

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-509571

(P2020-509571A)

(43) 公表日 令和2年3月26日(2020.3.26)

| (51) Int.Cl.                | F I            | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b> | H05B 33/14 B   | 3K107       |
| <b>C09K 11/06 (2006.01)</b> | C09K 11/06 660 | 4H048       |
| <b>C07F 5/04 (2006.01)</b>  | C07F 5/04 C5PC | 5F173       |
| <b>H01S 5/36 (2006.01)</b>  | H01S 5/36      |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 99 頁)

(21) 出願番号 特願2019-517445 (P2019-517445)  
 (86) (22) 出願日 平成30年2月21日 (2018. 2. 21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成31年3月29日 (2019. 3. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/007382  
 (87) 国際公開番号 W02018/155724  
 (87) 国際公開日 平成30年8月30日 (2018. 8. 30)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-30528 (P2017-30528)  
 (32) 優先日 平成29年2月21日 (2017. 2. 21)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)

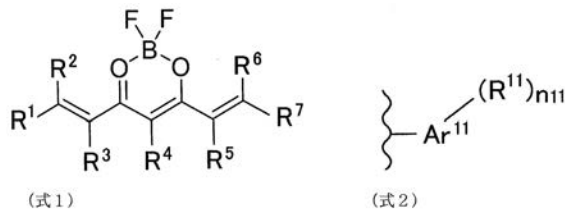
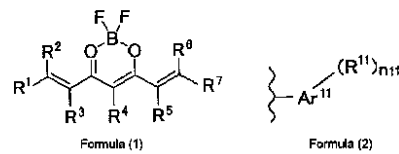
(71) 出願人 504145342  
 国立大学法人九州大学  
 福岡県福岡市西区元岡744  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 リビエル ジャン チャールズ  
 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内  
 (72) 発明者 サンダナヤカ サンガランゲ ドン アトゥラ  
 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内  
 (72) 発明者 キム テヒョン  
 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

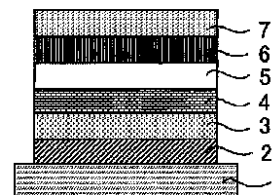
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、化合物およびその使用

(57) 【要約】

下記式(1)で表される化合物は、優れた近赤外線発光体である。R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、Hまたは置換基であり、R<sup>7</sup>は下記式(2)で表される。Ar<sup>11</sup>はアリール基であり、R<sup>11</sup>はアリール基以外の置換基であり、n11は1以上である。



[Fig. 1]

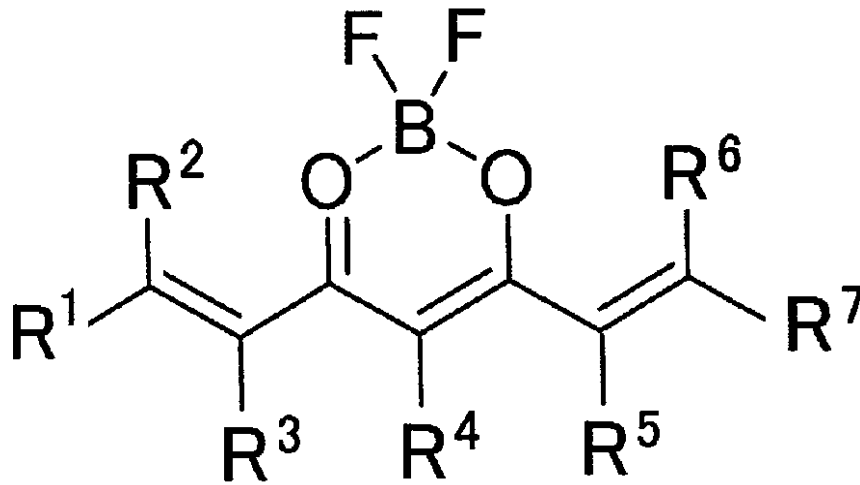


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって

【化 1】



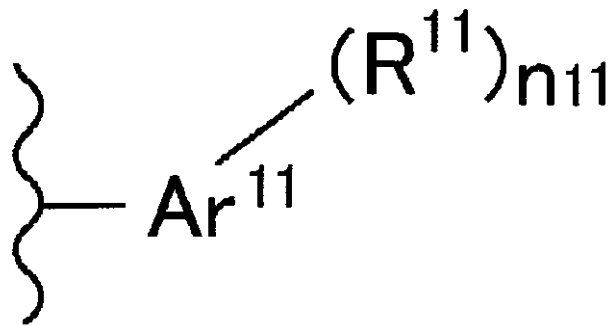
10

(式 1)

20

式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は一緒になって環を形成してもよく、 $R^7$ は、下記式(2)または式(3)で表される基を表し、

【化 2】



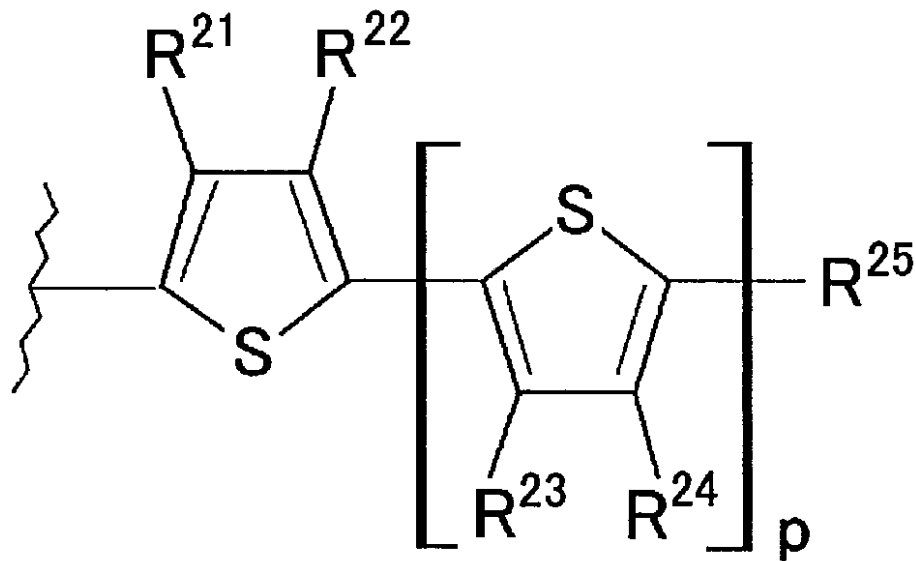
30

(式 2)

40

式中、 $Ar^{11}$ はアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^{11}$ はアリール基以外の置換基を表し、 $n_{11}$ は1から $Ar^{11}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{11}$ が2以上のとき、各 $R^{11}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{11}$ は電子供与基であり、

【化3】



10

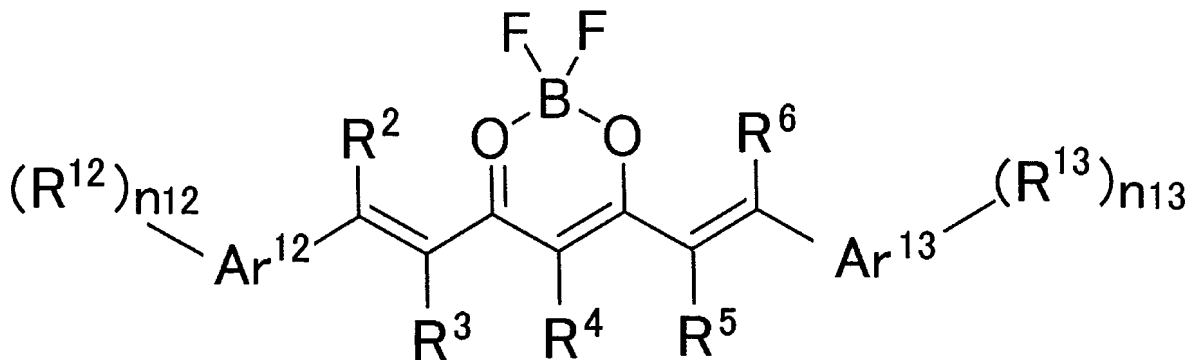
(式3)

式中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$ は0～2の整数である、有機エレクトロルミネッセンス素子。 20

【請求項2】

前記化合物が下記式(11)で表され、

【化4】



30

(式11)

式中、 $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ は、それぞれ独立してアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{12}$ および $R^{13}$ はそれぞれ独立して置換基を表し、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、一緒になって環を形成してもよく、 $R^2$ は $Ar^{12}$ と結合して環を形成してもよく、 $R^6$ は $Ar^{13}$ と結合して環を形成してもよく、 $n_{12}$ は1から $Ar^{12}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{12}$ が2以上のとき、各 $R^{12}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{12}$ は電子供与基であり、 $n_{13}$ は1から $Ar^{13}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{13}$ が2以上のとき、各 $R^{13}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{13}$ は電子供与基である、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 40

【請求項3】

少なくとも1つの $R^{12}$ および少なくとも1つの $R^{13}$ が、それぞれ独立して置換または非置換ジアリールアミノ基である、請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 50

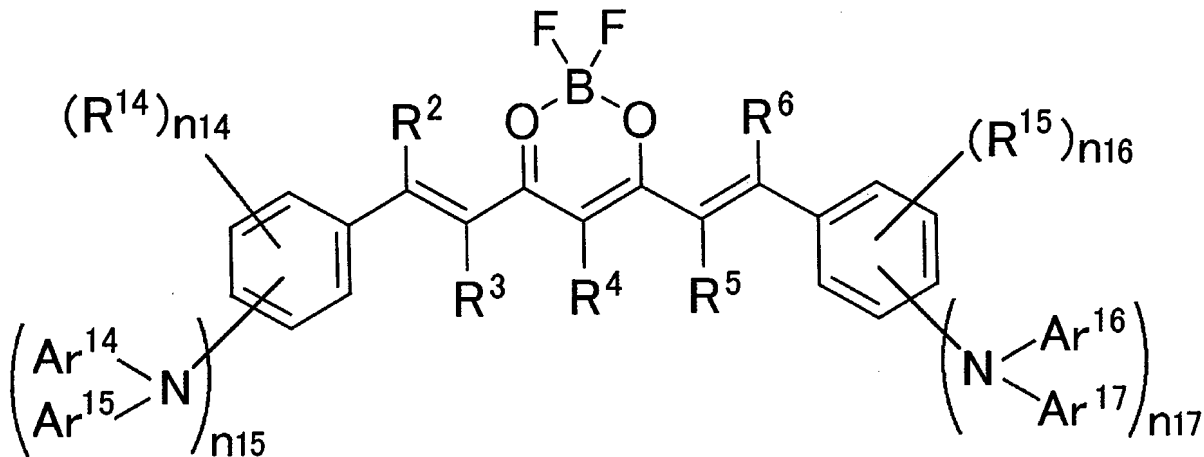
## 【請求項 4】

Ar<sup>12</sup>およびAr<sup>13</sup>が、それぞれ独立してベンゼン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造またはフルオレン構造を有する、請求項 2 または 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 5】

前記化合物が下記式 (12) で表され、

## 【化 5】



(式 12)

式中、Ar<sup>14</sup> ~ Ar<sup>17</sup>は、それぞれ独立して置換または非置換のアリール基を表し、R<sup>2</sup> ~ R<sup>6</sup>はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>はそれぞれ独立して置換または非置換のジアリールアミノ基以外の置換基を表し、R<sup>14</sup>およびR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>15</sup>は、一緒になって環を形成してもよく、n<sub>14</sub>およびn<sub>16</sub>はそれぞれ独立して0以上の整数を表し、n<sub>15</sub>およびn<sub>17</sub>はそれぞれ独立して1以上の整数を表し、n<sub>14</sub> + n<sub>15</sub>は1 ~ 5の整数であり、n<sub>16</sub> + n<sub>17</sub>は1 ~ 5の整数であり、n<sub>14</sub>が2以上のとき、各R<sup>14</sup>は同じであっても異なってもよく、n<sub>15</sub>が2以上のとき、各Ar<sup>14</sup>は同じであっても異なってもよく、各Ar<sup>15</sup>は同じであっても異なってもよく、n<sub>16</sub>が2以上のとき、各R<sup>15</sup>は同じであっても異なってもよく、n<sub>17</sub>が2以上のとき、各Ar<sup>16</sup>は同じであっても異なってもよく、各Ar<sup>17</sup>は同じであっても異なってもよく、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 6】

R<sup>4</sup>が、水素原子、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アリール基、置換または非置換ヘテロアリール基、置換または非置換アルコキシカルボニル基、置換または非置換アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、または二フッ化ホウ素ジケトナート環を含有する基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 7】

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>、またはR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>が一緒になって環を形成している、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 8】

前記化合物が下記式 (21) で表される、

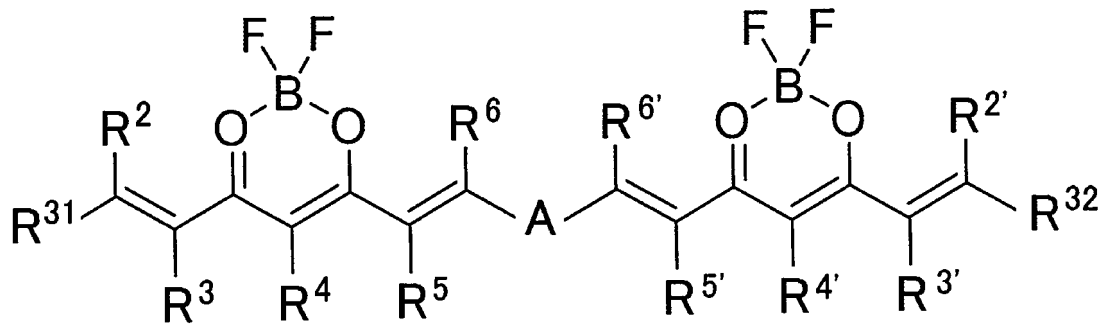
10

20

30

40

【化6】

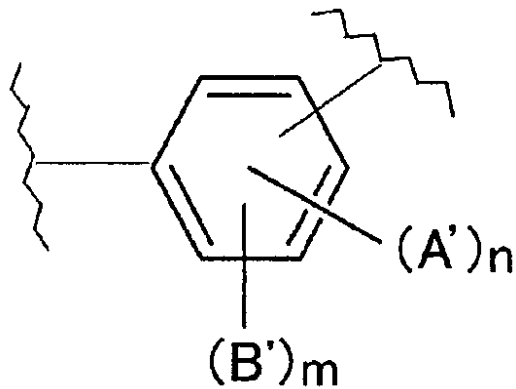


10

(式21)

式中、 $R^2 \sim R^6$ および $R^{2'} \sim R^{6'}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{31}$ および $R^{32}$ はそれぞれ独立して以下のA群のうちの一つを表し、 $R^{31}$ および $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^{32}$ および $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ 、および $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は一緒になって環を形成してもよく、 $R^6$ はAと結合して環を形成してもよく、 $R^7$ はAと結合して環を形成してもよく、Aは下記式(22)または(24)で表される連結基を表し、

【化7】



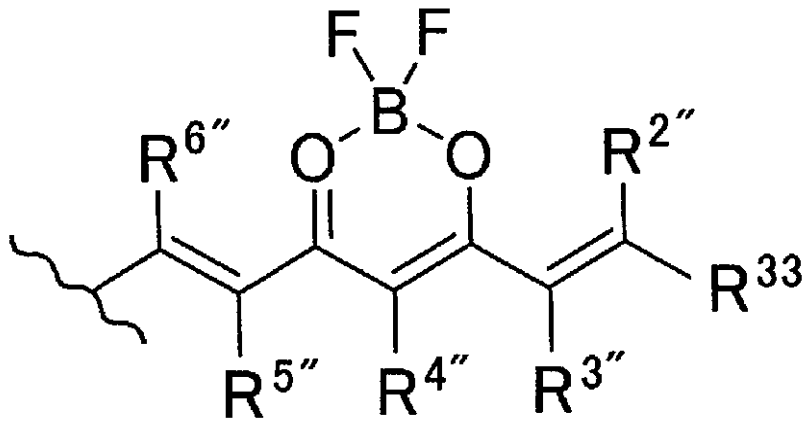
20

(式22)

30

式中、 $n$ は0~4の整数であり、 $m$ は0または1であり、 $A'$ は1~12個の炭素原子を有するアルコキシ基を表し、 $B'$ は下記式(23)で表される基を表し、

【化 8】

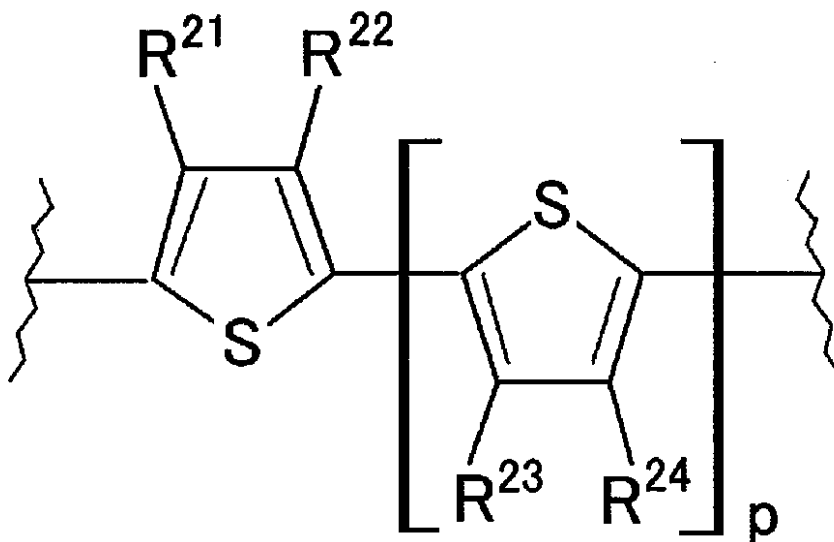


10

(式23)

式中、 $R^{2''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{33}$ は以下のA群のうちの一つを表し、

【化 9】



20

30

(式24)

式中、 $R^{21} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$ は0～2の整数であり、



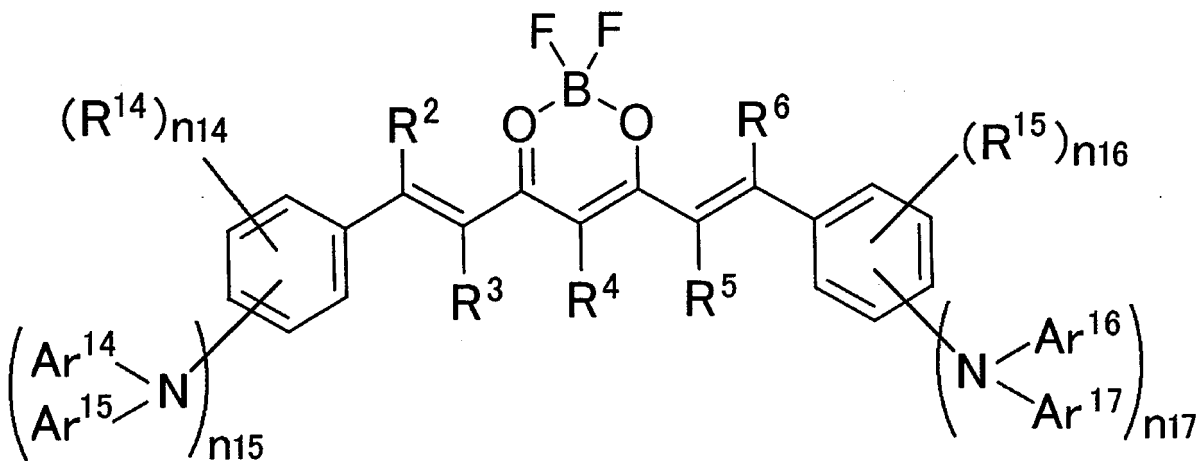
式中、 $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ は、それぞれ独立してアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{12}$ および $R^{13}$ はそれぞれ独立して置換基を表し、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、一緒になって環を形成してもよく、 $n_{12}$ は1から $Ar^{12}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{12}$ が2以上のとき、各 $R^{12}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{12}$ は置換または非置換ジアリールアミノ基であり、 $n_{13}$ は1から $Ar^{13}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{13}$ が2以上のとき、各 $R^{13}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{13}$ は置換または非置換ジアリールアミノ基である、化合物。

【請求項12】

10

下記式(12)で表される化合物であって、

【化12】



20

(式12)

式中、 $Ar^{14} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立して置換または非置換のアリール基を表し、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{14}$ および $R^{15}$ はそれぞれ独立して置換基を表し、 $R^{14}$ および $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^6$ および $R^{15}$ は、一緒になって環を形成してもよく、 $n_{14}$ および $n_{16}$ はそれぞれ独立して0以上の整数を表し、 $n_{15}$ および $n_{17}$ はそれぞれ独立して1以上の整数を表し、 $n_{14} + n_{15}$ は1~5の整数であり、 $n_{16} + n_{17}$ は1~5の整数であり、 $n_{14}$ が2以上のとき、各 $R^{14}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{15}$ が2以上のとき、 $n_{15}$ の括弧内の各ジアリールアミノ基は同じであっても異なってもよく、各 $Ar^{15}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{16}$ が2以上のとき、各 $R^{15}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{17}$ が2以上のとき、 $n_{17}$ の括弧内の各ジアリールアミノ基は、同じであっても異なってもよく、化合物。

30

【請求項13】

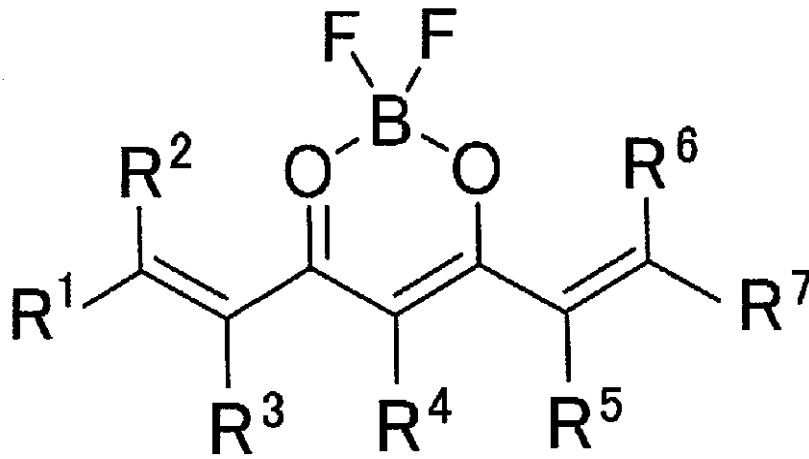
40

バイオイメージングにおける、揮発性酸/塩基のセンサーとしての、光力学療法における、アルツハイマー病の診断における、セラノスティクスにおける、嫌気性環境用の光学センサーとしての、ディスプレイおよび電気通信技術における、または太陽電池における、請求項11または12に記載の化合物の使用。

【請求項14】

下記式(1)で表される化合物の遅延蛍光発光体としての使用：

【化 1 3】



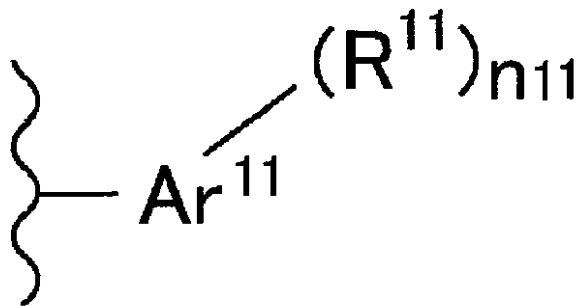
10

(式1)

式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は一緒になって環を形成してもよく、 $R^7$ は、下記式(2)または式(3)で表される基を表し、

20

【化 1 4】

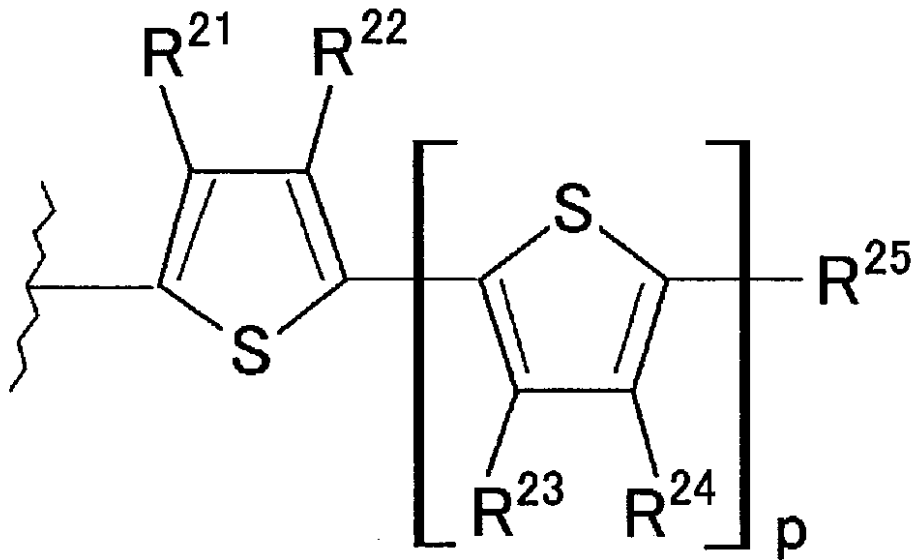


30

(式2)

式中、 $Ar^{11}$ はアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^{11}$ はアリール基以外の置換基を表し、 $n_{11}$ は1から $Ar^{11}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{11}$ が2以上のとき、各 $R^{11}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{11}$ は電子供与基であり、

【化 1 5】



10

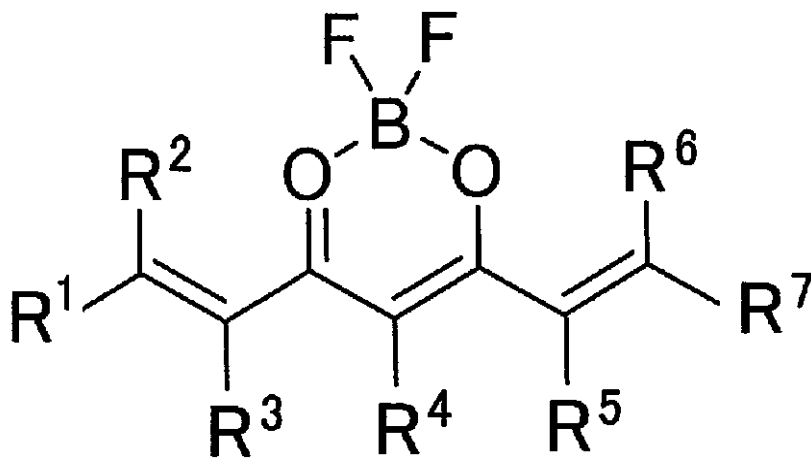
(式 3)

式中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$ は  $0 \sim 2$  の整数である。 20

【請求項 1 5】

下記式 (1) で表される化合物の有機半導体レーザにおける発光体としての使用：

【化 1 6】

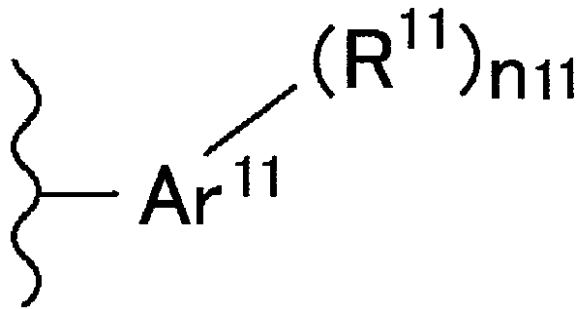


30

(式 1)

式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^1$ および  $R^2$ 、 $R^2$  および  $R^3$ 、 $R^3$  および  $R^4$ 、 $R^4$  および  $R^5$ 、 $R^5$  および  $R^6$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は一緒になって環を形成してもよく、 $R^7$ は、下記式 (2) または式 (3) で表される基を表し、 40

【化 1 7】



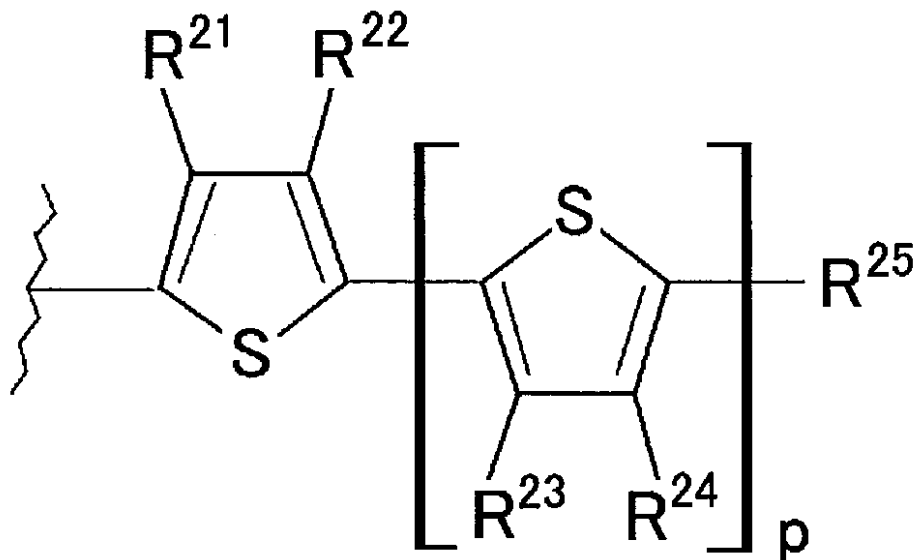
10

(式 2)

式中、 $Ar^{11}$ はアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^{11}$ はアリール基以外の置換基を表し、 $n^{11}$ は1から $Ar^{11}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n^{11}$ が2以上のとき、各 $R^{11}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{11}$ は電子供与基であり、

【化 1 8】

20



30

(式 3)

式中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$ は0～2の整数である。

40

【請求項 1 6】

前記有機半導体レーザが、一次ブラッグ散乱領域に囲まれた二次ブラッグ散乱領域からなる光共振器構造を有する、請求項 1 5 に記載の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、化合物およびその使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

可視スペクトル領域の有機エレクトロルミネッセンス素子は著しい進歩を遂げている。

50

近年、近赤外（NIR）領域（すなわち、700～2500nm）で発光する有機エレクトロルミネッセンス素子への関心が高まっている。これらのNIR有機エレクトロルミネッセンス素子の潜在的な用途は、バイオイメージング、医療用カメラ、センサー、防犯カメラ、暗視ディスプレイおよび情報保護ディスプレイにおいて興味深いものである。有機エレクトロルミネッセンス素子における使用において、高効率のNIR発光体が早急に必要とされている。

### 【0003】

効果的な三重項励起子の発光への活用は、高性能NIRエレクトロルミネッセンス素子を製造する上で重要な課題の1つである。例えば、発光性重金属錯体は、10%を超える外部量子効率および700nmより長い波長での発光ピークを有する高性能NIR有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に成功してきた。しかしながら、プラチナおよびイリジウムなどの重金属は高コスト及び稀少資源であるため、これらを含む重金属錯体の使用は商業的用途にとって重大な欠点である。NIR有機エレクトロルミネッセンス素子における代替方法は、重金属を含まない有機分子の使用に基づく。1959年に、Owen G. Wheelerとその共同研究者によって最初のNIR有機発光分子が開発された（非特許文献1参照）。60年近く経っても、NIR有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率は、710nmおよび760nmのエレクトロルミネッセンスピーク波長に対して、それぞれ2.1%、1.9%の値にしか達していない（非特許文献2～7参照）。

### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

### 【0004】

【非特許文献1】Owen H. Wheeler, Chem. Rev., 1959, 4, 629-666.

【非特許文献2】M. Cocchi, J. Kalinowski, D. Virgili, V. Fattori, S. Develay and J. A. G. Williams, Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 163508.

【非特許文献3】Kenneth R. Graham, Yixing Yang, Jonathan R. Sommer, Abigail H. Shelton, Kirk S. Schanze, Jiangeng Xue and John R. Reynolds, Chem. Mater., 2011, 24, 5305-5312.

【非特許文献4】Hyo Joong Lee, Henry C. Leventis, Soo-Jin Moon, Peter Chen, Seigo Ito, Saif A. Haque, Tomas Torres, Frank Nueesch, Thomas Geiger, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Graetzel and Md. Khaja Nazeeruddin, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 2735-2742.

【非特許文献5】Renqiang Yang, Renyu Tian, Jingai Yan, Yong Zhang, Jian Yang, Qiong Hou, Wei Yang, Chi Zhang and Yong Cao, Macromolecules, 2005, 38, 244-253.

【非特許文献6】Leyu Wang, Jingwei Bai, Yujing Li and Yu Huang, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 2439-2442.

【非特許文献7】Jie Xue, Chen Li, Lijun Xin, Lian Duan and Juan Qiao, Chem. Sci., 2016, 7, 2888-2895.

### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

### 【0005】

本発明の目的は、重金属を含まない新規の効率的なNIR有機発光体を開発することである。

【0006】

鋭意検討の結果、本発明者らは、特定の構造を有する化合物群がNIR発光体として優れた性質を有することを見出した。さらに、本発明者らは、この化合物群には、遅延蛍光発光体として有用な化合物が含まれることを見出し、高いNIR発光効率を有する有機発光素子が提供され得ることを明らかにした。すなわち、本発明者らは以下の発明を提供した。

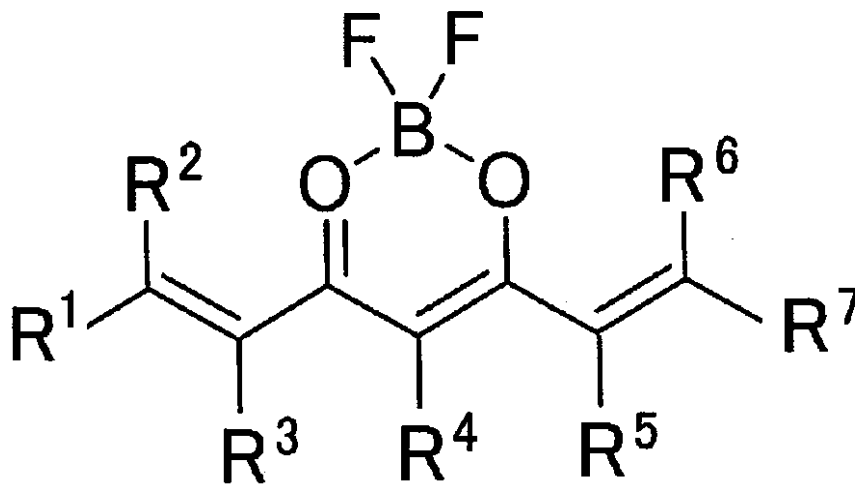
【0007】

[1] 下記式(1)で表される化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0008】

【化1】



20

(式1)

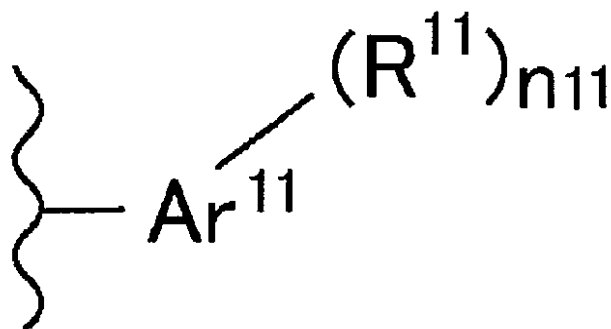
【0009】

30

式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は一緒になって環を形成してもよく、 $R^7$ は、下記式(2)または式(3)で表される基を表す。

【0010】

【化2】



40

(式2)

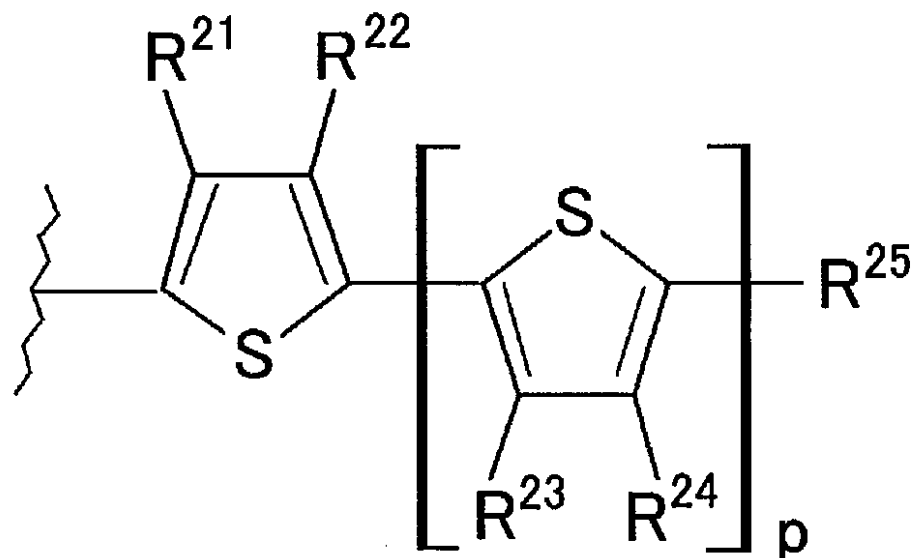
【0011】

50

式中、 $Ar^{11}$ はアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^{11}$ はアリール基以外の置換基を表し、 $n_{11}$ は1から $Ar^{11}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{11}$ が2以上のとき、各 $R^{11}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{11}$ は電子供与基である。

【0012】

【化3】



10

20

(式3)

【0013】

式中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$ は0～2の整数である。

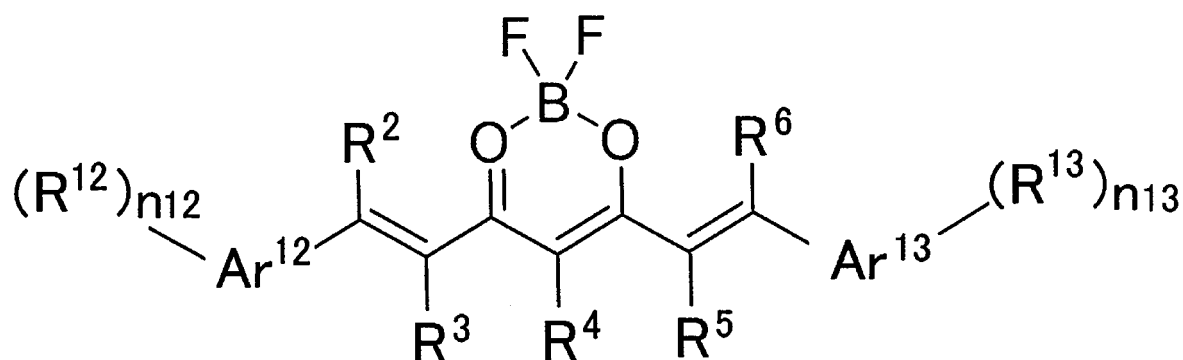
【0014】

[2] 前記化合物が下記式(11)で表される、[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【0015】

【化4】



40

(式11)

【0016】

式中、 $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ は、それぞれ独立してアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{12}$ および $R^{13}$

50

はそれぞれ独立して置換基を表し、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、一緒になって環を形成してもよく、 $R^2$ は $Ar^{12}$ と結合して環を形成してもよく、 $R^6$ は $Ar^{13}$ と結合して環を形成してもよく、 $n_{12}$ は1から $Ar^{12}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{12}$ が2以上のとき、各 $R^{12}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{12}$ は電子供与基であり、 $n_{13}$ は1から $Ar^{13}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{13}$ が2以上のとき、各 $R^{13}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{13}$ は電子供与基である。

【0017】

[3] 少なくとも1つの $R^{12}$ および少なくとも1つの $R^{13}$ が、それぞれ独立して置換または非置換ジアリールアミノ基である、[2]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0018】

[4]  $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ が、それぞれ独立してベンゼン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造またはフルオレン構造を有する、[2]または[3]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

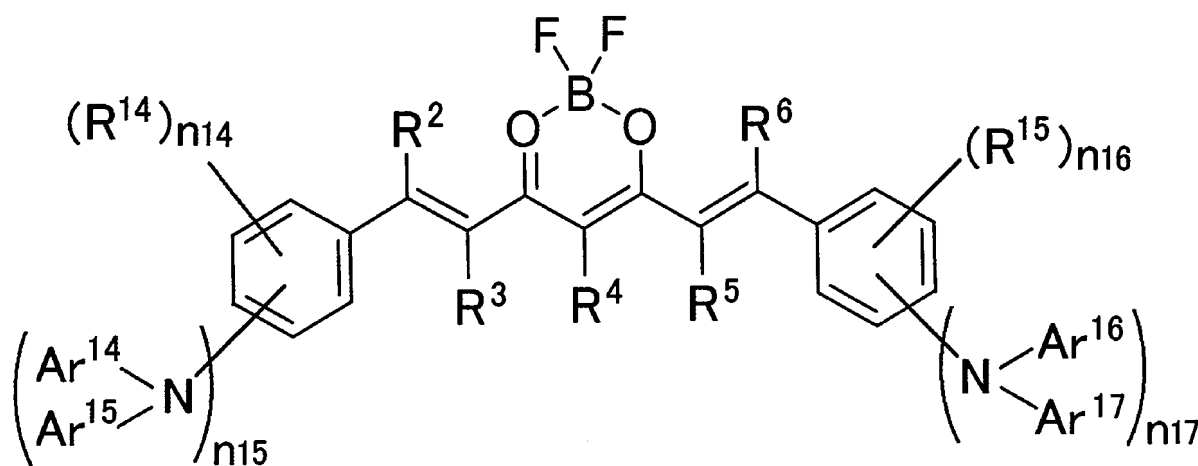
【0019】

[5] 前記化合物が下記式(12)で表される、[1]~[3]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0020】

【化5】

20



30

(式12)

【0021】

式中、 $Ar^{14} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立して置換または非置換のアリール基を表し、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{14}$ および $R^{15}$ はそれぞれ独立して置換または非置換のジアリールアミノ基以外の置換基を表し、 $R^{14}$ および $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^6$ および $R^{15}$ は、一緒になって環を形成してもよく、 $n_{14}$ および $n_{16}$ はそれぞれ独立して0以上の整数を表し、 $n_{15}$ および $n_{17}$ はそれぞれ独立して1以上の整数を表し、 $n_{14} + n_{15}$ は1~5の整数であり、 $n_{16} + n_{17}$ は1~5の整数であり、 $n_{14}$ が2以上のとき、各 $R^{14}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{15}$ が2以上のとき、各 $Ar^{14}$ は同じであっても異なってもよく、各 $Ar^{15}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{16}$ が2以上のとき、各 $R^{15}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{17}$ が2以上のとき、各 $Ar^{16}$ は同じであっても異なってもよく、各 $Ar^{17}$ は同じであっても異なってもよい。

40

【0022】

[6]  $R^4$ が、水素原子、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アリール基、置換または非置換ヘテロアリール基、置換または非置換アルコキシカルボニル基、置換または非置換アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、または二フッ化ホウ素ジケトナ

50

ート環を含有する基である、[1]~[5]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

[7]  $R^3$ および $R^4$ 、または $R^4$ および $R^5$ が一緒になって環を形成している、[1]~[6]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

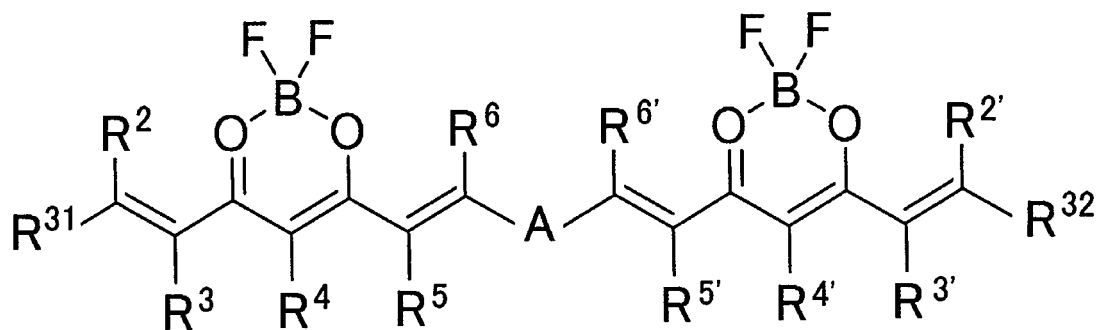
【0024】

[8] 前記化合物が下記式(21)で表される、[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】

【化6】

10



20

(式21)

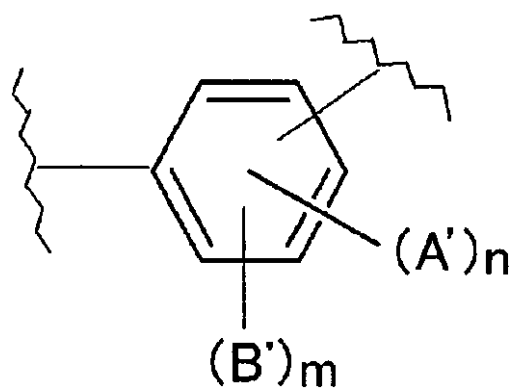
【0026】

式中、 $R^2 \sim R^6$ および $R^{2'} \sim R^{6'}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{31}$ および $R^{32}$ はそれぞれ独立して以下のA群のうちの一つを表し、 $R^{31}$ および $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^{32}$ および $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ 、および $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は一緒になって環を形成してもよく、 $R^6$ はAと結合して環を形成してもよく、 $R^7$ はAと結合して環を形成してもよく、Aは下記式(22)または(24)で表される連結基を表す。

【0027】

【化7】

30



40

(式22)

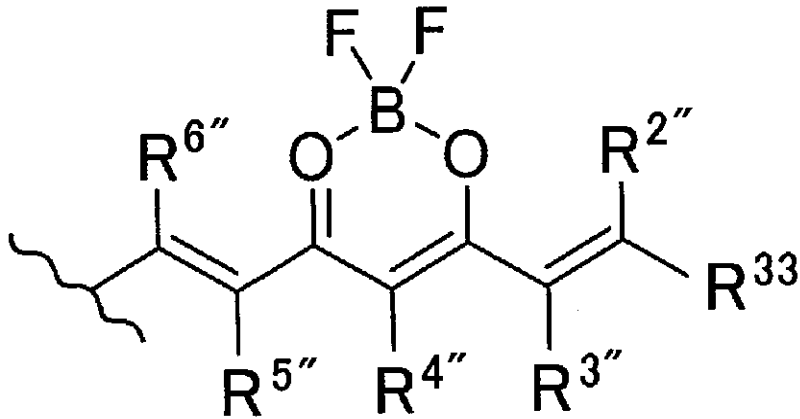
【0028】

式中、nは0~4の整数であり、mは0または1であり、A'は1~12個の炭素原子を有するアルコキシ基を表し、B'は下記式(23)で表される基を表す。

【0029】

50

【化 8】



10

(式 23)

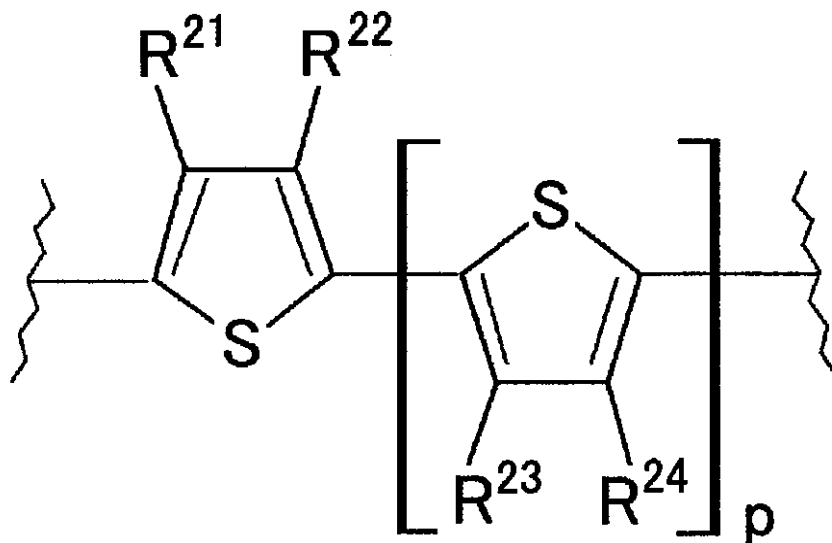
【0030】

式中、 $R^{2''} \sim R^{6''}$  は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{33}$  は以下の A 群のうちの一つを表す。

【0031】

【化 9】

20



30

(式 24)

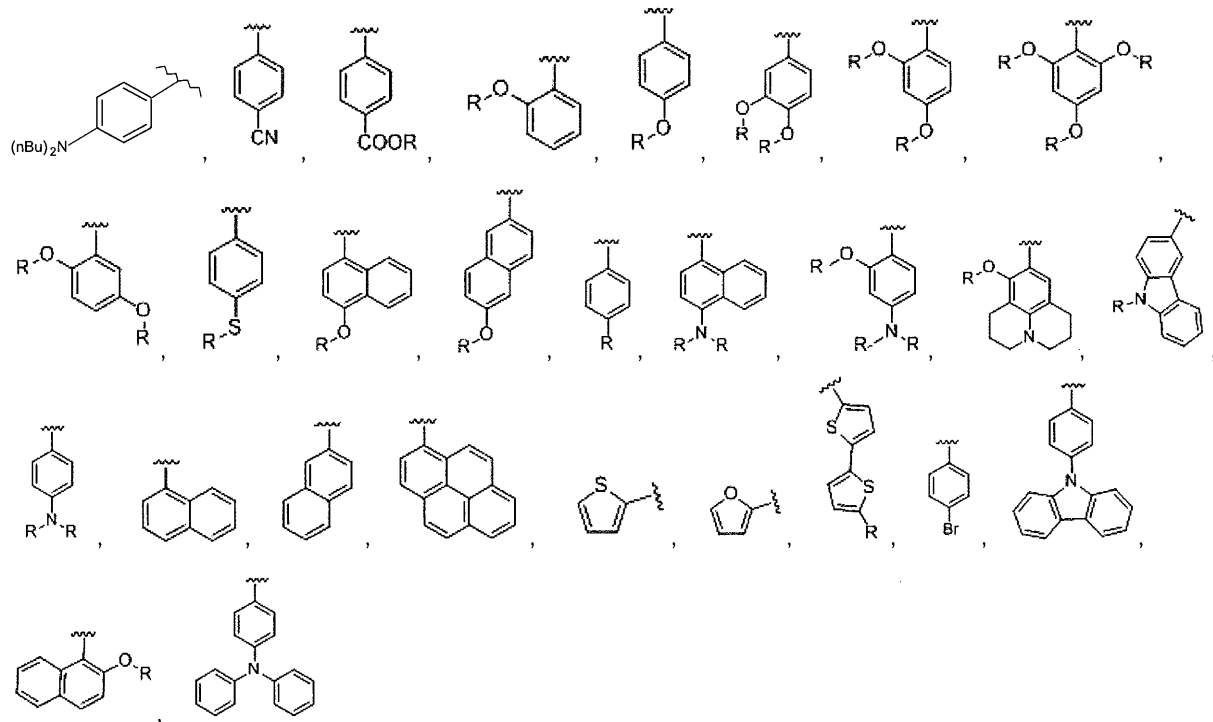
40

【0032】

式中、 $R^{21} \sim R^{24}$  はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$  は 0 ~ 2 の整数である。

【0033】

## 【化10】



10

20

(A群)

## 【0034】

式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子、1～12個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、6～10個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール基、または置換または非置換のヘテロアリール基を表し、nBuはノルマルブチル基を表す。

## 【0035】

[9] 遅延蛍光を発光する、[1]～[8]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

## 【0036】

[10] 700～1,500nmの範囲で極大発光波長を示す、[1]～[9]のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0037】

[11] 式(11)で表される化合物。

## 【0038】

[12] 式(12)で表される化合物。

## 【0039】

[13] バイオイメージングにおける、揮発性酸/塩基のセンサーとしての、光力学療法における、アルツハイマー病の診断における、セラノスティクスにおける、嫌気性環境用の光学センサーとしての、ディスプレイおよび電気通信技術における、または太陽電池における、[11]または[12]に記載の化合物の使用。

40

## 【0040】

[14] 遅延蛍光発光体としての式(1)で表される化合物の使用。

## 【0041】

[15] 有機半導体レーザにおける発光体としての式(1)で表される化合物の使用。

## 【0042】

[16] 前記有機半導体レーザが、一次ブラッグ散乱領域に囲まれた二次ブラッグ散乱領域からなる光共振器構造を有する、[15]に記載の化合物の使用。

## 【0043】

50

式(1)で表される化合物は優れたNIR発光体である。式(1)は、NIR遅延蛍光発光体として有用である化合物、ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子および有機半導体レーザにおける発光体として使用され得る化合物を含む。式(1)の化合物を含む有機発光素子は、NIR線領域で高い発光効率を示す。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】図1は、有機エレクトロルミネッセンス素子の層構造の一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は、化合物1の溶液の正規化電子吸収スペクトルである。

【図3】図3は、化合物1の溶液の正規化蛍光発光スペクトルである。

10

【図4】図4は、化合物1の薄膜の正規化電子吸収スペクトルである。

【図5】図5は、化合物1の薄膜の正規化蛍光発光スペクトルである。

【図6】図6(a)~(e)は、化合物1~5のそれぞれの薄膜の過渡フォトルミネッセンススペクトルである。

【図7】図7は、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8】図8は、化合物1の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流密度の特性図である。

【図9】図9は、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-外部量子効率の特性図である。

20

【図10】図10は、実施例4のASE測定構成の概略図である。

【図11】図11は、異なるドーピング濃度を有するCBP/化合物1のブレンド膜のASEスペクトルである。

【図12】図12は、異なるポンプ強度でのCBP/化合物1のブレンド膜のASEスペクトルである。

【図13】図13は、CBP/化合物1のブレンド膜において測定された励起強度の関数としての出力強度である。

【図14】図14(a)~(c)は、実施例5のDFBレーザにおけるDFB構造の概略図およびSEM像である。

【図15】図15は、異なる励起強度において、実施例5のDFBレーザの表面に対して垂直に測定された発光スペクトルである。

30

【図16】図16は、実施例5のDFBレーザにおいて測定された励起強度の関数としてプロットされた出力強度である。

【図17】図17は、異なるパルス幅における実施例5のDFBレーザの発光スペクトルである。

【図18】図18は、それぞれ異なるパルス幅における実施例5のDFBレーザの発光スペクトルである。

【図19】図19は、それぞれ異なるパルス幅における実施例5のDFBレーザの発光スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

40

【0045】

以下に本発明の内容を詳細に説明する。以下で、本発明の代表的な実施形態および具体的な実施例を参照しながら本発明の要素が説明され得るが、本発明は、その実施形態および実施例に限定されるものではない。本明細書において上限値および/または下限値に関して表される数値範囲は、上限値および/または下限値を含む範囲を意味する。室温は25を意味する。

【0046】

本発明で使用される化合物中に存在する水素原子は、同位体種に特に限定されず、例えば、分子中の全ての水素原子が<sup>1</sup>Hであってよく、それらの全て、または一部が<sup>2</sup>H(重水素(D))であってよい。

50

## 【0047】

本出願において言及されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。アルキル基は、好ましくは1~20個の炭素原子、より好ましくは1~12個の炭素原子、さらに好ましくは1~8個の炭素原子、さらに好ましくは1~6個の炭素原子を有する(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基およびn-ドデシル基)。環状アルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ビスクロ[2.1.1]ヘキシル基およびビスクロ[2.2.1]ヘプチル基が挙げられる。アルキル基は置換されていてもよい。この場合の置換基の例としては、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、ジアリールアミノ基(9-カルバゾリル基など)およびシアノ基が挙げられ、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基が好ましい。

10

## 【0048】

本出願において言及されるアルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。アルケニル基は、好ましくは2~20個の炭素原子、より好ましくは2~12個の炭素原子、さらに好ましくは2~8個の炭素原子、さらに好ましくは2~6個の炭素原子を有する。アルケニル基の例としては、ビニル基、ブタジエニル基、ヘキサトリエニル基、1-シクロヘキセニル基が挙げられる。アルケニル基は置換されていてもよい。この場合の置換基の例としては、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、ジアリールアミノ基(9-カルバゾリル基など)およびシアノ基が挙げられる。

20

## 【0049】

本出願において言及されるアリール基は、単一の芳香環を含有する構造、または互いに縮合した2つ以上の芳香環を含有する構造を有し得る。アリール基は、好ましくは6~22個の環骨格形成炭素原子、より好ましくは6~18個の環骨格形成炭素原子、さらに好ましくは6~14個の環骨格形成炭素原子、およびさらに好ましくは6~10個の環骨格形成炭素原子を有する。アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラニル基、2-アントラニル基、9-アントラニル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、1-ピレニル基および2-ピレニル基が挙げられる。アリール基は置換されていてもよい。この場合の置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、ジアリールアミノ基(9-カルバゾリル基など)、およびシアノ基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基が好ましい。

30

## 【0050】

本出願において言及されるヘテロアリール基は、単一のヘテロ芳香環を含有する構造、または互いに縮合した2つ以上のヘテロ芳香環を含有する構造を有し得る。ヘテロアリール基は、少なくとも1つのヘテロ芳香環および少なくとも1つの芳香環を含有し得る。ヘテロアリール基は、好ましくは5~22個の環骨格形成原子、より好ましくは5~18個の環骨格形成原子、さらに好ましくは5~14個の環骨格形成原子、およびさらに好ましくは5~10個の環骨格形成原子を有する。ヘテロアリール基の例としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、1-イソキノリル基および3-イソキノリル基が挙げられる。ヘテロアリール基の他の例としては、ベンゾフリル基、ピロリル基、インドリル基、イソインドリル基、アザインドリル基、ベンゾチエニル基、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリル基、イミダ

40

50

ゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、シンノリニル基、フタラジニル基およびキナゾリニル基が挙げられる。ヘテロアリアル基は置換されていてもよい。この場合の置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、ジアリアルアミノ基（9-カルバゾリル基など）およびシアノ基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基が好ましい。

【0051】

本出願において言及されるアルコキシ基のアルキル部分については、アルキル基についての説明が参照され得る。

10

【0052】

本出願において言及されるアリールオキシ基のアリール部分については、アリール基についての説明が参照され得る。

【0053】

本出願において言及されるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子が好ましい。

【0054】

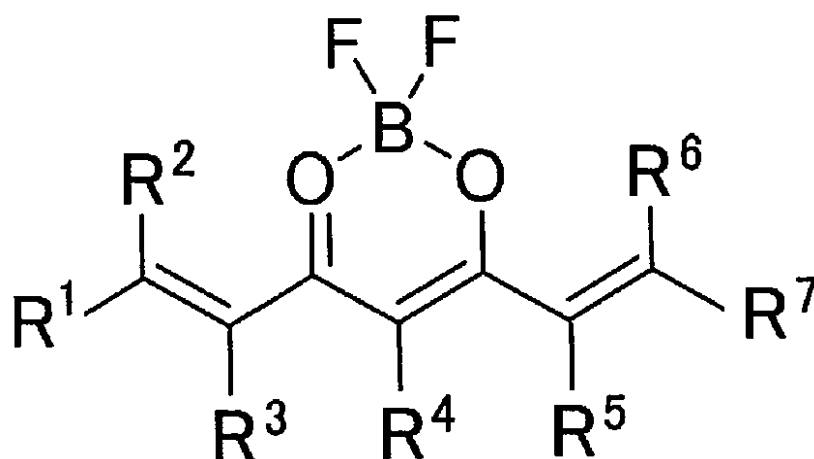
式(1)で表される化合物

本発明の化合物は、下記式(1)で表される構造を有する。

20

【0055】

【化11】



30

(式1)

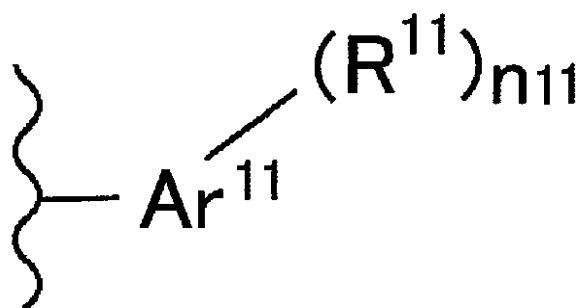
【0056】

式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は一緒になって環を形成してもよく、 $R^7$ は、下記式(2)または式(3)で表される基を表す。

40

【0057】

【化 1 2】



10

(式 2)

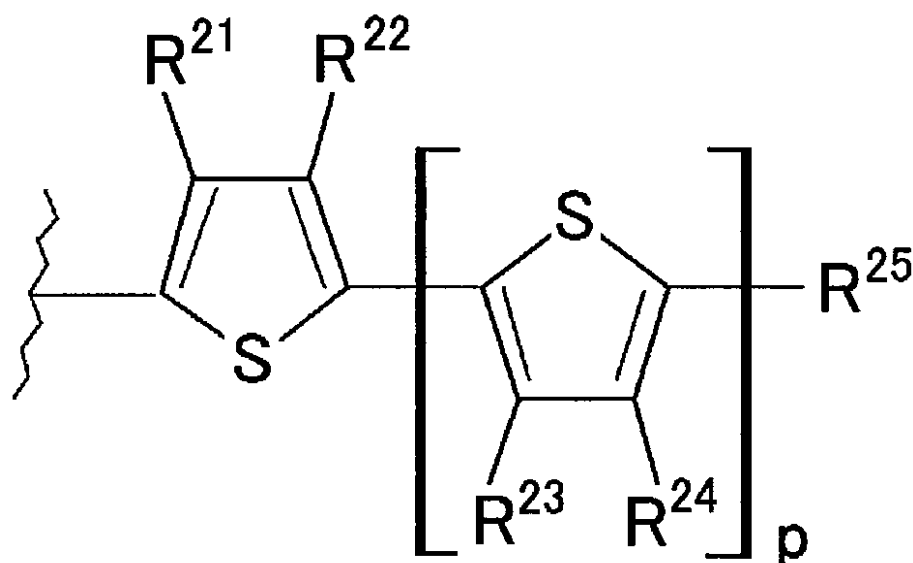
【0058】

式中、 $Ar^{11}$ はアリール基またはアリール置換アリール基を表し、 $R^{11}$ はアリール基以外の置換基を表し、 $n^{11}$ は1から $Ar^{11}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n$ が2以上のとき、各 $R^{11}$ は同じであっても異なってもよく、少なくとも1つの $R^{11}$ は電子供与基である。

【0059】

20

【化 1 3】



30

(式 3)

【0060】

式中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$ は0～2の整数である。

【0061】

式(1)中の $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^6$ の置換基としては、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のヘテロアリール基、置換または非置換のアルコキシカルボニル基、置換または非置換のアリールオキシカルボニル基およびハロゲン原子が好ましい。好ましい実施形態において、 $R^1$ は置換基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ は水素原子であり、 $R^4$ は水素原子または置換基である。より好ましい実施形態では、 $R^1$ は置換または非置換のアリ

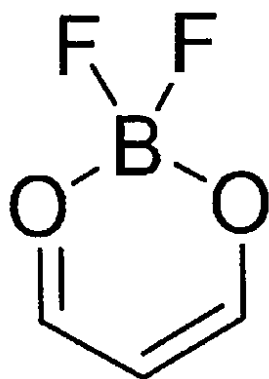
40

50

ール基、置換または非置換のヘテロアリール基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ は水素原子であり、 $R^4$ は水素原子、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のヘテロアリール基、置換または非置換のアルコキシカルボニル基、置換または非置換のアリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、または二フッ化ホウ素ジケトナート環を含有する基である。二フッ化ホウ素ジケトナート環は、下記式で表される。

【0062】

【化14】



10

20

【0063】

式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、一緒になって環を形成するのに必要な原子団となり得る。 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、一緒になって置換または非置換のアルキレン基、置換または非置換のアルケニレン基、または置換または非置換のアルキニレン基であることが好ましく、より好ましくは置換または非置換のアルキレン基、または置換または非置換のアルケニレン基であり、さらに好ましくは置換または非置換のアルキレン基である。アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基において置換され得る置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基が挙げられる。 $R^1$ および $R^2$ 、 $R^2$ および $R^3$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^5$ および $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、一緒になって、好ましくは4~10個の環骨格形成原子を有する環、より好ましくは5~8個の環骨格形成原子を有する環、さらに好ましくは5~7個の環骨格形成原子を有する環を形成する。環の例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環およびシクロヘプタン環が挙げられる。

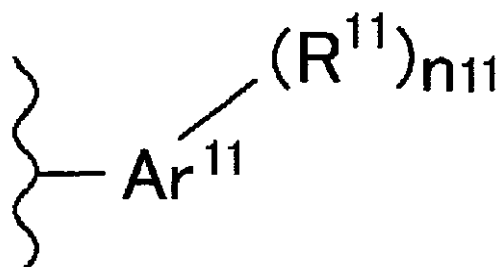
30

【0064】

式(1)中の $R^7$ は、下記式(2)で表される基であり得る。

【0065】

【化15】



40

式(2)

50

## 【0066】

式(2)中の $A r^{11}$ は、アリール基またはアリール置換アリール基を表す。アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラニル基、2-アントラニル基および9-アントラニル基が挙げられ、フェニル基、1-ナフチル基および2-ナフチル基が好ましい。アリール置換アリール基の例としては、ピフェニル-2-イル基、ピフェニル-3-イル基、ピフェニル-4-イル基、パラ-テルフェニル-2-イル基、パラ-テルフェニル-3-基、パラ-テルフェニル-4-基、メタ-テルフェニル-2-イル基、メタ-テルフェニル-3-イル基、およびメタ-テルフェニル-4-イル基が挙げられ、ピフェニル-3-イル基およびピフェニル-4-イル基が好ましい。アリール置換アリール基中の2つ以上の芳香環は、直接結合、または置換または非置換のメチレン基などの連結基を介して互いに結合してさらなる環を形成し得る。

10

## 【0067】

式(2)中の $R^{11}$ は、アリール基以外の置換基を表す。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基(アルコキシカルボニルオキシ基など)、第1級アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、トリアルキルシリル基、およびトリアルキルシリルオキシ基が挙げられる。これらの基は、さらに置換され得る。

20

## 【0068】

式(2)中の $n_{11}$ は、1から $A r^{11}$ における置換可能な位置の数までの整数を表す。 $n_{11}$ は1~3が好ましく、1または2がより好ましい。 $n$ が2以上のとき、各 $R^{11}$ は同じであっても異なってもよい。少なくとも1つの $R^{11}$ は電子供与基である。本出願において、電子供与基とは、ハメットの $p$ 値が0未満の置換基を意味する。電子供与基は、ハメットの $p$ 値が-0.1未満である置換基が好ましく、ハメットの $p$ 値が-0.2未満である置換基がより好ましい。ハメットの $p$ 値は、以下の等式(I)で計算される。

30

## 【0069】

等式(I)

$$p = \log K_x - \log K_H$$

## 【0070】

式中、 $K_H$ は25℃の水中の安息香酸のイオン化定数を表し、 $K_x$ は25℃の水中でパラ位に置換基を有する安息香酸のイオン化定数を表す。電子供与基の例としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、第1級アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、トリアルキルシリル基およびトリアルキルシリルオキシ基が挙げられる。

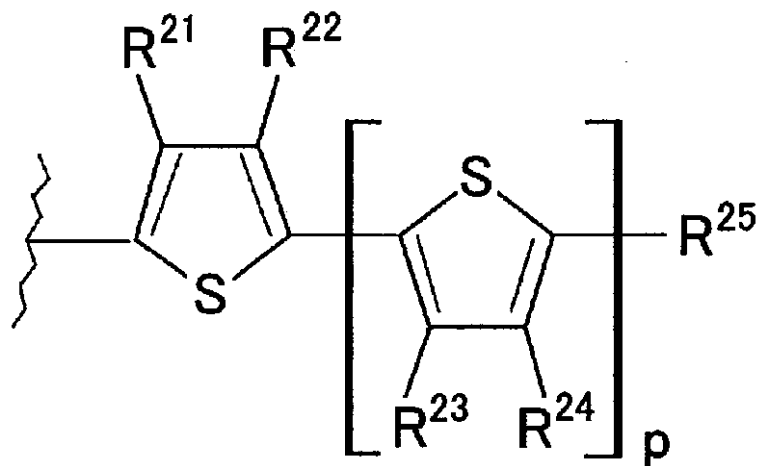
40

## 【0071】

式(1)中の $R^7$ は、下記式(3)で表される基であり得る。

## 【0072】

【化16】



(式3)

【0073】

式(3)中の $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。 $R^{21} \sim R^{25}$ としての置換基については、式(2)中の $R^{11}$ としての置換基の説明が参照され得る。 $R^{21} \sim R^{24}$ としての置換基の好ましい例としては、アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基が挙げられ、アルキル基がより好ましい。 $R^{25}$ としての置換基の好ましい例としては、アルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基が挙げられ、アルケニル基がより好ましい。これらのアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基およびアルキニル基はさらに置換され得る。式(3)の好ましい実施形態において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基であり、 $R^{25}$ は置換基である。式(3)のより好ましい実施形態において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は独立して水素原子であり、 $R^{25}$ は置換または非置換のアルケニル基である。

20

【0074】

式(3)中の $p$ は、0~2の整数である。

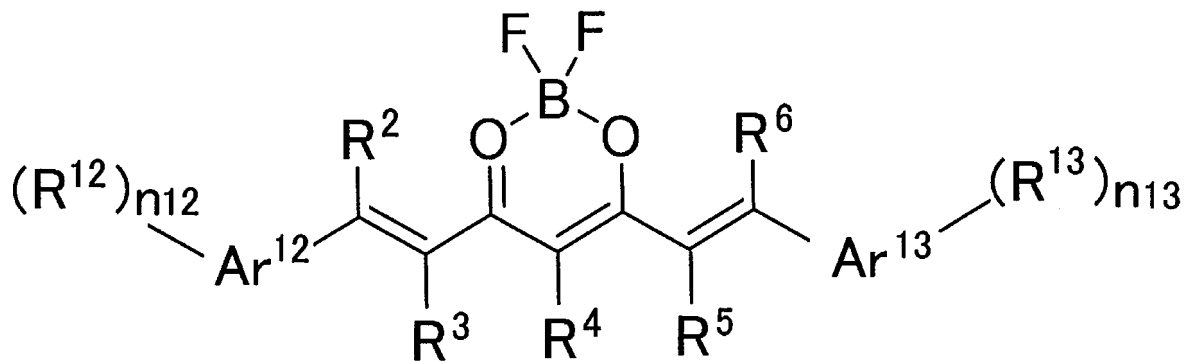
30

【0075】

式(1)は、下記式(11)で表される化合物を含むことが好ましい。

【0076】

【化17】



(式11)

【0077】

50

式(11)中の $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ は、各々独立してアリアル基またはアリアル置換アリアル基を表す。アリアル置換アリアル基については、式(2)中の $Ar^{11}$ としてのアリアル置換アリアル基についての説明が参照され得る。

【0078】

$R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。 $R^{12}$ および $R^{13}$ はそれぞれ独立して置換基を表す。 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ は一緒になって環を形成し得る。 $R^2$ は、 $Ar^{12}$ と結合して環を形成してよく、 $R^6$ は $Ar^{13}$ と結合して環を形成してもよい。 $n_{12}$ は1から $Ar^{12}$ における置換可能な位置の数までの整数を表す。 $n_{12}$ が2以上のとき、各 $R^{12}$ は同じであっても異なってもよい。少なくとも1つの $R^{12}$ は電子供与基である。 $n_{13}$ は1から $Ar^{13}$ における置換可能な位置の数までの整数を表し、 $n_{13}$ が2以上のとき、各 $R^{13}$ は同じであっても異なってもよい。少なくとも1つの $R^{13}$ は電子供与基である。 $n_{12}$ および $n_{13}$ は、1~3が好ましく、1または2がより好ましい。

10

【0079】

式(11)中の $R^2 \sim R^6$ としての置換基については、式(1)中の $R^2 \sim R^6$ としての置換基の説明が参照され得る。式(11)中の $R^{12} \sim R^{13}$ としての置換基および電子供与基については、式(2)中の $R^{11}$ としての置換基および電子供与基の説明が参照され得る。 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^2$ および $Ar^{12}$ 、または $R^6$ および $Ar^{13}$ が一緒になって形成する環については、式(1)中の環の説明が参照され得る。 $R^{12}$ および $R^{13}$ の電子供与基としては、ジアリアルアミノ基が好ましい。ジアリアルアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、ジ(1-ナフチル)アミノ基、ジ(2-ナフチル)アミノ基および9-カルバゾリル基が挙げられる。ジアリアルアミノ基は置換されていてもよい。この場合の置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、およびジアリアルアミノ基(9-カルバゾリル基など)が挙げられる。

20

【0080】

式(11)の好ましい第1の実施形態では、 $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ は、それぞれ独立してベンゼン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造またはフルオレン構造を有する。

【0081】

式(11)の好ましい第2の実施形態では、 $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ は、それぞれ独立して、置換または非置換のフェニル基、置換または非置換の1-ナフチル基、置換または非置換の2-ナフチル基、置換または非置換のビフェニル-2-イル基、置換または非置換のビフェニル-3-イル基、または置換または非置換のビフェニル-4-イル基である。ビフェニル-2-イル基、ビフェニル-3-イル基およびビフェニル-4-イル基中の2つのベンゼン環は、直接結合、または置換または非置換のメチレン基などの連結基を介して互いに結合され得る。

30

【0082】

式(11)の好ましい第3の実施形態では、少なくとも1つの $R^{12}$ および少なくとも1つの $R^{13}$ は、置換または非置換のジアリアルアミノ基である。

【0083】

式(11)の好ましい第4の実施形態では、全ての $R^{12}$ および全 $R^{13}$ は、置換または非置換のジアリアルアミノ基である。

40

【0084】

式(11)の好ましい第5の実施形態では、 $R^1$ は置換または非置換のアリアル基、または置換または非置換のヘテロアリアル基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ は水素原子であり、 $R^4$ は水素原子、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリアル基、置換または非置換のヘテロアリアル基、置換または非置換のアルコキシカルボニル基、置換または非置換のアリアルオキシカルボニル基、ハロゲン原子、または二フッ化ホウ素ジケトナート環を含有する基である。

【0085】

式(11)の好ましい第6の実施形態では、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ は水素原子である

50

。

## 【0086】

式(11)の好ましい第7の実施形態では、 $R^3$ および $R^4$ 、または $R^3$ と $R^5$ は、一緒になって環を形成している。

## 【0087】

式(11)の好ましい第8の実施形態では、 $R^3$ および $R^5$ 、 $R^2$ および $R^6$ 、 $Ar^{12}$ および $Ar^{13}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は同じである。

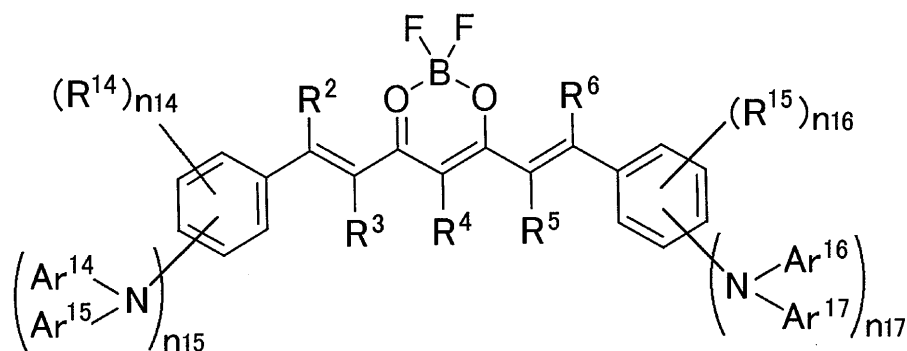
## 【0088】

式(11)は、好ましくは下記式(12)で表される化合物を含む。

## 【0089】

10

## 【化18】



20

(式12)

## 【0090】

式(12)中の $Ar^{14} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立して置換または非置換のアリール基を表す。 $Ar^{14}$ および $Ar^{15}$ 、または $Ar^{16}$ および $Ar^{17}$ は、直接結合、または置換または非置換のメチレン基などの連結基を介して互いに結合して環を形成し得る。 $-N(Ar^{14})(Ar^{15})$ 、および $-N(Ar^{16})(Ar^{17})$ の例としては、置換または非置換のジフェニルアミノ基、置換または非置換のジ(1-ナフチル)アミノ基、置換または非置換のジ(2-ナフチル)アミノ基、および置換または非置換の9-カルバゾリル基が挙げられる。

30

## 【0091】

$R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。式(12)中の $R^2 \sim R^6$ としての置換基については、式(1)中の $R^2 \sim R^6$ としての置換基の説明が参照され得る。

## 【0092】

$R^{14}$ および $R^{15}$ は、それぞれ独立して置換または非置換のジアリールアミノ基以外の置換基を表す。 $R^{14}$ および $R^{15}$ としての置換基については、式(2)中の $R^{11}$ としての置換基の説明が参照され得る。好ましくは、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアルコキシ基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアリールオキシ基、および置換または非置換のヘテロアリール基である。

40

## 【0093】

$R^{14}$ および $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^4$ および $R^5$ 、 $R^6$ および $R^{15}$ は、一緒になって環を形成し得る。この場合の環については、式(1)中の環の説明が参照され得る。

## 【0094】

$n_{14}$ および $n_{16}$ はそれぞれ独立して0以上の整数を表し、好ましくは0または1である。 $n_{15}$ および $n_{17}$ はそれぞれ独立して1以上の整数を表し、好ましくは1~3である。 $n_{14} + n_{15}$ は1~5の整数であり、 $n_{16} + n_{17}$ は1~5の整数である。 $n_{14}$ が2以上のとき、各 $R^{14}$ は同じであっても異なってもよく、 $n_{15}$ が2以上のとき、各 $Ar^{14}$ は同じであっても異なってもよく、各 $Ar^{15}$ は同一であっても異なってもよく、

50

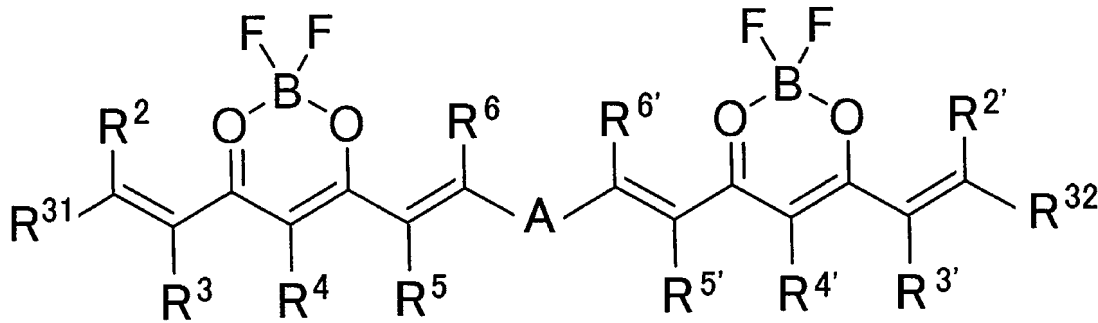
てもよい。n 16 が 2 以上のとき、各 R<sup>15</sup> は同じであっても異なってもよい。n 17 が 2 以上のとき、各 A r<sup>16</sup> は同じであっても異なってもよく、各 A r<sup>17</sup> は同じであっても異なってもよい。

【0095】

式(1)は、下記式(21)で表される化合物を含む。

【0096】

【化19】



10

式(21)

【0097】

式(21)中の R<sup>2</sup> ~ R<sup>6</sup> および R<sup>2'</sup> ~ R<sup>6'</sup> は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。

20

【0098】

R<sup>31</sup> および R<sup>32</sup> は、それぞれ独立して以下の A 群のうちの一つを表す。

【0099】

R<sup>31</sup> および R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup>、R<sup>32</sup> および R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup> および R<sup>4'</sup>、および R<sup>4'</sup> および R<sup>5'</sup> は一緒になって環を形成してもよく、R<sup>6</sup> は A と結合して環を形成してもよく、R<sup>7</sup> は A と結合して環を形成してもよい。この場合の環については、式(1)中の環の説明が参照され得る。

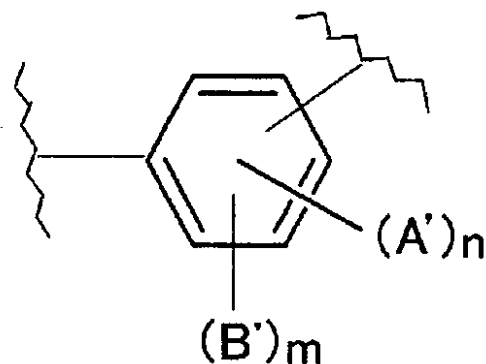
【0100】

A は、下記式(22)または(24)で表される連結基を表す。

30

【0101】

【化20】



40

式(22)

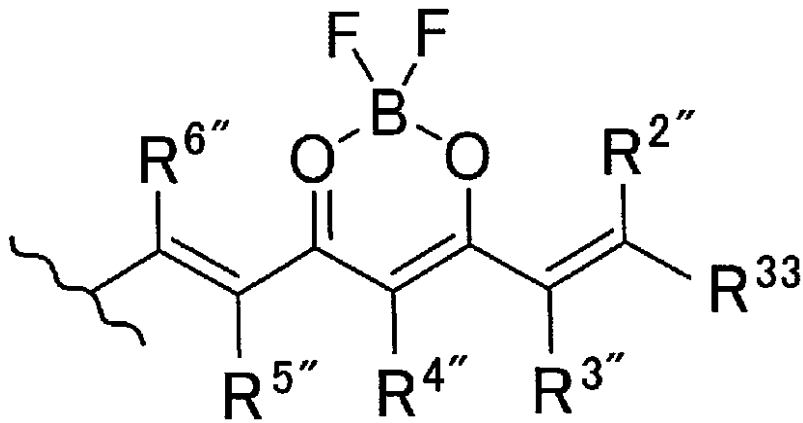
【0102】

式(22)中の n は 0 ~ 4 の整数である。m は 0 または 1 である。A' は、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基を表し、B' は下記式(23)で表される基を表す。

50

【 0 1 0 3 】

【 化 2 1 】



10

式 ( 2 3 )

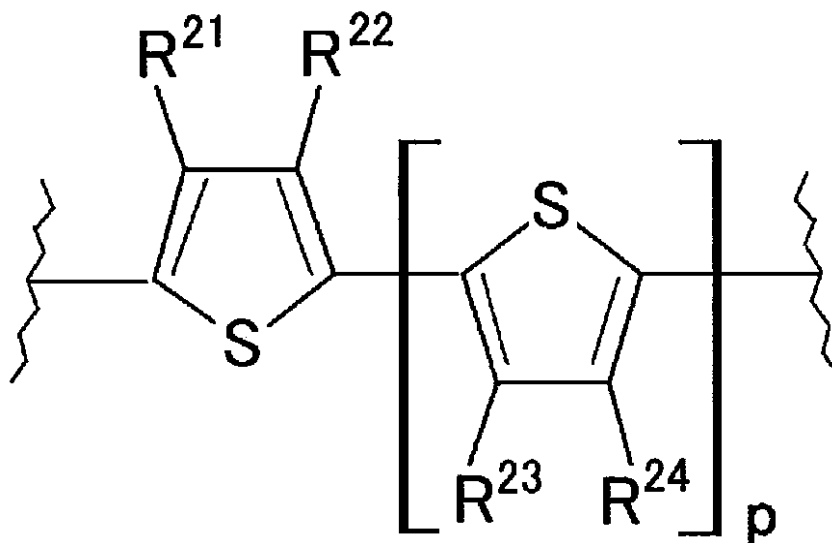
【 0 1 0 4 】

式 ( 2 3 ) 中の  $R^{2''} \sim R^{6''}$  は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^{33}$  は以下の A 群のうちの 1 つを表す。

20

【 0 1 0 5 】

【 化 2 2 】



30

式 ( 2 4 )

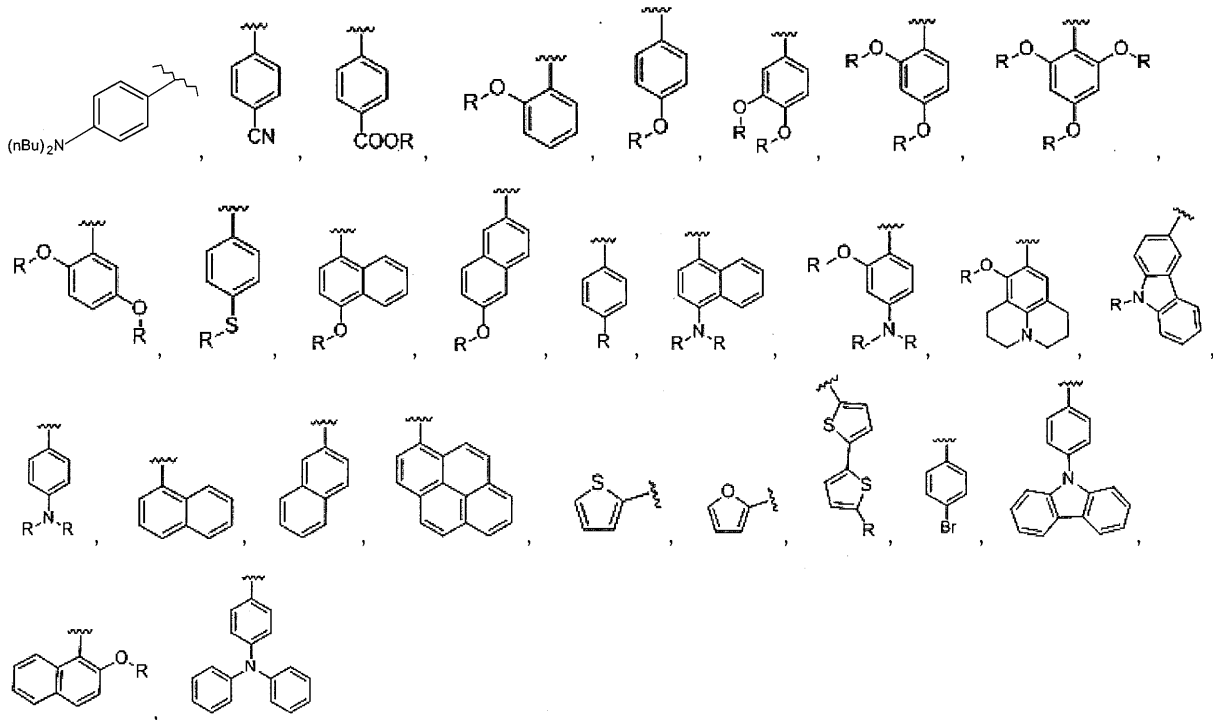
40

【 0 1 0 6 】

式 ( 2 4 ) 中の  $R^{21} \sim R^{24}$  は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $p$  は 0 ~ 2 の整数である。

【 0 1 0 7 】

## 【化 2 3】



10

20

(A群)

## 【0108】

式中、各 R は独立して、水素原子、1～12個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、6～10個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール基、または置換または非置換のヘテロアリール基を表し、nBu はノルマルブチル基を表す。

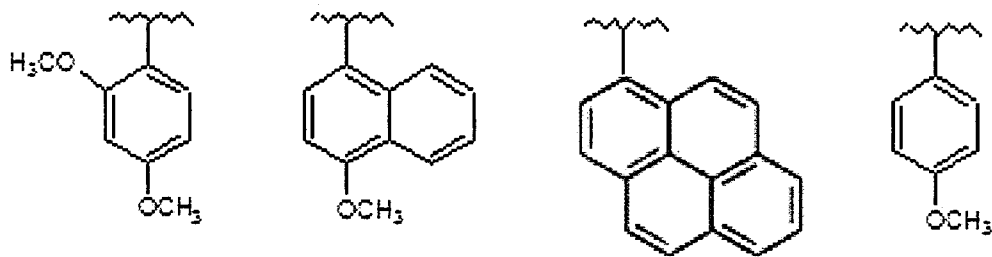
## 【0109】

A 群の中では、以下の B 群の置換基が好ましい。

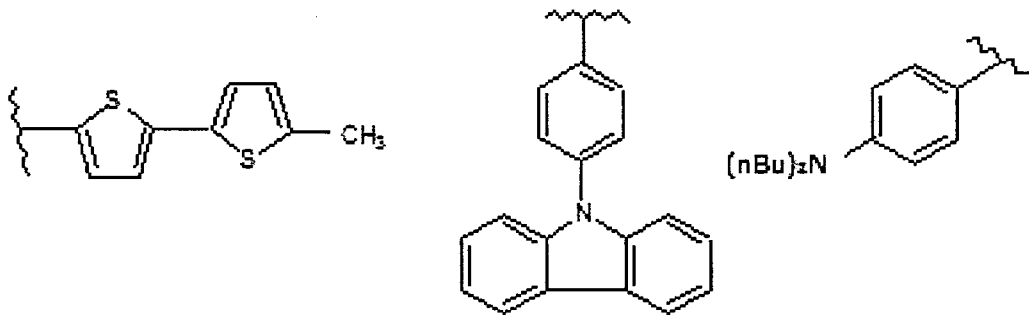
## 【0110】



## 【化 2 5】



10



20

## (C群)

## 【0114】

式中、 $nBu$  はノルマルブチル基を表す。

## 【0115】

式(21)中の $R^2 \sim R^6$ 、 $R^{2'} \sim R^{6'}$ および式(23)中の $R^{2''} \sim R^{6''}$ としての置換基については、式(1)中の $R^2 \sim R^6$ としての置換基の説明が参照され得る。

## 【0116】

式(21)の好ましい第1の実施形態では、 $A$ は式(22)で表されるオルトフェニレン基である。好ましくは、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立して上述のB群のうちの1つである。

30

## 【0117】

式(21)の好ましい第2の実施形態では、 $A$ は式(22)で表されるオルトフェニレン基であり、 $m$ は0、 $n$ は0であり、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、それぞれ独立して上述のC群のうちの1つである。

## 【0118】

式(21)の好ましい第3の実施形態では、 $A$ は式(22)で表されるメタフェニレン基である。好ましくは、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立して上述のB群のうちの1つである。

40

## 【0119】

式(21)の好ましい第4の実施形態では、 $A$ は式(22)で表されるメタフェニレン基であり、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立して上述のC群のうちの1つである。

## 【0120】

式(21)の好ましい第5の実施形態では、 $A$ は式(22)で表されるメタフェニレン基であり、 $m$ は0であり、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、それぞれ独立して上述のC群のうちの1つである。 $n$ は、好ましくは3である。

## 【0121】

式(21)の好ましい第6の実施形態では、 $A$ は式(22)で表されるパラフェニレン基である。好ましくは、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立して上述のB群のうちの

50

1つである。

【0122】

式(21)の好ましい第7の実施形態では、Aは式(22)で表されるパラフェニレン基であり、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立して上述のC群のうちの一つである。

【0123】

式(21)の好ましい第8の実施形態では、Aは式(22)で表されるパラフェニレン基であり、mは0であり、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、それぞれ独立して上述のC群のうちの一つである。A'は、1~8個の炭素原子を有するアルコキシ基が好ましい。

【0124】

式(21)の好ましい第9の実施形態では、Aは式(24)で表される連結基である。好ましくは、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、それぞれ独立して上述のB群のうちの一つである。

10

【0125】

式(21)の好ましい第10の実施形態では、Aは式(24)で表される連結基であり、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、それぞれ独立して上述のC群のうちの一つである。

【0126】

式(21)の好ましい第11の実施形態では、 $R^2$ および $R^{2'}$ 、 $R^3$ および $R^{3'}$ 、 $R^4$ および $R^{4'}$ 、 $R^5$ および $R^{5'}$ 、 $R^6$ および $R^{6'}$ 、および $R^{31}$ および $R^{32}$ は同一である。

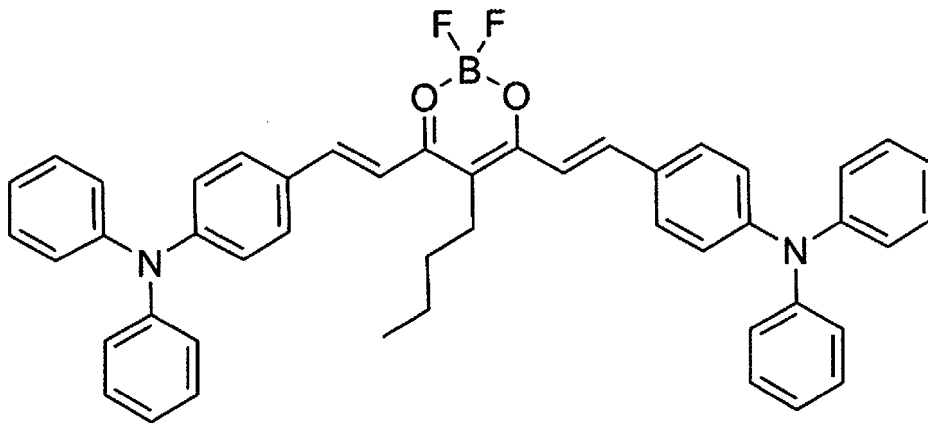
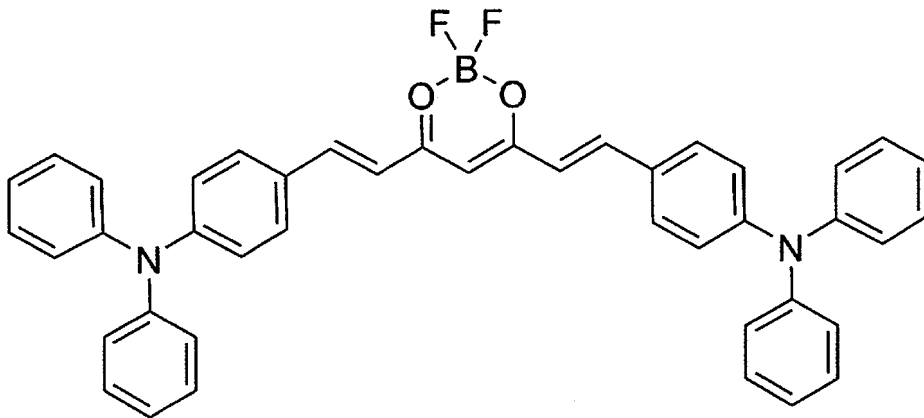
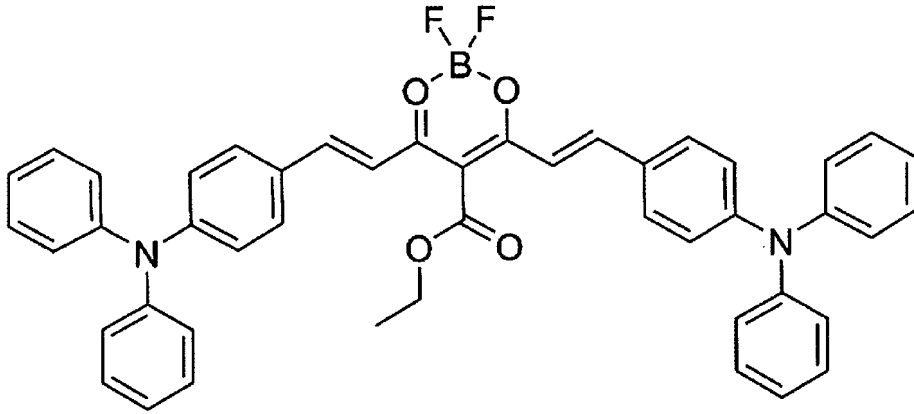
【0127】

式(1)で表される化合物の具体例を以下に示す。しかしながら、本発明で使用する事ができる式(1)で表される化合物は、これらの具体例に限定されるものではない。

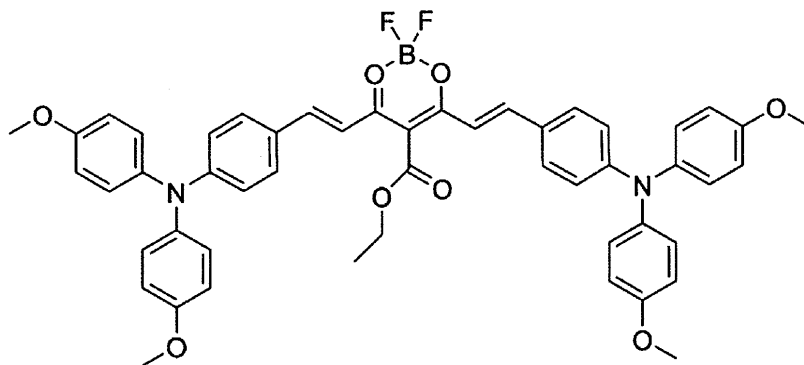
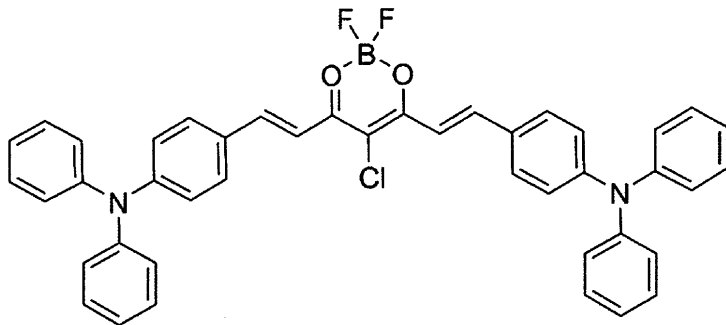
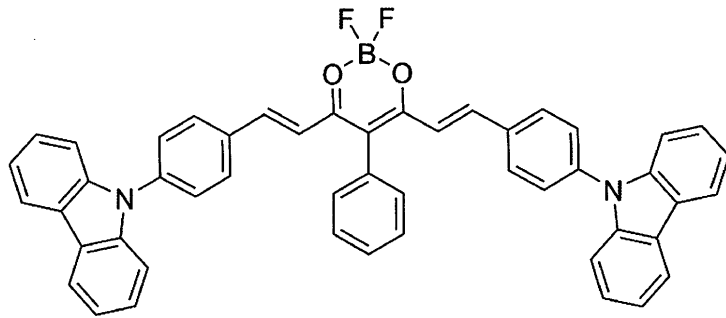
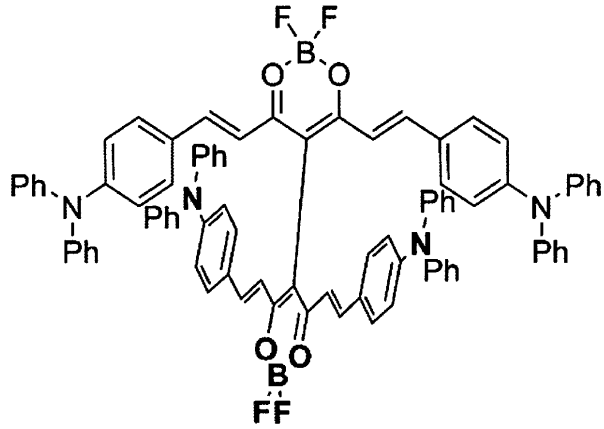
20

【0128】

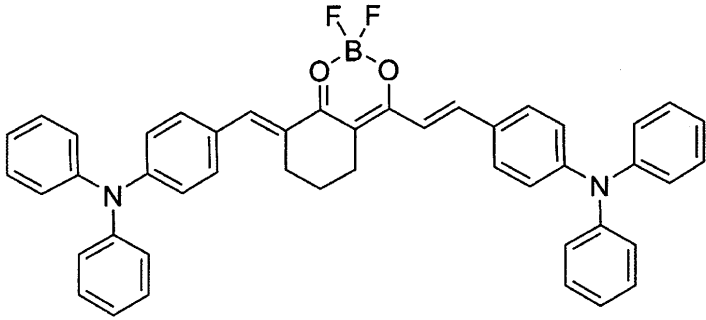
【化 2 6】



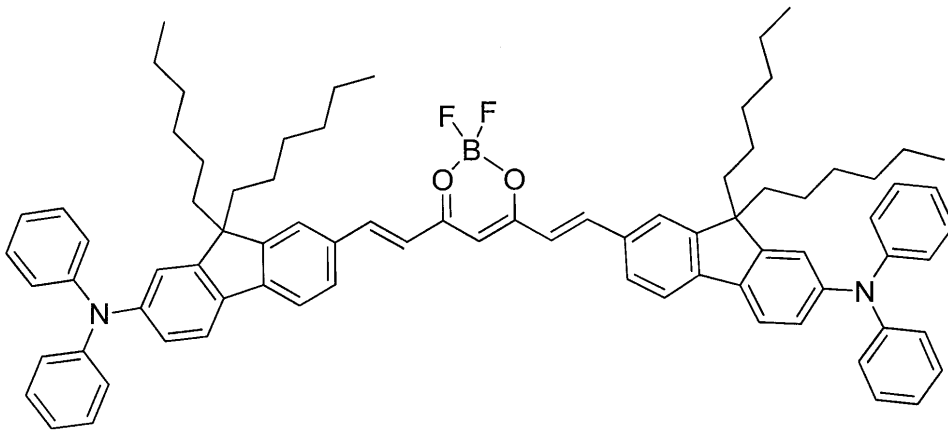
【化 27】



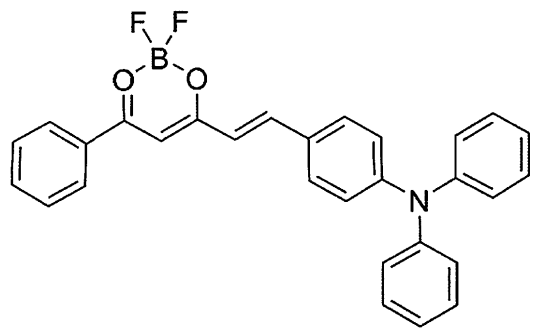
【化 2 8】



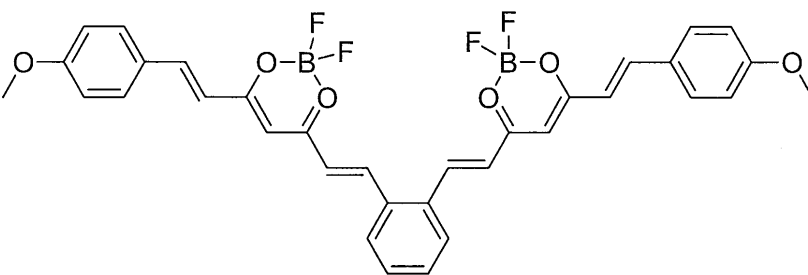
10



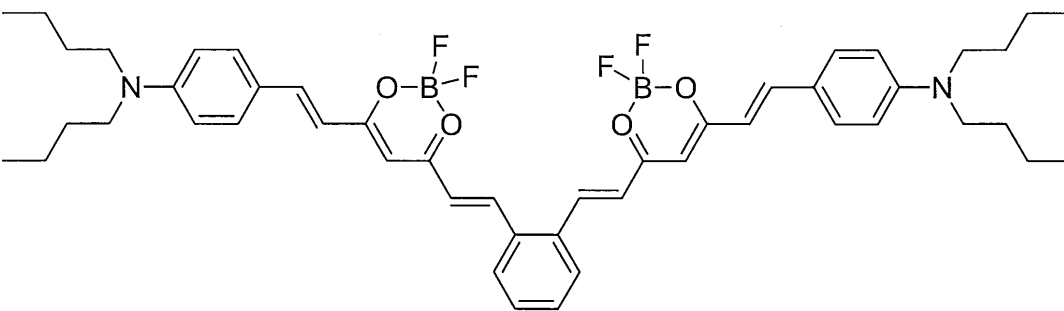
20



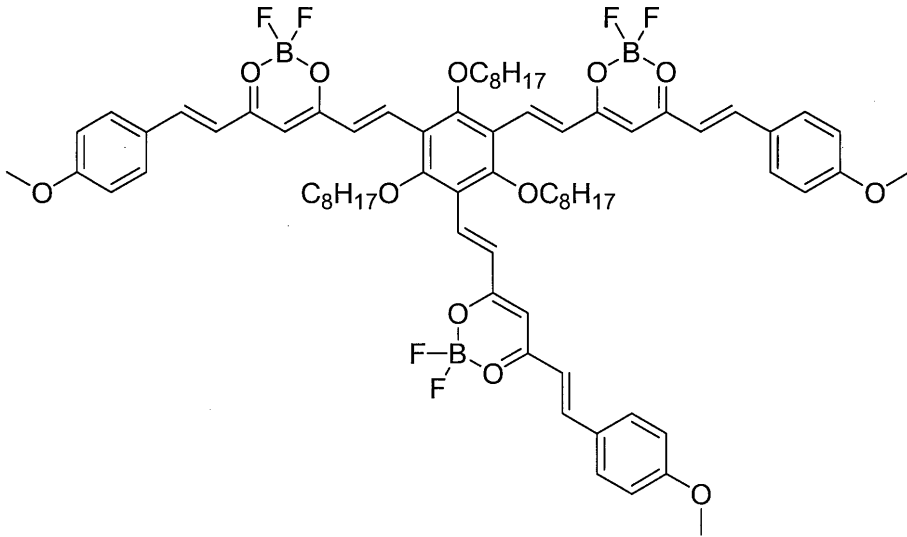
30



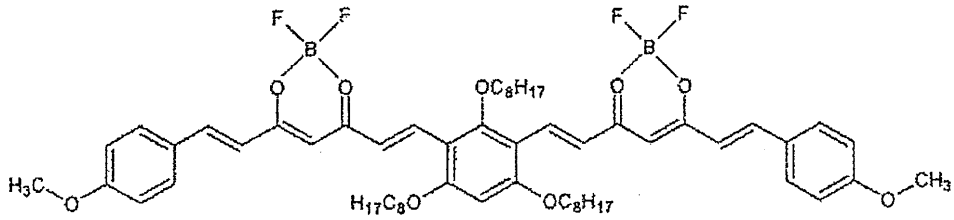
40



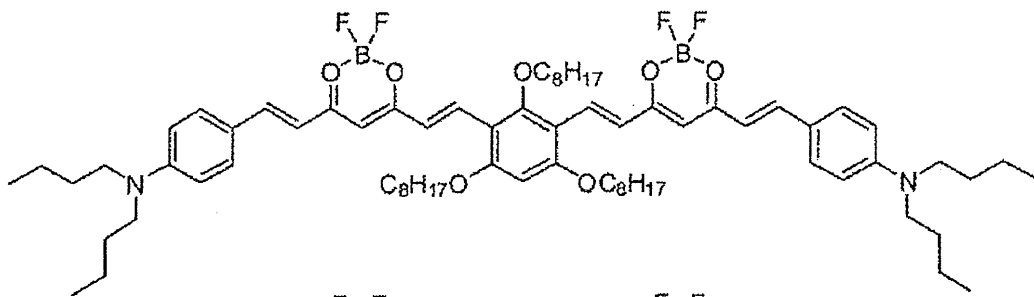
【化 2 9】



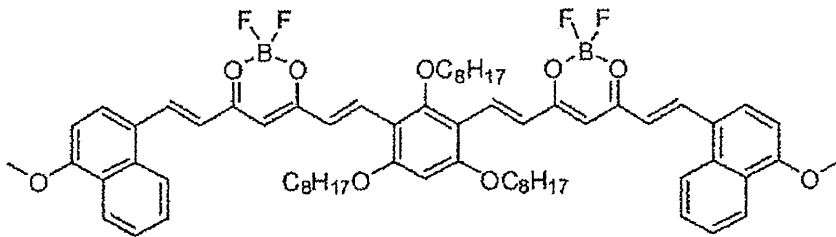
10



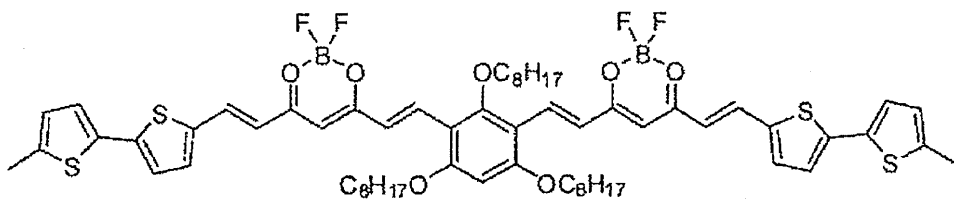
20



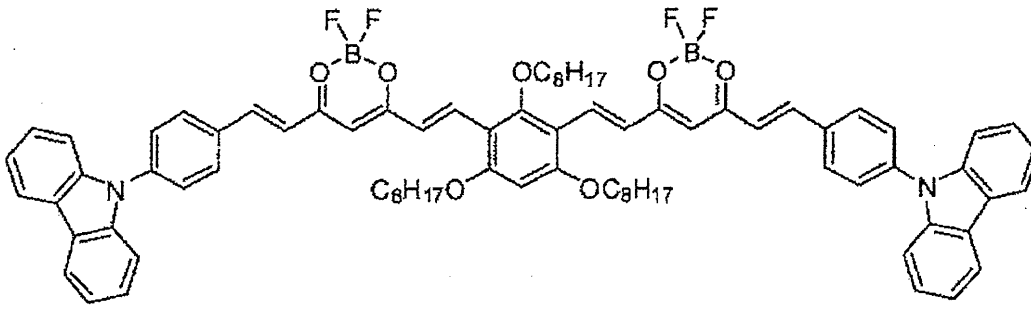
30



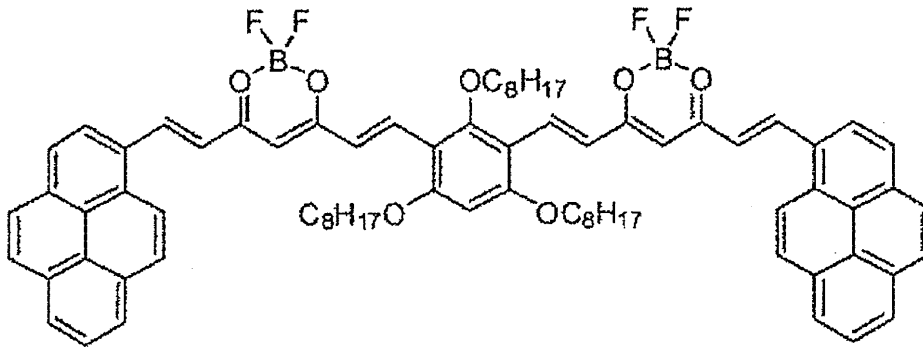
40



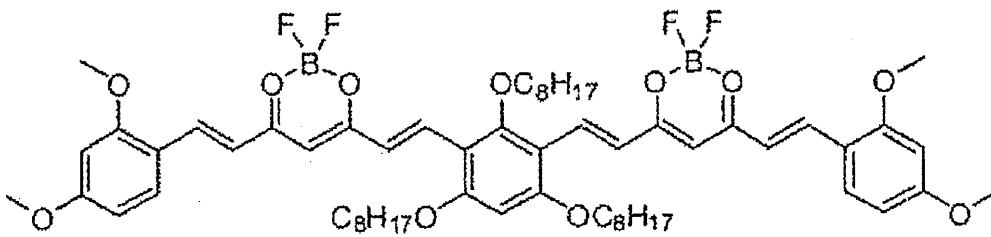
【化 3 0】



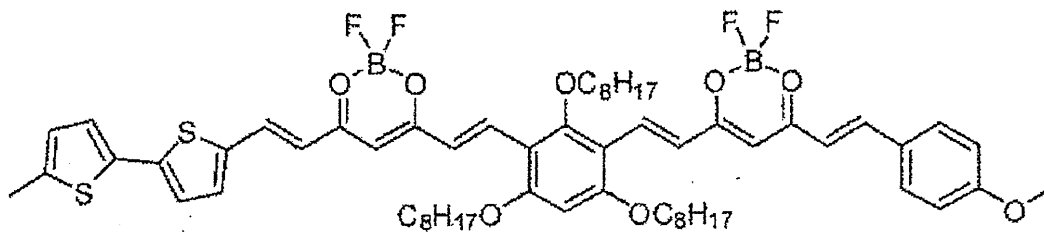
10



20

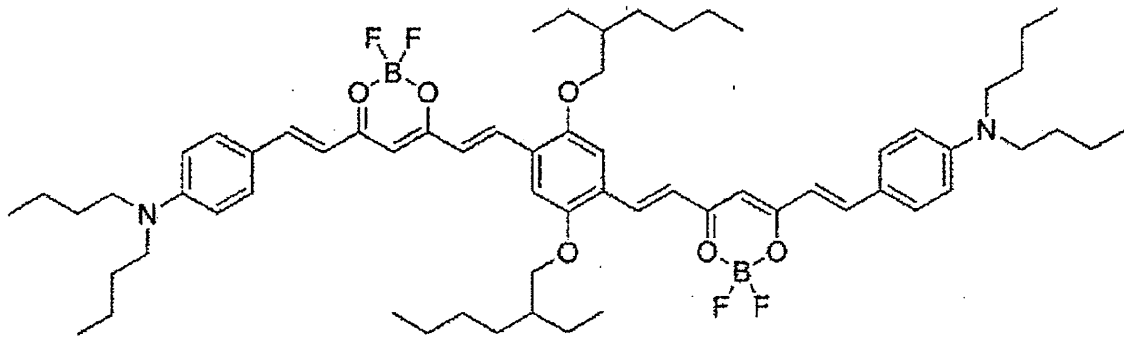


30

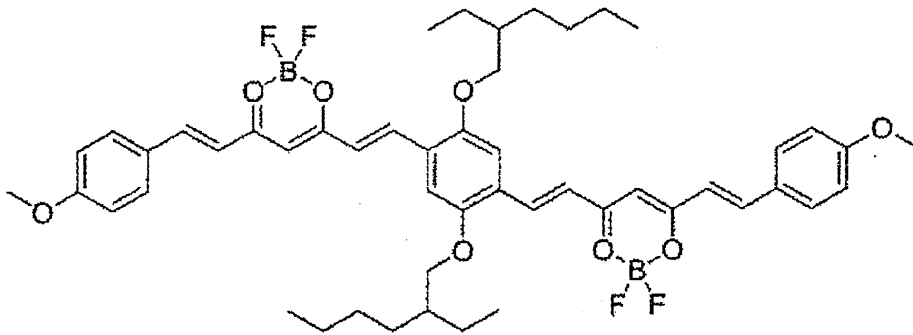


40

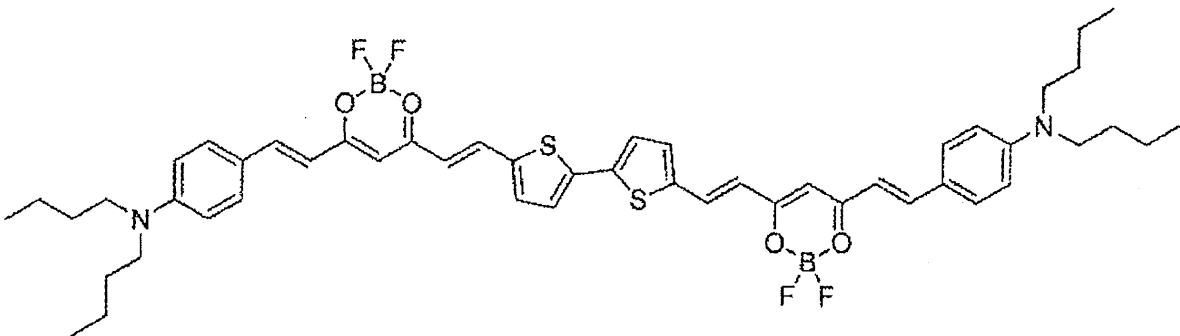
【化 3 1】



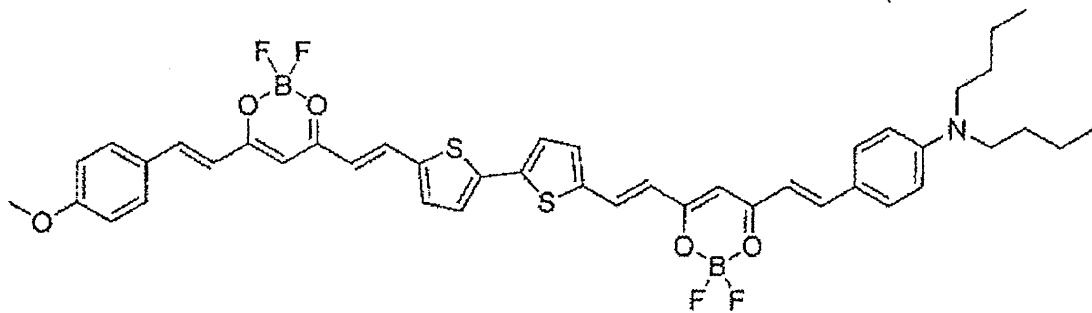
10



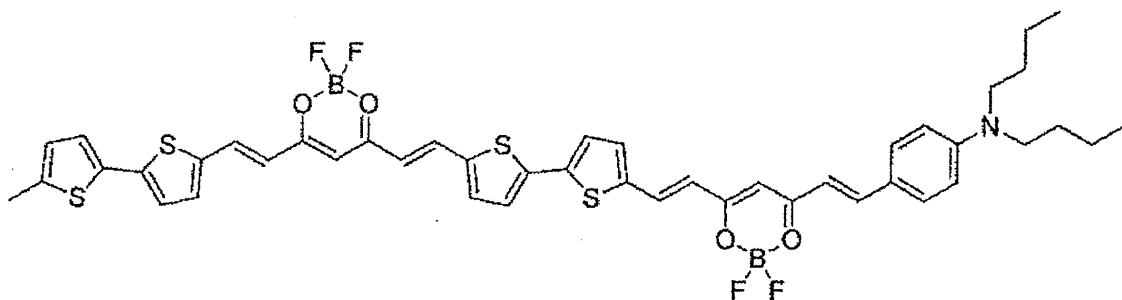
20



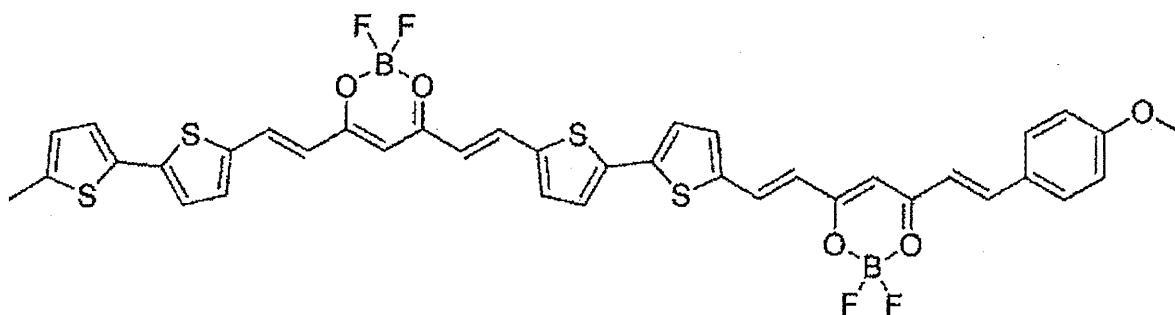
30



40



## 【化 3 2】



10

## 【0129】

式(1)で表される化合物の分子量は、例えば、式(1)で表される化合物を含有する有機層を蒸着法により膜として形成することを意図する場合、1,500以下が好ましく、1,200以下がより好ましく、1,000以下がさらに好ましく、800以下がさらに好ましい。分子量の下限は、式(1)で表される最小化合物の分子量である。

## 【0130】

式(1)で表される化合物は、それらの分子量にかかわらず塗布法で膜に形成され得る。比較的分子量の大きい化合物は、塗布法により膜に形成され得る。

## 【0131】

本発明の用途として、分子内に式(1)でそれぞれ表される複数の構造を含有する化合物を、発光材料として使用し得る。

20

## 【0132】

例えば、式(1)で表される構造に重合性基を予め導入しておき、重合性基を重合して得られるポリマーを発光材料として使用することが考えられ得る。具体的には、式(1)中の $R^1 \sim R^7$ のいずれかに重合性官能基を有するモノマーを調製し、別のモノマーと単重合または共重合させて繰り返し単位を含有するポリマーを調製し、そのポリマーを発光材料として使用することが考えられ得る。あるいは、式(1)で表される構造を含有する化合物を反応させて二量体または三量体を形成し、その二量体または三量体を発光材料として使用することが考えられ得る。

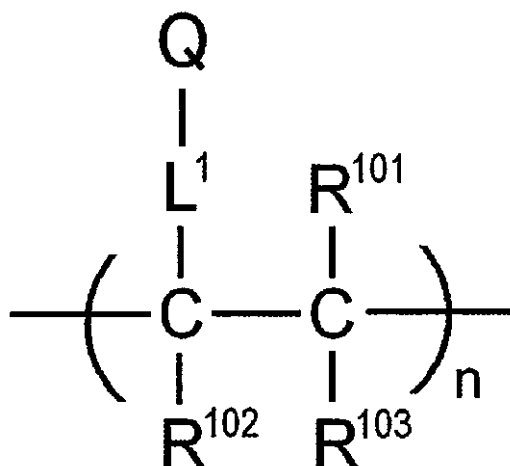
30

## 【0133】

式(1)で表される構造を含有する繰り返し単位を有するポリマーの例としては、下記式(31)または式(32)で表される構造を含有するポリマーが挙げられる。

## 【0134】

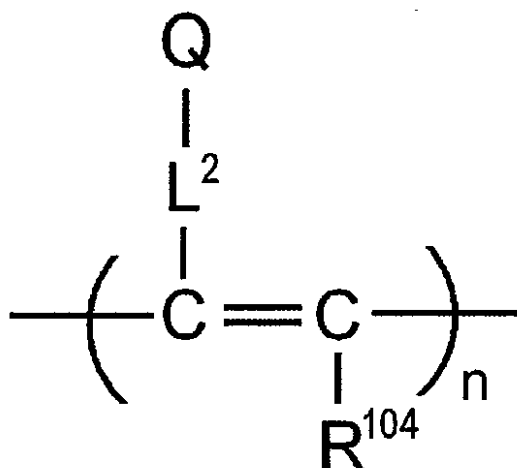
【化 3 3】



10

式 (3 1)

【化 3 4】



20

30

式 (3 2)

【0 1 3 5】

式 (3 1) および (3 2) において、Q は式 (1) で表される構造を含有する基を表し、L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> はそれぞれ連結基を表す。連結基は、好ましくは 0 ~ 20 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 15 の炭素原子、さらに好ましくは 2 ~ 10 個の炭素原子を有する。連結基は、- X<sup>11</sup> - L<sup>11</sup> - で表される構造を有することが好ましく、式中、X<sup>11</sup> は酸素原子または硫黄原子、好ましくは酸素原子を表し、L<sup>11</sup> は連結基、好ましくは置換または非置換のアルキレン基、または置換または非置換のアリーレン基、およびより好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキレン基、または置換または非置換のフェニレン基を表す。

40

【0 1 3 6】

一般式 (2) および (3) 中、R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>、R<sup>103</sup> および R<sup>104</sup> は、それぞれ独立して置換基、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、1 ~ 6 個の炭素原子を有する置換または非置換のアルコキシ基、またはハロゲン原子、より好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を有する非置換アルキル基、1 ~ 3 個の炭素原子を有する非置換アルコキシ基、フッ素原子または塩素原子、さらに好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を有する非置換アルキル基または 1 ~ 3 個の炭素原子を有する非置換アルコキシ基を表す。

50

【 0 1 3 7 】

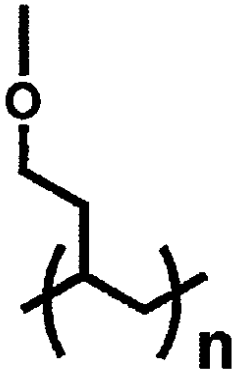
L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>で表される連結基は、Qを構成する式(1)の構造のR<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>のいずれかと結合し得る。Qで表される1つの基に2つ以上の連結基が結合して架橋構造または網目構造を形成し得る。

【 0 1 3 8 】

繰り返し単位の構造の具体例としては、下記式(33)~(36)で表される構造が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

【化35】

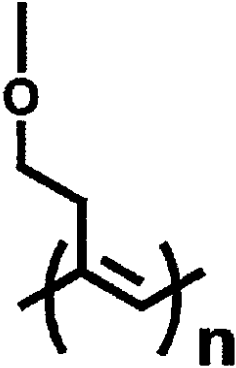


10

式(33)

20

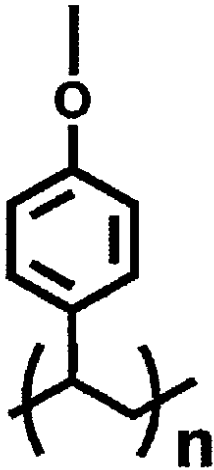
【化36】



30

式(34)

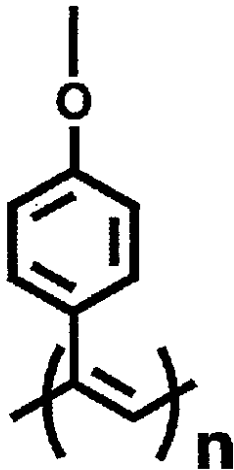
【化 3 7】



式 (35)

10

【化 3 8】



式 (36)

20

30

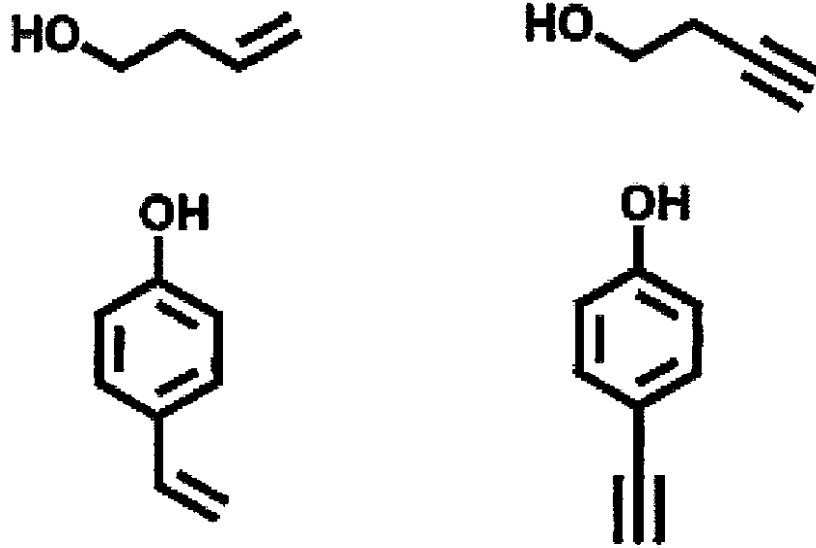
【0140】

式(33)~(36)のいずれかで表される構造を含有する繰り返し単位を有するポリマーは、式(1)の $R^1 \sim R^7$ のいずれかにヒドロキシル基を導入することにより合成されてよく、リンカーとしてヒドロキシル基と下記化合物とを反応させて重合性基を導入した後、重合性基を重合させる。

40

【0141】

## 【化39】



10

## 【0142】

分子内に式(1)で表される構造を含有するポリマーは、式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみを含有するポリマーであるか、または別の構造を有する繰り返し単位をさらに含有するポリマーであってもよい。ポリマー中に含まれる式(1)で表される構造を有する繰り返し単位は、1種のみであっても2種以上であってもよい。式(1)で表される構造を有さない繰り返し単位の例としては、通常の共重合に使用されるモノマーに由来する繰り返し単位が挙げられる。繰り返し単位の例としては、エチレンおよび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に由来する繰り返し単位が挙げられる。

20

## 【0143】

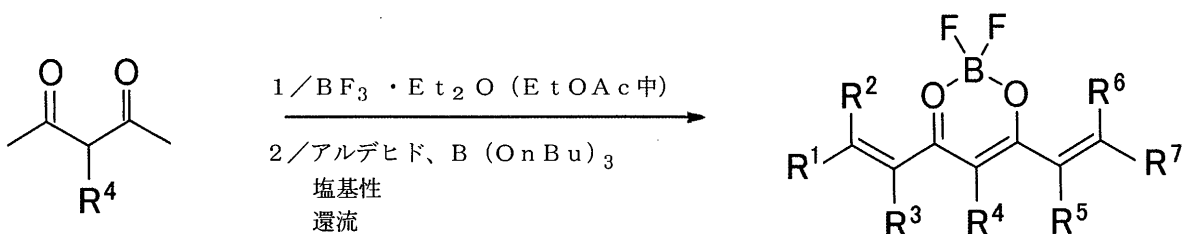
(式(1)で表される化合物の合成)

式(1)で表される化合物は、既知の反応により合成され得る。例えば、それらは以下の反応スキームによって合成され得る。

30

## 【0144】

## 【化40】



40

## 【0145】

反応スキーム中、 $R^1 \sim R^7$ は式(1)で定義した通りである。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である場合、第2工程で使用されるアルデヒドは、 $R^1\text{CHO}$ または $R^7\text{CHO}$ で表される。 $R^1\text{CHO}$ と $R^7\text{CHO}$ との混合物が使用され得る。反応条件は適宜決定してよい。反応の詳細については、後述の合成例が参照され得る。

## 【0146】

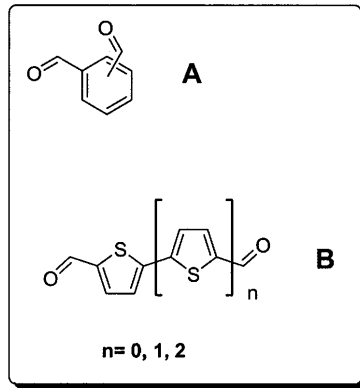
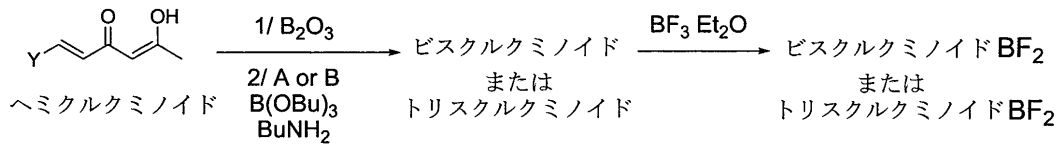
別の例として、式(1)の化合物のうち式(21)で表される化合物は、以下に示すように、G. Mann, L. Beyer and A. Arrieta, Z. Chem., 1987, 27, 172-173またはJ. Med. Chem. 2006,

50

49, 6111 - 6119 に記載の反応により合成され得る。

【0147】

【化41】



10

【0148】

本反応スキームにおいて、Yは上記A群の基である。

20

【0149】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明の式(1)で表される化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として有用である。このため、本発明の式(1)で表される化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に発光材料として効果的に使用され得る。式(1)で表される化合物には、遅延蛍光を発光する遅延蛍光材料が含まれている。すなわち、本発明は、式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、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、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に関する発明も提供する。その化合物を発光材料として使用する有機エレクトロルミネッセンス素子は、遅延蛍光を発光し、発光効率が高いという特徴を有する。その特徴の原理が、以下で説明され得る。

30

【0150】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリアを注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起される。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光体は、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体を使用した場合、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、素子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)は通常の蛍光やリン光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の

40

50

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光する化合物を用いれば、素子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。

#### 【0151】

本発明の式(1)で表される化合物を発光層の発光材料として使用することにより、有機フォトルミネセンス素子(有機PL素子)や有機エレクトロルミネセンス素子(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。

10

#### 【0152】

また、有機エレクトロルミネセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に形成された有機層を含有する構造を有する。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。

20

#### 【0153】

以下において、有機エレクトロルミネセンス素子の各部材および各層について説明する。

#### 【0154】

##### (基板)

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、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が使用され得る。

30

#### 【0155】

##### (陽極)

有機エレクトロルミネセンス素子における陽極は、それぞれ仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、または電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料から形成されるものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等非晶質で透明導電膜を形成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(約100μm以上)、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の湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω/m<sup>2</sup>以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1,000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選択され得る。

40

#### 【0156】

50

## (陰極)

一方、陰極は、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、それぞれ仕事関数の小さい(4 eV以下)合金または電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を電極材料から形成されるものが好ましい。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  $\Omega/m^2$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5  $\mu m$ 、好ましくは50~200 nmの範囲で選択され得る。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。

10

## 【0157】

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形成することができ、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。

20

## 【0158】

## (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、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発光は、ホスト材料からの発光があってもかまわない。

30

40

## 【0159】

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。

## 【0160】

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。

## 【0161】

## (注入層)

50

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。

【0162】

(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、1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。

10

【0163】

(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。

20

【0164】

(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。

【0165】

(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る。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、それぞれ発光層の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

30

40

【0166】

(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。

【0167】

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン

50

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

**【0168】**

(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。

10

**【0169】**

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ノン誘導体、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

**【0170】**

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、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。

**【0171】**

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。例示化合物の構造式中、 $R$ 、 $R_2 \sim R_7$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $n$ は3~5の整数を表す。

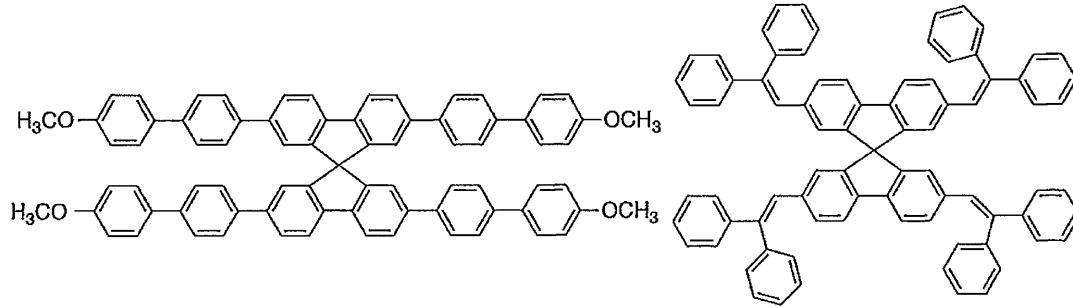
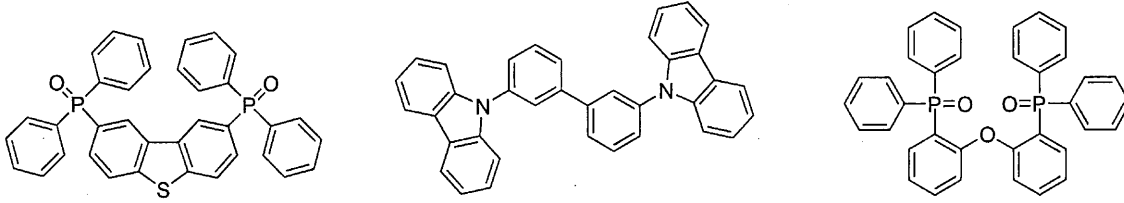
30

**【0172】**

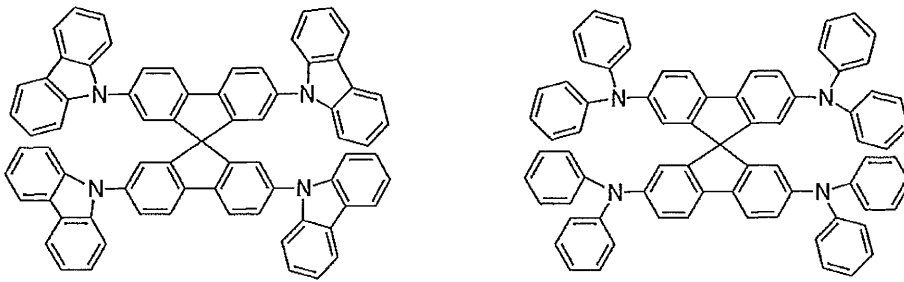
発光層のホスト材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下に示す。

**【0173】**

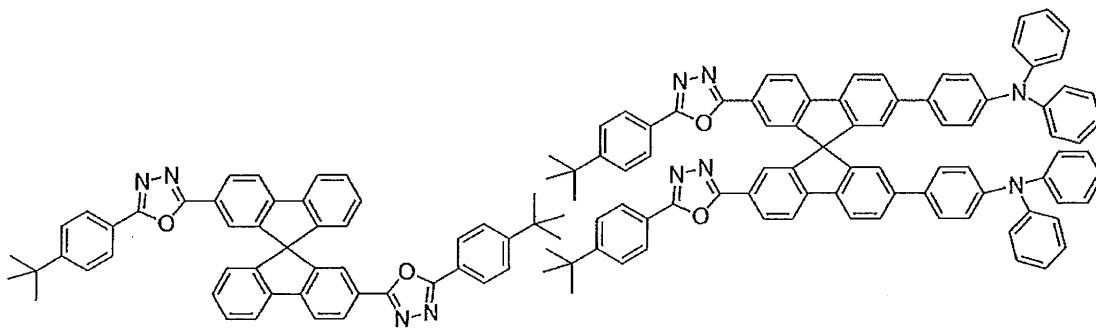
【化 4 2】



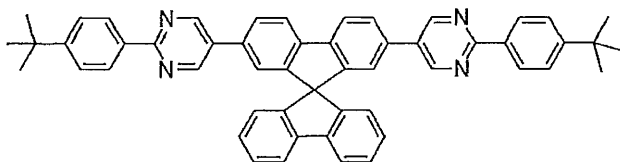
10



20

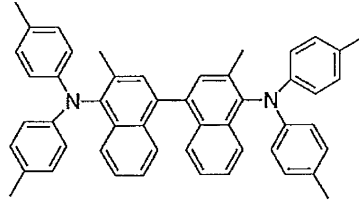
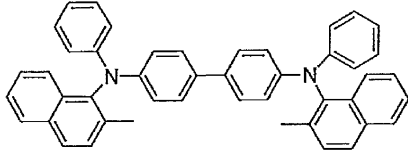
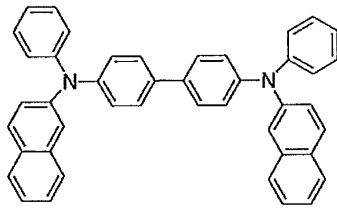
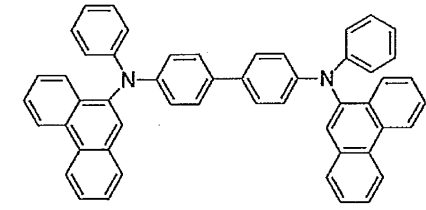


30

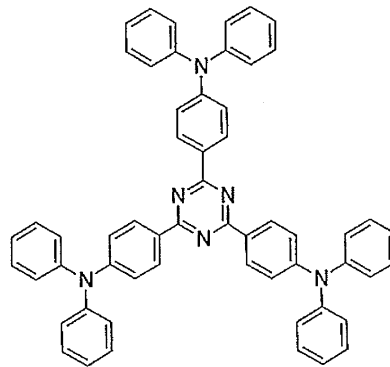
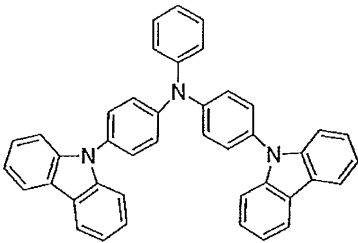


40

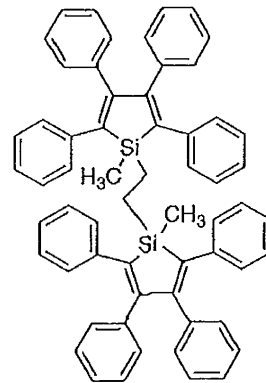
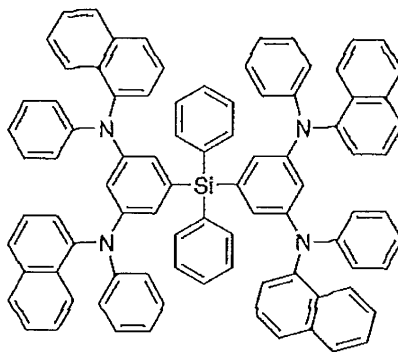
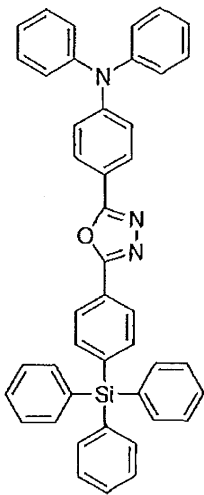
【化 4 3】



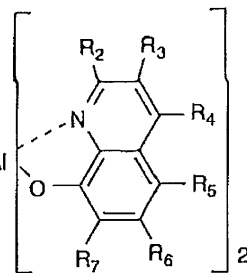
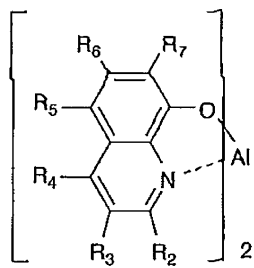
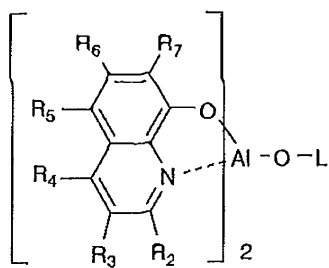
10



20

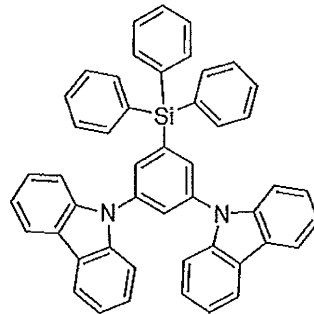
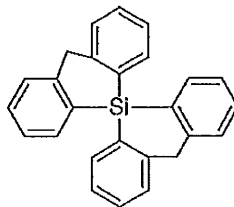
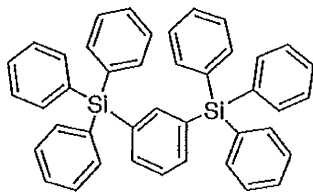
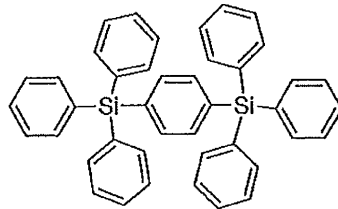
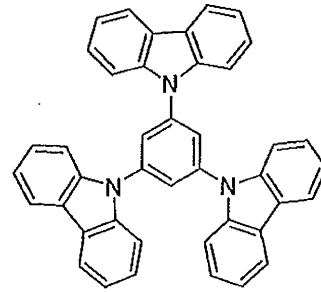
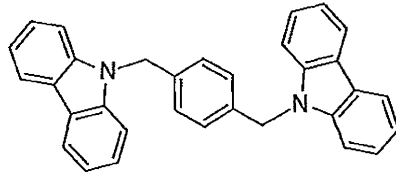
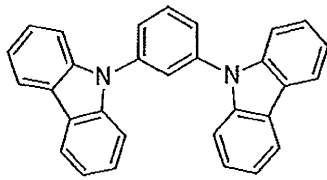
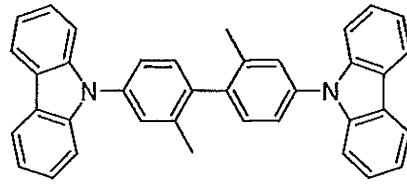
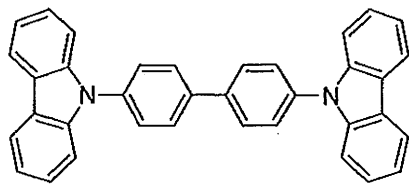


30



40

【化 4 4】

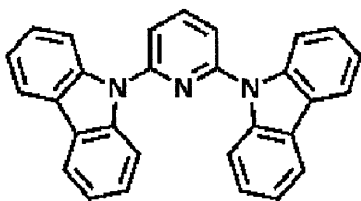
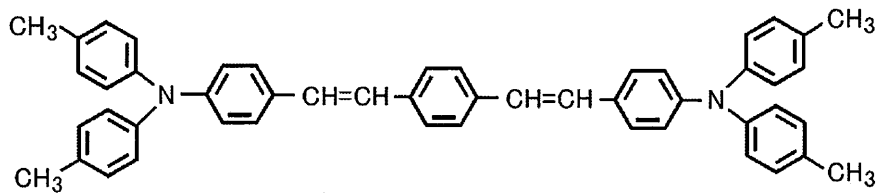
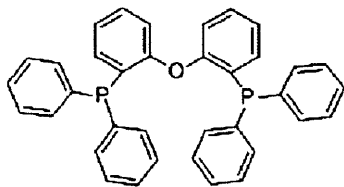
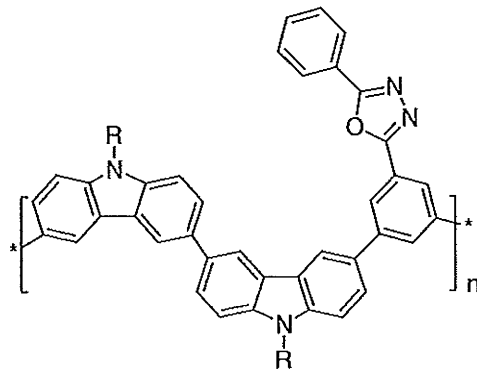
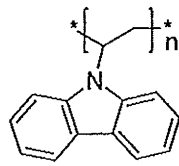
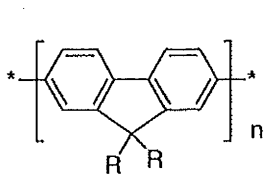
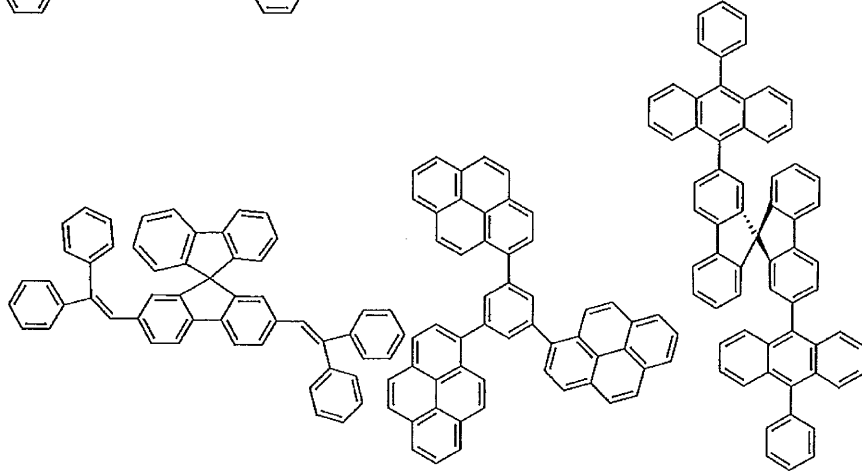
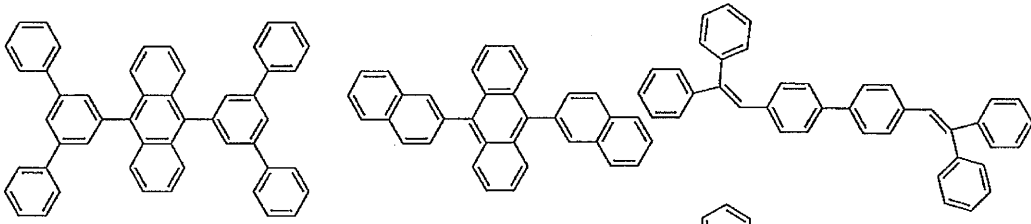


10

20

30

【化 4 5】



【 0 1 7 4 】

10

20

30

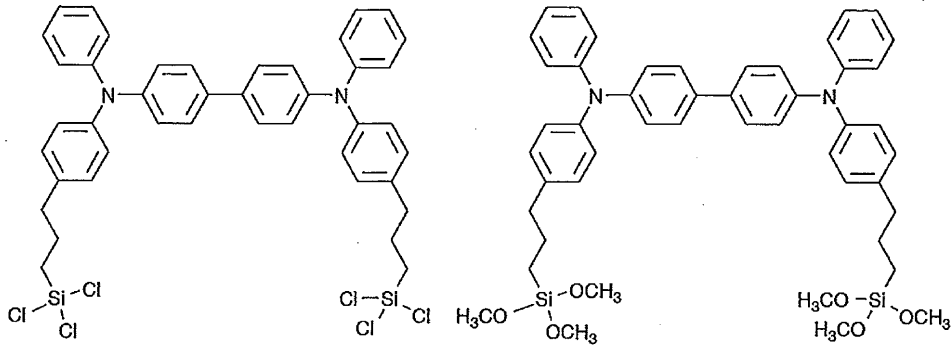
40

50

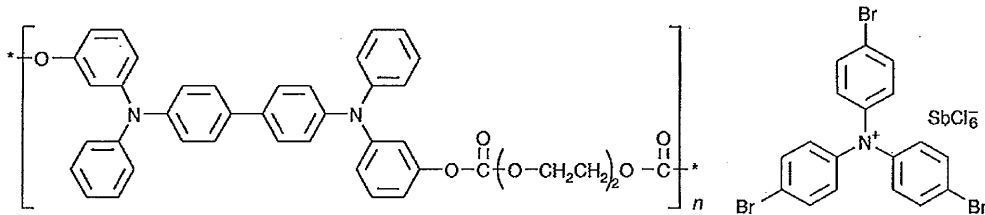
正孔注入材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下で示す。

【0175】

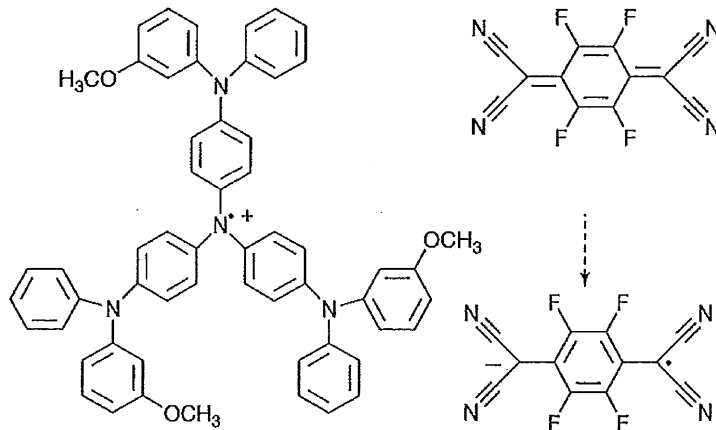
【化46】



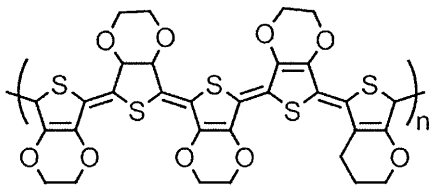
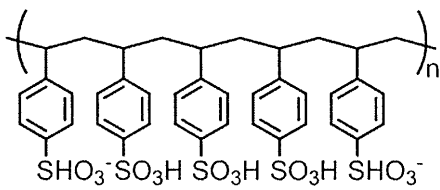
10



20



30



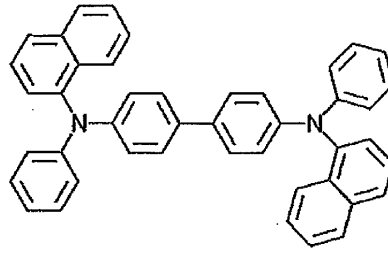
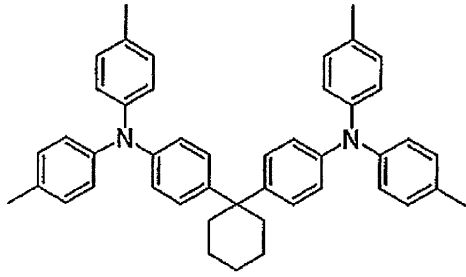
40

【0176】

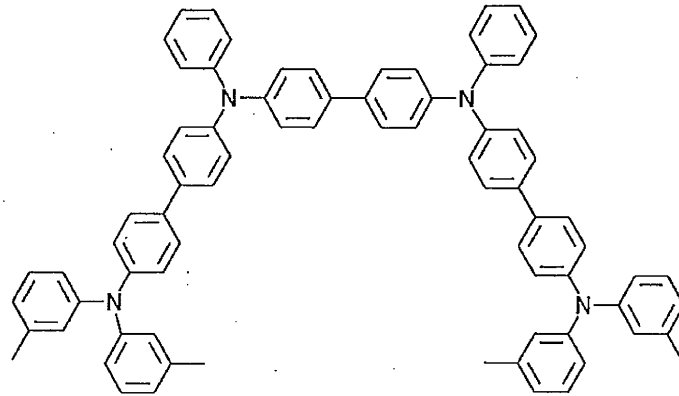
正孔輸送材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下で示す。

【0177】

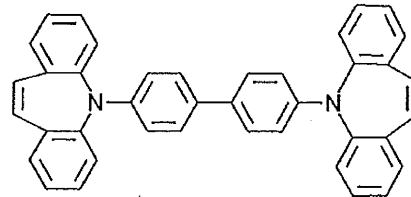
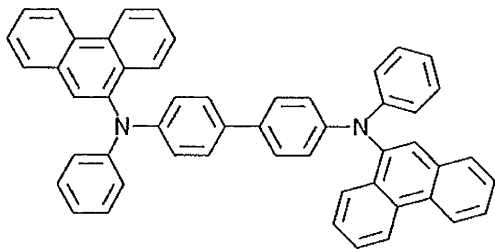
【化 4 7】



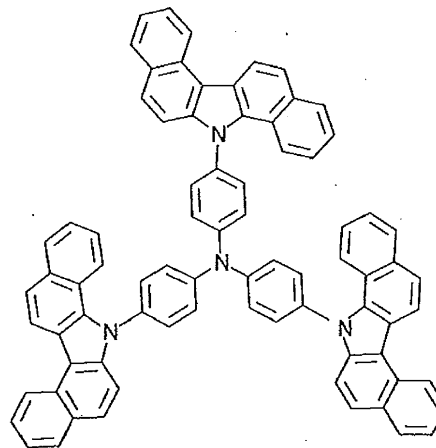
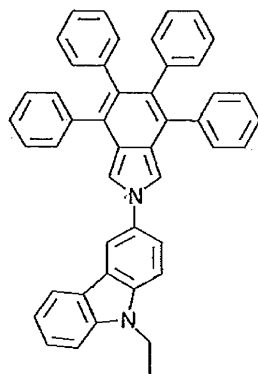
10



20

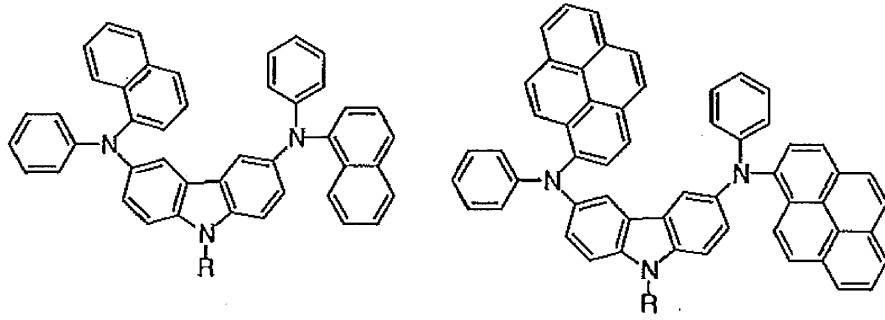


30

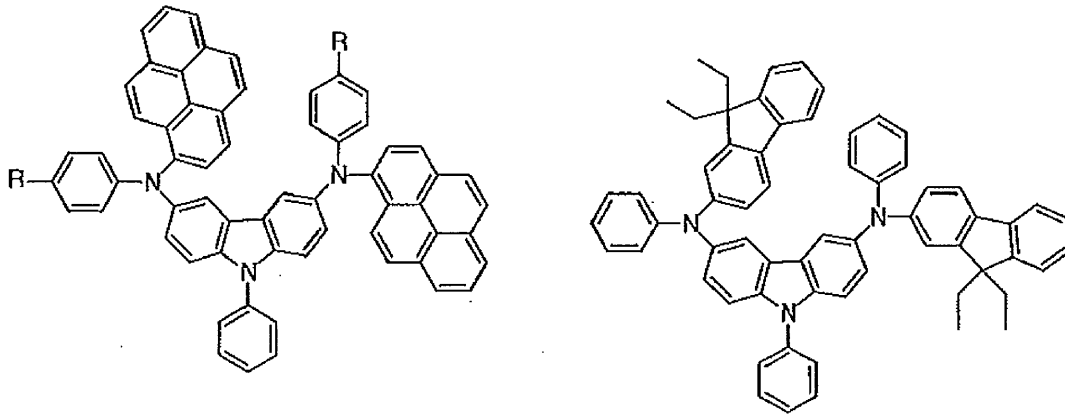


40

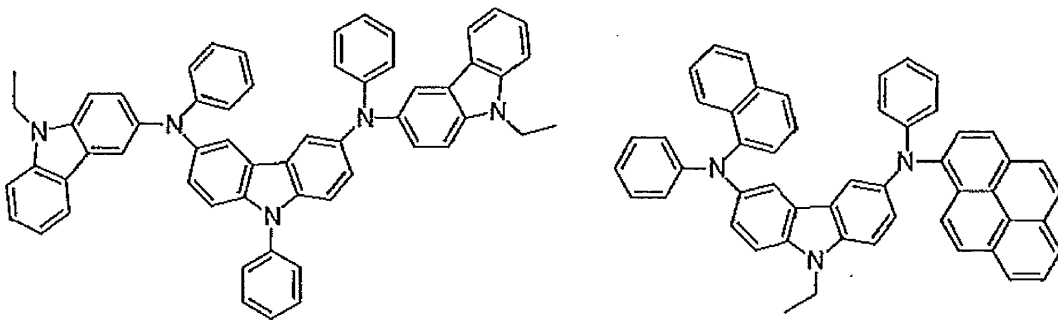
【化 4 8】



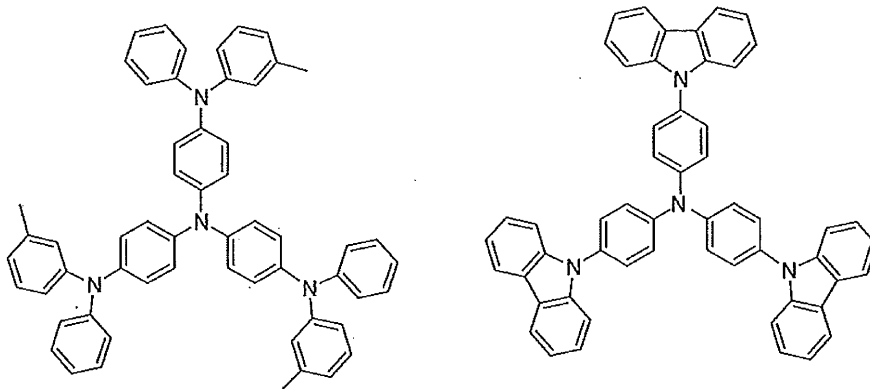
10



20

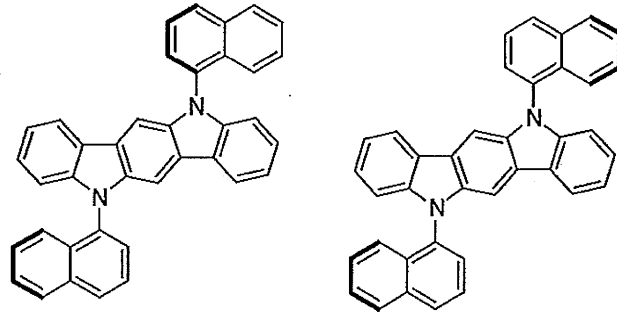


30

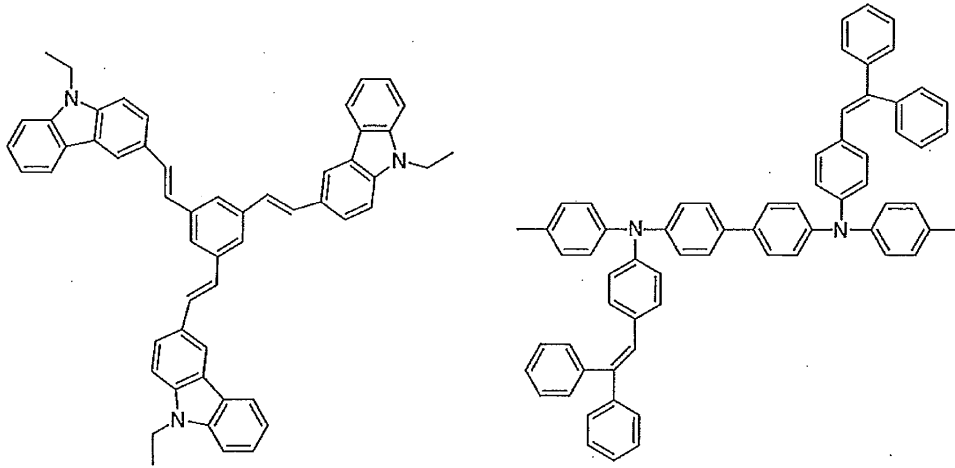


40

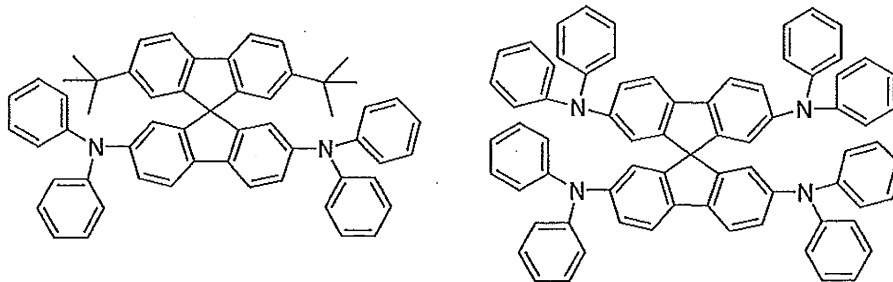
【化 4 9】



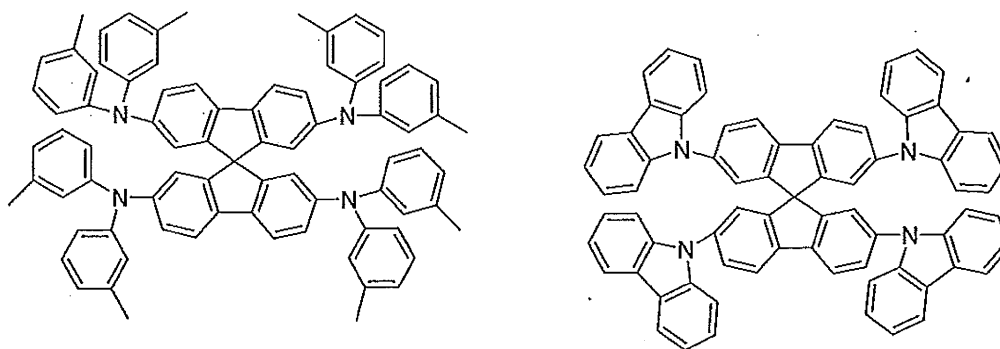
10



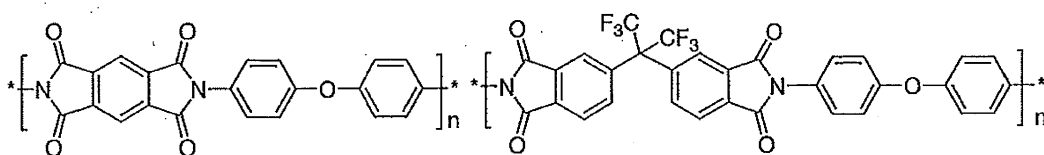
20



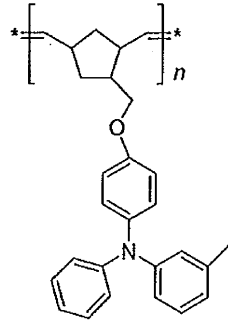
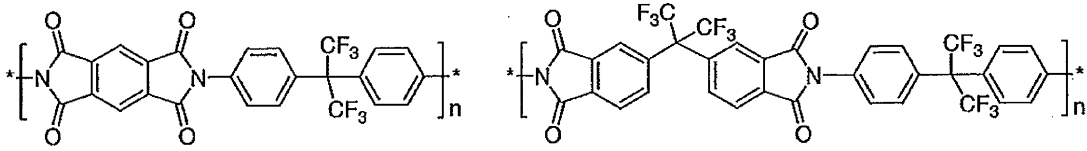
30



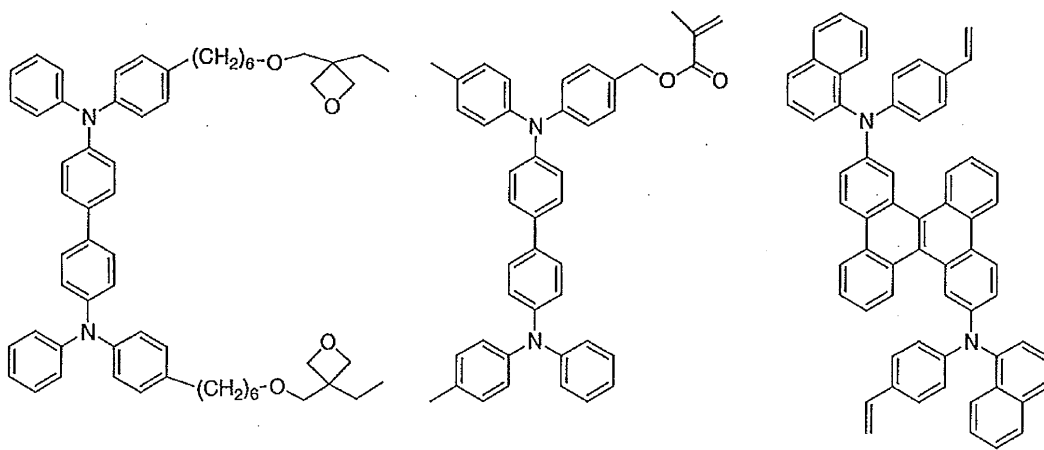
40



【化 5 0】



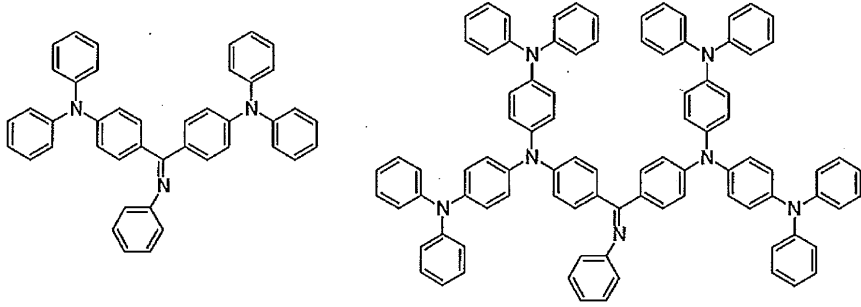
10



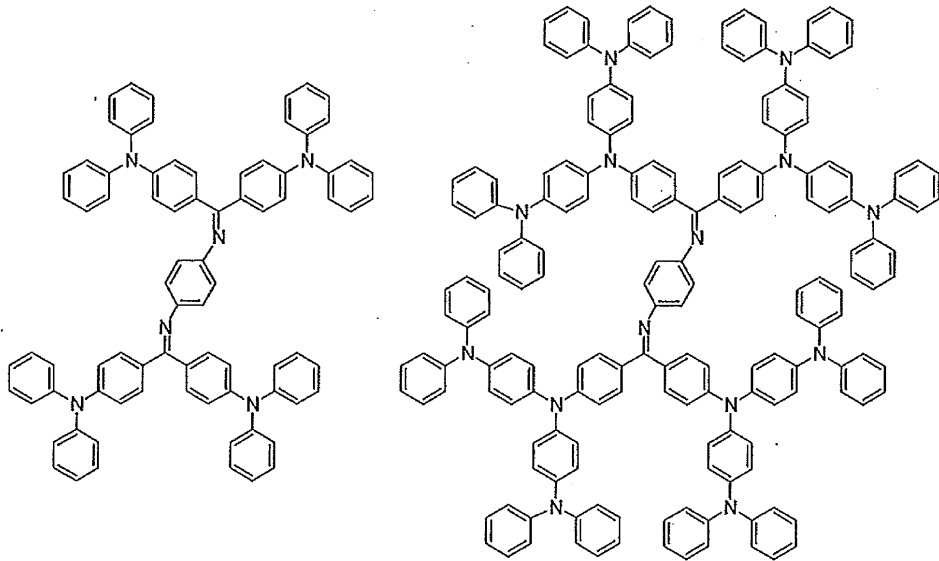
20

30

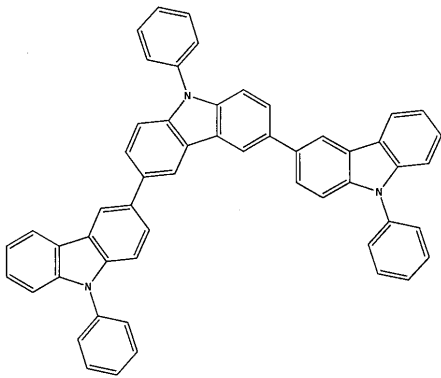
【化 5 1】



10



20



30

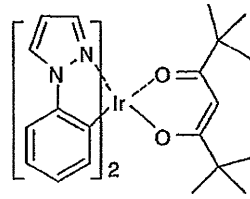
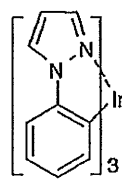
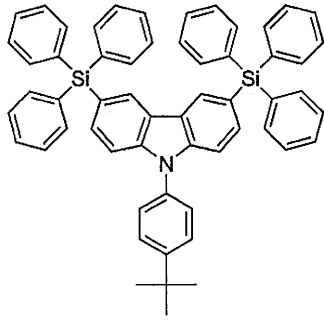
【 0 1 7 8 】

電子阻止材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下で示す。

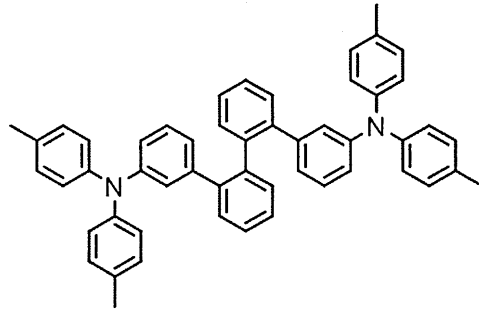
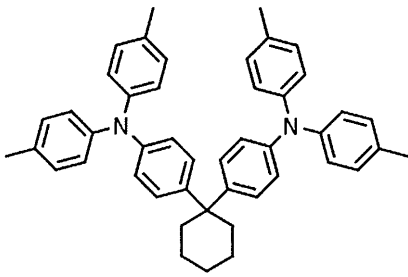
40

【 0 1 7 9 】

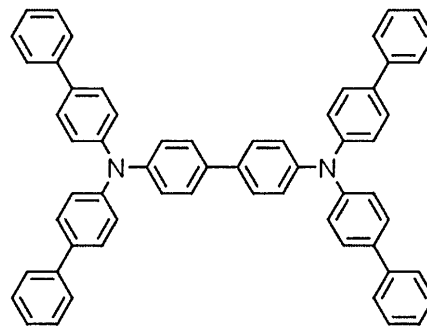
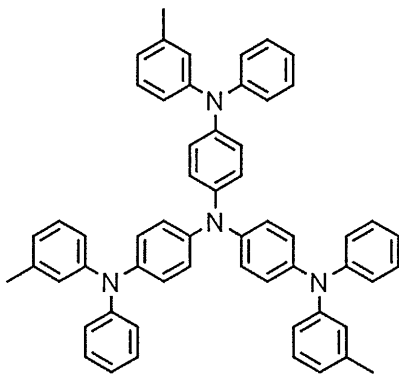
【化52】



10



20



30

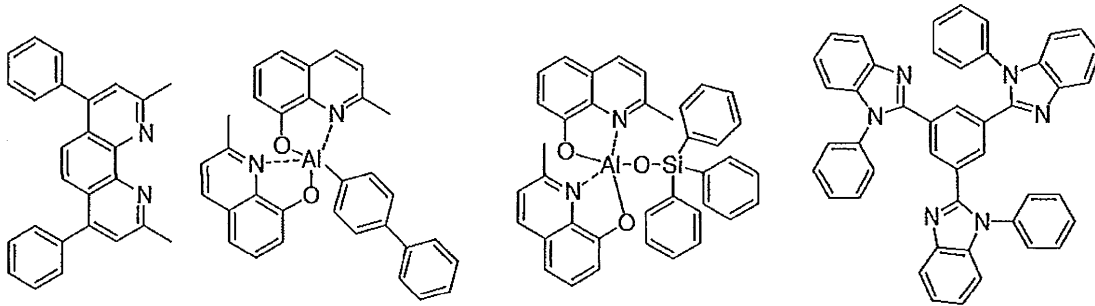
40

【0180】

正孔阻止材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下で示す。

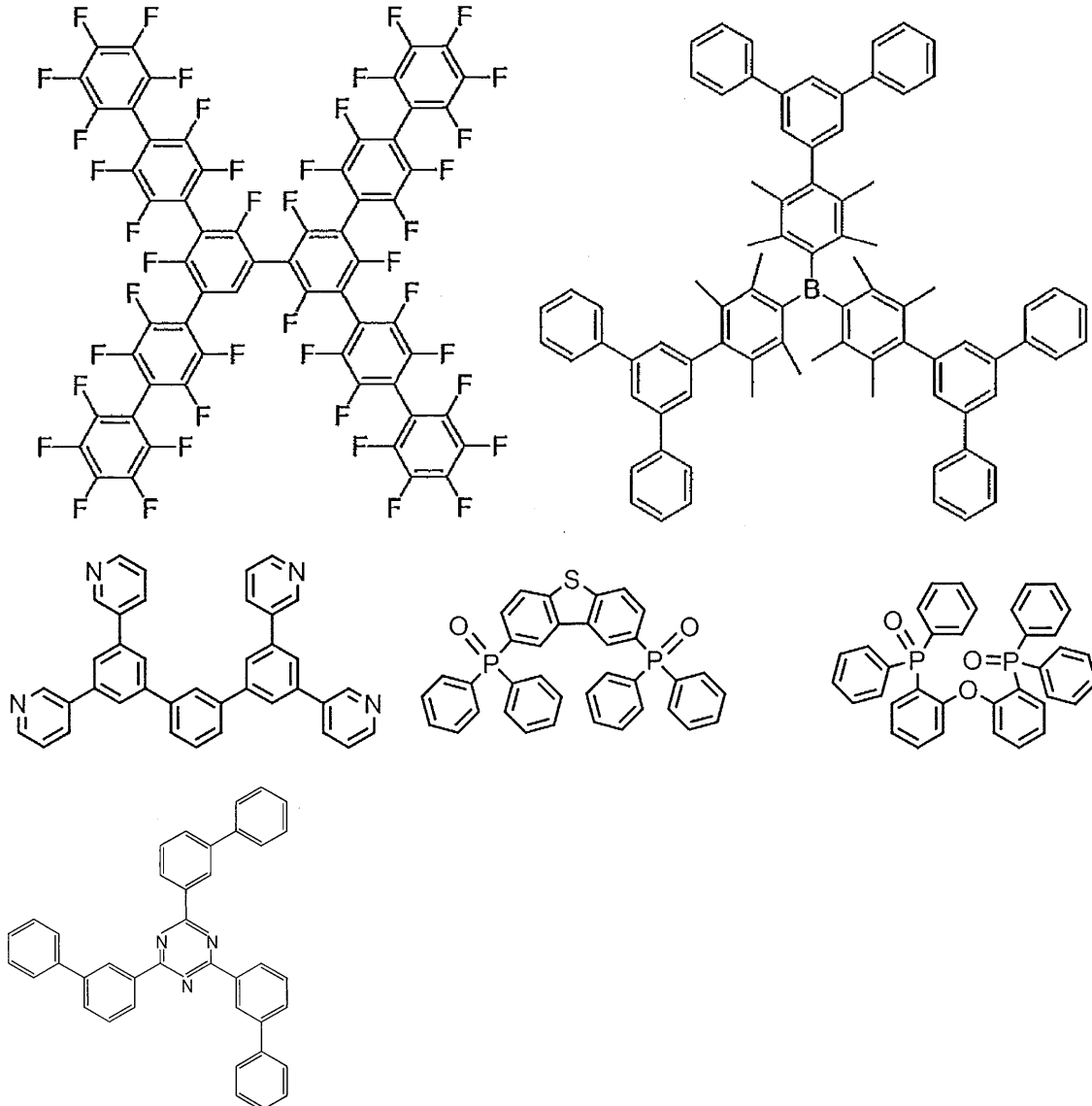
【0181】

## 【化53】



10

## 【化54】



20

30

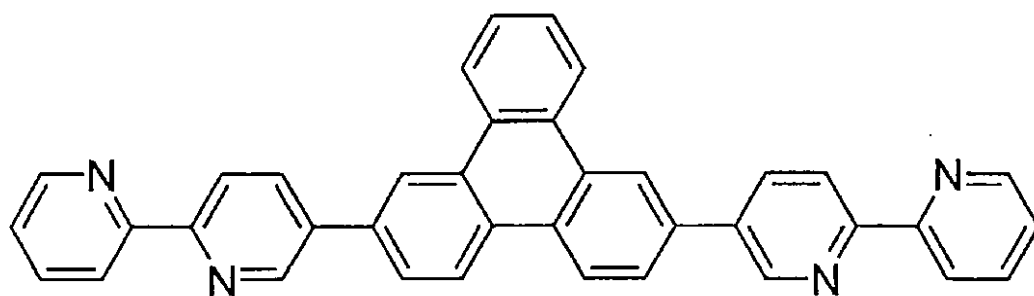
40

## 【0182】

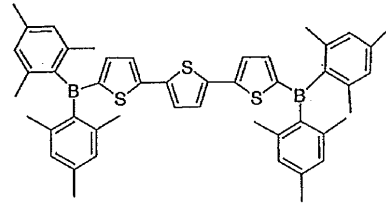
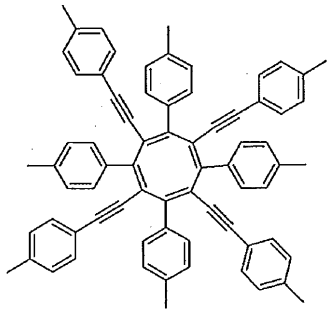
電子輸送材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下で示す。

## 【0183】

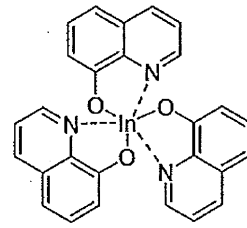
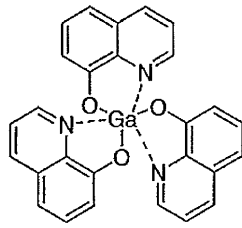
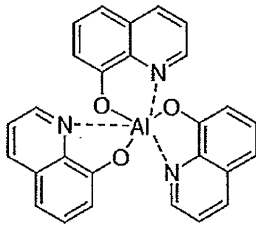
【化 5 5】



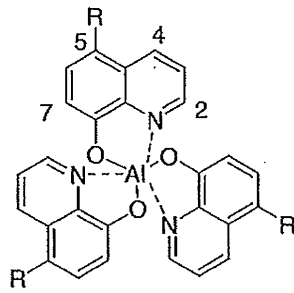
【化 5 6】



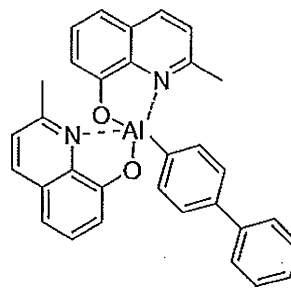
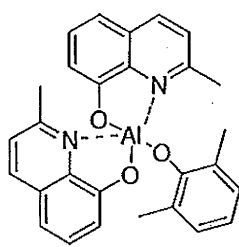
10



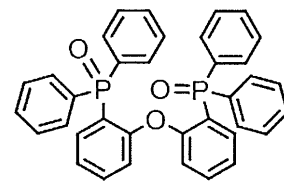
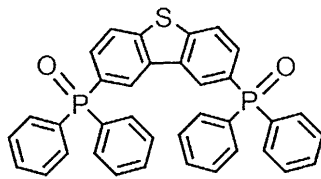
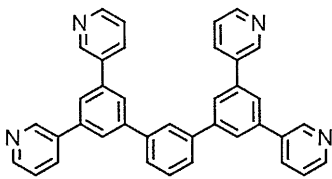
20



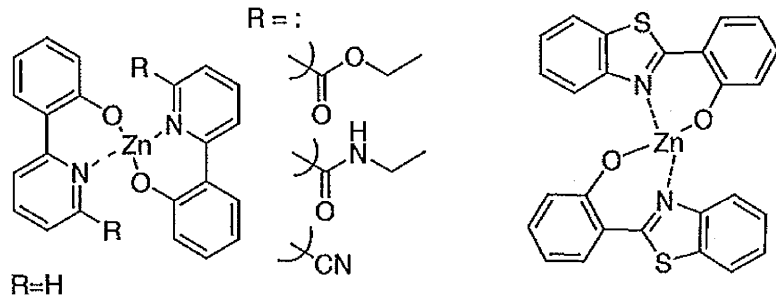
30



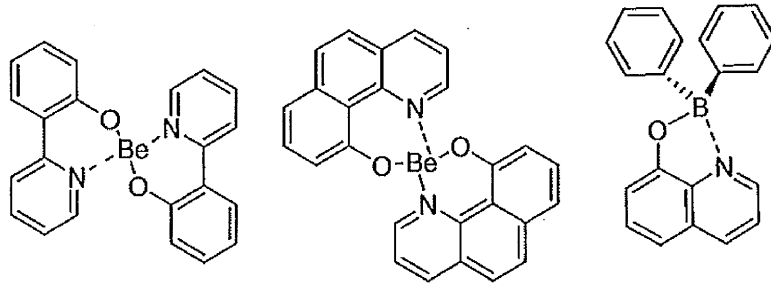
40



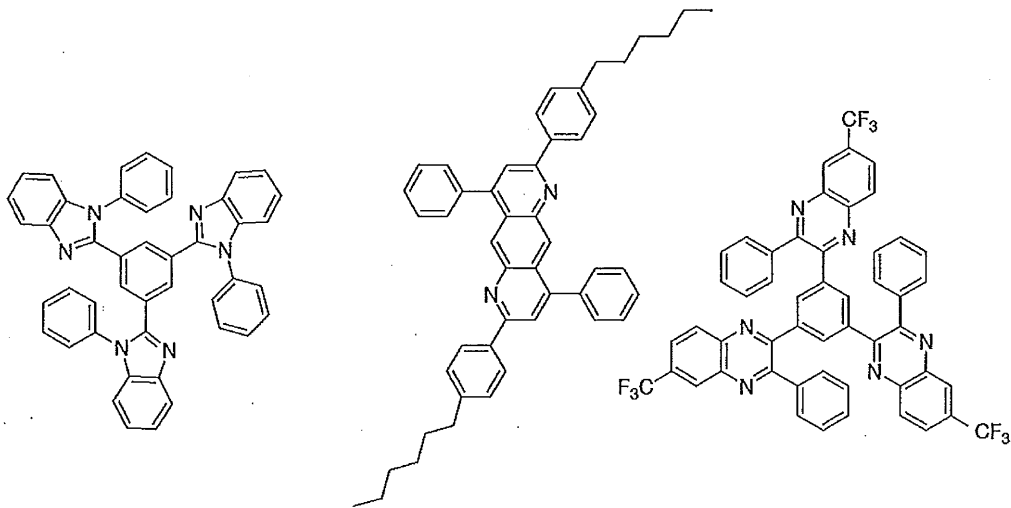
【化 5 7】



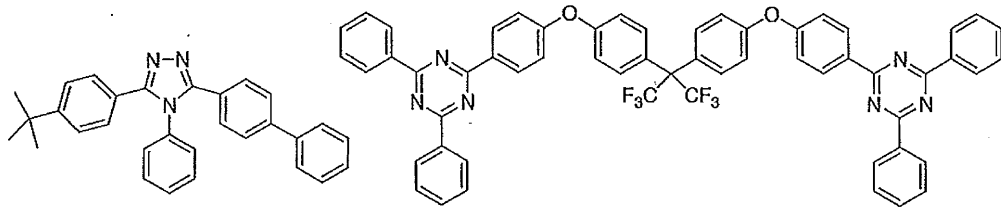
10



20

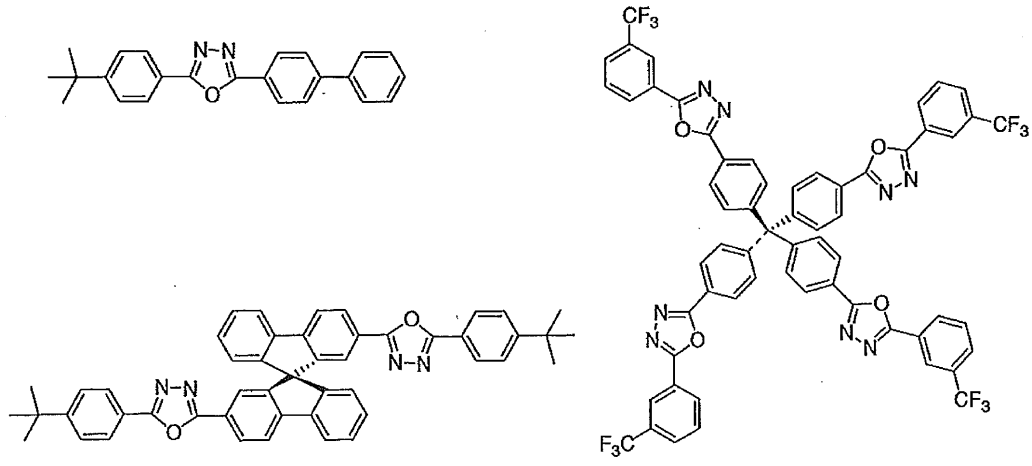


30

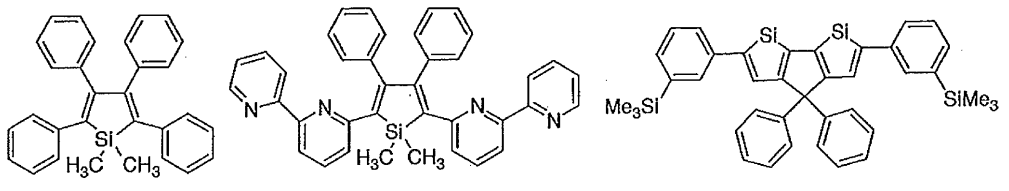


40

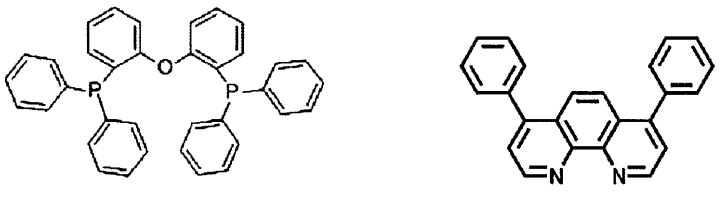
【化58】



10



20



30

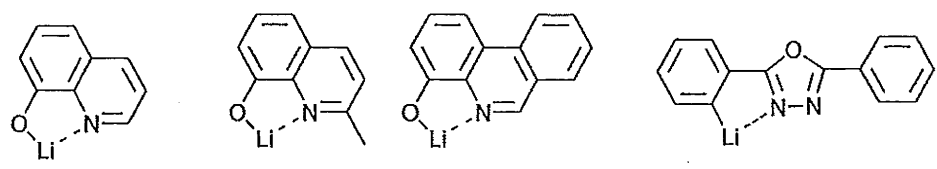
【0184】

電子注入材料として使用され得る化合物の好ましい例を以下で示す。

【0185】

【化59】

LiF、CsF、



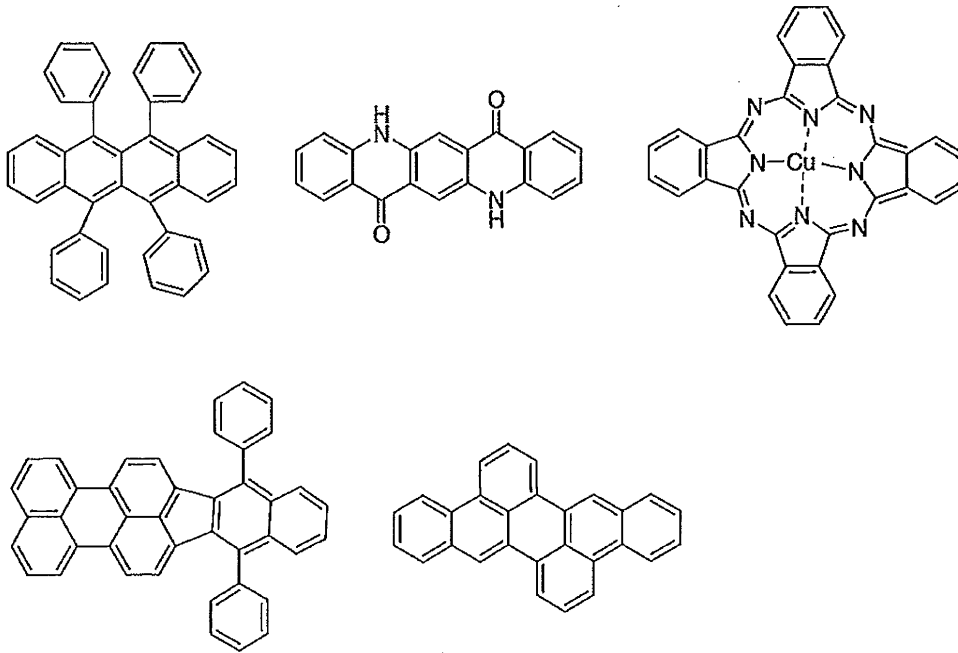
40

【0186】

添加可能な材料として好ましい化合物の例を以下で示す。例えば、その化合物は安定化材料として添加され得る。

【0187】

## 【化60】



10

## 【0188】

20

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の光が、リン光として確認される。通常、蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

## 【0189】

一方、リン光については、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、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。

30

## 【0190】

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、発光層に式(1)で表される化合物を含有させることにより、NIR領域の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、時任静土、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。特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、バイオイメージング、医療用カメラ、センサー、防犯カメラ、暗視ディスプレイおよび情報保護ディスプレイに適用することもできる。

40

## 【0191】

式(1)で表される化合物は、高い蛍光量子収率を示し、改善されたNIR発光特性を有する。それらは、溶液中、特に有機溶媒中、および固体状態の両方で使用され得る。

## 【0192】

式(1)で表される化合物はバイオイメージングにおいて、特に細胞イメージングにおいて、揮発性酸/塩基のセンサーとして、光力学療法において、アルツハイマー病の診断において、セラノスティックスにおいて、嫌気性環境用の光学センサーとして、ディスブ

50

レイおよび電気通信技術において、特に電子供与体としての太陽電池において、有機半導体レーザにおける発光体として有用である。それらは、アルツハイマー病の経過において、神経組織および血液中で産生されるヒト アミロイドペプチドの蛍光レポーターを表すことができ、したがってアルツハイマー病の診断に使用され得る。

#### 【0193】

本発明はまた、式(1)で表される化合物を含有する有機半導体レーザを提供する。式(1)の化合物は、有機半導体レーザの発光層(光増幅層)に使用される材料として有用である。発光層は2つ以上の式(1)の化合物を含有し得るが、1つのみの式(1)の化合物を含有するのが好ましい。発光層はホスト材料を含有し得る。好ましいホスト材料は、有機半導体レーザの光励起光を吸収する。別の好ましいホスト材料は、その蛍光スペクトルと発光層に含まれる式(1)の化合物の吸収スペクトルとの間に十分なスペクトルの重なりを有し、その結果ホスト材料から式(1)の化合物への効果的なフォスター型エネルギー移動が起こり得る。発光層中の式(1)の化合物の濃度は、好ましくは0.1重量%、より好ましくは少なくとも1重量%、さらに好ましくは少なくとも3重量%、および好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

10

#### 【0194】

本発明の有機半導体レーザは、光共振器構造を有する。光共振器構造は、一次元共振器構造または二次元共振器構造であり得る。二次元共振器構造の例としては、サーキュレータ共振器構造、ウィスパリングギャリ型光共振器構造などが挙げられる。分布帰還(DFB)構造および分布ブラッグ反射器(DBR)構造もまた使用可能である。DFBについては、混合次数DFB格子構造が用いられるのが好ましい。すなわち、レーザ発光波長に対する次数の点で異なるDFBグレーティング構造との混在構造が好ましく用いられ得る。その具体例として、一次ブラッグ散乱領域に囲まれた二次ブラッグ散乱領域、および二次ブラッグ散乱領域と一次散乱領域とが交互に形成された混合構造とからなる光共振器構造が挙げられる。好ましい光共振器構造の詳細については、後述の具体例が参照され得る。光共振器構造として、有機半導体レーザは、外部に光共振器構造をさらに備えていてもよい。例えば、光共振器構造は、ガラス基板上に形成することが好ましい。光共振器構造を構成する材料としては、SiO<sub>2</sub>などの絶縁材料が挙げられる。例えば、グレーティング構造が形成される場合、グレーティングの深さは75nm以下が好ましく、より好ましくは10~75nmの範囲から選択される。深さは、例えば40nm以上であってもよく、40nm未満でもよい。式(1)の化合物を含有する発光層(光増幅層)は、光共振器構造上に直接形成され得る。

20

30

#### 【0195】

有機半導体レーザは、発振しきい値を下げ、強い光ポンピング下での熱放散を最適化するために、サファイアまたは他の材料によって封入されるのが好ましい。サファイアリッドと発光層との間に中間層が形成され得る。例えば、CYTOP(登録商標)などの非晶質フッ素化ポリマーが中間層に使用されるのが好ましい。

#### 【0196】

本発明の他の利点および特徴は、例示を目的として示される以下の実施例および添付の図面に関してよりよく理解され得る。

40

#### 【実施例】

#### 【0197】

以下に合成例および実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、工程、手順などは、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。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されると解釈されるべきではない。

#### 【0198】

高性能UV/Vis/NIR分光光度計(Lambda 950、パーキンエルマー社製)、蛍光分光光度計(FluoroMax-4、堀場製作所製)、絶対PL量子収率測定システム(C11347、浜松ホトニクス株式会社製)、ソースメータ(2400シリ

50

ーズ、ケースレーインストルメンツ製)、半導体パラメータアナライザ(E5273A、アジレント・テクノロジー株式会社製)、光パワーメータ(1930C、ニューポート社製)、分光光度計(USB2000、オーシャン옵ティクス社製)、分光放射計(SR-3、株式会社トプコン製)、およびストリークカメラ(モデルC4334、浜松ホトニクス株式会社製)を使用して発光特性を評価した。

【0199】

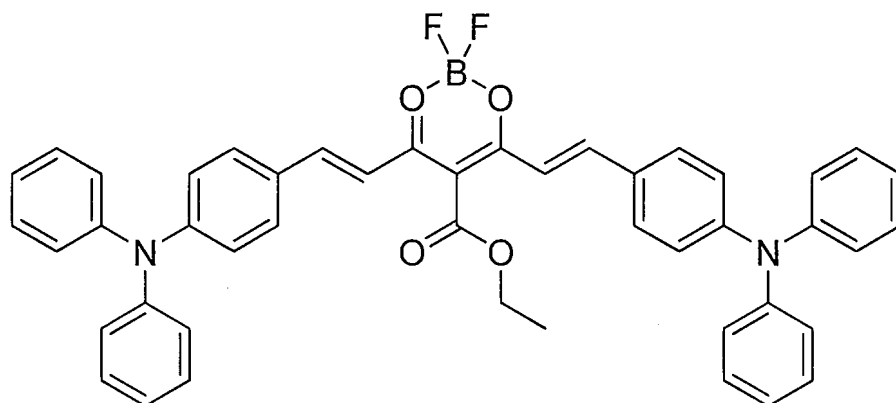
(合成)

(合成例1) 化合物1の合成

【0200】

【化61】

10



20

## 化合物1

【0201】

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中のジアセト酢酸エチル(228  $\mu$ L、1.463 mmol、1当量)および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (199  $\mu$ L、1.609 mmol、1.1当量)の混合物を空气中50~60 で30分間加熱した。4-(N,N-ジフェニルアミノ)-ベンズアルデヒド(1 g、3.658 mmol、2.5当量)および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 mL、3.658 mmol、2.5当量)を12 mLの酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに30分間50~60 で反応を続けた。BuNH<sub>2</sub>の第1部分(58  $\mu$ L、0.585 mmol、0.4当量)を反応物に滴下した。6時間加熱した後、BuNH<sub>2</sub>の第2部分(29  $\mu$ L、0.293 mmol、0.2当量)を添加し、反応物を50~60 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た(730 mg、68%収率)。

30

【0202】

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.10 (d, <sup>3</sup>J= 15.1 Hz, 2H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J= 8.8 Hz, 4H), 7.34 (m, 8H), 7.17 (m, 14H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J= 8.7 Hz, 4H), 4.40 (m, 2H), 1.42 (t, <sup>3</sup>J= 7.4 Hz, 3H).

40

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 178.4, 165.7, 151.7, 149.0, 146.1, 131.3, 129.7, 126.8, 126.1, 125.0, 120.2, 115.5, 108.5, 61.7, 14.5.

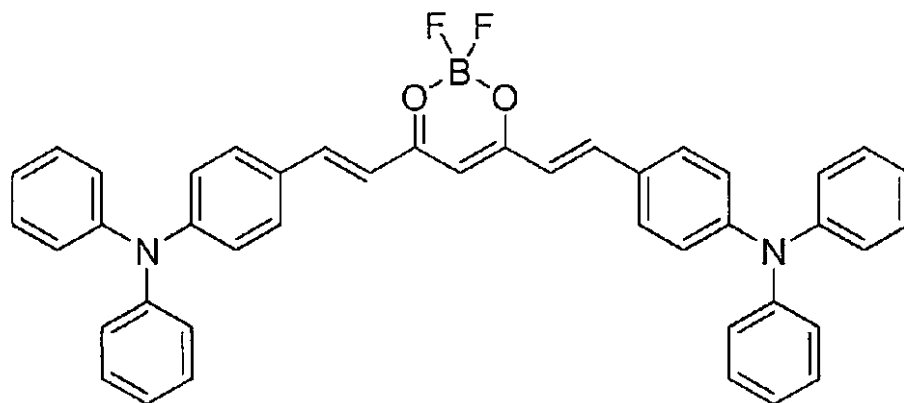
HRMS (ESI+)  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{BF}_2\text{Na}^+$  m/z= 753.2712, found m/z= 753.2716.

【0203】

(合成例2) 化合物2の合成

【0204】

## 【化 6 2】



10

## 化合物 2

## 【 0 2 0 5】

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中の 2, 4 - ペンタンジオン (150  $\mu$ L、1.463 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (199  $\mu$ L、1.609 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 50 ~ 60 で 30 分間加熱した。4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - ベンズアルデヒド (1 g、3.658 mmol、2.5 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 mL、3.658 mmol、2.5 当量) を 12 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 50 ~ 60 で反応を続けた。BuNH<sub>2</sub> の第 1 部分 (58  $\mu$ L、0.585 mmol、0.4 当量) を反応物に滴下した。6 時間加熱した後、BuNH<sub>2</sub> の第 2 部分 (29  $\mu$ L、0.293 mmol、0.2 当量) を添加し、反応物を 50 ~ 60 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た (700 mg、72% 収率)。

20

## 【 0 2 0 6】

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz, 2H), 7.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H), 7.33 (m, 8H), 7.15 (m, 12H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H), 6.51 (d, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz, 2H), 5.96 (s, 1H).

30

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 178.6, 151.3, 146.4, 146.2, 130.7, 129.6, 126.7, 126.0, 124.8, 120.5, 117.3, 101.7.

HRMS (ESI+) [M + H]<sup>+</sup> calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_2^+$  m/z = 659.2681, found m/z = 659.2683

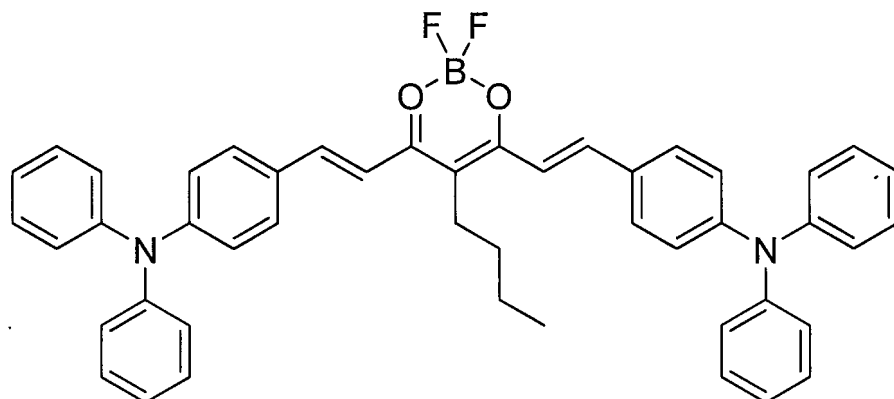
## 【 0 2 0 7】

(合成例 3) 化合物 3 の合成

## 【 0 2 0 8】

40

## 【化 6 3】



10

## 化合物 3

## 【 0 2 0 9 】

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中の 3 - n - ブチル - 2 , 4 - ペンタンジオン (246  $\mu$ L、1.463 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (199  $\mu$ L、1.609 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 60 ~ 70 で 30 分間加熱した。4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - ベンズアルデヒド (1 g、3.658 mmol、2.5 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 mL、3.658 mmol、2.5 当量) を 15 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 50 ~ 60 で反応を続けた。BuNH<sub>2</sub> の第 1 部分 (58  $\mu$ L、0.585 mmol、0.4 当量) を反応物に滴下した。6 時間加熱した後、BuNH<sub>2</sub> の第 2 部分 (29  $\mu$ L、0.293 mmol、0.2 当量) を添加し、反応物を 60 ~ 70 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た (770 mg、73% 収率)。

20

## 【 0 2 1 0 】

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.04 (d, <sup>3</sup>J = 15.1 Hz, 2H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H), 7.33 (m, 8H), 7.15 (m, 12H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 4H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 15.1 Hz, 2H), 2.54 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H).

30

<sup>13</sup>C NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 177.0, 151.1, 147.1, 146.3, 130.6, 129.6, 127.2, 126.0, 124.8, 120.6, 114.4, 111.7, 33.5, 25.2, 22.5, 13.9.

HRMS (ESI+) [M + Na]<sup>+</sup> calcd for  $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_2\text{Na}^+$  m/z = 737.3127, found m/z = 737.3126.

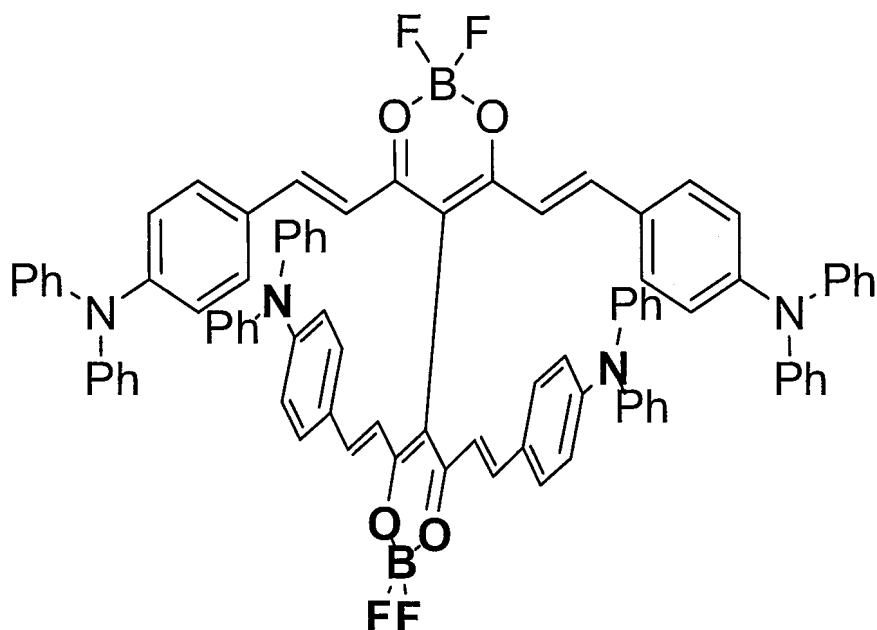
## 【 0 2 1 1 】

(合成例 4) 化合物 4 の合成

40

## 【 0 2 1 2 】

【化64】



10

## 化合物4

20

【0213】

100 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中の 1, 1, 2, 2 - テトラアセチルエタン (500 mg、2.523 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (666  $\mu\text{L}$ 、5.297 mmol、2.1 当量) の混合物を空气中 50 ~ 60 で 30 分間加熱した。4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - ベンズアルデヒド (2.90 g、10.597 mmol、4.2 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (2.439 g、10.597 mmol、4.2 当量) を 40 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 50 ~ 60 で反応を続けた。モルフォリンの第 1 部分 (176  $\mu\text{L}$ 、2.018 mmol、0.8 当量) を反応物に滴下した。6 時間加熱した後、モルフォリンの第 2 部分 (176  $\mu\text{L}$ 、2.018 mmol、0.8 当量) を添加し、反応物を 50 ~ 60 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た (712 mg、22% 収率)。

30

【0214】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 8.02 (d,  $^3\text{J} = 15.2$  Hz, 1H), 7.41 (d,  $^3\text{J} = 9.2$  Hz, 2H), 7.32 (m, 4H), 7.14 (m, 6H), 6.69 (d,  $^3\text{J} = 9.2$  Hz, 2H), 6.58 (d,  $^3\text{J} = 15.2$  Hz, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): Not soluble enough.

HRMS (ESI+)  $[\text{M} - \text{H}]^-$  calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{CH}_3\text{COO}^-$  m/z = 1373.5214, found m/z = 1373.5201.

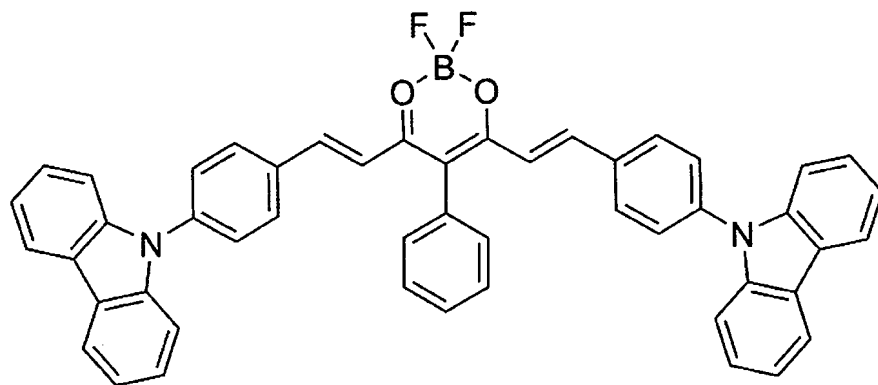
40

【0215】

(合成例5) 化合物5の合成

【0216】

【化 6 5】



10

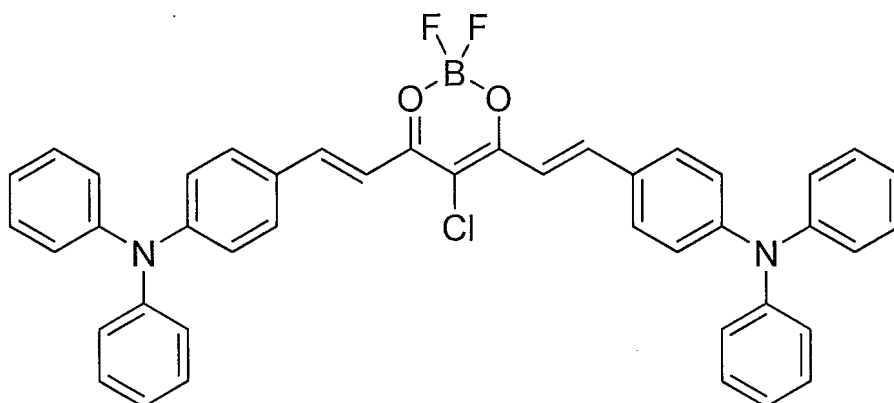
化合物 5

【 0 2 1 7】

(合成例 6) 化合物 6 の合成

【 0 2 1 8】

【化 6 6】



20

30

化合物 6

【 0 2 1 9】

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中の 3 - クロロ - 2 , 4 - ペンタンジオン (197 mg、1.463 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (199  $\mu\text{L}$ 、1.609 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 60 ~ 70 で 30 分間加熱した。4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - ベンズアルデヒド (1 g、3.658 mmol、2.5 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 g、3.658 mmol、2.5 当量) を 15 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 60 ~ 70 で反応を続けた。BuNH<sub>2</sub> の第 1 部分 (58  $\mu\text{L}$ 、0.585 mmol、0.4 当量) を反応物に滴下した。6 時間加熱した後、BuNH<sub>2</sub> の第 2 部分 (29  $\mu\text{L}$ 、0.293 mmol、0.2 当量) を添加し、反応物を 60 ~ 70 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た (345 mg、34% 収率)。

40

【 0 2 2 0】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 8.01 (d,  $^3\text{J} = 15.2$  Hz, 2H), 7.53 (d,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz, 4H), 7.33 (m, 4H), 7.16 (m, 14H), 6.94 (d,  $^3\text{J} = 9.2$  Hz, 4H).

50

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): Not soluble enough.

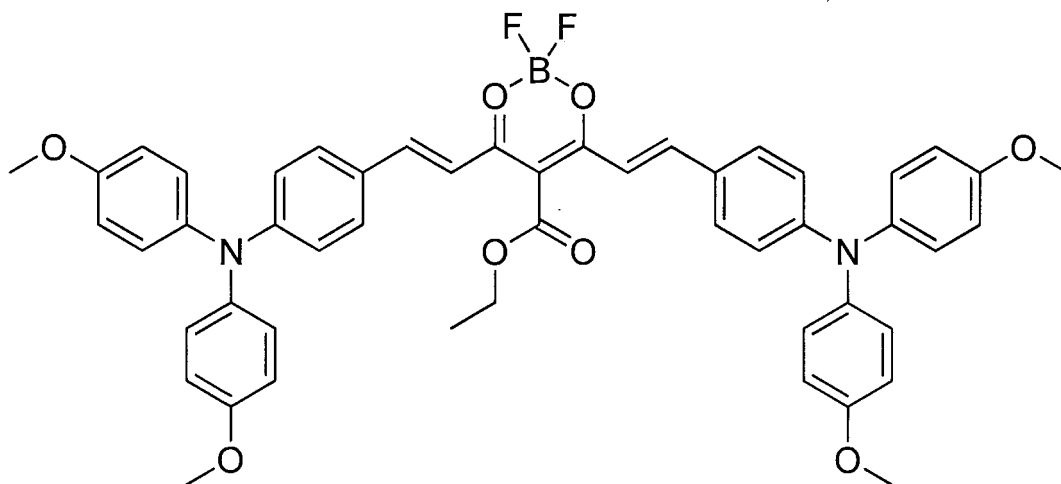
HRMS (ESI+)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{BClF}_2^+$   $m/z = 693.2294$ , found  $m/z = 693.2296$ .

【 0 2 2 1 】

( 合成例 7 ) 化合物 7 の合成

【 0 2 2 2 】

【 化 6 7 】



10

20

## 化合物 7

【 0 2 2 3 】

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中のジアセト酢酸エチル (228  $\mu\text{L}$ 、1.463 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (199  $\mu\text{L}$ 、1.609 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 50 ~ 60 で 30 分間加熱した。4 - [ビス(4 - メトキシフェニル)アミノ]ベンズアルデヒド (1 g、3.000 mmol、2.05 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 mL、3.658 mmol、2.5 当量) を 12 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 50 ~ 60 で反応を続けた。モルフォリンの第 1 部分 (51  $\mu\text{L}$ 、0.585 mmol、0.4 当量) を反応物に滴下した。6 時間加熱した後、モルフォリンの第 2 部分 (51  $\mu\text{L}$ 、0.585 mmol、0.4 当量) を添加し、反応物を 50 ~ 60 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た (318 mg、26% 収率)。

30

【 0 2 2 4 】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 8.04 (d,  $^3J = 15.2$  Hz, 2H), 7.44 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4H), 7.13 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 8H), 7.07 (d,  $^3J = 14.8$  Hz, 2H), 6.90 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 8H), 6.80 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 4H), 4.40 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H), 3.80 (s, 12H), 1.40 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H).

40

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): Not soluble enough.

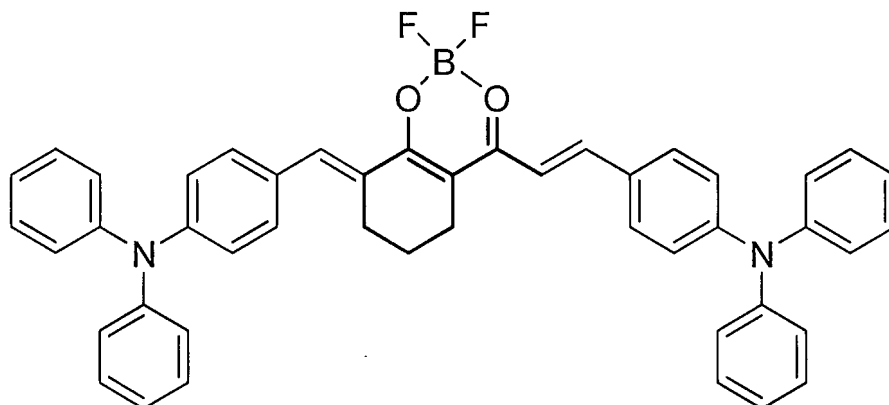
HRMS (ESI+)  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_8\text{BF}_2\text{Na}^+$   $m/z = 873.3135$ , found  $m/z = 873.3136$ .

【 0 2 2 5 】

( 合成例 8 ) 化合物 8 の合成

【 0 2 2 6 】

## 【化 6 8】



10

## 化合物 8

## 【 0 2 2 7】

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中の 2 - アセチルシクロヘキサノン (193  $\mu$ L、1.463 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (199  $\mu$ L、1.609 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 50 ~ 60 で 30 分間加熱した。4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - ベンズアルデヒド (1 g、3.658 mmol、2.5 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 mL、3.658 mmol、2.5 当量) を 12 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 50 ~ 60 で反応を続けた。モルフォリン (101  $\mu$ L、1.170 mmol、0.8 当量) を反応物に滴下した。反応物を 50 ~ 60 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で何度も沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃緑色の粉末を得た (860 mg、84% 収率)。

20

## 【 0 2 2 8】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.05 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.47 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.39-7.29 (m, 10H), 7.18-7.10 (m, 12H), 7.01 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.99 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.84 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H), 2.81 (t,  $J = 5.3$  Hz, 2H), 2.65 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 1.86-1.84 (m, 2H).

30

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 151.4, 149.3, 147.6, 146.6, 146.2, 140.0, 132.7, 130.9, 129.6, 129.5, 128.4, 128.2, 126.0, 125.7, 124.9, 124.4, 120.7, 120.5, 113.7, 27.1, 23.4, 22.1.

HRMS (ESI+)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_2^+$   $m/z = 699.2994$ , found  $m/z = 699.2995$

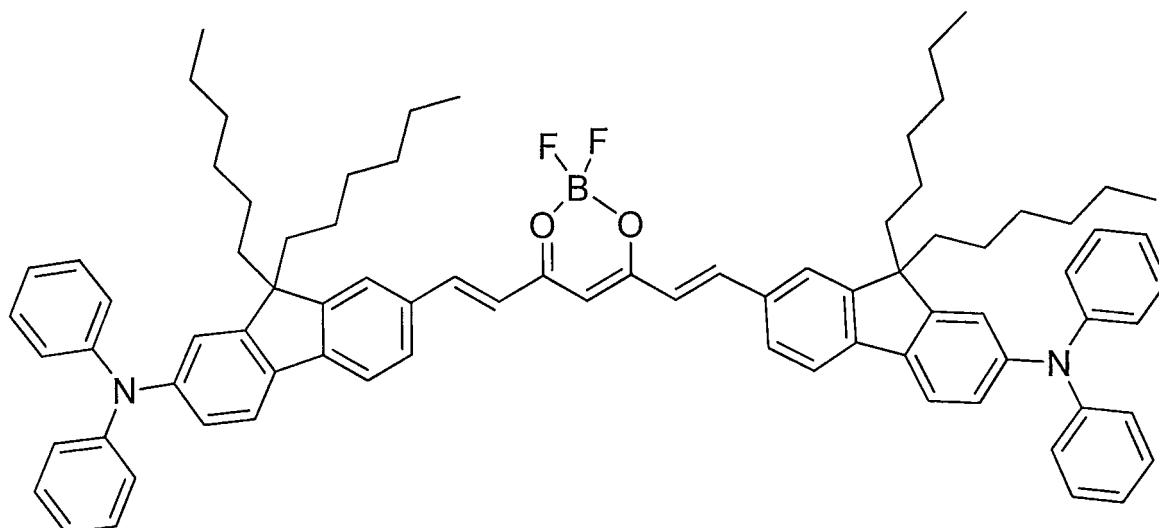
## 【 0 2 2 9】

(合成例 9) 化合物 9 の合成

40

## 【 0 2 3 0】

## 【化 6 9】



10

## 化合物 9

## 【 0 2 3 1】

50 mL フラスコ中で、1 mL の酢酸エチル中の 2, 4-ペンタンジオン (36  $\mu$ L、0.347 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (47  $\mu$ L、0.382 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 60 ~ 70 で 30 分間加熱した。7-(ジフェニルアミノ)-9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン-2-カルバルデヒド (460 mg、0.868 mmol、2.5 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.234 mL、0.868 mmol、2.5 当量) を 3 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 60 ~ 70 で反応を続けた。モルフォリン (48  $\mu$ L、0.555 mmol、1.6 当量) を反応物に滴下し、反応物を 60 ~ 70 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。さらにカラムクロマトグラフィー (シリカ、シクロヘキサン : 酢酸エチル = 100 : 1) を行って、生成物を得た。次に、メタノール中で沈殿させて、濃紫色の粉末を得た (40 mg、収率 10%)。

20

30

## 【 0 2 3 2】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.15 (d,  $J = 15.4$  Hz, 2H), 7.65-7.52 (m, 8H), 7.29-7.25 (m, 8H), 7.14-7.02 (m, 16H), 6.75 (d,  $J = 15.5$  Hz, 2H), 6.12 (s, 1H), 1.95-1.81 (m, 8H), 1.16-1.07 (m, 24H), 0.80 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12H), 0.66 (broad, 8H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 179.3, 153.3, 151.5, 148.6, 148.0, 147.7, 145.4, 134.5, 132.1, 129.3, 128.9, 124.3, 123.5, 123.1, 122.9, 121.3, 119.6, 119.0, 118.3, 55.1, 40.1, 31.5, 29.6, 23.8, 22.5, 14.0.

40

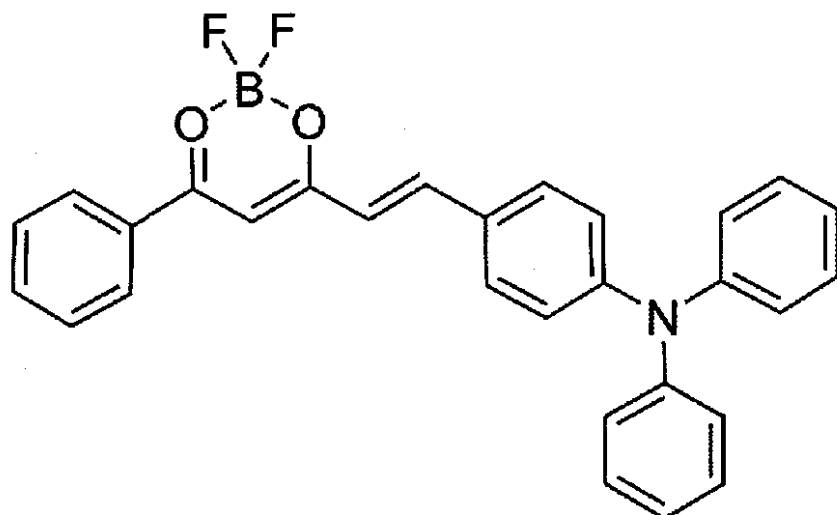
HRMS (ESI+)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{81}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_2^+$   $m/z = 1171.7063$ , found  $m/z = 1171.7064$ .

## 【 0 2 3 3】

(合成例 10) 化合物 10 の合成

## 【 0 2 3 4】

【化70】



10

## 化合物10

【0235】

20

50 mL フラスコ中で、3 mL の酢酸エチル中のベンゾイルアセトン (475 mg、2.926 mmol、1 当量) および  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (398  $\mu\text{L}$ 、3.219 mmol、1.1 当量) の混合物を空气中 50 ~ 60 で 30 分間加熱した。4 - (N, N - ジフェニルアミノ) - ベンズアルデヒド (1 g、2.658 mmol、1.25 当量) および  $\text{B}(\text{n-OBu})_3$  (0.987 mL、3.658 mmol、1.25 当量) を 12 mL の酢酸エチルに溶解し、次いで溶液を最初の混合物に注入した。さらに 30 分間 50 ~ 60 で反応を続けた。BuNH<sub>2</sub> の第 1 部分 (58  $\mu\text{L}$ 、0.585 mmol、0.4 当量) を反応物に滴下した。6 時間加熱した後、BuNH<sub>2</sub> の第 2 部分 (29  $\mu\text{L}$ 、0.293 mmol、0.2 当量) を添加し、反応物を 50 ~ 60 で一晩加熱し続けた。全ての溶媒を蒸発させた。フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) によって、わずかな配位子およびアルデヒドが混合した粗生成物を得た。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 石油エーテル中で 3 回沈殿させることによってさらなる精製を行い、濃赤色の粉末を得た (997 mg、73% 収率)。

30

【0236】

(発光)

(実施例 1) 溶液

化合物 1 を以下の溶媒に溶解させて溶液を調製した (濃度:  $10^{-5} \text{ mol/L}$ ):

シクロヘキサン (シクロヘキサン)

ブチルエーテル ( $\text{Bu}_2\text{O}$ )エチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ )

40

酢酸エチル (AcOEt)

ジクロロメタン (DCM)

アセトン (アセトン)

アクリロニトリル (ACN)

【0237】

この溶液を室温、窒素バブリング下で光を照射したところ発光が観察された。図 2 および図 3 は、それぞれ化合物 1 の溶液の正規化電子吸収および蛍光発光スペクトルを示す。吸収波長  $\lambda_{\text{abs}}$  (nm)、発光波長  $\lambda_{\text{em}}$  (nm)、ストークスシフト  $\lambda_{\text{ST}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) および量子収率  $\phi_f$  を表 1 に示す。

【0238】

50

## 【表 1】

(表 1)

化合物 1

| 溶媒                | $\lambda_{abs}$<br>(nm) | $\lambda_{em}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{ST}$<br>( $cm^{-1}$ ) | $\Phi_f$ |
|-------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------|
| シクロヘキサン           | 571                     | 597                    | 763                               | 0.425    |
| Bu <sub>2</sub> O | 581                     | 638                    | 1538                              | 0.514    |
| Et <sub>2</sub> O | 584                     | 660                    | 1972                              | 0.426    |
| AcOEt             | 590                     | 705                    | 2765                              | 0.035    |
| DCM               | 614                     | 766                    | 3232                              | 0.021    |
| アセトン              | 604                     | 765                    | 3484                              | 0.011    |
| ACN               | 610                     | 795                    | 3815                              | 0.001    |

10

## 【0239】

同様にして化合物 2 ~ 7 および 10 の溶液を調製し、発光を観察した。化合物 2 ~ 7 および 10 の溶液の吸収波長  $\lambda_{abs}$  (nm)、発光波長  $\lambda_{em}$  (nm)、ストークスシフト  $\nu_{ST}$  ( $cm^{-1}$ ) および量子収率  $\Phi_f$  をそれぞれ表 2 ~ 8 に示す。表中、THF はテトラヒドロフランを表し、AcOBu は酢酸ブチルを表し、DCE は 1, 2 - ジクロロエタンを表し、BuCN は 1 - シアノブタンを表す。

20

## 【0240】

## 【表 2】

(表 2)

化合物 2

| 溶媒                | $\lambda_{abs}$<br>(nm) | $\lambda_{em}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{ST}$<br>( $cm^{-1}$ ) | $\Phi_f$ |
|-------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------|
| シクロヘキサン           | 560                     | 583                    | 704                               | 0.494    |
| CCl <sub>4</sub>  | 565                     | 601                    | 1060                              | 0.34     |
| Bu <sub>2</sub> O | 564                     | 614                    | 1444                              | 0.592    |
| Et <sub>2</sub> O | 562                     | 635                    | 2046                              | 0.546    |
| AcOEt             | 568                     | 677                    | 2835                              | 0.138    |
| DCM               | 595                     | 735                    | 3201                              | 0.07     |
| アセトン              | 580                     | 730                    | 3543                              | 0.0035   |
| ACN               | 583                     | 770                    | 4166                              | 0.0007   |

30

40

## 【0241】

## 【表 3】

(表 3)  
化合物 3

| 溶媒                | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{\text{ST}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{f}}$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| シクロヘキサン           | 566                            | 591                           | 747   | 0.485             |
| Bu <sub>2</sub> O | 574                            | 619                           | 1267  | 0.516             |
| Et <sub>2</sub> O | 574                            | 636                           | 1698  | 0.52              |
| AcOEt             | 578                            | 675                           | 2486  | 0.166             |
| DCM               | 602                            | 732                           | 2950  | 0.11              |
| アセトン              | 589                            | 728                           | 3242  | 0.004             |
| ACN               | 592                            | 768                           | 3871  | 0.001             |

10

## 【 0 2 4 2 】

## 【表 4】

(表 4)  
化合物 4

| 溶媒                | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{\text{ST}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{f}}$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| シクロヘキサン           | 616                            | 649                           | 825   | 0.41              |
| CCl <sub>4</sub>  | 630                            | 670                           | 948   | 0.397             |
| Bu <sub>2</sub> O | 624                            | 683                           | 1384  | 0.364             |
| Et <sub>2</sub> O | 624                            | 706                           | 1861  | 0.222             |
| クロロホルム            | 657                            | 759                           | 2045  | 0.172             |
| AcOEt             | 627                            | 762                           | 2826  | 0.01              |
| THF               | 633                            | 767                           | 2760  | 0.011             |
| DCM               | 654                            | 788                           | 2600  | 0.013             |

30

## 【 0 2 4 3 】

## 【表 5】

(表 5)  
化合物 5

| 溶媒                | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{\text{ST}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{f}}$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| シクロヘキサン           | 514                            | 540                           | 964   | 0.455             |
| Bu <sub>2</sub> O | 511                            | 585                           | 2475  | 0.520             |
| Et <sub>2</sub> O | 506                            | 607                           | 3288  | 0.441             |
| クロロホルム            | 524                            | 652                           | 3747  | 0.362             |
| AcOBu             | 507                            | 642                           | 4148  | 0.117             |
| AcOEt             | 504                            | 668                           | 4871  | 0.035             |
| DCM               | 516                            | 709                           | 5275  | 0.026             |
| DCE               | 519                            | 716                           | 5301  | 0.011             |
| BuCN              | 508                            | 758                           | 6492  | 0.0008            |
| アセトン              | 507                            | 763                           | 6618  | 0.0007            |
| CAN               | 507                            | 805                           | 7302  | 0.0002            |

10

20

## 【 0 2 4 4 】

## 【表 6】

(表 6)  
化合物 6

| 溶媒                | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{\text{ST}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{f}}$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| シクロヘキサン           | 601                            | 626                           | 664   | 0.441             |
| CCl <sub>4</sub>  | 612                            | 650                           | 955   | 0.06              |
| Bu <sub>2</sub> O | 611                            | 664                           | 1306  | 0.513             |
| Et <sub>2</sub> O | 613                            | 685                           | 1715  | 0.32              |
| AcOEt             | 623                            | 723                           | 2220  | 0.03              |
| DCM               | 667                            | 785                           | 2254  | 0.02              |
| アセトン              | 634                            | 777                           | 2903  | 0.001             |
| ACN               | 636                            | 800                           | 3223  | 0.0005            |

30

40

## 【 0 2 4 5 】

## 【表 7】

(表 7)  
化合物 7

| 溶媒                | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{\text{ST}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{f}}$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| シクロヘキサン           | 590                            | 652                           | 1612  | 0.422             |
| CCl <sub>4</sub>  | 602                            | 681                           | 1927  | 0.365             |
| Bu <sub>2</sub> O | 600                            | 703                           | 24412   | 0.054             |
| Et <sub>2</sub> O | 602                            | 715                           | 2625  | 0.004             |
| クロロホルム            | 633                            | 800                           | 3298  | 不検出               |
| AcOEt             | 609                            | 757                           | 3210  | 不検出               |
| THF               | 617                            | 774                           | 3288  | 不検出               |
| DCM               | 635                            | 805                           | 3326  | 不検出               |

10

## 【0246】

## 【表 8】

(表 8)  
化合物 10

| 溶媒                | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Delta\nu_{\text{ST}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{f}}$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| シクロヘキサン           | 514                            | 542                           | 988   | 0.296             |
| CCl <sub>4</sub>  | 533                            | 691                           | 4290  | 0.165             |
| Bu <sub>2</sub> O | 513                            | 598                           | 2771  | 0.409             |
| Et <sub>2</sub> O | 511                            | 630                           | 3696  | 0.353             |
| AcOEt             | 515                            | 685                           | 4819  | 0.033             |
| DCM               | 535                            | 736                           | 5105  | 0.028             |
| アセトン              | 520                            | 742                           | 5754  | 0.001             |
| ACN               | 524                            | 787                           | 6377  | 0.0003            |

20

30

## 【0247】

化合物 1 ~ 7 において吸収帯の溶媒誘起深色シフトが観察された。このシフトは、基底状態双極子モーメントが非常に高いことを示している (DFT により 7 D と算出される)。その間、溶媒誘起発光の赤方偏移も化合物 1 ~ 7 において観察された。かかる正のソルバトクロミックシフトは、局所励起状態  $S_1$  がその基底状態  $S_0$  相当物よりも極性であり、 $S_1$  励起状態が強い電荷移動特性を有することを示している。この挙動は、中心の二フッ化ホウ素の強い電子求引効果に関連している。これらのデータは式 (1) の化合物の強い電荷移動特性を証明している。

40

## 【0248】

(実施例 2) 薄膜

様々な比率の化合物 1 と 4, 4' - ビス (N - カルバゾリル) - 1, 10 - ビフェニル (CBP) の溶液を、前洗浄した溶融シリカ基板上にスピンコートして、厚さ 100 nm の薄膜を形成した。薄膜中の化合物 1 の濃度は、2 重量% ~ 100 重量%まで変化させた

50

。この薄膜に室温で光を照射したところ発光が観測された。図 4 および 5 は、それぞれ化合物 1 の薄膜の正規化電子吸収および蛍光発光スペクトルを示す。吸収波長  $\lambda_{abs}$  (nm)、発光波長  $\lambda_{em}$  (nm) およびフォトルミネッセンス量子収率 (PLQY) を表 9 に示す。

【 0 2 4 9 】

【表 9】

(表 9)

化合物 1

| 濃度      | $\lambda_{abs}$<br>(nm) | $\lambda_{em}$<br>(nm) | PLQY  |
|---------|-------------------------|------------------------|-------|
| 2 重量%   | 614                     | 727                    | 0.516 |
| 4 重量%   | 617                     | 731                    | 0.593 |
| 6 重量%   | 620                     | 745                    | 0.645 |
| 7 重量%   | 622                     | 745                    | 0.576 |
| 8 重量%   | 623                     | 745                    | 0.548 |
| 10 重量%  | 623                     | 747                    | 0.403 |
| 15 重量%  | 622                     | 749                    | 0.258 |
| 20 重量%  | 622                     | 750                    | 0.223 |
| 40 重量%  | 622                     | 761                    | 0.126 |
| 60 重量%  | 620                     | 771                    | 0.073 |
| 100 重量% | 613                     | 783                    | 0.032 |
| (未希釈)   |                         |                        |       |

10

20

30

【 0 2 5 0 】

同様に、化合物 10 の薄膜を調製し、発光を観察した。吸収波長  $\lambda_{abs}$  (nm)、発光波長  $\lambda_{em}$  (nm) およびフォトルミネッセンス量子収率 (PLQY) を表 10 に示す。

【 0 2 5 1 】

## 【表 10】

(表 10)

化合物 10

| 濃度     | $\lambda_{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | PLQY  |
|--------|--------------------------------|-------------------------------|-------|
| 2 重量%  | 543                            | 626                           | 0.760 |
| 15 重量% | 540                            | 686                           | 0.295 |
| 40 重量% | 539                            | 712                           | 0.145 |
| 60 重量% | 534                            | 716                           | 0.095 |

10

## 【0252】

同様に、化合物 2 ~ 7 の薄膜を調製し、発光を観察した。図 6 ( a ) ~ ( e ) は、それぞれ化合物 1 ~ 5 の薄膜の過渡フォトルミネッセンススペクトルを示す。図 6 ( a )、( b )、( c ) および ( e ) の薄膜は化合物 1、2、3 および 5 を 6 重量% 含有し、図 6 ( d ) の薄膜は、図に示すように化合物 4 を含有する。

20

## 【0253】

化合物 1 ~ 7 の薄層 ( fin film ) は、 $S_0 \sim S_1$  遷移の吸収のシフトをほとんど示さない。しかしながら、CBP マトリックス中の化合物 1 ~ 7 のドーピング濃度が増加するにつれて、発光は赤方偏移する。この深色シフトは、実施例 1 の異なる極性の溶媒中での発光の赤方偏移に関連する可能性があり、CBP ブレンドの極性は染料の濃度の増加によるものである。

## 【0254】

( 実施例 3 ) 有機エレクトロルミネッセンス素子

30

ガラス基板上に厚さ 100 nm の酸化インジウム錫 ( ITO ) の陽極を形成した。ポリ ( 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン ) : ポリ ( スチレンスルホネート ) ( PEDOT : PSS ) 溶液を ITO 上にスピンコートして厚さ 45 nm の層を形成した。続いて、その上に化合物 1 と CBP との溶液をスピンコートして 30 nm の層を形成し、これを発光層とした。このとき、化合物 1 の濃度を 2 重量% ~ 100 重量% で変化させた。  $4 \times 10^{-4}$  Pa で真空蒸着法により薄膜を発光層上に積層した。次いで、ビス { 2 - [ ジ ( フェニル ) ホスフィノ ] - フェニル } エーテルオキシド ( DPEPO ) を 10 nm の厚さに形成し、その上に、厚さ 55 nm の 2 , 2 ' , 2 ' ' - ( 1 , 3 , 5 - ベンジントリイル ) - トリス ( 1 - フェニル - 1 - H - ベンズイミダゾール ) ( TPBi ) を形成した。さらにフッ化リチウム ( LiF ) を 1 nm の厚さに真空蒸着した後、アルミニウム ( Al ) を 100 nm の厚さに蒸着して陰極を形成した。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子において、PEDOT : PSS は正孔注入層として作用し、DPEPO および TPBi はそれぞれ正孔阻止層および電子輸送層として作用する。

40

## 【0255】

同様に、化合物 1 の代わりに化合物 2 ~ 8、10 を使用して、それぞれ化合物 2 ~ 8、10 の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。化合物 10 を含有する発光層を 80 nm の厚さで形成した。

## 【0256】

化合物 1 ~ 3 のイオン化ポテンシャルおよび光学的バンドギャップを、空気中で光電子分光法により測定した。化合物 1 ~ 3 の HOMO および LUMO 準位はそれぞれ約 5 . 6

50

および  $3.8 \text{ eV}$  であった。

【0257】

これらの有機エレクトロルミネッセンス素子の電界発光 (EL) スペクトルを  $100 \text{ mA/cm}^2$  で測定した。それらに対応する薄膜の PL スペクトルとほぼ同一であった。例えば、化合物 1 を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図 7 に示す。注目すべきことに、ドーピング濃度が増加すると EL スペクトルは赤方偏移し、これは PL スペクトルの挙動と完全に一致している。化合物 1 を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を図 8 に、電流密度 - 外部量子効率特性を図 9 にそれぞれ示す。化合物 1 ~ 8 を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子の素子データを表 11 ~ 19 にそれぞれ示す。(ターンオン:  $1 \text{ Wsr}^{-1}\text{m}^{-2}$ )。

10

【0258】

【表 11】

(表 11)

化合物 1

| 濃度      | $\text{EQE}_{\text{MAX}}$ | $\lambda_{\text{MAX}}$<br>(nm) | ターンオン<br>(V) |
|---------|---------------------------|--------------------------------|--------------|
| 2 重量%   | 8.45                      | 723                            | 8.1          |
| 4 重量%   | 8.74                      | 727                            | 8.0          |
| 6 重量%   | 9.74                      | 739                            | 7.4          |
| 7 重量%   | 8.15                      | 739                            | 8.2          |
| 8 重量%   | 5.57                      | 741                            | 7.4          |
| 10 重量%  | 3.33                      | 743                            | 7.3          |
| 15 重量%  | 2.04                      | 746                            | 6.8          |
| 20 重量%  | 1.49                      | 752                            | 6.8          |
| 40 重量%  | 0.74                      | 758                            | 6.1          |
| 60 重量%  | 0.38                      | 782                            | 6.0          |
| 100 重量% | 0.28                      | 782                            | 5.5          |

20

30

40

【0259】

## 【表 1 2】

(表 1 2)

化合物 2

| 濃度    | EQE <sub>MAX.</sub> | $\lambda_{MAX}$<br>(nm) | ターンオン<br>(V) |
|-------|---------------------|-------------------------|--------------|
| 1 重量% | 3.45                | 673                     | 8.1          |
| 2 重量% | 3.50                | 684                     | 8.2          |
| 4 重量% | 4.0                 | 696                     | 8.5          |
| 6 重量% | 3.63                | 705                     | 8.2          |
| 8 重量% | 2.89                | 710                     | 7.8          |

10

## 【0 2 6 0】

## 【表 1 3】

(表 1 3)

化合物 3

| 濃度    | EQE <sub>MAX.</sub> | $\lambda_{MAX}$ (nm) | ターンオン<br>(V) |
|-------|---------------------|----------------------|--------------|
| 1 重量% | 2.80                | 684                  | 9.3          |
| 2 重量% | 2.76                | 687                  | 11.3         |
| 4 重量% | 3.71                | 697                  | 10.3         |
| 6 重量% | 3.42                | 703                  | 11.6         |
| 8 重量% | 2.90                | 708                  | 9.6          |

30

## 【0 2 6 1】

【表 1 4】

(表 1 4)  
化合物 4

| 濃度     | $E_{QE_{MAX}}$ | $\lambda_{MAX}$ (nm) | ターンオン<br>(V) |
|--------|----------------|----------------------|--------------|
| 1 重量%  | 4.42           | 754                  | 8.6          |
| 2 重量%  | 5.10           | 758                  | 8.0          |
| 3 重量%  | 4.75           | 761                  | 8.4          |
| 4 重量%  | 4.73           | 763                  | 8.5          |
| 6 重量%  | 3.47           | 767                  | 8.6          |
| 7 重量%  | 3.31           | 771                  | 8.4          |
| 8 重量%  | 3.09           | 773                  | 8.2          |
| 15 重量% | 1.36           | 781                  | 5.5          |
| 20 重量% | 0.51           | 785                  | 5.3          |
| 25 重量% | 0.40           | 788                  | 5.4          |
| 30 重量% | 0.36           | 791                  | 5.5          |
| 40 重量% | 0.30           | 796                  | 5.5          |

10

20

【 0 2 6 2 】

30

## 【表 1 5】

(表 1 5)  
化合物 5

| 濃度     | EQE <sub>MAX.</sub> | $\lambda_{MAX}$ (nm) | ターンオン<br>(V) |
|--------|---------------------|----------------------|--------------|
| 2 重量%  | 2.82                | 633                  | 6.2          |
| 4 重量%  | 3.60                | 639                  | 6.6          |
| 6 重量%  | 3.52                | 646                  | 6.9          |
| 8 重量%  | 1.93                | 651                  | 5.9          |
| 10 重量% | 1.22                | 653                  | 5.6          |
| 20 重量% | 0.22                | 657                  | 6.0          |
| 40 重量% | 0.04                | 662                  | 6.0          |

10

20

## 【 0 2 6 3】

## 【表 1 6】

(表 1 6)  
化合物 6

| 濃度    | EQE <sub>MAX.</sub><br>( $\pm 0.5$ %) | $\lambda_{MAX}$ (nm) | ターンオン<br>(V) |
|-------|---------------------------------------|----------------------|--------------|
| 1 重量% | 3.55                                  | 731                  | 8.0          |
| 2 重量% | 3.89                                  | 737                  | 8.5          |
| 4 重量% | 3.65                                  | 744                  | 8.6          |
| 6 重量% | 4.14                                  | 751                  | 8.4          |
| 8 重量% | 3.46                                  | 754                  | 7.7          |

30

40

## 【 0 2 6 4】

【表 17】

(表 17)

化合物 7

| 濃度    | EQE <sub>MAX.</sub><br>(± 0.5 %) | λ <sub>MAX</sub> (nm) | ターンオン<br>(V) |
|-------|----------------------------------|-----------------------|--------------|
| 4 重量% | 3.51                             | 765                   | 6.3          |
| 8 重量% | 1.33                             | 791                   | 6.1          |

10

【0265】

【表 18】

(表 18)

化合物 8

| 濃度    | Max. EQE | λ <sub>MAX</sub><br>(nm) | ターンオン<br>(V) |
|-------|----------|--------------------------|--------------|
| 1 重量% | 2.51 %   | 680                      | 8.0          |
| 2 重量% | 2.25 %   | 691                      | 8.5          |
| 4 重量% | 2.27 %   | 703                      | 8.0          |
| 6 重量% | 1.74 %   | 706                      | 8.7          |

20

30

【0266】

【表 19】

(表 19)

化合物 10

| 濃度     | EQE <sub>MAX.</sub> | λ <sub>MAX</sub> (nm) |
|--------|---------------------|-----------------------|
| 2 重量%  | 2.1                 | 643                   |
| 15 重量% | 1.8                 | 697                   |
| 40 重量% | 0.7                 | 725                   |
| 60 重量% | 0.4                 | 750                   |

40

【0267】

本実施例で製造された最も効率的な素子は、いかなる光取り出し増強構造も使用することなく、NIR領域で最大発光を伴うほぼ10%の最大外部量子効率を示し、これは従来

50

の蛍光有機エレクトロルミネッセンス素子の理論上の上限をはるかに超える。このような大きな成果は、主にこのブレンドの高いPLQYとそのTADF活性によるものである。

【0268】

(実施例4) ASEレーザ

実施例2で作製した化合物2および6および10の薄膜を使用して、有機レーザに対するそれらの可能性を評価した。薄膜は、337nmのパルス窒素レーザによって光励起され、ここでCBPホストは光を強く吸収する。ポンプレーザのパルス幅は約800psであり、その繰り返し周波数は8Hzである。ポンプ強度は、一組の減光フィルタを用いて制御される。ポンプビームは0.5cm×0.08cmのストライプに集束される。電荷結合素子分光計に接続された光ファイバーを使用して、有機層の端部からの発光スペクトルを測定した。実験構成を図10に概略的に表す。

10

【0269】

図11は、CBP:化合物2(94:6重量%)およびCBP:化合物2(90:10重量%)のブレンド膜の発光スペクトルがASEしきい値を超えることを示す。PLおよびELスペクトルについて観察されたものと同様に、これらの結果は、CBPホスト中のドーピング濃度を変えることによってASE波長を調整する可能性を示す。図12は、しきい値を下回るか、上回る様々なポンプ強度で測定された6重量%のCBPブレンドの発光スペクトルを示す。低い励起強度では、PLスペクトルは広く、ポンプ強度とは無関係であった。高い励起強度では、ASEが起こり、発光帯のスペクトル狭まりが観察された。この例示的なブレンド膜では約750nmで増幅が起こった。ASEしきい値を超えると、このサンプルでは半値全幅(FWHM)は17nmまで低下した。このASE効果は、自然放出された光子によるものであり、これは膜内を導波し、誘導放出によって増幅する。図13は、励起強度の関数として、全波長にわたって積分された、ブレンド膜の端部から放出された出力光強度を示す。スロープ効率の急激な変化は、ASEのしきい値に直接関連している。CBP:化合物2(94:6重量%)のブレンド膜の場合、ASEしきい値は約12μJ/cm<sup>2</sup>であると決定された。かかる値は、青色発光薄膜において典型的に報告されているASEの最低しきい値(約0.3~0.4μJ/cm<sup>2</sup>)よりも高いが(Li Zhao, Munetomo Inoue, Kou Yoshida, Atula S. D. Sandanayaka, Ju-Hyung Kim, Jean-Charles RibierreおよびChihaya Adachi, IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron., 2016, 22, 1; およびAtula S. D. Sandanayaka, Kou Yoshida, Munetomo Inoue, Chuanjiang Qin, Kenichi Goushi, Jean-Charles Ribierre, Toshinori MatsushimaおよびChihaya Adachi, Adv. Opt. Mater., 2016, 4, 834-839を参照)、このサンプルのNIR領域における広範囲のPLスペクトルと共に、測定された本ASEしきい値は、効率的かつ調整可能なNIR固体レーザの将来的な実現において非常に有望であることを示している。

20

30

【0270】

4~40重量%で変動する異なる色素ドーピング濃度を有するCBP/化合物6ブレンドの薄膜においてもASE特性を試験した。表20に示されるように、これらの薄膜は、色素濃度が増加するにつれて804から860nmへと赤方偏移するピーク波長を有するASE活性を示した。異なるブレンドのPLスペクトルから予想されるように、この結果は、化合物2に基づくものよりも長い波長で動作する有機固体レーザにおいて化合物6が使用され得ることを実証している。次に、ドーピング濃度の関数としてASEしきい値を測定する。表20に要約されるように、ASEしきい値の濃度依存性は、ドーピング濃度が4から40重量%に増加するにつれて、14.8から91μJ/cm<sup>2</sup>まで漸増するPLQY値の濃度依存性と同じ傾向に従う。

40

【0271】

同様にして、2~60重量%で変動する異なる色素ドーピング濃度を有するCBP/化

50

合物 10 ブレンドの薄膜においても ASE 特性を試験した。表 2 1 に示されるように、これらの薄膜は、色素濃度が増加するにつれて 6 4 3 から 7 5 0 nm へと赤方偏移するピーク波長を有する ASE 活性を示した。ドーピング濃度が 2 から 6 0 重量%に増加するにつれて、ASE しきい値は 1 4 3 から 2 2  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  まで漸増する。

【 0 2 7 2 】

全体として、これらの結果は、式 ( 1 ) の化合物が電磁スペクトルの NIR 領域で動作する高性能有機半導体レーザにおいて極めて有望な候補であることを初めて証明している。これらの知見は、TADF 材料におけるレーザ発振が可能であることも示している。

【 0 2 7 3 】

【表 2 0】

10

(表 2 0)

化合物 6

|        | $E_{th}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) | FWHM (nm) | $\lambda_{em}$ (nm) |
|--------|--|-----------|---------------------|
| 4 重量%  | 14. 84                                 | 13. 03    | 804                 |
| 6 重量%  | 16. 73                                 | 10. 97    | 812                 |
| 8 重量%  | 22. 68                                 | 10. 16    | 825                 |
| 20 重量% | 41. 85                                 | 10. 82    | 840                 |
| 40 重量% | 91. 38                                 | 11. 03    | 860                 |

20

【 0 2 7 4 】

【表 2 1】

(表 2 1)

化合物 1 0

|        | $E_{th}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) | FWHM (nm) | $\lambda_{em}$ (nm) |
|--------|--|-----------|---------------------|
| 2 重量%  | 643                                    | 13        | 225                 |
| 15 重量% | 697                                    | 19        | 215                 |
| 40 重量% | 725                                    | 21        | 189                 |
| 60 重量% | 750                                    | 22        | 192                 |

30

40

【 0 2 7 5 】

(実施例 5) 分布帰還レーザ (DFBレーザ)

(1) DFBレーザの製造

中性洗剤、純水、アセトン、およびイソプロパノールを使用した超音波処理、それに続く UV - オゾン処理によってガラス基板を洗浄した。DFB 格子となる厚さ 1 0 0 nm の  $\text{SiO}_2$  層をガラス基板上に 1 0 0 でスパッタリングした。スパッタリング中のアルゴン圧力は 0 . 6 6 Pa であった。RF 電力は 1 0 0 W に設定した。イソプロパノールを使用する超音波処理、続いて UV - オゾン処理によって基板を洗浄した。 $\text{SiO}_2$  表面を、4 , 0 0 0 rpm で 1 5 秒間スピンコーティングすることによってヘキサメチルジシラザ

50

ン (HMDS) で処理し、120 で120秒間アニールした。ZEP520A-7溶液 (日本ゼオン株式会社) から厚さ約70nmのレジスト層を基板上に4,000rpmで30秒間スピコートし、180 で240秒間ベークした。

#### 【0276】

最適化された線量  $0.1 \text{ nC cm}^{-2}$  のJBX-5500SCシステム (JEOL) を使用して、電子ビームリソグラフィを行ってレジスト層上に格子パターンを描画した。電子線照射後、室温で現像液 (ZED-N50、日本ゼオン社) 中でパターンを現像した。パターンングされたレジスト層をエッチングマスクとして使用しながら、EIS-200ERTエッチングシステム (ELIONIX) を使用して基板を  $\text{CHF}_3$  でプラズマエッチングした。基板からレジスト層を完全に除去するために、FA-1EAエッチングシステム (SAMCO) を使用して、基板を  $\text{O}_2$  でプラズマエッチングした。エッチング条件を、 $\text{SiO}_2$  表面が露出するまでDFBの溝から  $\text{SiO}_2$  を完全に除去するように最適化した。 $\text{SiO}_2$  表面に形成された格子をSEM (SU8000、日立) で観察した。DFBの溝から  $\text{SiO}_2$  が完全に除去されたことを確認するために、EDX (6.0kV、SU8000、日立) 分析を行った。冷電解放出SEM (SU8200、日立ハイテクノロジーズ) を使用して、Kobelcoで断面SEMを測定した。一次散乱領域によって囲まれた二次ブラッグ散乱領域からなる格子を、このようにして、 $\text{SiO}_2$  上の  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  の面積にわたって調製した (図14)。一次および二次領域の格子周期 ( ) は、それぞれ230nmおよび460nmであり、それらはブラッグ条件に基づいて選択した。

10

20

#### 【0277】

$$m \lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} m$$

#### 【0278】

式中、 $m$  は回折次数であり、 $\lambda_{\text{Bragg}}$  はブラッグ波長であり、 $n_{\text{eff}}$  は利得媒質の実効屈折率である。

#### 【0279】

DFB基板を従来の超音波処理によって洗浄した。化合物1および4,4'-ビス(N-カルバゾリル)-1,10-ピフェニル(CBP) (重量比、6:94) のクロロホルム溶液をDFB基板の上にスピコートして発光層を形成した。厚さ2 $\mu\text{m}$ のCYTOPポリマー層をスピコーティングによってその構造の上に直接形成した後、300Kで25  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  の熱伝導率を持つサファイアリッドで覆い、ガラス/ $\text{SiO}_2$ /6重量%の化合物1:CBP/CYTOP/サファイアリッドの構造を有する混合次数DFBレーザを製造した。

30

40

50

#### 【0280】

##### (2) DFBレーザの性能

製造されたDFBレーザの性能を、20Hzの繰り返し率で800psパルスを放射する窒素ガスレーザを光ポンピングにおいて使用して最初に試験した。励起波長は337nmであり、これは励起光の大部分がCBPホストによって吸収されることを意味する。CBPの蛍光スペクトルとNIR発光体の吸収スペクトルとの間の実質的なスペクトルの重なりは、効果的なフォルスター型エネルギー移動がCBPホストからレーザ色素への発光層において起こることを示している。これは、定常状態のフォトルミネッセンススペクトルにおけるCBPからの極めて弱い発光によって十分に裏付けられている。異なる励起強度について、有機DFBレーザの表面に対して垂直に測定された発光スペクトルを図15に示す。低励起強度でのスペクトルは、混合次数DFB格子の光阻止帯域に対応する波長でブラッグディップを示す。励起強度が  $1 \mu\text{J} / \text{cm}^2$  を超えて漸増するにつれて、751nmの波長で狭い発光ピークが観察され、強度は自家発光バックグラウンドよりも速く増加する。注目すべきことに、約1nmの半値全幅(FWHM)を有するこの狭いDFBレーザ発光は、ブラッグディップの長波長端部で起こる。出力強度は、図16に励起強度の関数としてプロットされている。傾斜の明確な変化が観察されることは、レーザ発振しきい値のサインであり、約  $1.28 \mu\text{J} / \text{cm}^2$  (366  $\text{W} / \text{cm}^2$ ) であることが見出されている。このレーザ発振しきい値は、表22に示すASEしきい値よりも低い。これは

有機半導体レーザからのNIRレーザ発振の最初の実証であり、しきい値は市販のレーザ色素でドープされた絶縁ポリマーホストに基づくNIR有機固体レーザで以前に報告されたものより著しく低いことを強調しておくべきである。本発明で使用されるNIR TADF色素における逆項間交差によるアップコンバージョン速度は、10分の1および100分の1マイクロ秒であることもまた強調されるべきである。これは、DFBレーザを光ポンピングするのに使用される800 psの光励起パルスが短すぎるため、レーザ作用のための三重項の寄与を得ることができないことを意味する。換言すれば、より長い励起パルス（少なくとも逆項間交差速度の逆数に匹敵する時間幅を有する）の使用は、有機半導体DFBレーザにおいて逆項間交差を介して三重項から一重項へのアップコンバージョンを達成するために必要である。

10

【0281】

【表22】

(表22)

| 種類       | $\lambda$<br>(nm) | $E_{th}$<br>( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) | FWHM<br>(nm) |
|----------|-------------------|---|--------------|
| ASE      | 750               | 7.00<br>(2000 W/cm <sup>2</sup> )         | 10.0         |
| 混合次数 DFB | 751               | 1.28<br>(366 W/cm <sup>2</sup> )          | 1.40         |

20

【0282】

次に、上記(1)で製造したDFBレーザの性能を、10マイクロ秒から500秒で変動する異なる長パルス幅について調査した。この目的のために、この素子を、20 mWの最大出力で355 nmで発光するCWレーザダイオードによって光ポンピングした。基板に垂直な方向の放出のストリークカメラ画像を、1.3 kW/cm<sup>2</sup>の高励起強度および6つの異なるパルス幅について記録した。対応する発光スペクトルを図17に示す。これらのデータは、少なくとも350秒の長さの励起パルス幅の間、DFBレーザが、発光波長において大きな変化は全く見られず、顕著な安定性を伴って、しきい値を超えて適切に動作することを示す。

30

【0283】

レーザ発振特性へのさらなる知見を得るために、DFBレーザの発光スペクトルおよび出力強度を、異なるパルス幅に対する励起強度の関数として測定した。図18および図19に示すように、しきい値を超えてレーザ発振がはっきりと観察されており、これは、レーザ出力強度のスロープ効率の急激な変化による励起パルス幅の関数として判定され得る。レーザ発振しきい値は、10秒までの励起パルス幅では著しい変化はない。パルス幅が100秒までさらに増大するにつれて、DFBレーザの発光スペクトルは大きく変化しないが、レーザ発振しきい値は漸増する。より長いパルス幅においては、おそらくは素子の劣化のために、出力強度対励起強度によるしきい値の決定は不正確になる。それにもかかわらず、励起強度が1.4 kW/cm<sup>2</sup>より高い場合、500秒のパルス幅の間、依然として発振ピークが観察され得る。その場合、レーザの発光スペクトルは、ほぼ自家発光によるものである。

40

【0284】

DFBレーザの安定性をさらに特徴付けるために、500 W/cm<sup>2</sup>の励起強度で連続的な100マイクロ秒の励起パルスを使用して素子を光ポンピングし、12時間にわたっ

50

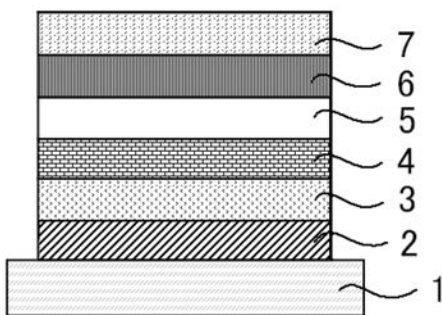
てレーザ出力強度およびスペクトルの時間的发展を監視した。しきい値を超える強い光ポンピングの数時間後に、レーザ発光スペクトルにおいて有意な変化は見られなかった。さらに、出力強度の初期値からの50%の減少に関連する持続時間は、約300分であることが見出された。これらのデータは、長パルス動作下での本発明のDFBレーザの顕著な安定性のさらに強力な証拠を提供する。

【0285】

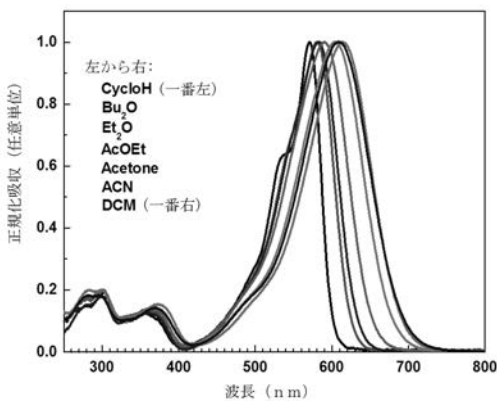
結果は、製作したDFBレーザが前例のない安定性を有し、より長いパルスでの光ポンピング下で良好に動作することを実証した。このような性能は、本発明者らが第1のCW有機半導体レーザの実現を主張することを可能にするレベルに達している。有機薄膜においてCWレーザ発振を達成するのに重要な要件は、高いフォトルミネッセンス量子収量、高い光学利得を有し、かつレーザ発振波長において三重項損失を示さない有機発光体の使用である。本発明のTADFクルクミノイド誘導体は、これらの要求を満たす。DFB共振器構造の構造およびサファイアリッドによる有機レーザ封入は、レーザ発振しきい値をできる限り低くし、強い光ポンピング下における熱放散を最適化するためにそれぞれ好ましい。本発明以前には、有機半導体レーザにおける最長CWレーザ発振時間は30ミリ秒であると報告されていた。これらの素子は、ドープ膜において約100%のPLQYを有する色素を使用し、高いレーザ利得を有し、三重項損失がなく、本発明で使用されるものと同じ封入構造であった。

10

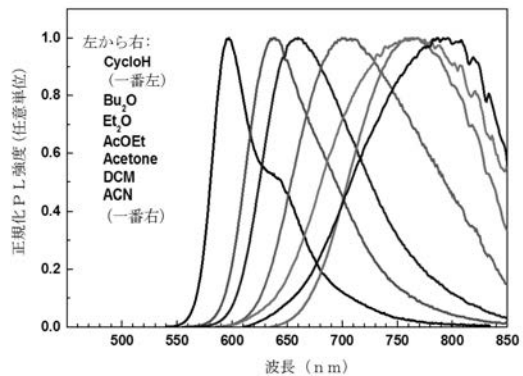
【図1】



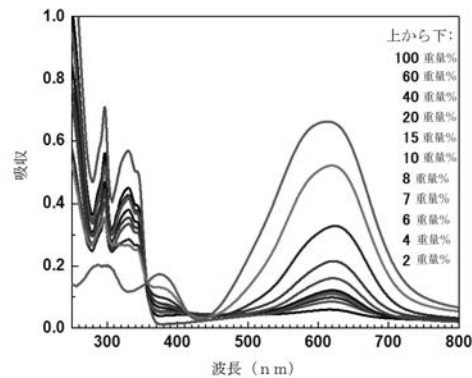
【図2】



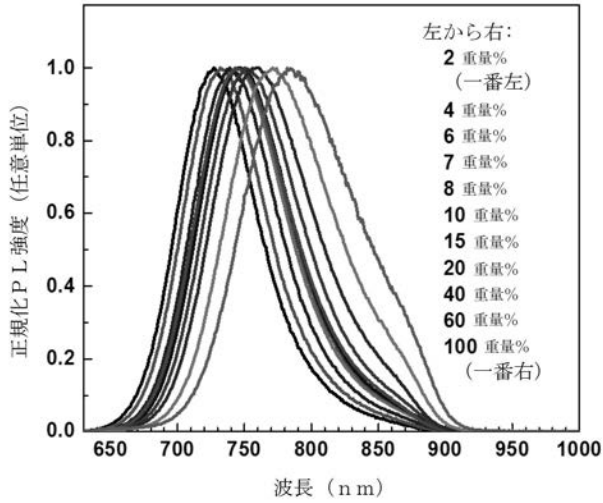
【図3】



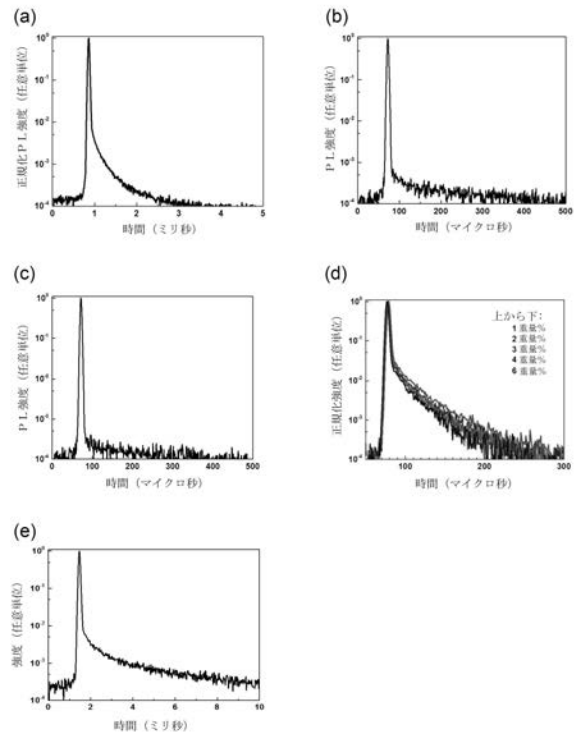
【図4】



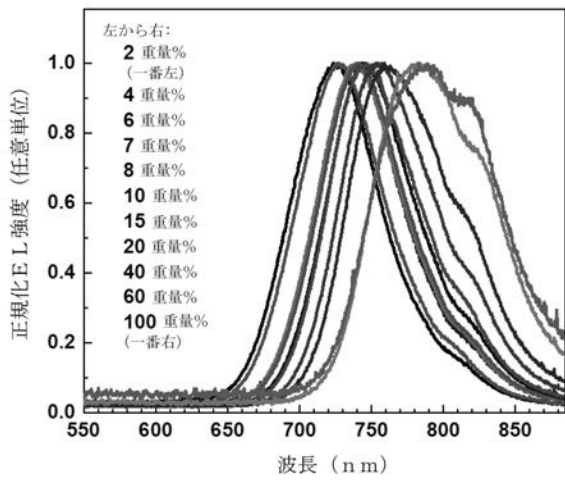
【 図 5 】



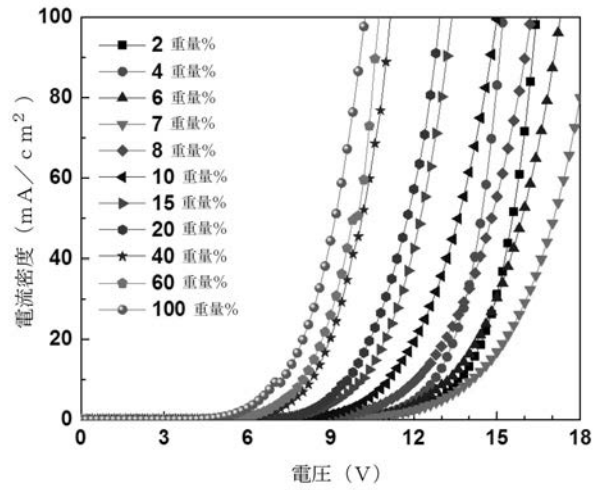
【 図 6 】



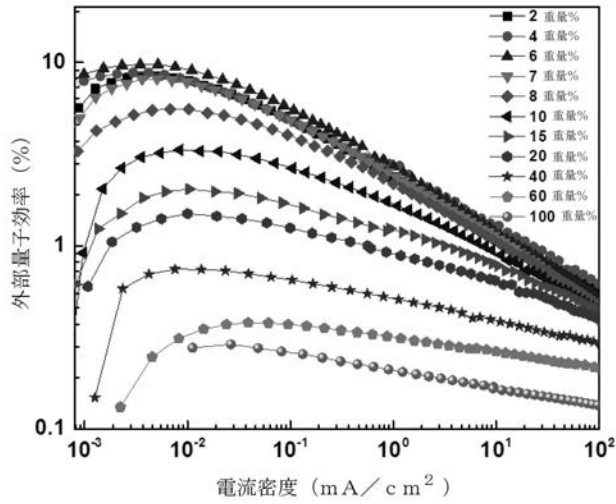
【 図 7 】



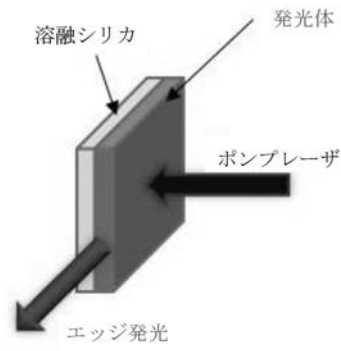
【 図 8 】



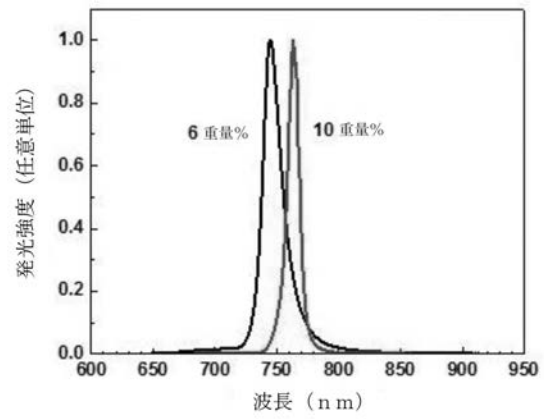
【 図 9 】



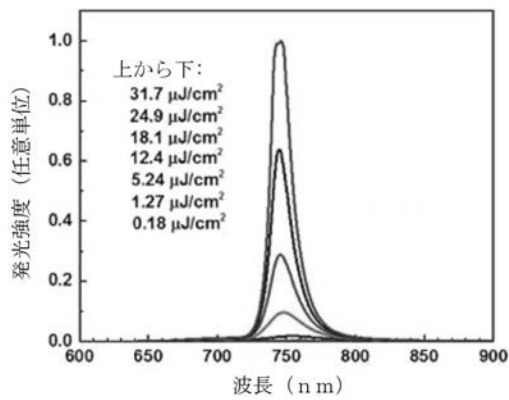
【 図 10 】



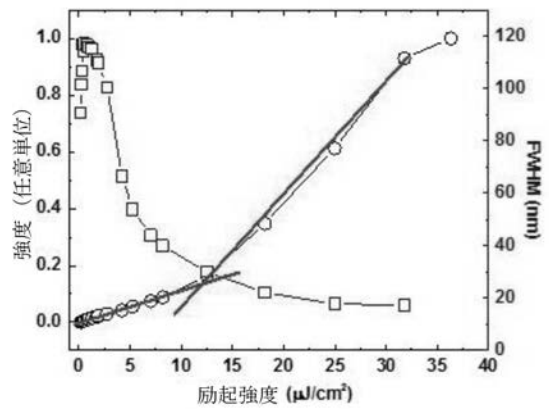
【 図 11 】



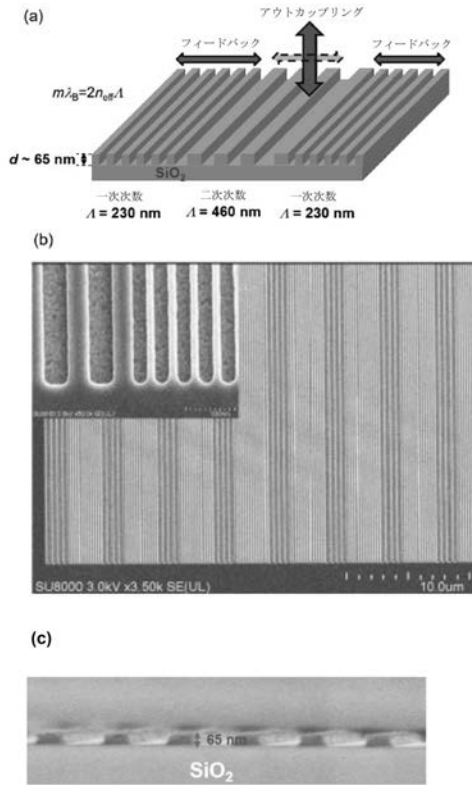
【 図 12 】



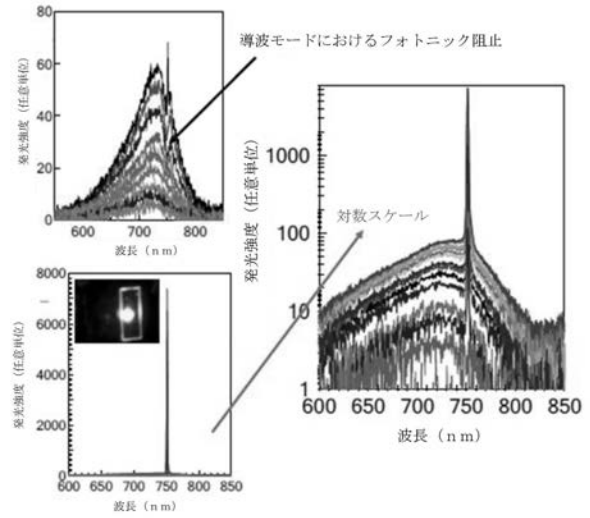
【 図 13 】



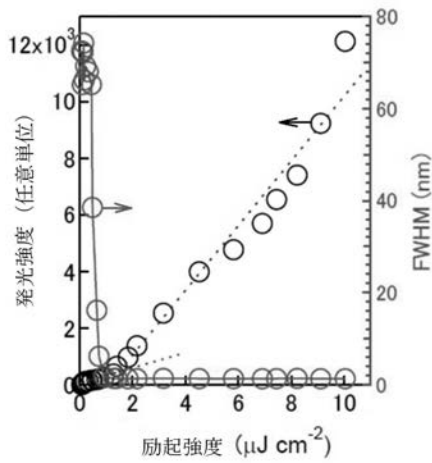
【 図 1 4 】



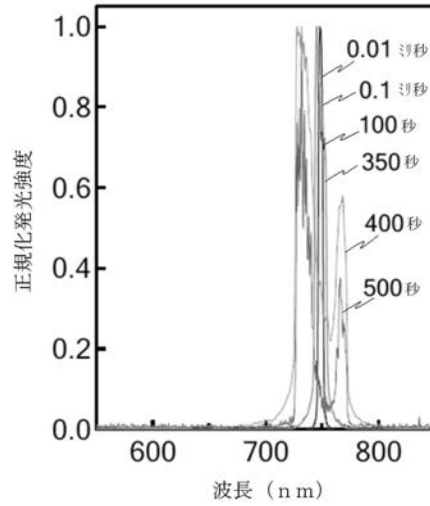
【 図 1 5 】



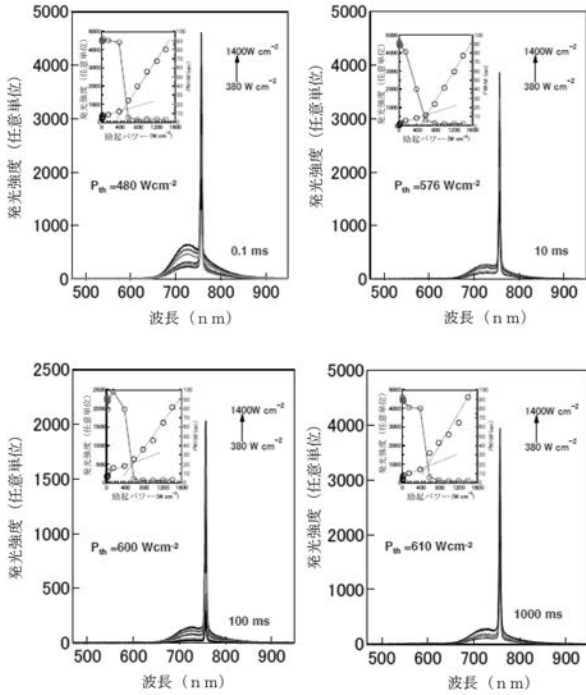
【 図 1 6 】



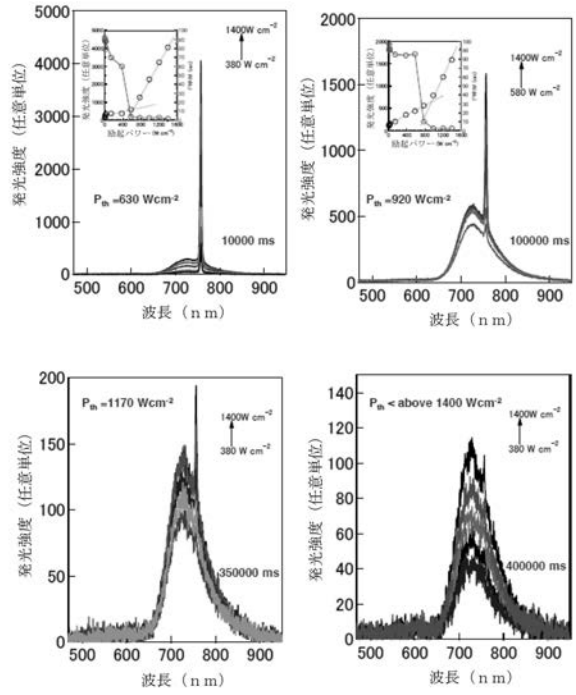
【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2018/007382

|   |   |  |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER   |   |  |
| Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F5/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,<br>H01S5/36(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)   |   |  |
| Int.Cl. H01L51/50, C07F5/04, C09K11/06, H01S5/36  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2018<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 |   |  |
| 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<br>A  | US 2004/0065867 A1 (HARTMANN et al.) 2004.04.08,<br>paragraphs [0001],[0037],[0099]-[0114], Claims<br>& JP 2004-526707 A & WO 2002/064600 A1<br>& EP 1358190 A1     | 1,7,10<br>2-6,8-9,<br>11-16  |
| X<br>A  | JP 2000-159777 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)<br>2000.06.13,<br>Claims,[0001],[0037]-[0039] (Family None)  | 1,7,15<br>2-6,8-14,16  |
| X<br>A  | WO 2014/025808 A1 (THE GENERAL HOSPITAL<br>CORPORATION) 2014.02.13,<br>p.2 SUMMARY, p.8, Claims 1, 17 and 22<br>& US 2015/0158841 A1                                | 11-13<br>1-10,14-16  |
| X   | ZHAI et al., Nanofibers generated from  | 11-13  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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  | "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  |
| "E"   | earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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   |
| "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) | "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 |
| "O"   | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P"   | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |
| Date of the actual completion of the international search   | Date of mailing of the international search report  |  |
| 15.05.2018  | 29.05.2018  |  |
| Name and mailing address of the ISA/JP  | Authorized officer  | 20 4 7 4 9   |
| <b>Japan Patent Office</b><br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan  | <b>Miho YOKOKAWA</b><br>Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3271   |  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|  |
|--|
| International application No.<br>PCT/JP2018/007382 |
|--|

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A   | nonclassical organogelators based on difluoroboron $\beta$ -diketonate complexes to detect aliphatic primary amine vapors, Journal of Materials Chemistry C, 2016/4, The Royal Society of Chemistry, 2016.09.14, Ps. 7939-7947     | 1-10,14-16            |
| X   | KOTOWSKI et al., New Donor - Acceptor Chromogene   | 15                    |
| A   | Laser Dyes Generating In The Visible Spectral Range, PROCEEDINGS OF SPIE, Vol. 859/ Laser Technology 11, SPIE, 1987.10.19, Ps. 10-13   | 1-14,16               |
| X   | KOTOWSKI et al., Eighteen new laser dyes   | 15                    |
| A   | generating in the visible spectral range, OPTICA APPLICATA, Vol.XIV/ No.2, 1984, Ps. 267-271   | 1-14,16               |
| A   | RIVOAL et al., Synthesis, electrochemical and photophysical studies of the borondifluoride complex of a meta-linked biscurcuminoid, New J. Chem., 2016/40, The Royal Society of Chemistry, 2015.12.08, Ps.1297-1305                | 1,8                   |
| A   | MARTINS et al., Low-Threshold Nanoimprinted Lasers Using Substructured Gratings for Control of Distributed Feedback, Advanced Optical Materials, 2013/1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.07.02, Ps. 563-566                      | 16                    |
| A   | WO 2010/078973 A1 (IMEC)<br>2010.07.15, [0002]<br>& US 2012/0007024 A1 & EP 2377182 A1<br>& JP 2012-514862 A   | 16                    |
| A   | LIU et al., Organic semiconductor distributed feedback laser pixels for lab-on-a-chip applications fabricated by laser-assisted replication, Faraday Discussions, 2014/174, The Royal Society of Chemistry, 2014.08.07, Ps.153-164 | 16                    |
| P,A   | WO 2017/089123 A1 (UNIVERSITE D'AIX MARSEILLE)<br>2017.06.01, Whole Document & EP 3173416 A1   | 1,8                   |

---

 フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

(出願人による申告)平成30年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業、産業技術力強化法19条の適用を受けるもの

(72)発明者 安達 千波矢  
福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 ダレオ アンソニー  
フランス国 13009 マルセイユ リュー ラビュタン シャンタル 4 ニューヴォー パルク セヴィニエ

(72)発明者 ファジェス フレデリック  
フランス国 83110 サナリー シュル メール プールヴァール ポーソレイユ 242

(72)発明者 ザボロバ エレナ  
フランス国 13008 マルセイユ スクワール ド フレール アンブロジーアーニ 8

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC07 CC45 DD59 DD66 FF13

4H048 AA01 AA03 AB92 VA77 VB10

5F173 AB13 AB23 AB34 AH36 AR23

