

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02014/203840

発行日 平成29年2月23日 (2017. 2. 23)

(43) 国際公開日 平成26年12月24日 (2014. 12. 24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 2 0	3 K 1 0 7
H01L 51/50 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 4 5	4 C 0 3 6
C O 7 D 265/38 (2006.01)	C O 9 K 11/06	4 C 0 5 6
C O 7 D 279/24 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	4 C 2 0 4
C O 7 D 219/14 (2006.01)	C O 7 D 265/38	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 94 頁) 最終頁に続く		

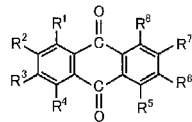
出願番号	特願2015-522901 (P2015-522901)	(71) 出願人	516003621
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/065845		株式会社 K y u l u x
(22) 国際出願日	平成26年6月16日 (2014. 6. 16)		福岡県福岡市西区九大新町 4 番地 1
(31) 優先権主張番号	特願2013-131107 (P2013-131107)	(74) 代理人	110000109
(32) 優先日	平成25年6月21日 (2013. 6. 21)		特許業務法人特許事務所サイクス
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	桑原 博一
			東京都北区志茂 3-31-12 日本化薬株式会社 研究開発本部研究企画部内
		(72) 発明者	パツキャベジ ウィリアム
			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	波多江 泰裕
			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】 赤色発光材料、有機発光素子および化合物

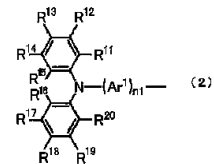
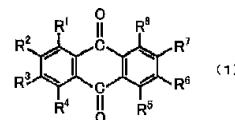
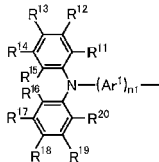
(57) 【要約】

下記一般式 (1) で表される化合物は、発光効率が高い赤色発光材料である。R¹ ~ R⁸ は水素原子または置換基を表すが、R¹ ~ R⁸ の少なくとも 1 つは下記一般式 (2) で表される基である。Ar¹ はフェニレン基またはナフチレン基を表し、n 1 は 0 または 1 を表し、R¹¹ ~ R²⁰ は水素原子または置換基を表す。

一般式 (1)



一般式 (2)



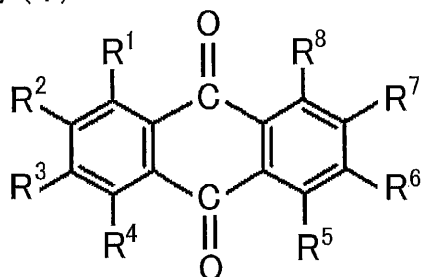
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される化合物からなる赤色発光材料。

【化 1】

一般式（１）

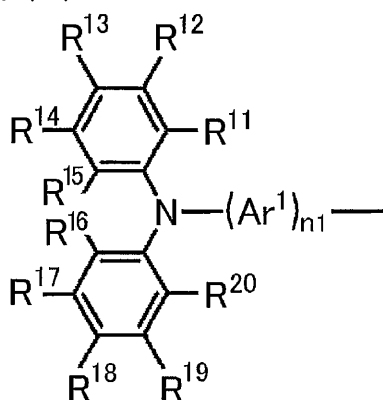


10

[一般式（１）において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも１つは、各々独立に下記一般式（２）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。]

【化 2】

一般式（２）



20

[一般式（２）において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 n_1 は０または１を表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

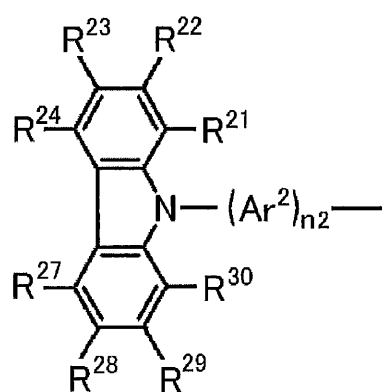
30

【請求項 2】

前記一般式（２）で表される基が、一般式（２）の R^{15} および R^{16} が水素原子である基であるか、下記一般式（３）～（８）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 に記載の赤色発光材料。

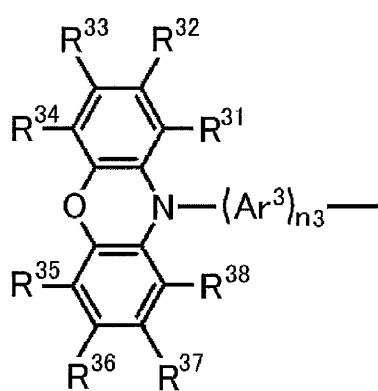
【化 3 - 1】

一般式 (3)



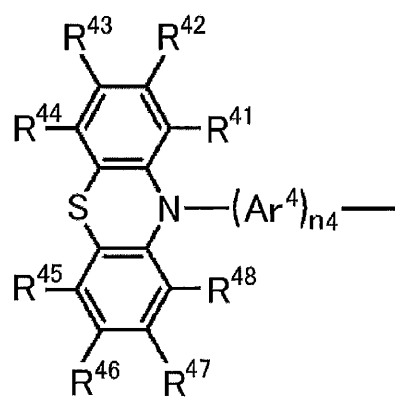
10

一般式 (4)



20

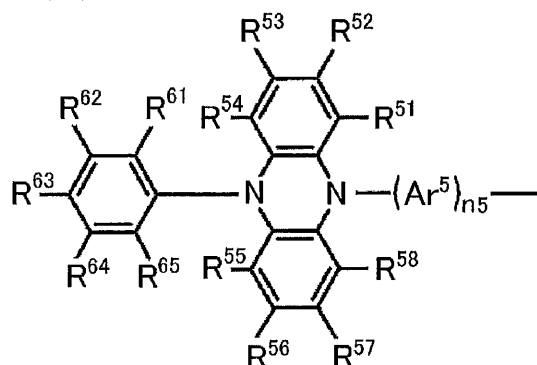
一般式 (5)



30

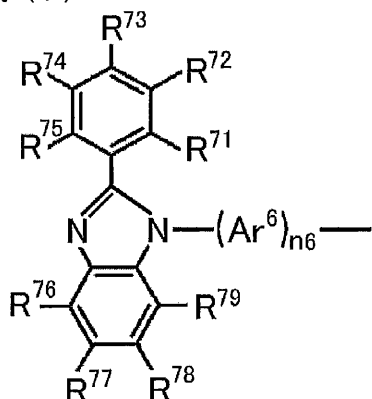
【化 3 - 2】

一般式 (6)



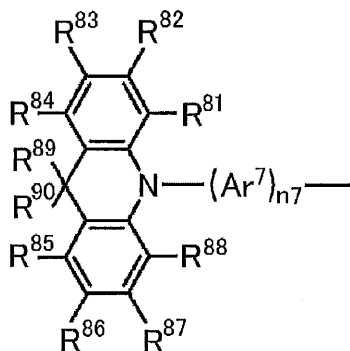
10

一般式 (7)



20

一般式 (8)



30

[一般式 (3) ~ (8) において、 $Ar^2 \sim Ar^7$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n_2 \sim n_8$ は0または1を表す。 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{27} \sim R_{38}$ 、 $R_{41} \sim R_{48}$ 、 $R_{51} \sim R_{58}$ 、 $R_{61} \sim R_{65}$ 、 $R_{71} \sim R_{79}$ 、 $R_{81} \sim R_{90}$ 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_{27} と R_{28} 、 R_{28} と R_{29} 、 R_{29} と R_{30} 、 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_{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_{64} と R_{65} 、 R_{54} と R_{61} 、 R_{55} と R_{65} 、 R_{71} と R_{72} 、 R_{72} と R_{73} 、 R_{73} と R_{74} 、 R_{74} と R_{75} 、 R_{76} と R_{77} 、 R_{77} と R_{78} 、 R_{78} と R_{79} 、 R_{81} と R_{82} 、 R_{82} と R_{83} 、 R_{83} と R_{84} 、 R_{85} と R_{86} 、 R_{86} と R_{87} 、 R_{87} と R_{88} 、 R_{89} と R_{90} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

40

【請求項 3】

一般式 (1) の $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも1つと、 $R^5 \sim R^8$ 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 1 または 2 に記載の赤

50

色発光材料。

【請求項 4】

一般式 (1) の R^2 または R^3 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 1 または 2 に記載の赤色発光材料。

【請求項 5】

一般式 (1) の R^2 または R^3 のうちの少なくとも 1 つと、 R^6 または R^7 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 1 または 2 に記載の赤色発光材料。

【請求項 6】

一般式 (1) の R^2 と R^6 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 3 に記載の赤色発光材料。

10

【請求項 7】

前記一般式 (2) で表される基が、一般式 (2) の R^{15} および R^{16} が水素原子である基であるか、一般式 (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 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の赤色発光材料。

【請求項 8】

前記一般式 (2) の R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 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 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の赤色発光材料。

【請求項 9】

前記置換基が、前記一般式 (3) ~ (8) 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 8 に記載の赤色発光材料。

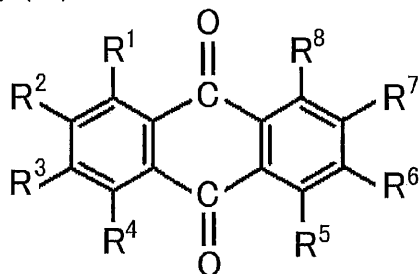
20

【請求項 10】

下記一般式 (1) で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【化 4】

一般式 (1)

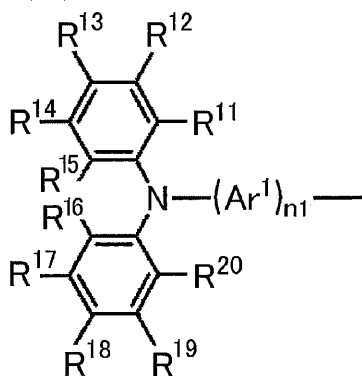


30

[一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも 1 つは、各々独立に下記一般式 (2) 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。]

【化 5】

一般式 (2)



40

50

[一般式(2)において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 n_1 は0または1を表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【請求項11】

請求項1～9のいずれか1項に記載の赤色発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項12】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項11に記載の有機発光素子。

10

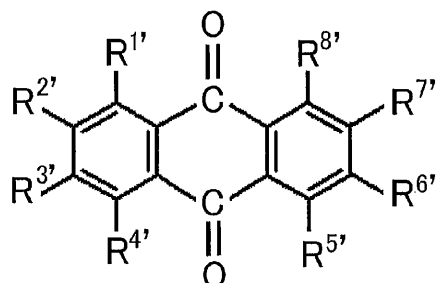
【請求項13】

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

【請求項14】

下記一般式(1')で表される化合物。

【化6】



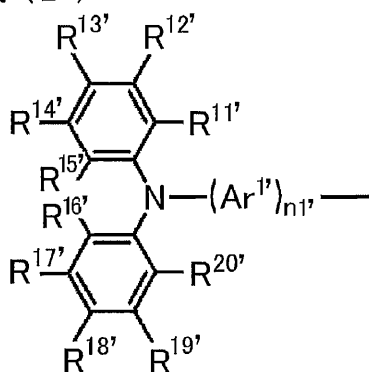
20

[一般式(1')において、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2')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。]

【化7】

一般式(2')

30



40

[一般式(2')において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 n_1 は0または1を表す。 $R^{11'} \sim R^{20'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{11'}$ と $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ と $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ と $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ と $R^{15'}$ 、 $R^{15'}$ と $R^{16'}$ 、 $R^{16'}$ と $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ と $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ と $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ と $R^{20'}$ 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、一般式(1')の $R^{2'}$ と $R^{6'}$ が一般式(2')で表される基であるとき、一般式(2')の $R^{15'}$ と $R^{16'}$ が一緒になって単結合を表すことはない。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、赤色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】

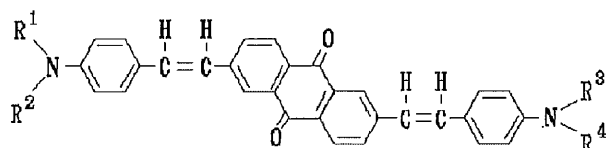
有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発することにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、アントラキノン誘導体を利用した発光材料に関する研究も見受けられる。

【0003】

特許文献1には、下記の一般式で表されるアントラキノン誘導体を発光層に用いることにより赤色に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することが記載されている。下記一般式において、 $R^1 \sim R^4$ は置換もしくは無置換のアリール基であると規定されており、アリール基の置換基として飽和または不飽和アルコキシ基、アルキル基、アミノ基またはアルキルアミノ基が挙げられている。しかしながら、特許文献1には、下記一般式以外の基本骨格を有するアントラキノン誘導体の有用性については記載されていない。

10

【化1】

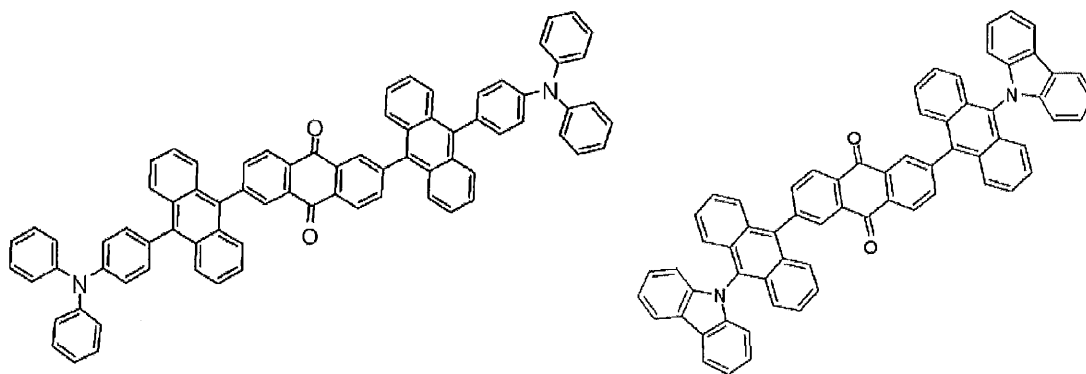


20

【0004】

一方、特許文献2には、2,6-ジアリールアントラキノン誘導体を発光層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されており、この素子は青色に発光することが記載されている。特許文献2には、具体的な化合物として以下の化合物が掲載されている。

【化2】



30

【0005】

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。ここでいうジアリールアミノ基の中には9-カルバゾリル基も含まれている。非特許文献1には、このような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、非特許文献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ない。また、特に赤色発光材料として有用な化合物に関する記載は存在しない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-173774号公報

【特許文献2】中国特許公開第102795983号公報

【非特許文献】

50

【 0 0 0 7 】

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

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上記のように、特許文献 1 には赤色発光材料として機能するアントラキノン誘導体が記載されており、特許文献 2 には青色発光材料として機能するアントラキノン誘導体が記載されている。しかしながら、これらのアントラキノン誘導体はいずれも発光効率の点では十分とは言えず、特許文献 1 の化合物は耐久性という点でも問題がある。また、特許文献 3 には、アントラキノンに類似する骨格を有する化合物が記載されているが、アントラキノンの発光材料としての有用性や赤色発光材料として特に有用な化合物については記載されていない。

10

このような従来技術の状況下において、本発明者らは、アントラキノン骨格を有する新しい赤色発光材料を提供することを目的として鋭意検討を重ねた、特に、高効率で発光させることができ、耐久性にも優れている新しいアントラキノン誘導体を提供することを目的として鋭意検討を重ねた。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

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アントラキノン誘導体が赤色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。

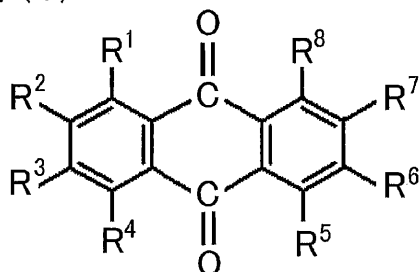
20

【 0 0 1 0 】

[1] 下記一般式 (1) で表される化合物からなる赤色発光材料。

【 化 3 】

一般式 (1)

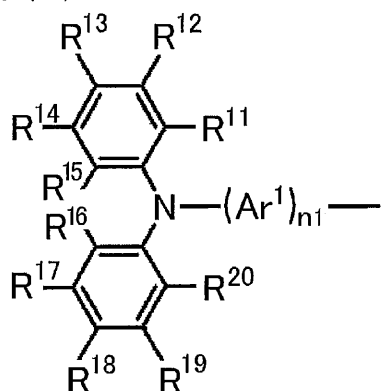


30

[一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも 1 つは、各々独立に下記一般式 (2) 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。]

【化 4】

一般式 (2)



10

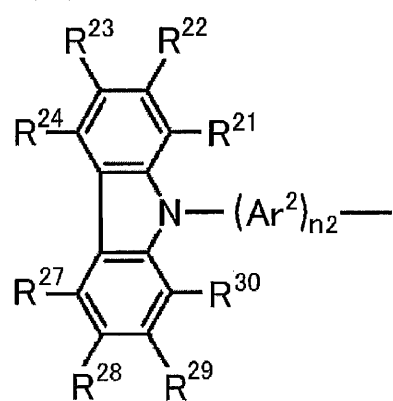
[一般式 (2) において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 n_1 は 0 または 1 を表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[2] 前記一般式 (2) で表される基が、一般式 (2) の R^{15} および R^{16} が水素原子である基であるか、下記一般式 (3) ~ (8) のいずれかで表される基であることを特徴とする [1] に記載の赤色発光材料。

20

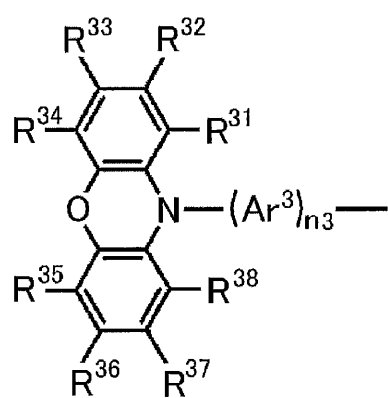
【化 5 - 1】

一般式 (3)



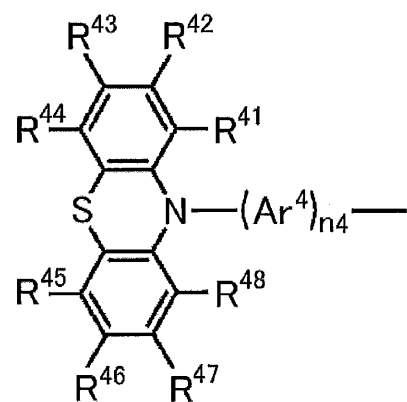
10

一般式 (4)



20

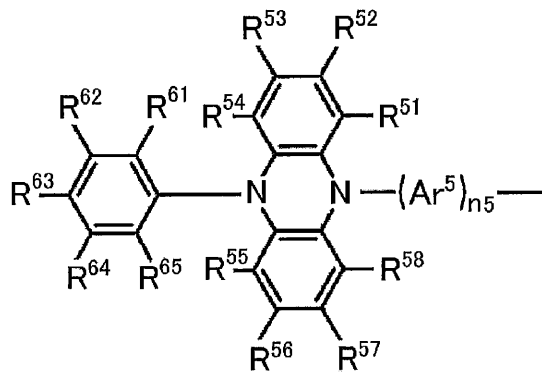
一般式 (5)



30

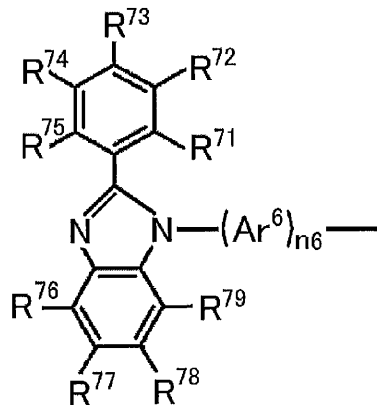
【化 5 - 2】

一般式 (6)



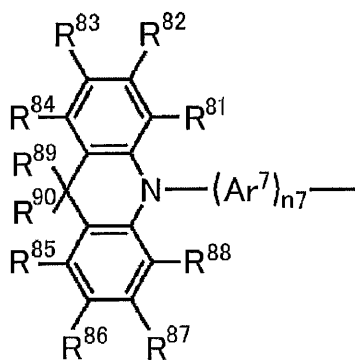
10

一般式 (7)



20

一般式 (8)



30

[一般式 (3) ~ (8) において、 $Ar^2 \sim Ar^7$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n2 \sim n8$ は0または1を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 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^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 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^{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^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{74} と R^{75} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} 、 R^{78} と R^{79} 、 R^{81} と R^{82} 、 R^{82} と R^{83} 、 R^{83} と R^{84} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{86} と R^{87} 、 R^{87} と R^{88} 、 R^{89} と R^{90} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

40

[3] 一般式 (1) の $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも1つと、 $R^5 \sim R^8$ 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 [1] または [2] に記載の赤色発光材料。

50

[4] 一般式 (1) の R^2 または R^3 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 [1] または [2] に記載の赤色発光材料。

[5] 一般式 (1) の R^2 または R^3 のうちの少なくとも 1 つと、 R^6 または R^7 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 [1] または [2] に記載の赤色発光材料。

[6] 一般式 (1) の R^2 と R^6 が、前記一般式 (2) で表される基であることを特徴とする [3] に記載の赤色発光材料。

[7] 前記一般式 (2) で表される基が、一般式 (2) の R^{15} および R^{16} が水素原子である基であるか、一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される基であることを特徴とする [2] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の赤色発光材料。

10

[8] 前記一般式 (2) の R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} の少なくとも 1 つが置換基であることを特徴とする [2] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の赤色発光材料。

[9] 前記置換基が、前記一般式 (3) ~ (8) のいずれかで表される基であることを特徴とする [8] に記載の赤色発光材料。

[10] 上記一般式 (1) で表される化合物からなる遅延蛍光体。

[11] [1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の赤色発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

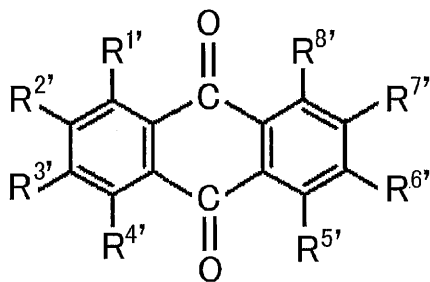
[12] 遅延蛍光を放射することを特徴とする [11] に記載の有機発光素子。

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

20

[14] 下記一般式 (1') で表される化合物。

【化 6】

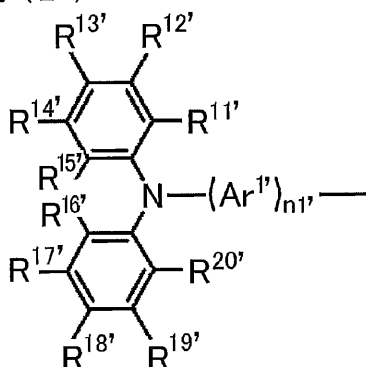


30

[一般式 (1') において、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ 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) 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。]

【化 7】

一般式 (2')



40

[一般式 (2') において、 $Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n^{1'}$ は 0 または 1 を表す。 $R^{11'}$ ~ $R^{20'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{11'}$ と $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ と $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ と $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ と $R^{15'}$ 、 $R^{15'}$ と $R^{16'}$ 、 $R^{16'}$ と $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ と $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ と

50

$R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ と $R^{20'}$ 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、一般式(1')の $R^{2'}$ と $R^{6'}$ が一般式(2')で表される基であるとき、一般式(2')の $R^{15'}$ と $R^{16'}$ が一緒になって単結合を表すことはない。]

【発明の効果】

【0011】

本発明の化合物は、赤色発光材料として有用である。また、本発明の化合物の中には遅延蛍光を放射するものが含まれている。本発明の化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、高い発光効率を実現しうる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【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3】実施例1の化合物1の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4】実施例2の化合物2の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5】実施例2の化合物2の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6】実施例3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7】実施例3の化合物1の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図8】実施例3の化合物1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9】実施例4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10】実施例4の化合物1の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図11】実施例4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強度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図12】実施例5～9の化合物1、3、4、6、7の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13】実施例10～14の化合物8～12の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14】実施例15、16の化合物1、4、5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15】実施例15、16の化合物1、4、5の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図16】実施例15、16の化合物1、4、5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17】実施例17、18の化合物6、7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18】実施例17、18の化合物6、7の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図19】実施例17、18の化合物6、7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20】比較例1の比較化合物Aのトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図21】比較例1の比較化合物Aのトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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

10

20

30

40

50

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、本発明において赤色発光とは、可視領域の最大発光波長が580～700nmの範囲内にある発光をいい、赤色発光材料とは赤色に発光する材料をいう。さらに、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 （デュートリウムD）であってもよい。

【0014】

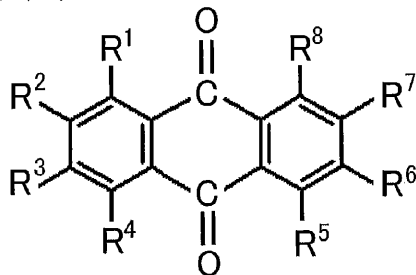
[一般式(1)で表される化合物]

本発明の赤色発光材料は、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。

10

【化8】

一般式(1)



20

【0015】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)で表される基である。下記一般式(2)で表される基は、 $R^1 \sim R^8$ のうちの1つのみであってもよいし、2つ以上であってもよい。

下記一般式(2)で表される基が $R^1 \sim R^8$ のうちの1つのみであるときは、 R^2 または R^3 が下記一般式(2)で表される基であることが好ましい。

一方、 $R^1 \sim R^8$ のうちの2つ以上が下記一般式(2)で表される基であるときは、下記一般式(2)で表される基は、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つと、 $R^5 \sim R^8$ 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)で表される基は、 $R^1 \sim R^4$ のうちの1～3つ、 $R^5 \sim R^8$ のうちの1～3つであることが好ましく、 $R^1 \sim R^4$ のうちの1または2つ、 $R^5 \sim R^8$ のうちの1または2つであることがより好ましく、 $R^1 \sim R^4$ のうちの1つ、 $R^5 \sim R^8$ のうちの1つであることがさらに好ましい。 $R^1 \sim R^4$ のうち一般式(2)で表される基の数と、 $R^5 \sim R^8$ のうち一般式(2)で表される基の数は同じであっても異なってもよいが、同じであることが好ましい。 $R^1 \sim R^4$ のうちでは、 R^2 および R^3 の少なくとも1つが一般式(2)で表される基であることが好ましく、少なくとも R^2 が一般式(2)で表される基であることがより好ましい。また、 $R^5 \sim R^8$ のうちでは、 R^6 および R^7 の少なくとも1つが一般式(2)で表される基であることが好ましく、少なくとも R^6 が一般式(2)で表される基であることがより好ましい。

30

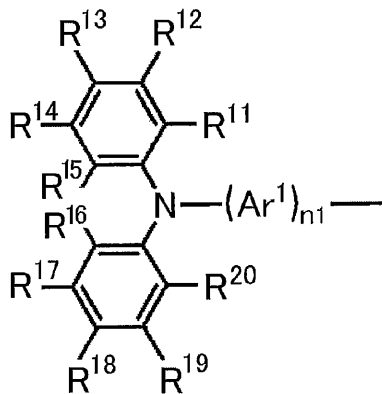
好ましい化合物は、一般式(1)の R^2 が一般式(2)で表される基である化合物、一般式(1)の R^2 と R^6 が一般式(2)で表される基である化合物、一般式(1)の R^2 と R^7 が一般式(2)で表される基である化合物であり、さらに好ましい化合物は R^2 と R^6 が一般式(2)で表される基である化合物である。一般式(1)中に存在する複数の一般式(2)で表される基は、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。また、一般式(1)で表される基は対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、 R^1 と R^8 、 R^2 と R^7 、 R^3 と R^6 、 R^4 と R^5 がそれぞれ同一であるか、 R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 、 R^4 と R^8 がそれぞれ同一であることが好ましい。

40

【0016】

【化 9】

一般式 (2)



10

【0017】

一般式 (2) において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 Ar^1 のフェニレン基は、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基のいずれであってもよいが、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基が好ましく、1, 4 - フェニレン基がさらに好ましい。 Ar^1 のナフチレン基は、1, 2 - ナフチレン基、1, 3 - ナフチレン基、1, 4 - ナフチレン基、1, 5 - ナフチレン基、1, 6 - ナフチレン基、1, 7 - ナフチレン基、1, 8 - ナフチレン基、2, 3 - ナフチレン基、2, 4 - ナフチレン基、2, 6 - ナフチレン基、2, 7 - ナフチレン基が好ましく、1, 2 - ナフチレン基、1, 3 - ナフチレン基、1, 4 - ナフチレン基がより好ましく、1, 3 - ナフチレン基、1, 4 - ナフチレン基がさらに好ましく、1, 4 - ナフチレン基が特に好ましい。 Ar^1 のフェニレン基およびナフチレン基は、置換されていてもよい。置換基の置換位置と置換基数は特に制限されない。

20

一般式 (2) において、 n_1 は 0 または 1 を表す。

一般式 (2) において、 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。置換基の数は特に制限されず、 $R^{11} \sim R^{20}$ のすべてが無置換 (すなわち水素原子) であってもよい。 $R^{11} \sim R^{20}$ のうちの 2 つ以上が置換基である場合、複数の置換基は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^{11} \sim R^{20}$ の中に置換基が存在する場合は、少なくとも R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} のいずれかが置換基であることが好ましく、少なくとも R^{13} 、 R^{14} のいずれかが置換基であることが好ましい。

30

【0018】

$R^{11} \sim R^{20}$ がとりうる置換基と、 $R^1 \sim R^8$ がとりうる置換基と、 Ar^1 のフェニレン基およびナフチレン基が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

40

50

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。

【0019】

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^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。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るができる。

10

【0020】

一般式(1)に2つ以上の一般式(2)で表される基が存在するとき、それらの基は同一であっても異なってもよい。同一であれば合成が容易であるという利点がある。

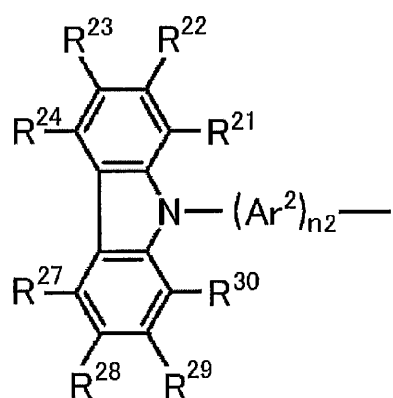
【0021】

一般式(2)で表される基は、下記一般式(3)~(8)のいずれかで表される基であることが好ましい。

20

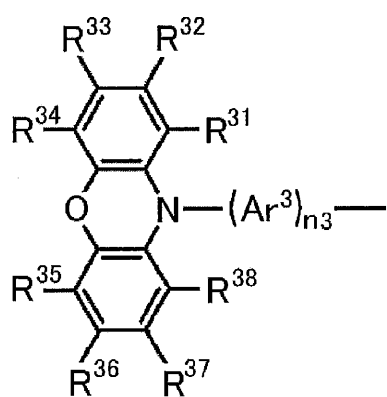
【化 1 0 - 1】

一般式 (3)



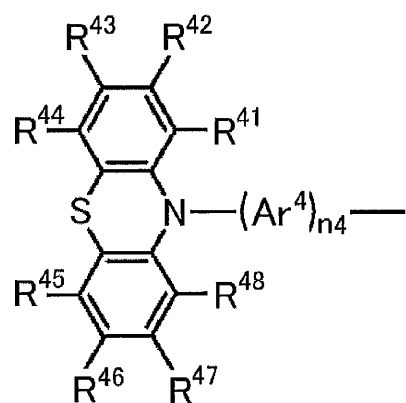
10

一般式 (4)



20

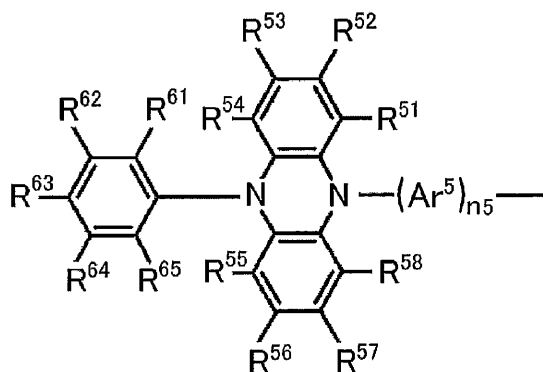
一般式 (5)



30

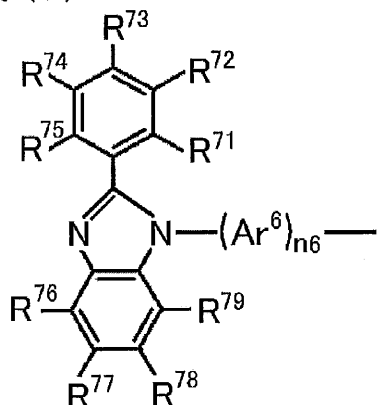
【化 10 - 2】

一般式 (6)



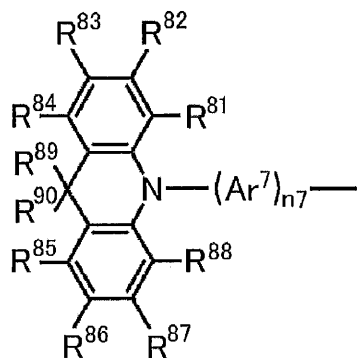
10

一般式 (7)



20

一般式 (8)



30

【0022】

一般式 (3) ~ (8) において、 $Ar^2 \sim Ar^7$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n2 \sim n8$ は 0 または 1 を表す。 $Ar^2 \sim Ar^7$ と $n2 \sim n8$ の説明と好ましい範囲については、一般式 (2) における Ar^1 と $n1$ の説明と好ましい範囲を参照することができる。

40

一般式 (3) ~ (8) において、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ここでいう置換基の説明と好ましい範囲については、上記の $R^1 \sim R^8$ がとりうる置換基の説明と好ましい範囲を参照することができる。また、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ は、各々独立に上記一般式 (3) ~ (8) のいずれかで表される基であることも好ましい。また、 R^{89} および R^{90} は置換もしくは無置換のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルキル基であることがより好ましい。一般式 (3) ~ (8) における置換基の数は特に制限されない。すべてが無置換（すなわち水素原子）である場合も好ましい。また、一般式 (

50

3) ~ (8) のそれぞれにおいて置換基が2つ以上ある場合、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。一般式(3) ~ (8) に置換基が存在している場合、その置換基は一般式(3)であれば $R^{22} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{29}$ のいずれかであることが好ましく、 R^{23} および R^{28} の少なくとも1つであることがより好ましく、一般式(4)であれば $R^{32} \sim R^{37}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(5)であれば $R^{42} \sim R^{47}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(6)であれば R^{52} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 $R^{62} \sim R^{64}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(7)であれば $R^{72} \sim R^{74}$ 、 R^{77} 、 R^{78} のいずれかであることが好ましく、一般式(8)であれば $R^{82} \sim R^{87}$ 、 R^{89} 、 R^{90} のいずれかであることが好ましい。

【0023】

一般式(3) ~ (8) において、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 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^{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^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{74} と R^{75} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} 、 R^{78} と R^{79} 、 R^{81} と R^{82} 、 R^{82} と R^{83} 、 R^{83} と R^{84} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{86} と R^{87} 、 R^{87} と R^{88} 、 R^{89} と R^{90} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造の説明と好ましい例については、上記の一般式(1)において、 R^1 と R^2 等が互いに結合して形成する環状構造の説明と好ましい例を参照することができる。

10

20

【0024】

一般式(1)中に存在する一般式(2)で表される基は、一般式(2)の R^{15} および R^{16} が水素原子である基と、一般式(3) ~ (8) で表される基からなる群より選択されることが好ましい。また、一般式(1)中に存在する一般式(2)で表される基は、一般式(2)の R^{15} および R^{16} が水素原子である基と、一般式(3) ~ (5) で表される基からなる群より選択されることが好ましい。一般式(1)中に存在する一般式(2)で表される基は、すべてが同一であっても異なってもよいが、同一であれば合成が容易であるという利点がある。

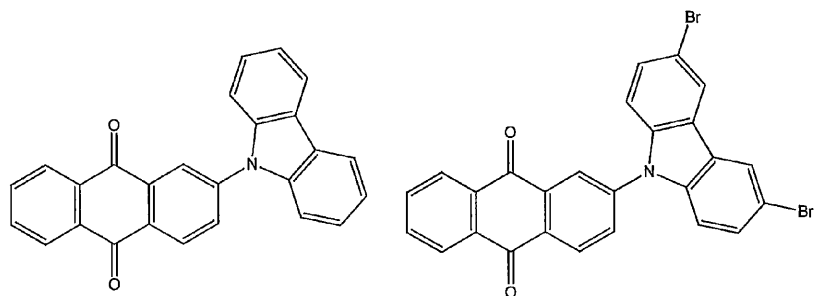
【0025】

以下において、一般式(1)で表される化合物の具体例を例示する。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。

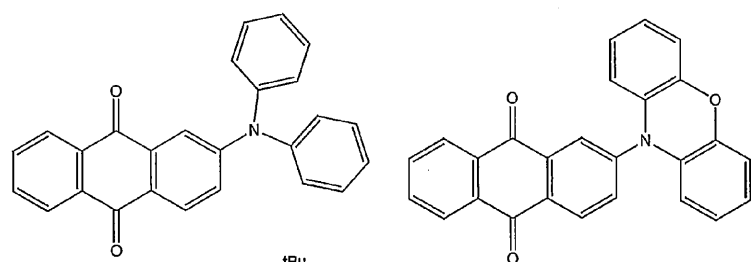
30

【0026】

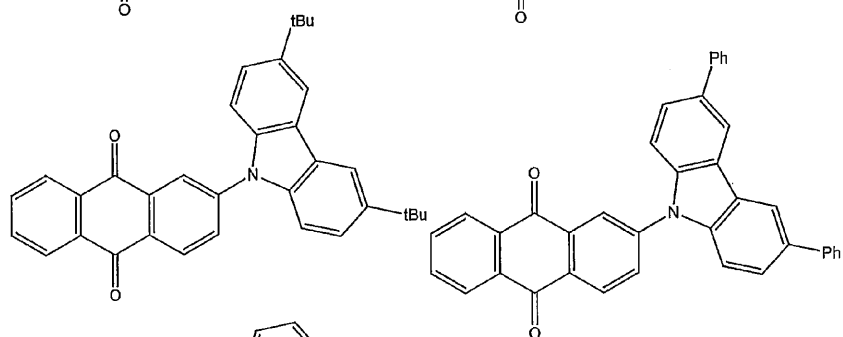
【化 1 1】



10

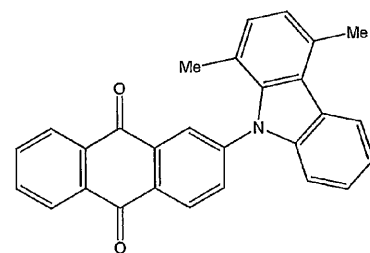


20

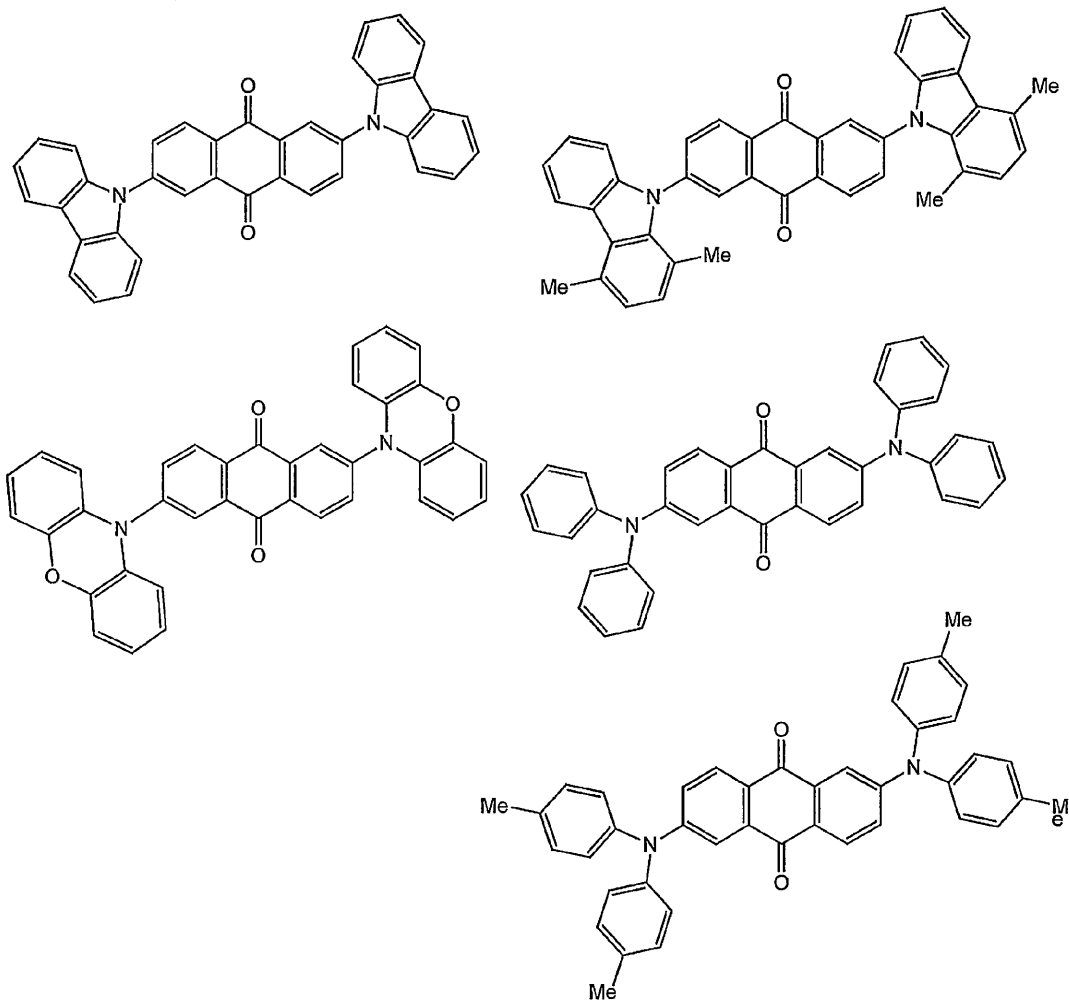


30

【 0 0 2 7 】



【化 1 2】



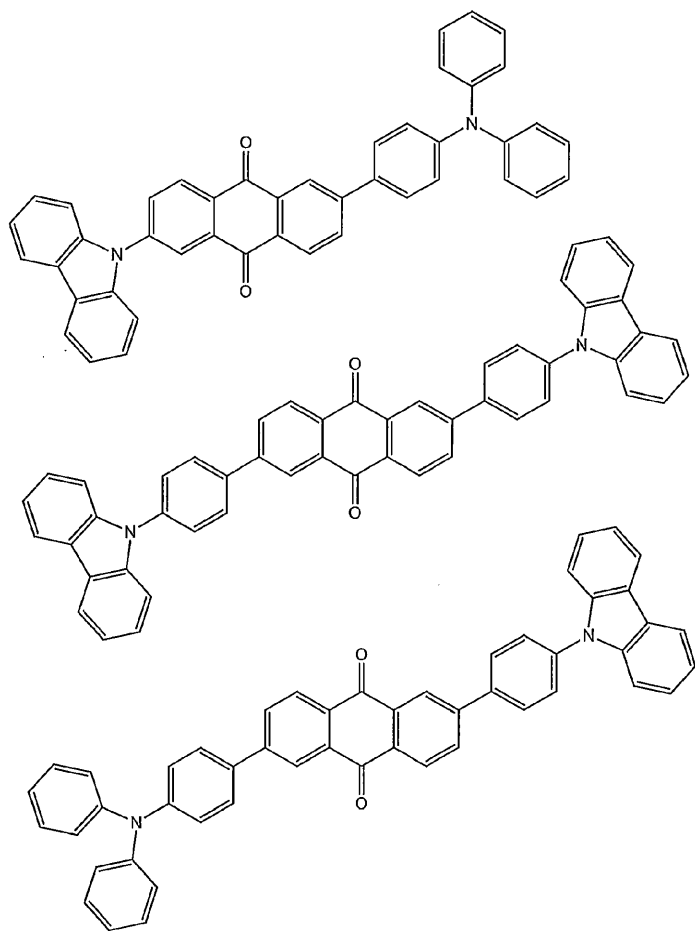
10

20

【 0 0 2 8 】

30

【化 1 3】



10

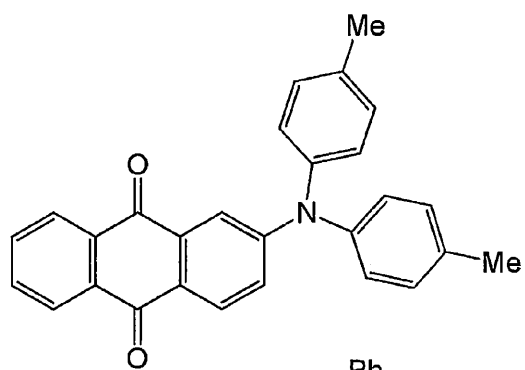
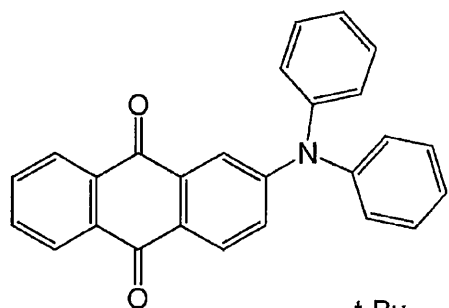
20

30

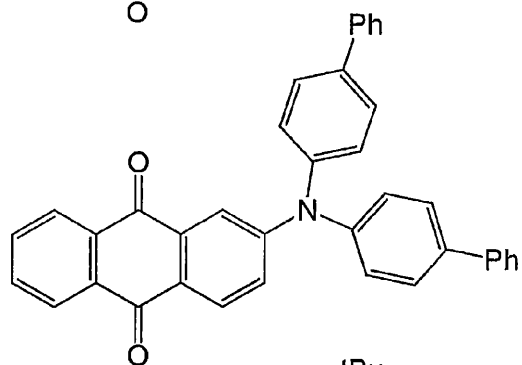
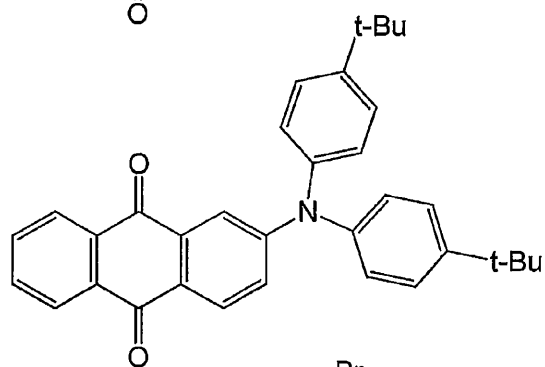
40

【 0 0 2 9】

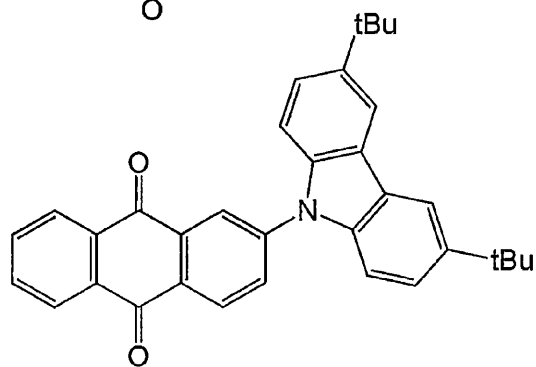
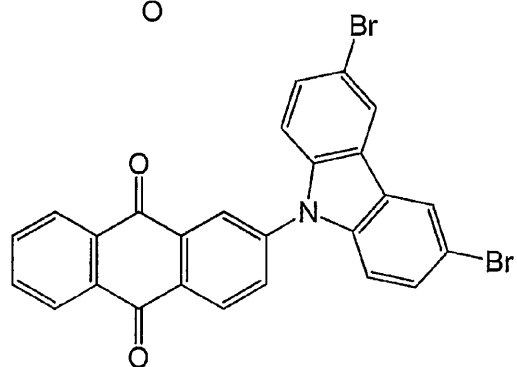
【化 1 4】



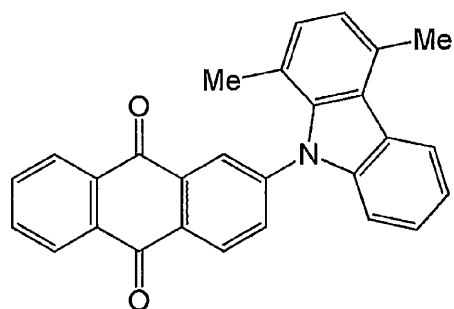
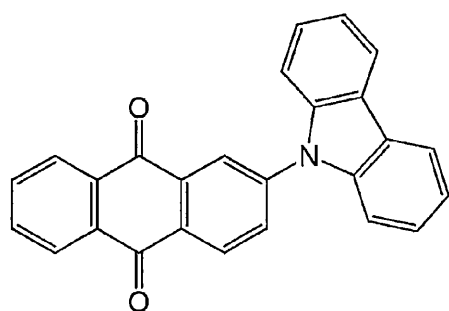
10



20

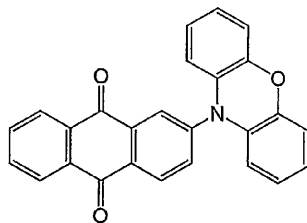
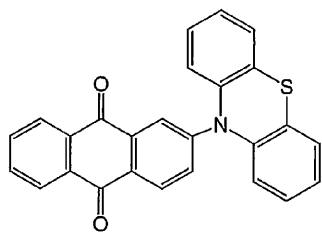


30

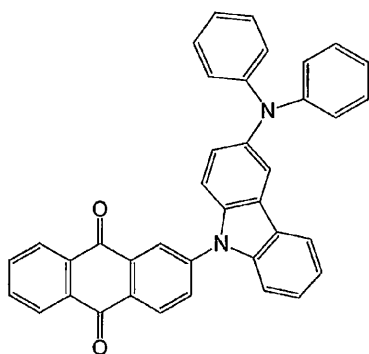
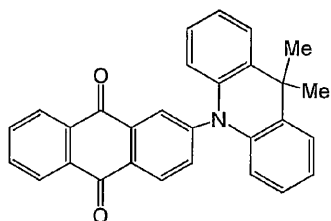


【 0 0 3 0 】

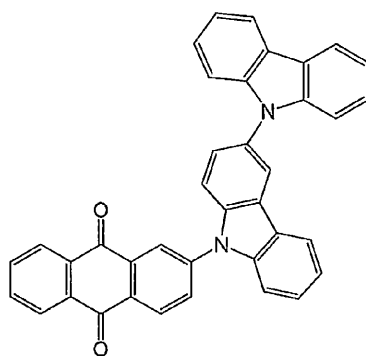
【化 1 5】



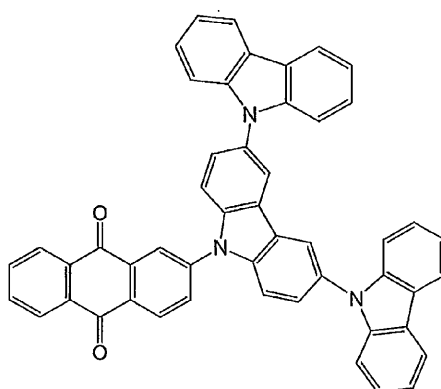
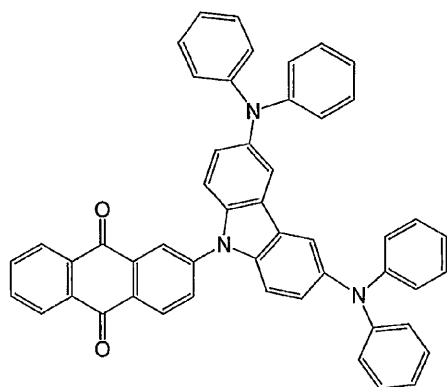
10



20



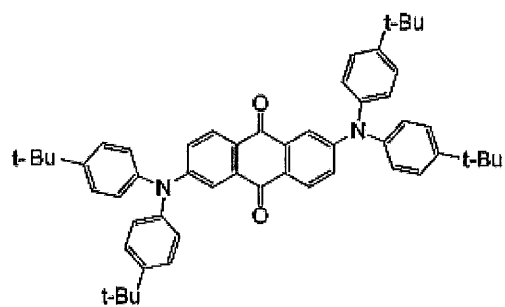
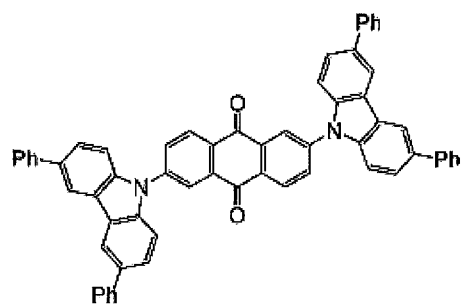
30



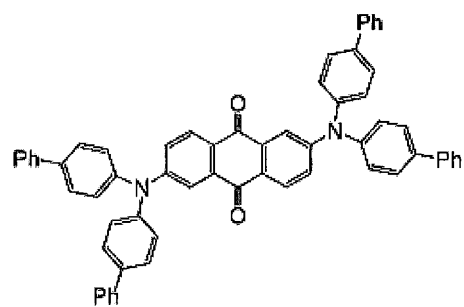
40

【 0 0 3 1 】

【化 1 6】

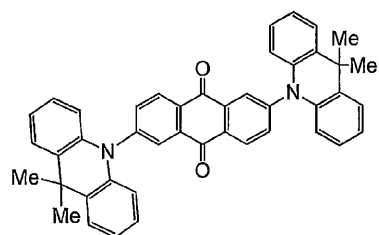
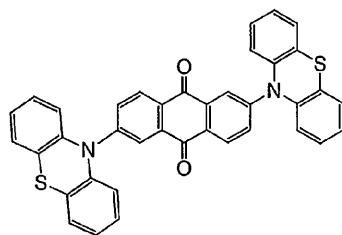
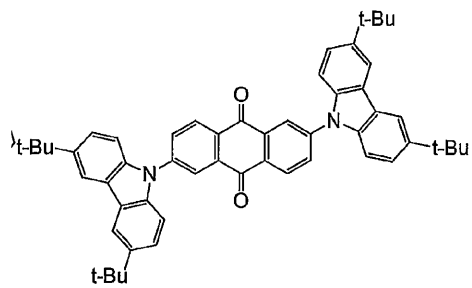


10

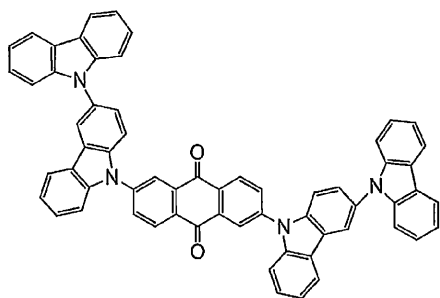


【 0 0 3 2 】

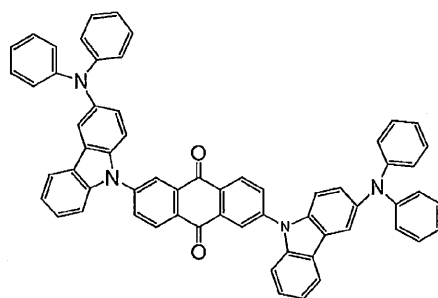
【化 1 7】



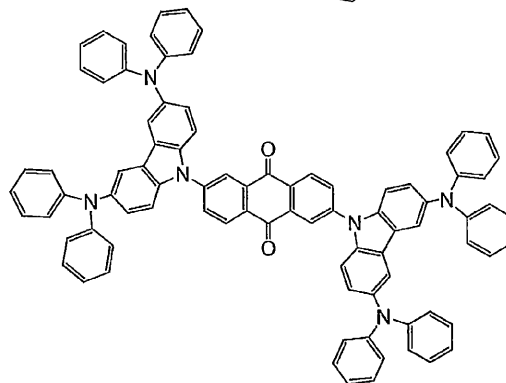
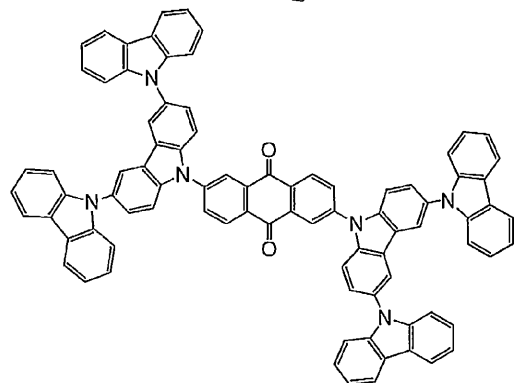
10



20

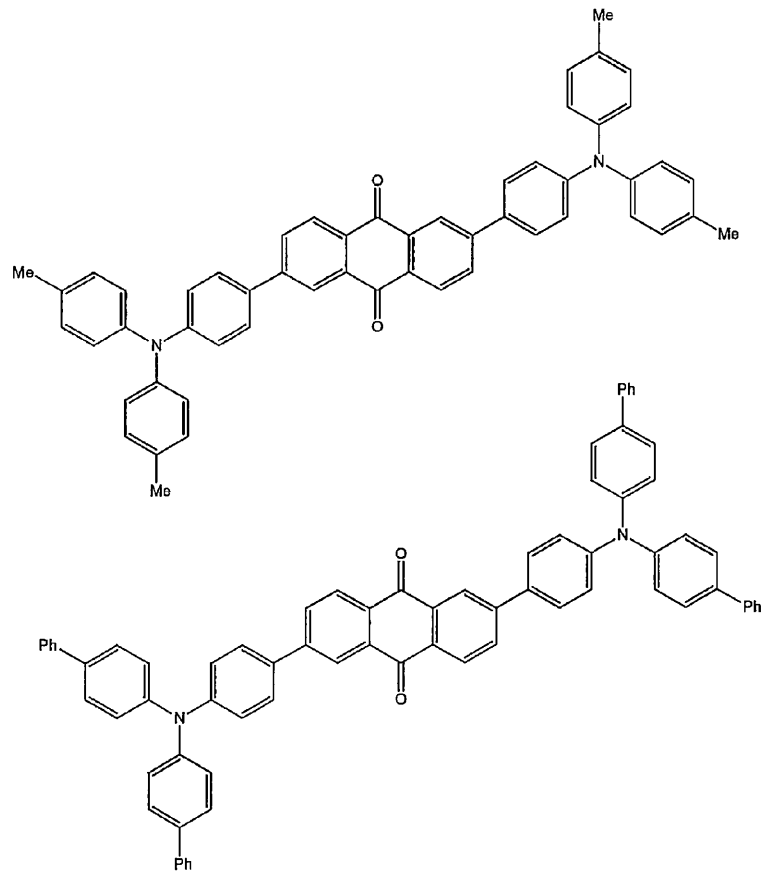


30



【 0 0 3 3 】

【化 1 8】

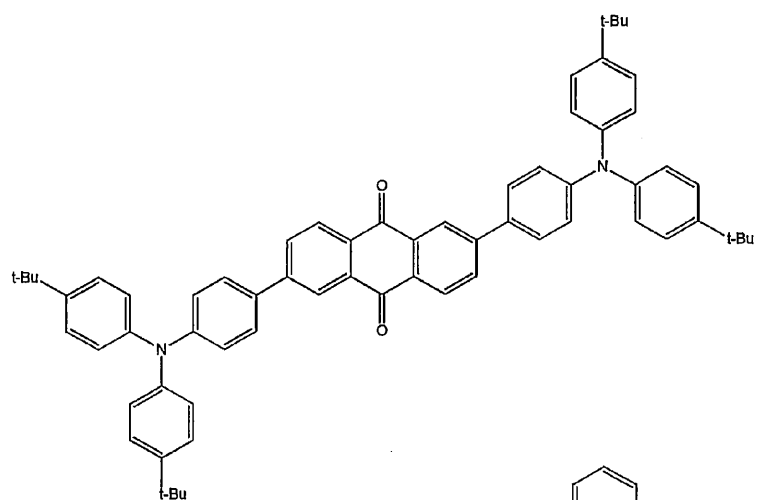


10

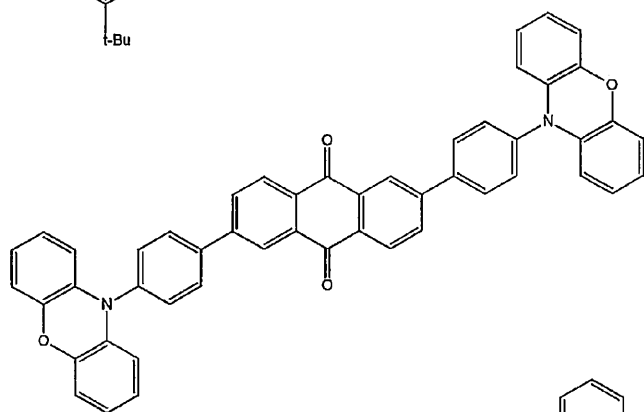
20

【 0 0 3 4 】

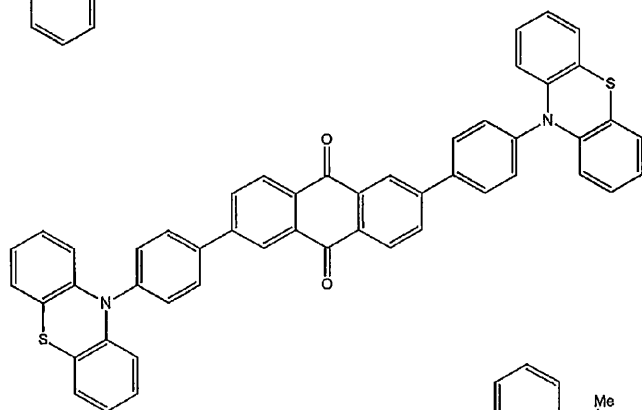
【化 1 9】



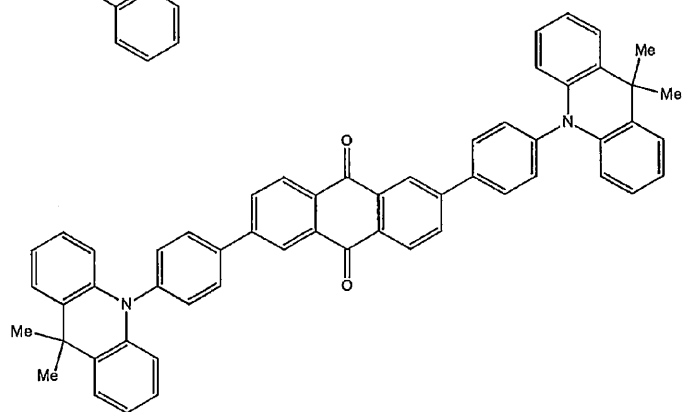
10



20



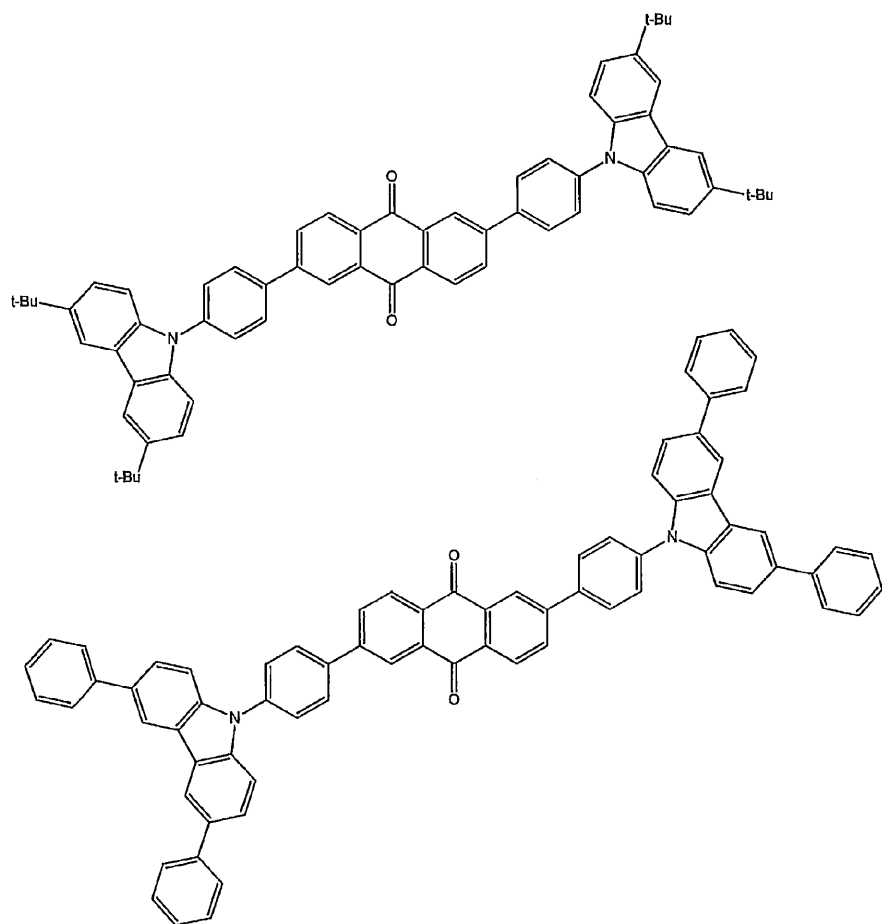
30



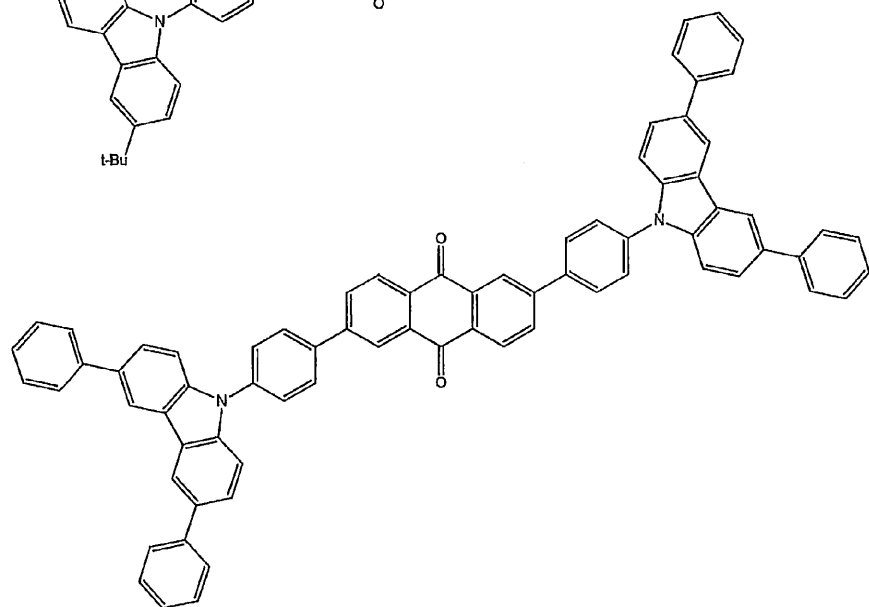
40

【 0 0 3 5 】

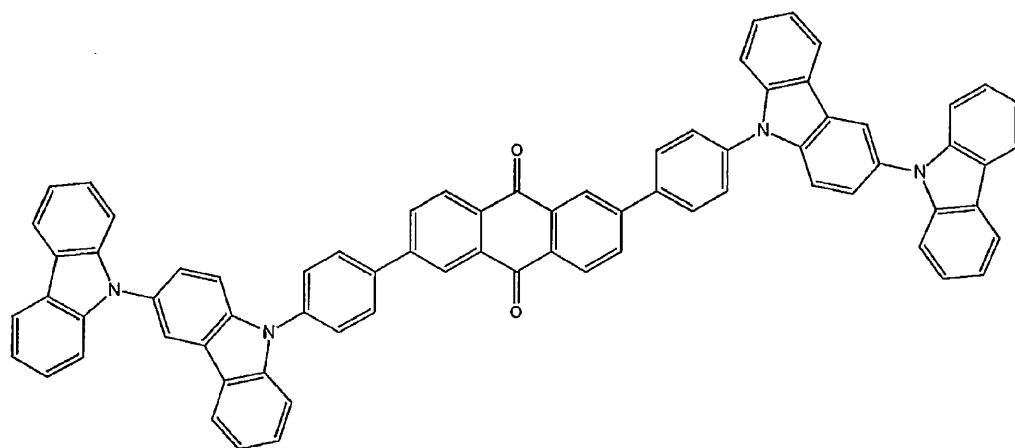
【化 20】



10



20

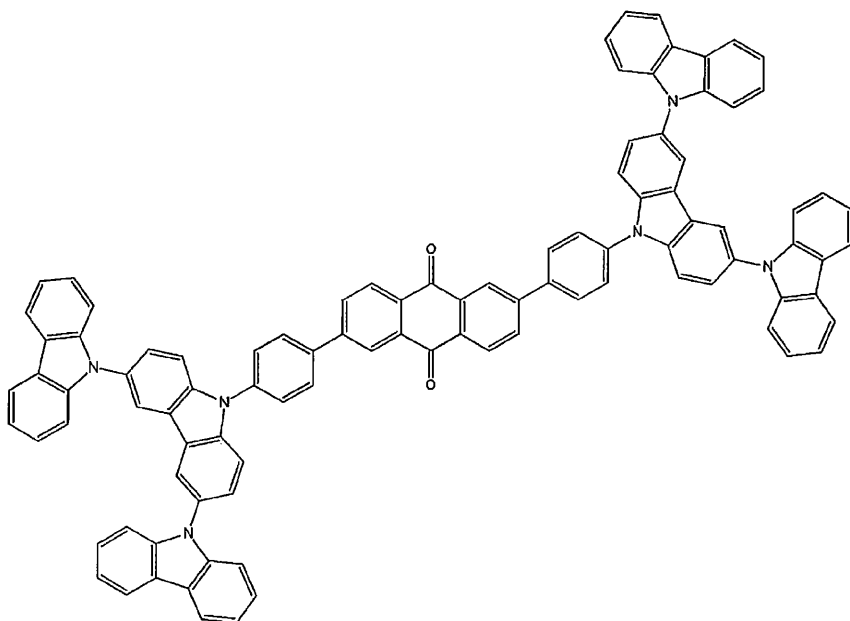


30

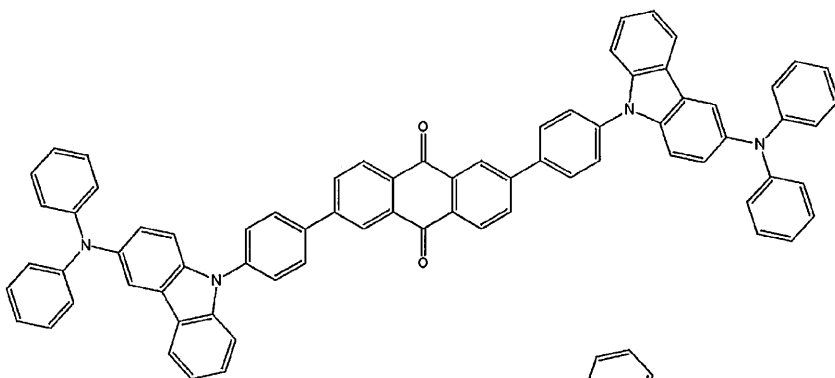
【 0 0 3 6 】

40

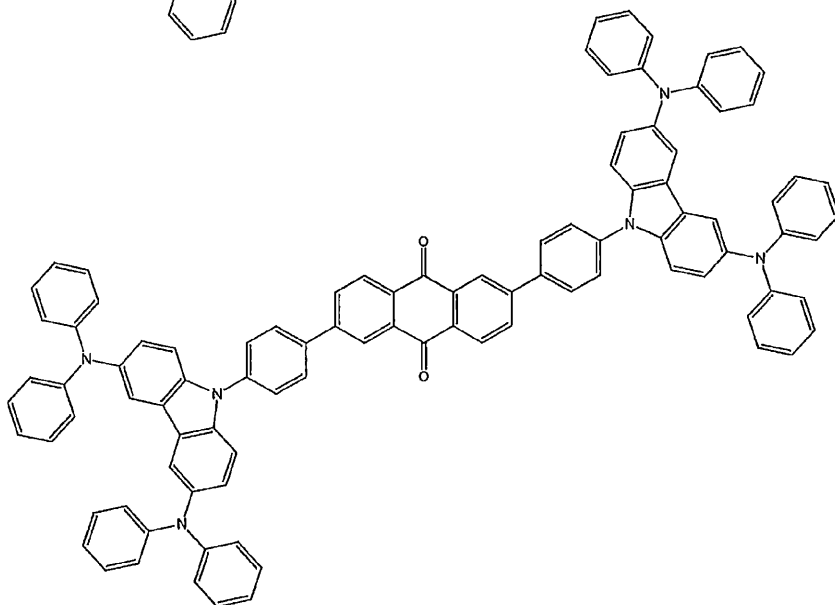
【化 2 1】



10



20



30

40

【0037】

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

なお、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

50

。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。

【0038】

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。

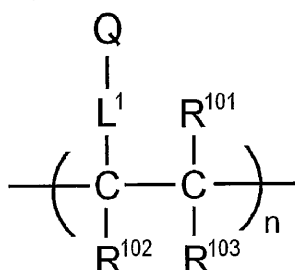
例えば、一般式(1)で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)の $R^1 \sim R^8$ のいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を発光材料として用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される構造を有する化合物どうしを反応させることにより、二量体や三量体を得て、それらを発光材料として用いることも考えられる。

【0039】

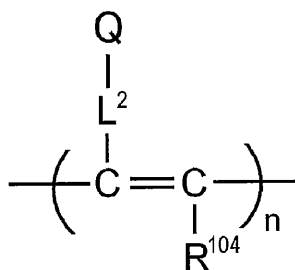
一般式(1)で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式(9)または(10)で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

【化22】

一般式(9)



一般式(10)



【0040】

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。

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 $R^1 \sim R^8$ のいずれか、一般式(2)の Ar^1 、 $R^{11} \sim R^{20}$ のいずれか、一般式(3)の構造の Ar^2 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{30}$ のいずれか、一般式(4)の構造の Ar^3 、 $R^{31} \sim R^{38}$ のいずれか、一般式(5)の構造の Ar^4 、 $R^{41} \sim R^{48}$ のいずれか、一般式(6)の構造の Ar^5 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ のいずれか、一般式(7)の構造の Ar^6 、 $R^{71} \sim R^{78}$ のいずれか、一般式(8)の構造の Ar^7 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 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いてもよい。

【0041】

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。

10

20

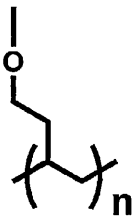
30

40

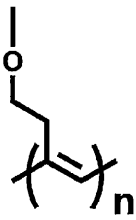
50

【化 2 3】

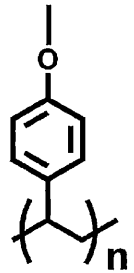
式(11)



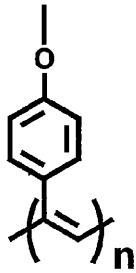
式(12)



式(13)



式(14)



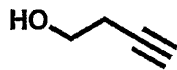
10

【 0 0 4 2】

20

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の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 2 4】



30

【 0 0 4 3】

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

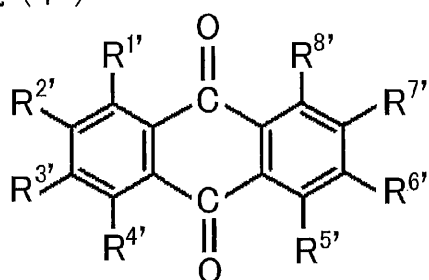
【 0 0 4 4】

[一般式(1')で表される化合物の合成方法]

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

【化 2 5】

一般式 (1')



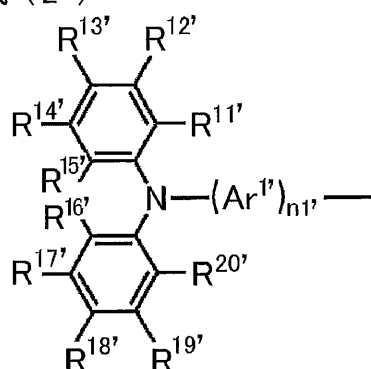
10

【0045】

一般式 (1') において、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ 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) 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。

【化 2 6】

一般式 (2')



20

【0046】

一般式 (2') において、 $Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n^{1'}$ は0または1を表す。 $R^{11'}$ ~ $R^{20'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{11'}$ と $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ と $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ と $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ と $R^{15'}$ 、 $R^{15'}$ と $R^{16'}$ 、 $R^{16'}$ と $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ と $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ と $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ と $R^{20'}$ 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、一般式 (1') の $R^{2'}$ と $R^{6'}$ が一般式 (2') で表される基であるとき、一般式 (2') の $R^{15'}$ と $R^{16'}$ が一緒になって単結合を表すことはない。

30

一般式 (1') における $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ と $R^{11'}$ ~ $R^{20'}$ 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。

【0047】

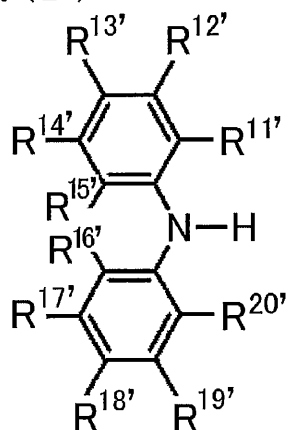
[一般式 (1') で表される化合物の合成方法]

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 (2') で表される基を導入したいアントラキノン環の位置にハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子) を結合させた化合物を用意しておき、下記の一般式 (2'a) で表される化合物または一般式 (2'b) で表される化合物と反応させることによって、所望の位置に一般式 (2') で表される基を導入した化合物を合成することができる。このとき、一般式 (2'a) で表される化合物と一般式 (2'b) で表される化合物を同時または逐次に反応させてもよい。

40

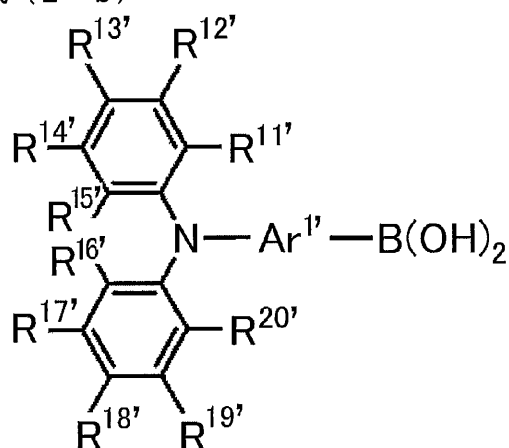
【化 27】

一般式 (2')



10

一般式 (2' b)



20

【0048】

上記の反応式における $Ar^{1'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $\sim R^{20'}$ 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。上記の反応は、公知の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。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

【0049】

[有機発光素子]

本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の赤色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ようになる。

40

【0050】

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

50

からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、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、デバイスの熱で十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。

10

【0051】

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PLE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。

20

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。

30

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。

40

【0052】

(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。

【0053】

(陽極)

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

50

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ド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 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 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに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。

【0054】

(陰極)

一方、陰極としては、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(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(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極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 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 μm 、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機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。

【0055】

(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ても、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。

【0056】

(注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0057】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷(電子もしくは正孔)および/または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

【0058】

(正孔阻止層)

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

【0059】

(電子阻止層)

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

【0060】

(励起子阻止層)

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

10

20

30

40

50

とが好ましい。

【0061】

(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、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

10

【0062】

(電子輸送層)

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

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

20

【0063】

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

30

【0064】

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 、 $R_2 \sim R_7$ 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。

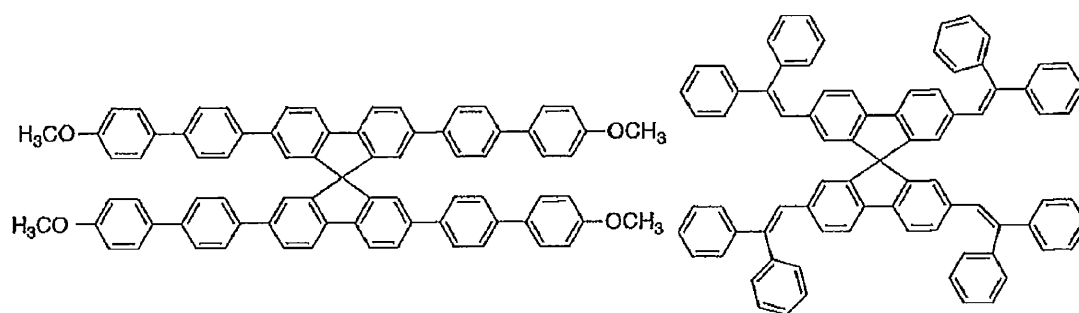
40

【0065】

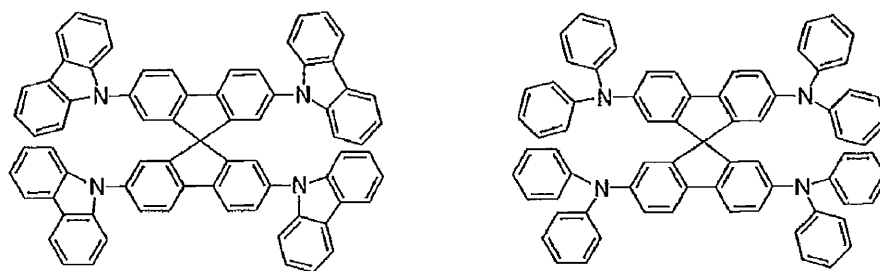
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【0066】

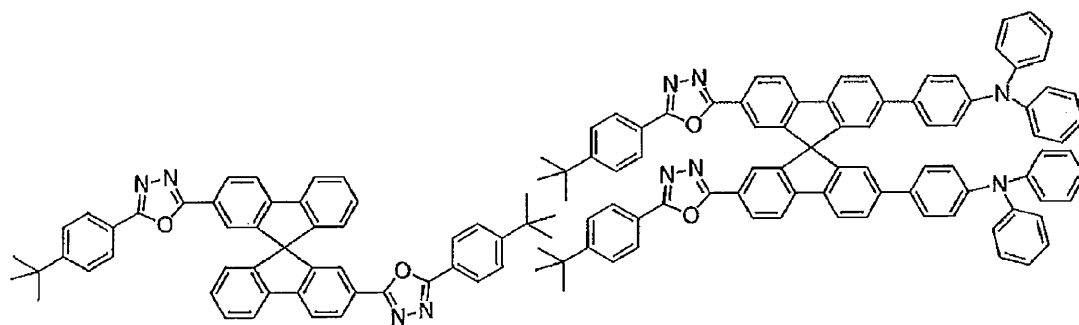
【化 2 8】



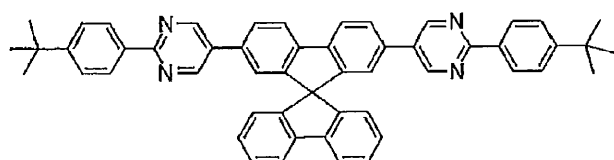
10



20

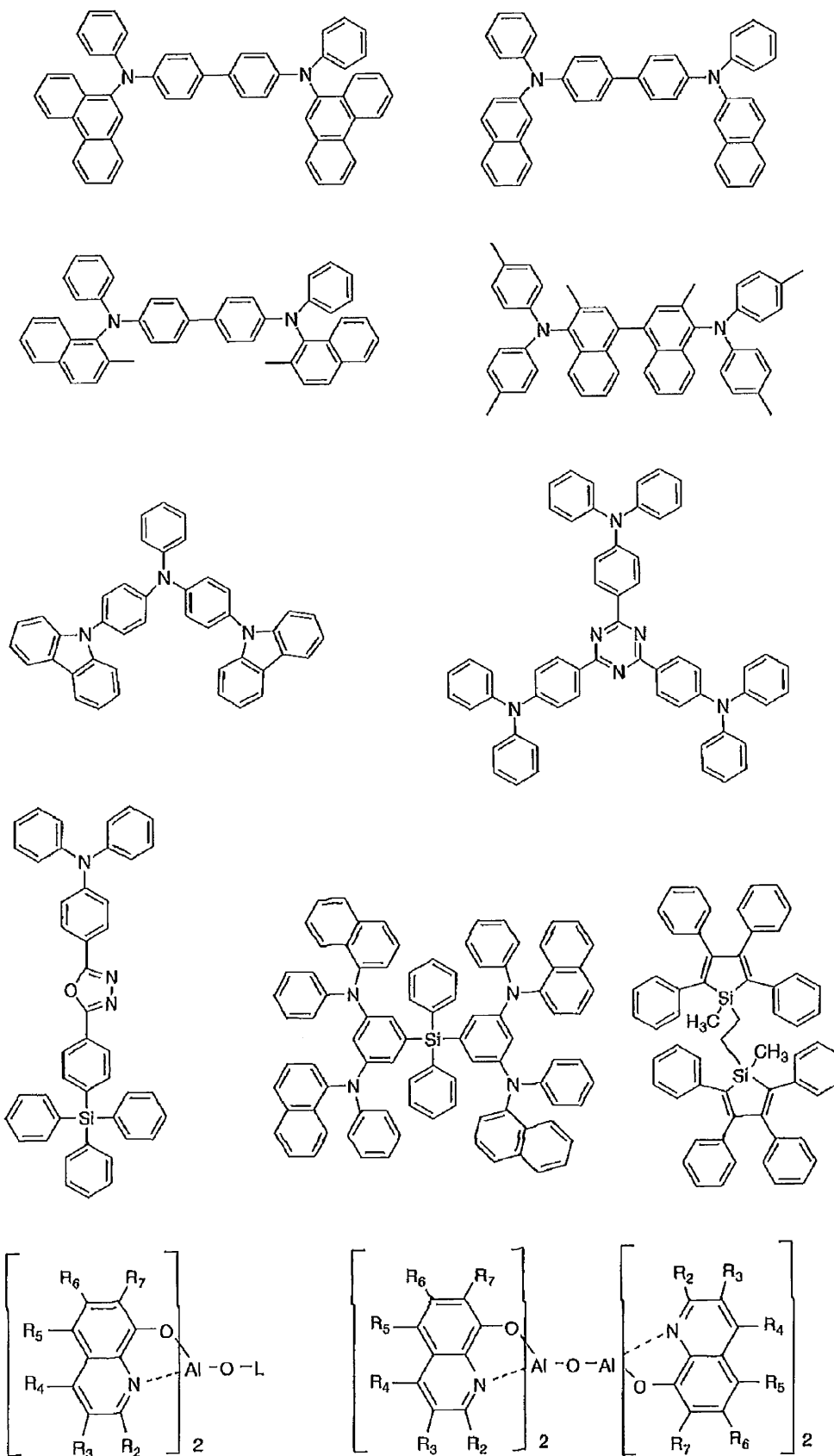


30



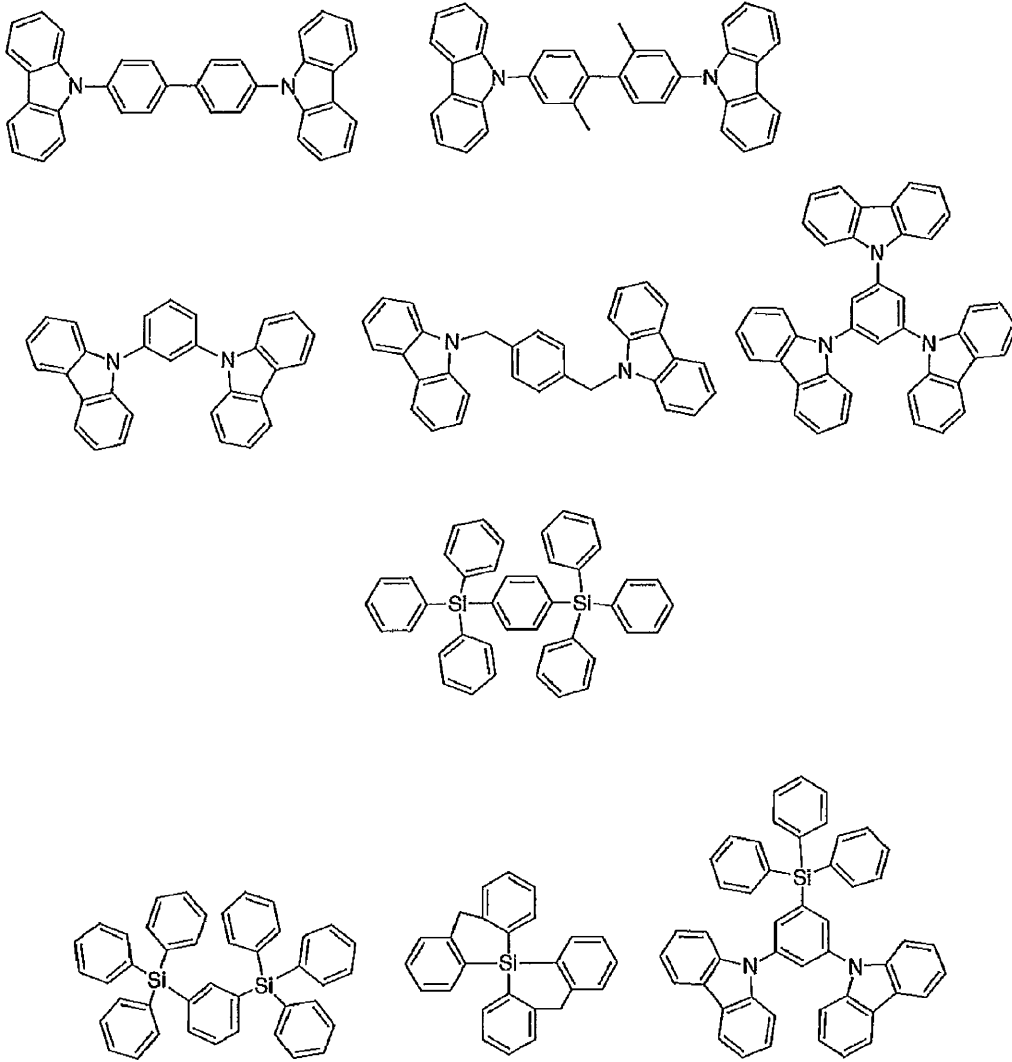
【 0 0 6 7 】

【化 2 9】



【 0 0 6 8 】

【化 3 0】



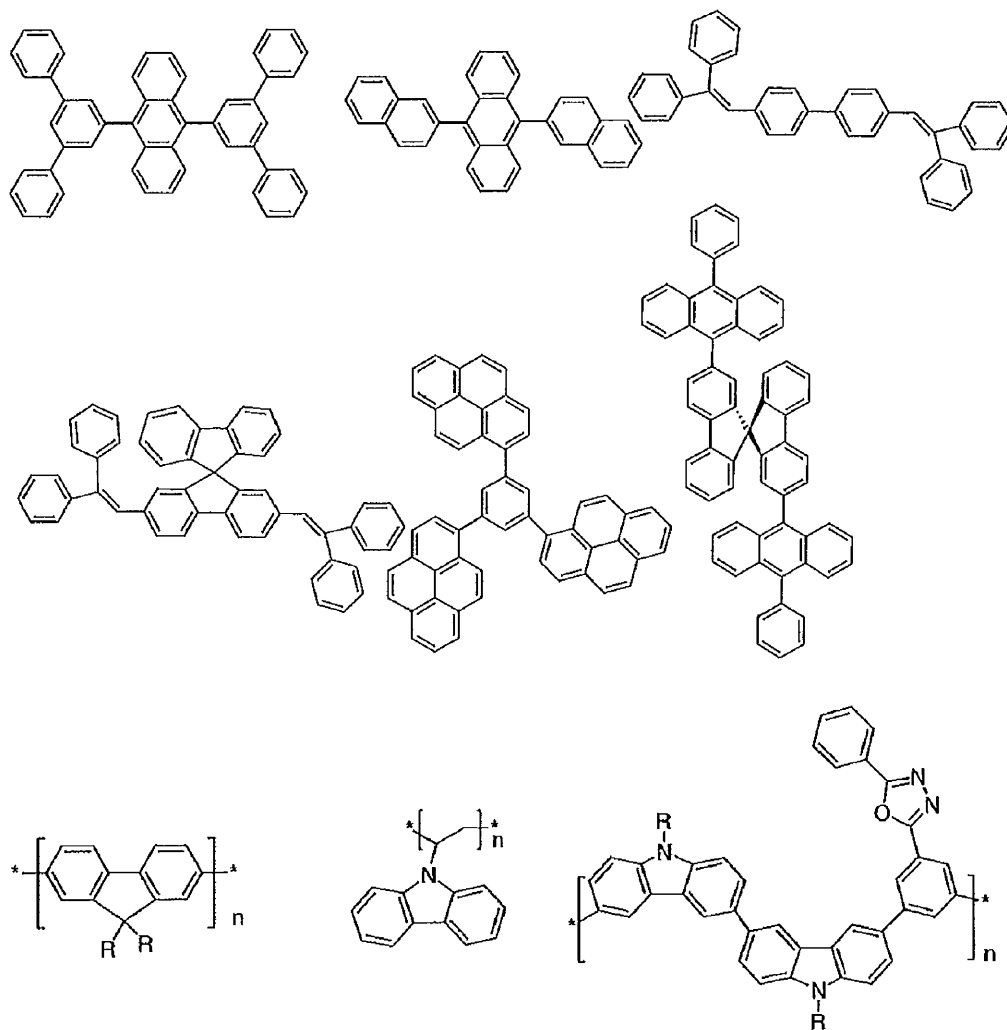
10

20

30

【 0 0 6 9】

【化 3 1】

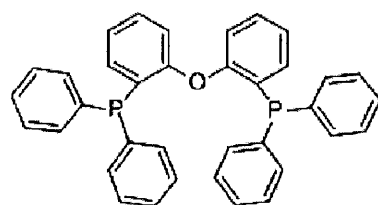


10

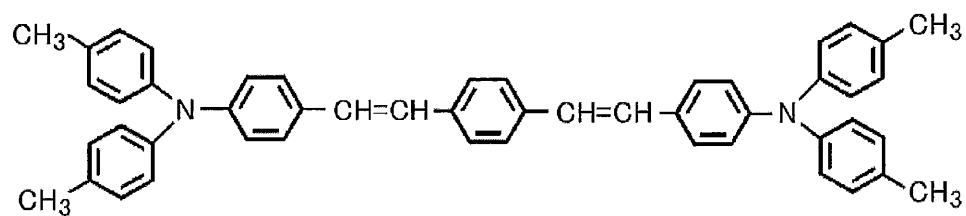
20

【 0 0 7 0 】

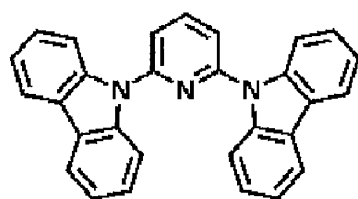
【化 3 2】



30



40



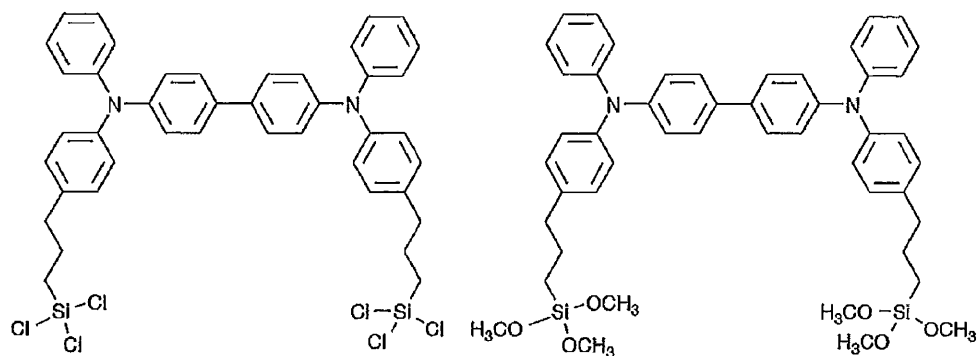
50

【 0 0 7 1 】

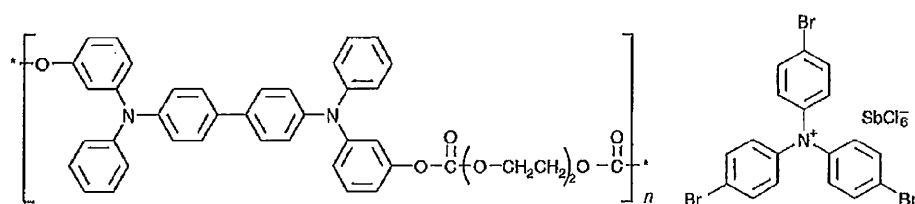
次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 7 2 】

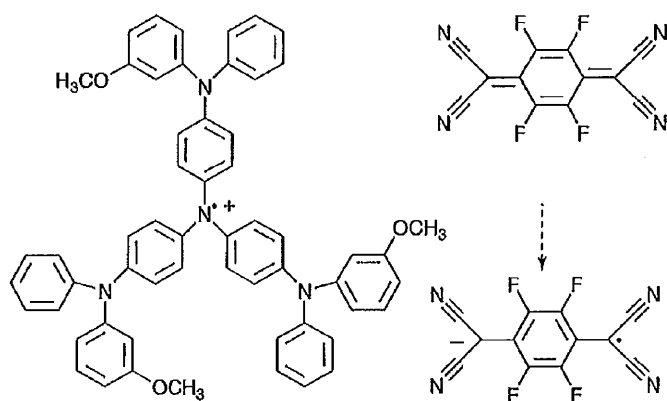
【 化 3 3 】



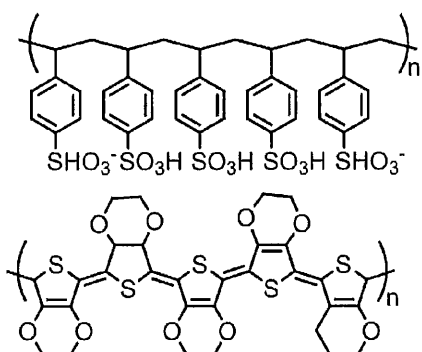
10



20



30



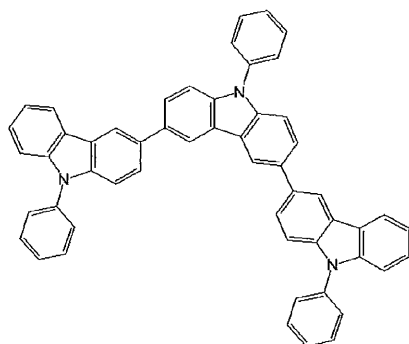
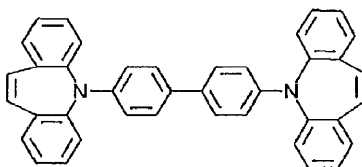
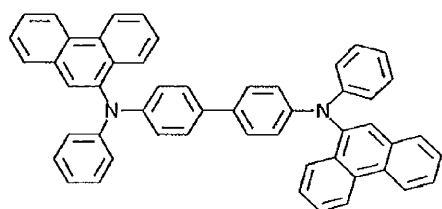
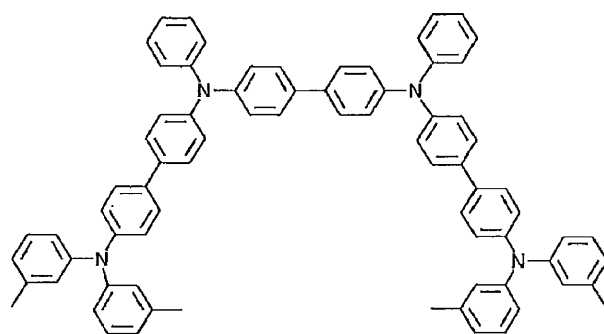
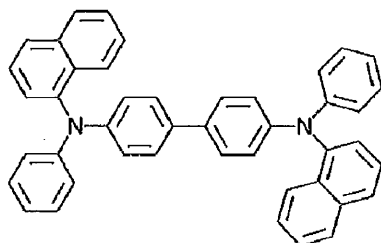
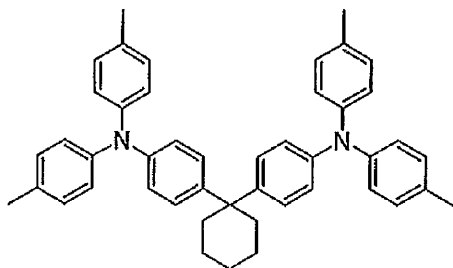
40

【 0 0 7 3 】

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。

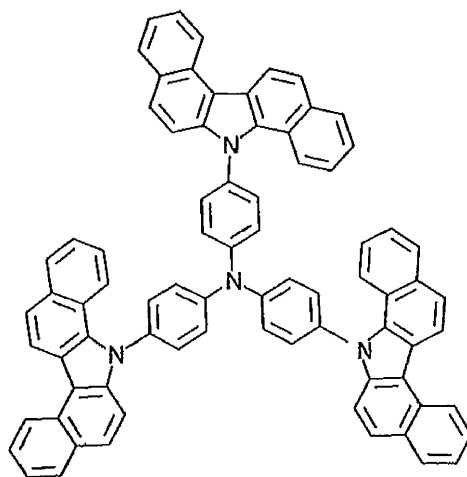
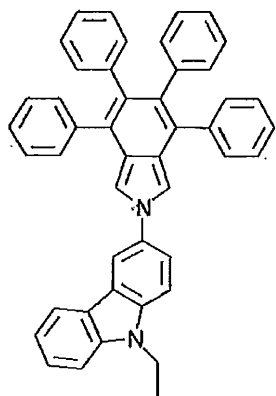
【 0 0 7 4 】

【化 3 4】

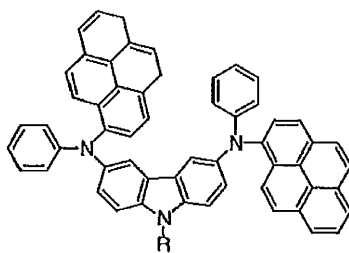
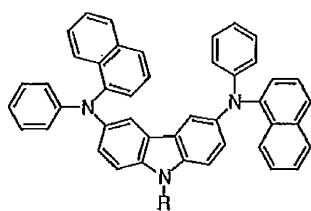


【 0 0 7 5 】

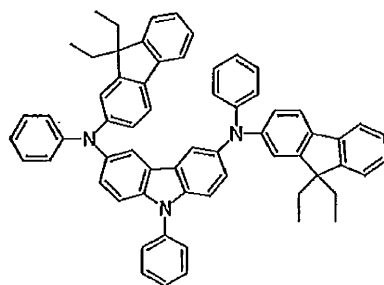
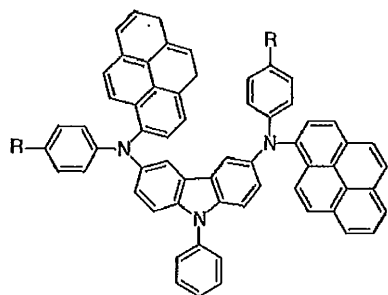
【化 3 5】



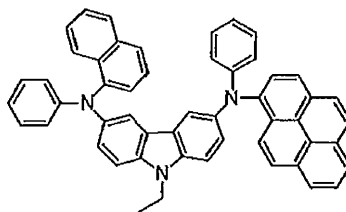
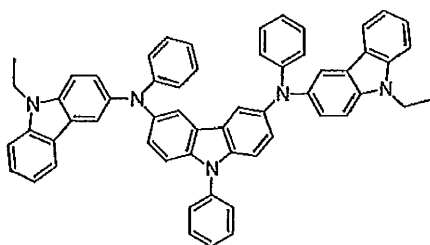
10



20



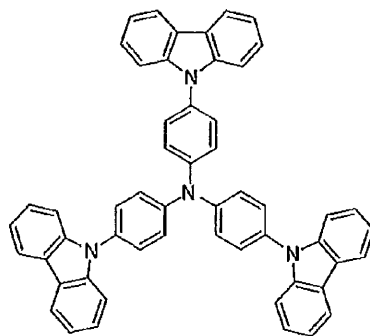
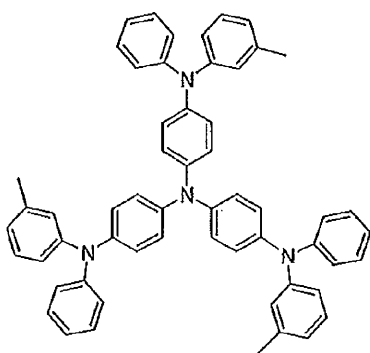
30



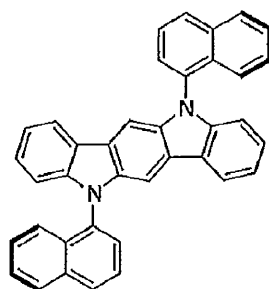
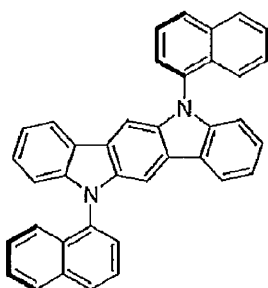
40

【 0 0 7 6 】

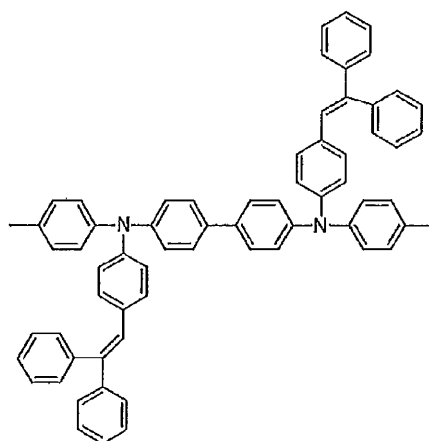
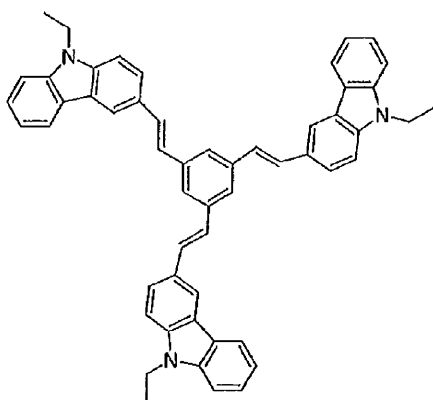
【化 3 6】



10



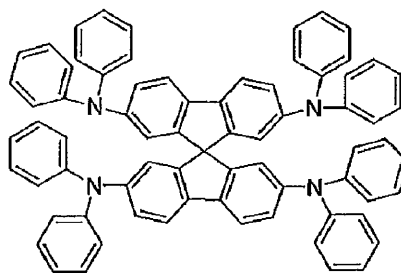
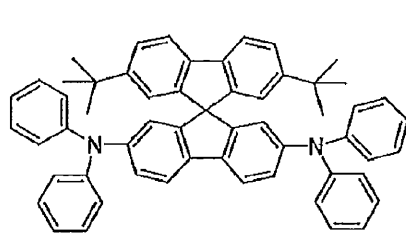
20



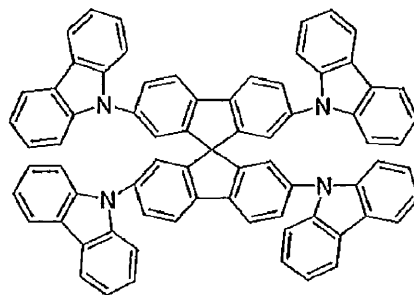
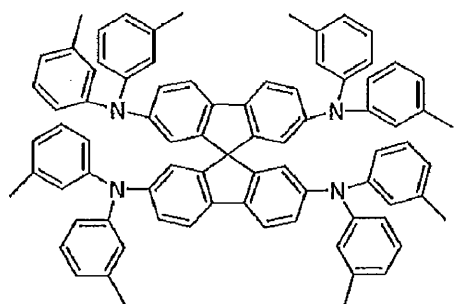
30

【 0 0 7 7 】

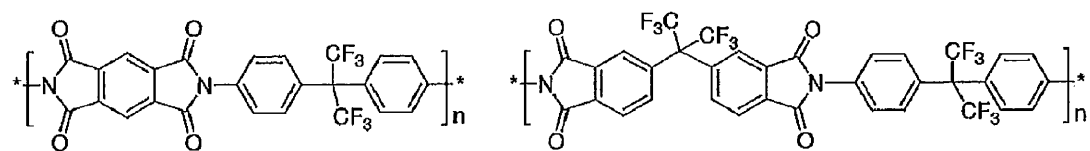
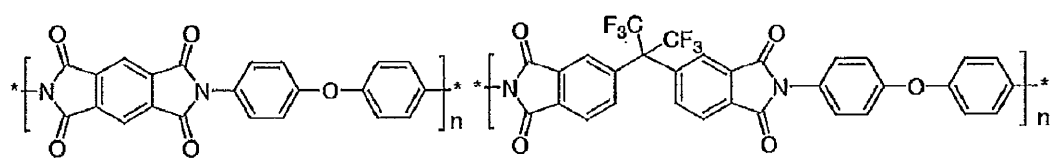
【化 3 7】



10



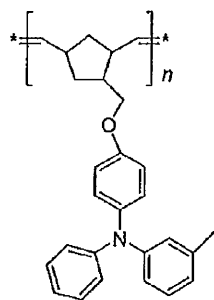
20



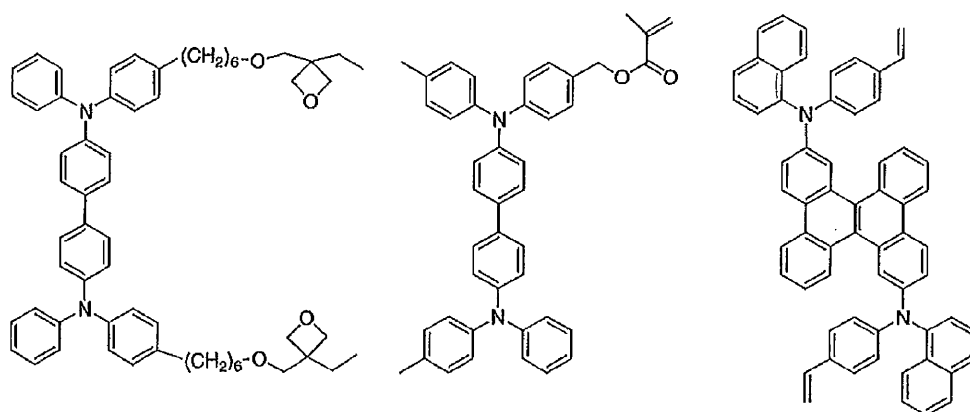
30

【 0 0 7 8 】

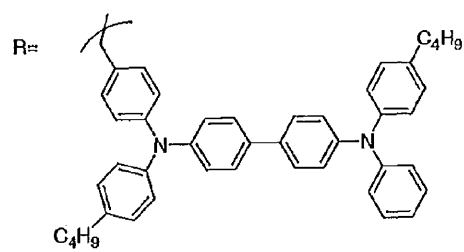
【化 3 8】



10



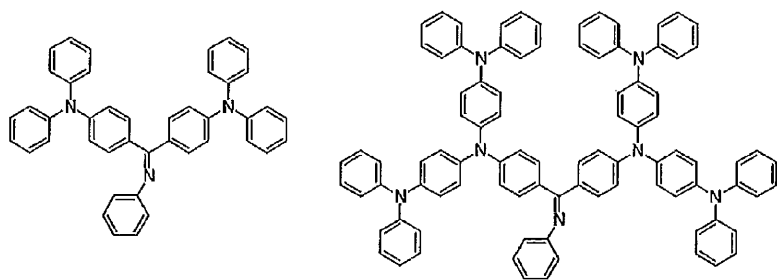
20



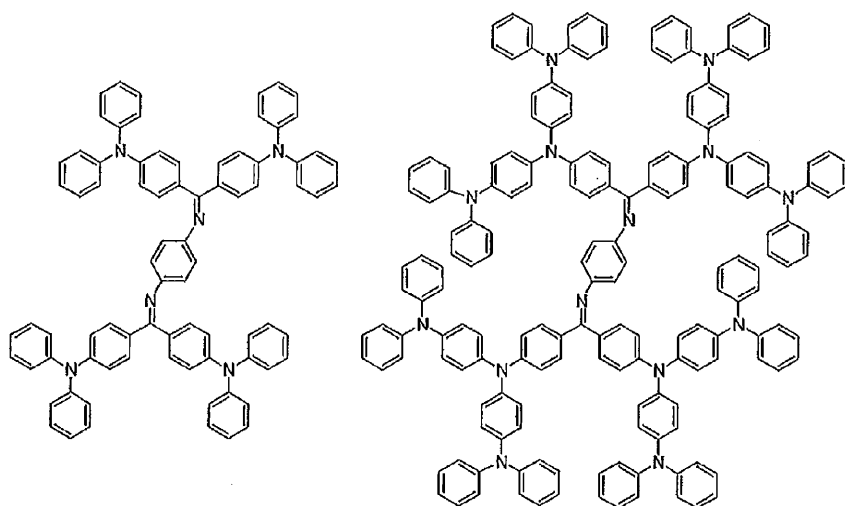
30

【 0 0 7 9 】

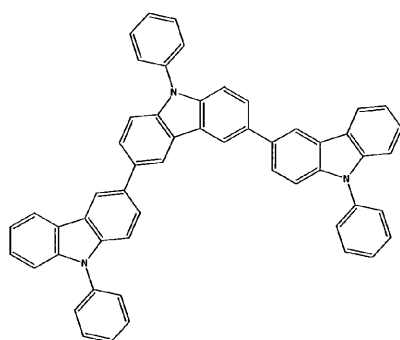
【化 3 9】



10



20



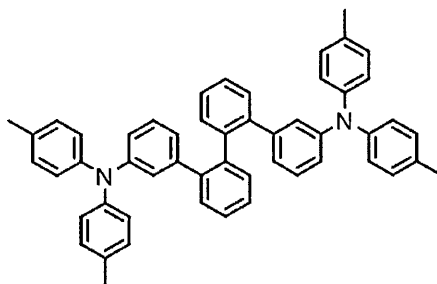
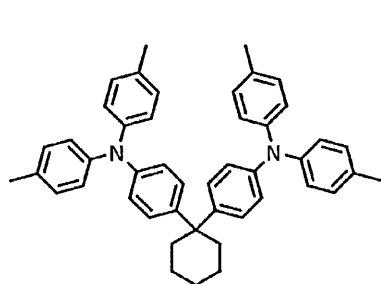
30

【 0 0 8 0 】

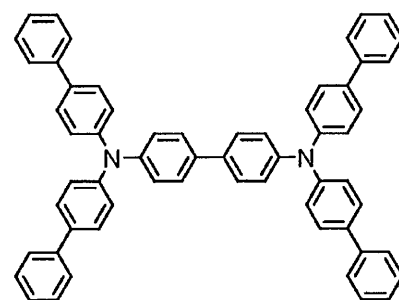
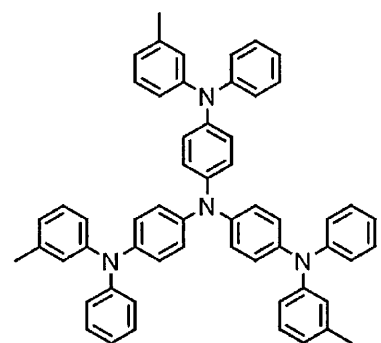
次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 8 1 】

【化 4 0】



10



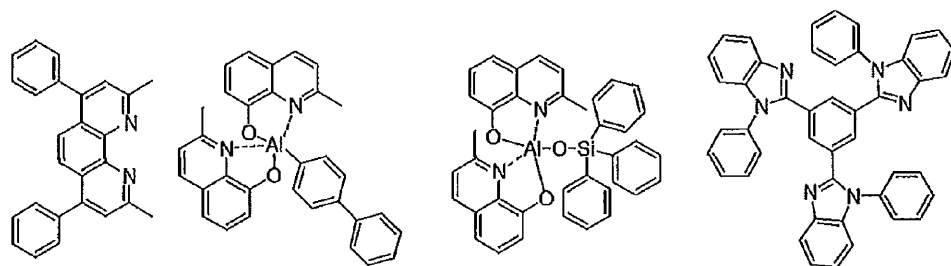
20

【 0 0 8 2】

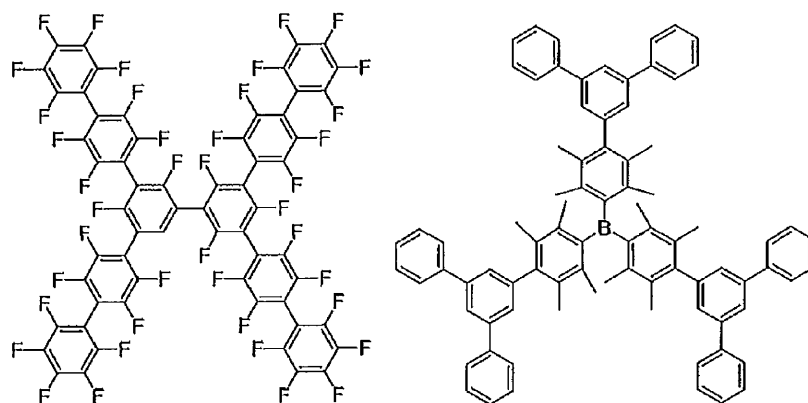
次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 8 3】

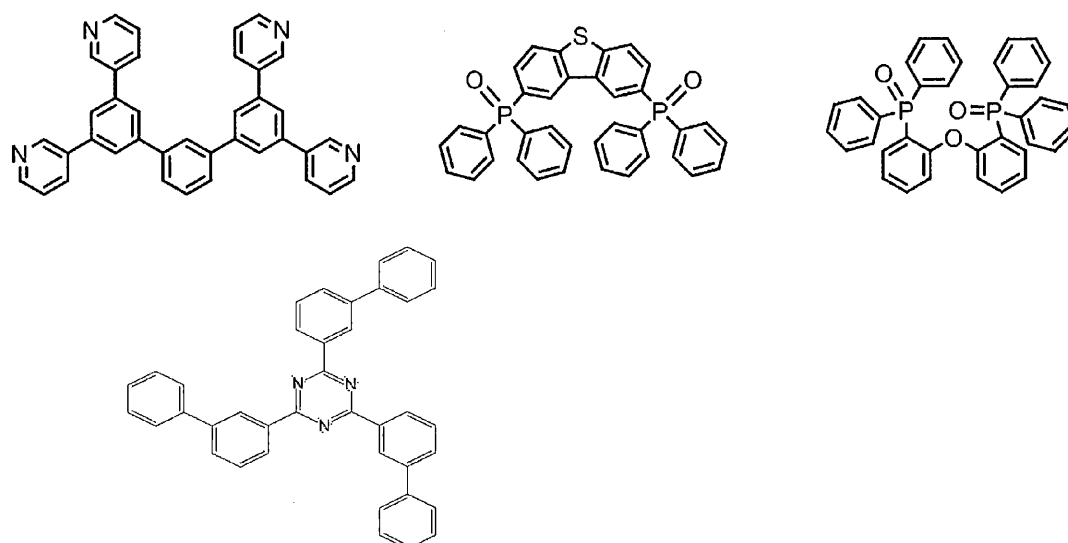
【化 4 1】



10



20



30

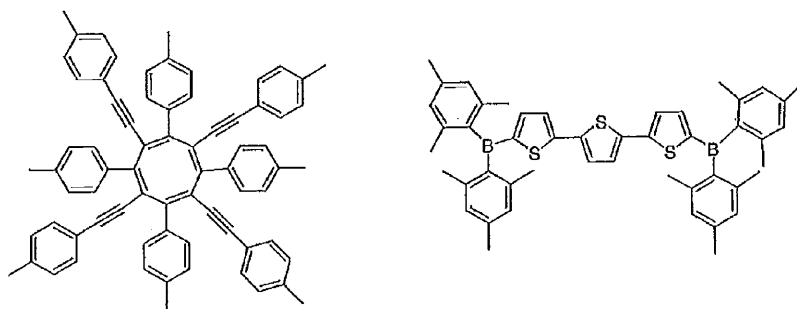
【 0 0 8 4 】

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。

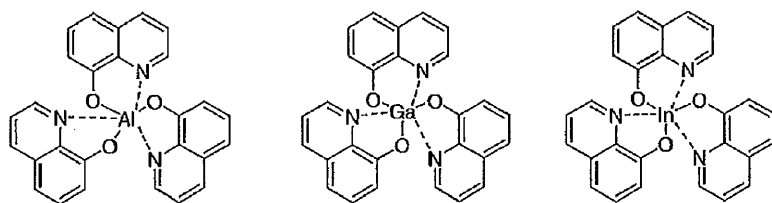
【 0 0 8 5 】

40

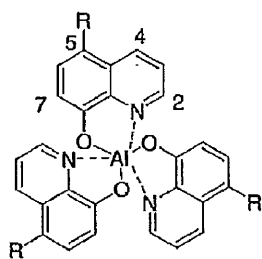
【化 4 2】



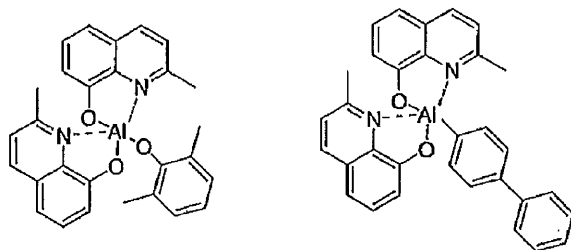
10



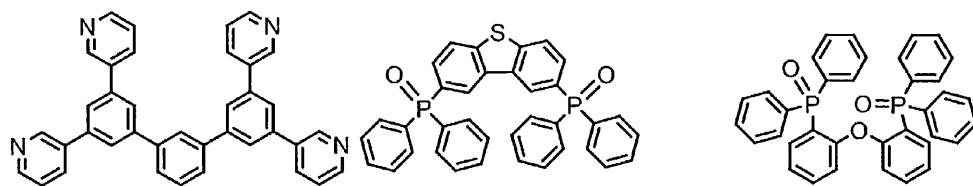
20



30



40

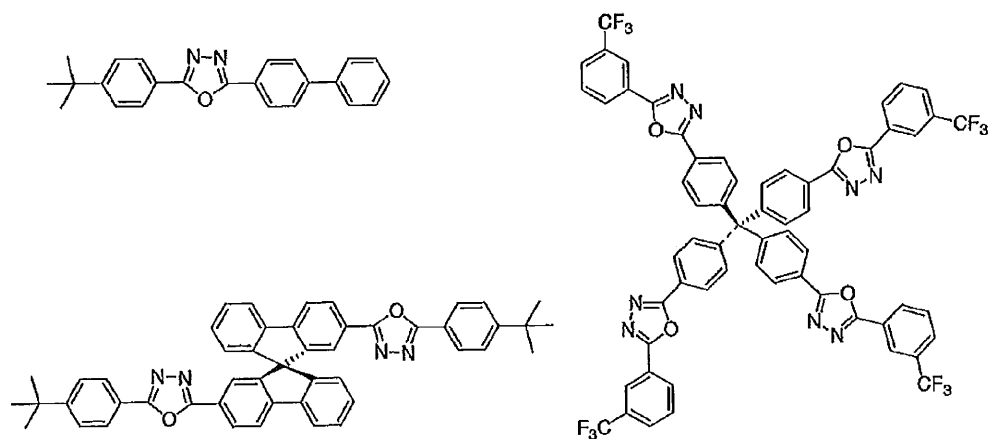


【 0 0 8 6 】

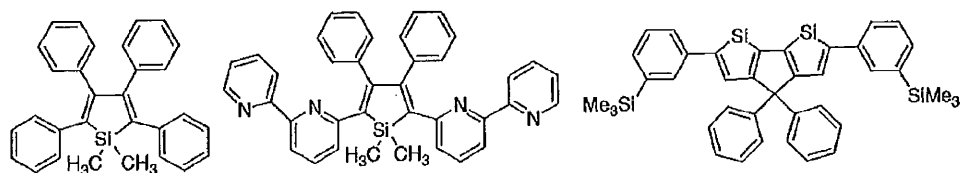
Chemical structures of Zn(II) complexes. The left structure shows a Zn(II) complex with two 2-quinolinecarboxylate ligands coordinated via their carboxylate groups to a central Zn atom. The R group is defined as either H or a polymer chain: poly(ethyl acrylate), poly(N-ethylmaleimide), or polyacrylonitrile. The right structure shows a Zn(II) complex with two 2-quinolinecarboxylate ligands coordinated via their carboxylate groups to a central Zn atom, with an additional ligand L coordinated to the Zn atom.

【 0 0 8 7 】

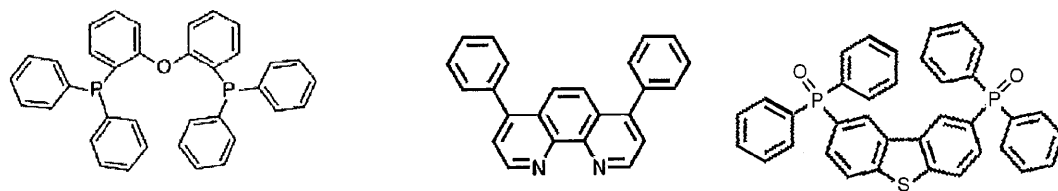
【化 4 4】



10



20



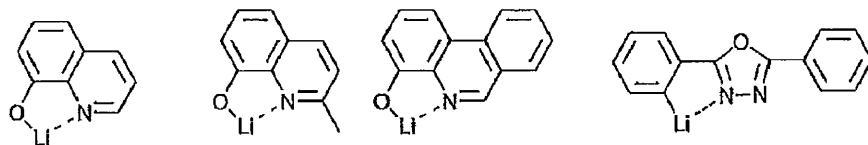
30

【 0 0 8 8】

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 9】

【化 4 5】



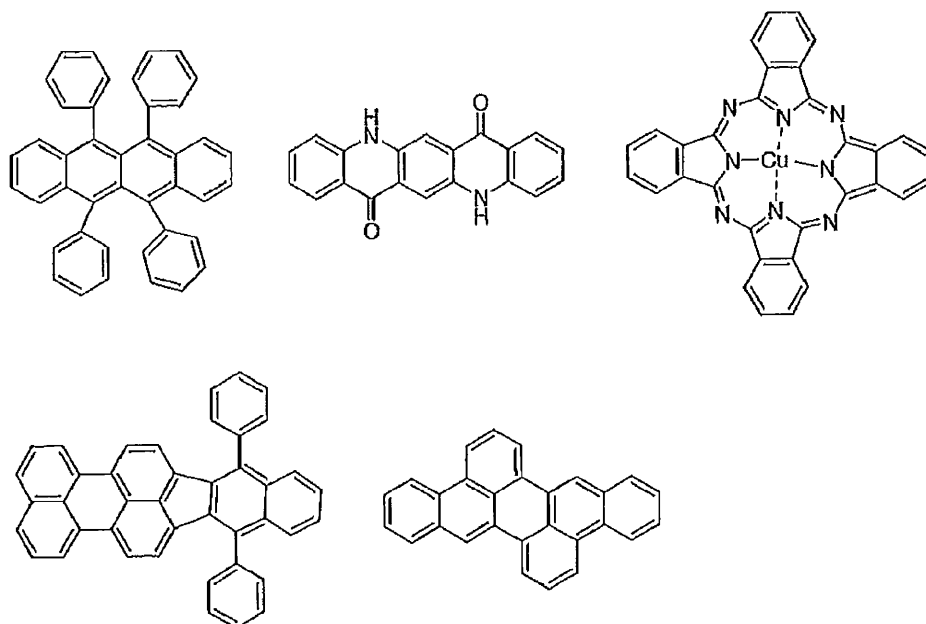
【 0 0 9 0】

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。

40

【 0 0 9 1】

【化 4 6】



10

【0092】

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。

【0093】

30

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むことにより、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。

40

【実施例】

【0094】

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。

【0095】

(ΔE_{ST} の測定法)

実施例で採用した材料の一重項エネルギー(E_{S1})と三重項エネルギー(E_{T1})の差(ΔE_{ST})は、一重項エネルギー(E_{S1})と三重項エネルギーを以下の方法で算出し、 ΔE

50

$S_T = E_{S1} - E_{T1}$ により求めた。

(1) 一重項エネルギー E_{S1}

測定対象化合物とmCPとを、測定対象化合物が濃度6重量%となるように共蒸着することでSi基板上に厚さ100nmの試料を作製した。常温(300K)でこの試料の蛍光スペクトルを測定した。励起光入射直後から入射後100ナノ秒までの発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の蛍光スペクトルを得た。蛍光スペクトルは、縦軸を発光、横軸を波長とした。この蛍光スペクトルの短波側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{S1} とした。

$$\text{換算式: } E_{S1} [\text{eV}] = 1239.85 / \lambda_{edge}$$

10

蛍光スペクトルの測定には、励起光源に窒素レーザー (Lasertechnik Berlin社製、MNL200) を検出器には、ストリークカメラ (浜松ホトニクス社製、C4334) を用いた。

(2) 三重項エネルギー E_{T1}

一重項エネルギー E_{S1} と同じ試料を5[K]に冷却し、励起光(337nm)を燐光測定用試料に照射し、ストリークカメラを用いて、燐光強度を測定した。励起光入射後1ミリ秒から入射後10ミリ秒の発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の燐光スペクトルを得た。この燐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、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{T1} とした。

20

$$\text{換算式: } E_{T1} [\text{eV}] = 1239.85 / \lambda_{edge}$$

燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ(つまり縦軸が増加するにつれ)、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の10%以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

30

【0096】

(蛍光放射の速度定数 $\kappa_F(S_1)$ の測定法)

発光量子収率 $\Phi(N_2)$ は、絶対量子収率測定装置 (浜松ホトニクス社製、C11347) を用いて窒素フロー下で測定した。蛍光寿命 $\tau_1(N_2)$ は、Quantaauras-Tau (浜松ホトニクス社製、U11487-01) を用いて窒素フロー下で測定した。蛍光放射の速度定数 $\kappa_F(S_1)$ は、次に示す式より求めた。

$$\text{式: } \kappa_F(S_1) [\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}] = \Phi(N_2) [\text{prompt}] / \tau_1(N_2)$$

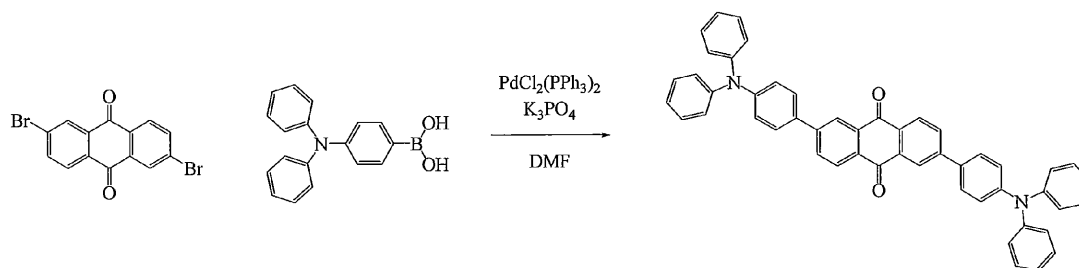
【0097】

(合成例1)

40

本合成例において、以下のスキームにしたがって合成した。

【化47】



化合物1

50

【0098】

2,6-ジブロモアントラキノン(11.0g, 30mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと表記、100ml)に溶解し、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.05g, 1.5mmol)を加え、ホウ酸誘導体(20.82g, 72mmol)を加え、リン酸三カリウム(38.21g, 0.18mol)を加えて、90℃で12時間撹拌した。水100mlを加えて、ろ別して、メタノール100mlと水100mlで洗浄して、目的物(18.76g, 収率90%)を得た。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン)で精製及び昇華精製(250~320℃、1Pa以下)を行った。

^1H NMR(600MHz, CDCl_3) δ 8.6-8.5(m, 2H), 8.1-7.9(m, 4H)、7.6-7.3(m, 4H)、7.3-7.1(m, 8H)、6.9-6.5(m, 16H);

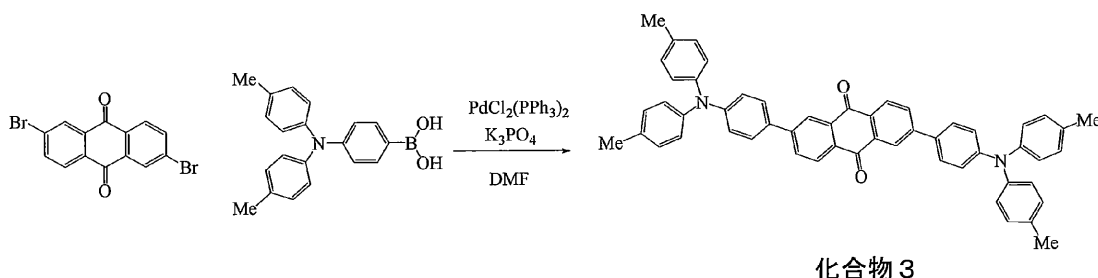
MS(70eV, EI) m/z = 694 (M^+)

【0099】

(合成例2)

合成例1と同様に合成および精製を行った。収率は85%であった。

【化48】



【0100】

^1H NMR(600MHz, CDCl_3) δ 8.6-8.4(m, 2H), 8.1-7.8(m, 4H)、7.6-7.3(m, 4H)、7.2-6.9(m, 8H)、6.9-6.4(m, 12H)、2.3(s, 12H);

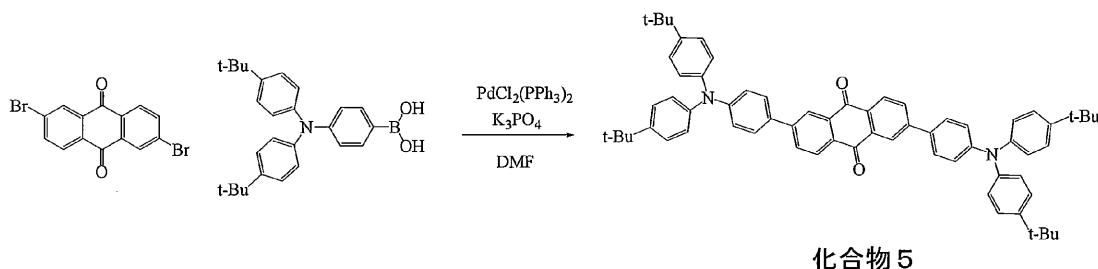
MS(70eV, EI) m/z = 750 (M^+)

【0101】

(合成例3)

合成例1と同様に合成および精製を行った。収率は80%であった。

【化49】



【0102】

^1H NMR(600MHz, CDCl_3) δ 8.6-8.5(m, 2H), 8.1-7.9(m, 4H)、7.2-6.9(m, 8H)、6.8-6.4(m, 12H)、1.0(s, 36H);

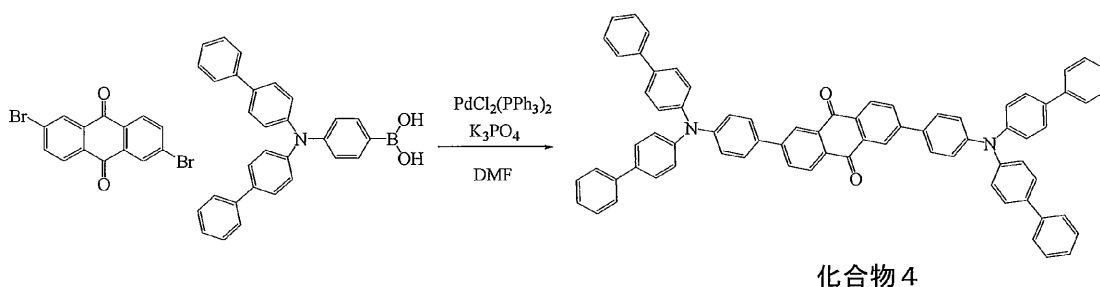
MS(70eV, EI) m/z = 918 (M^+)

【0103】

(合成例4)

合成例1と同様に合成および精製を行った。収率は95%であった。

【化 5 0】



【 0 1 0 4】

10

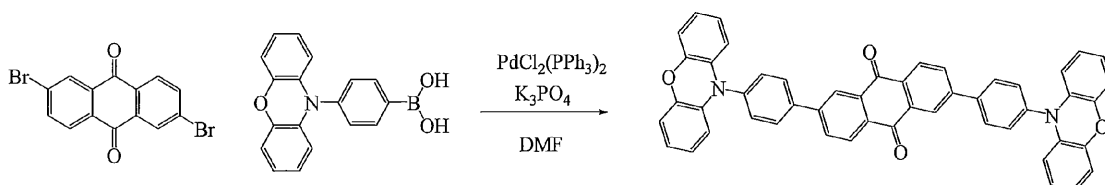
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 2H), 7.6 - 7.3 (m, 32H), 7.1 - 6.9 (m, 12H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 998 (M^+)

【 0 1 0 5】

(合成例 5)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 80 %であった。

【化 5 1】



20

【 0 1 0 6】

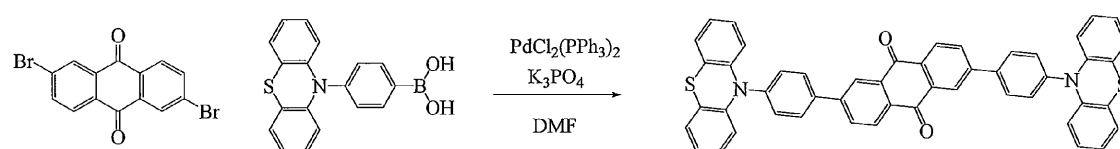
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 2H), 8.1 - 7.9 (m, 4H), 7.6 - 7.3 (m, 4H), 7.0 - 6.5 (m, 20H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 722 (M^+)

【 0 1 0 7】

(合成例 6)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 88 %であった。

【化 5 2】



30

【 0 1 0 8】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 2H), 8.1 - 7.9 (m, 4H), 7.6 - 7.3 (m, 4H), 7.3 - 7.1 (m, 12H), 7.0 - 6.8 (m, 4H), 6.8 - 6.6 (m, 4H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 754 (M^+)

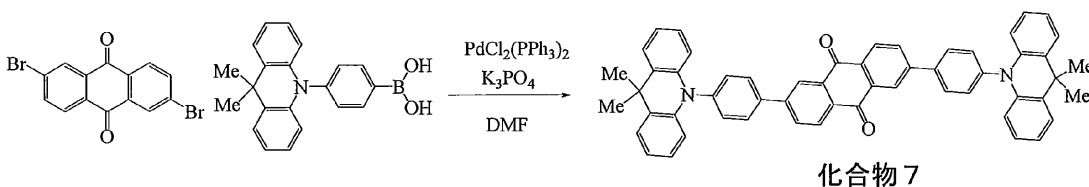
40

【 0 1 0 9】

(合成例 7)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 90 %であった。

【化 5 3】



50

【0110】

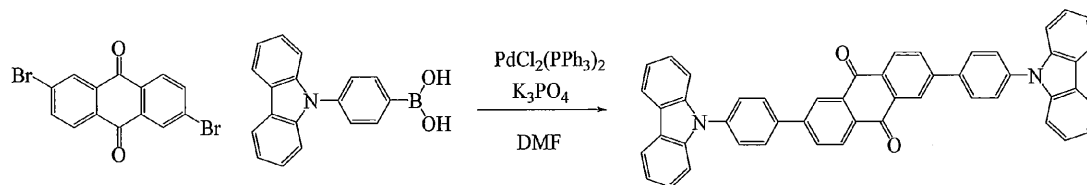
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 2H), 8.1 - 7.9 (m, 4H), 7.6 - 7.3 (m, 4H), 7.1 - 6.9 (m, 8H), 6.8 - 6.5 (m, 12H), 1.8 (m, 12H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 774 (M^+)

【0111】

(合成例 8)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 80 % であった。

【化 5 4】



10

【0112】

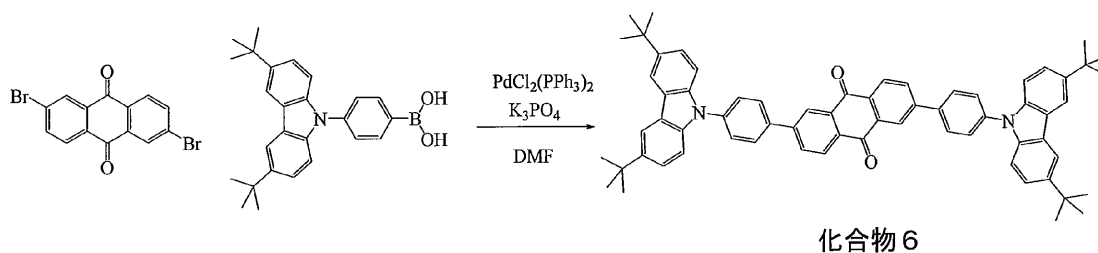
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 4H), 8.2 - 7.9 (m, 6H), 7.8 - 7.4 (m, 14H), 7.3 - 7.1 (m, 6H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 690 (M^+)

【0113】

(合成例 9)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 82 % であった。

【化 5 5】



化合物6

30

【0114】

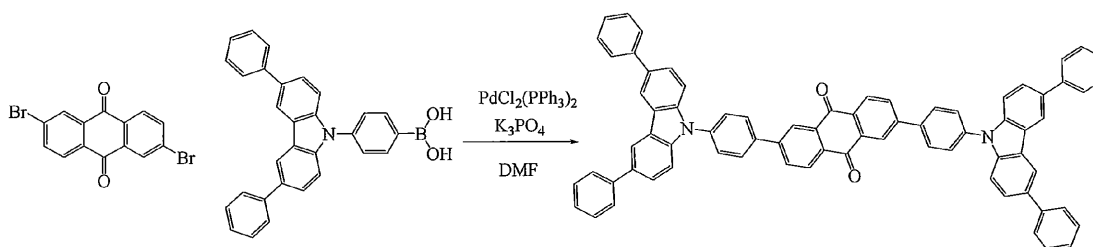
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.0 - 8.9 (2H), 8.4 - 8.3 (2H), 8.0 - 7.9 (m, 14H), 7.6 - 7.5 (m, 4H), 7.2 (2H), 1.3 (36H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 914 (M^+)

【0115】

(合成例 10)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 92 % であった。

【化 5 6】



40

【0116】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (2H), 8.4 - 7.9 (m, 18H), 7.8 - 7.5 (m, 14H), 7.5 - 7.3 (m, 12H);
 MS (70 eV, EI) m/z = 994 (M^+)

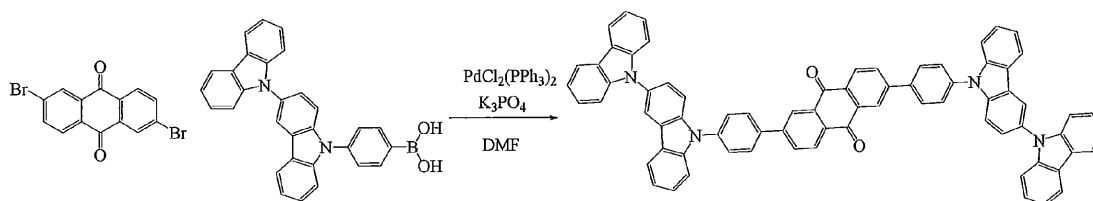
【0117】

50

(合成例 11)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 91% であった。

【化 57】



【0118】

10

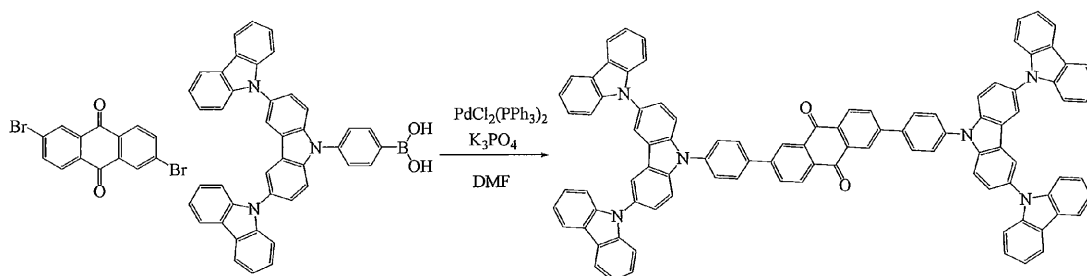
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 6H), 8.2 - 7.9 (m, 20H), 7.6 - 7.3 (m, 6H), 7.3 - 7.1 (m, 12H);
MS (70 eV, EI) m/z = 1020 (M^+)

【0119】

(合成例 12)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 95% であった。

【化 58】



20

【0120】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 8H), 8.2 - 7.8 (m, 26H), 7.7 - 7.0 (m, 24H);
MS (70 eV, EI) m/z = 1350 (M^+)

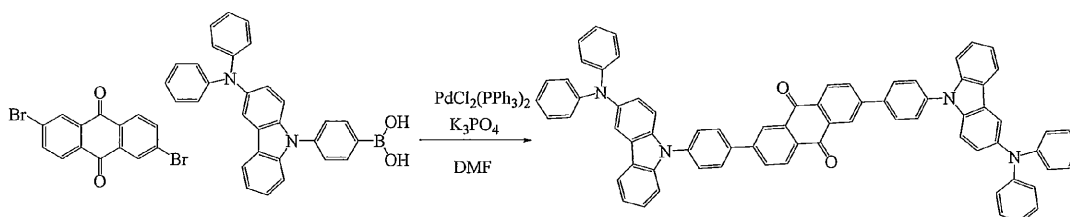
【0121】

30

(合成例 13)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 78% であった。

【化 59】



40

【0122】

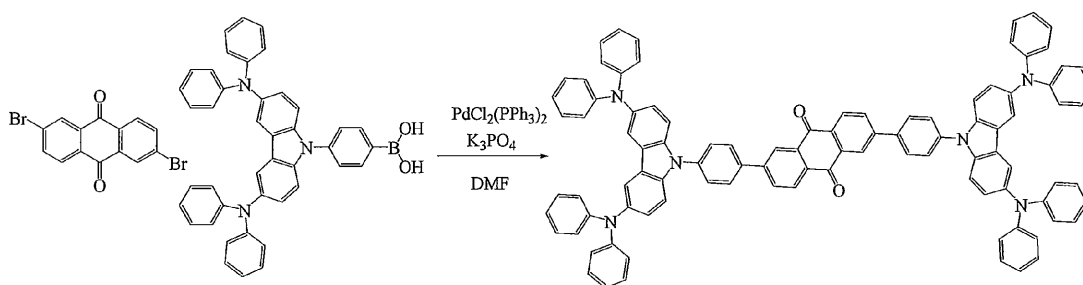
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 14H), 7.5 - 7.0 (m, 30H);
MS (70 eV, EI) m/z = 1024 (M^+)

【0123】

(合成例 14)

合成例 1 と同様に合成および精製を行った。収率は 98% であった。

【化 6 0】



【 0 1 2 4】

10

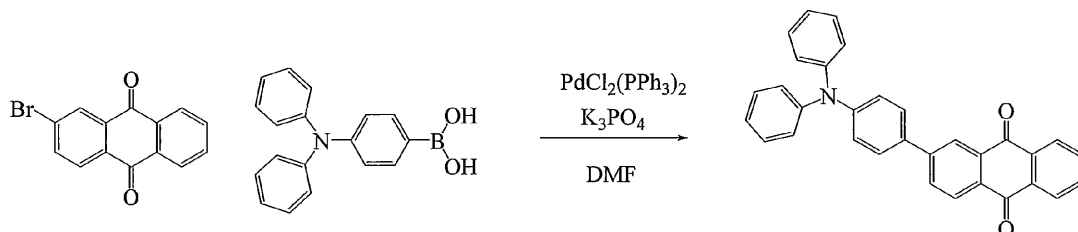
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 2H), 8.1 - 7.9 (m, 16H), 7.7 - 7.0 (m, 26H), 6.5 - 6.3 (m, 2H);
MS (70 eV, EI) m/z = 1358 (M^+)

【 0 1 2 5】

(合成例 15)

合成例 1 と同様に 2 - プロモアントラキノンと、ホウ酸誘導体から同様に合成および精製を行った。収率は 75 % であった。

【化 6 1】



20

【 0 1 2 6】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6 - 8.5 (m, 1H), 8.2 - 7.9 (m, 6H), 7.6 - 7.3 (m, 2H), 7.3 - 7.1 (m, 12H);
MS (70 eV, EI) m/z = 451 (M^+)

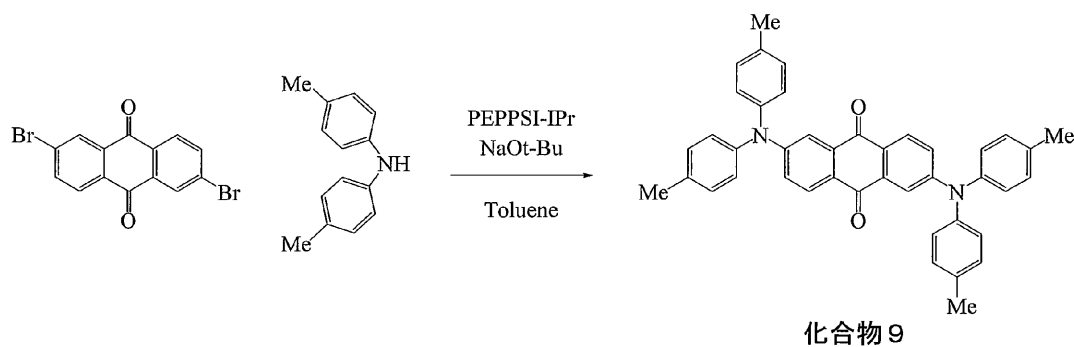
【 0 1 2 7】

30

(合成例 16)

本合成例において、以下のスキームにしたがって合成した。

【化 6 2】



40

【 0 1 2 8】

2, 6 - ジプロモアントラキノン (11.0 g, 30 mmol) を脱水トルエン (100 ml) に加え、アミン (13.0 g, 66 mmol) と Pd 触媒 (ALDRICH 製、PEPPSSI-IPr, 0.82 g, 1.2 mmol) を加え、NaOt-Bu (7.21 g, 75 mmol) を加えて、100 で終夜で撹拌した。反応終了後に水 100 ml とトルエン 500 ml 加えて分液し、有機層を濃縮して、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン) で精製し、目的物 (12.9 g, 収率 72%) を得た。昇

50

華精製 (250 ~ 320、1 Pa 以下) を行った。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.9 - 8.8 (2 H), 8.6 - 8.4 (m, 4 H), 7.3 - 7.1 (m, 16 H), 2.4 (s, 12 H);

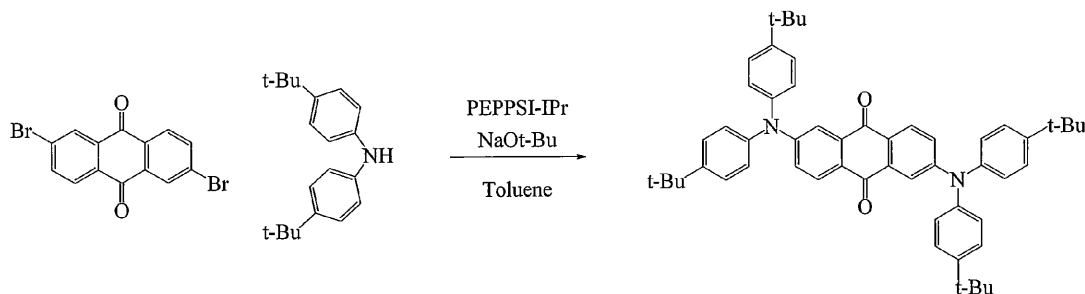
MS (70 eV, EI) m/z = 598 (M^+)

【0129】

(合成例 17)

本合成例において、以下のスキームにしたがって合成した。

【化 63】



10

【0130】

合成例 16 と同様に合成および精製を行った。収率は 78 % であった。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.9 (2 H), 7.2 - 6.9 (m, 16 H), 1.3 (36 H);

MS (70 eV, EI) m/z = 766 (M^+)

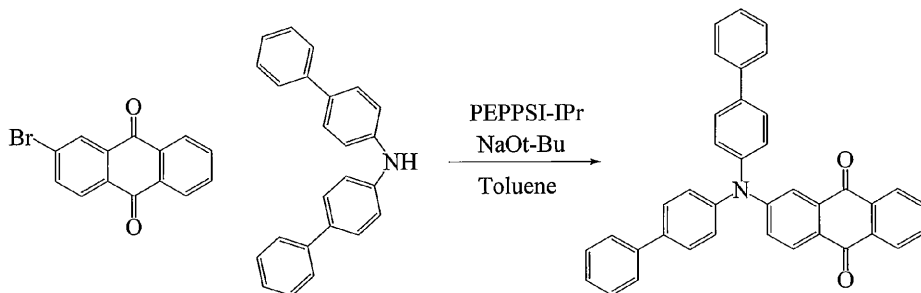
20

【0131】

(合成例 18)

合成例 16 と同様に、2 - ブロモアントラキノンとアミンから合成および精製を行った。収率は 86 % であった。

【化 64】



30

【0132】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.5 - 8.3 (4 H), 7.9 - 7.3 (m, 21 H);

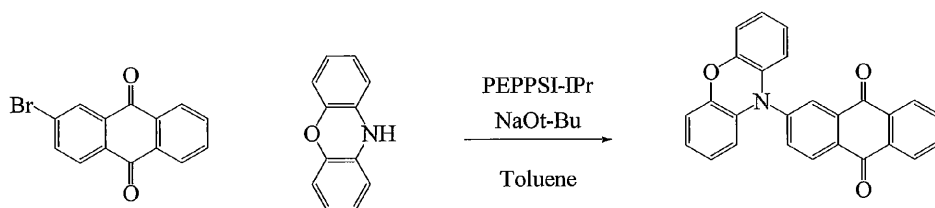
MS (70 eV, EI) m/z = 527 (M^+)

【0133】

(合成例 19)

合成例 18 と同様に合成および精製を行った。収率は 69 % であった。

【化 65】



40

【0134】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.5 - 8.3 (4 H), 7.8 - 7.4 (

50

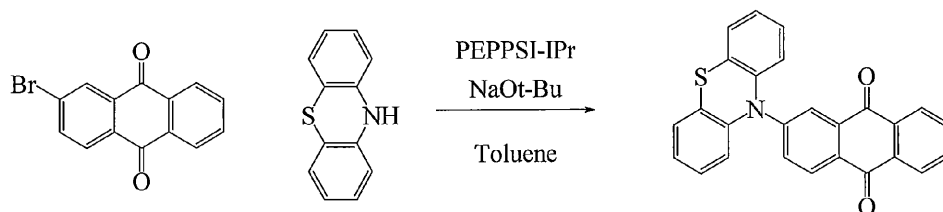
m, 3 H)、7.0 - 6.8 (m, 8 H);
MS (70 eV, EI) m/z = 389 (M⁺)

【0135】

(合成例20)

合成例18と同様に合成および精製を行った。収率は63%であった。

【化66】



10

【0136】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.4 - 8.3 (m, 4 H), 7.8 - 7.5 (3 H), 7.2 - 6.9 (m, 8 H);

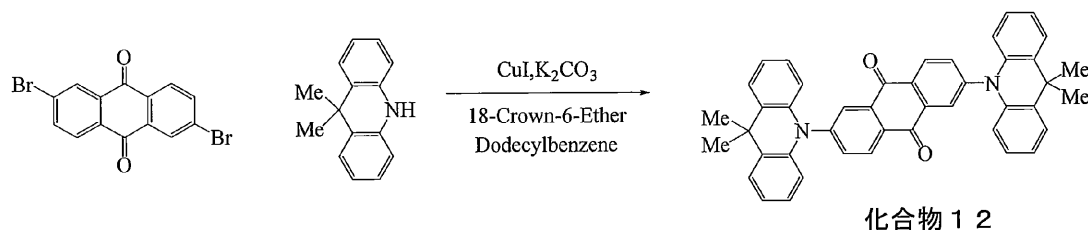
MS (70 eV, EI) m/z = 405 (M⁺)

【0137】

(合成例21)

本合成例において、以下のスキームにしたがって合成した。

【化67】



20

【0138】

2,6-ジブロモアントラキノン(3.66 g, 10 mmol)、アミン(4.81 g, 23 mmol)、ヨウ化銅(0.19 g, 1.0 mmol)、18-クラウン-6-エーテル(0.22 g, 0.8 mmol)をドデシルベンゼン(50 ml)に加え、220℃で終夜撹拌した。反応液にメタノールを加えてろ別し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン)で精製及し、目的物(4.04 g, 収率65%)を得た。昇華精製(250 ~ 320℃、1 Pa以下)を行った。

30

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.9 - 7.6 (m, 6 H), 7.1 - 6.9 (m, 16 H), 1.8 (12 H);

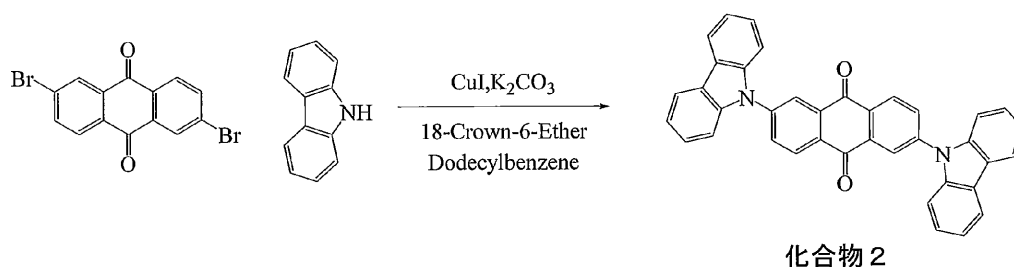
MS (70 eV, EI) m/z = 622 (M⁺)、607 (M⁺ - Me)

【0139】

(合成例22)

合成例22と同様に合成および精製を行った。収率は88%であった。

【化68】



40

【0140】

50

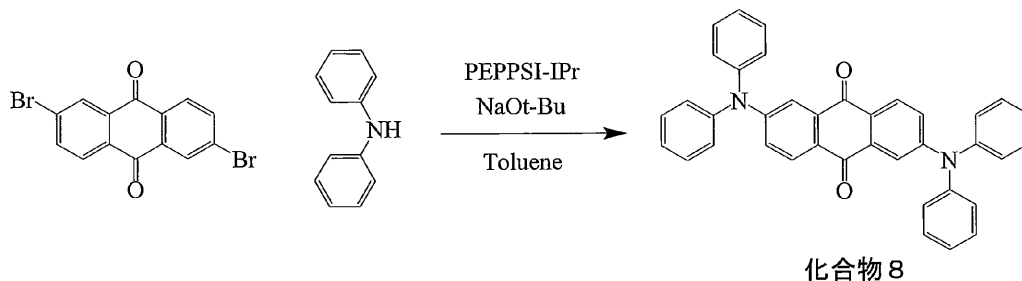
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.9 - 8.8 (2H), 8.6 - 8.2 (m, 4H), 8.0 - 7.8 (m, 6H), 7.6 - 7.2 (10H);
MS (70 eV, EI) m/z = 538 (M^+)

【0141】

(合成例23)

合成例16と同様に合成および精製を行った。収率は92%であった。

【化69】



10

【0142】

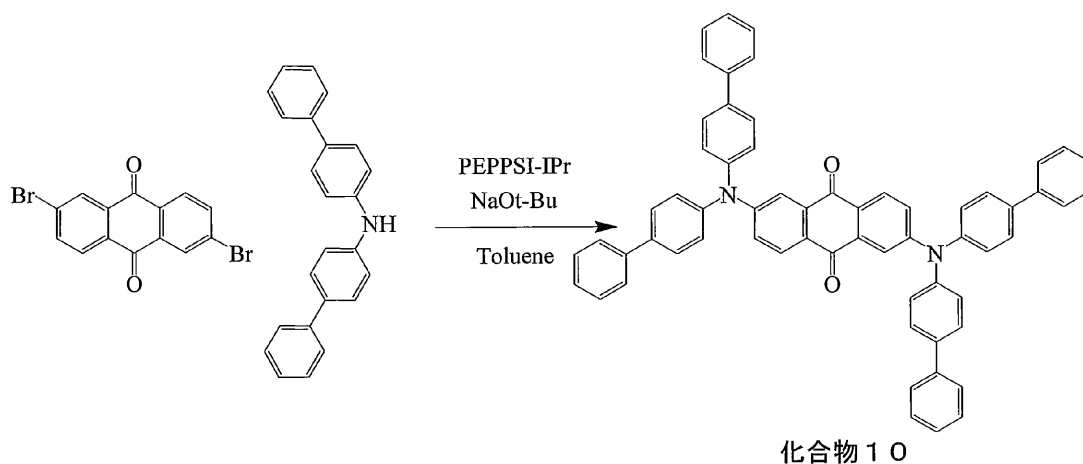
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] 8.02 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 7.37 - 7.34 (m, 8H), 7.20 - 7.17 (m, 14H).

【0143】

(合成例24)

合成例16と同様に合成および精製を行った。収率は81%であった。

【化70】



30

【0144】

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] 8.09 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 7.62 - 7.59 (m, 16H), 7.47 - 7.44 (m, 8H), 7.37 - 7.34 (m, 4H), 7.33 - 7.28 (m, 10H).

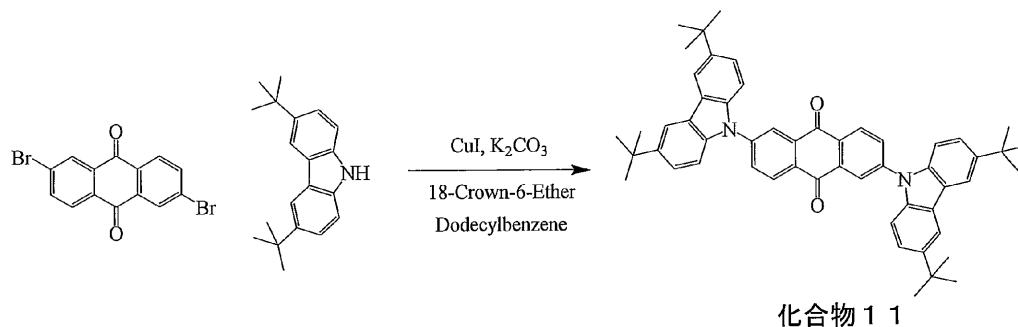
40

【0145】

(合成例25)

合成例21と同様に合成および精製を行った。収率は59%であった。

【化 7 1】



10

【 0 1 4 6 】

^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] 8.62 (s, 2H), 8.57 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.16 (s, 4H), 8.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.56 - 7.51 (m, 8H), 1.48 (s, 36H).

【 0 1 4 7 】

(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評価

本実施例において、合成例 1 で合成した化合物 1 とホスト材料からなる発光層を有する有機フォトルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Pa の条件にて化合物 1 と mCP とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 1 の濃度が 6.0 重量%である薄膜を 0.3 nm/秒にて 100 nm の厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。浜松ホトニクス(株)製 C9920-02 型絶対量子収率測定装置を用いて、N₂レーザーにより 337 nm の光を照射した際の薄膜からの発光を 300 K で特性評価したところ、図 2 に示す発光スペクトルが得られ、発光量子収率は大気中で 52.5%、窒素フロー下で 58.7%であった。

20

次に、300 K で、この素子に N₂レーザーにより 337 nm の光を照射した際の過渡減衰曲線の評価を、浜松ホトニクス(株)製 C4334 型ストリークカメラを用いて行った(図 3)。この過渡減衰曲線は、化合物に励起光を当てて発光強度が失活してゆく過程を測定した発光寿命測定結果を示すものである。通常の一成分の発光(蛍光もしくはリン光)では発光強度は単一指数関数的に減衰する。これは、グラフの縦軸がセミ log である場合には、直線的に減衰することを意味している。図 3 に示す化合物 1 の過渡減衰曲線では、観測初期にこのような直線的成分(蛍光)が観測されているが、数 μ 秒以降には直線性から外れる成分が現れている。これは遅延成分の発光であり、初期の成分と加算される信号は、長時間側に裾をひくゆるい曲線になる。このように発光寿命を測定することによって、化合物 1 は蛍光成分のほかに遅延成分を含む発光体であることが確認された($\tau_1 = 1.67 \mu\text{s}$ 、 $\tau_2 = 12.2 \mu\text{s}$)。また、この素子は十分な耐久性を有するものであった。

30

【 0 1 4 8 】

(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 の代わりに合成例 22 で合成した化合物 2 を用いて、実施例 1 と同じ手順にしたがって有機フォトルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

その結果、図 4 に示す発光スペクトルと図 5 に示す過渡減衰曲線が得られた。実施例 2 の素子の発光量子収率は大気中で 27.2%、窒素フロー下で 33.7%であった。また、実施例 2 の素子からも遅延蛍光が放射していることが確認された($\tau_1 = 1.92 \mu\text{s}$ 、 $\tau_2 = 14.6 \mu\text{s}$)。また、この素子は十分な耐久性を有するものであった。

40

【 0 1 4 9 】

(実施例 3) 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 100 nm のインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Pa で積層した。まず、ITO 上に α -NPD を 40 nm の厚さに形成した。次に、化合物 1 と CBP を異なる蒸着源

50

から共蒸着し、20 nm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7.0重量%とした。次に、TPBiを60 nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8 nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100 nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

製造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6に示し、電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図7に示し、電流密度 - 外部量子効率特性を図8に示す。化合物1を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は5.64%の高い外部量子効率を達成した。

【0150】

(実施例4) 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最適条件の検討

膜厚100 nmのインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上にHAT-CNを10 nmの厚さに形成し、その上に、Tris-PCzを30 nmの厚さに形成した。次に、化合物1とCBPを異なる蒸着源から共蒸着し、30 nm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1.0重量%、3.0重量%または10.0重量%とした。次に、T2Tを10 nmの厚さに形成し、その上に、Bpy-TP2を40 nmの厚さに形成した。さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8 nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100 nm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、化合物1の濃度が異なる4種類の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の 1000 cd/m^2 での発光スペクトルを図9に示し、電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図10に示し、発光強度 - 外部量子効率特性を図11に示す。また、この有機エレクトロルミネッセンス素子について測定された特性値を表1に示す。

【0151】

10

20

【表 1】

化合物1 の濃度 (wt%)	発光量子収率 PLQY (%)	1000cd/m ² での特性値				100cd/m ² での 外部量子効率		外部量子効率が最大のときの特性値	
		外部量子効率 EQE (%)	電流密度J (mA/cm ²)	駆動電圧V (V)	発光効率 (lm/W)	CIE (x, y)	発光波長 λ_{EL}^{max} (nm)		
1	72	2.8	16.1	7.5	2.6	0.51-0.45	587	16	5
3	65	2.3	23.1	7.7	1.8	0.55-0.43	601	15	10
10	49	2.3	33.9	7.6	1.2	0.61-0.39	624	12	8

10

20

30

40

【 0 1 5 2 】

図 9 から、発光層における化合物 1 の濃度を 1.0 重量 % から 25.0 重量 % に増加させることにより、発光スペクトルのピークが長波長側に 50 nm 程度シフトすることがわかった。また、図 11 から、最大外部量子効率、化合物 1 の濃度が 1.0 重量 % であるときに最も高く (16.0 %) なり、100 cd/m²での外部量子効率は、化合物 1 の

50

濃度が 10.0 重量%であるときに最も高くなることがわかった。

仮に発光量子効率 が 100% の蛍光材料を用いてバランスの取れた理想的な有機エレクトロルミネッセンス素子を試作したとすると、光取り出し効率が 20 ~ 30 % であれば、蛍光発光の外部量子効率は 5 ~ 7.5 % となる。この値が一般に、蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率の理論限界値とされている。化合物 1 を用いた本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、理論限界値を超える高い外部量子効率を実現している点で極めて優れている。

【0153】

(実施例 5 ~ 9) 化合物 1、3、4、6、7 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、3、4、6、7 のトルエン溶液 (濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) を調製した。

また、実施例 1 と同様の方法により、化合物 3、4、6、7 と CBP とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 3、4、6、7 の各濃度が 1.0 重量%である薄膜を 100 nm の厚さで形成し、有機フォトルミネッセンス素子とした。

各化合物のトルエン溶液について、300 K で 450 nm の光を照射したところ、図 12 に示す発光スペクトルが得られた。また、これらトルエン溶液で測定された特性値を表 2 に示し、各化合物の有機フォトルミネッセンス素子で測定された特性値を表 3 に示す。表 2、3 の τ_1 および τ_2 の値から、実施例 5 ~ 9 の素子からも遅延蛍光が放射していることが確認された。また、これらの素子は十分な耐久性を有するものであった。

【0154】

(実施例 10 ~ 14) 化合物 8 ~ 12 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 8 ~ 12 のトルエン溶液 (濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) を調製した。

また、化合物 3、4、6、7 の代わりに化合物 8 ~ 12 を用いて、実施例 5 ~ 9 と同じ手順にしたがって有機フォトルミネッセンス素子を作製した。

各化合物のトルエン溶液について、300 K で 450 nm の光を照射したところ、図 13 に示す発光スペクトルが得られた。また、これらトルエン溶液で測定された特性値を表 2 に示し、各化合物の有機フォトルミネッセンス素子で測定された特性値を表 3 に示す。表 2、3 の τ_1 および τ_2 の値から、実施例 10 ~ 14 の素子からも遅延蛍光が放射していることが確認された。また、これらの素子は十分な耐久性を有するものであった。

【0155】

10

20

30

【 表 2 】

実施例	化合物	発光波長 $\lambda_{em, max}$ (nm)	大気下		窒素フロー下		蛍光放射の速度定数 $\kappa_F(S_1) (\times 10^7 \text{ s}^{-1})$	励起三重項状態と 励起三重項状態の エネルギー差 ΔE_{ST} (eV)
			発光量子収率 Φ	蛍光寿命 τ_1 (ns)	発光量子収率 Φ (即時蛍光)	遅延蛍光寿命 τ_2 (μ s)		
実施例5	化合物1	596	0.30	4.9	0.59 (0.55)	102	6.1	0.28
実施例6	化合物3	614	0.27	5.0	0.55 (0.53)	69	5.4	0.29
実施例7	化合物4	606	0.25	5.1	0.62 (0.55)	85	4.9	0.26
実施例8	化合物6	558	0.43	9.4	0.60 (0.58)	23	4.6	0.25
実施例9	化合物7	609	0.02	6.7	0.17 (0.13)	3.5	0.35	0.12
実施例10	化合物8	601	0.09	3.6	0.20 (0.13)	377	2.5	0.28
実施例11	化合物9	623	0.06	2.5	0.09 (0.07)	210	2.3	0.29
実施例12	化合物10	629	0.06	2.6	0.10 (0.08)	74	2.3	0.26
実施例13	化合物11	602	0.07	4.0	0.15 (0.13)	7.7	1.7	0.20
実施例14	化合物12	658	0	—	0	—	—	—

【 0 1 5 6 】

10

20

30

40

【 表 3 】

実施例	化合物	発光波長 $\lambda_{em, max}$ (nm)	窒素フロロ一下			蛍光放射の速度定数 $k_F(S_1) (\times 10^7 S^{-1})$	励起一重項状態と 励起三重項状態の エネルギー差 ΔE_{ST} (eV)
			発光量子収率 Φ (即時蛍光)	蛍光寿命 τ_1 (ns)	遅延蛍光寿命 $\tau_2 (\mu s)$		
実施例5	化合物1	594	0.80 (0.54)	10.2	416	5.3	0.26
実施例7	化合物4	601	0.76 (0.54)	10.2	185	5.3	0.25
実施例8	化合物6	550	0.65 (0.12)	17.8	10.9/123	0.67	—
実施例9	化合物7	564	0.50 (0.14)	41	6.5	0.34	0.08
実施例10	化合物8	593	0.50 (0.13)	4.9	4600	2.7	0.30
実施例12	化合物10	603	0.42 (0.17)	5.6	1560	3.0	0.29
実施例13	化合物11	575	0.52 (0.15)	11.4	56	1.3	0.17
実施例14	化合物12	600	0.08 (0.05)	16.5	1.6	0.30	0.10

10

20

30

40

【 0 1 5 7 】

(実施例 1 5) 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

化合物 1 の代わりに化合物 4 を用いて、実施例 4 と同じ手順にしたがって有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。ただし、ここでは、化合物 4 の濃度を 1 . 0 重量 % ま

50

たは 10.0 重量%とした。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の 1000 cd/m²での発光スペクトルを図 14 に示し、電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図 15 に示し、発光強度 - 外部量子効率特性を図 16 に示す。また、測定された特性値を表 4 に示す。なお、図 5、表 4 には、化合物 1 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、下記の化合物 5 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子についての測定結果も併せて示す。

化合物 4 を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、化合物 4 の濃度が 1.0 重量%で 15%、10.0 重量%で 9% の高い外部量子効率を達成した。

【0158】

(実施例 16) 化合物 5 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

化合物 1 の代わりに化合物 5 を用いて、実施例 4 と同じ手順にしたがって有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。ただし、ここでは、化合物 5 の濃度を 1.0 重量%とした。

製造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 14 に示し、電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図 15 に示し、発光強度 - 外部量子効率特性を図 16 に示す。また、測定された特性値を表 4 に示す。化合物 5 を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、化合物 5 の濃度が 1.0 重量%で 13% の高い外部量子効率を達成した。

【0159】

【表 4】

化合物の濃度 (wt%)	化合物	発光量子収率 PLQY (%)	1000cd/m ² での特性値			100cd/m ² での 外部量子効率 EQE (%)	外部量子効率が最大のときの特性値	
			外部量子効率 EQE (%)	CIE (x, y)	発光波長 $\lambda_{\text{EL max}}$ (nm)		外部量子効率 EQE (%)	輝度L (cd/m ²)
1	化合物1	72	2.8	0.51, 0.45	587	6.5	16	5
	化合物4	68	2.9	0.53, 0.41	600	7.3	15	8
	化合物5	59	2.3	0.53, 0.40	607	5.5	13	6
10	化合物1	49	2.3	0.61, 0.39	624	8.0	12	8
	化合物4	32	1.6	0.63, 0.37	636	5.6	9	4

10

20

30

40

【0160】

(実施例 17) 化合物 6 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

化合物 1 の代わりに化合物 6 を用いて、実施例 4 と同じ手順にしたがって有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。ただし、ここでは、化合物 6 の濃度を 10.0 重量%とした。

50

製造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 17 に示し、電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図 18 に示し、電流密度 - 外部量子効率特性を図 19 に示す。なお、図 17 ~ 19 には、下記の化合物 7 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子についての測定結果も併せて示す。

化合物 6 を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、9.0% の高い外部量子効率を達成した。

【0161】

(実施例 18) 化合物 7 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

化合物 1 の代わりに化合物 7 を用いて、実施例 4 と同じ手順にしたがって有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。ただし、ここでは、化合物 7 の濃度を 10.0 重量% とした。

10

製造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 17 に示し、電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図 18 に示し、電流密度 - 外部量子効率特性を図 19 に示す。化合物 7 を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、高い外部量子効率を達成した。

【0162】

(比較例 1)

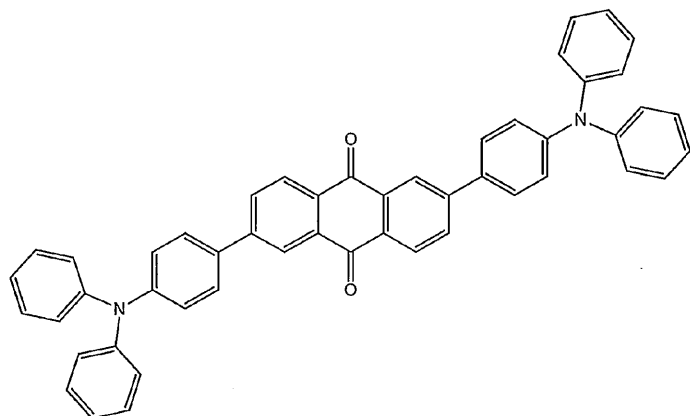
比較化合物 A を用いて、特性を評価した。

比較化合物 A のトルエン溶液 (濃度 10^{-5} mol/L) を調製して、窒素をバブリングしながら 77 K で 280 nm の光を照射したところ、図 20 に示す発光スペクトルが得られた。発光量子収率は、窒素バブリング前が 7.4%、窒素バブリング後が 8.3% であった。実施例 1 と同じ装置を用いて得た過渡減衰曲線を図 21 に示す。この素子からは遅延蛍光の放射が認められなかった (窒素バブリング無しの $\tau_1 = 0.0049 \mu\text{s}$ 、窒素バブリング有りの $\tau_1 = 0.0055 \mu\text{s}$)。

20

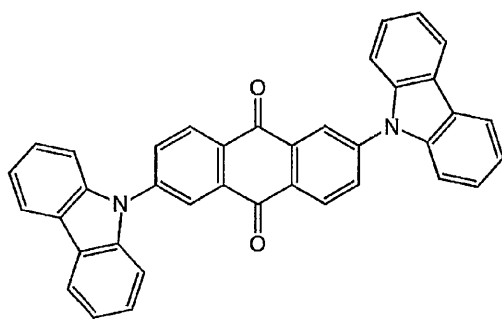
【0163】

【化 7 2 - 1】



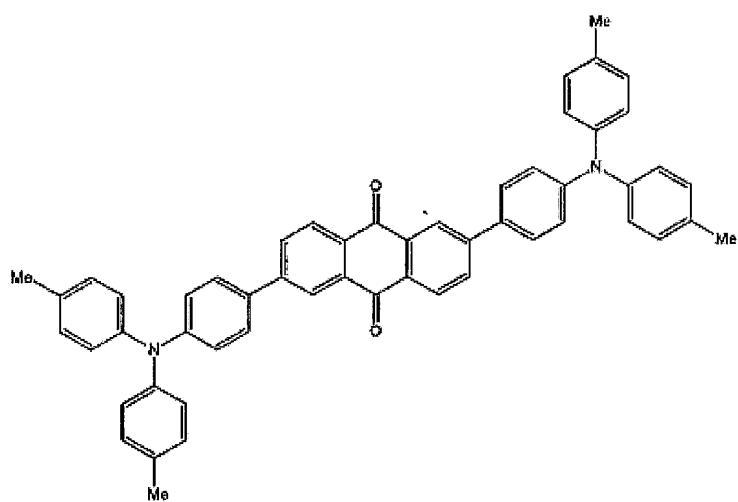
10

化合物 1



20

化合物 2

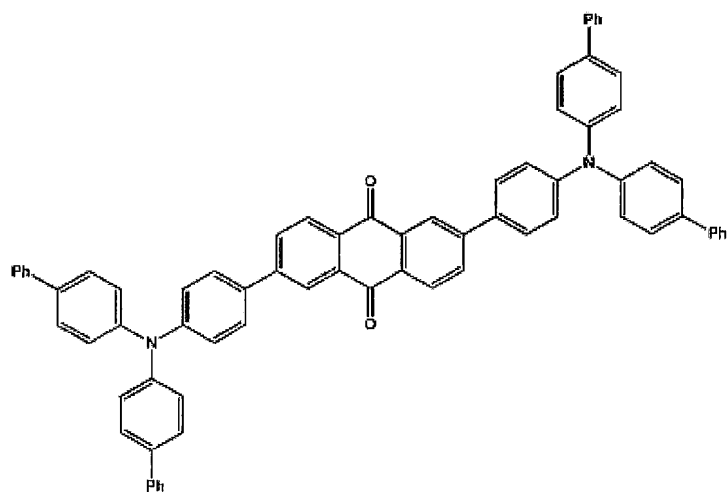


30

化合物 3

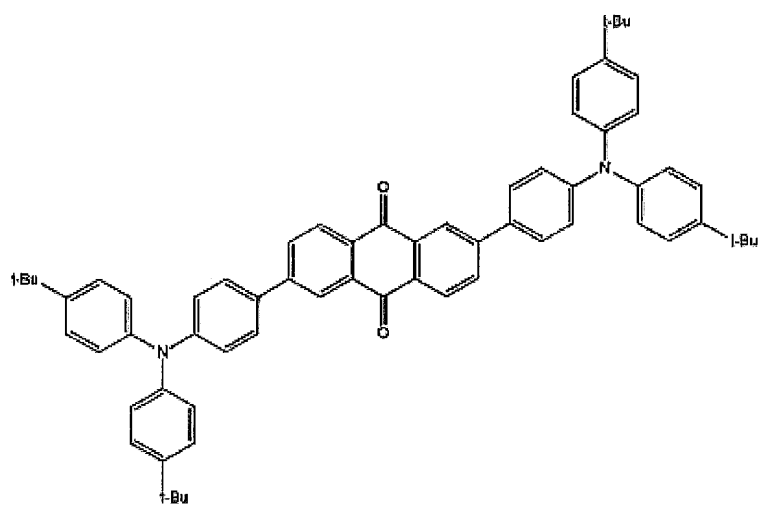
40

【化 7 2 - 2】



10

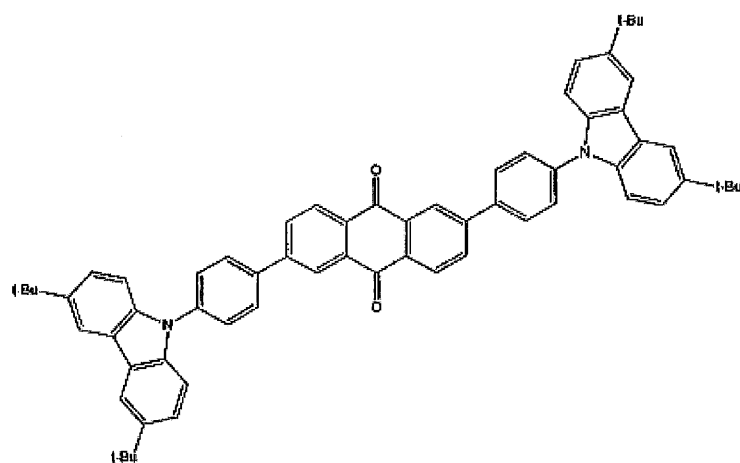
化合物 4



20

30

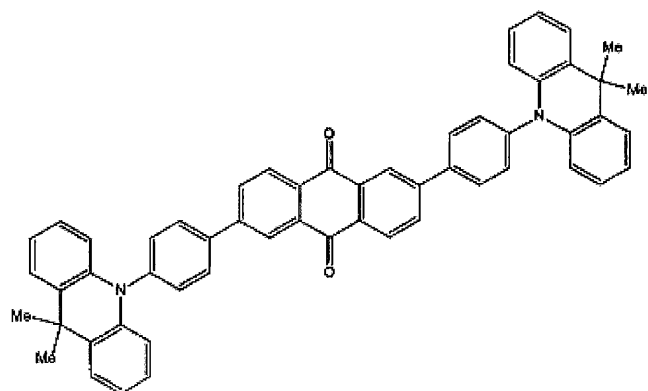
化合物 5



40

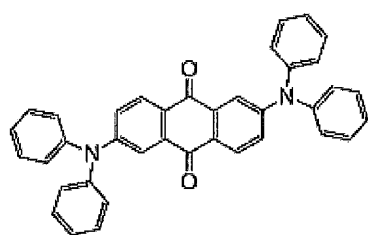
化合物 6

【化 7 2 - 3】



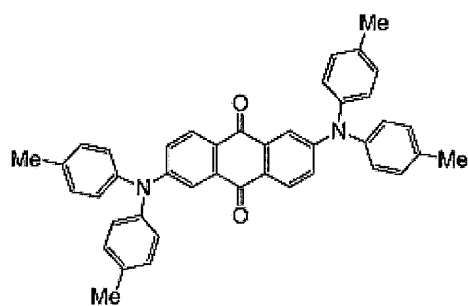
10

化合物 7



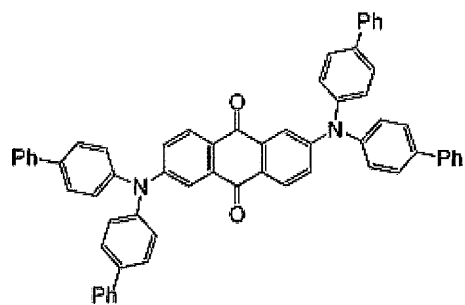
20

化合物 8



30

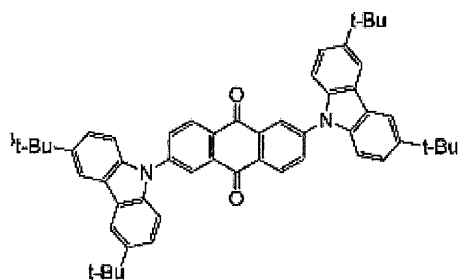
化合物 9



40

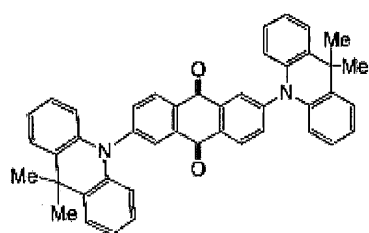
化合物 10

【化 7 2 - 4】



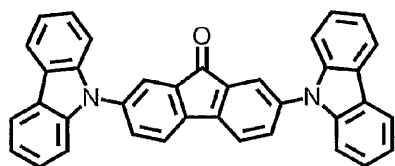
化合物 1 1

10

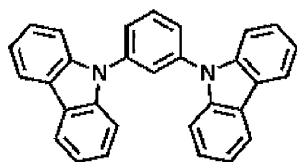


化合物 1 2

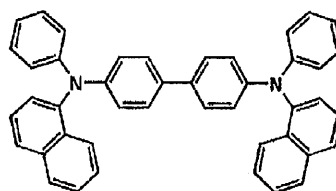
20



比較化合物 A

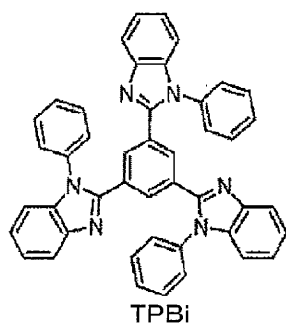


mCP

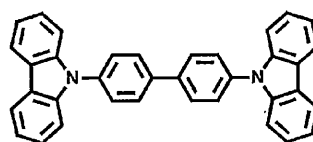


α-NPD

30



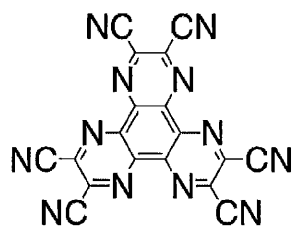
TPBi



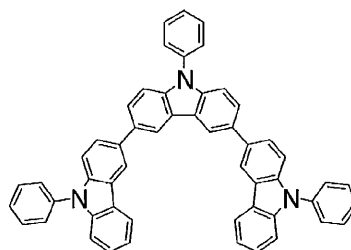
CBP

40

【化 7 2 - 5】

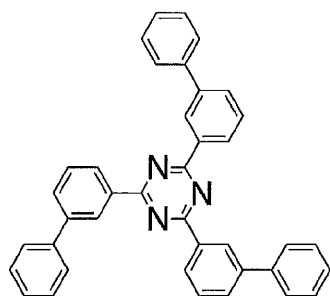


HAT-CN

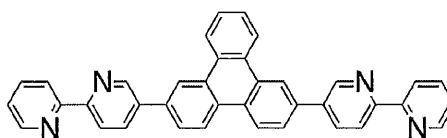


Tris-PCz

10



T2T



BPy-TP2

20

【産業上の利用可能性】

【0164】

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

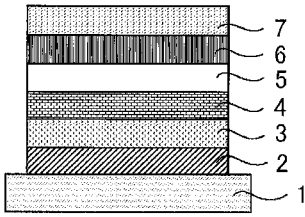
【符号の説明】

【0165】

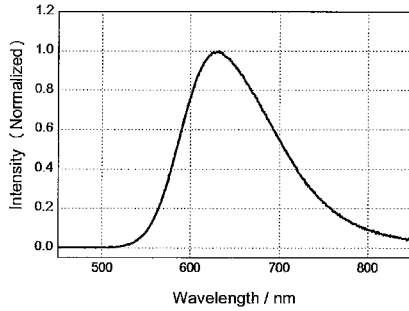
30

- 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

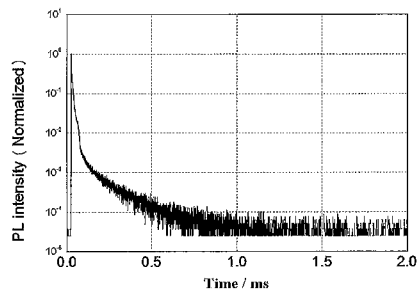
【 図 1 】



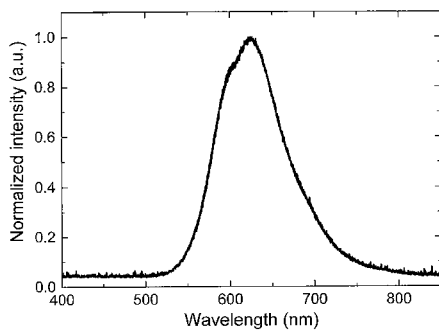
【 図 2 】



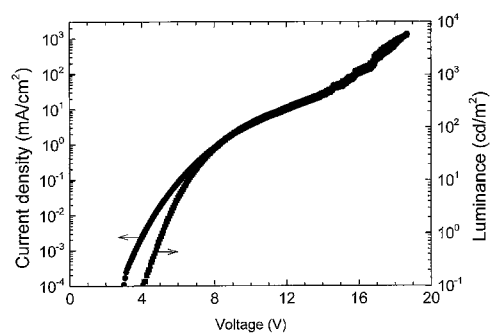
【 図 3 】



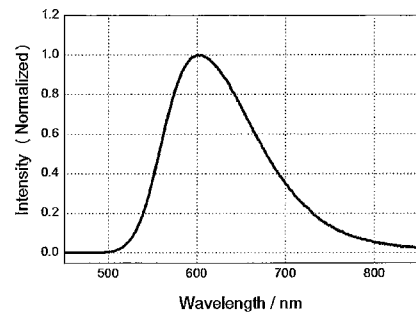
【 図 6 】



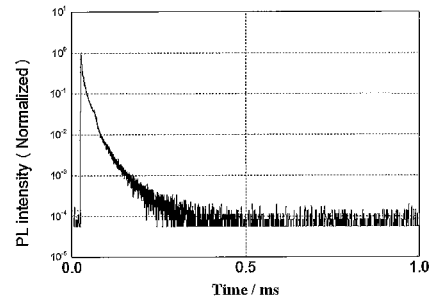
【 図 7 】



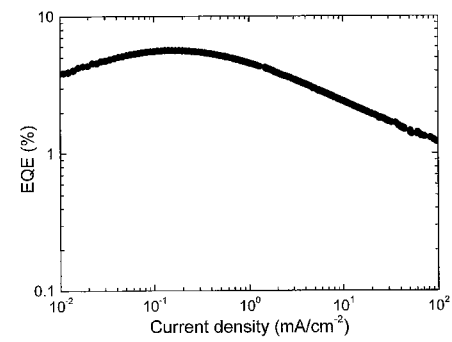
【 図 4 】



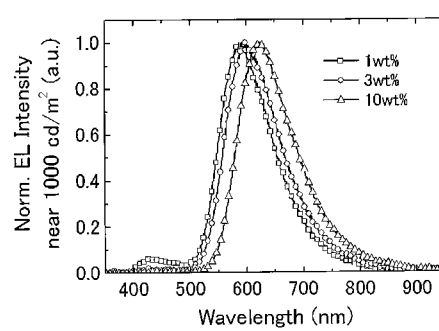
【 図 5 】



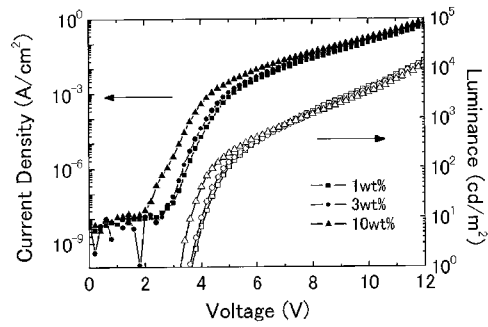
【 図 8 】



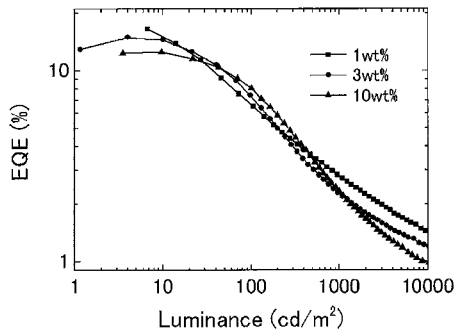
【 図 9 】



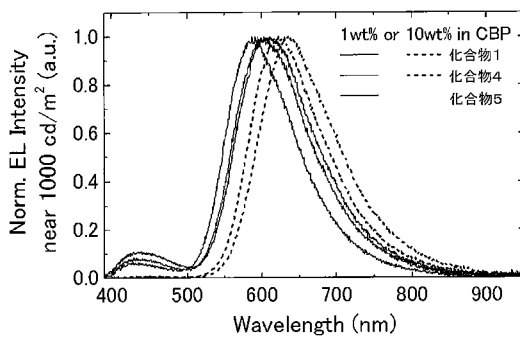
【図 1 0】



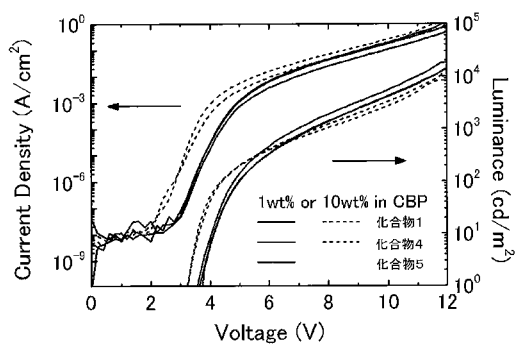
【図 1 1】



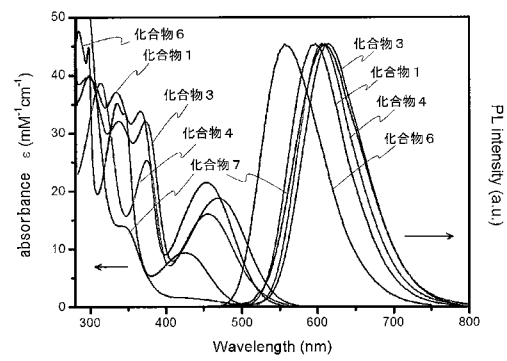
【図 1 4】



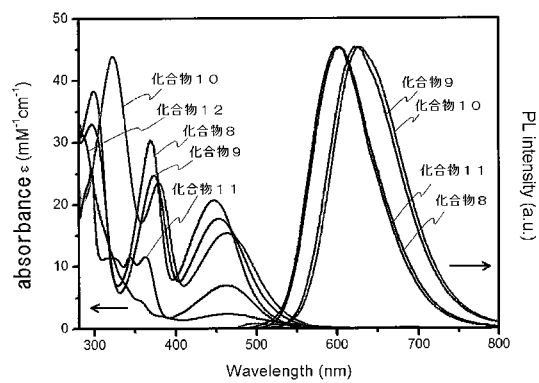
【図 1 5】



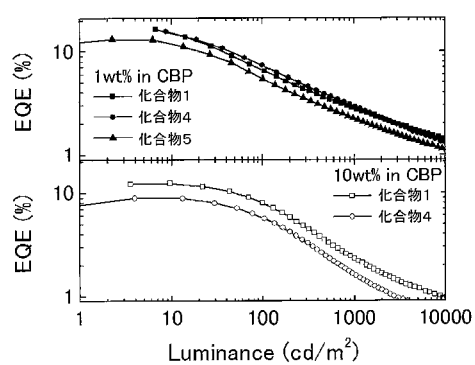
【図 1 2】



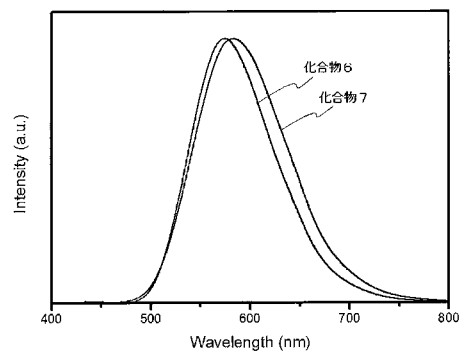
【図 1 3】



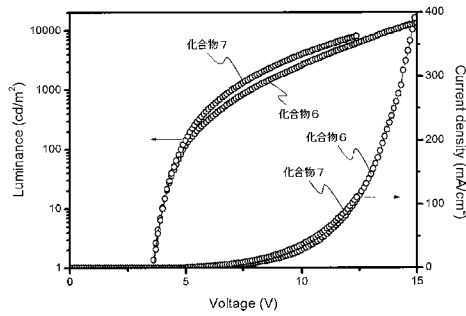
【図 1 6】



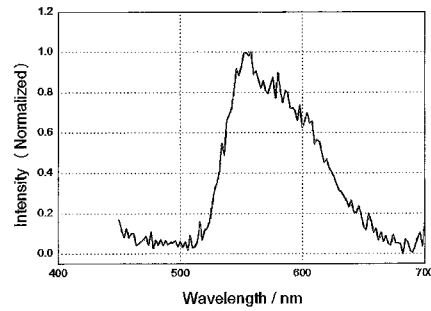
【図 1 7】



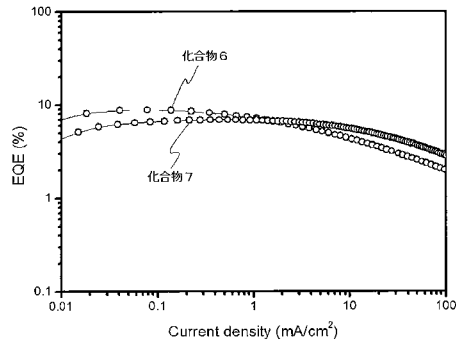
【図 18】



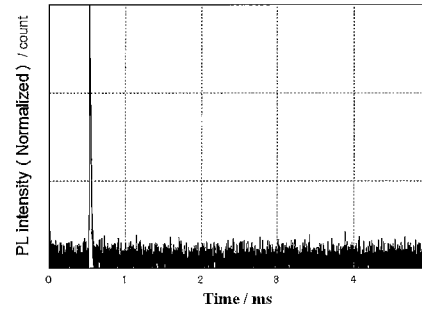
【図 20】



【図 19】



【図 21】



【手続補正書】

【提出日】平成27年2月2日(2015.2.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

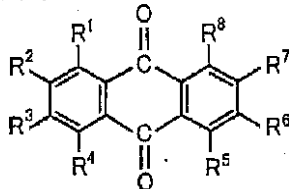
【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物からなる赤色発光材料。

【化1】

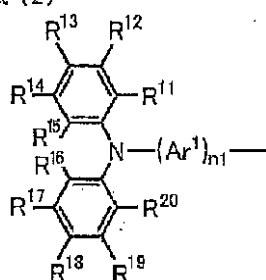
一般式(1)



[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(8)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。]

【化 2】

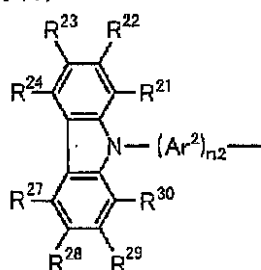
一般式 (2)



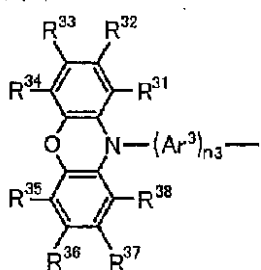
[一般式 (2) において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 n_1 は 1 を表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化 3 - 1】

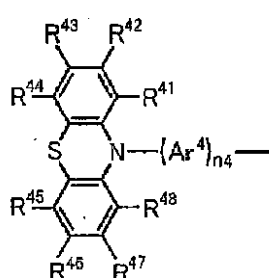
一般式 (3)



一般式 (4)

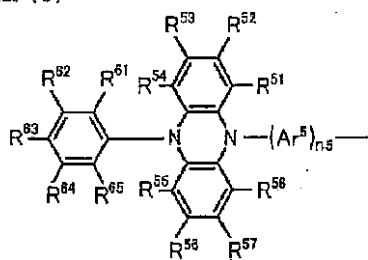


一般式 (5)

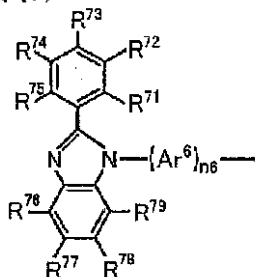


【化 3 - 2】

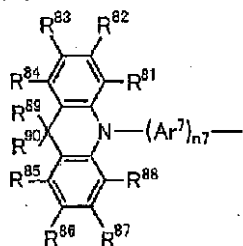
一般式 (6)



一般式 (7)



一般式 (8)



〔一般式 (3) ~ (8) において、 $Ar^2 \sim Ar^7$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n_2 \sim n_7$ は 0 または 1 を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 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^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 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^{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^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{74} と R^{75} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} 、 R^{78} と R^{79} 、 R^{81} と R^{82} 、 R^{82} と R^{83} 、 R^{83} と R^{84} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{86} と R^{87} 、 R^{87} と R^{88} 、 R^{89} と R^{90} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。〕

【請求項 2】

(削除)

【請求項 3】

一般式 (1) の $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも 1 つと、 $R^5 \sim R^8$ のうちの少なくとも 1 つが、前記一般式 (2) ~ (8) 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 に記載の赤色発光材料。

【請求項 4】

一般式 (1) の R^2 または R^3 のうちの少なくとも 1 つが、前記一般式 (2) ~ (8) 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 に記載の赤色発光材料。

【請求項 5】

一般式(1)の R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つと R^6 または R^7 のうちの少なくとも1つが、前記一般式(2)～(8)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に記載の赤色発光材料。

【請求項6】

一般式(1)の R^2 と R^6 が、前記一般式(2)～(8)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3に記載の赤色発光材料。

【請求項7】

前記一般式(1)の $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは、各々独立に一般式(2)の R^{15} および R^{16} が水素原子である基であるか、一般式(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、3～6のいずれか1項に記載の赤色発光材料。

【請求項8】

前記一般式(3)の R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} の少なくとも1つ、前記一般式(4)の R^{31} 、 R^{33} 、 R^{34} の少なくとも1つ、前記一般式(5)の R^{41} 、 R^{43} 、 R^{44} の少なくとも1つ、前記一般式(6)の R^{51} 、 R^{53} 、 R^{54} の少なくとも1つ、または一般式(8)の R^{81} 、 R^{83} 、 R^{84} 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、3～7のいずれか1項に記載の赤色発光材料。

【請求項9】

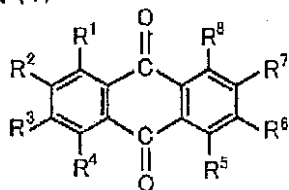
前記置換基が、前記一般式(3)～(8)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項8に記載の赤色発光材料。

【請求項10】

下記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【化4】

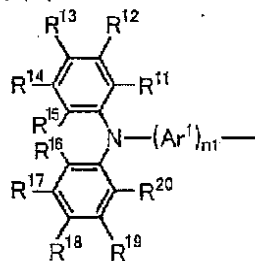
一般式(1)



[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは、各々独立に下記一般式(2)～(8)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。]

【化5】

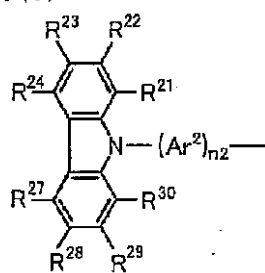
一般式(2)



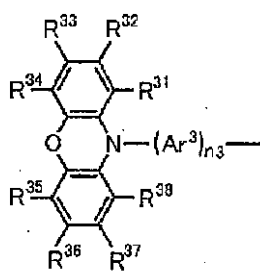
[一般式(2)において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 n_1 は1を表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化 6 - 1】

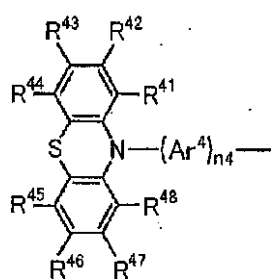
一般式 (3)



一般式 (4)

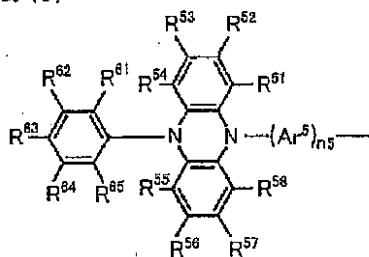


一般式 (5)

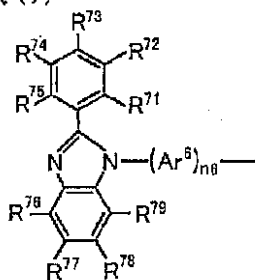


【化 6 - 2】

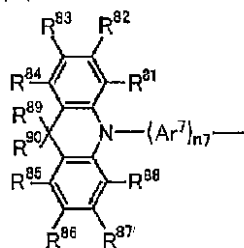
一般式 (6)



一般式 (7)



一般式 (8)



[一般式 (3) ~ (8) において、 $Ar^2 \sim Ar^7$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n2 \sim n7$ は 0 または 1 を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 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^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 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^{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^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{74} と R^{75} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} 、 R^{78} と R^{79} 、 R^{81} と R^{82} 、 R^{82} と R^{83} 、 R^{83} と R^{84} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{86} と R^{87} 、 R^{87} と R^{88} 、 R^{89} と R^{90} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【請求項 11】

請求項 1、3 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の赤色発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 12】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項 11 に記載の有機発光素子。

【請求項 13】

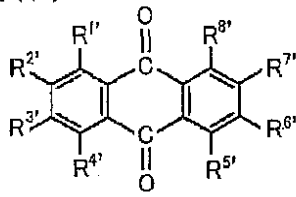
有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の有機発光素子。

【請求項 14】

下記一般式 (1') で表される化合物。

【化 7】

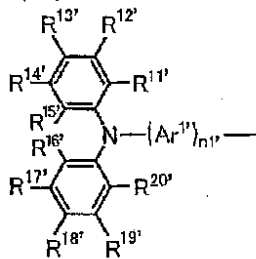
一般式 (1')



[一般式 (1 ') において、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ のうち少なくとも 2 つは、各々独立に下記一般式 (2 ')、(3) ~ (8) のいずれかで表される基を表し、残りは水素原子を表す。ただし、 $R^{2'}$ と $R^{6'}$ が一般式 (3) で表される基であることはない。 $R^{1'}$ 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。]

【化 8】

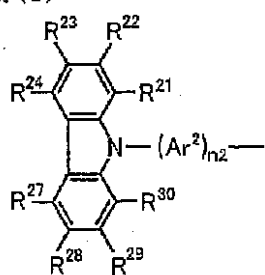
一般式 (2')



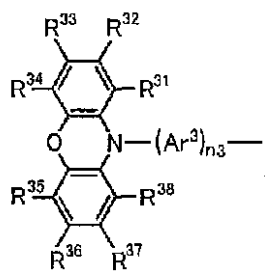
[一般式 (2 ') において、 $Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n^{1'}$ は 1 を表す。 $R^{11'}$ ~ $R^{20'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{11'}$ と $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ と $R^{13'}$ 、 $R^{13'}$ と $R^{14'}$ 、 $R^{14'}$ と $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ と $R^{17'}$ 、 $R^{17'}$ と $R^{18'}$ 、 $R^{18'}$ と $R^{19'}$ 、 $R^{19'}$ と $R^{20'}$ は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【化 9 - 1】

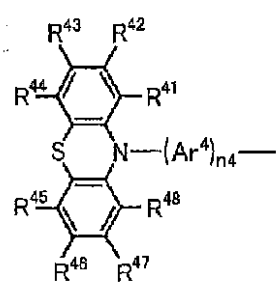
一般式 (3)



一般式 (4)

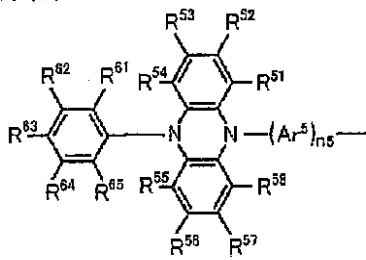


一般式 (5)

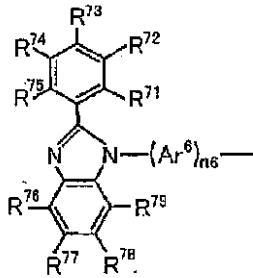


【化 9 - 2】

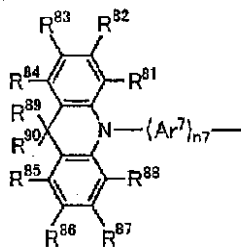
一般式 (6)



一般式 (7)



一般式 (8)



[一般式 (3) ~ (8) において、 $Ar^2 \sim Ar^7$ は、置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換のナフチレン基を表す。 $n2 \sim n7$ は 0 または 1 を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 、 $R^{81} \sim R^{90}$ 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^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 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^{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^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{74} と R^{75} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} 、 R^{78} と R^{79} 、 R^{81} と R^{82} 、 R^{82} と R^{83} 、 R^{83} と R^{84} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{86} と R^{87} 、 R^{87} と R^{88} 、 R^{89} と R^{90} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D209/88(2006.01)i,
C07D219/14(2006.01)i, C07D265/38(2006.01)i, C07D279/24(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, C07D209/82, C07D209/88, C07D219/14, C07D265/38, C07D279/24,
H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-302081 A (Canon Inc.), 16 November 1993 (16.11.1993), claims; example 27; compound example 82 & US 5378519 A1	1, 2, 4, 7, 8, 10-14 3, 5, 6, 9
X A	JP 10-251633 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 September 1998 (22.09.1998), claims; example 82; compound 83 & US 6280859 B1 & EP 866110 A1 & DE 69825134 T	10, 14 1-9, 11-13
X A	JP 2010-232510 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; example 2; compound 2 (Family: none)	14 1-13

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2014 (03.09.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/050197 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; examples 7, 14; compound 7 & JP 2010-109161 A & US 2011/0259425 A1 & EP 2348556 A1 & CN 102197504 A & KR 10-2011-0079695 A	14 1-13
X A	JP 2008-098453 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; example 33; compound 33 (Family: none)	14 1-13
X A	JP 10-265773 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 October 1998 (06.10.1998), claims; example 26; compound 23 (Family: none)	14 1-13
X A	JP 9-068819 A (Konica Corp.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims; examples 16 to 18; illustrative compounds 3-1, 3-3, 3-10, 3-12 & US 5718997 A1	14 1-13
X A	WO 2004/105447 A1 (LG CHEM, LTD.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims; example 1; formula 1e & JP 2006-526872 A & US 2006/0209529 A1 & EP 1629700 A1 & KR 10-0808790 B1 & CN 1781342 A & TW 001324495 B	14 1-13
X A	F. Chen, et al., Near-infrared and multicolored electrochromism of solution processable triphenylamine-anthraquinone imide hybrid systems, Electrochimica Acta, 2013.03.29, Vol. 99, Pages 211-218	14 1-13
X A	CN 101139316 A (Peking University), 12 March 2008 (12.03.2008), claims; examples 4, 11 (Family: none)	14 1-13
X A	CN 102675898 A (Fudan University), 19 September 2012 (19.09.2012), claims; example 4; dye 20 (Family: none)	14 1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 6 5 8 4 5										
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D209/88(2006.01)i, C07D219/14(2006.01)i, C07D265/38(2006.01)i, C07D279/24(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i												
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/06, C07D209/82, C07D209/88, C07D219/14, C07D265/38, C07D279/24, H01L51/50												
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 4 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 4 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 4 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年	
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年											
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年											
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年											
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年											
国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)												
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 5-302081 A（キヤノン株式会社）1993.11.16, 特許請求の範囲、実施例 2 7 及び化合物例 8 2 & US 5378519 A1</td> <td>1, 2, 4, 7, 8, 10-14 3, 5, 6, 9</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 10-251633 A（東洋インキ製造株式会社）1998.09.22, 特許請求の範囲、実施例 8 2 及び化合物 8 3 & US 6280859 B1 & EP 866110 A1 & DE 69825134 T</td> <td>10, 14 1-9, 11-13</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 5-302081 A（キヤノン株式会社）1993.11.16, 特許請求の範囲、実施例 2 7 及び化合物例 8 2 & US 5378519 A1	1, 2, 4, 7, 8, 10-14 3, 5, 6, 9	X A	JP 10-251633 A（東洋インキ製造株式会社）1998.09.22, 特許請求の範囲、実施例 8 2 及び化合物 8 3 & US 6280859 B1 & EP 866110 A1 & DE 69825134 T	10, 14 1-9, 11-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X A	JP 5-302081 A（キヤノン株式会社）1993.11.16, 特許請求の範囲、実施例 2 7 及び化合物例 8 2 & US 5378519 A1	1, 2, 4, 7, 8, 10-14 3, 5, 6, 9										
X A	JP 10-251633 A（東洋インキ製造株式会社）1998.09.22, 特許請求の範囲、実施例 8 2 及び化合物 8 3 & US 6280859 B1 & EP 866110 A1 & DE 69825134 T	10, 14 1-9, 11-13										
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。												
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献												
国際調査を完了した日 0 3 . 0 9 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 6 . 0 9 . 2 0 1 4										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 内藤 康彰 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 4 8 6 4									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 6 5 8 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-232510 A (出光興産株式会社) 2010.10.14, 特許請求の範囲、実施例 2 及び化合物 2 (ファミリーなし)	14 1-13
X A	WO 2010/050197 A1 (出光興産株式会社) 2010.05.06, 特許請求の範囲、実施例 7、14 及び化合物 7 & JP 2010-109161 A & US 2011/0259425 A1 & EP 2348556 A1 & CN 102197504 A & KR 10-2011-0079695 A	14 1-13
X A	JP 2008-098453 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.04.24, 特許請求の範囲、実施例 3 3 及び化合物 3 3 (ファミリーなし)	14 1-13
X A	JP 10-265773 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.10.06, 特許請求の範囲、実施例 2 6 及び化合物 2 3 (ファミリーなし)	14 1-13
X A	JP 9-068819 A (コニカ株式会社) 1997.03.11, 特許請求の範囲、実施例 1 6 - 1 8 及び例示化合物 3 - 1、3 - 3、3 - 1 0、3 - 1 2 & US 5718997 A1	14 1-13
X A	WO 2004/105447 A1 (LG CHEM, LTD.) 2004.12.02, 特許請求の範囲、実施例 1 及び式 1 e & JP 2006-526872 A & US 2006/0209529 A1 & EP 1629700 A1 & KR 10-0808790 B1 & CN 1781342 A & TW 001324495 B	14 1-13
X A	F. Chen, et al., Near-infrared and multicolored electrochromism of solution processable triphenylamine-anthraquinone imide hybrid systems, Electrochimica Acta, 2013.03.29, Vol. 99, Pages 211-218	14 1-13
X A	CN 101139316 A (北京大学) 2008.03.12, 特許請求の範囲及び実施例 4、1 1 (ファミリーなし)	14 1-13
X A	CN 102675898 A (復旦大学) 2012.09.19, 特許請求の範囲、実施例 4 及び染料 2 0 (ファミリーなし)	14 1-13

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 209/82 (2006.01)	C 0 7 D 279/24	
C 0 7 D 209/88 (2006.01)	C 0 7 D 219/14	
	C 0 7 D 209/82	
	C 0 7 D 209/88	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 チャン チシェン

福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 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 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 CC07 CC21 DD59 DD66

4C036 AA02 AA14 AA17

4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03 AF04 EA01 EB01 EC11 ED01

4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB19 GB03 GB32

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

专利名称(译)	红色发光材料，有机发光元件和化合物		
公开(公告)号	JPWO2014203840A1	公开(公告)日	2017-02-23
申请号	JP2015522901	申请日	2014-06-16
[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		
[标]发明人	桑原博一 パツツキャベジウィリアム 波多江泰裕 チャンチシエン 安達千波矢		
发明人	桑原 博一 パツツキャベジ ウィリアム 波多江 泰裕 チャン チシエン 安達 千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D265/38 C07D279/24 C07D219/14 C07D209/82 C07D209/88		
CPC分类号	C07D209/88 C07D209/86 C07D219/02 C07D219/14 C07D223/26 C07D239/26 C07D249/08 C07D265/38 C07D271/107 C07D279/22 C07D279/26 C07D401/14 C07D471/04 C07D487/04 C07D519/00 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012		
FI分类号	C09K11/06.620 C09K11/06.645 C09K11/06 H05B33/14.B C07D265/38 C07D279/24 C07D219/14 C07D209/82 C07D209/88		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD66 4C036/AA02 4C036/AA14 4C036/AA17 4C056/AA02 4C056/AB01 4C056/AC03 4C056/AD05 4C056/AE03 4C056/AF04 4C056/EA01 4C056/EB01 4C056/EC11 4C056/ED01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB19 4C204/GB03 4C204/GB32		
优先权	2013131107 2013-06-21 JP		
其他公开文献	JP6391570B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由以下通式 (1) 表示的化合物是具有高发光效率的红色发光材料。R1至R8表示氢原子或取代基，R1至R8中的至少一个是由以下通式 (2) 表示的基团。Ar1表示亚苯基或亚萘基，n1表示0或1，并且R11至R20表示氢原子或取代基。

