験を行った結果、同様に可視領域の発光と、蛍光成分と遅延蛍光成分が観測された。

40

## 【0067】

( 実施例 2 ) 有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度  $5 . 0 \times 10^{-4}$  Pa の条件にて例示化合物 ( 1 ) と mCP とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 1 の濃度が 6 . 0 重量 % である薄膜を 0 . 3 nm / 秒にて 100 nm の厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。浜松ホトニクス ( 株 ) 製 C 9 9 2 0 - 0 2 型絶対量子収率測定装置を用いて、 $N_2$  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 300 K で特性評価したところ、可視領域に発光が確認された。

例示化合物 ( 1 ) のかわりに例示化合物 ( 1 1 ) と例示化合物 ( 1 3 ) を用いて有機フォトルミネッセンス素子を作製して同じ試験を行った結果、同様に可視領域の発光が観測された。

50

## 【 0 0 6 8 】

(実施例 3) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚 100 nm のインジウム・スズ酸化物 (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  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa で積層した。まず、ITO 上に  $\alpha$ -NPD を 35 nm の厚さに形成した。次に、例示化合物 (1) と CBP を異なる蒸着源から共蒸着し、15 nm の厚さの層を形成して発光層とした。この時、例示化合物 (1) の濃度は 6.0 重量% とした。次に、TPBi を 65 nm の厚さに形成し、さらにフッ化リチウム (LiF) を 0.8 nm 真空蒸着し、次いでアルミニウム (Al) を 80 nm の厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

10

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子を、半導体パラメータ・アナライザ (アジレント・テクノロジー社製: E5273A)、光パワーメータ測定装置 (ニューポート社製: 1930C)、および光学分光器 (オーシャン옵ティクス社製: USB2000) を用いて測定したところ、高い外部量子収率で可視領域に発光が認められた。

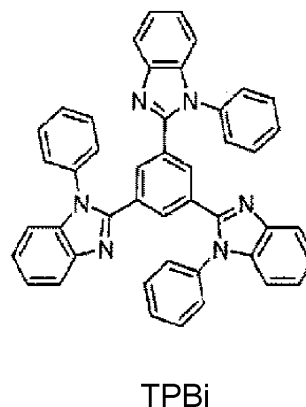
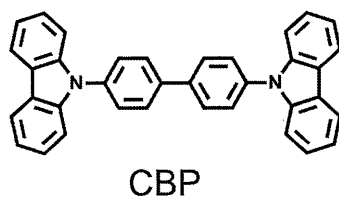
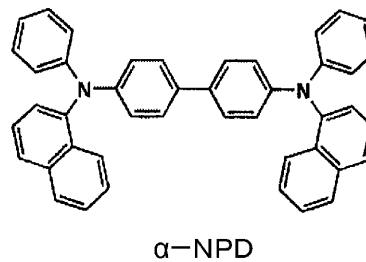
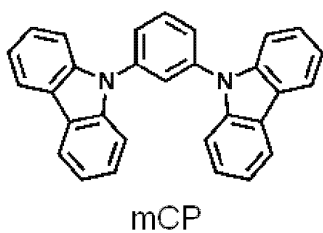
例示化合物 (1) のかわりに例示化合物 (11) と例示化合物 (13) を用いて有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して同じ試験を行った結果、同様に高い外部量子収率で可視領域に発光が認められた。

また、CBP の代わりに mCP を用いた以外、同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した結果、CBP よりも高い発光効率を得た。

20

## 【 0 0 6 9 】

【化 2 2】



30

40

【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 7 0 】

本発明の有機発光素子は、高い発光効率を実現しうるものである。また、本発明の化合物は、そのような有機発光素子用の発光材料として有用である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

【符号の説明】

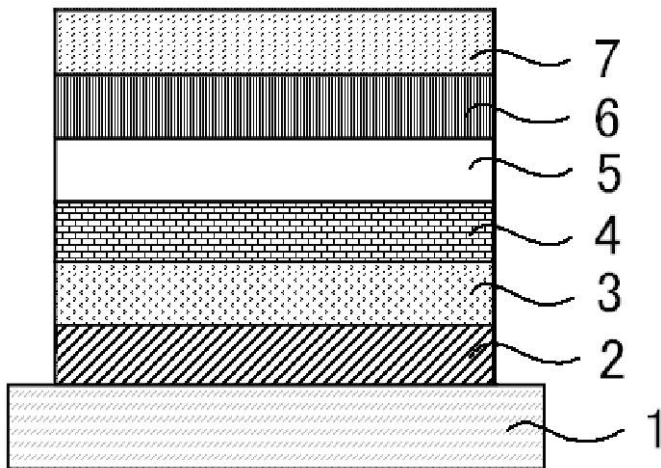
## 【 0 0 7 1 】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層

50

- 4 正孔輸送層
- 5 發光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

【圖 1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 DD11 DD59 DD66  
4C050 AA01 BB08 CC08 DD02 EE04 EE06 FF05 GG01 HH01

|                |  |         |            |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光材料，化合物和有机发光器件  |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2014009352A</a>  | 公开(公告)日 | 2014-01-20 |
| 申请号            | JP2012149470   | 申请日     | 2012-07-03 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 国立大学法人九州大学   |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 国立大学法人九州大学   |         |            |
| [标]发明人         | 佐藤忠久<br>坂上惠<br>志津功将  |         |            |
| 发明人            | 佐藤 忠久<br>坂上 惠<br>志津 功将   |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/50 C07D487/04 C07D487/14  |         |            |
| FI分类号          | C09K11/06.650 H05B33/14.B C07D487/04.147 C07D487/14  |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/DD11 3K107/DD59 3K107/DD66 4C050/AA01 4C050/BB08 4C050/CC08 4C050/DD02 4C050/EE04 4C050/EE06 4C050/FF05 4C050/GG01 4C050/HH01 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>  |         |            |

摘要(译)

摘要：要解决的问题：提供具有高发光效率的有机发光元件。溶液：有机发光元件在发光层中具有由以下通式表示的化合物。[R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>各自独立地表示氢原子或取代或未取代的(N, N-二芳基氨基)芳基，R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>中的至少一个表示取代或未取代的(N, N-二芳基氨基)芳基，W<sup>1</sup>，W<sup>2</sup>，X<sup>1</sup>，X<sup>2</sup>，Y<sup>1</sup>，Y<sup>2</sup>，Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>各自独立地表示碳原子或氮原子，并且m<sup>1</sup>至m<sup>4</sup>各自独立地表示0,1或2。

