

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6521253号
(P6521253)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.	F 1
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 645
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 B
CO7D 405/04 (2006.01)	CO9K 11/06 655
CO7D 405/14 (2006.01)	CO7D 405/04 CSP
CO7D 405/10 (2006.01)	CO7D 405/14

請求項の数 17 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-525248 (P2015-525248)
(86) (22) 出願日	平成26年7月2日(2014.7.2)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/067611
(87) 国際公開番号	W02015/002213
(87) 国際公開日	平成27年1月8日(2015.1.8)
審査請求日	平成29年6月12日(2017.6.12)
(31) 優先権主張番号	特願2013-139975 (P2013-139975)
(32) 優先日	平成25年7月3日(2013.7.3)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	516003621 株式会社 Kyu Lux 福岡県福岡市西区九大新町4番地1
(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(72) 発明者	沼田 真樹 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	安田 琢磨 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	季 ジヨン 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、遮光蛍光体、有機発光素子および化合物

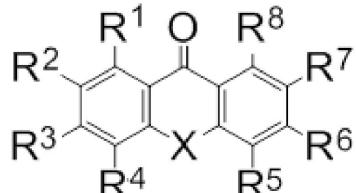
(57) 【特許請求の範囲】

【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)

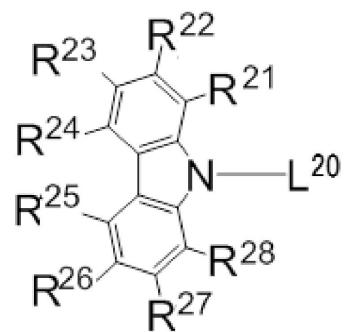


10

[一般式(1)において、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R¹～R⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸は互いに結合して環状構造を形成してもよい。]

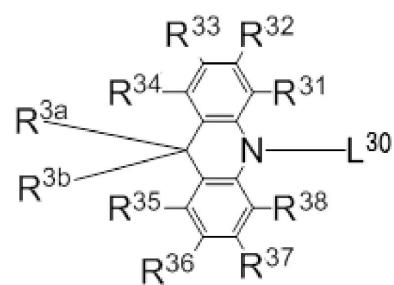
【化 2】

一般式 (2)



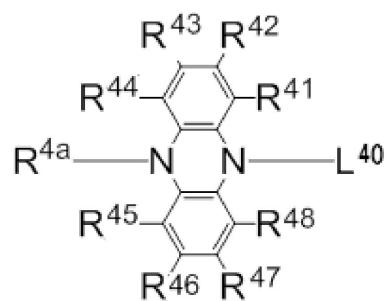
10

一般式 (3)



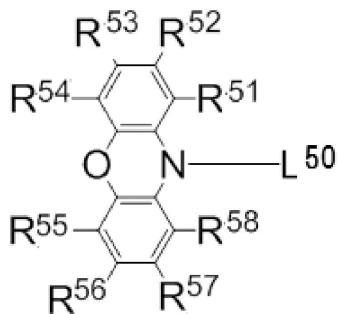
20

一般式 (4)



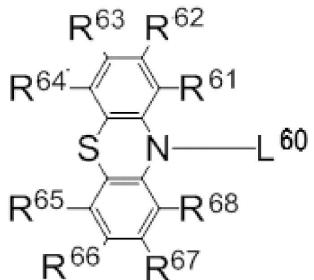
30

一般式 (5)



10

一般式 (6)



20

[一般式(2)～(6)において、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰を介して一般式(1)の環骨格に結合する。R²¹～R²⁸、R³¹～R³⁸、R^{3a}、R^{3b}、R⁴¹～R⁴⁸、R^{4a}、R⁵¹～R⁵⁸、R⁶¹～R⁶⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。R²¹とR²²、R²²とR²³、R²³とR²⁴、R²⁴とR²⁵、R²⁵とR²⁶、R²⁶とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R³¹とR³²、R³²とR³³、R³³とR³⁴、R³⁵とR³⁶、R³⁶とR³⁷、R³⁷とR³⁸、R^{3a}とR^{3b}、R⁴¹とR⁴²、R⁴²とR⁴³、R⁴³とR⁴⁴、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁶とR⁴⁷、R⁴⁷とR⁴⁸、R⁵¹とR⁵²、R⁵²とR⁵³、R⁵³とR⁵⁴、R⁵⁵とR⁵⁶、R⁵⁶とR⁵⁷、R⁵⁷とR⁵⁸、R⁶¹とR⁶²、R⁶²とR⁶³、R⁶³とR⁶⁴、R⁶⁴とR⁶⁵、R⁶⁵とR⁶⁶、R⁶⁶とR⁶⁷、R⁶⁷とR⁶⁸はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。]

30

【請求項2】

前記一般式(1)のR³またはR⁶のうちの少なくとも1つが、前記一般式(2)～(6)のいずれか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。

【請求項3】

前記一般式(1)のR³とR⁶が、前記一般式(2)～(6)のいずれかで表される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】

前記一般式(1)のR³またはR⁶のうちの少なくとも1つが、前記一般式(3)で表される基であることを特徴とする請求項2に記載の発光材料。

40

【請求項5】

前記一般式(1)のR³またはR⁶のうちの少なくとも1つが、前記一般式(2)で表される基であることを特徴とする請求項2に記載の発光材料。

【請求項6】

前記一般式(2)～(6)のR²¹～R²⁸、R³¹～R³⁸、R⁴¹～R⁴⁸、R⁵¹～R⁵⁸、R⁶¹～R⁶⁸の少なくとも1つが、置換基であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の発光材料。

【請求項7】

前記一般式(2)～(6)のR²³、R²⁶、R³³、R³⁶、R⁴³、R⁴⁶、R⁵³、R⁵⁶、R⁶³、R⁶⁶の少なくとも1つが、置換基であることを特徴とする請求項6に記載の発光材料。

50

【請求項 8】

前記置換基が、前記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項7に記載の発光材料。

【請求項 9】

前記一般式(2)～(6)のLが、単結合であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の発光材料。

【請求項 10】

前記一般式(1)のXが、酸素原子であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の発光材料。

【請求項 11】

R¹～R⁸の少なくとも1つが前記一般式(2)、(3)、(5)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の発光材料。

10

【請求項 12】

前記一般式(1)のXが酸素原子であって、R¹～R⁸の少なくとも1つが前記一般式(2)、(3)、(5)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の発光材料。

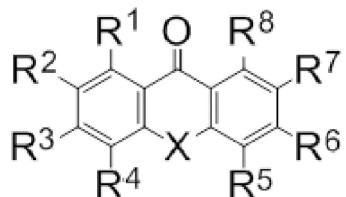
【請求項 13】

下記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【化3】

一般式(1)

20

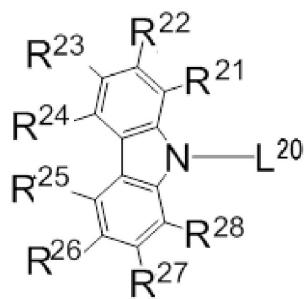


[一般式(1)において、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R¹～R⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸は互いに結合して環状構造を形成してもよい。]

30

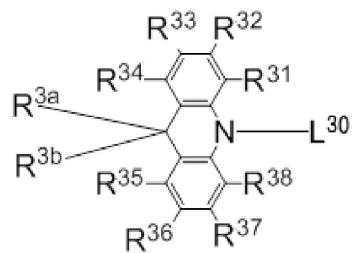
【化 4】

一般式 (2)



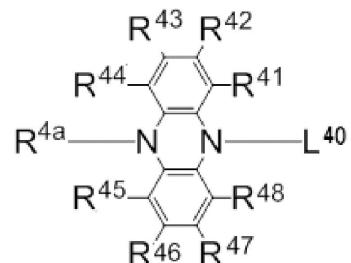
10

一般式 (3)



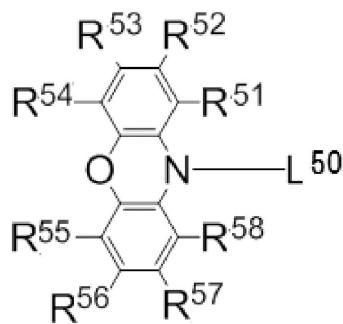
20

一般式 (4)



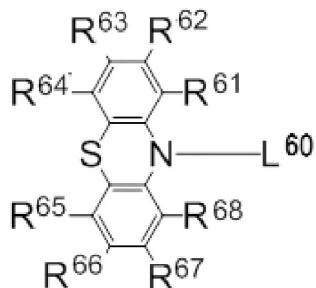
30

一般式 (5)



10

一般式 (6)



20

[一般式 (2) ~ (6) において、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} を介して一般式 (1) の環骨格に結合する。 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{3a} と R^{3b} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 、 R^{57} と R^{58} 、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。]

30

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 1 5】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項 1 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 6】

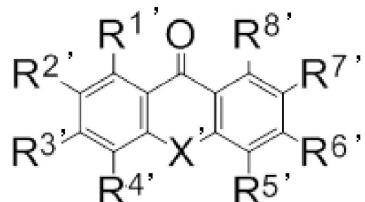
有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 7】

下記一般式 (1') で表される化合物。

【化 5】

一般式 (1')



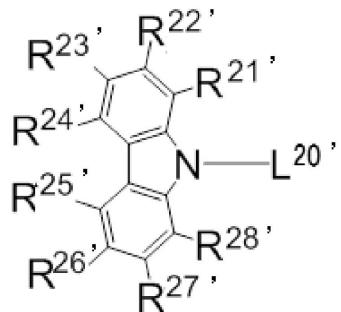
40

50

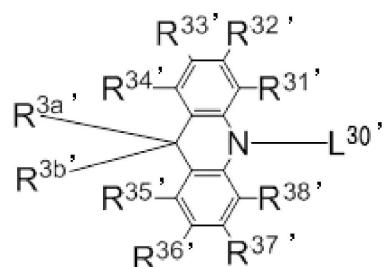
[一般式(1')において、X'は酸素原子または硫黄原子を表し、R^{1'}～R^{8'}は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1'}～R^{8'}の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2')～(6')のいずれかで表される基である。R^{1'}とR^{2'}、R^{2'}とR^{3'}、R^{3'}とR^{4'}、R^{5'}とR^{6'}、R^{6'}とR^{7'}、R^{7'}とR^{8'}は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、R^{2'}とR^{7'}が下記一般式(2')で表される基であり、且つ、R^{21'}～R^{28'}が全て水素原子である場合を除く。]

【化6】

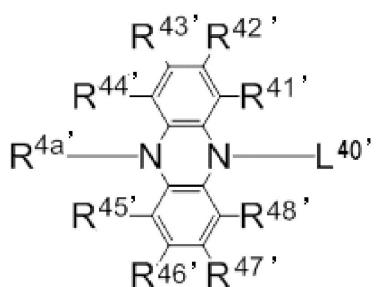
一般式(2')



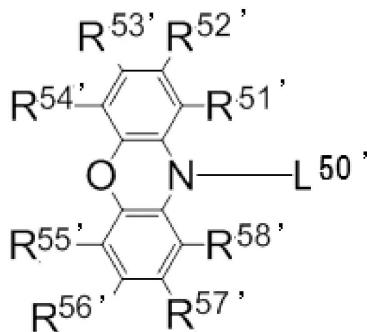
一般式(3')



一般式(4')

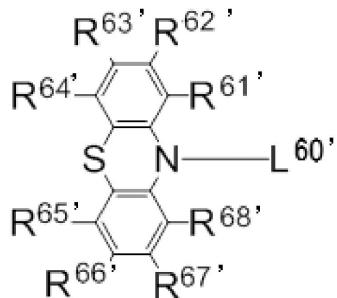


一般式 (5')



10

一般式 (6')



20

[一般式 (2') ~ (6')において、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} を介して一般式 (1') の環骨格に結合する。 R^{21} 、~ R^{28} 、 R^{31} 、~ R^{38} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{41} 、~ R^{48} 、 R^{4a} 、 R^{51} 、~ R^{58} 、 R^{61} 、~ R^{68} は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{67} 、 R^{68} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していくてもよい。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光材料として有用な化合物とそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、フルオレノン誘導体を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられる。

【0003】

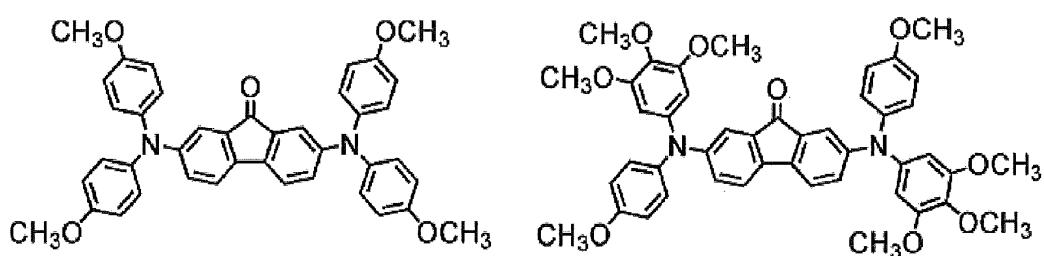
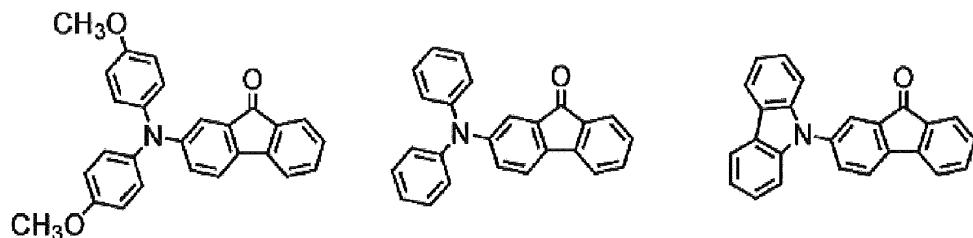
非特許文献1には、フルオレノンの2位か7位の少なくとも一方にジアリールアミノ基を導入した化合物の溶液発光特性を検討した結果が記載されている。それによると、下記の構造を有するフルオレノン誘導体のヘキサンまたはアセトニトリル溶液に励起光を照射したところ可視領域に発光が認められたことが記載されている。しかしながら、特許文献1には、フルオレノン以外の類似骨格を有する化合物の発光特性については記載されてい

40

50

ない。

【化1】



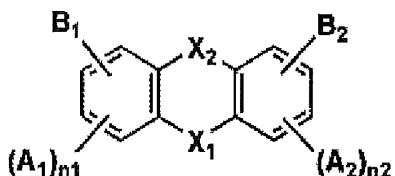
10

【0004】

一方、特許文献1には、下記の一般式で表される化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する発光層の中にホスト材料として用いた例や、正孔阻止層の中に用いた例が記載されている。下記の一般式中、 A_1 および A_2 は置換基を表す。 n_1 および n_2 は0～3の整数を表す。 X_1 は酸素原子、イオウ原子、アルキレン基、イミノ基、カルボニル基、スルホキシド基もしくはスルホニル基を表す。 X_2 は酸素原子、イオウ原子、アルキレン基、イミノ基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基もしくは単なる結合手を表す。

20

【化2】

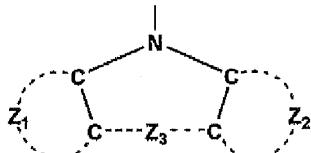


30

【0005】

上記の一般式において、 B_1 および B_2 は下記の一般式で表される化合物を表す。下記一般式中、 Z_1 および Z_2 は置換基を有していてもよい芳香族複素環、または芳香族炭化水素環を表し、 Z_3 は2価の連結基または単なる結合手を表す。

【化3】



40

しかしながら、特許文献1には、上記一般式で表される化合物の発光特性については記載されていない。

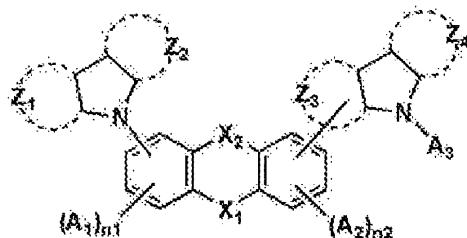
【0006】

また、特許文献2には、下記の一般式で表される化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する発光層の中にホスト材料として用いた例や、正孔阻止層の中に用いた例が記載されている。下記の一般式中、 A_1 、 A_2 及び A_3 は置換基を表す。 n_1 及び n_2 は0～3の整数を表す。 X_1 及び X_2 は酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、イミノ基、カルボニル基、スルホキシド基またはスルホニル基を表し、更に X

50

Z_2 は単なる結合手でもよい。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 は置換基を有していてもよい芳香族複素環または芳香族炭化水素環を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 および Z_4 が同時に芳香族炭化水素環になることはない。しかしながら、特許文献2には、下記一般式で表される化合物の発光特性については記載されていない。

【化4】



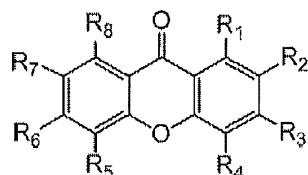
10

【0007】

さらに、特許文献3には、下記一般式で表されるキサントン化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する発光層の中にホスト材料として用いた例や、ホールプロッキング層の中に用いた例が記載されている。下記一般式において R_1 ～ R_8 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、置換あるいは無置換のフェニル基、置換あるいは無置換のナフチル基、置換あるいは無置換のフェナントリル基、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のトリフェニレニル基、置換あるいは無置換のクリセニル基、置換あるいは無置換のジベンゾフラニル基、置換あるいは無置換のジベンゾチエニル基からそれぞれ独立に選ばれる基である。しかしながら、特許文献3には、下記一般式で表される化合物の発光特性については記載されていない。

20

【化5】



30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 11961-11968

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開2006/114966号公報

【特許文献2】国際公開2010/150593号公報

【特許文献3】特開2011-249754号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

上記のように、非特許文献1にはフルオレノン骨格にジアリールアミノ基を導入した化合物が発光材料として用い得ることが記載されている。しかしながら、本発明者らがフルオレノン骨格にジアリールアミノ基を導入した化合物の発光特性を実際に評価したところ、発光特性は十分に満足しうるものではなく、より優れた発光特性を有する発光材料を提供する必要があることが判明した。

そこで本発明者らは、フルオレノン骨格に類似する骨格を有する化合物群について種々の検討を始め、多数の類似骨格の中からキサントン骨格およびチオキサントン骨格を有する化合物群（キサントン誘導体）に発光材料として有用性があることを初めて見出し、さらに検討を進めることにした。上記のように、キサントン骨格等の2つのベンゼン環が連

50

結基を介して連結した構造を有する化合物については、特許文献1～3において有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層のホスト材料や正孔阻止層の正孔阻止材料として有用であることが記載されている。しかしながら、特許文献1～3に記載される化合物が、発光材料として機能しうるものであるか否かについては検討がなされていない。発光材料は、ホスト材料や正孔輸送材料とは要求される性質や機能が異なるため、特許文献1～3の一般式で表される化合物の発光材料としての有用性は不明である。

【0011】

このような状況下において本発明者らは、キサントン誘導体の発光材料としての有用性についてさらに検討を進め、発光特性が優れた化合物を見出すことを目指して研究を重ねた。そして、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を目的として鋭意検討を進めた。 10

【課題を解決するための手段】

【0012】

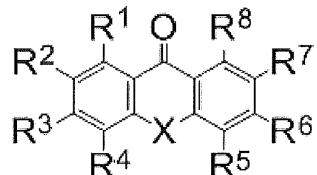
鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の構造を有するキサントン誘導体が発光材料として優れた性質を有することを見出した。また、そのような化合物群の中に、遅延蛍光材料として有用なものがあることを見出し、発光効率が高い有機発光素子を安価に提供しうることを明らかにした。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【0013】

【1】 下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。 20

【化6】

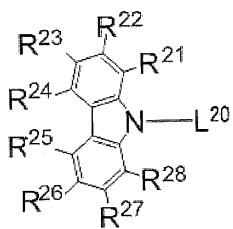
一般式(1)



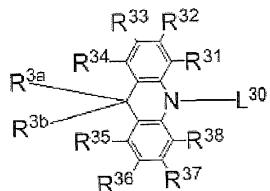
[一般式(1)において、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R¹～R⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。] 30

【化7】

一般式(2)

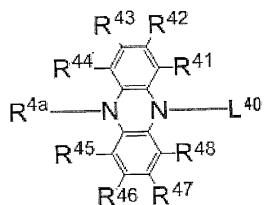


一般式(3)



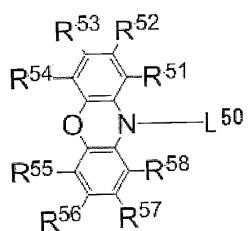
10

一般式(4)



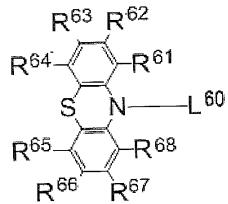
20

一般式(5)



30

一般式(6)



40

[一般式(2)～(6)において、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰を介して一般式(1)の環骨格に結合する。R²¹～R²⁸、R³¹～R³⁸、R^{3a}、R^{3b}、R⁴¹～R⁴⁸、R^{4a}、R⁵¹～R⁵⁸、R⁶¹～R⁶⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。R²¹とR²²、R²²とR²³、R²³とR²⁴、R²⁴とR²⁵、R²⁵とR²⁶、R²⁶とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R³¹とR³²、R³²とR³³、R³³とR³⁴、R³⁵とR³⁶、R³⁶とR³⁷、R³⁷とR³⁸、R^{3a}とR^{3b}、R⁴¹とR⁴²、R⁴²とR⁴³、R⁴³とR⁴⁴、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁶とR⁴⁷、R⁴⁷とR⁴⁸、R⁵¹とR⁵²、R⁵²とR⁵³、R⁵³とR⁵⁴、R⁵⁵とR⁵⁶、R⁵⁶とR⁵⁷、R⁵⁷とR⁵⁸、R⁶¹とR⁶²、R⁶²とR⁶³、R⁶³とR⁶⁴、R⁶⁶とR⁶⁷、R⁶⁷とR⁶⁸はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していくよい。]

50

[2] 前記一般式(1)のR³またはR⁶のうちの少なくとも1つが、前記一般式(2)～(6)のいずれか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。

[3] 前記一般式(1)のR³とR⁶が、前記一般式(2)～(6)のいずれかで表される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(1)のR³またはR⁶のうちの少なくとも1つが、前記一般式(3)で表される基であることを特徴とする[2]に記載の発光材料。

[5] 前記一般式(1)のR³またはR⁶のうちの少なくとも1つが、前記一般式(2)で表される基であることを特徴とする[2]に記載の発光材料。

[6] 前記一般式(2)～(6)のR²¹～R²⁸、R³¹～R³⁸、R⁴¹～R⁴⁸、R⁵¹～R⁵⁸、R⁶¹～R⁶⁸の少なくとも1つが、置換基であることを特徴とする[1]～[5]のいずれか1項に記載の発光材料。 10

[7] 前記一般式(2)～(6)のR²³、R²⁶、R³³、R³⁶、R⁴³、R⁴⁶、R⁵³、R⁵⁶、R⁶³、R⁶⁶の少なくとも1つが、置換基であることを特徴とする[6]に記載の発光材料。

[8] 前記置換基が、前記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることを特徴とする[7]に記載の発光材料。

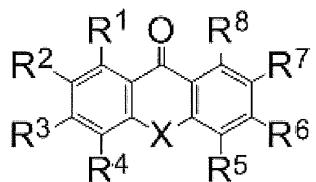
[9] 前記一般式(2)～(6)のLが、単結合であることを特徴とする[1]～[8]のいずれか1項に記載の発光材料。

[10] 前記一般式(1)のXが、酸素原子であることを特徴とする[1]～[9]のいずれか1項に記載の発光材料。 20

[11] 下記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【化8】

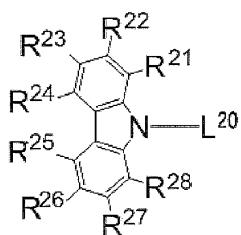
一般式(1)



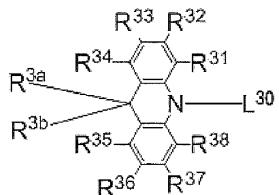
[一般式(1)において、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R¹～R⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。] 30

【化9】

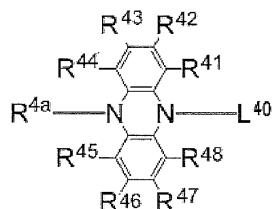
一般式(2)



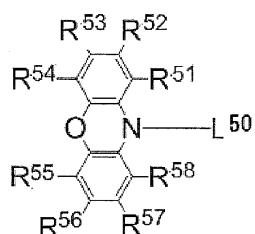
一般式(3)



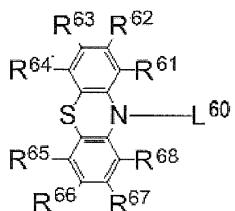
一般式(4)



一般式(5)



一般式(6)



[一般式(2)～(6)において、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} を介して一般式(1)の環骨格に結合する。 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{3a} と R^{3b} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 、 R^{57} と R^{58} 、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{65} と R^{66} は各々独立に水素原子または置換基を表す。]

10

20

30

40

50

と R⁶⁶、R⁶⁶と R⁶⁷、R⁶⁷と R⁶⁸はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。]

[12] [1]～[10]のいずれか1項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

[13] 遅延蛍光を放射することを特徴とする[12]に記載の有機発光素子。

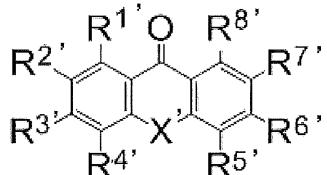
[14] 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする[12]または[13]に記載の有機発光素子。

[15] 下記一般式(1')で表される化合物。

【化10】

一般式(1')

10

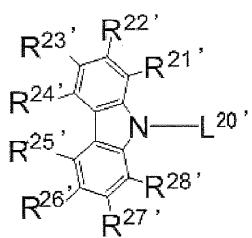


[一般式(1')において、X'は酸素原子または硫黄原子を表し、R^{1'}～R^{8'}は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1'}～R^{8'}の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2')～(6')のいずれかで表される基である。R^{1'}とR^{2'}、R^{2'}とR^{3'}、R^{3'}とR^{4'}、R^{5'}とR^{6'}、R^{6'}とR^{7'}、R^{7'}とR^{8'}は互いに結合して環状構造を形成してもよい。ただし、R^{2'}とR^{7'}が下記一般式(2')で表される基であり、且つ、R^{21'}～R^{28'}が全て水素原子である場合を除く。]

20

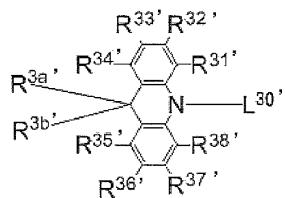
【化11】

一般式(2')

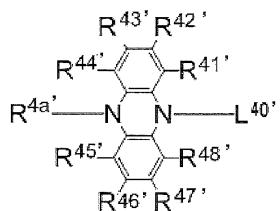


10

一般式(3')

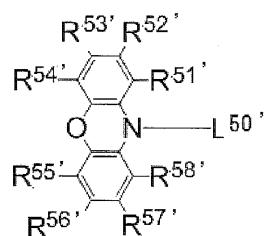


一般式(4')



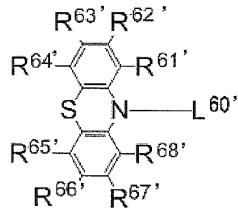
20

一般式(5')



30

一般式(6')



40

[一般式(2')～(6')]において、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰を介して一般式(1')の環骨格に結合する。R²¹、～R²⁸、R³¹、～R³⁸、R^{3a}、R^{3b}、R⁴¹、～R⁴⁸、R^{4a}、R⁵¹、～R⁵⁸、R⁶¹、～R⁶⁸は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R²¹、とR²²、R²²、とR²³、R²³、とR²⁴、R²⁴、とR²⁵、R²⁵、とR²⁶、R²⁶、とR²⁷、R²⁷、とR²⁸、R³¹、とR³²、R³²、とR³³、R³³、とR³⁴、R³⁴、とR³⁵、R³⁵、とR³⁶、R³⁶、とR³⁷、R³⁷、とR³⁸、R^{3a}、とR^{3b}、R⁴¹、とR⁴²、R⁴²、とR⁴³、R⁴³、とR⁴⁴、R⁴⁴、とR⁴⁵、R⁴⁵、とR⁴⁶、R⁴⁶、とR⁴⁷、R⁴⁷、とR⁴⁸、R⁵¹、とR⁵²、R⁵²、とR⁵³、R⁵³、とR⁵⁴、R⁵⁴、とR⁵⁵、R⁵⁵、とR⁵⁶、R⁵⁶、とR⁵⁷、R⁵⁷、とR⁵⁸、R⁶¹、とR⁶²、R⁶²、とR⁶³、R⁶³、とR⁶⁴、R⁶⁴、とR⁶⁵、R⁶⁵、とR⁶⁶、R⁶⁶、とR⁶⁷、R⁶⁷、とR⁶⁸は、各々独立に水素原子または置換基を表す。

50

R^{56} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{67} 、 R^{68} 、はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。】

【0014】

【図面の簡単な説明】

【0015】

【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。

【図2】実施例1の化合物1のトルエン溶液およびヘキサン溶液の過渡減衰曲線である。

【図3】実施例1の化合物1の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

10

【図4】実施例1の化合物1の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

【図5】実施例2の化合物2の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図6】実施例2の化合物2の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

【図7】実施例3の化合物3のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図8】実施例3の化合物3のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図9】実施例3の化合物3の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

20

【図10】実施例3の化合物3の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

【図11】実施例4の化合物4の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図12】実施例4の化合物4のトルエン溶液およびヘキサン溶液の過渡減衰曲線である。

【図13】実施例4の化合物4の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

【図14】実施例5の化合物5のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図15】実施例5の化合物5のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

30

【図16】実施例6の化合物6のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図17】実施例6の化合物6のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図18】実施例6の化合物6の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図19】実施例6の化合物6の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

【図20】実施例7の化合物9の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図21】実施例7の化合物9のトルエン溶液のフォトルミネッセンス量子効率を波長毎にプロットした図である。

40

【図22】実施例8の化合物10のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図23】実施例8の化合物10のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図24】実施例9の化合物11のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図25】実施例9の化合物11のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図26】実施例10の化合物1の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図27】実施例10の化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図28】実施例10の化合物1および化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧・電流密度特性を示すグラフである。

50

【図29】実施例10の化合物1および化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光強度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図30】実施例10の化合物1および化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図31】実施例11の化合物1の濃度が10重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図32】実施例11の化合物1の濃度が10重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性をグラフである。

【図33】実施例11の化合物1の濃度が10重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の発光強度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

10

【図34】実施例11の化合物1の濃度が10重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図35】実施例11の化合物1の濃度が20重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図36】実施例11の化合物1の濃度が20重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性をグラフである。

【図37】実施例11の化合物1の濃度が20重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の発光強度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図38】実施例11の化合物1の濃度が20重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

20

【図39】実施例11の化合物1の濃度が100重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図40】実施例11の化合物1の濃度が100重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性をグラフである。

【図41】実施例11の化合物1の濃度が100重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の発光強度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図42】実施例11の化合物1の濃度が100重量%である有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図43】実施例12の化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

30

【図44】実施例12の化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図45】実施例12の化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光強度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図46】実施例12の化合物4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて¹Hであってもよいし、一部または全部が²H（デューテリウムD）であってもよい。

40

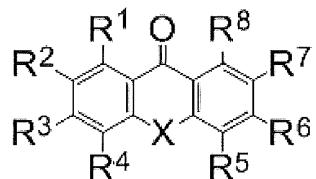
【0017】

【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。

【化12】

一般式(1)



【0018】

一般式(1)において、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R¹～R⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である。Xは酸素原子または硫黄原子のいずれでもよいが、酸素原子であることが好ましい。

R¹～R⁸のうち下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基は、1つのみであってもよいし、2つ以上であってもよいが、1～4つであることが好ましく、1つまたは2つであることがより好ましい。一般式(1)中に複数の一般式(2)～(6)で表される基が存在する場合、それらの基は同一であっても異なっていてもよい。

下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基がR¹～R⁸のうちの1つのみであるときは、R²またはR³が下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることが好ましく、R³が下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることがより好ましい。

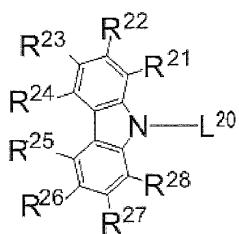
一方、R¹～R⁸のうちの2つ以上が下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であるときは、下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基は、R¹～R⁴の少なくとも1つと、R⁵～R⁸の少なくとも1つであることが好ましい。このとき、下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基は、R¹～R⁴のうちの1～3つ、R⁵～R⁸のうちの1～3つであることが好ましく、R¹～R⁴のうちの1または2つ、R⁵～R⁸のうちの1または2つであることがより好ましい。R¹～R⁴のうち一般式(2)～(6)のいずれかで表される基の数と、R⁵～R⁸のうち一般式(2)～(6)のいずれかで表される基の数は同じであっても異なっていてもよいが、同じであることが好ましい。R¹～R⁴のうちでは、R²～R⁴の少なくとも1つが一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることが好ましく、少なくともR³が一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることがより好ましい。また、R⁵～R⁸のうちでは、R⁵～R⁷の少なくとも1つが一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることが好ましく、少なくともR⁶が一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることがより好ましい。好ましい化合物は、一般式(1)のR³とR⁶が一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である化合物、一般式(1)のR²とR⁷が一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である化合物、一般式(1)のR²、R³、R⁶、R⁷が一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である化合物であり、さらに好ましい化合物はR³とR⁶が一般式(2)～(6)のいずれかで表される基である化合物である。一般式(1)中に存在する複数の一般式(2)～(6)のいずれかで表される基は、同一であっても異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。また、一般式(1)で表される基は対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、R¹とR⁸、R²とR⁷、R³とR⁶、R⁴とR⁵は、それぞれ同一であることが好ましい。

一般式(1)の化合物は、R³とR⁶の両方が下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される基であることがより好ましい。好ましい化合物は、一般式(1)のR³またはR⁶の少なくとも1つが下記一般式(2)または(3)で表される基である化合物である。

【0019】

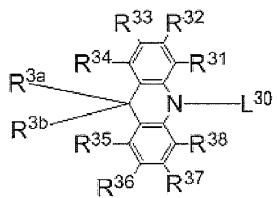
【化13】

一般式(2)

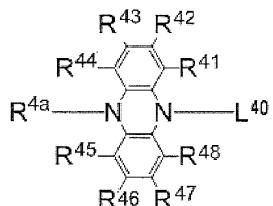


10

一般式(3)

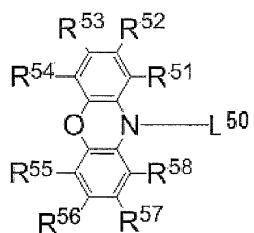


一般式(4)



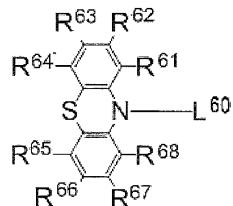
20

一般式(5)



30

一般式(6)



40

【0020】

一般式(2)～(6)において、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、R²¹～R²⁸、R³¹～R³⁸、R^{3a}、R^{3b}、R⁴¹～R⁴⁸、R^{4a}、R⁵¹～R⁵⁸、R⁶¹～R⁶⁸は、各々独立に水素原子または置換基を表す。

L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰は、単結合であっても二価の連結基であってもよいが、単結合であることが好ましい。一般式(1)のR¹～R⁸の少なくとも1つが、L²⁰、L³⁰、L⁴⁰、L⁵⁰、L⁶⁰が連結基である一般式(2)～(6)で表される基であるとき、一般式(1)に存在する連結基の数は、1つのみであってもよいし、2つ以上であってもよい。一般式(1)中に複数の連結基が存在する場合、それらの連結基は同一であっても異なる

50

ついていてもよい。 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} がとりうる二価の連結基としては、例えば、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、チオフェンジイル基、これらの組み合わせからなる連結基を挙げることができる。アルキレン基やアルケニレン基の炭素数は2~10であることが好ましく、2~6であることがより好ましく、2~4であることがさらに好ましい。また、アリーレン基の炭素数は6~10であることが好ましく、6であることがより好ましく、パラフェニレン基がさらにより好ましい。チオフェンジイル基として、3,4-チオフェンジイル基、2,5-チオフェンジイル基を挙げることができる。好ましい連結基の一般式として $-(CR^a=CR^b)_n-$ で表される連結基を挙げることができる。ここで R^a および R^b は、各々独立に水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は1~6であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。 n は1~5であることが好ましく、1~3であることがより好ましく、1または2であることがさらに好ましい。例えば、 $-CH=CH-$ や $-(CH=CH)_2-$ を挙げることができる。

【0021】

一般式(2)~(6)における置換基の数は特に制限されない。一般式(2)~(6)のそれぞれにおいて、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ のすべてが無置換(すなわち水素原子)であってもよいが、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ の少なくとも1つが置換基であることが好ましく、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{33} 、 R^{36} 、 R^{43} 、 R^{46} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{63} 、 R^{66} の少なくとも1つが置換基であることがより好ましい。また、一般式(2)~(6)に複数の置換基が存在する場合、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。

$R^{21} \sim R^{28}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ がとりうる置換基と、 $R^1 \sim R^8$ と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6~40のアリール基、炭素数3~40のヘテロアリール基、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1~20のジアルキル置換アミノ基である。さらに好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6~15の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3~12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

また、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{33} 、 R^{36} 、 R^{43} 、 R^{46} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{63} 、 R^{66} の少なくとも1つは、各々独立に上記一般式(2)~(6)のいずれかで表される基であることが好ましい。

【0022】

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{3a} と R^{3b} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 、 R^{57} と R^{58} 、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} は互いに結合して環状構造を形成してもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むも

10

20

30

40

50

のであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタエン環などを挙げができる。

【0023】

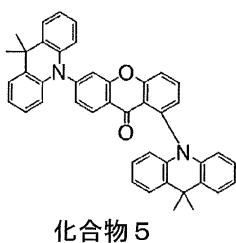
以下において、一般式(1)で表される化合物の具体例を例示する。ただし、本発明において用いることができる一般式(1)で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。 10

【0024】

【化 1 4】



10



20



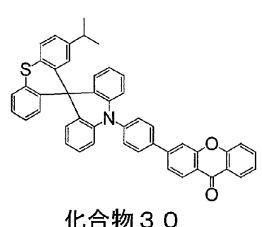
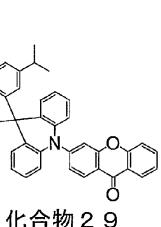
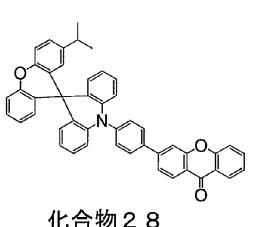
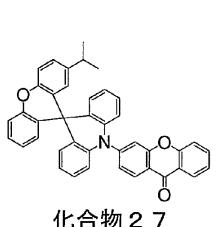
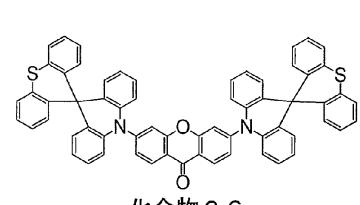
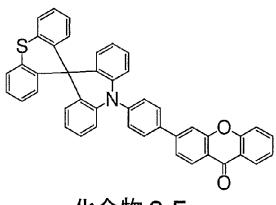
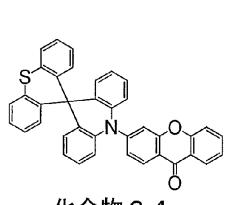
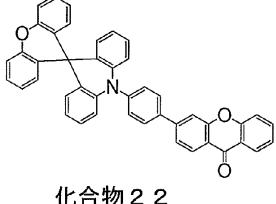
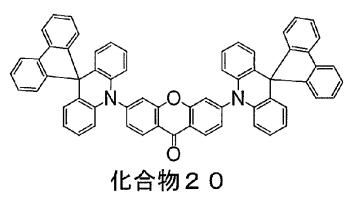
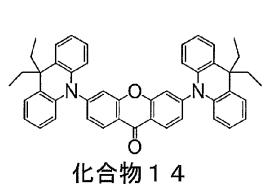
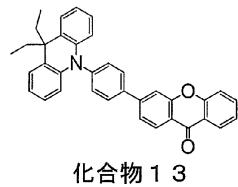
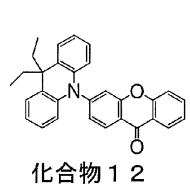
30



【 0 0 2 5 】

40

【化 1 5】



【 0 0 2 6 】

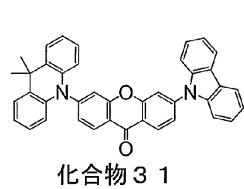
10

20

30

40

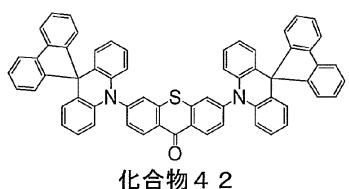
【化 1 6】



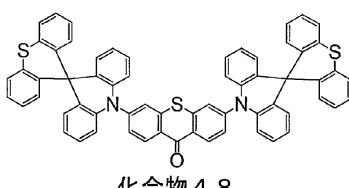
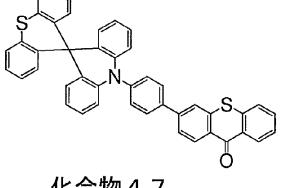
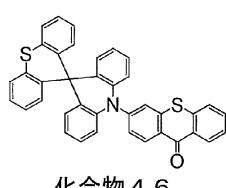
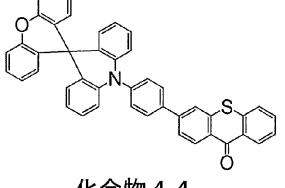
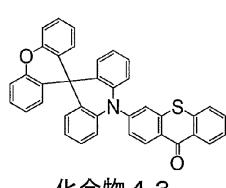
10



20

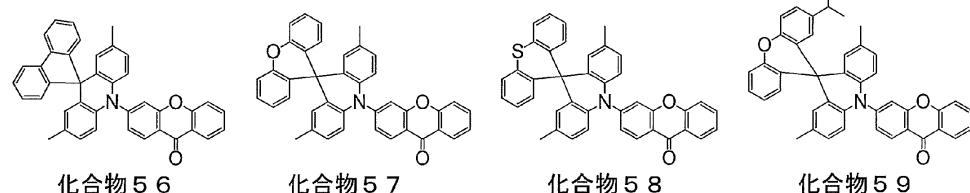
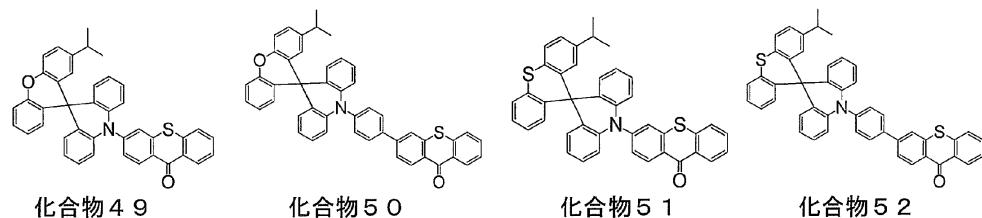


30



【 0 0 2 7 】

【化17】



10

20

【0028】

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より好ましい。分子量の下限値は、一般式(1)で表される最小化合物の分子量である。

一般式(1)で表される化合物は、分子量にかかわらず塗布法で成膜してもよい。塗布法を用いれば、分子量が比較的大きな化合物であっても成膜することが可能である。

【0029】

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、発光材料として用いることも考えられる。

30

例えば、一般式(1)で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)のR¹~R⁸のいずれかに重合性官能基を含む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、その重合体を発光材料として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、それらを発光材料として用いることも考えられる。

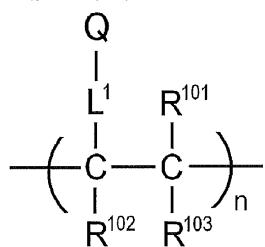
【0030】

40

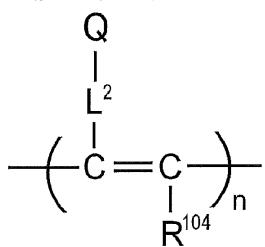
一般式(1)で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式(9)または(10)で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

【化18】

一般式(9)



一般式(10)



【0031】

10

一般式(9)または(10)において、Qは一般式(1)で表される構造を含む基を表し、 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(9)または(10)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。

20

L^1 および L^2 で表される連結基は、Qを構成する一般式(1)の構造の R^1 ～ R^8 のいずれか、一般式(2)の R^{21} ～ R^{28} のいずれか、一般式(3)の構造の R^{31} ～ R^{38} 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれか、一般式(4)の構造の R^{41} ～ R^{48} 、 R^{4a} のいずれか、一般式(5)の構造の R^{51} ～ R^{58} のいずれか、一般式(6)の構造の R^{61} ～ R^{68} のいずれかに結合することができる。1つのQに対して連結基が2つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成してもよい。

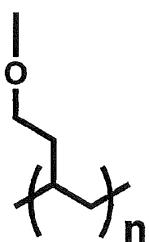
30

【0032】

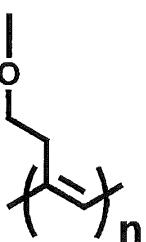
繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式(11)～(14)で表される構造を挙げることができる。

【化19】

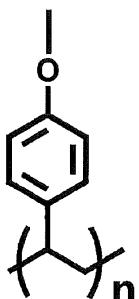
式(11)



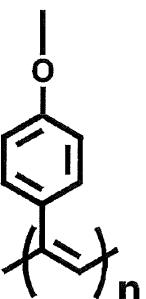
式(12)



式(13)



式(14)



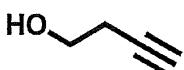
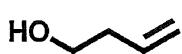
10

20

【0033】

これらの式(11)～(14)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の構造のR¹～R⁸いずれかにヒドロキシ基を導入しておき、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20】



30



【0034】

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ことができる。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ことができる。

40

【0035】

【一般式(1')で表される化合物】

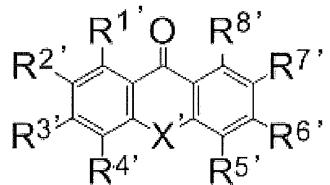
一般式(1)で表される化合物のうち、下記一般式(1')で表される化合物は新規化

50

合物である。

【化21】

一般式(1')



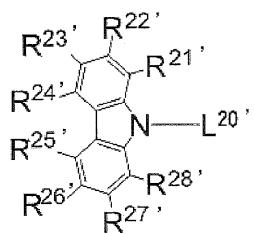
【0036】

10

一般式(1')において、X'は酸素原子または硫黄原子を表し、R^{1'}～R^{8'}は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1'}～R^{8'}の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2')～(6')のいずれかで表される基である。ただし、R^{2'}とR^{7'}が下記一般式(2')で表される基であり、且つ、R^{21'}～R^{28'}が全て水素原子である場合を除く。

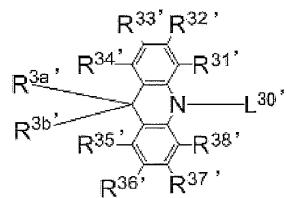
【化22】

一般式(2')

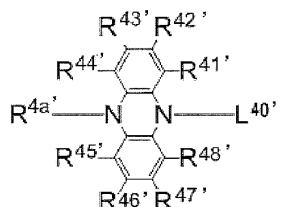


10

一般式(3')

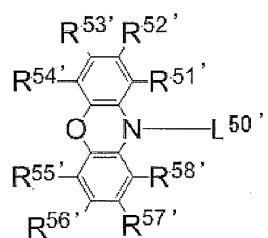


一般式(4')



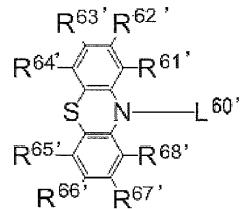
20

一般式(5')



30

一般式(6')



40

【0037】

一般式(2')～(6')において、 L^{20} 、 L^{30} 、 L^{40} 、 L^{50} 、 L^{60} は各々独立に単結合または二価の連結基を表し、 R^{21} ～ R^{28} 、 R^{31} ～ R^{38} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{41} ～ R^{48} 、 R^{4a} 、 R^{51} ～ R^{58} 、 R^{61} ～ R^{68} は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{3a} と R^{3b} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} は、各々独立に水素原子または置換基を表す。

50

、とR⁴⁷、R⁴⁷、とR⁴⁸、R⁵¹、とR⁵²、R⁵²、とR⁵³、R⁵³、とR⁵⁴、R⁵⁵、とR⁵⁶、R⁵⁶、とR⁵⁷、R⁵⁷、とR⁵⁸、R⁶¹、とR⁶²、R⁶²、とR⁶³、R⁶³、とR⁶⁴、R⁶⁵、とR⁶⁶、R⁶⁶、とR⁶⁷、R⁶⁷、とR⁶⁸、はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していくもよい。

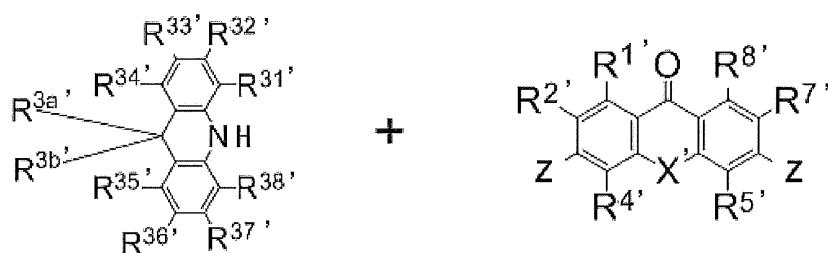
一般式(1')におけるR¹、R⁸、R²¹、R²⁸、R³¹、R³⁸、R^{3a}、R^{3b}、R⁴¹、R⁴⁸、R^{4a}、R⁵¹、R⁵⁸、R⁶¹、R⁶⁸、の説明と好ましい範囲については、一般式(1)で表される化合物の説明を参照することができる。ただし、R²、R⁷が下記一般式(2)で表される基であり、且つ、R²¹、R²⁸が全て水素原子である場合を除く。R²、R⁷がともに置換されている場合として、一般式(3')～(6')のいずれかで表される基により置換されている化合物を挙げることができる。 10

【0038】

[一般式(1')で表される化合物の合成方法]

一般式(1')で表される化合物は、既知の反応を組み合わせることによって合成することができる。例えば、一般式(1')のR³、R⁶が一般式(3')で表される基である化合物は、以下の2つの化合物を反応させることにより合成することができる。

【化23】



10

20

【0039】

上記の反応式におけるR¹、R⁵、R⁷、R⁸、R³¹、R³⁸、R^{3a}、R^{3b}の説明については、一般式(1')における対応する記載を参照することができる。Zはハロゲン原子を表し、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、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

上記の反応は、公知のカップリング反応を応用したものであり、公知の反応条件を適宜選択して用いることができる。上記の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。 30

【0040】

[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(遅延蛍光体)が含まれている。すなわち本発明は、一般式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、一般式(1)で表される化合物を遅延蛍光体として使用する発明と、一般式(1)で表される化合物を用いて遅延蛍光を発光させる方法の発明も提供する。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のようなになる。 40

【0041】

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

30

40

50

、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、項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項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項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項間交差により、生じる光の寿命（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、デバイスの熱で充分に励起三重項状態から励起一重項状態への項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。

【0042】

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。このとき、本発明の一般式（1）で表される化合物は、いわゆるアシストドーパントとして、発光層に含まれる他の発光材料の発光をアシストする機能を有するものであってもよい。すなわち、発光層に含まれる本発明の一般式（1）で表される化合物は、発光層に含まれるホスト材料の最低励起一重項エネルギー準位と発光層に含まれる他の発光材料の最低励起一重項エネルギー準位の間の最低励起一重項エネルギー準位を有するものであってもよい。

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。

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。

【0043】

（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。

【0044】

（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（4eV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

10

20

30

40

50

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。

【0045】

(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 (Al₂O₃) 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 (Al₂O₃) 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 μm、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。

【0046】

(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。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくとも、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。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

10

20

30

40

50

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。

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。

【0047】

(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

【0048】

(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

【0049】

(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

【0050】

(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。

【0051】

(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できるとなり、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

【0052】

(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、ポリアリールアルカン誘導体、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、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、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。

【0053】

(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、二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。

【0054】

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いてもよい。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。

【0055】

以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式におけるR、R₂～R₇は、各々独立に水素原子または置換基を表す。nは3～5の整数を表す。

【0056】

まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【0057】

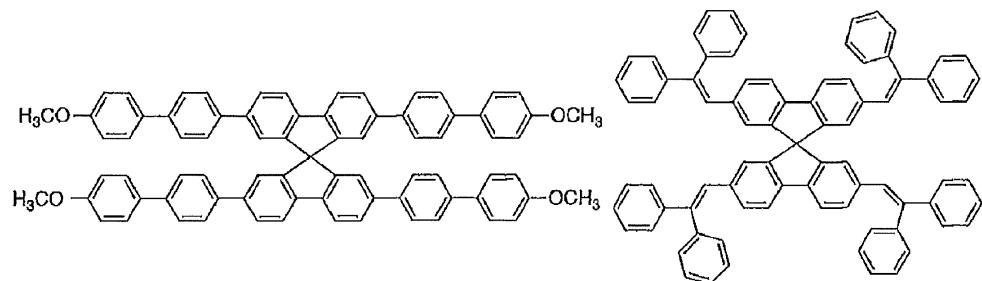
10

20

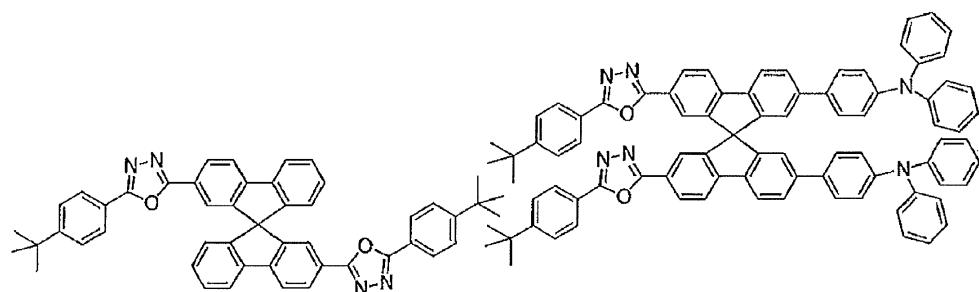
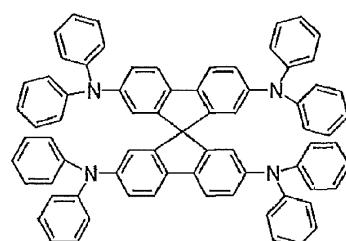
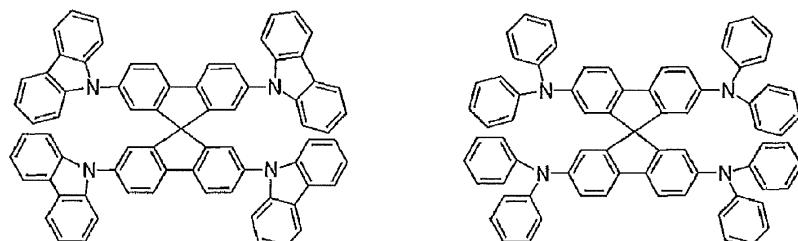
30

40

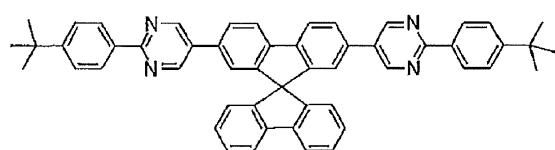
【化 2 4】



10



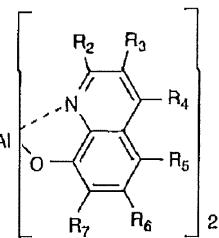
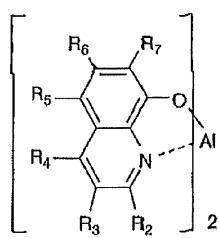
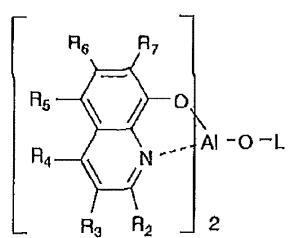
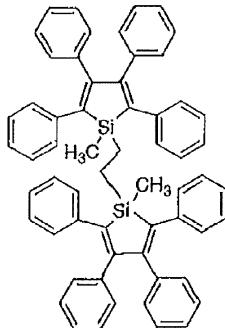
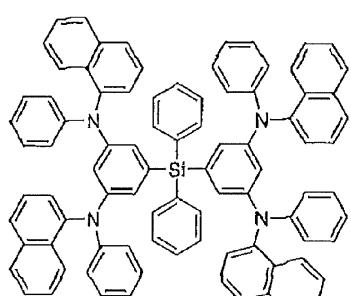
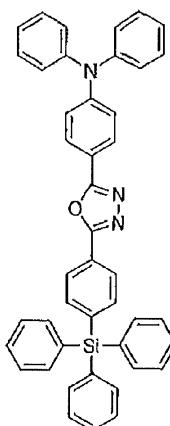
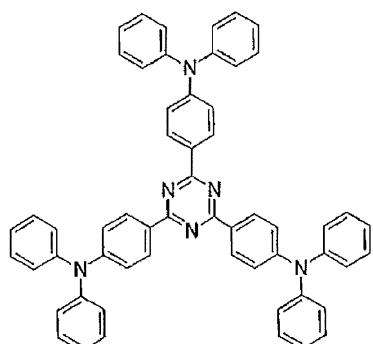
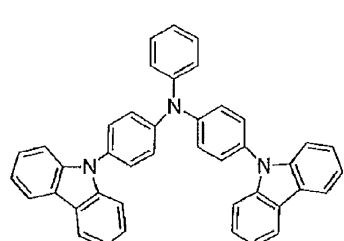
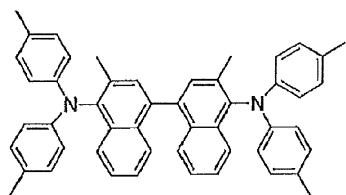
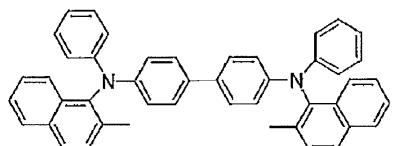
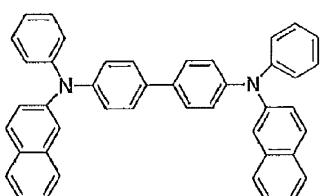
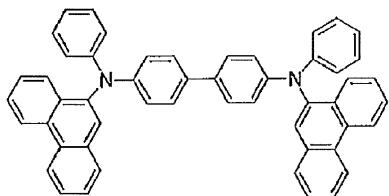
20



30

【 0 0 5 8 】

【化 25】



【 0 0 5 9 】

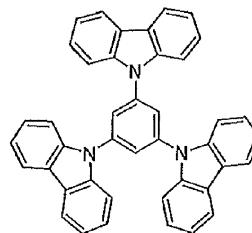
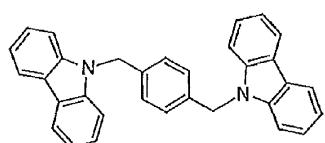
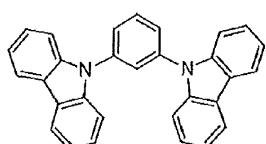
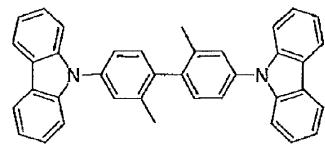
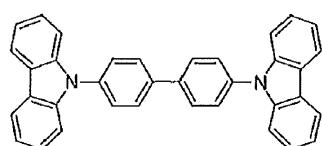
10

20

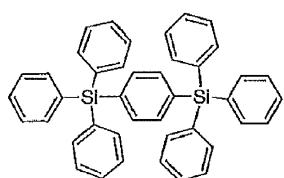
30

40

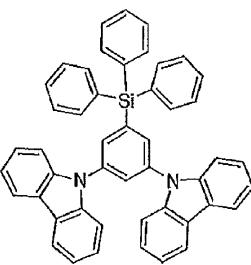
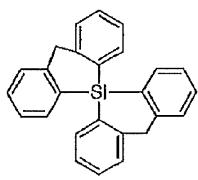
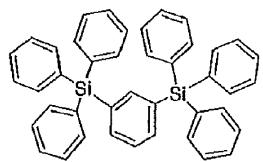
【化 2 6】



10

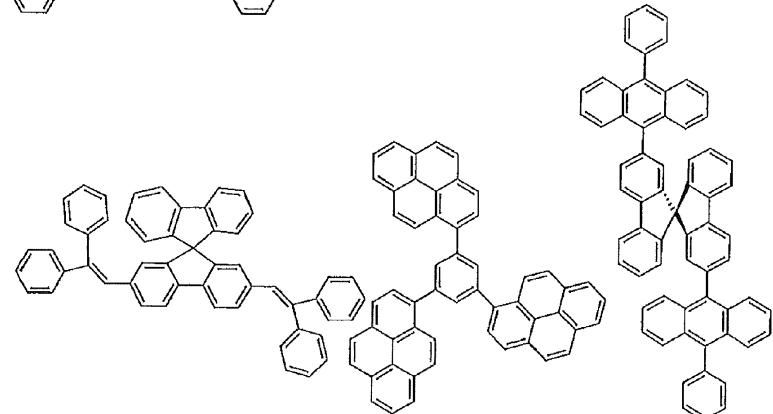
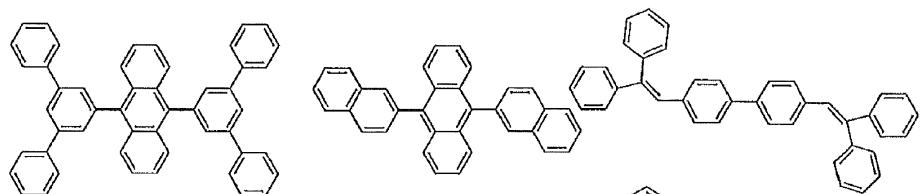


【 0 0 6 0 】

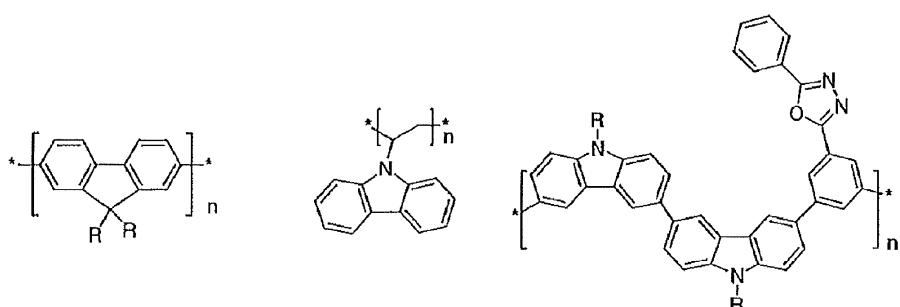


20

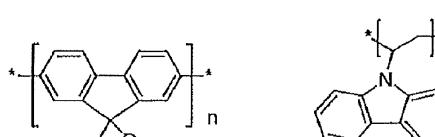
【化27】



10

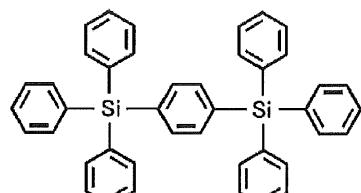
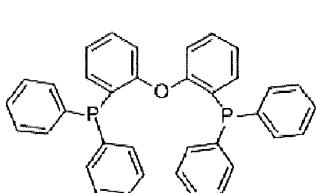


20

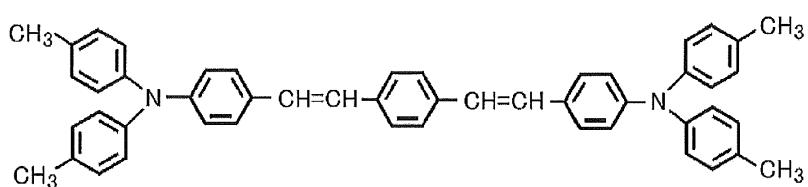


【0061】

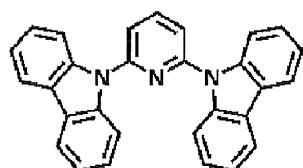
【化28】



30



40

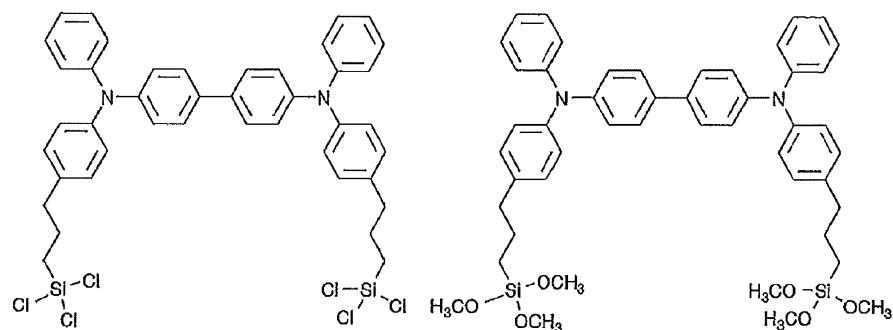


【0062】

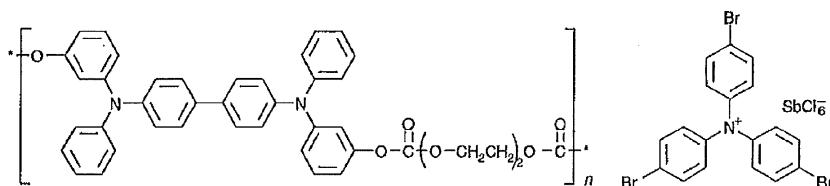
次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0063】

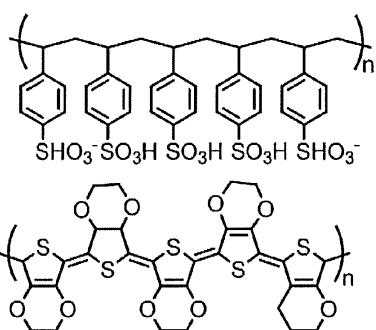
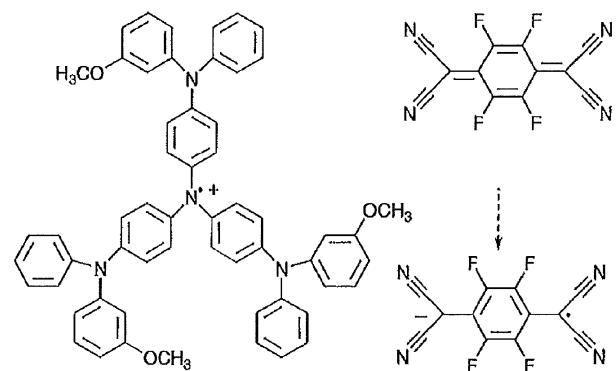
【化 2 9】



10



20



30

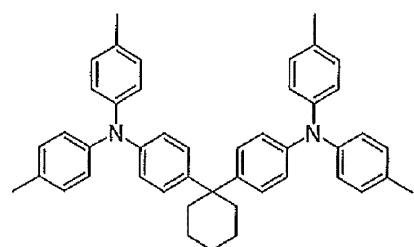
【0064】

次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

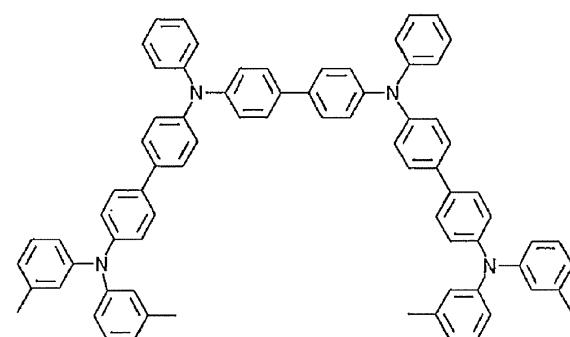
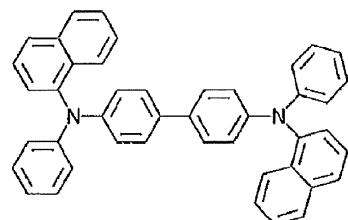
【0065】

40

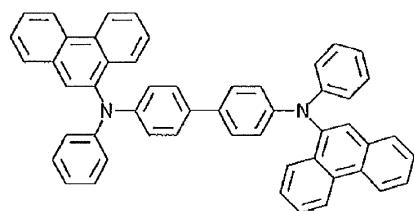
【化 3 0】



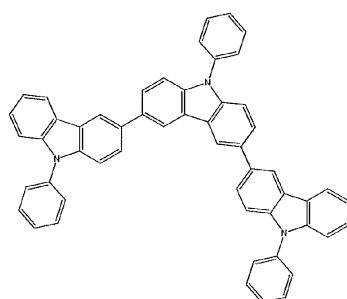
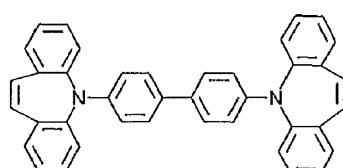
10



20



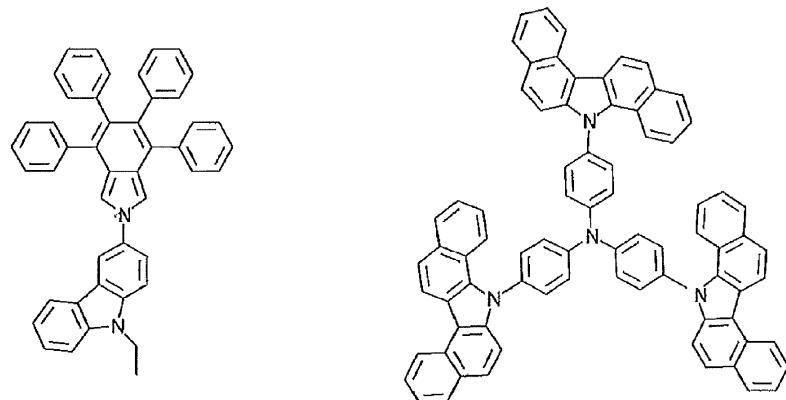
30



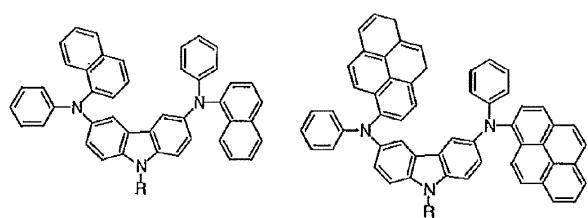
40

【 0 0 6 6 】

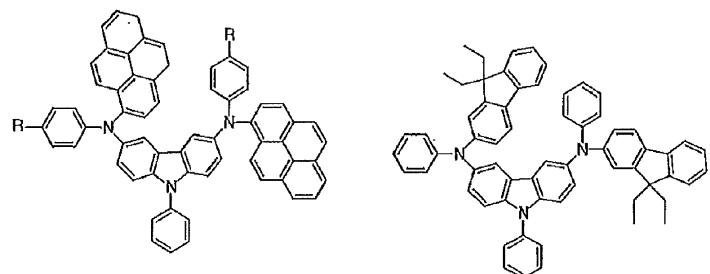
【化 3 1】



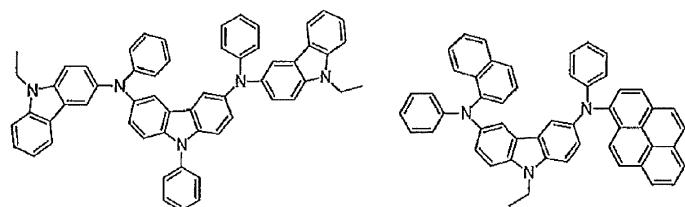
10



20

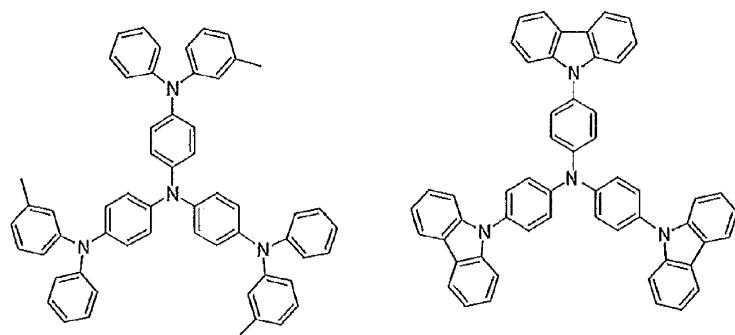


30

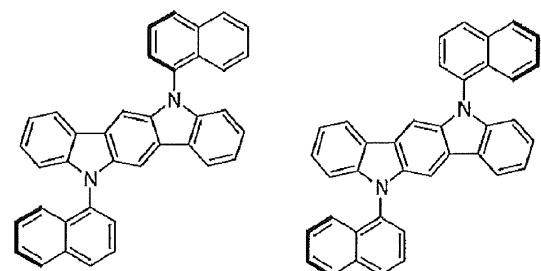


【 0 0 6 7 】

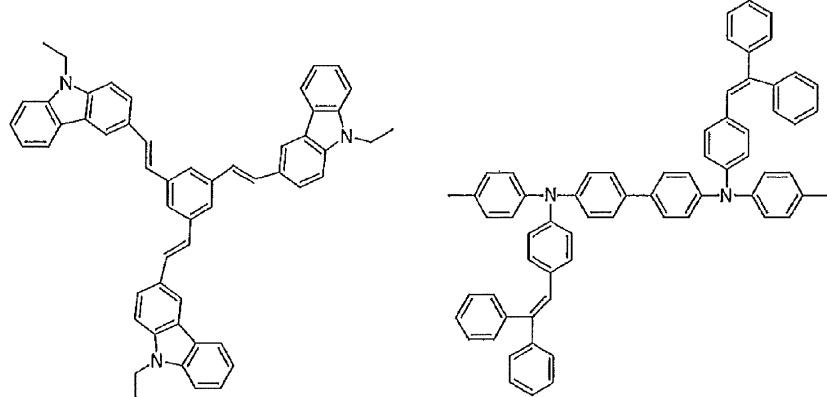
【化 3 2】



10



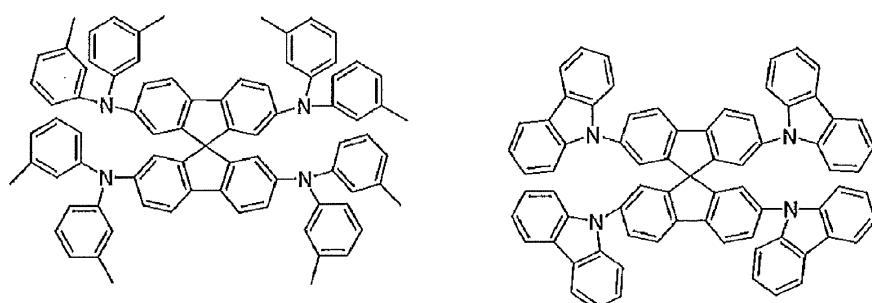
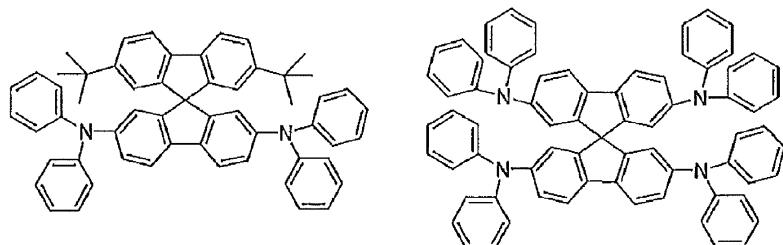
20



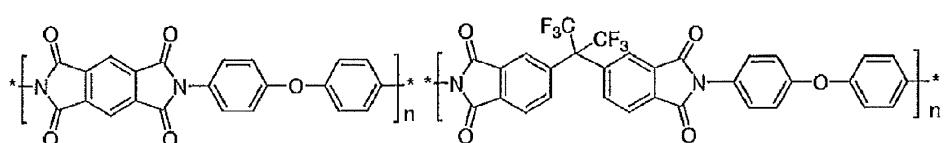
30

【 0 0 6 8 】

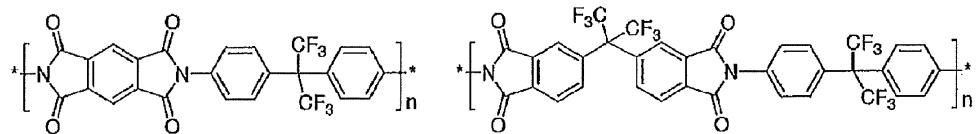
【化 3 3】



10



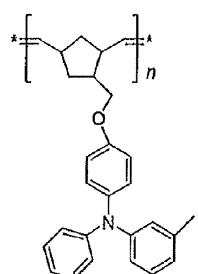
20



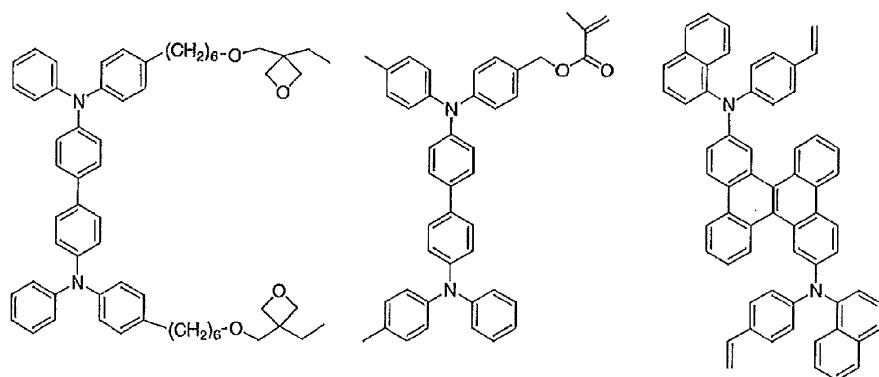
【 0 0 6 9 】

30

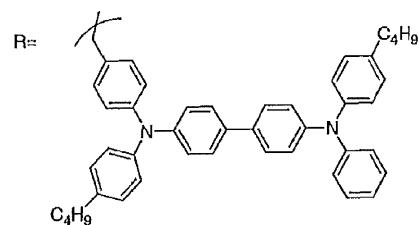
【化 3 4】



10



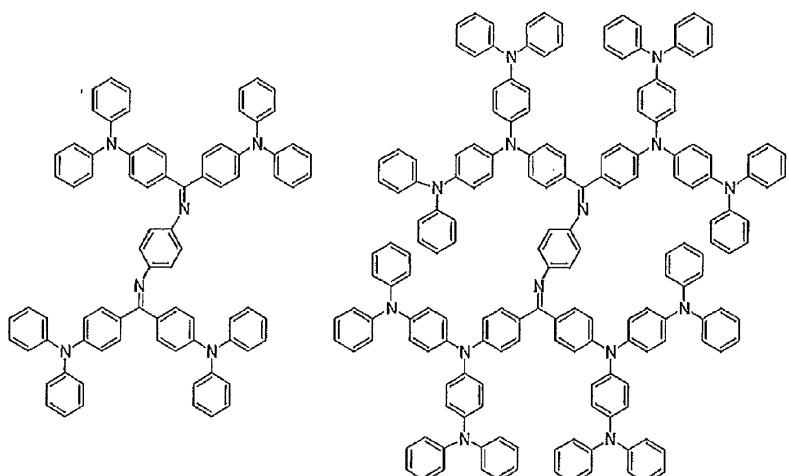
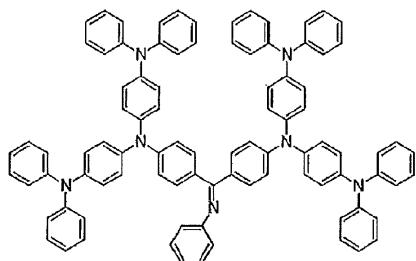
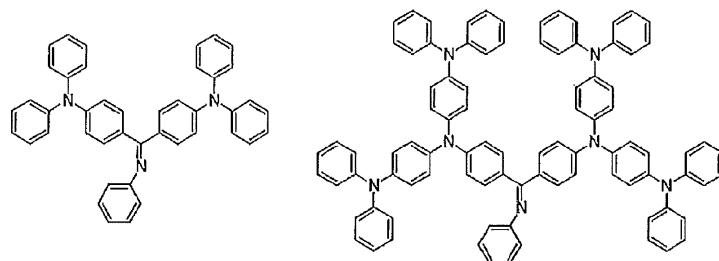
20



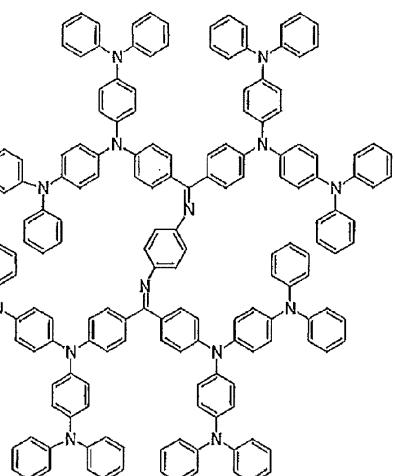
30

【 0 0 7 0 】

【化35】



10



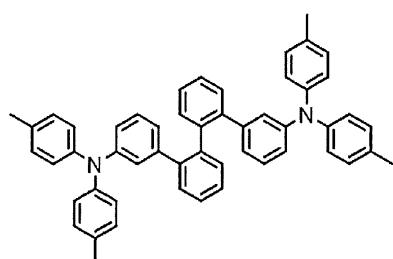
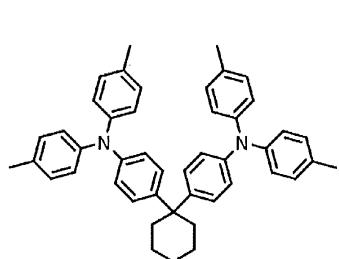
20

【0071】

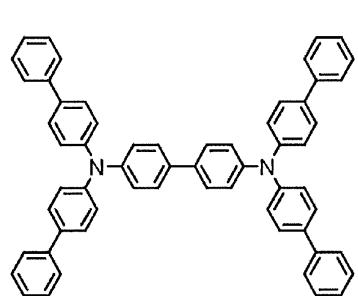
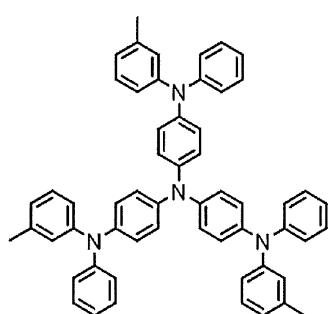
次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0072】

【化36】



30



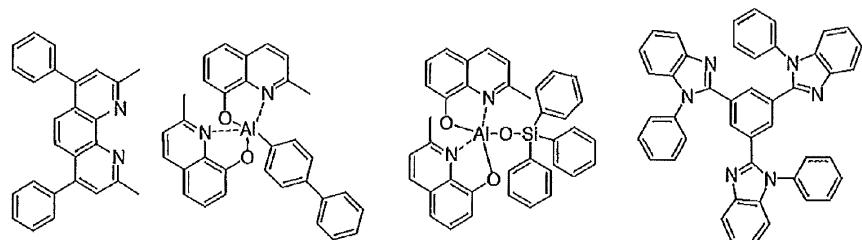
40

【0073】

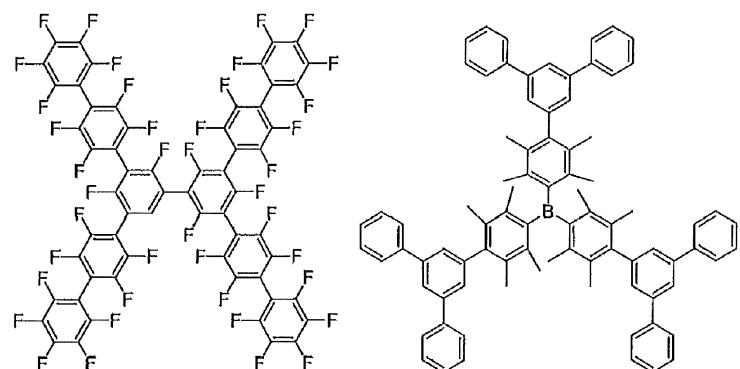
次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0074】

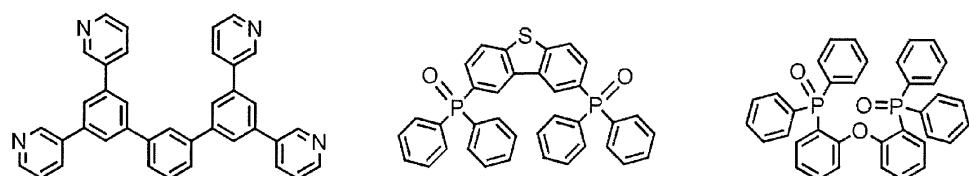
【化 3 7】



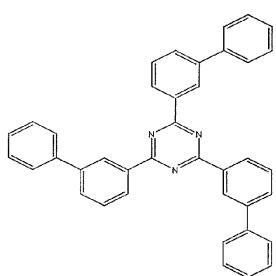
10



20



30

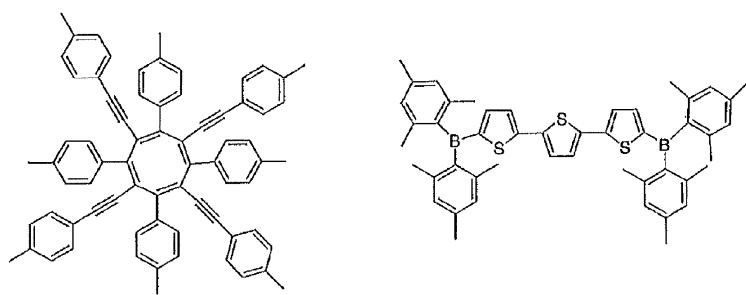


【0075】

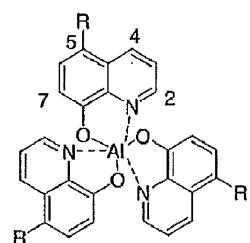
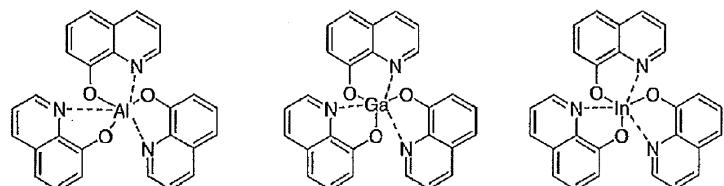
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0076】

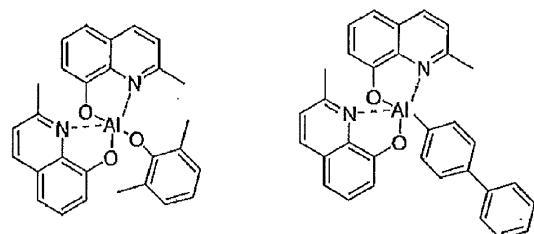
【化 3 8】



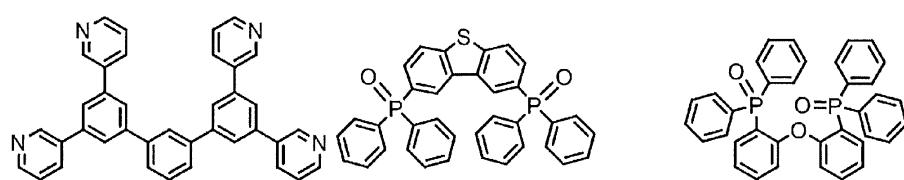
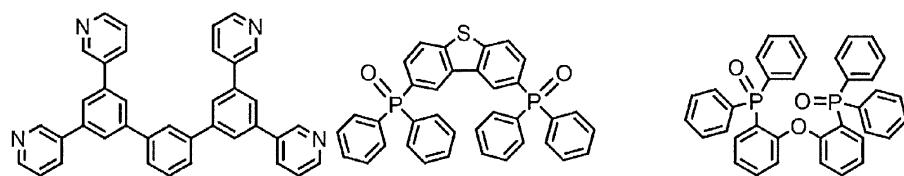
10



20

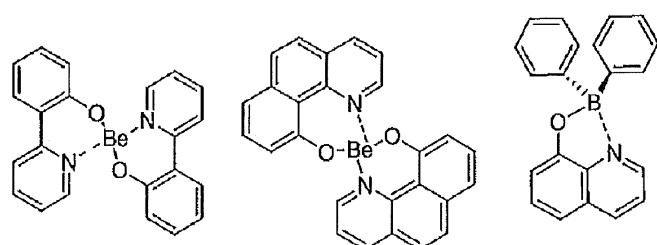
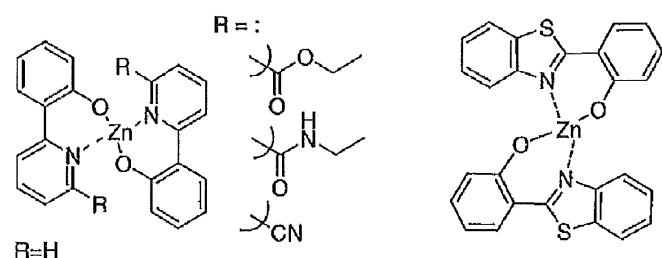


30

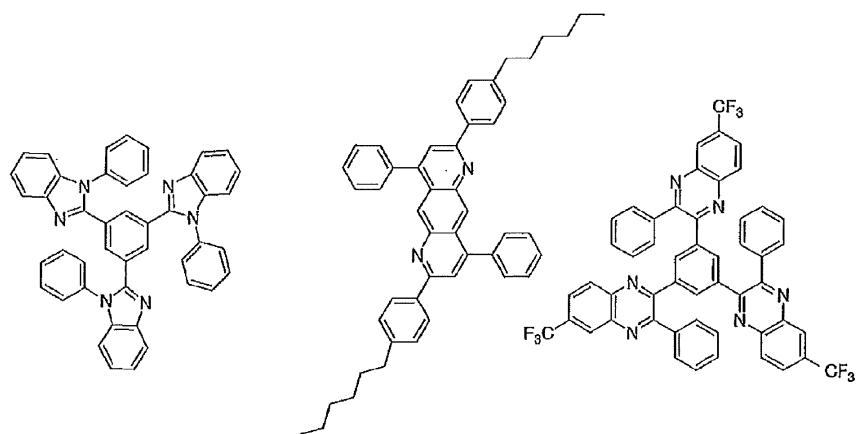


【 0 0 7 7 】

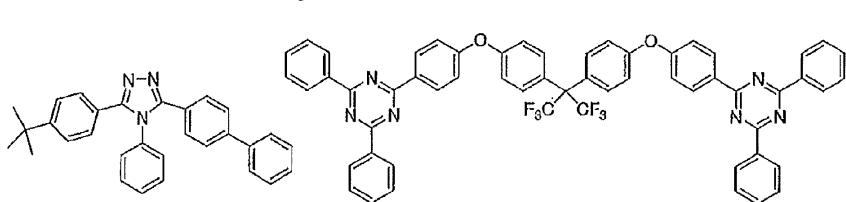
【化39】



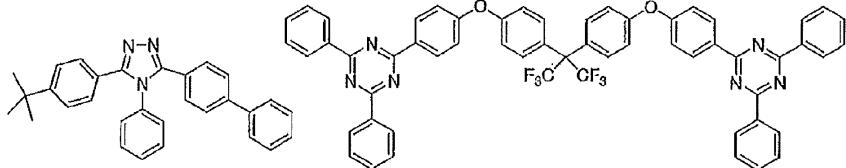
10



20

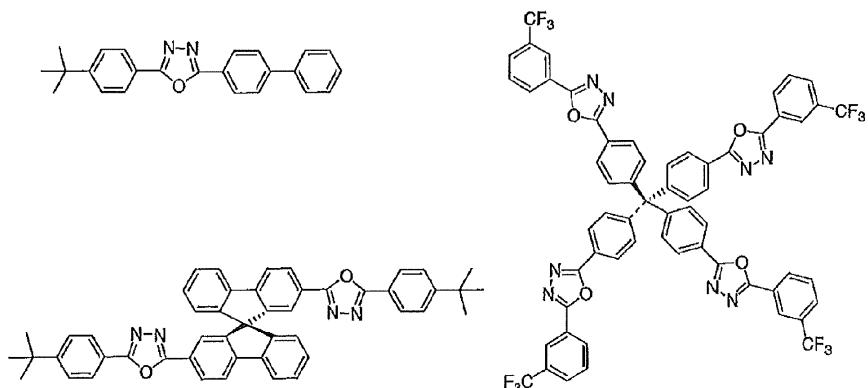


30



【0078】

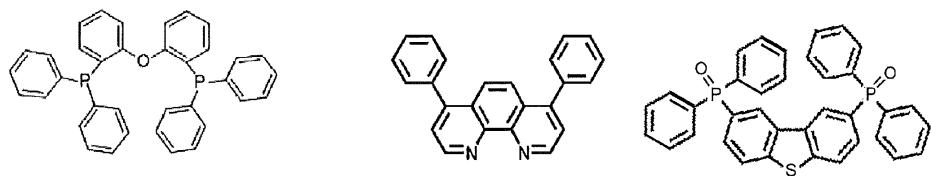
【化 4 0】



10



20

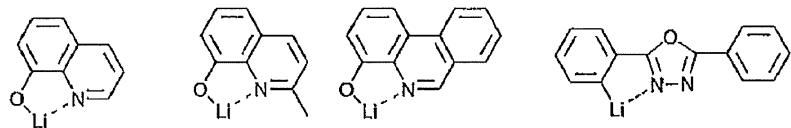


【 0 0 7 9 】

次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 8 0 】

【化 4 1】



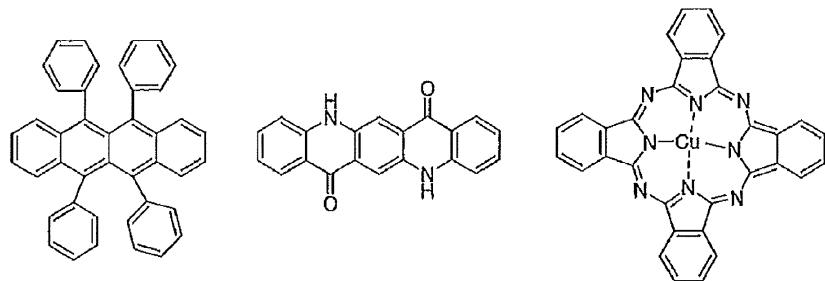
30

【 0 0 8 1 】

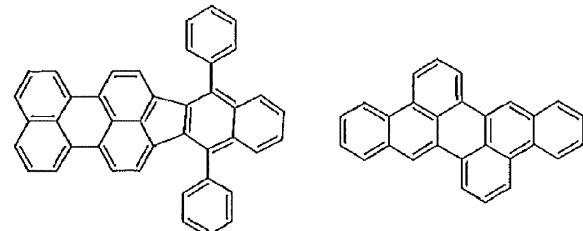
さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

【 0 0 8 2 】

【化42】



10



【0083】

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。通常の蛍光は、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。

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。

【0084】

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。

30

【実施例】

【0085】

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。なお、発光特性の評価は、ハイパフォーマンス紫外可視近赤外分光光度計(パーキンエルマー社製: Lambda 950)、蛍光分光光度計(堀場製作所社製: Fluoromax-4)、絶対PL量子収率測定装置(浜松ホトニクス社製: C11347)、ソースメータ(ケースレー社製: 2400シリーズ)、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)、光学分光器(オーシャンオプティクス社製: USB2000)、分光放射計(トプコン社製: SR-3)およびストリーカカメラ(浜松ホトニクス(株)50

40

50

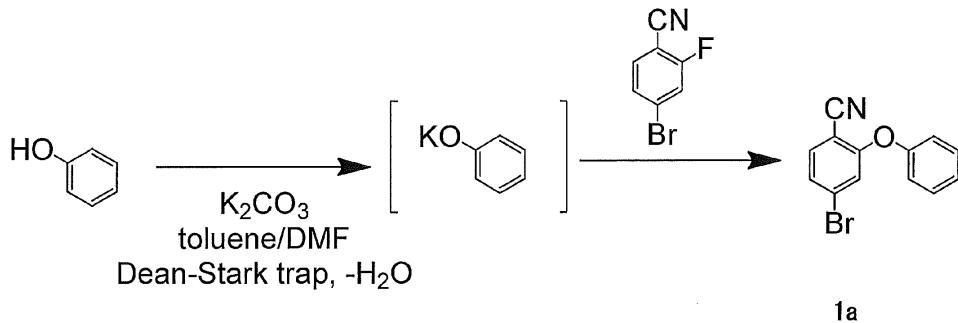
) 製 C 4 3 3 4 型) を用いて行った。

【0086】

(合成例 1) 化合物 1 の合成

以下の手順にしたがって化合物 1 を合成した。

【化 4 3】



【0087】

Dean - Stark ト ラップを取り付けた三口フラスコにフェノール (12.35 g、131.25 mmol)、 K_2CO_3 (34.55 g, 250 mmol)、N, N - デミチルホルムアミド (125 ml)、トルエン (125 ml)を入れ、窒素雰囲気下で4時間還流させて系中から水の生成が認められなくなるまで脱水を行った。その後、Dean - Stark ト ラップでトルエンを 100 ml 除去した。

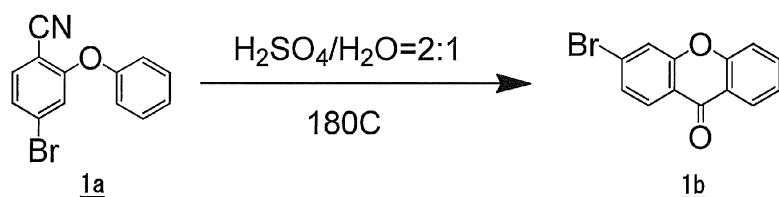
室温に戻した後に 4 - ブロモ - 2 - フルオロベンゾニトリル (25.0 g, 125 mmol) を加え、窒素雰囲気下で4時間還流させた。反応終了後、溶液にトルエン (200 ml) を加えて希釈し、セライトを通して濾過した。これを分液ロートで二回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。これをシリカゲルクロマトグラフィー (移動相トルエン : 酢酸エチル = 9 : 1) で精製し、濃縮により析出した試料をヘキサン 200 ml で超音波洗浄を5分間行い、ろ取した。これを真空乾燥 (50、4時間) し、白色の固体を得た (収量 31.2 g、収率 91%)。同定は¹H - NMR と ESI - MS により行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃,) : 6.97 (s, 1H), 7.11 (d, 2H), 7.25 - 7.31 (m, 2H), 7.42 - 7.48 (m, 2H), 7.51 (d, 1H)

ESI - MS (m/z) (M⁺) : calc'd 272.98 found 273.09

【0088】

【化 4 4】



【0089】

二口フラスコに化合物 1a (31.1 g, 113.5 mmol)、水 (50 ml)、硫酸 (100 ml) を入れ、窒素雰囲気下で 180 において 12 時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、反応溶液を水 (500 ml) 中に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出、水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、シリカゲルカラムを通して原点不純物を除去し、濃縮した。析出した試料をヘキサン 100 ml で超音波洗浄、ろ取した。これを真空乾燥 (50、4時間) し、白色の固体を得た (収量 9.32 g、収率 30%)。同定は¹H - NMR と ESI - MS により行った。

¹H - NMR (500 MHz, CDCl₃,) : 7.41 (t, 1H), 7.46 - 7.

10

20

30

40

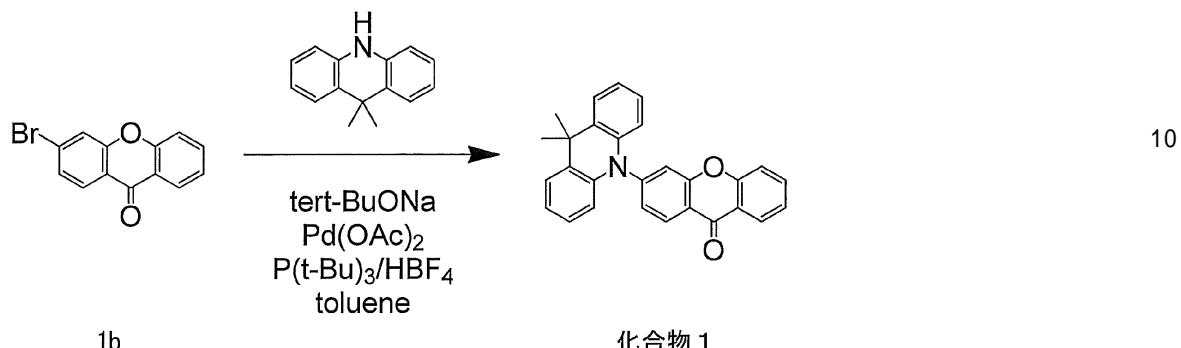
50

5.4 (m, 2 H), 7.71 (s, 1 H), 7.75 (t, 1 H), 8.20 (d, 1 H)
8.33 (d, 1 H)

E S I - M S (m / z) (M⁺) : c a l c d 2 7 3 . 9 6 f o u n d 2 7 4 .
0 8

〔 0 0 9 0 〕

【化 4 5 】



〔 0 0 9 1 〕

二口フラスコに化合物 1b (1.38 g, 5 mmol), 9,9-ジヒドロジメチルアクリジン (1.15 g, 5.5 mmol), ナトリウム *tert*-ブトキシド (0.96 g, 10 mmol), 酢酸パラジウム (56 mg, 0.25 mmol), トリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (145 mg, 0.5 mmol)を入れ、容器内を窒素置換したのちに脱水トルエン 50 mlを入れ、窒素雰囲気下にて 8 時間還流させた。反応終了後、室温まで冷却し、セライトを用いて濾過した。ろ液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相ジクロロメタン) にて精製し、濃縮後、ヘキサン：酢酸エチル = 9 : 1 ml / g で再結晶を 2 回行い、黄色の固体を得た (收量 2.06 g, 收率 85%)。

¹H - N M R (5 0 0 M H z , C D C l ₃ ,) : 1 . 6 8 (s , 6 H) , 6 . 5 3 (d , 2 H) , 6 . 9 6 - 7 . 0 8 (m , 4 H) , 7 . 3 8 (d , 1 H) , 7 . 4 2 (t , 1 H) , 7 . 4 6 - 7 . 5 2 (m , 3 H) , 7 . 5 3 (s , 1 H) , 7 . 7 4 (t , 1 H) 8 . 3 8 (d , 1 H) 8 . 5 3 (d , 1 H)

ESI - MS (m/z) (M⁺): calc'd 403.16 found 403.23

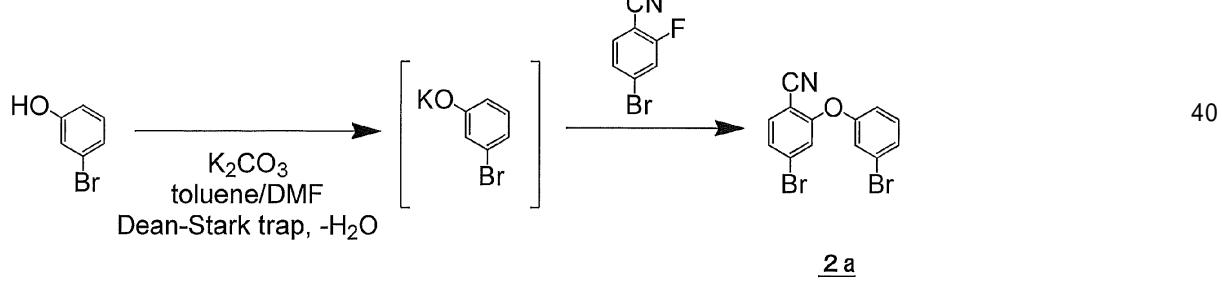
10

〔 三 〕

(古成例2) 化合物4の古成
以下の手順にしたがって化合

以下の手順にしたがって化合物 4 を合成した。
化 4.6】

101



【 0 0 9 3 】

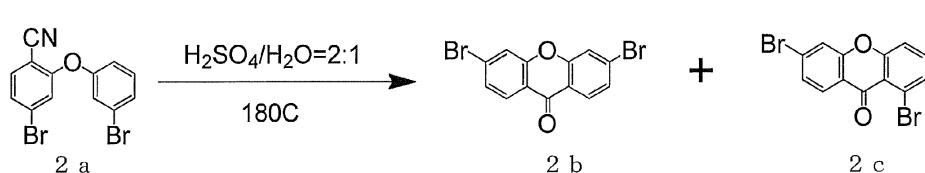
Dean-Stark トランプを取り付けた三口フラスコに 3-ブロモフェノール (22.72 g, 131.3 mmol), K_2CO_3 (34.55 g, 250 mmol), N,N-ジメチルホルムアミド (130 ml), トルエン (130 ml)を入れ、窒素雰囲気下で 4 時間還流させて系中から水の生成が認められなくなるまで脱水を行った。その後、Dean-Stark トランプでトルエンを 100 ml 除去した。

室温に戻した後に4-ブロモ-2-フルオロベンゾニトリル(25.0 g, 125 mmol)を加え、窒素雰囲気下で4時間還流させた。反応終了後、溶液にトルエン(200 ml)を加えて希釈し、セライトを通して濾過した。これを分液ロートで二回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。これをシリカゲルクロマトグラフィー(移動相トルエン:酢酸エチル=9:1)で精製し、濃縮により析出した試料をヘキサン(200 ml)で超音波洗浄を5分間行い、ろ取した。これを真空乾燥(50°、4時間)し、白色の固体を得た(収量43.8 g、収率99%)。同定は¹H-NMRとESI-MSにより行った。

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃,) : 7.02(d, 1H), 7.05(d, 1H), 7.27(t, 1H), 7.29-7.35(m, 2H), 7.41(d, 1H), 7.53(d, 1H) 10

ESI-MS(m/z)(M⁺) : calc'd 350.89 found 351.04

【0094】
【化47】



20

【0095】

二口フラスコに化合物2a(39.18 g, 111 mmol), 水(55 ml)、硫酸(111 ml)を入れ、窒素雰囲気下で180°において18時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、反応溶液を水(500 ml)中に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出、水洗を2回、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、シリカゲルカラムを通して原点不純物を除去し、濃縮した。これをシリカゲルクロマトグラフィー(移動相ジクロロメタン)で2bと2cに分離し、2bについては試料に対して約10 ml/gのトルエン溶液から再結晶を行った。2cについては試料に対して約5 ml/gのトルエン溶液を調製し、そこへメタノール約5 ml/gを加えて再結晶を行った。これらを真空乾燥(50°、4時間)し、白色の固体を得た(2b: 収量13.08 g、収率33% 2c: 収量14.82 g、収率38%)。同定は¹H-NMRとESI-MSにより行った。

30

化合物2b:

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃,) : 7.52(d, 2H), 7.69(s, 2H), 8.07(d, 2H)

ESI-MS(m/z)(M⁺) : calc'd 351.87 found 351.53

化合物2c:

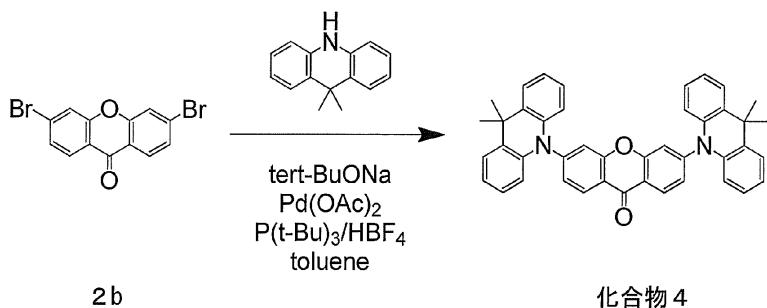
¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃,) : 7.44-7.54(m, 3H), 7.65(dd, 2H), 8.17(d, 1H)

40

ESI-MS(m/z)(M⁺) : calc'd 351.87 found 351.53

【0096】

【化 4 8】



10

(0 0 9 7)

原料を化合物 1 b から 2 b に変えた以外は合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した(収量 4.45 g、収率 73%)。

¹H - N M R (5 0 0 M H z , C D C l ₃ ,) : 1 . 6 9 (s , 1 2 H) , 6 . 5 7 (d , 4 H) , 6 . 9 8 - 7 . 1 1 (m , 8 H) , 7 . 4 1 (d , 2 H) , 7 . 4 7 - 7 . 5 5 (m , 6 H) , 8 . 5 7 (d , 2 H)
 E S I - M S (m / z) (M⁺) : c a l c d 6 1 0 . 2 6 f o u n d 6 1 0 . 2 7

【 0 0 9 8 】

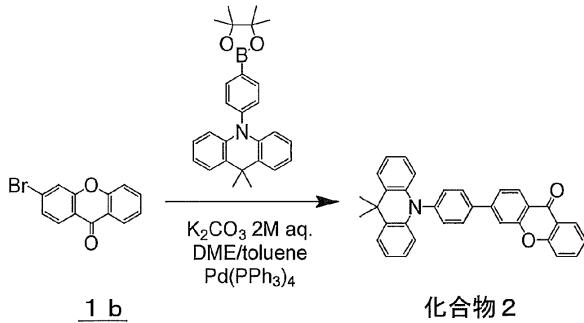
(合成例3) 化合物2の合成

20

下記の反応式にしたがって、合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した（収率 97 %）

○

【化 4 9】



30

【 0 0 9 9 】

二口フラスコに化合物 1 b (0.83 g, 3 mmol)、9,9-ジメチル-10-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)-9,10-ジヒドロアクリジン(1.36 g, 3.3 mmol), 炭酸カリウムの2 M水溶液3 ml、1,2-ジメトキシエタン6 ml、トルエン6 ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(104 mg, 0.09 mmol)を入れ、窒素雰囲気下にて48時間還流させた。

40

反応終了後、分液ロートを用いてジクロロメタンで抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相：ジクロロメタン）で精製した。さらにこれを酢酸エチル：n-ヘキサン = 1 : 1 混合溶媒 30 mL で超音波洗浄を 5 分間行い、ろ取した。これを 50 °C で 6 時間、真空乾燥して淡黄色の固体を得た（収量 1.4 g、収率 97%）。同定は ¹H-NMR と ESI-MS により行った。

[0 1 0 0]

¹H - NMR (5 0 0 M H z , C D C l₃ ,) : 1 . 7 2 (s , 6 H) , 6 . 3 6 (d , 2 H) , 6 . 9 2 - 7 . 0 5 (m , 4 H) , 7 . 4 3 (t , 1 H) , 7 . 4 3 - 7 . 5 2 (m , 4 H) , 7 . 5 6 (d , 1 H) , 7 . 7 2 - 7 . 8 1 (m , 2 H) , 7 . 8 3 (s ,

50

, 1 H) , 7 . 97 (d , 2 H) , 8 . 39 (d , 1 H) , 8 . 47 (d , 1 H)
 E S I - M S (m / z) (M⁺) : c a l c d 479 . 19 f o u n d 479 .
 34

[0 1 0 1]

(合成例 4) 化合物 3 の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した（収率 68%）。
【化 50】

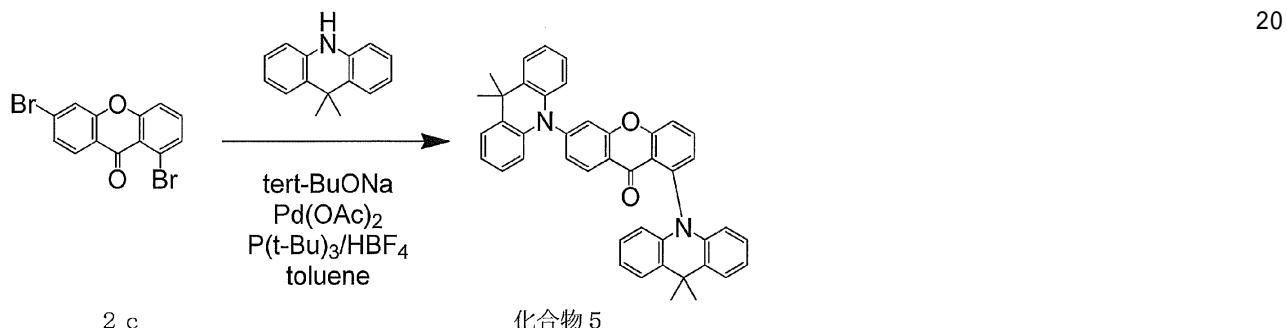


[0 1 0 2]

(合成例 5) 化合物 5 の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した（収率 34%）。

【化 5 1】



[0 1 0 3]

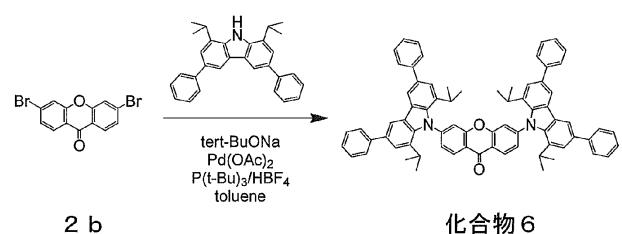
¹H - NMR (500 MHz, CDCl₃,) : 1.67 (s, 6 H), 1.77 (s, 3 H), 1.96 (s, 3 H), 6.05 (dd, 2 H), 6.46 (d, 2 H), 6.85 - 6.93 (m, 4 H), 6.97 - 7.07 (m, 4 H), 7.24 (d, 1 H), 7.31 (d, 1 H), 7.46 - 7.54 (m, 5 H), 7.70 (d, 1 H), 7.93 (t, 1 H), 8.29 (d, 1 H).

ESI - MS (m/z) (M⁺): calc'd 610.26 found 610.27

[0 1 0 4]

(合成例 6) 化合物 6 の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 2 の化合物 4 と同様にして合成した（収率 19%）。
【化 5-2】

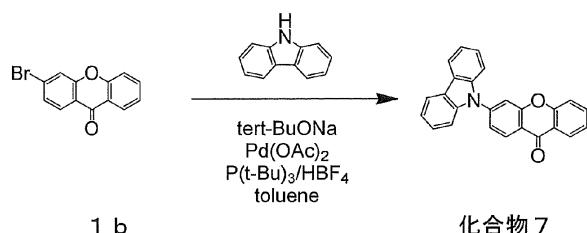


【 0 1 0 5 】

(合成例7) 化合物7の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した（収率46%）。

【化 5 3】



【 0 1 0 6 】

¹H - N M R (5 0 0 M H z , C D C l₃ ,) : 7 . 3 6 (t , 2 H) , 7 . 4 2 - 7 . 5 1 (m , 3 H) , 7 . 5 4 (d , 1 H) , 7 . 6 1 (d , 2 H) , 7 . 6 7 (d , 1 H) , 7 . 7 5 - 7 . 8 1 (m , 2 H) , 8 . 1 7 (d , 2 H) , 8 . 4 1 (d , 1 H) , 8 . 5 8 (d , 1 H)

E S I - M S (m / z) (M⁺) : c a l c d 3 6 1 . 1 1 f o u n d 3 6 1 . 2 0

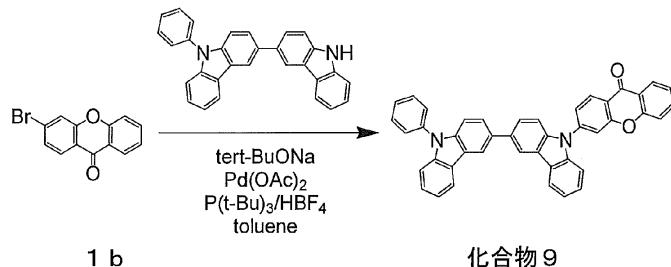
〔 0 1 0 7 〕

(合成例 8) 化合物 9 の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した（収率 9.9 %）。

○

【化 5 4】



【 0 1 0 8 】

¹H - N M R (5 0 0 M H z , C D C l ₃ ,) : 7 . 3 3 (m , 1 H) , 7 . 3 8 (t , 1 H) , 7 . 4 1 - 7 . 5 8 (m , 7 H) , 7 . 6 0 - 7 . 6 8 (m , 5 H) , 7 . 7 2 (t , 2 H) , 7 . 7 5 - 7 . 8 6 (m , 4 H) , 8 . 2 6 (d d , 2 H) , 8 . 4 2 (d , 1 H) , 8 . 4 7 (s , 2 H) , 8 . 6 1 (d , 1 H)

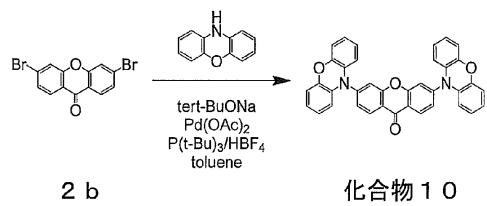
E S I - M S (m / z) (M⁺) : c a l c d 6 0 2 . 2 0 f o u n d 6 0 2 . 4 0

[0 1 0 9]

(合成例 9) 化合物 10 の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 2 の化合物 4 と同様にして合成した（収率 63 %）。

【化 5 5】

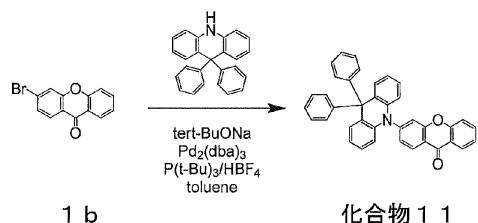


【 0 1 1 0 】

(合成例 10) 化合物 11 の合成

下記の反応式にしたがって、合成例 1 の化合物 1 と同様にして合成した（収率 92 %）。

【化 5 6】



[0 1 1 1]

(実施例 1) 化合物 1 を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と特性の評価

10

化合物 1 のトルエン溶液（濃度 10^{-5} mol / L）およびヘキサン溶液（濃度 10^{-5} mol / L）を調製した。

また、石英基板上に真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa 以下の条件にて化合物 1 と mCPB 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 % である共蒸着薄膜を 100 nm の厚さで形成した。

化合物 1 のトルエン溶液とヘキサン溶液のそれぞれの過渡減衰曲線を図 2 に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、1 : 4 8 n s, 2 : 1 5 0 0 n s であり、ヘキサン溶液の蛍光減衰時間は、1 : 1 8 n s, 2 : 3 8 5 n s であった。

また、化合物1とmCBPの共蒸着薄膜について、325 nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図3に示す。この共蒸着薄膜のフォトルミネッセンス量子効率は8.9 %であった。

さらに、300 K、200 K、100 K、5 K の各温度における共蒸着薄膜の過渡減衰曲線を図 4 に示す。図 4 より、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が増加する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。

【 0 1 1 2 】

(実施例2) 化合物2を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物 1 のかわりに化合物 2 を用いた点を変更して各サンプルを作製した。ただし、トルエン溶液およびヘキサン溶液は調製せず、共蒸着薄膜を作製するに際し、mCBP の代わりに mCP を使用した。

化合物 2 と mCP を有する共蒸着薄膜について、345 nm 励起光による発光スペクトルを測定した結果を図 5 に示す。この共蒸着薄膜のフォトルミネッセンス量子効率は 66 % であった。

また、300 K、200 K、100 K、4 K の各温度における共蒸着薄膜の過渡減衰曲線を図 6 に示す。図 6 より、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が増加する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。

[0 1 1 3]

(実施例 3) 化合物 3 を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物 1 のかわりに化合物 3 を用いた点を変更して各サンプルを作製した。ただし、共蒸着薄膜を作製するに際し、mCBP の代わりに mCP を使用した。

化合物 3 のトルエン溶液について、370 nm 励起光による発光スペクトルを測定した結果を図 7 に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、窒素バーリングしたトルエン溶液で 3.5 % であった。

化合物 3 のトルエン溶液の過渡減衰曲線を図 8 に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、1 : 3.2 ns、2 : 11 μs であり、遅延蛍光が確認された。

化合物 3 と mCP を有する共蒸着薄膜について、300 nm 励起光による発光スペクトルを測定した結果を図 9 に示す。この共蒸着薄膜のフォトルミネッセンス量子効率は 30 % であった。

さらに、300 K、200 K、4 K の各温度における共蒸着薄膜の過渡減衰曲線を図 10 に示す。図 10 より、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が増加する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。

50

【0114】

(実施例4) 化合物4を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物4を用いた点を変更して各サンプルを作製した。ただし、共蒸着薄膜を作製するに際し、mCPの代わりにmCPを使用した。

化合物4のトルエン溶液およびヘキサン溶液の過渡減衰曲を図12に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、1:47ns、2:1.7μsであり、ヘキサン溶液の蛍光減衰時間は、1:15ns、2:2.5μsであった。

化合物4とmCPを有する共蒸着薄膜について、325nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図11に示す。この共蒸着薄膜のフォトルミネッセンス量子効率は89%であった。

さらに、300K、200K、100K、4Kの各温度における共蒸着薄膜の過渡減衰曲線を図13に示す。図13より、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が増加する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。

【0115】

(実施例5) 化合物5を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物5を用いた点を変更してトルエン溶液を調製した。

化合物5のトルエン溶液について、380nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図14に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、窒素バーリングなしのトルエン溶液で0.6%、窒素バーリングしたトルエン溶液で25%であった。

化合物5のトルエン溶液の過渡減衰曲線を図15に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、516nmの蛍光で1:3.9ns、2:419ns、580nmの蛍光で1:4.1ns、2:415nsであり、遅延蛍光が確認された。

【0116】

(実施例6) 化合物6を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物3を用いた点を変更してトルエン溶液を調整した。

化合物6のトルエン溶液について、370nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図16に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、窒素バーリングしたトルエン溶液で32%であった。

化合物6のトルエン溶液の過渡減衰曲線を図17に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、1:2.2ns、2:2.4μsであり、遅延蛍光が確認された。

化合物6とmCPを有する共蒸着薄膜について、370nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図18に示す。この共蒸着薄膜のフォトルミネッセンス量子効率は60%であった。

さらに、300K、200K、100K、4Kの各温度における共蒸着薄膜の過渡減衰曲線を図19に示す。図19より、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が増加する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。

【0117】

(実施例7) 化合物9を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物9を用いた点を変更してトルエン溶液を調製した。

化合物9のトルエン溶液について375nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図20に、フォトルミネッセンス量子効率を波長毎にプロットした結果を図21に示す。図21に示すように、フォトルミネッセンス量子効率は、窒素バーリングしたトルエン溶液よりも窒素バーリングなしのトルエン溶液の方が低い値になっている。これは、化合物9は遅延蛍光を示す蛍光物質であり、窒素バーリングなしの化合物9のトルエン溶液では、酸素により、励起三重項状態の励起子の励起一重項への逆項間交差が阻害されたからと推測される。

【0118】

(実施例8) 化合物10を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物10を用いた点を変更してトルエン溶液を調整した。

化合物10のトルエン溶液について、420nm励起光による発光スペクトルを測定し

10

20

30

40

50

た結果を図22に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、窒素バブリングしたトルエン溶液で44%であった。

化合物10のトルエン溶液の過渡減衰曲線を図23に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、1:32ns、2:1.1μsであり、遅延蛍光が確認された。

【0119】

(実施例9) 化合物11を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物11を用いた点を変更してトルエン溶液を調整した。

化合物11のトルエン溶液について、400nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図24に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、窒素バブリングしたトルエン溶液で97%であった。

化合物11のトルエン溶液の過渡減衰曲線を図25に示す。このトルエン溶液の蛍光減衰時間は、1:37ns、2:3.8μsであり、遅延蛍光が確認された。

【0120】

(実施例10) 化合物1および化合物4を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚100nm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、真空中度 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上に-NPDを40nmの厚さに形成した。次に、化合物1とmCPを異なる蒸着源から共蒸着し、20nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物1の濃度は6.0重量%とした。次に、TPBiを40nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を80nm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。

化合物1のかわりに化合物4を用いて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。

化合物1を用いて作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図26に示し、化合物4を用いて作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図27に示す。また、作製した2種類の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流密度特性を図28に示し、発光強度-外部量子効率特性を図29に示し、電流密度-外部量子効率特性を示すグラフを図30に示す。いずれの有機エレクトロルミネッセンス素子も、遅延蛍光を示さない通常の蛍光材料を発光材料として用いた場合の外部量子効率を上回る高い外部量子効率を達成した。特に化合物1を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は極めて高い外部量子効率を達成した。

また、mCPのかわりにCzDBFを使用し、TPBiのかわりにPPTを用いた場合も、同様に高い外部量子効率を達成した。

【0121】

(実施例11) 化合物1を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚100nm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、真空中度 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上にHAT-CNを10nmの厚さに形成し、その上に、Triis-PCzを30nmの厚さに形成した。次に、化合物1とmCBPを異なる蒸着源から共蒸着し、30nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物1の濃度は10重量%または20重量%とした。または、共蒸着を行う代わりに、化合物1のみを蒸着源として30nmの厚さに形成し、化合物1の濃度が100重量%の発光層とした。次に、T2Tを10nmの厚さに形成し、その上に、Bpy-TP2を40nmの厚さに形成した。さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成した。以上の工程により、発光層における化合物1の濃度が異なる3種類の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

化合物1の濃度を10重量%とした有機エレクトロルミネッセンス素子について、発光スペクトルを図31に示し、電圧-電流密度特性を図32に示し、発光強度-外部量子効率特性を図33に示し、電流密度-外部量子効率特性を図34に示す。化合物1の濃度を

10

20

30

40

50

20重量%とした有機エレクトロルミネッセンス素子について、発光スペクトルを図35に示し、電圧-電流密度特性を図36に示し、発光強度-外部量子効率特性を図37に示し、電流密度-外部量子効率特性を図38に示す。化合物1の濃度を100重量%とした有機エレクトロルミネッセンス素子について、発光スペクトルを図39に示し、電圧-電流密度特性を図40に示し、発光強度-外部量子効率特性を図41に示し、電流密度-外部量子効率特性を図42に示す。また、各有機エレクトロルミネッセンス素子のデバイス特性を表1にまとめて示す。いずれの有機エレクトロルミネッセンス素子も、遅延蛍光を示さない通常の蛍光材料を発光材料として用いた場合の外部量子効率を上回る高い外部量子効率を達成した。

【0122】

10

(実施例12) 化合物4を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚100nm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、真空中度 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上にHAT-CNを10nmの厚さに形成した。次に、Tris-PCzを20nmの厚さに形成し、その上に、CCPを10nmの厚さに形成した。次に、化合物4とCO(mQPh)2を異なる蒸着源から共蒸着し、30nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物4の濃度は20重量%とした。次に、CO(mQPh)2を10nmの厚さに形成し、その上に、Bpy-TP2を20nmの厚さに形成した。さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100nm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。

20

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図43に示し、電圧-電流密度特性を図44に示し、発光強度-外部量子効率特性を図45に示し、電流密度-外部量子効率特性を図46に示す。また、作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のデバイス特性を表1に示す。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、遅延蛍光を示さない通常の蛍光材料を発光材料として用いた場合の外部量子効率を上回る高い外部量子効率を達成した。

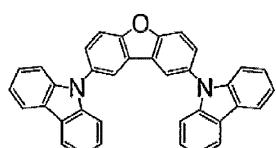
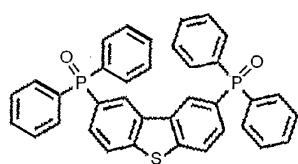
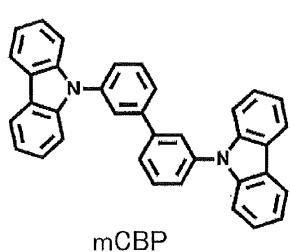
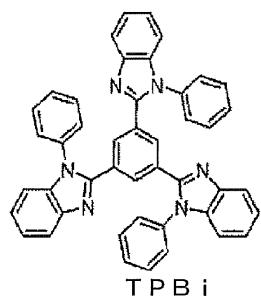
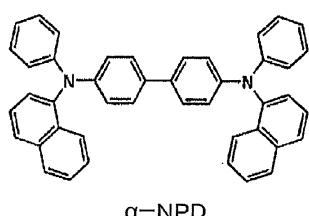
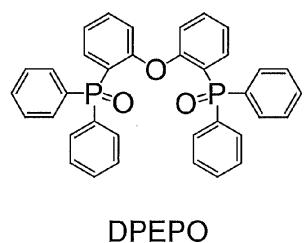
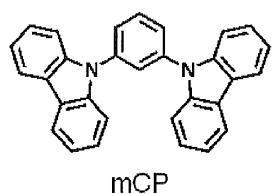
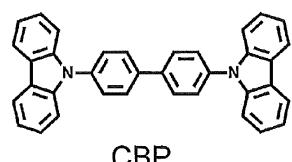
【0123】

【表1】

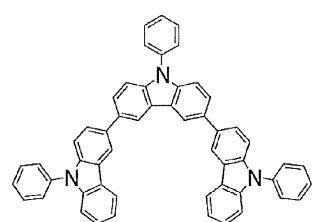
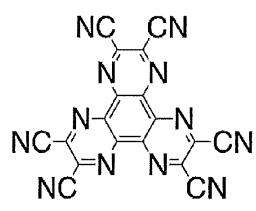
	化合物(濃度)	1000cd/m ²						10mV/cm ²					
		外部量子効率 EQE(%)	電流密度 (mA/cm ²)	駆動電圧 (V)	発光効率 (lm/W)	CIE(x,y)	発光ビーム (nm)	外部量子効率 EQE(%)	電流密度 (mA/cm ²)	駆動電圧 (V)	発光効率 (lm/W)	CIE(x,y)	発光ビーム (nm)
実施例11	化合物1(10重量%)	11.1	3.68	4.87	17.55	0.1848,0.4241	493.8	10.46	10	5.58	14.31	0.1839,0.4196	492.3
実施例11	化合物1(20重量%)	9.53	4.04	4.3	18.1	0.1978,0.4619	499.8	9.63	10	4.93	15.91	0.1968,0.4608	495.3
実施例12	化合物1(100重量%)	17.43	1.89	3.22	51.84	0.250,0.5619	506.5	14.48	10	4.01	34.98	0.2475,0.5591	508
実施例12	化合物4(20重量%)	11.5	2.76	3.8	29.93	0.2605,0.5791	511.8	10.78	10	4.81	22.13	0.2589,0.5778	508.8

【 0 1 2 4 】

【化 5 7 - 1】

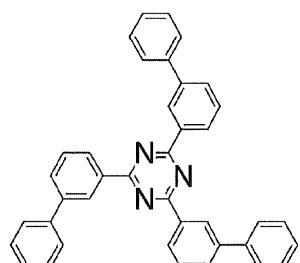


30



30

【化 5 7 - 2】

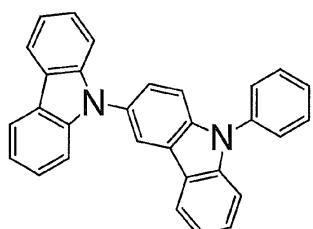


T2T

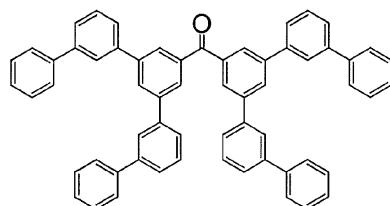


BPy-TP2

10



CCP



CO (mQPh) 2

20

【産業上の利用可能性】

【0 1 2 5】

本発明の化合物は発光材料として有用である。このため本発明の化合物は、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用の発光材料として効果的に用いられる。本発明の化合物の中には、遅延蛍光が放射するものも含まれているため、発光効率が高い有機発光素子を提供することも可能である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

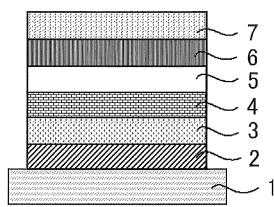
【符号の説明】

【0 1 2 6】

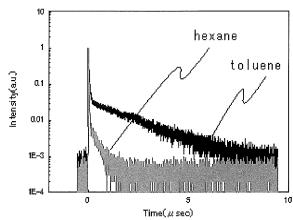
30

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

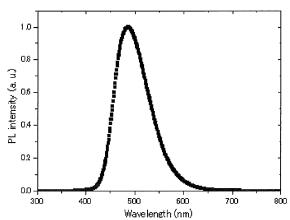
【図1】



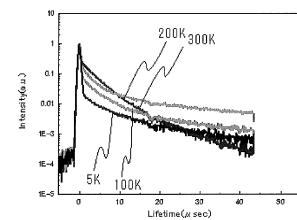
【図2】



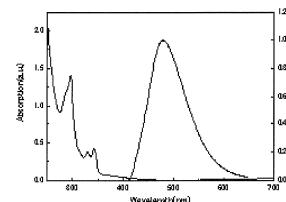
【図3】



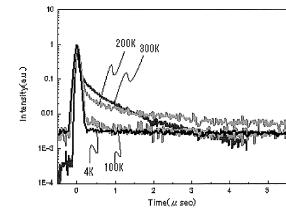
【図4】



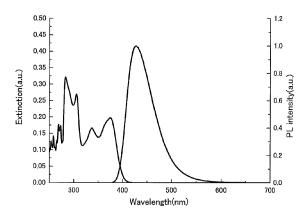
【図5】



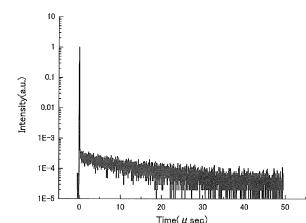
【図6】



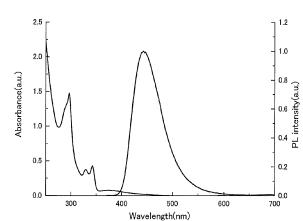
【図7】



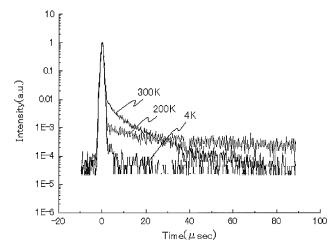
【図8】



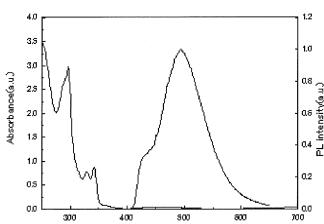
【図9】



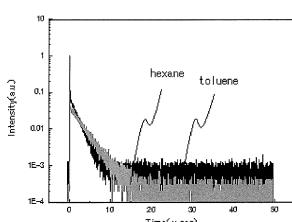
【図10】



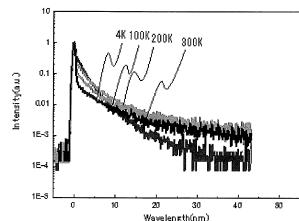
【図11】



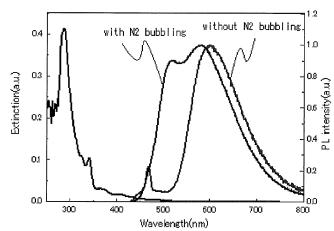
【図12】



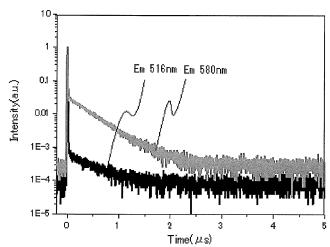
【図13】



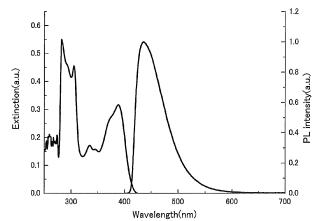
【図14】



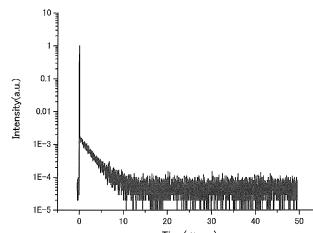
【図15】



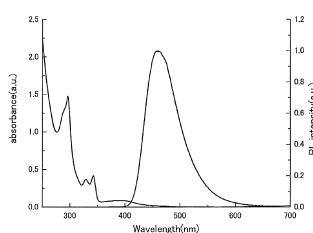
【図16】



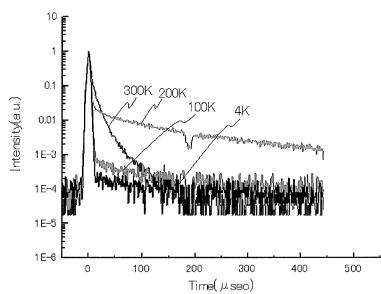
【図17】



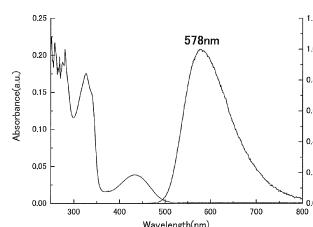
【図18】



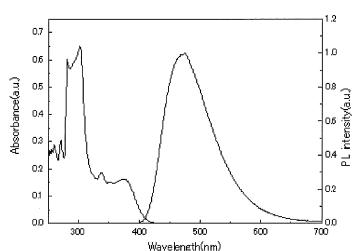
【図19】



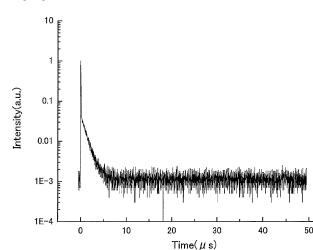
【図22】



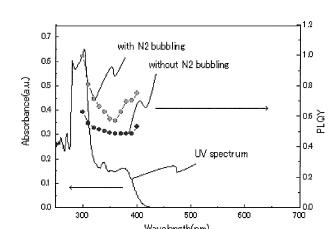
【図20】



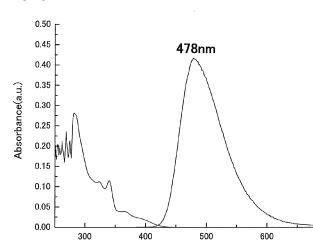
【図23】



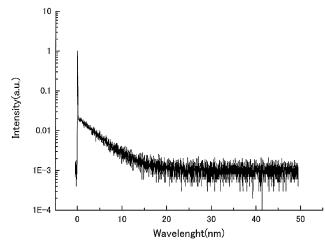
【図21】



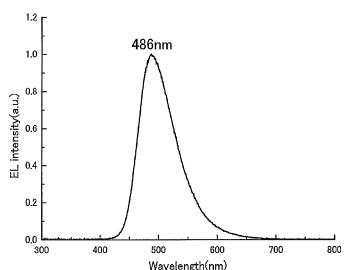
【図24】



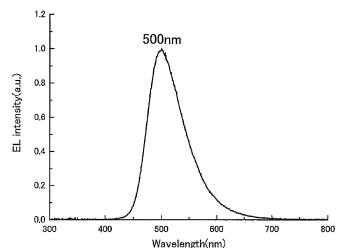
【図25】



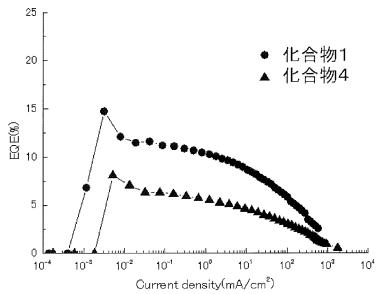
【図26】



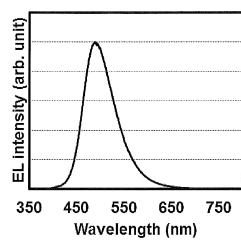
【図27】



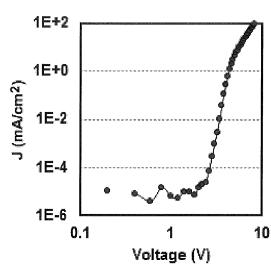
【図30】



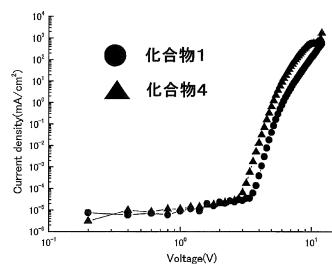
【図31】



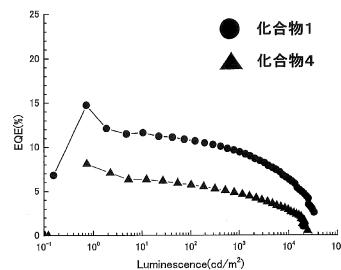
【図32】



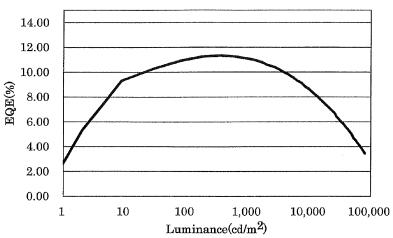
【図28】



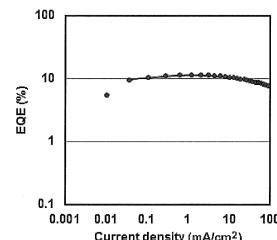
【図29】



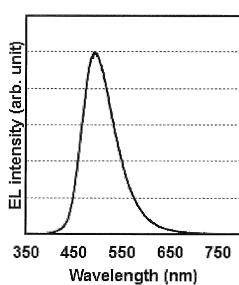
【図33】



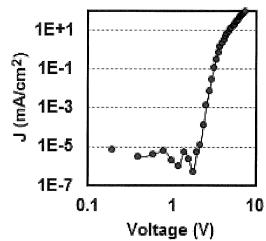
【図34】



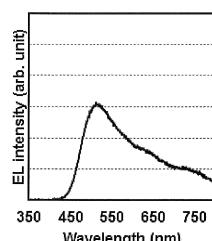
【図35】



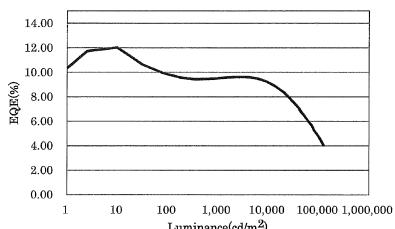
【図3-6】



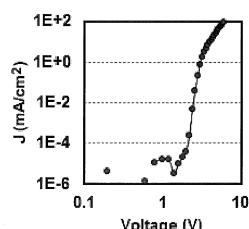
【図3-9】



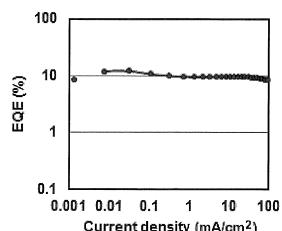
【図3-7】



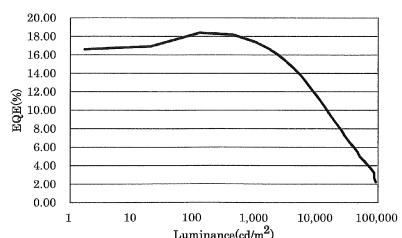
【図4-0】



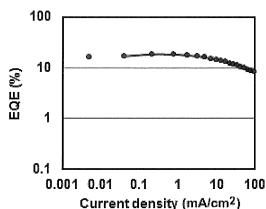
【図3-8】



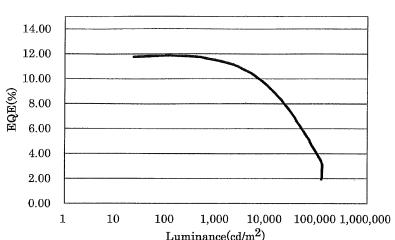
【図4-1】



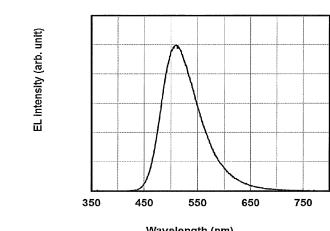
【図4-2】



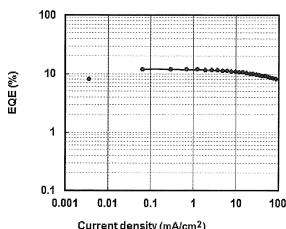
【図4-5】



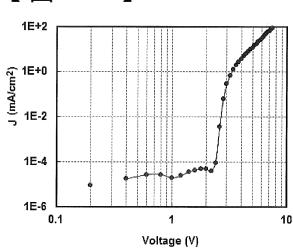
【図4-3】



【図4-6】



【図4-4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 D 413/14 (2006.01) C 0 7 D 405/10
C 0 7 D 413/14

(72) 発明者 吉崎 飛鳥
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

審査官 磯貝 香苗

(56) 参考文献 特開2012-102024 (JP, A)
特開2012-097051 (JP, A)
特開2011-249754 (JP, A)
特開2013-016728 (JP, A)
特表2015-536567 (JP, A)
国際公開第2006/114966 (WO, A1)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 11 / 0 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	发光材料，延迟磷光体，有机发光器件和化合物		
公开(公告)号	JP6521253B2	公开(公告)日	2019-05-29
申请号	JP2015525248	申请日	2014-07-02
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
[标]发明人	沼田真樹 安田琢磨 李ジョン 吉崎飛鳥 安達千波矢		
发明人	沼田 真樹 安田 琢磨 李 ジョン 吉崎 飛鳥 安達 千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D405/04 C07D405/14 C07D405/10 C07D413/14		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D405/04 C07D405/10 C07D405/14 C07D409/04 C07D409/10 C07D413/14 C07D491/107 C07D495/10 C07D519/00 C09B11/28 C09B15/00 C09B17/02 C09B19/00 C09B21/00 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1088 C09K2211/145 H01L51/005 H01L51/0071 H01L51/0073 H01L51/5012		
FI分类号	C09K11/06.645 H05B33/14.B C09K11/06.655 C07D405/04.CSP C07D405/14 C07D405/10 C07D413/14		
优先权	2013139975 2013-07-03 JP		
其他公开文献	JPWO2015002213A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由下列通式表示的化合物可用作发光材料。X表示氧原子或硫原子，R1至R8表示氢原子或取代基，但R1至R1表示氢原子或硫原子。8中的至少一个是咔唑基等。

(19)日本国特許庁(JP)	(12)特許公報(B2)	(11)特許番号 特許第6521253号 (P6521253)
(45)発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)		(24)登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)
(51)Int.Cl.	FI	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 645	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
C07D 405/04 (2006.01)	C09K 11/06 655	
C07D 405/14 (2006.01)	C07D 405/04 CSP	
C07D 405/10 (2006.01)	C07D 405/14	
		請求項の数 17 (全 68 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号 特願2015-525248 (P2015-525248)	(73)特許権者 516003621	
(86)(22)出願日 平成26年7月2日(2014.7.2)	株式会社K y u l u x	
(89)国際出願番号 PCT/JP2014/057611	福岡県福岡市西区九大新町4番地1	
(87)国際公開番号 WO2015/002213	110000109	
(87)国際公開日 平成27年1月8日(2015.1.8)	特許業務法人特許事務所サイクス	
審査請求日 平成29年6月12日(2017.6.12)	沼田 真樹	
(31)優先権主張番号 特願2013-139975 (P2013-139975)	福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号	
(32)優先日 平成25年7月3日(2013.7.3)	国立大学法人九州大学内	
(33)優先権主張国 日本国(JP)	(72)発明者 安田 琢磨	
	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 李 ジョン	
	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 季 ジヨン	
	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	

(54)【発明の名称】发光材料、遅延蛍光体、有機発光素子および化合物

最終頁に続く