

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-105341
(P2020-105341A)

(43) 公開日 令和2年7月9日(2020.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 650	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 B	4C050
CO7D 401/14 (2006.01)	CO9K 11/06 655	4C063
CO7D 487/04 (2006.01)	CO7D 401/14	
CO7D 403/14 (2006.01)	CO7D 487/04 137	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-244943 (P2018-244943)
(22) 出願日 平成30年12月27日 (2018.12.27)

(71) 出願人 000006644
日鉄ケミカル&マテリアル株式会社
東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(74) 代理人 100132230
弁理士 佐々木 一也
(74) 代理人 100082739
弁理士 成瀬 勝夫
(74) 代理人 100198269
弁理士 久本 秀治
(74) 代理人 100088203
弁理士 佐野 英一
(74) 代理人 100100192
弁理士 原 克己

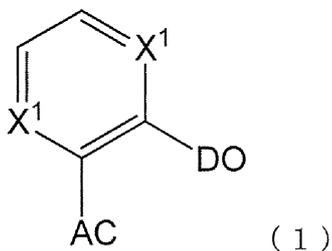
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱活性化遅延蛍光発光材料、及び有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高発光効率、長寿命な熱活性化遅延蛍光型の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光発光材料。



(一般式(1)において、X¹はCH又はNを表すが2つのX¹が同一であることは無い。DOは窒素原子で結合する特定の含窒素縮合複素環であり、ACは少なくとも2つのNを有する特定の含窒素六員複素環である。)

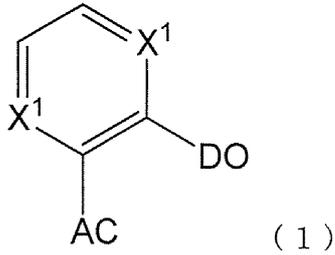
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

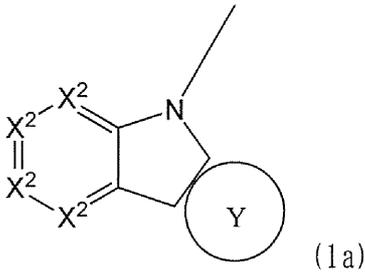
【請求項 1】

下記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光発光材料。

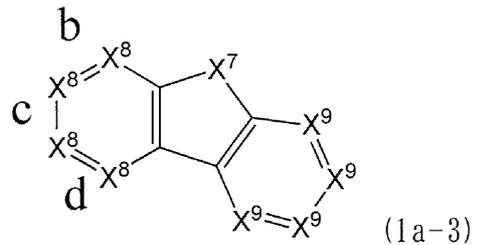
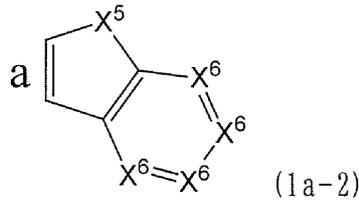
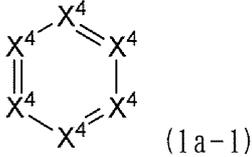
【化 1】



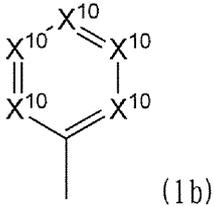
10



20



30



(ここで、 X^1 はCH又はNを表すが2つの X^1 が同一であることは無い。DOは式(1a)で表される含窒素縮合複素環であり、式(1a)中の環Yは、式(1a-1)、(1a-2)、(1a-3)のいずれかである。また、式(1a)中の X^2 はCH、 CR^1 又はNを表す。環Yが(1a-1)である場合、環Yは任意の位置で縮合し、 X^4 はC、CH、 CR^2 、又はNを表す。環Yが(1a-2)である場合、環Yはaの位置で縮合し、 X^5 はO、S、又は NR^3 を表し、 X^6 はCH、 CR^2 、又はNを表す。環Yが(1a-3)である場合、環Yはb、c、dのいずれかの位置で縮合し、 X^7 はO、S、又は NR^4 を表す。また、式(1a-3)中の X^8 はC、CH、 CR^5 、又はNを表し、 X^9 はCH、 CR^6 、又はNを表す。また、ACは式(1b)で表される含窒素複素環であり、式(1b)中の X^{10} はCH、 CR^7 、又はNを表し、少なくとも2つの X^{10} はNを表す。 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数3~17の芳香族複素環基、若しくはこれらが2~8個連結して構成される連結型置換基、又は重水素を表す。)

40

【請求項 2】

DOを表す式(1a)において、環Yが式(1a-1)又は(1a-2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の熱活性化遅延蛍光発光材料。

50

【請求項 3】

DOを表す式(1a)において、環Yが式(1a-1)で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱活性化遅延蛍光材料。

【請求項 4】

DOを表す式(1a)において、環Yが式(1a-1)で表され、 X^4 がCH又は CR^2 であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料。

【請求項 5】

一重項励起エネルギー(S1)と三重項励起エネルギー(T1)との差が0.2eVよりも小さいことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料。

【請求項 6】

一重項励起エネルギー(S1)と三重項励起エネルギー(T1)との差が0.1eVよりも小さいことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料。

【請求項 7】

対向する陽極と陰極の間に1つ以上の発光層を含む有機電界発光素子において、少なくとも1つの発光層が、請求項1～6のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱活性化遅延蛍光発光材料と、それを発光層に用いた有機電界発光素子(有機EL素子という)に関するものである。

【0002】

有機EL素子に電圧を印加することで、陽極から正孔が、陰極からは電子がそれぞれ発光層に注入される。そして発光層において、注入された正孔と電子が再結合し、励起子が生成される。この際、電子スピンの統計則により、一重項励起子及び三重項励起子が1:3の割合で生成する。一重項励起子による発光を用いる蛍光発光型の有機EL素子は、内部量子効率 25% が限界であるといわれている。一方で三重項励起子による発光を用いる燐光発光型の有機EL素子は、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には、内部量子効率が 100% まで高められることが知られている。

【0003】

近年では、燐光型有機EL素子の長寿命化技術が進展し、携帯電話等のディスプレイへ応用されつつある。しかしながら青色の有機EL素子に関しては、実用的な燐光発光型の有機EL素子は開発されておらず、高効率であり、且つ長寿命な青色有機EL素子の開発が求められている。

【0004】

さらに最近では、遅延蛍光を利用した高効率の遅延蛍光型の有機EL素子の開発がなされている。例えば特許文献1には、遅延蛍光のメカニズムの1つであるTTF(Triplet-Triplet Fusion)機構を利用した有機EL素子が開示されている。TTF機構は2つの三重項励起子の衝突によって一重項励起子が生成する現象を利用するものであり、理論上内部量子効率を 40% まで高められると考えられている。しかしながら、燐光発光型の有機EL素子と比較すると効率が低いため、更なる効率の改良が求められている。

【0005】

一方で特許文献2では、熱活性化遅延蛍光(TADF; Thermally Activated Delayed Fluorescence)機構を利用した有機EL素子が開示されている。TADF機構は一重項準位と三重項準位のエネルギー差が小さい材料において三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差が生じる現象を利用するものであり、理論上内部量子効率を 100% まで高められると考えられている。具体的に、特許文献2では、下記に示すようなピリジンを連結基として用いた熱活性化遅延蛍光発光材料を開示している。

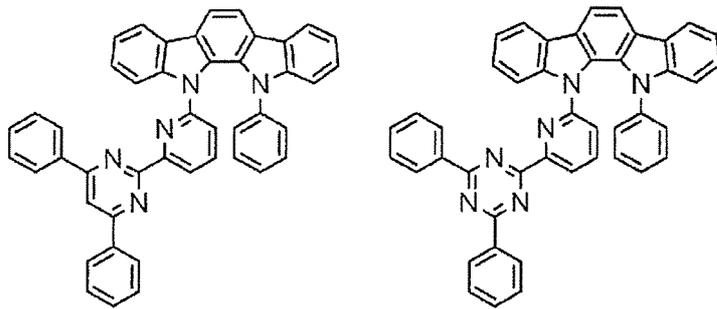
10

20

30

40

【化 1】

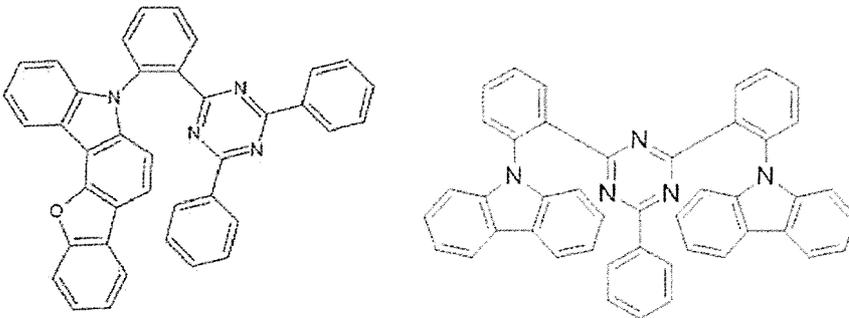


10

【0006】

また、特許文献3では、下記に示すような電子ドナー性の置換基と電子アクセプター性の置換基をベンゼン環のオルト位の位置で連結した熱活性化遅延蛍光発光材料を開示している。

【化 2】

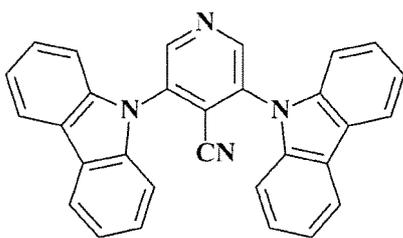


20

【0007】

また、特許文献4では、下記に示すような熱活性化遅延蛍光発光材料を開示している。

【化 3】



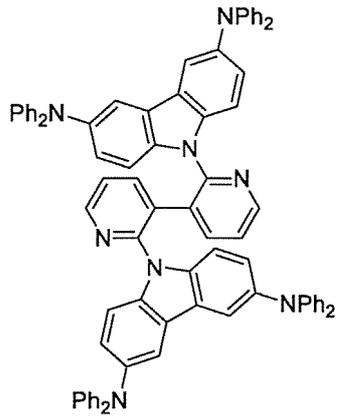
30

【0008】

更に、特許文献5では、下記に示すような熱活性化遅延蛍光発光材料を開示している。

40

【化4】

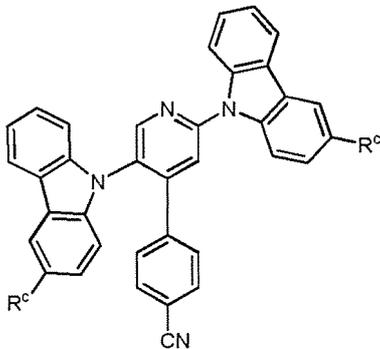


10

【0009】

更にまた、特許文献6では、下記に示すような熱活性化遅延蛍光発光材料を開示している。

【化5】



20

【0010】

しかしながら、熱活性化遅延蛍光発光材料についても燐光発光型の素子の場合と同様に寿命特性の更なる改善が求められている。つまり、このような熱活性化遅延蛍光発光材料を利用した遅延蛍光型の有機EL素子は、発光効率が高いという特徴があるが、更なる改良が求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】WO2010/134350号公報

【特許文献2】WO2011/070963号公報

【特許文献3】WO2016/159479号公報

【特許文献4】WO2014/129330号公報

【特許文献5】WO2016/116517号公報

【特許文献6】WO2018/189356号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子や光源として応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、このような現状を鑑みてなされたものであり、高効率で発光し、且つ高い駆動安定性を有して実用上有用な有機EL素子を得ることができる熱活性化遅延蛍光発光材料、及びこれを用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

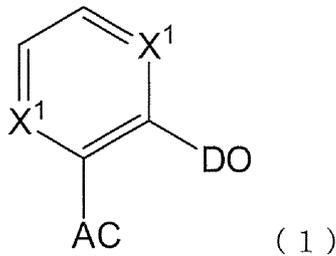
50

【課題を解決するための手段】

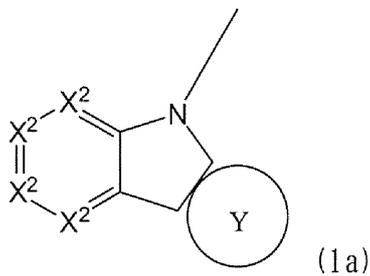
【0013】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光発光材料であり、また、本発明は、対向する陽極と陰極の間に1つ以上の発光層を含む有機電界発光素子において、少なくとも1つの発光層が、前記の熱活性化遅延蛍光発光材料を含有することを特徴とする有機EL素子である。

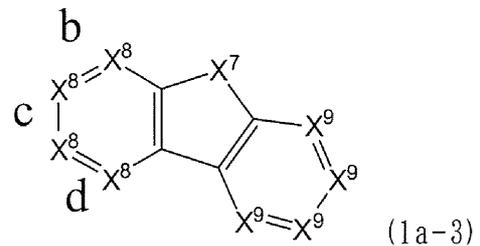
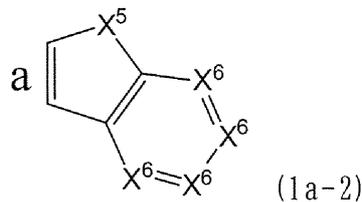
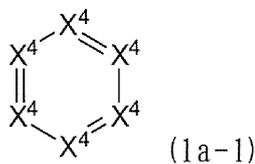
【化6】



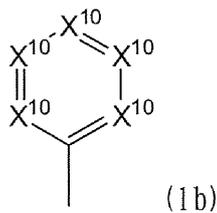
10



20



30



【0014】

ここで、 X^1 はCH又はNを表すが2つの X^1 が同一であることは無い。DOは式(1a)で表される含窒素縮合複素環であり、式(1a)中の環Yは、式(1a-1)、(1a-2)、(1a-3)のいずれかである。また、式(1a)中の X^2 はCH、 CR^1 又はNを表す。環Yが(1a-1)である場合、環Yは任意の位置で縮合し、 X^4 はC、CH、 CR^2 、又はNを表す。環Yが(1a-2)である場合、環Yはaの位置で縮合し、 X^5 はO、S、又は NR^3 を表し、 X^6 はCH、 CR^2 、又はNを表す。環Yが(1a-3)である場合、環Yはb、c、dのいずれかの位置で縮合し、 X^7 はO、S、又は NR^4 を表す。また、式(1a-3)中の X^8 はC、CH、 CR^5 、又はNを表し、 X^9 はCH、 CR^6 、又はNを表す。また、ACは式(1b)で表される含窒素複素環であり、式(1b)中の X^{10} はCH、 CR^7 、又はNを表し、少なくとも2つの X^{10} はNを表す。 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数3~17の芳香族複素環基、若しくはこれらが2~8個連結して構成される連結型置換基、又は重水素を表す。

40

【0015】

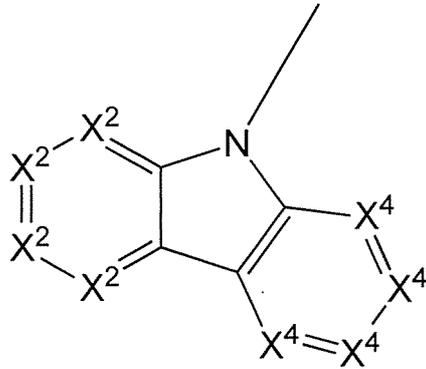
50

DOを表す式(1a)において、環Yが式(1a-1)又は(1a-2)のいずれかで表されることが好ましい。

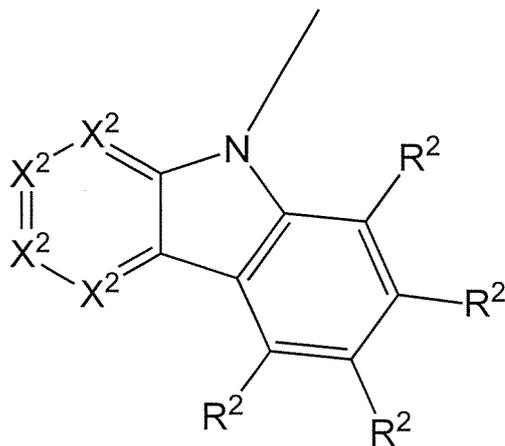
【0016】

また、DOを表す式(1a)において、下記のように、環Yが式(1a-1)で表されることが好ましく、なかでも、式(1a-1)中の X^4 がCH又は CR^2 で表されることがより好ましい。なお、下記後段の式では、 X^4 が CR^2 である場合を示している。

【化7】



10



20

30

【0017】

また、式(1)で表される熱活性化遅延蛍光発光材料の一重項励起エネルギー(S1)と三重項励起エネルギー(T1)との差が0.2eVよりも小さいことが好ましく、0.1eVよりも小さいことがより好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明の熱活性化遅延蛍光発光材料によれば、これを発光層に含有させることで、高発光効率、且つ長寿命な有機EL素子を提供することができるようになる。

40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、本発明で用いられる有機EL素子の構造例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の有機EL素子は、対向する陽極と陰極の間に、1つ以上の発光層を有し、発光層の少なくとも1層が、上記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光発光材料(TADF材料という。)を含有する。この有機EL素子は、対向する陽極と陰極の間に複数の層を有するが、複数の層の少なくとも1層は発光層であり、発光層には必要によりホスト材料を含有

50

することができる。

上記一般式(1)について、以下で説明する。

【0021】

先ず、 X^1 はCH又はNを表すが2つの X^1 が同一であることは無い。また、DOは前述の式(1a)で表される含窒素縮合複素環であり、式(1a)中の環Yは、同じく前述の式(1a-1)、(1a-2)、(1a-3)のいずれかである。また、式(1a)中の X^2 はCH、 CR^1 又はNを表す。環Yが(1a-1)である場合、環Yは任意の位置で縮合し、 X^4 はCH、 CR^2 、又はNを表す。環Yが(1a-2)である場合、環Yはaの位置で縮合し、 X^5 はO、S、又は NR^3 を表し、 X^6 はCH、 CR^2 、又はNを表す。環Yが(1a-3)である場合、環Yはb、c、dのいずれかの位置で縮合し、 X^7 はO、S、または NR^4 を表す。また、式(1a-3)中の X^8 はCH、 CR^5 、又はNを表し、 X^9 はCH、 CR^6 、又はNを表す。

10

【0022】

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数3~17の芳香族複素環基、若しくはこれらが2~8個連結して構成される連結型置換基、又は重水素を表す。このうち、好ましくは、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基、炭素数6~12の芳香族炭化水素基、炭素数3~15の芳香族複素環基、若しくはこれらが2~6個連結して構成される連結型置換基、又は重水素であるのがよい。より好ましくは、炭素数1~4の脂肪族炭化水素基、炭素数6~10の芳香族炭化水素基、炭素数3~12の芳香族複素環基、若しくはこれらが2~4個連結して構成される連結型置換基、又は重水素であるのがよい。なお、 $R^1 \sim R^7$ が連結型置換基である場合、連結する基は同一であっても異なってもよく、また、それらは直鎖状に連結されていてもよく、分岐状であってもよい。

20

【0023】

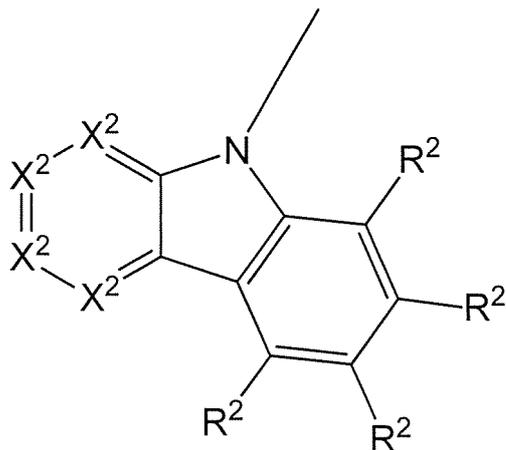
より詳しくは、一般式(1)のDOを表す式(1a)において、環Yが式(1a-1)又は(1a-2)で表されることが好ましく、式(1a-1)で表されることがより好ましい。

【0024】

また、一般式(1)のDOを表す式(1a)において、環Yが式(1a-1)で表される場合、少なくとも1つの X^4 は CR^2 で表されることが好ましく、更に R^2 がカルバゾリル基で表されることが、より好ましい。なお、下記の一般式では X^4 が CR^2 である場合を示している。

【化8】

30



40

【0025】

一方で、 $R^1 \sim R^6$ の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、アントラセン、クリセン、ピレン、フェナントレン、トリフェニレン、フルオレン、ベンゾ[a]アントラセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、

50

トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、若しくはこれらが2～8連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基、又は重水素が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、若しくはこれらが2～6連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基、又は重水素が挙げられる。より好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、若しくはこれらが2～4連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基、又は重水素が挙げられる。

【0026】

また、一般式(1)におけるACは式(1b)で表される含窒素複素環であり、式(1b)中の X^{10} はCH、 CR^7 、又はNを表し、少なくとも2つの X^{10} はNを表し、少なくとも3つの X^{10} がNを表すことが好ましい。

【0027】

ここで、 R^7 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数3～17の芳香族複素環基、若しくはこれらが2～4個連結して構成される連結型置換基、又は重水素を表す。このうち、好ましくは、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数3～15の芳香族複素環基、若しくはこれらが2～3個連結して構成される連結型置換基、又は重水素であるのがよい。より好ましくは、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数3～12の芳香族複素環基、若しくはこれらが2個連結して構成される連結型置換基、又は重水素であるのがよい。なお、 R^7 が連結型置換基である場合、連結する基は同一であっても異なってもよく、また、それらは直鎖状に連結されていてもよく、分岐状であってもよい。

【0028】

R^7 の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、アントラセン、クリセン、ピレン、フェナントレン、トリフェニレン、フルオレン、ベンゾ[a]アントラセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベ

10

20

30

40

50

ンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、若しくはこれらが2～4連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基、又は重水素が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、若しくはこれらが2～3連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基、又は重水素が挙げられる。より好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、若しくはこれらが2個連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基、又は重水素が挙げられる。

10

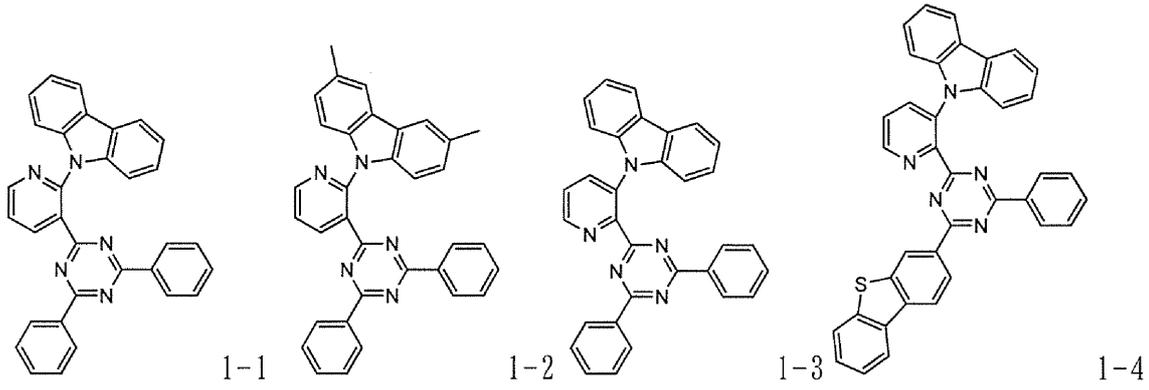
20

【0029】

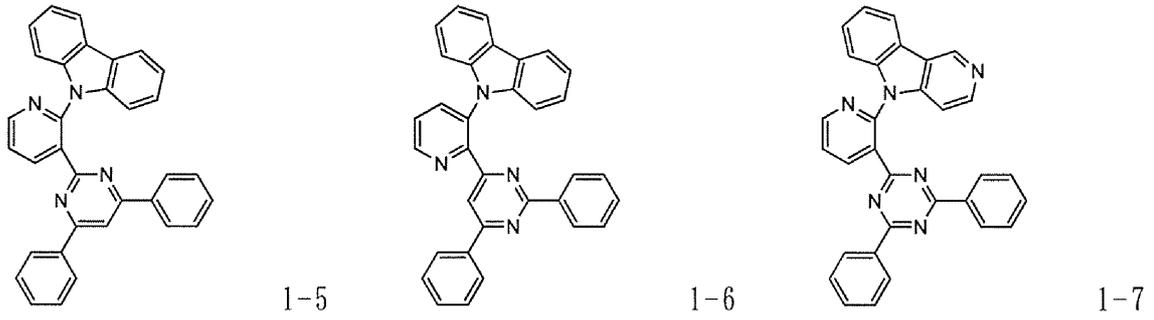
一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらの例示化合物に限定されるものではない。

【0030】

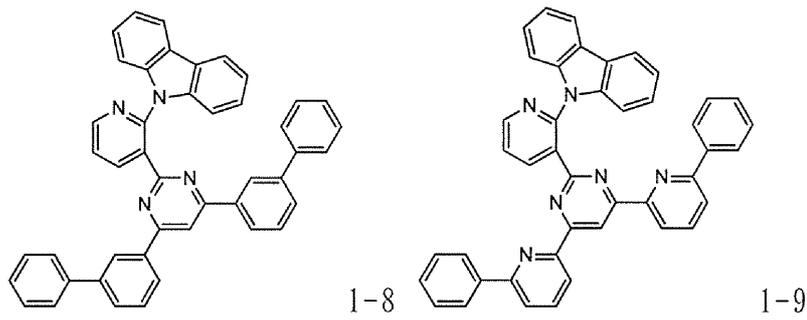
【化9】



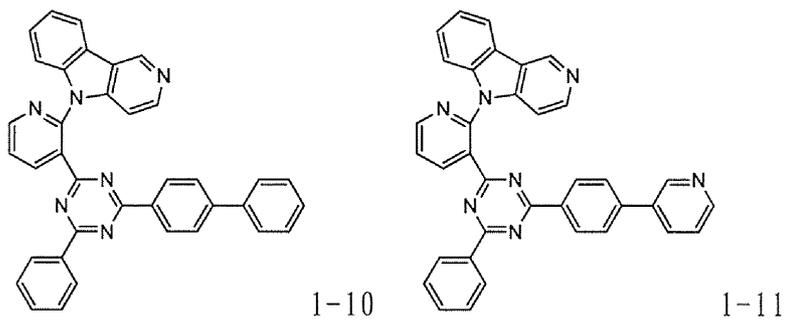
10



20



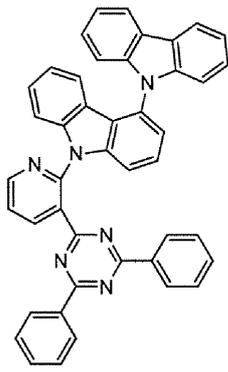
30



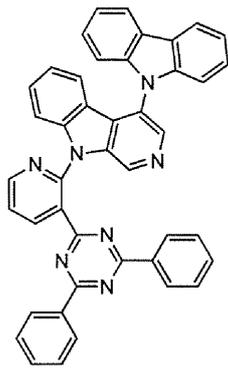
40

【0031】

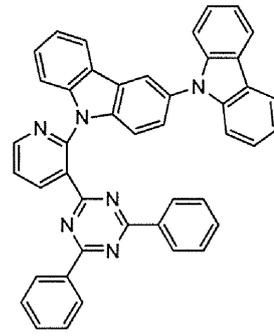
【化 1 0】



2-1

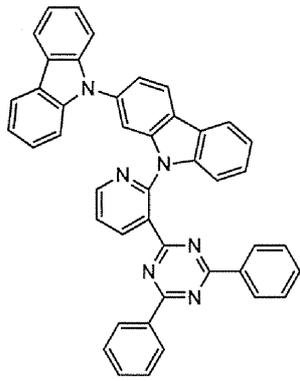


2-2

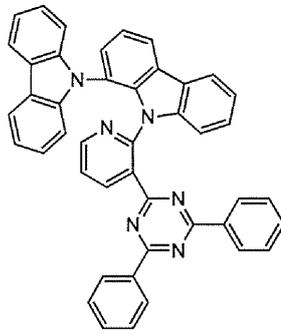


2-3

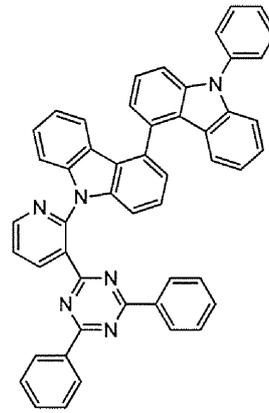
10



2-4

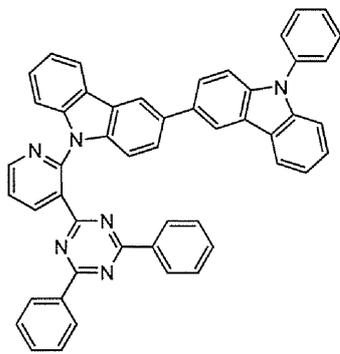


2-5

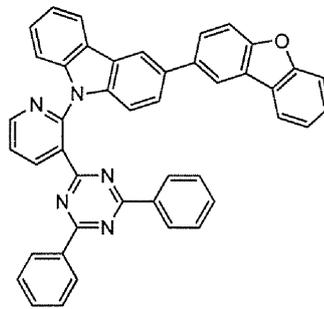


2-6

20

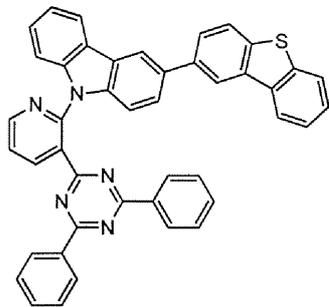


2-7

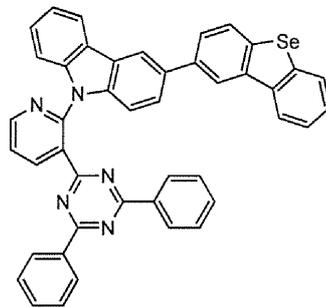


2-8

30



2-9

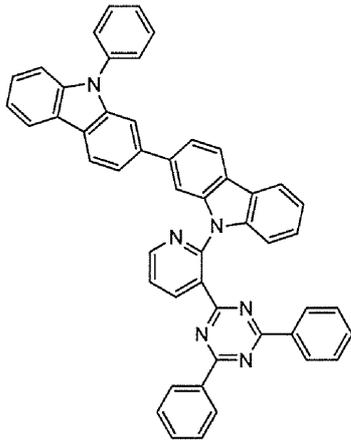


2-10

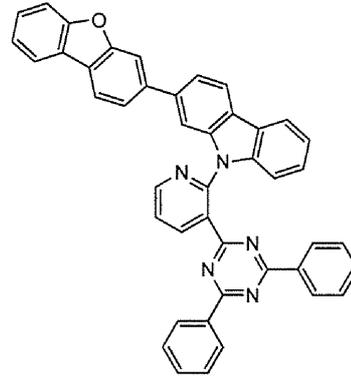
40

【 0 0 3 2 】

【化 1 1】

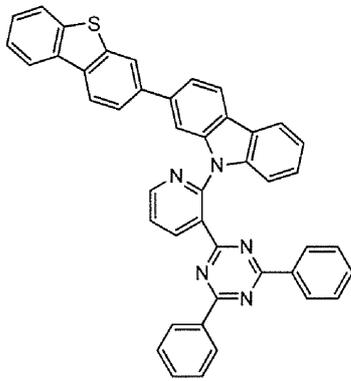


2-11

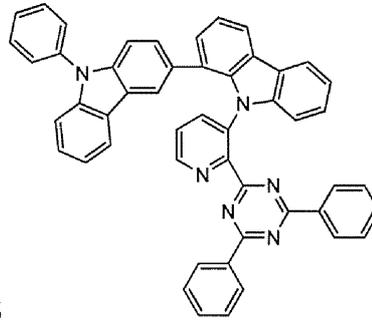


2-12

10



2-13

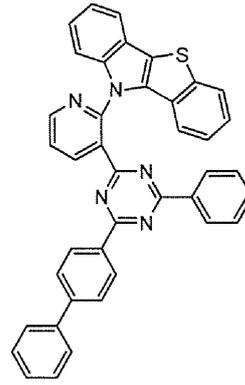
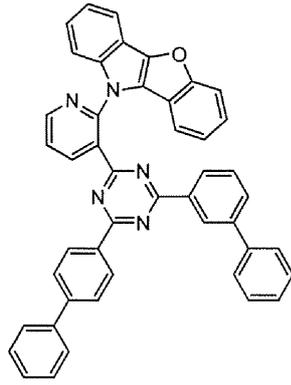
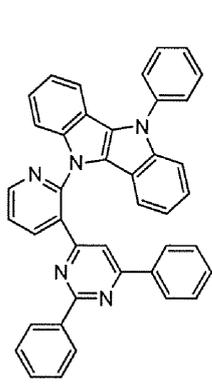


2-14

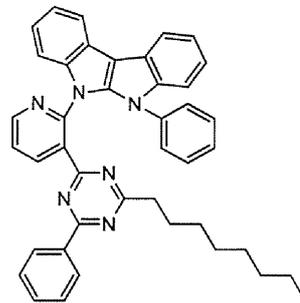
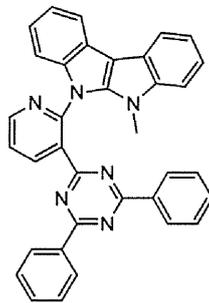
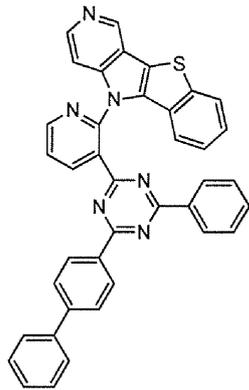
20

【 0 0 3 3 】

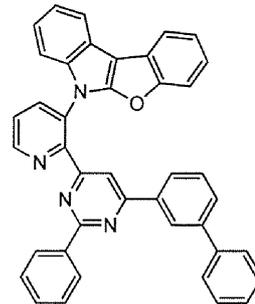
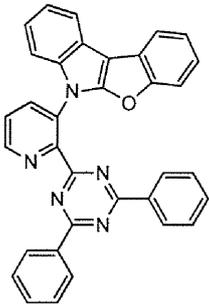
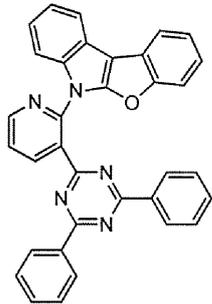
【化 1 2】



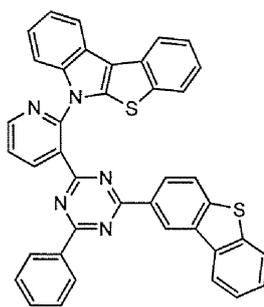
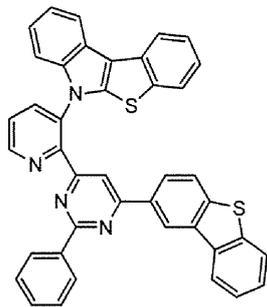
10



20



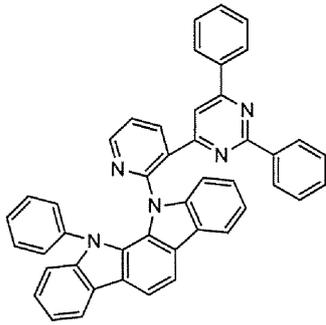
30



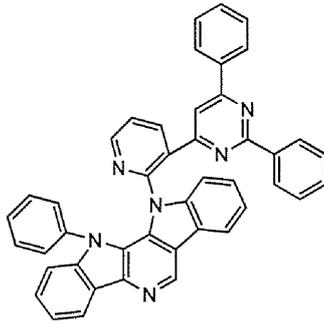
40

【 0 0 3 4 】

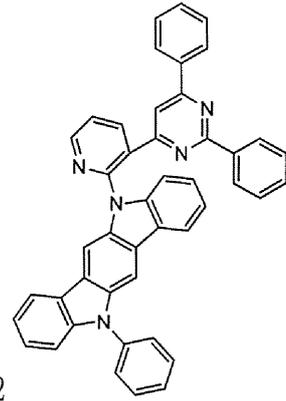
【化 1 3】



4-1

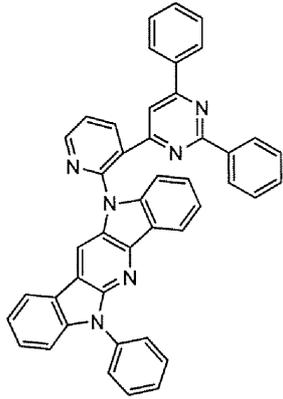


4-2

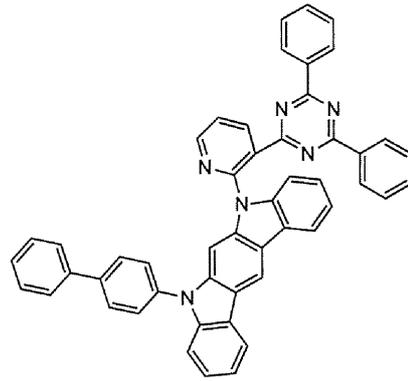


4-3

10

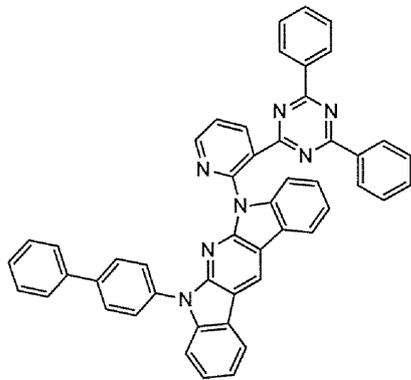


4-4

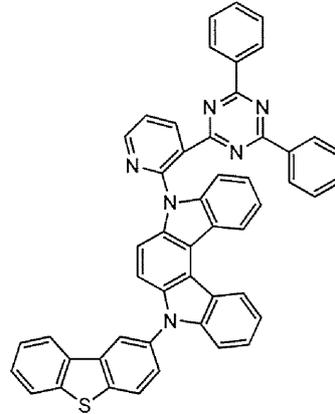


4-5

20

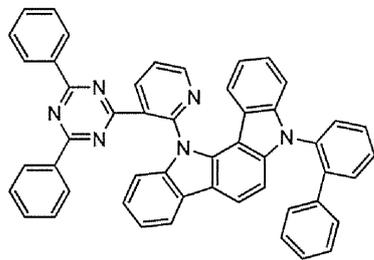


4-6

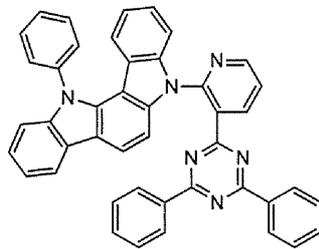


4-7

30



4-8

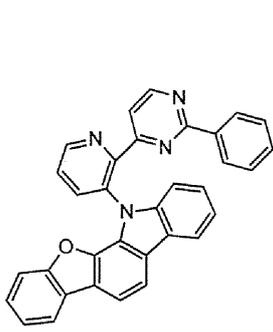


4-9

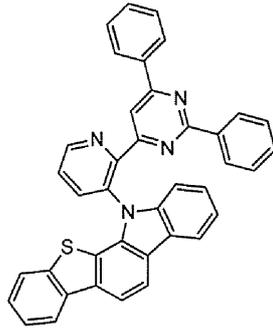
40

【 0 0 3 5 】

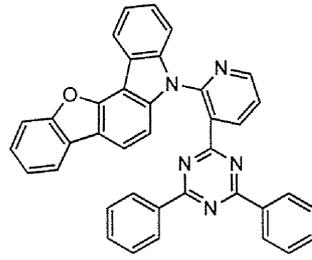
【化 1 4】



4-10

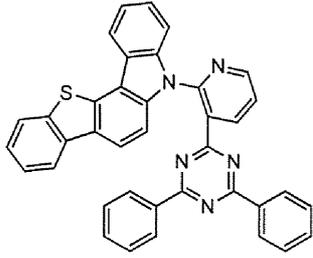


4-11

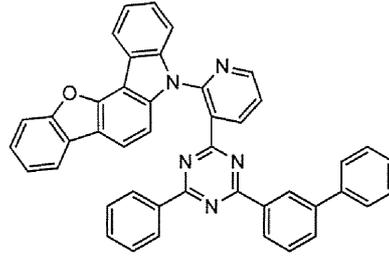


4-12

10

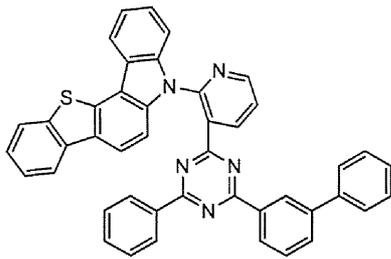


4-13

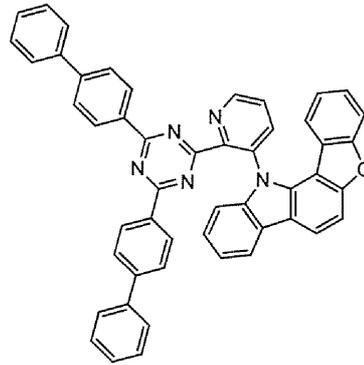


4-14

20

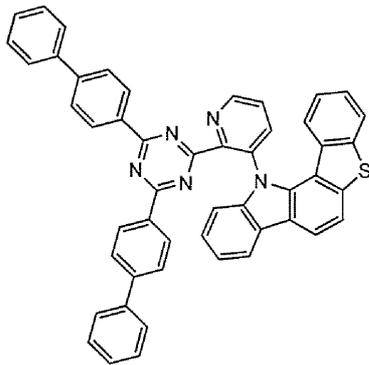


4-15

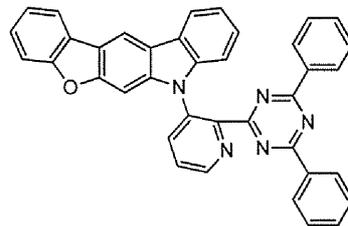


4-16

30



4-17

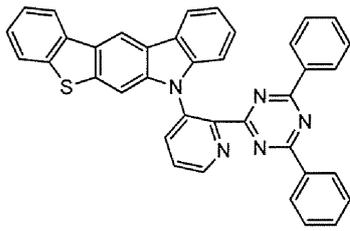


4-18

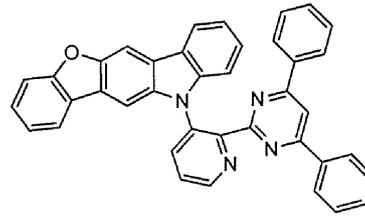
40

【 0 0 3 6 】

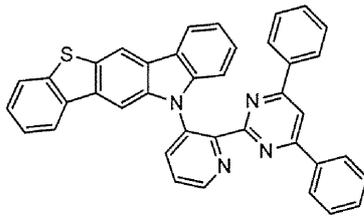
【化 1 5】



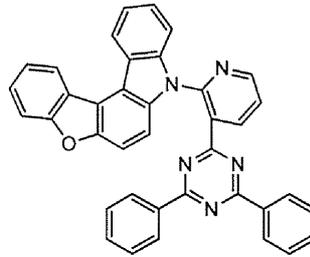
4-19



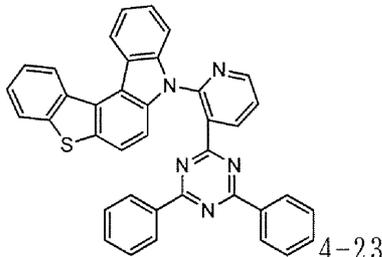
4-20



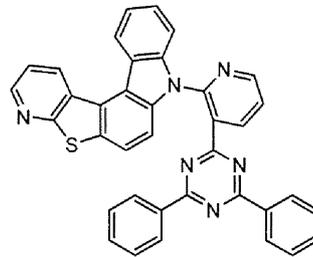
4-21



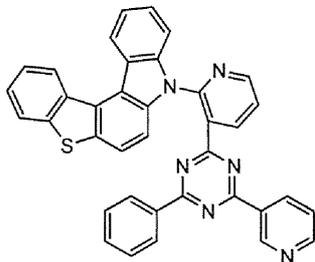
4-22



4-23



4-24



4-25

10

20

30

【 0 0 3 7】

前記一般式(1)で表される化合物をTADF材料として発光層に含有させることで、優れた遅延蛍光型の有機EL素子とすることができる。

【 0 0 3 8】

一般式(1)で表される化合物は、励起一重項エネルギー(S1)と励起三重項エネルギー(T1)との差($E = S1 - T1$)が0.2eVより小さいものであることが好ましく、より好ましくは0.1eVより小さいものであるのがよく、このようなEを示すことにより、優れたTADF材料となる。

40

【 0 0 3 9】

ここで、S1、T1は次のようにして測定される。

石英基板上に真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa以下の条件にて試料化合物を蒸着し、蒸着膜を100nmの厚さで形成する。S1は、この蒸着膜の発光スペクトルを測定し、発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値 edge [nm]を次に示す式(i)に代入してS1を算出する。

$$S1[\text{eV}] = 1239.85 / \text{edge} \quad (\text{i})$$

【 0 0 4 0】

一方のT1は、前記蒸着膜の燐光スペクトルを測定し、この燐光スペクトルの短波長側の

50

立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値 $\lambda_{edge}[\text{nm}]$ を式 (ii) に代入して T_1 を算出する。

$$T_1[\text{eV}] = 1239.85 / \lambda_{edge} \quad (\text{ii})$$

【0041】

次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造はこれに限定されない。

【0042】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表す。本発明の有機EL素子は発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有してもよい。励起子阻止層は発光層の陰極側、陽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。本発明の有機EL素子では、陽極、発光層、そして陰極を必須の層として有するが、必須の層以外に正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか、または両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれかまたは両者を意味する。

10

【0043】

図1とは逆の構造、すなわち基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も必要により層を追加、省略することが可能である。

20

【0044】

- 基板 -

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来から有機EL素子に用いら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、石英等からなるものを用いることができる。

【0045】

- 陽極 -

有機EL素子における陽極材料としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物からなる材料が好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In_2O_3 -ZnO)等の非晶質で、透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合(100 μm 以上程度)は、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な塗布可能な物質を用いる場合には印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

30

40

【0046】

- 陰極 -

一方、陰極材料としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物からなる材料が用いられる。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(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれ

50

より仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの陰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、陰極としてシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度は向上し、好都合である。

【0047】

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

【0048】

- 発光層 -

発光層は陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層である。発光層には、一般式 (1) で表される TADF 材料を単独で使用してもよいし、この TADF 材料をホスト材料と共に使用してもよい。ホスト材料と共に使用する場合は、TADF 材料は、有機発光性ドーパント材料となる。

また、一般式 (1) で表される化合物を 2 種以上使用して TADF 材料としてもよい。更に、本発明の効果を阻害しない限り、一般式 (1) で表される化合物以外の他の TADF 材料又は有機発光性ドーパント材料を使用してもよい。

【0049】

有機発光性ドーパント材料には、ピレン化合物やアントラセン化合物等の芳香族炭化水素化合物からなる蛍光発光性ドーパントがある。他の TADF 発光性ドーパントには、スズ錯体や銅錯体等の金属錯体や WO2011/070963 号に記載のインドロカルバゾール化合物、Nature 2012, 492, p234 に記載のシアノベンゼン化合物、カルバゾール化合物等がある。有機発光性ドーパント材料は、発光層中に 1 種類のみが含有されてもよいし、2 種類以上を含有してもよい。TADF 材料又は有機発光性ドーパント材料の含有量は、ホスト材料に対して $0.1 \sim 50\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $1 \sim 40\text{ 質量}\%$ であることがより好ましい。なお、本発明の有機 EL 素子は、遅延蛍光発光を利用するものであるため、燐光発光型の有機 EL 素子に使用される Ir 錯体のようなドーパントは使用されない。

【0050】

発光層におけるホスト材料としては、燐光発光素子や蛍光発光素子で使用される公知のホスト材料をすることができる。使用できる公知のホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ高いガラス転移温度を有する化合物であり、TADF 材料又は発光性ドーパント材料の T_1 よりも大きい S_1 を有していることが好ましい。

【0051】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニレン誘導体、カルボラン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0052】

ホスト材料を複数種使用する場合は、それぞれのホスト材料を異なる蒸着源から蒸着す

10

20

30

40

50

るか、蒸着前に予備混合して予備混合物とすることで1つの蒸着源から複数種のホストを同時に蒸着することもできる。

【0053】

- 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（発光層等）との間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0054】

- 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し、電子を輸送する機能を有しつつ、正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなる。電子を輸送しつつ正孔を阻止することで、発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。この正孔阻止層には、公知の正孔阻止材料をすることができる、また、正孔阻止材料を複数種類併用して用いてもよい。

10

【0055】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送しつつ、電子を阻止することで発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。この電子阻止層の材料としては、公知の電子阻止層材料を用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

20

【0056】

- 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（正孔輸送層、電子輸送層）に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は2つ以上の発光層が隣接する素子において、隣接する2つの発光層の間に挿入することができる。励起子阻止層の材料としては、公知の励起子阻止層材料を用いることができる。

30

【0057】

発光層に隣接する層としては、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層などがあるが、これらの層が設けられない場合は、正孔輸送層、電子輸送層などが隣接層となる。

【0058】

- 正孔輸送層 -

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0059】

正孔輸送材料としては、正孔の注入、又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。かかる正孔輸送材料としては、例えば、ポルフィリン誘導体、アリールアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、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、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン誘導体、アリールアミン誘導体及びスチリルアミン誘導体を用いることが好ましく、アリールアミン化合物を用いることがより好ましい。

40

【0060】

- 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、電子輸送層は単層又は複数

50

層設けることができる。

【0061】

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。電子輸送層には、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントロリン等の多環芳香族誘導体、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、ピピリジン誘導体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体等が挙げられる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

10

【0062】

本発明の有機EL素子を作製する際の、各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。

【実施例】

【0063】

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

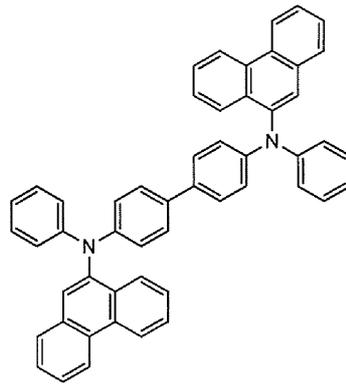
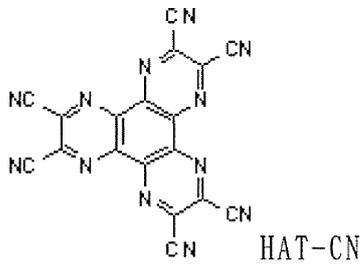
【0064】

20

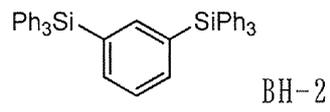
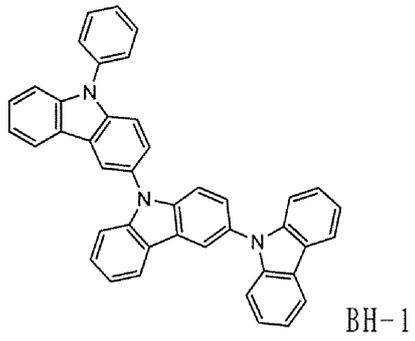
実施例及び比較例で用いた化合物を次に示す。

【0065】

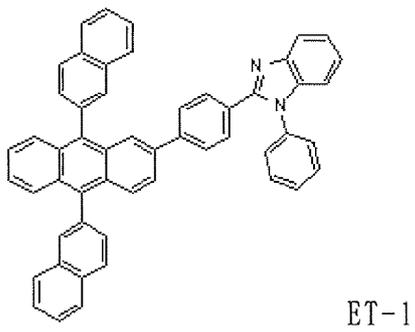
【化 1 6】



10

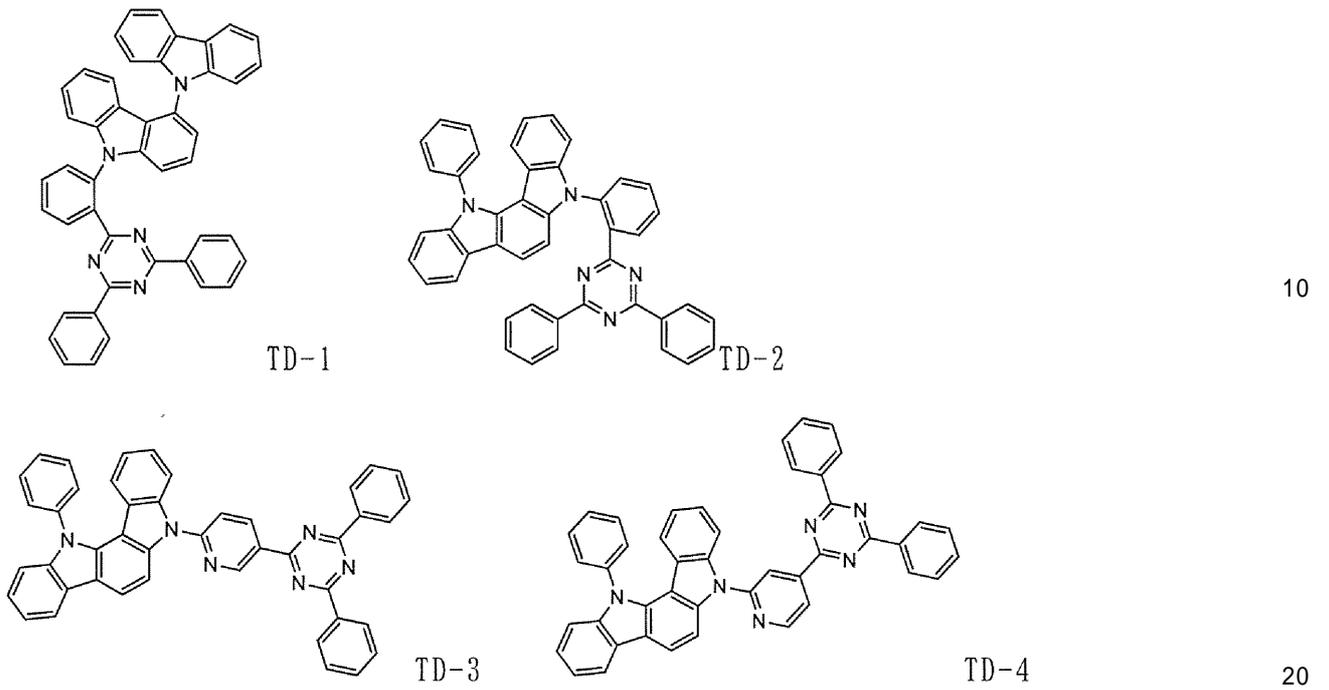


20



30

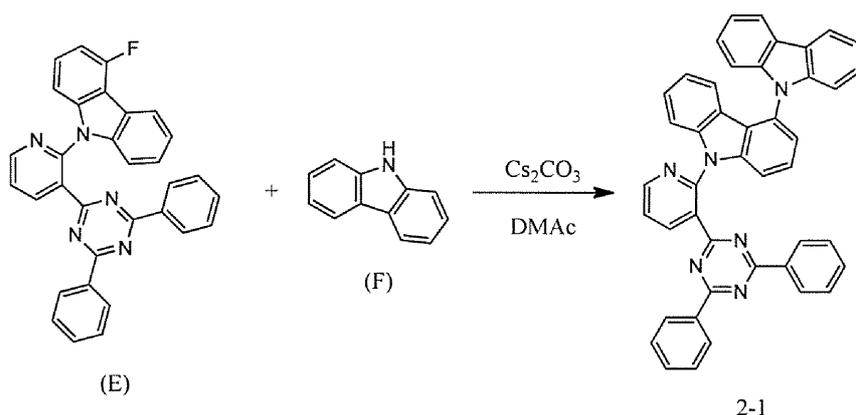
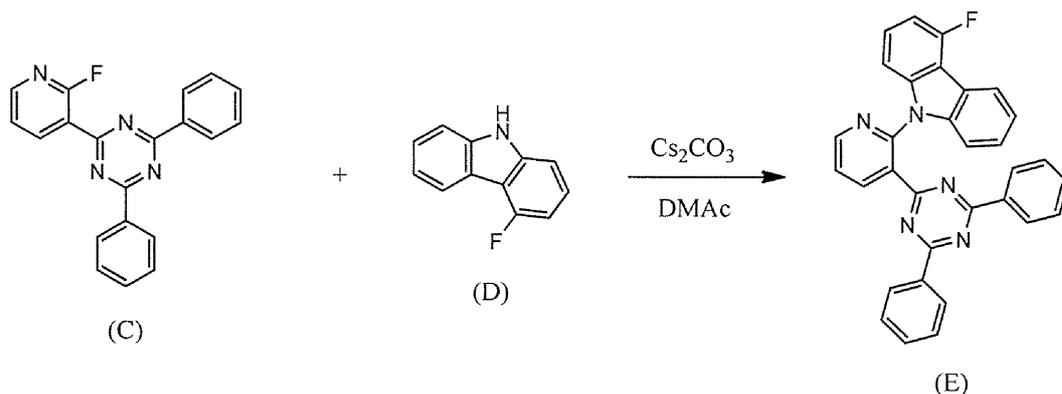
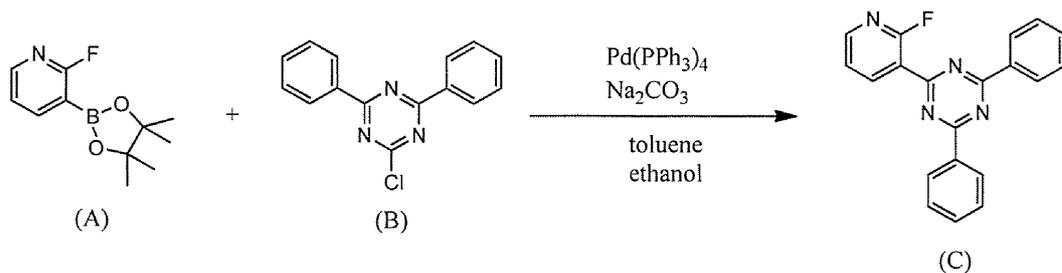
【化 1 7】



【 0 0 6 6 】

合成例 1

【化 1 8】



【0067】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (A) 10.0g、原料 (B) 9.2g、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.2g、炭酸ナトリウム 13.2g、トルエン 120ml、エタノール 20mlを三口フラスコに入れ、90 で4時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物にメタノール 500mlを加え、80 で2時間撹拌後、室温まで冷却した。冷却した溶液をろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで中間体 (C) 9.5g (収率：84%)を得た。

【0068】

次いで、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (C) 3.0g、原料 (D) 1.7g、炭酸セシウム 14.9g、DMAc 100mlを三口フラスコに入れ、190 で3時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 400mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間撹拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体 (E) 3.7g (収率：82%)を得た。

【0069】

更に、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (E) 3.2g、原料 (F) 1.6g、炭酸セシウム 10.6g、DMAc 100mlを三口フラスコに入れ、190 で3日間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 400mlが入ったフラスコに入れ、室

10

20

30

40

50

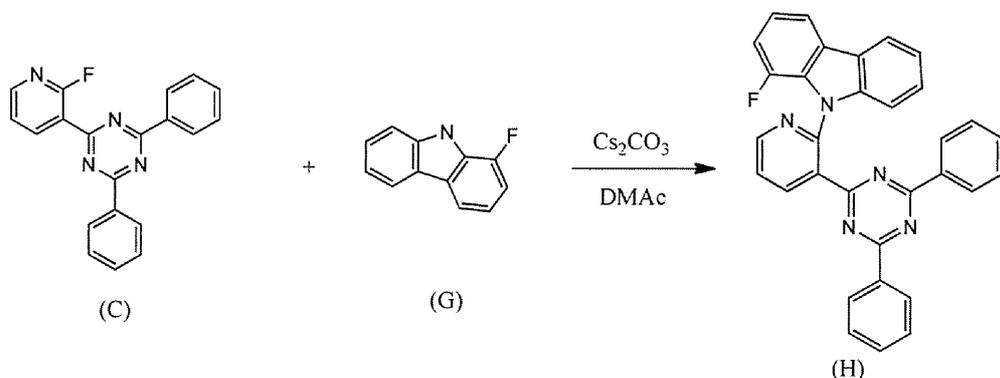
温で1時間撈拌した。析出した固体をろ別し、テトラヒドロフランに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物(2-1) 1.1g(収率:26%)を得た。

APCI-TOFMS m/z 641[M+1]

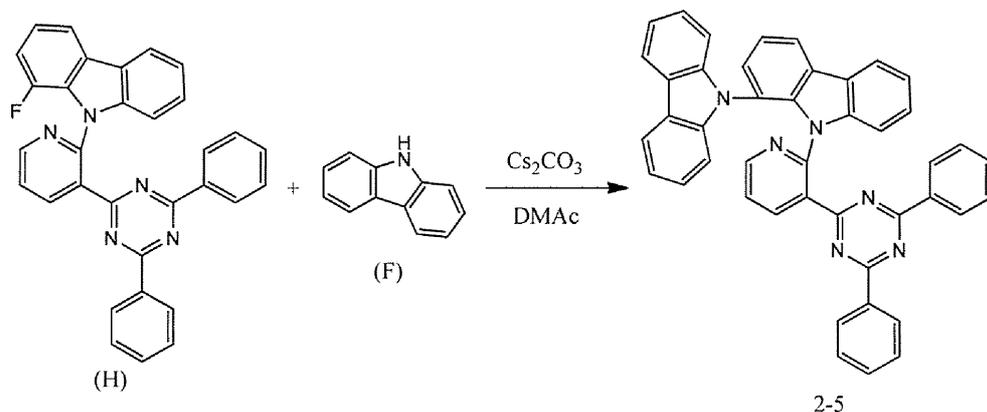
【0070】

合成例2

【化19】



10



20

30

【0071】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、合成例1と同様にして得られた中間体(C) 7.0g、原料(F) 3.9g、炭酸セシウム 34.7g、DMAc 300mlを三口フラスコに入れ、190

で5時間撈拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間撈拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体(H) 5.8g(収率:55%)を得た。

【0072】

更に、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体(H) 5.5g、原料(F) 2.4g、炭酸セシウム 18.1g、DMAc 200mlを三口フラスコに入れ、190 で5日間撈拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 400mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間撈拌した。析出した固体をろ別し、テトラヒドロフランに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物(2-5) 2.9g(収率:41%)を得た。

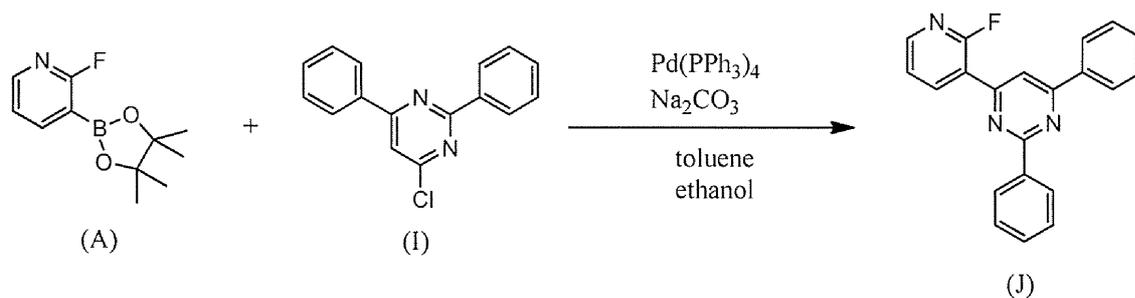
40

APCI-TOFMS m/z 641[M+1]

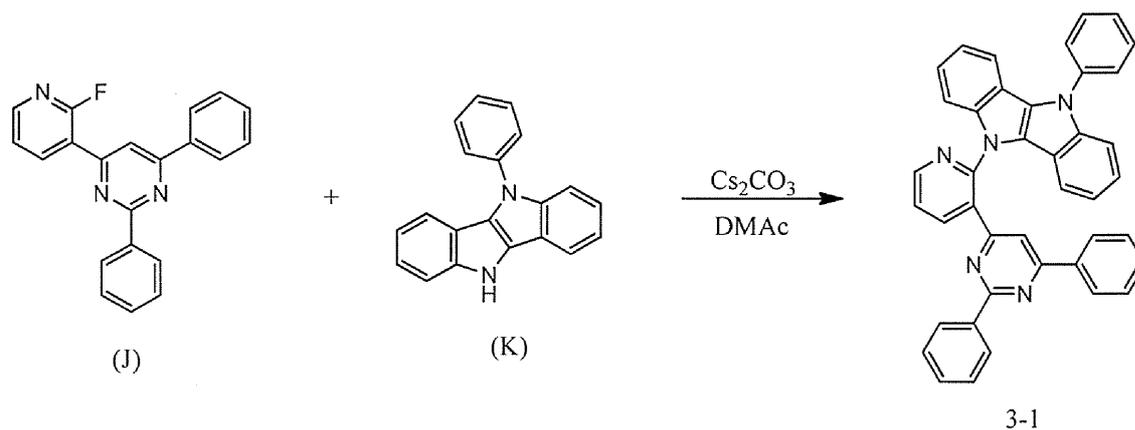
【0073】

合成例3

【化20】



10



20

【0074】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (A) 10.0g、原料 (I) 9.2g、Pd(PPh₃)₄ 1.2g、炭酸ナトリウム 13.2g、トルエン 120ml、エタノール 20mlを三口フラスコに入れ、90 で5時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体 (J) 9.9g (収率：88%)を得た。

【0075】

更に、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (J) 9.0g、原料 (K) 6.0g、炭酸セシウム 34.5g、DMAc 300mlを三口フラスコに入れ、190 で12時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、テトラヒドロフランに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (3-1) 3.7g (収率：30%)を得た。

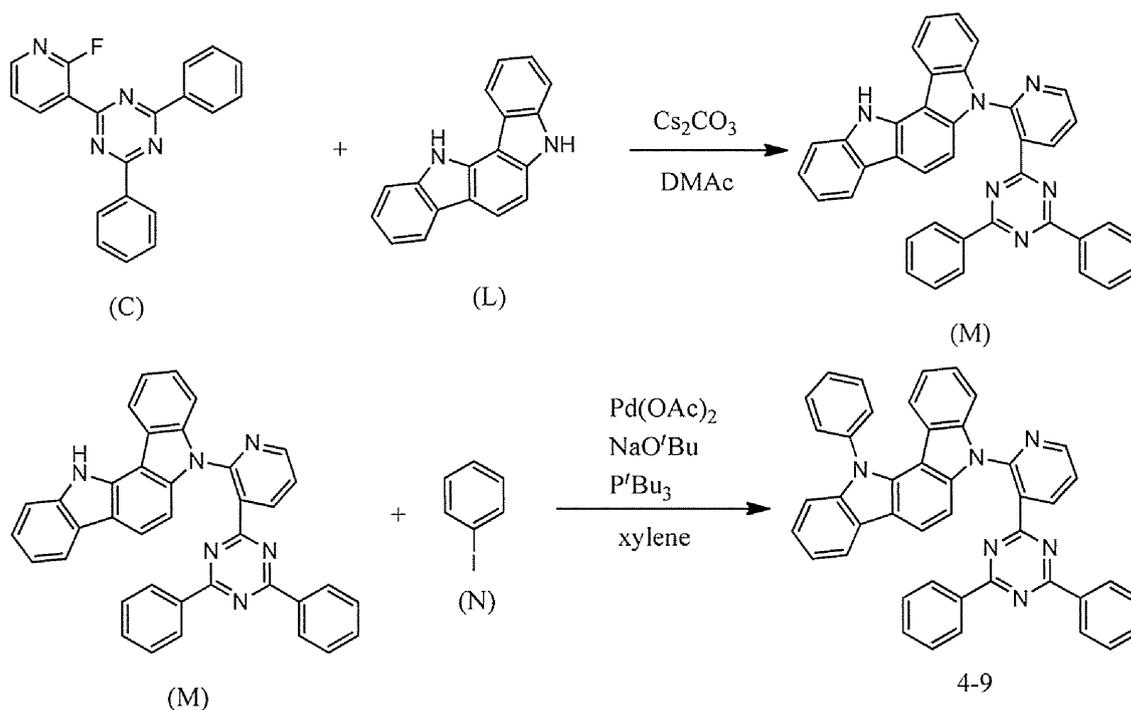
30

APCI-TOFMS m/z 590[M+1]

【0076】

合成例 4

【化 2 1】



10

20

【 0 0 7 7 】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、合成例 1 と同様に得られた中間体 (C) 5.0g、原料 (L) 4.3g、炭酸セシウム 27.4g、DMAc 300ml を三口フラスコに入れ、190 で 13 時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800ml が入ったフラスコに入れ、室温で 1 時間撹拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体 (M) 4.2g (収率：49%) を得た。

【 0 0 7 8 】

次いで、窒素雰囲気下、中間体 (M) 4.0g、原料 (N) 2.9g、Pd(OAc)₂ 0.1g、NaO^tBu 1.4g、キシレン 200ml、を三口フラスコに入れ、室温で撹拌した。その後、P^tBu₃ 0.1g を加え、140 で 8 時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (4-9) 2.7g (収率：59%) を得た。

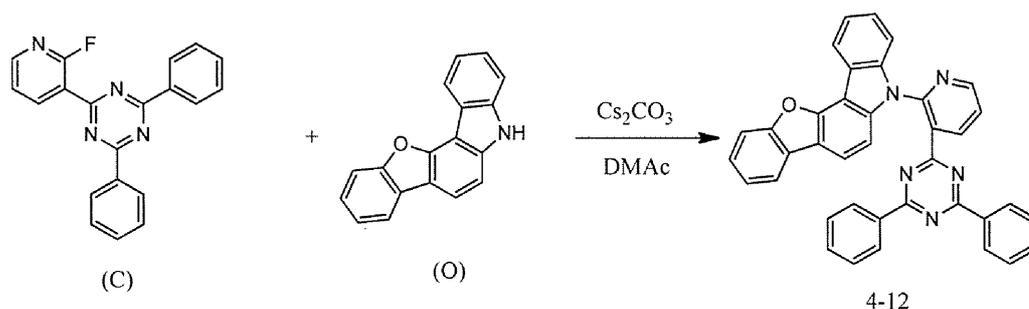
APCI-TOFMS m/z 641[M+1]

30

【 0 0 7 9 】

合成例 5

【化 2 2】



40

【 0 0 8 0 】

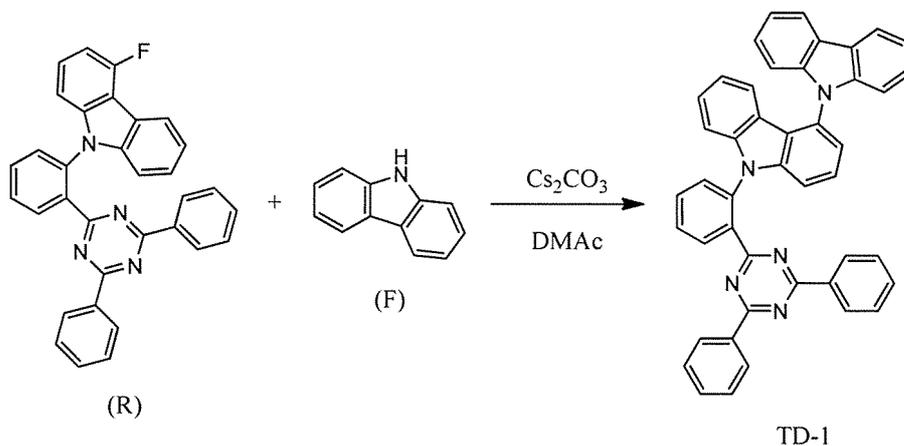
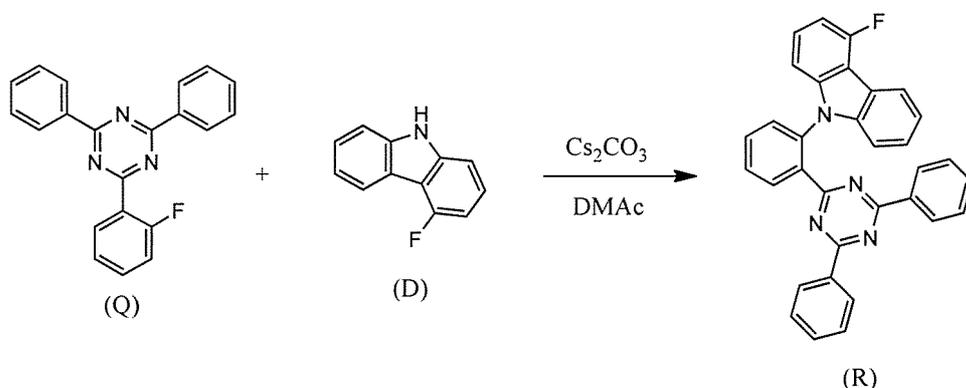
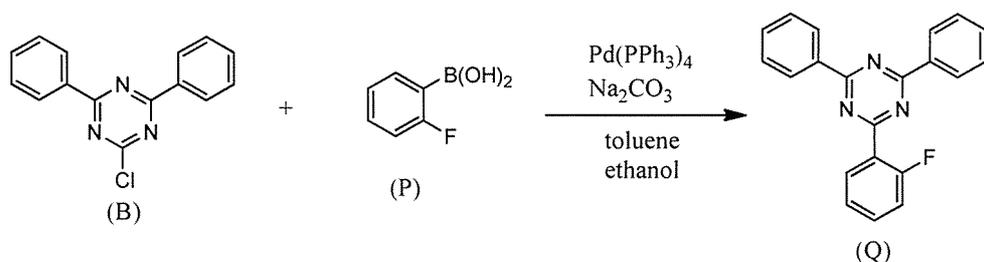
上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、合成例 1 と同様に得られた中間体 (

50

C) 5.0g、原料 (O) 4.3g、炭酸セシウム 24.8g、DMAc 300mlを三口フラスコに入れ、190 で11時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (4-12) 2.1g (収率：24%) を得た。

【 0 0 8 1 】

【 化 2 3 】



【 0 0 8 2 】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (B) 10.0g、原料 (P) 6.8g、Pd(PPh₃)₄ 1.3g、トルエン 360ml、エタノール 60mlを三口フラスコに入れ、室温で攪拌した。次いで、2mol/lの炭酸ナトリウム水溶液67mlを加え、90 で6時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物に再結晶により精製することで中間体 (Q) 11.3g (収率：92%) を得た。

【 0 0 8 3 】

次いで、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (Q) 8.0g、原料 (D) 4.5g、炭酸セシウム 8.0g、DMAc 300mlを三口フラスコに入れ、190 で6時間攪拌した。反応溶液を室温ま

50

で冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 400mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体 (R) 8.1g (収率: 67%) を得た。

【0084】

更に、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (R) 7.5g、原料 (F) 3.1g、炭酸セシウム 24.8g、DMAc 200mlを三口フラスコに入れ、190 °C で4日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 600mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、テトラヒドロフランに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (TD-1) 3.0g (収率: 31%) を得た。

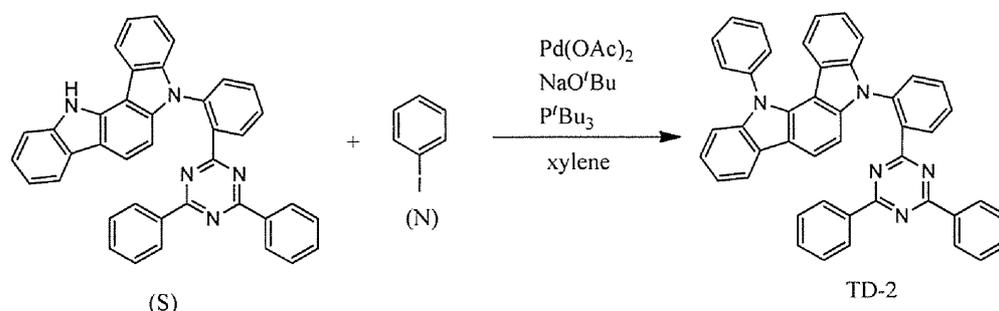
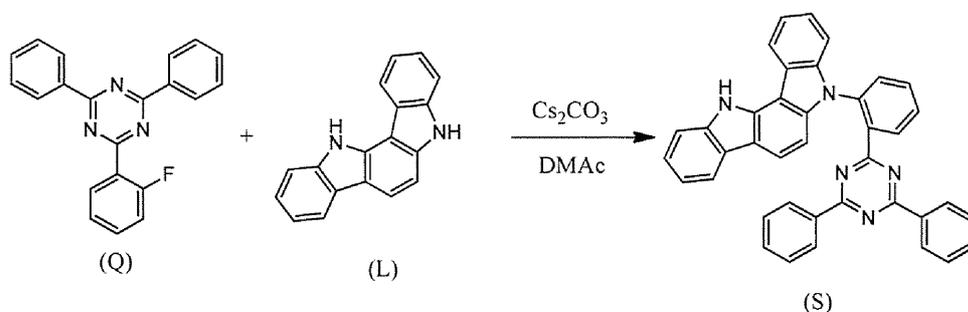
APCI-TOFMS m/z 640[M+1]

【0085】

合成例 6

【0086】

【化24】



【0087】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、中間体 (Q) 5.0g、原料 (L) 3.9g、炭酸セシウム 24.9g、DMAc 300mlを三口フラスコに入れ、190 °C で8時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体 (S) 3.8g (収率: 44%) を得た。

【0088】

次いで、窒素雰囲気下、中間体 (S) 3.5g、原料 (N) 2.4g、Pd(OAc)₂ 0.1g、NaO^tBu 1.2g、キシレン 200ml、を三口フラスコに入れ、室温で攪拌した。その後、P^tBu₃0.1gを加え、140 °C で6時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (TD-2) 2.0g (収率: 52%) を得た。

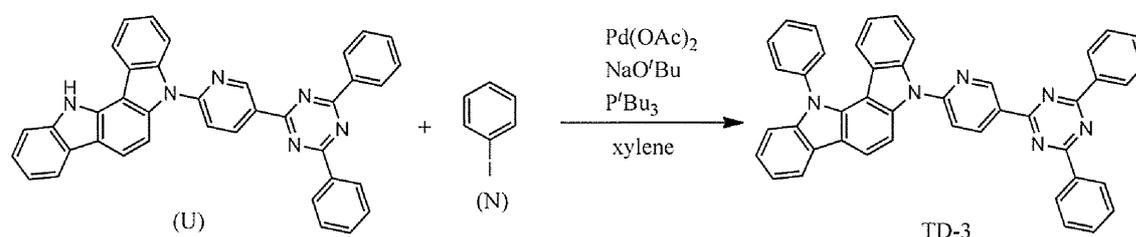
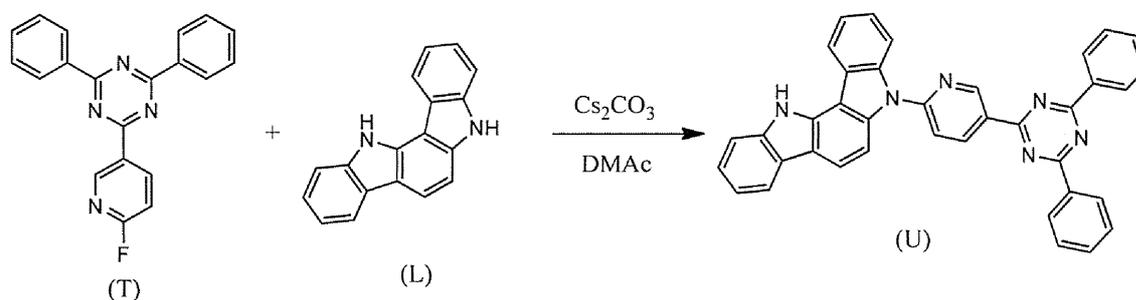
APCI-TOFMS m/z 640[M+1]

【0089】

合成例 7

【0090】

【化25】



【0091】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (T) 5.0g、原料 (L) 3.9g、炭酸セシウム 24.9g、DMAc 300mlを三口フラスコに入れ、190 で2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800mlが入ったフラスコに入れ、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物を再結晶で精製することで中間体 (U) 5.5g (収率：56%) を得た。

30

【0092】

次いで、窒素雰囲気下、中間体 (U) 5.0g、原料 (N) 3.6g、Pd(OAc)₂ 0.1g、NaO^tBu 1.7g、キシレン 500ml、を三口フラスコに入れ、室温で攪拌した。その後、P^tBu₃ 0.1gを加え、140 で8時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物を再結晶で精製することで化合物 (TD-3) 2.9g (収率：51%) を得た。

APCI-TOFMS m/z 641[M+1]

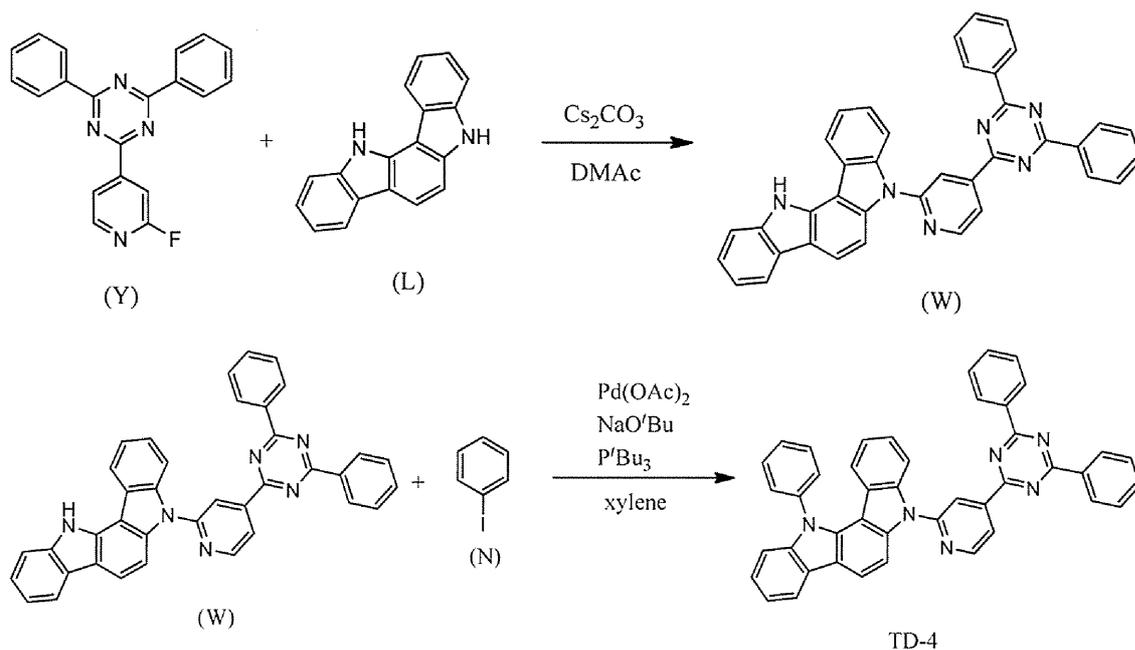
【0093】

合成例 8

【0094】

40

【化 2 6】



10

20

【0095】

上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (Y) 8.0g、原料 (L) 6.2g、炭酸セシウム 39.8.9g、DMAc 300ml を三口フラスコに入れ、190 で 3 時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を水 800ml が入ったフラスコに入れ、室温で 1 時間撹拌した。析出した固体をろ別し、ジクロロメタンに溶解させた後、水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで中間体 (W) 6.2g (収率：45%) を得た。

【0096】

次いで、窒素雰囲気下、中間体 (W) 6.0g、原料 (N) 4.3g、Pd(OAc)₂ 0.2g、NaO^tBu 2.0g、キシレン 500ml、を三口フラスコに入れ、室温で撹拌した。その後、P^tBu₃ 0.1g を加え、140 で 6 時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ別し、濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (TD-4) 3.2g (収率：47%) を得た。

30

APCI-TOFMS m/z 641 [M+1]

【0097】

前記化合物 2 - 1、2 - 5、3 - 1、4 - 9、4 - 12、TD-1、TD-2、TD-3、TD-4 の S1 と T1 を測定した。測定方法及び算出方法は、前述した方法と同様である。

【0098】

【表 1】

化合物	S1 [eV]	T1 [eV]	S1-T1 [eV]
2-1	2.9	2.9	0.0
2-5	2.8	2.8	0.0
3-1	2.6	2.6	0.0
4-9	2.7	2.7	0.0
4-12	2.9	2.8	0.1
TD-1	3.0	2.9	0.1
TD-2	2.7	2.7	0.0
TD-3	2.8	2.5	0.3
TD-4	2.5	2.3	0.2

10

【0099】

実験例 1

合成例 1 で得られた化合物 2-1 の蛍光寿命を次のようにして測定した。

20

まず、石英基板に対して、真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa 以下の条件で化合物 2-1 と先に示した BH-2 とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 2-1 の濃度が 30 質量% である共蒸着膜を 100 nm の厚さで形成した。この薄膜の発光スペクトルを測定したところ、477 nm をピークとする発光が確認された。また、窒素雰囲気下で小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス（株）製 Quantaaurus-tau）により発光寿命を測定した。発光寿命が 15 ns の蛍光発光と 9 μ s の遅延蛍光発光とが観測され、化合物 2-1 が遅延蛍光発光を示す化合物であることが確認された。

【0100】

化合物 2-5、3-1、4-9、4-12 についても実験例 1 と同様に発光寿命を測定したところ、いずれも遅延蛍光が観測され、遅延蛍光発光を示す材料であることが確認された。また、化合物 TD-1、TD-2、TD-3、TD-4 についても実験例 1 と同様に発光寿命を測定したところ、いずれも遅延蛍光が観測され、遅延蛍光発光を示す材料であることが確認された。

30

【0101】

実施例 1

膜厚 70 nm の ITO からなる陽極が形成されたガラス基板上に、以下に示す各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-5} Pa で積層した。まず、ITO 上に正孔注入層として先に示した HAT-CN を 10 nm の厚さに形成し、次に、正孔輸送層として HT-1 を 25 nm の厚さに形成した。次に、電子阻止層として BH-1 を 5 nm の厚さに形成した。そして、ホストとして BH-1 を、ドーパントとして化合物 (2-1) をそれぞれ異なる蒸着源から共蒸着し、30 nm の厚さを有する発光層を形成した。この時、化合物 (2-7) の濃度 30 質量% となる蒸着条件で共蒸着した。次に、電子輸送層として ET-1 を 45 nm の厚さに形成した。更に、電子輸送層上に電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を 1 nm の厚さに形成した。最後に、電子注入層上に陰極としてアルミニウム (Al) を 70 nm の厚さに形成し、実施例 1 に係る有機 EL 素子を作製した。

40

【0102】

実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 3

ドーパントを表 2 に示す化合物とした以外は実施例 1 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。

【0103】

【表 2】

	ドーパント（化合物）
実施例 1	2 - 1
実施例 2	2 - 5
実施例 3	3 - 1
実施例 4	4 - 9
実施例 5	4 - 1 2
比較例 1	TD-1
比較例 2	TD-2
比較例 3	TD-3
比較例 4	TD-4

10

【0104】

作製した有機EL素子の発光スペクトルの極大発光波長、外部量子効率、寿命を表 3 に示す。極大発光波長、外部量子効率は駆動電流密度が $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の値であり、初期特性である。寿命は、駆動電流密度が $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 時に輝度が初期輝度の95%まで減衰するまでの時間を測定した。

20

【0105】

【表 3】

	極大発光波長 (nm)	外部量子効率 (%)	寿命 (h)
実施例 1	478	15.3	182
実施例 2	494	13.2	122
実施例 3	499	15.8	149
実施例 4	524	18.6	96
実施例 5	526	16.9	105
比較例 1	466	4.0	2
比較例 2	499	19.1	61
比較例 3	487	2.1	1
比較例 4	557	0.8	1

30

40

【0106】

表 3 より、一般式 (1) で表される電子ドナー骨格と電子アクセプター骨格をピリジン環のオルト位で連結したTADF材料を発光ドーパントとして使用した有機EL素子は、比較例 1 及び比較例 2 との比較から分かるように、電子ドナー骨格と電子アクセプター骨格をベンゼン環のオルト位で連結した公知のTADF材料を発光ドーパントとして使用した場合に比べて、発光効率及び寿命特性がともに優れた結果を示した。これは連結基にピリジン環を

50

使用したことで、還元に対する安定性が向上し、寿命特性が向上したと考えられる。また、本発明のTADF材料を使用することで高い発光効率を得られる点については、比較例3及び比較例4との比較から推測するに、ピリジン環のオルト位の位置で電子ドナー骨格と電子アクセプター骨格を連結したことで、分子中のHOMOとLUMOの関係がTADF特性を発現するために適した状態に調整されていると考えられる。

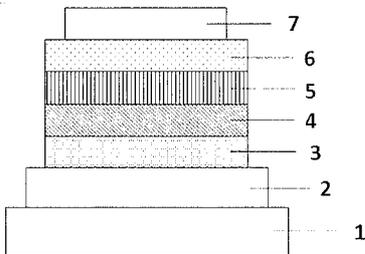
【符号の説明】

【0107】

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。

10

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 D 403/14

(72)発明者 多田 匡志

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内

(72)発明者 相良 雄太

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内

(72)発明者 井上 棟智

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC21 DD59 DD66 FF19 FF20

4C050 AA01 AA07 BB04 CC04 EE02 FF01 GG01 HH04

4C063 AA05 BB01 BB06 CC43 DD08 DD12 EE10

专利名称(译)	热活化延迟荧光发光材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2020105341A	公开(公告)日	2020-07-09
申请号	JP2018244943	申请日	2018-12-27
[标]发明人	多田 匡志 相良 雄太 井上 棟智		
发明人	多田 匡志 相良 雄太 井上 棟智		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D401/14 C07D487/04 C07D403/14		
FI分类号	C09K11/06.650 H05B33/14.B C09K11/06.655 C07D401/14 C07D487/04.137 C07D403/14		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/FF19 3K107/FF20 4C050/AA01 4C050/AA07 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/EE02 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/HH04 4C063/AA05 4C063/BB01 4C063/BB06 4C063/CC43 4C063/DD08 4C063/DD12 4C063/EE10		
代理人(译)	佐佐木 哉 修治 Hisamoto 佐野 栄一 原 克己		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题:提供一种具有高发光效率和长寿命的热活化延迟荧光型有机EL元件。由以下通式(1)表示的热活化延迟荧光发光材料。(通式(1)中,X 1表示CH或N,但两个X 1不同。DO是通过氮原子键合的特定的含氮稠合杂环键。是一个环,AC是具有至少2 N的特定的含氮6元杂环。)[选择图]无

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 公開特許公報 (A)	(11) 特許出願公開番号 特開2020-105341 (P2020-105341A) (43) 公開日 令和2年7月9日 (2020.7.9)
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C07D 401/14 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01)	FI C09K 11/06 650 H05B 33/14 B C09K 11/06 655 C07D 401/14 C07D 487/04 137	テームコード (参考) 3K107 4C050 4C063
(21) 出願番号 特願2018-244943 (P2018-244943)	(71) 出願人 000006644 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号	審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 35 頁) 最終頁に続く
(22) 出願日 平成30年12月27日 (2018.12.27)	(74) 代理人 100132230 弁理士 佐々木 一也 (74) 代理人 100082739 弁理士 成瀬 勝夫 (74) 代理人 100188269 弁理士 久本 秀治 (74) 代理人 100088203 弁理士 佐野 栄一 (74) 代理人 100100182 弁理士 原 克己	最終頁に続く
(54) 【発明の名称】 熱活性化遅延蛍光発光材料、及び有機電界発光素子		