

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6660782号  
(P6660782)

(45) 発行日 令和2年3月11日 (2020.3.11)

(24) 登録日 令和2年2月13日 (2020.2.13)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 51/50 (2006.01)  
 CO 9 K 11/06 (2006.01)  
 CO 7 D 401/10 (2006.01)  
 CO 7 D 401/14 (2006.01)  
 HO 1 L 27/32 (2006.01)

HO 5 B 33/14 B  
 CO 9 K 11/06 6 4 5  
 CO 9 K 11/06 6 9 0  
 CO 7 D 401/10  
 CO 7 D 401/14

請求項の数 7 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-55831 (P2016-55831)  
 (22) 出願日 平成28年3月18日 (2016.3.18)  
 (65) 公開番号 特開2017-59808 (P2017-59808A)  
 (43) 公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)  
 審査請求日 平成30年12月27日 (2018.12.27)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-125942 (P2015-125942)  
 (32) 優先日 平成27年6月23日 (2015.6.23)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-182242 (P2015-182242)  
 (32) 優先日 平成27年9月15日 (2015.9.15)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000941  
 株式会社カネカ  
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号  
 (73) 特許権者 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 100152571  
 弁理士 新宅 将人  
 (74) 代理人 100141852  
 弁理士 吉本 力  
 (72) 発明者 早野 哲二  
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号  
 株式会社カネカ内

最終頁に続く

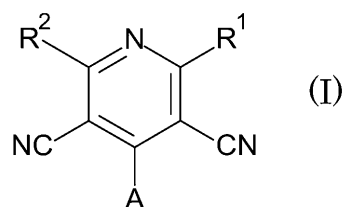
(54) 【発明の名称】 有機EL材料およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (I) で表され、 $S_1$  エネルギーと  $T_1$  エネルギーの差  $E_{S-T}$  が  $0.3\text{ eV}$  以下である化合物からなる有機EL材料：

【化1】

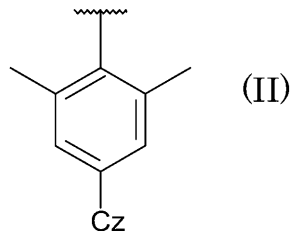


一般式 (I) において、

 $R^1$  および  $R^2$  は、いずれも水素原子であり、

A は、下記一般式 (II) で表される置換基であり、

## 【化 2】



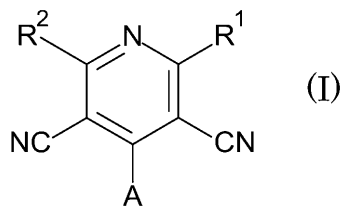
上記一般式 (II) において、Cz は置換基を有していてもよいカルbazリル基である。

## 【請求項 2】

10

下記一般式 (I) で表され、 $S_1$  エネルギーと  $T_1$  エネルギーの差  $E_{S-T}$  が  $0.3 \text{ eV}$  以下である化合物からなる有機 EL 材料：

## 【化 1 A】



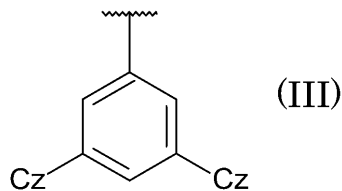
一般式 (I) において、

20

$R^1$  および  $R^2$  は、いずれも水素原子であり、

A は、下記一般式 (III) で表される置換基であり、

## 【化 3】



上記一般式 (III) において、Cz は置換基を有していてもよいカルbazリル基である

30

## 【請求項 3】

一対の電極間に発光層を含む複数の有機層を備え、

前記複数の有機層の少なくとも 1 つの層に、請求項 1 または 2 に記載の有機 EL 材料を含む、有機 EL 素子。

## 【請求項 4】

前記発光層に、前記化合物を含む、請求項 3 に記載の有機 EL 素子。

## 【請求項 5】

前記発光層は、ドーパント材料とホスト材料を含み、前記ドーパント材料が前記有機 EL 材料である、請求項 4 に記載の有機 EL 素子。

40

## 【請求項 6】

請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 素子を備える照明器具。

## 【請求項 7】

請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 素子を備えるディスプレイ装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機 EL 材料、およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

有機EL素子は、陽極および陰極からなる一対の電極間に少なくとも1つの発光層を備える。有機EL素子に電圧が印加されると、陽極から正孔が、陰極から電子がそれぞれ発光層に注入される。注入された正孔と電子は、発光層で再結合する。

## 【0003】

発光層で正孔と電子の再結合が起きると、有機分子が基底状態( $S_0$ 状態)から励起状態へ状態遷移する。この際、スピン統計則により、25%が一重項最低励起状態( $S_1$ 状態)、75%が三重項最低励起状態( $T_1$ 状態)になる。発光層がホストとドーパント等の2成分以上の有機分子から構成される場合、再結合がどの有機分子上で生じるかは分子の組み合わせによって変化する。再結合がドーパント以外の分子(例えばホスト)上で起こった場合、励起状態にある材料からドーパント材料へのエネルギー移動が起こり、ドーパント材料が基底状態から励起状態へ状態遷移する。この時、原則的に、 $S_1$ 状態と $T_1$ 状態の存在比はホスト材料での値が踏襲される。すなわち、励起状態に至ったドーパント材料の25%が $S_1$ 状態、75%が $T_1$ 状態になる。一方、再結合がドーパント上で起こった場合、ドーパント材料が直接励起状態に至り、25%が $S_1$ 状態、75%が $T_1$ 状態になる。

10

## 【0004】

蛍光材料は、 $S_1$ 状態から $S_0$ 状態への遷移の際に、蛍光を放射する。そのため、原理的には、蛍光材料は、 $S_1$ 状態にある25%のみを発光に寄与させることができる。一方、燐光は、 $T_1$ 状態から $S_0$ 状態への遷移の際の発光である。燐光ドーパント材料内で、 $S_1$ 状態から $T_1$ 状態への項間交差が効率的に行われる場合、原理的には、内部量子収率を100%まで高めることができる。そのため、燐光有機EL発光素子が盛んに開発されるようになり、新たなドーパント材料やホスト材料も見出されている。

20

## 【0005】

燐光有機EL素子の発光層では、発光層の燐光ドーパント材料として、イリジウム錯体や白金錯体等が用いられる。ホスト材料は、ドーパント材料よりも大きな $T_1-S_0$ エネルギーギャップを有することが必要であり、4,4'-ジカルバゾールビフェニル(CBP)等のカルバゾール誘導体が広く用いられている。

## 【0006】

一方、CBPやCDBPは、エネルギーギャップが大きいために、正孔や電子を受け取る能力に乏しく、有機EL素子の駆動電圧が高くなるとの問題がある。このような問題に鑑み、特許文献1では、電子求引性部位としてのカルバゾリル基と、電子輸送性部位としてのヘテロアリーレン基とが結合したバイポーラ化合物を、燐光ホスト材料として用いることが提案されており、この燐光有機EL素子は、低駆動電圧で外部量子収率に優れることが開示されている。また、特許文献2では、カルバゾリル基とシアノ置換アリーレン基またはシアノ置換ヘテロアリーレン基とが結合したバイポーラ化合物を、燐光ホスト材料として用いることが提案されている。

30

## 【0007】

上記のように、燐光を利用する有機EL素子は、高発光効率を実現可能である。しかし、特許文献1,2にも記載されているように、燐光を高効率に放射するドーパント材料の多くは、イリジウムや白金のような貴金属を含んだ金属錯体化合物であり、材料価格が極めて高いことが問題である。

40

## 【0008】

近年、安価な蛍光材料を用いつつ、蛍光有機EL素子の理論上限である25%を超える内部量子収率を達成する技術として、熱活性型遅延蛍光を利用した有機EL素子が開発され、注目されている。熱活性型遅延蛍光材料は、 $S_1$ エネルギーと $T_1$ エネルギーの差 $E_{S-T}$ が小さいため、熱エネルギーによって、 $T_1$ 状態から $S_1$ 状態への状態遷移(逆項間交差)が生じる。熱エネルギーによる逆項間交差が起きると、 $T_1$ 状態から $S_1$ 状態を経由して蛍光が放射されるため、25%を超える内部量子収率を達成でき、理論上は内部量子収率を100%にまで高めることも可能である。

50

## 【0009】

例えば、非特許文献1および特許文献3では、電子求引性のジシアノベンゼンに電子供与性のカルbazolil基が結合した特定のシアノベンゼン誘導体が、熱活性型遅延蛍光材料として有用であることが示されている。非特許文献2では、熱活性型遅延蛍光材料として、1, 2, 3, 5-テトラキス(9-カルbazolil)-4, 6-ジシアノベンゼン(4CzIPN)を用いた有機EL素子が、電気励起下において本質的に安定であり、従来の燐光有機EL素子に匹敵する耐久寿命を有することが報告されている。特許文献4では、2, 4-ジカルbazolil-3-シアノピリジンが、熱活性型遅延蛍光材料として有用であることが示されている。これらの他に、シアノピリジン誘導体を用いた有機EL材料の例として、非特許文献3には、3, 5位にシアノ基を有し、2, 4, 6位にアリール基を有するジシアノピリジン誘導体が開示されている。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】特開2010-241801号公報

【特許文献2】特開2009-094486号公報

【特許文献3】WO2013/154064号国際公開パンフレット

【特許文献4】WO2014/129330号国際公開パンフレット

## 【非特許文献】

## 【0011】

20

【非特許文献1】Nature, 492, 234 (2012)

【非特許文献2】Scientific Reports, 3, 2127 (2013)

【非特許文献3】J. Mater. Chem., 22, 8922 (2012)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

熱活性型の熱活性型遅延蛍光材料は、高効率かつ長耐久寿命の有機EL材料として注目されている。上述のように、熱活性型遅延蛍光材料は、 $E_{ST}$ が小さいことが求められる。一般に、 $E_{ST}$ が小さい化合物は、発光量子収率が小さい傾向がある。上記非特許文献1では、電子求引性のジシアノベンゼンと電子供与性のカルbazolil基とが立体障害により捻れて、HOMOとLUMOが局在化することで、低 $E_{ST}$ と高量子収率を両立できることが記載されている。

30

## 【0013】

しかしながら、このような特性を満たす高量子収率の熱活性型遅延蛍光材料の種類は限られており、一部の化合物について有用性が確認されているに過ぎない。また、電子求引性部位および電子供与性部位の骨格構造や置換基の種類と発光特性との間に、明確な関係が見出されるには至っておらず、化学構造に基づいて、発光効率や発光波長を予測することは困難である。このような現状に鑑み、本発明は、有機EL材料、特に熱活性型遅延蛍光材料として有用な有機EL材料、およびそれを用いた有機EL素子の提供を目的とする。

40

## 【課題を解決するための手段】

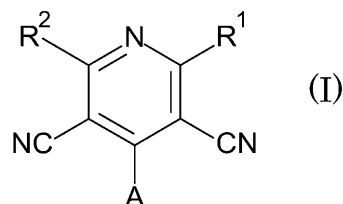
## 【0014】

本発明者らが検討の結果、ピリジンの3位および5位の置換基としてシアノ基を有し、これらのシアノ基に挟まれた4位に特定の電子供与性置換基を有するジシアノピリジン誘導体が、熱活性型遅延蛍光を放射し得る有機EL材料として有用であることを見出し、本発明に至った。

## 【0015】

本発明は、下記一般式(1)で表される化合物からなる有機EL材料に関する。

## 【化 1】



## 【0016】

上記一般式 (I) において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基である。A は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基または置換基を有していてもよいアリールアミノ基を含む。A におけるヘテロアリール基またはアリールアミノ基は、ピリジン環の 4 位炭素に直接結合しているか、または他の芳香族基を介してピリジン環の 4 位炭素に結合している。

10

## 【0017】

本発明の有機 EL 材料は、好ましくは有機 EL の発光材料として用いられる。中でも、S<sub>1</sub> エネルギーと T<sub>1</sub> エネルギーの差 E<sub>S-T</sub> が 0.3 eV 以下である場合は、遅延蛍光を放射する有機 EL 発光材料として、有機 EL 素子の発光層に用いることができ、特に発光ドーパント材料として有用である。

## 【0018】

上記一般式 (I) において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン、置換基を有していてもよいピリジル基、および電子供与性の芳香族基からなる群から選択される置換基であることが好ましく、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> がいずれも水素原子であることが特に好ましい。

20

## 【0019】

上記一般式 (I) において、ピリジン環の 4 位炭素に結合している置換基 A が置換アリールの場合、置換アリールの置換基としては、ヘテロアリール基または置換基を有していてもよいアリールアミノ基が好ましい。また、A が置換アリールであり、置換アリールの置換基としてヘテロアリール基を有する場合、A は、ピリジン環との結合位の隣接位に、ヘテロアリール基とは異なる置換基をさらに有していてもよい。

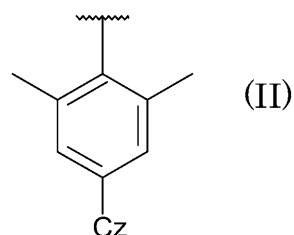
## 【0020】

上記一般式 (I) において、ピリジン環の 4 位炭素に結合している置換基 A がヘテロアリール基を含む場合、当該ヘテロアリール基は、含窒素ヘテロアリール基が好ましく、中でも、カルバゾリル基が好ましい。このような置換基 A としては、例えば、下記式 (II) および (III) で表される置換基が挙げられる。式 (II) および (III) において、C<sub>z</sub> は置換基を有していてもよいカルバゾリル基である。

30

## 【0021】

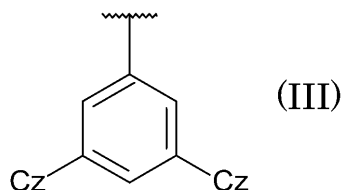
## 【化 2】



40

## 【0022】

## 【化 3】



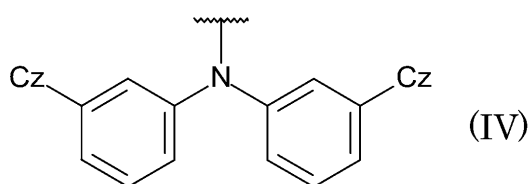
## 【 0 0 2 3 】

上記一般式(1)において、置換基Aが、ピリジン環の4位炭素に窒素原子が結合した(置換アリール)アミノ基である場合、置換アリールの置換基としては、ヘテロアリール基が好ましい。このような置換基Aとしては、例えば、下記式(IV)で表される置換基が挙げられる。式(IV)において、Czは置換基を有していてもよいカルバゾリル基である。

10

## 【 0 0 2 4 】

## 【化 4】



20

## 【 0 0 2 5 】

さらに、本発明は、上記有機EL材料を用いた有機EL素子に関する。本発明の有機EL素子は、一对の電極間に発光層を含む複数の有機層を備え、複数の有機層の少なくとも1つの層に、上記有機EL材料を含む。本発明の有機EL素子は、照明器具およびディスプレイ装置等に用いることができる。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 2 6 】

本発明の有機EL材料は、有機EL素子の有機層の材料として用いることができる。特に、有機EL材料を発光層のドーパント材料として用いた場合には、遅延蛍光の放射により、発光効率を高めることができる。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 2 7 】

【図 1】本発明の実施形態に係る有機EL素子の構成を表す模式断面構成である。

【図 2 A】化合物1のトルエン溶液中での発光スペクトルである。

【図 2 B】化合物2のトルエン溶液中での発光スペクトルである。

【図 2 C】化合物3のトルエン溶液中での発光スペクトルである。

【図 2 D】化合物4のトルエン溶液中での発光スペクトルである。

【図 3 A】化合物1のトルエン溶液中での蛍光の過渡減衰曲線である。

【図 3 B】化合物2のトルエン溶液中での蛍光の過渡減衰曲線である。

【図 3 C】化合物3のトルエン溶液中での蛍光の過渡減衰曲線である。

【図 3 D】化合物4のトルエン溶液中での蛍光の過渡減衰曲線である。

40

【図 4】化合物4の薄膜の有機フォトルミネッセンス素子の蛍光の過渡減衰曲線である。

【図 5】化合物4の薄膜の有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 6】ホスト材料と化合物4の共蒸着膜の有機フォトルミネッセンス素子の蛍光の過渡減衰曲線である。

【図 7】ホスト材料と化合物4の共蒸着膜の有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 8】ホスト材料と化合物4の共蒸着膜の有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 9】有機EL素子の発光スペクトルである。

50

【図 10】有機 EL 素子の印加電圧と電流密度の関係をプロットしたグラフである。

【図 11】有機 EL 素子の電流密度と外部量子収率の関係をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

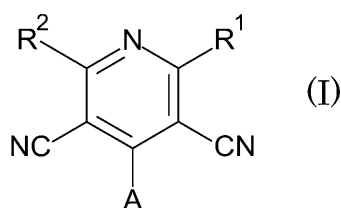
【0028】

[有機 EL 材料]

まず、本発明の有機 EL 材料について説明する。本発明の有機 EL 材料は、下記一般式 (I) で表される化合物からなる。

【0029】

【化 5】



10

【0030】

上記一般式 (I) において、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基である。ピリジン環の 4 位炭素に結合している置換基 A は、置換基を有していてもよいヘテロアリアル基または置換基を有していてもよいアリアルアミノ基を含む。置換基 A は電子供与性であり、ジシアノピリジン部分は電子求引性である。すなわち、上記一般式 (I) で表される化合物は、電子求引性のジシアノピリジン部位と、電子供与性の置換基 A とが結合したバイポーラ化合物である。

20

【0031】

<置換基 A>

(ヘテロアリアルを含む置換基 A)

置換基 A における「置換基を有していてもよいヘテロアリアル基」は、置換または無置換の芳香族複素環を含む基である。芳香族複素環は、環形成原子数が 5 ~ 30 であるものが好ましい。電子供与性の芳香族複素環の具体例としては、インドール、イソインドール、チエノインドール、インダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン等の縮合二環；カルバゾール、アクリジン、 $\beta$ -カルボリン、アクリドン、ペリミジン、フェナジン、フェナントリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、1,7-フェナントロリン、1,8-フェナントロリン、1,9-フェナントロリン、1,10-フェナントロリン、2,7-フェナントロリン、2,8-フェナントロリン、2,9-フェナントロリン、3,7-フェナントロリン、3,8-フェナントロリン等の縮合三環；キンドリン、キニンドリン等の縮合四環；アクリンドリン等の縮合五環、等が挙げられる。上記芳香族複素環の中でも、置換基 A に含まれる芳香族複素環としては、カルバゾール環、インドール環、チエノインドール環、インドリン環、アクリジン環、フェノキサジン環等の含窒素芳香族複素環が好ましく、特にカルバゾール環が好ましい。

30

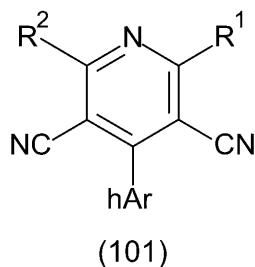
【0032】

置換基を有していてもよいヘテロアリアル基は、ピリジン環の 4 位炭素に直接結合していてもよく、他の置換基を介してピリジン環の 4 位炭素に直接結合していてもよい。下記構造式 (101) で表されるように、ヘテロアリアル基 (hAr) が、ピリジン環の 4 位炭素に直接結合している場合、ヘテロアリアル基の異種原子 (例えば窒素) が、ピリジン環の 4 位炭素と結合していることが好ましい。

40

【0033】

## 【化 6】



## 【 0 0 3 4 】

10

上記構造式(101)および以下の各構造式において、hArは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、置換または無置換のカルバゾリル基であることが好ましい。hArが置換ヘテロアリールである場合、芳香族複素環上の置換基として芳香族複素環が結合していてもよい。hArが複数の芳香族複素環を有する場合、これら複数の芳香族複素環は同一でもよく異なってもよい。

## 【 0 0 3 5 】

カルバゾール等の含窒素縮合多環がピリジン環の4位炭素に直接結合している場合、置換基Aが高い電子供与性を有することに加えて、立体障害により、ピリジン環と置換基A(hAr)との結合の捻れを生じさせることができる。結合の捻れが生じると、HOMOおよびLUMOが局在化して、一重項最低励起状態( $S_1$ 状態)と三重項最低励起状態( $T_1$ 状態)とのエネルギーの差  $E_{S-T}$  が小さくなるため、熱エネルギーによる逆項間交差が生じやすくなる。上記構造式(101)で表される系の分子軌道計算の結果から、HOMOは置換基Aに、LUMOはピリジン環に局在していることが確認されている。

20

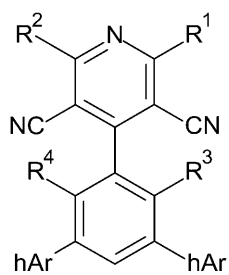
## 【 0 0 3 6 】

上記一般式(1)において、ピリジン環の4位炭素に、他の置換基を介してヘテロアリール基が結合している場合、「他の置換基」は芳香族基であることが好ましく、中でもベンゼン環を含むものが好ましい。ピリジン環の4位炭素にベンゼン環を介してヘテロアリール基が結合している化合物としては、下記の各構造を有するものが挙げられる。

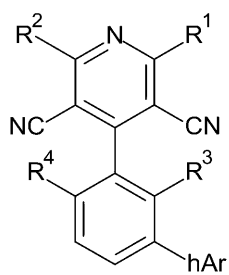
## 【 0 0 3 7 】



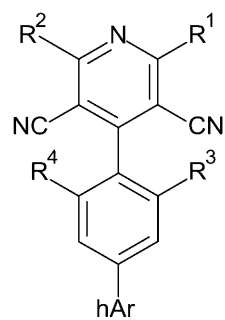
## 【化 7】



(201)

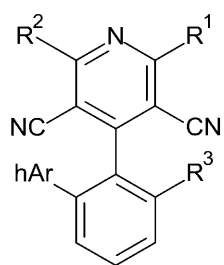


(202)

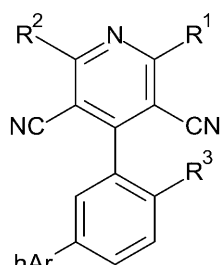


(203)

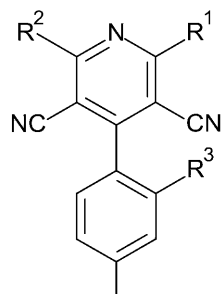
10



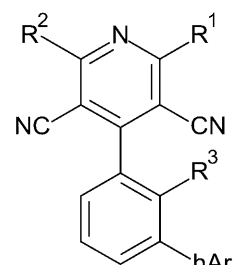
(211)



(212)

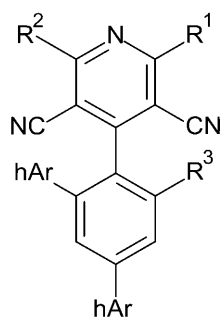


(213)

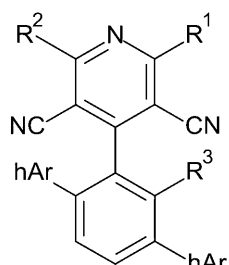


(214)

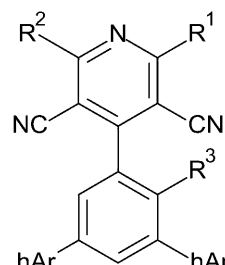
20



(221)



(222)

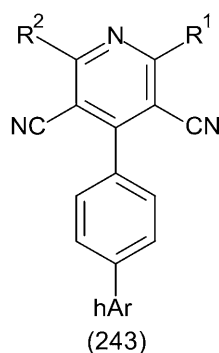
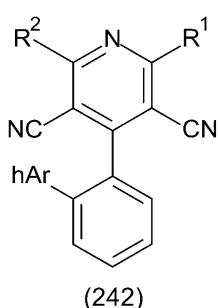
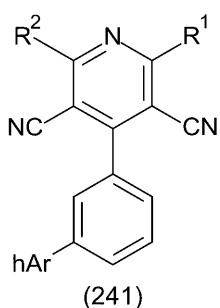
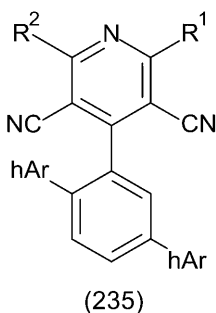
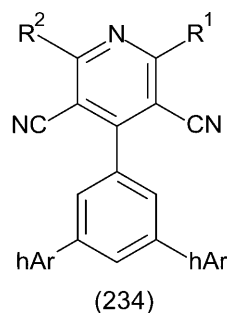
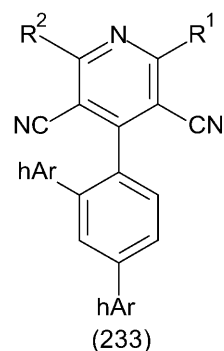
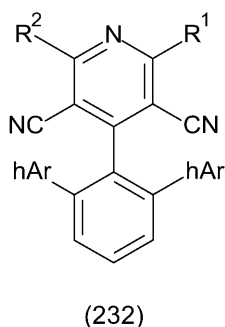
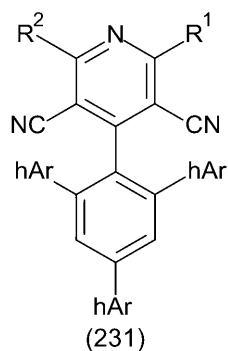


(223)

30

## 【 0 0 3 8 】

## 【化 8】



## 【 0 0 3 9 】

上記各構造式において、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子以外の任意の置換基であり、 $hAr$  は置換基を有していてもよいヘテロアリール基である。

## 【 0 0 4 0 】

上記各構造式の化合物は、一般式(1)における置換基Aが置換アリールであり、アリール上の置換基としてヘテロアリール基を含む場合に相当する。これらの構造式の中で、上記構造式(201)、(202)および(203)では、芳香族環は、ピリジン環の4位炭素との結合位の隣接位、すなわちベンゼン環のo位の両方に、ヘテロアリール基とは異なる置換基 $R^3$  および  $R^4$  を有する。上記構造式(211)、(212)、(213)、(214)、(221)、(222)および(223)では、ベンゼン環のo位の一方に、ヘテロアリール基とは異なる置換基 $R^3$  を有する。このように、ピリジン環の4位炭素との結合位の隣接位に置換基が存在する場合は、置換基 $R^3$  および  $R^4$  とピリジン環の3位および5位のシアノ基との間の立体障害に起因して、ピリジン環と置換基Aとの間の結合の捻れが生じやすくなる。

## 【 0 0 4 1 】

上記構造式(243)のように、ベンゼン環のp位にのみヘテロアリール基を有する場合は、ヘテロアリール基の立体障害に起因するピリジン環とベンゼン環との結合の捻れが生じ難い。一方、上記構造式(203)および(213)のように、ピリジン環の4位炭素との結合位の隣接位に置換基が存在することにより、結合の捻れを生じさせることができる。

## 【 0 0 4 2 】

中でも、上記構造式(203)の化合物は、ピリジン環の4位炭素の結合位の隣接位の両方に置換基 $R^3$ および $R^4$ を有するため、結合の捻れが生じやすい。特に、hArが置換または無置換のカルバゾリル基である場合には、アクセプタ部位としてのジシアノピリジンと、ドナー部位としての置換アリールとの捻れ角が適度に調整されることに加えて、両者の電子密度が適切に調整される。そのため、 $E_{ST}$ を小さくしつつ発光効率を高めることができ、遅延蛍光材料として有用である。

## 【 0 0 4 3 】

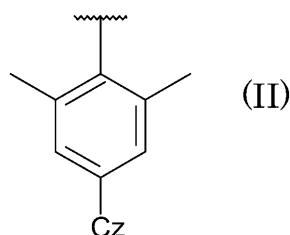
$R^3$ および $R^4$ の具体例としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、シリル基、アミノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン置換アルキル基、炭素数4～8のシクロアルキル基、炭素数6～12の置換又は無置換のアリール基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数4～8のシクロアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数4～10のシクロアルキルチオ基、炭素数6～12のアリールチオ基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のスルファモイル基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～6のアミド基、炭素数1～6のカルボニル基、炭素数1～6のウレイド基、炭素数1～6のスルフィニル基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数6～12のアリールスルホニル基、および炭素数1～6のアルキルアミノ基等が挙げられる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基およびフェニル基が好ましく、メチル基およびトリフルオロメチル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。ベンゼン環上に置換基 $R^3$ および $R^4$ が存在する場合、両者は同一でも異なってもよい。

## 【 0 0 4 4 】

以上を総合すると、ピリジン環の4位炭素にベンゼン環を介してヘテロアリール基が結合しており、かつピリジン環の4位炭素との結合位の隣接位に置換基を有する化合物の中でも、上記一般式(I)における置換基Aが、下記式(II)で表される基であるものが特に好ましい。下記式(II)および以下の各構造式において、Czは、置換基を有していてもよいカルバゾリル基である。

## 【 0 0 4 5 】

## 【化9】



## 【 0 0 4 6 】

置換基Aが、式(II)で表される基である場合、ジシアノピリジンのシアノ基とベンゼン環上のメチル基との立体障害により、アクセプタ部位とドナー部位との結合の捻れ角が適切に調整される。そのため、カルバゾール環上に置換基が存在しない場合でも、短波長の発光ピークを有し、かつ発光量子収率の高い遅延蛍光材料が得られる。

## 【 0 0 4 7 】

ピリジン環の4位炭素との結合位の隣接位に置換基が存在しない場合は、上記構造式(231), (232), (233), (234), (235), (241)および(242)のように、ベンゼン環のo位またはm位に少なくとも1つのヘテロアリール基が存在することにより、ヘテロアリール基の立体障害による結合の捻れを生じさせることができる。

## 【 0 0 4 8 】

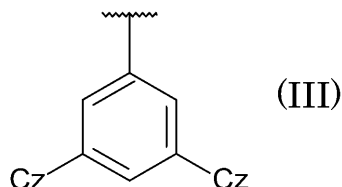
中でも、上記構造式(234)に示すように、ベンゼン環の2つのm位に、置換基を

有していてもよいヘテロアリール基を有する場合は、電子求引性であるジシアノピリジンと電子供与性である置換基 A との立体障害による結合の捻れ角が適切に調整され、 $E_{ST}$  が小さくなる傾向がある。特に、hAr が置換または無置換のカルbazolリル基である場合には、アクセプタ部位としてのジシアノピリジンと、ドナー部位としての置換アリールとの捻れ角が適度に調整されることに加えて、両者の電子密度が適切に調整される。そのため、 $E_{ST}$  を小さくしつつ発光効率を高めることができ、遅延蛍光材料として有用である。上記構造式 (234) において、hAr が、置換基を有していてもよいカルbazolリル基である化合物は、上記一般式 (I) における置換基 A が、下記式 (III) で表される基である場合に相当する。

【0049】

10

【化10】



【0050】

上記一般式 (I) において、ピリジン環の 4 位炭素に、他の置換基を介してヘテロアリール基が結合している場合、「他の置換基」は、芳香族環がピリジン環に直接結合しているものに限定されない。「他の置換基」は、例えば、窒素原子を介してピリジン環に芳香族基が結合したものでよく、その具体例としては、アリールアミノ基が挙げられる。

20

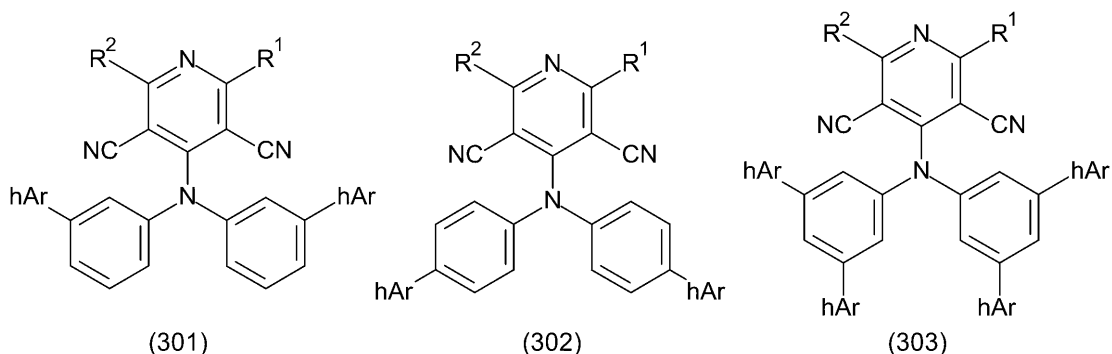
【0051】

ピリジン環の 4 位炭素に、アリールアミノを介してヘテロアリール基が結合している場合、ヘテロアリール基は芳香族環上の置換基として存在する。アリールアミノはモノアリールアミノでもジアリールアミノでもよいが、ジアリールアミノが好ましく、中でもジフェニルアミノが好ましい。ピリジン環の 4 位炭素にジフェニルアミノ基を介してヘテロアリール基が結合している化合物の例としては、下記の各構造を有するものが挙げられる。

【0052】

【化11】

30



40

【0053】

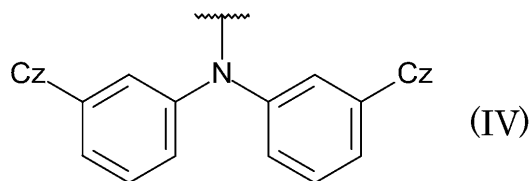
上記構造式 (301), (302) および (303) は、上記一般式 (I) において、A が、ピリジン環の 4 位炭素に窒素原子が結合した (置換アリール) アミノ基であり、置換アリールの置換基として、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を含む場合に相当する。これらの中でも、上記構造式 (301) のように、窒素原子に結合したベンゼン環の m 位に置換または無置換のヘテロアリール基を有する場合に、立体障害に起因するピリジン環と置換基 A との間の結合の捻れが生じやすく、かつ置換基 A が高い電子供与性を有するため、 $E_{ST}$  が小さくなり、熱エネルギーによる逆項間交差が生じやすくなる。構造式 (301) において、hAr は、置換または無置換のカルbazolリル基であることが好ましい。この化合物は、上記一般式 (I) における置換基 A が、下記の (IV) である

50

場合に相当する。

【 0 0 5 4 】

【 化 1 2 】



【 0 0 5 5 】

(置換ヘテロアリールにおける置換基)

上記例示の置換基あるいは構造式において、ヘテロアリール基  $hAr$  が複素環上に置換基を有することにより、化合物の  $E_{ST}$  や、有機 EL 材料として用いた場合の発光波長に摂動が加えられる。ヘテロアリールの複素環上の置換基は、電子供与性および電子求引性のいずれでもよい。例えば、電子求引性部位が同じ骨格で、より短波長側に発光波長を有する材料を設計する場合、ヘテロアリール上の置換基が電子求引性であることが好ましい。逆に長波長側に発光波長を有する材料を設計する場合、ヘテロアリール上に電子供与性の置換基を有することが好ましい。

【 0 0 5 6 】

電子求引性の置換基は、Hammett の置換基定数  $\rho$  が 0 より大きいものが好ましく、0.1 以上であるものがより好ましく、0.3 以上であるものがさらに好ましく、0.6 以上であるものが特に好ましい。なお、Hammett の置換基定数の値が正であれば、電子求引性であり、その値が大きいほど、電子求引性が強いことを表す。Hammett の置換基定数は、Hansch, C. et. al., Chem. Rev., 91, 165-195. (1991) に詳しく記載されている。

【 0 0 5 7 】

電子求引性の置換基の具体例としては、シアノ基；フェニル基；ニトロ基；アシル基；ホルミル基；アシルオキシ基；アシルチオ基；アルキルオキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；ハロゲン原子；少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基（好ましくは 2 つ以上のフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基であり、炭素数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、具体例としてはトリフルオロメチル基が挙げられる）；少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基；少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基；少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基；少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基； $COOR^a$  ( $R^a$  は、水素原子またはアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である)； $CONR^b_2$  ( $R^b$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基または炭素数 6 ~ 20 のヘテロアリール基であり、好ましくは水素原子である)； $SO_3M$  (M は、水素原子またはアルカリ金属である)；ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアルキルホスフィニル基、ジアリールホスフィニル基等のフォスフィンオキシド構造を含む基；スルホニル基；アルキルスルホニル基；アリールスルホニル基；アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基；アシルチオ基；スルファモイル基；チオシアネート基；チオカルボニル基；イミノ基；N 原子で置換したイミノ基；カルボキシ基またはその塩；アシルアミノ基；アゾ基；セレノシアネート基；ヘテロアリール基； $\rho$  が 0 より大きい（好ましくは  $\rho$  が 0.3 より大きい）電子求引性基の置換基を有するアリール基等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

上記電子求引性の置換基の中でも、シアノ基、パーフルオロアルキル基（中でも、トリフルオロメチル基）、およびヘテロアリール基からなる群から選択されるものが好ましい。ヘテロアリール基は、異種原子として、窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を有することが好ましい。電子求引性のヘテロアリール基の具体例としては、オキサジアゾリ

10

20

30

40

50

ル基、ベンゾチアジアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基等が挙げられる。ヘテロアリール基は、炭素原子および異種原子のいずれが芳香族複素環に結合していてもよいが、電子求引性を高める観点からは炭素原子が芳香族複素環に結合していることが好ましい。上記ヘテロアリール基の中でも、2-ピリジル基、3-ピリジル基、および4-ピリジル基からなる群から選択されるものが特に好ましい。

#### 【0059】

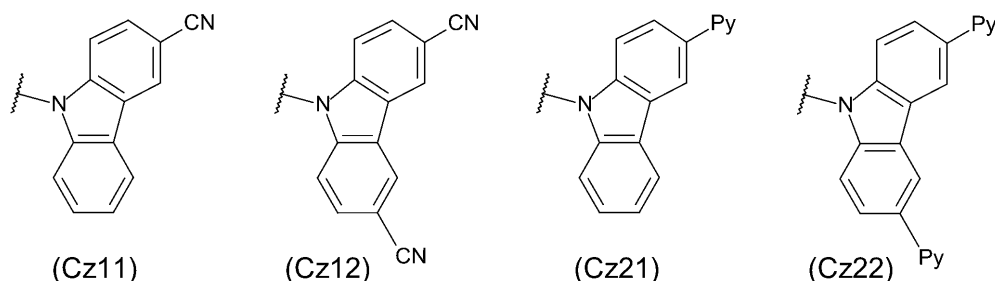
特に、上記電子求引性基がシアノ基である場合には、発光波長が短波長化する傾向がある。例えば、置換基Aが上記式(III)または式(IV)で表される基である場合、カルバゾール環上の置換基がシアノ基である化合物は、青色遅延蛍光材料として有用である。また、上記電子求引性基がピリジル基である場合、特に4-ピリジル基である場合に、発光量子収率が高められる傾向がある。カルバゾール環上の電子求引性基の位置は特に限定されないが、3位および/または6位に電子求引性の置換基が存在する場合に、発光波長の短波長化や発光量子収率の向上がみられる傾向がある。

#### 【0060】

発光波長を短波長化する場合、ヘテロアリール基は、電子求引性の置換基以外の置換基を有していない(すなわち電子供与性の置換基を有していない)ことが好ましい。ヘテロアリール基が置換基を有するカルバゾリル基である場合、発光波長を短波長化するためには、置換カルバゾリル基Czが下記いずれかの構造であることが好ましい。下記(Cz21)および(Cz22)において、Pyは、2-ピリジル基、3-ピリジル基、または4-ピリジル基であり、4-ピリジル基が特に好ましい。下記(Cz22)において、2つのPyは同一でも異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【0061】

#### 【化13】



#### 【0062】

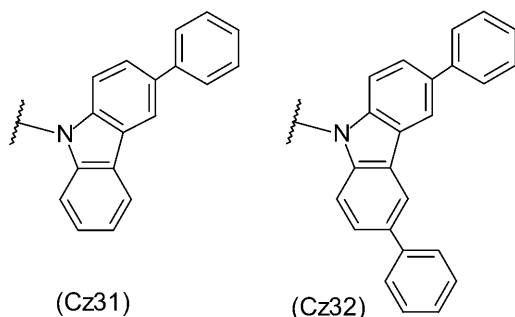
発光波長を長波長化する場合は、ヘテロアリール上に電子供与性の置換基を有することが好ましい。電子供与性の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロアリール基等が挙げられる。上記の様にピリジル基は電子求引性であるが、カルバゾール環上に2-ピリジル基が結合している場合は、発光波長が長波長化する傾向がある。

#### 【0063】

置換基Aが一般式(II)で表される基である化合物(例えば、上記構造式(203)の化合物)は、短波長の発光を示す傾向があるため、ヘテロアリール基に電子供与性の置換基を導入して発光波長を長波長化してもよい。ヘテロアリール基が置換基を有するカルバゾリル基である場合、発光波長を長波長化するためには、置換カルバゾリル基Czが下記いずれかの構造であることが好ましい。

#### 【0064】

## 【化 1 4】



10

## 【0065】

特に、置換カルバゾリル基 Cz が、カルバゾール環上の 3 位および 6 位がフェニル基で置換されている場合（上記 Cz 32）、発光波長の長波長化に加えて、 $E_{ST}$  が小さくなる傾向があり、発光効率が極めて高い遅延蛍光材料が得られる。また、カルバゾール環上に複数の置換基を有することにより分子量が増大するため、有機 EL 素子に用いた場合の耐熱性が向上する傾向がある。

## 【0066】

（アリールアミノを含む置換基 A）

置換基 A における「置換基を有していてもよいアリールアミノ基」は、窒素原子に少なくとも 1 つのアリール基が結合している基である。アリールアミノ基を含む置換基 A は、ヘテロアリール基を含んでいてもよく、ヘテロアリール基を含んでいなくてもよい。置換基 A のアリールアミノ基は、他の芳香族基を介してピリジン環の 4 位炭素に結合していてもよい。

20

## 【0067】

上記一般式 (1) の化合物の中で、置換基 A がアリールアミノ基を含み、アリールアミノ基の窒素原子がピリジン環の 4 位炭素に直接結合しているものとしては、上記構造式 (301)、(302) および (303) のように、ピリジン環の 4 位炭素にアリールアミノを介してヘテロアリール基が結合しているものが挙げられる。

## 【0068】

上記一般式 (1) の化合物の中で、置換基 A がアリールアミノ基を含み、アリールアミノ基の窒素原子が、他の芳香族基を介してピリジン環の 4 位炭素に結合しているものとしては、ピリジン環の 4 位炭素に結合したベンゼン環の p 位にアリールアミノ基が結合したものが挙げられる。

30

## 【0069】

アリールアミノはモノアリールアミノでもジアリールアミノでもよいが、ジアリールアミノが好ましく、中でもジフェニルアミノが好ましい。特に、ピリジン環の 4 位炭素との結合位の隣接位に置換基を有する場合は、これらの置換基とピリジン環の 3 位および 5 位のシアノ基との間の立体障害に起因して、ピリジン環と置換基 A との間の結合の捻れが生じやすくなり、化合物の  $E_{ST}$  が小さくなる傾向がある。

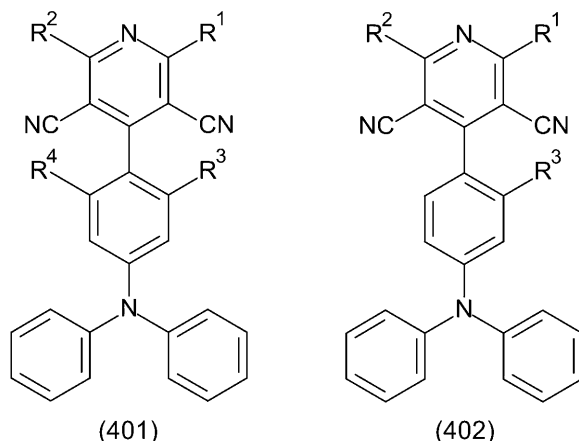
## 【0070】

ピリジン環の 4 位炭素との結合位置の隣接位に置換基を有する化合物としては、下記の構造式 (401) および (402) が挙げられる。下記構造式 (401) および (402) における置換基  $R^3$  および  $R^4$  の具体例は、前述の置換基  $R^3$  および  $R^4$  の具体例と同一である。

40

## 【0071】

## 【化 15】



10

## 【0072】

< R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> >

上記一般式(1)において、ピリジン環の2位および6位の炭素には、それぞれR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>として、水素原子または任意の置換基が結合している。

## 【0073】

上記一般式(1)で表される化合物において、ピリジン環上の置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>や、置換基Aのアリールまたはヘテロアリール上の置換基が存在する場合は、アクセプタ部位としてのジシアノピリジンとドナー部位としての置換基Aとの結合の捻れ角や、両者の電子密度に摂動が加えられる。置換基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の存在により、アクセプタ部位としてのジシアノピリジン部分の電子密度を微調整して、発光波長や発光量子収率の最適化を図ることが可能である。

20

## 【0074】

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が水素原子以外の置換基である場合、当該置換基は、電子求引性でもよく、電子供与性でもよい。電子求引性の置換基としては、シアノ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン、置換基を有してもよいピリジル基等が挙げられる。電子供与性の置換基としては、電子供与性の芳香族基が挙げられる。電子供与性の芳香族基の具体例としては、前述の電子供与性の芳香族複素環を含む置換または無置換のヘテロアリール基が挙げられる。

30

## 【0075】

上記一般式(1)で表される化合物は、電子求引性のジシアノピリジン部分と電子供与性の置換基Aとが結合したバイポーラ化合物であり、前述のように、ピリジン環と置換基Aとの結合の捻れを生じさせることにより、HOMOを電子供与性部位、LUMOを電子求引性部位にそれぞれ局在化させ、E<sub>ST</sub>を小さくできる。一方、高い発光量子収率を実現するためには、局在化させたHOMOとLUMOの軌道の重なりを大きくして、放射速度定数を大きくする必要がある。これらの相反する特性を両立させることにより、E<sub>ST</sub>が小さくかつ高発光量子収率を有する化合物が得られる。HOMOとLUMOの重なりは、各部位の捻れと電子密度を調整することにより最適化可能である。上記一般式(1)で表される化合物では、アクセプタ部の置換基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の両者が水素であることが、発光波長と発光量子収率の点から好ましい。

40

## 【0076】

&lt; 有機EL材料の特性 &gt;

上記一般式(1)で表される化合物は、有機EL材料として有用であり、特に有機EL素子の発光層に用いられる発光材料として有用である。中でも、S<sub>1</sub>エネルギーとT<sub>1</sub>エネルギーの差E<sub>ST</sub>が小さいものは、熱エネルギーによる、T<sub>1</sub>状態からS<sub>1</sub>状態への逆項間交差の発生確率が高く、遅延蛍光を放射する発光材料として有用である。遅延蛍光材料として用いるためには、上記一般式(1)で表される化合物は、S<sub>1</sub>エネルギーとT<sub>1</sub>エネルギーの差E<sub>ST</sub>が0.3 eV以下であることが好ましく、0.24 eV以下で

50



あることがより好ましい。

【0077】

本発明の有機EL材料が有機EL素子の発光材料として用いられる場合、陽極および陰極から発光材料にキャリア（正孔および電子）が注入されると、キャリア再結合により発光材料が励起状態に遷移され、励起子が基底状態へ遷移する際に光が放射される。スピン統計則により、励起子の25%は一重項励起状態（ $S_1$ ）、残り75%は三重項励起状態（ $T_1$ ）となる。

【0078】

遅延蛍光材料では、三重項 - 三重項消滅、あるいは熱エネルギーの吸収により、三重項励起状態から一重項励起状態への遷移（逆項間交差）が生じ、一重項励起状態から基底状態への遷移の際に蛍光を放射する。このように、逆項間交差を経由して生じる蛍光が遅延蛍光である。有機EL素子では、熱エネルギーの吸収により逆項間交差を生じる「熱活性型遅延蛍光材料」が特に有用である。

10

【0079】

有機EL素子に遅延蛍光材料を利用した場合、一重項励起状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、三重項励起状態の励起子は、デバイスが発する熱エネルギーを吸収して、一重項励起状態へ励起（逆項間交差）され、蛍光を放射する。逆項間交差を経由して生じる蛍光は、一重項励起からの発光であるため、基底状態から直接一重項励起状態へ励起された励起子による発光と同波長での発光である。ただし、逆項間交差を経由して生じる蛍光の寿命（発光寿命）は、通常の蛍光や燐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。

20

【0080】

このような熱活性型の励起子移動機構を利用すれば、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%しか生成しない一重項励起状態の比率を25%以上に引き上げることが可能となる。特に、100 未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で十分に三重項励起状態から一重項励起状態への逆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。

【0081】

[有機EL素子]

30

<有機EL素子の構成>

有機EL素子は、一对の電極間に複数の有機層を備え、有機層のうち少なくとも1層は発光層である。図1は、一実施形態にかかる有機EL素子の構成を表す模式断面図である。この素子は、基板1上に、陽極2および陰極4を備え、これら一对の電極間に有機層3を備える。有機層3は、少なくとも1つの発光層を有する。なお、本発明の有機EL素子は、一对の電極間に発光層を有していればよく、図1に示す構成に限定されるものではない。以下では、有機EL素子の各部材および各層について説明する。

【0082】

（基板）

有機EL素子は、基板1上に、一对の電極2，4および有機層3を有することが好ましい。基板の材料は特に限定されず、例えば、ガラスのような透明基板、シリコン基板、フレキシブルなフィルム基板等から適宜選択される。基板側から光を取り出すボトムエミッション型の有機EL素子の場合、基板は、光取り出し効率を高める観点から、可視光域における透過率が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。

40

【0083】

（陽極）

陽極の材料は特に制限されないが、仕事関数の大きい（例えば4 eV以上）金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物およびこれらの混合物が好ましく用いられる。陽極の材料の具体例としては、Au等の金属の薄膜、インジウム・スズ酸化物（ITO）、インジ

50

ウム・亜鉛酸化物（IZO）、酸化亜鉛、酸化錫等の金属酸化物等が挙げられる。中でも、発光層から発生した光の取り出し効率の向上や、パターンニングの容易性の観点から、透明性の高い金属酸化物であるITOあるいはIZOが好ましく用いられる。陽極を構成する金属酸化物中には、必要に応じて、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ホウ素、ニオブ等のドーパントが含まれていてもよい。

#### 【0084】

（陰極）

陰極の材料は特に制限されないが、仕事関数の小さい（例えば4 eV以下）金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物およびこれらの混合物が好ましく用いられる。仕事関数の小さい金属の例としては、アルカリ金属ではLi、アルカリ土類金属ではMg、Caが挙げられる。また、希土類金属等からなる金属単体、あるいは、これらの金属とAl、In、Ag等の合金を用いることもできる。また、特開2001-102175号公報等に開示されているように、陰極に接する有機層として、アルカリ土類金属イオンおよびアルカリ金属イオンからなる群から選択される少なくとも1種を含む金属錯体化合物を用いることもできる。この場合、陰極として、当該錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元し得る金属、例えばAl、Zr、Ti、Si等もしくはこれらの金属を含有する合金を用いることが好ましい。

10

#### 【0085】

発光層からの光を外部に取り出すため、陽極または陰極のいずれか一方は光透過性であることが好ましく、具体的には、可視光域における透過率が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。なお、陽極および陰極の両方を光透過性とすることにより、陽極側と陰極側の両方から光を取り出し可能な有機EL素子を作製することもできる。

20

#### 【0086】

（有機層）

有機層3は、発光層33以外に、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、励起子阻止層等の有機層を含んでいてもよい。正孔輸送層は正孔注入機能を有する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する電子注入輸送層でもよい。図1に示す形態では、有機層3は、発光層33の陽極2側に正孔注入層31および正孔輸送層32を有し、発光層33の陰極4側に電子輸送層34および電子注入層35を有する。本発明の有機EL素子は、これらの有機層の少なくとも1つの層に、上記一般式(1)で表される化合物からなる有機EL材料を1種または2種以上含む。

30

#### 【0087】

（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、発光する層である。本発明の有機EL素子は、発光層に、上記一般式(1)で表される化合物からなる有機EL材料を1種または2種以上含むことが好ましい。有機EL素子は、上記の有機EL材料を単独で発光層に用いたものであってもよいが、発光層がドーパント材料とホスト材料を含み、ドーパント材料として上記の有機EL材料を用いたものが好ましい。発光層が、ドーパント材料とホスト材料とを含む場合、有機EL材料（発光ドーパント材料）で生成した一重項励起子および三重項励起子を発光層内に閉じ込めることができるため、発光効率が高められる傾向がある。

40

#### 【0088】

発光層のドーパント材料として本発明の有機EL材料が含まれる場合、ドーパント材料から光が放射される。この発光は、蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含み得る。特に、有機EL材料の  $E_{ST}$  が0.3 eV以下の場合に、遅延蛍光が放射されやすくなる傾向がある。熱活性型遅延蛍光材料として用いられる有機EL材料の  $E_{ST}$  は、好ましくは0.24 eV以下である。

#### 【0089】

発光層からの発光の一部は、ホスト材料からの発光であってもよい。発光層がホスト材

50

料とドーパント材料を含有する場合、発光層中のドーパント材料の含有量は、0.1～49重量%が好ましく、0.5～40重量%がより好ましく、1～30重量%がさらに好ましい。発光層中のホスト材料の含有量は、51～99.9重量%が好ましく、60～99.5重量%がより好ましく、70～99重量%がさらに好ましい。

#### 【0090】

ホスト材料は、良好な成膜性を示し、かつ、ドーパント材料の良好な分散性を確保できる化合物であることが好ましい。また、ホスト材料は、一重項励起エネルギーおよび三重項励起エネルギーの少なくともいずれか一方が、ドーパント材料よりも高い値を有することが好ましい。ホスト材料の励起エネルギーが、ドーパント材料の励起エネルギーよりも高いことにより、ドーパントで生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光層内に閉じ込めることが可能となり、発光効率を高めることができる。

10

#### 【0091】

発光効率を高めるためには、ホスト材料の一重項励起子から、ドーパント材料へのエネルギー移動が活発に生じることが好ましい。そのため、ホスト材料の一重項励起エネルギーは、ドーパント材料の一重項励起エネルギーよりも大きいことが好ましい。また、ホスト材料とドーパント材料との分子間エネルギー遷移確率を高めるためには、両者の一重項励起エネルギーの差が1 eV以下であることが好ましく、0.5 eV以下であることがより好ましい。

#### 【0092】

ホスト材料は、正孔輸送性能と電子輸送性能の双方を併せ持つことが好ましく、かつ正孔輸送性と電子輸送性の差が小さいことが好ましい。具体的には、輸送性能の指標である正孔移動度と電子移動度の比は、0.002～500の範囲内であることが好ましい。

20

#### 【0093】

ホスト材料の具体例としては、カルバゾール系化合物、アリールシラン系化合物、酸化リン系化合物、オキサジアゾール系化合物、キノリノール系金属錯体等が挙げられる。カルバゾール系化合物の例としては、N, N'-ジカルバゾリル-4, 4'-ビフェニル(CBP)やN, N'-ジカルバゾリル-3, 5-ベンゼン(mCP)が挙げられる。アリールシラン系化合物の例としては、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)が挙げられる。酸化リン系化合物の例としては、4, 4'-ビス(ジフェニルフォスホリル)-1, 1'-ビフェニル(PO1)や、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)が挙げられる。ホスト材料は、いずれも1種の材料を単独で用いてもよいし、2種以上の材料を組み合わせ用いてもよい。

30

#### 【0094】

(正孔輸送層および正孔注入層)

有機層3は、発光層33の陽極2側に、正孔注入層31や正孔輸送層32を有することが好ましい。正孔輸送材料は、正孔の注入または輸送、あるいは電子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。

#### 【0095】

正孔輸送材料は、ラジカルカチオン化し易い化合物が好ましく、例えば、アリールアミン系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、オキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、カルコン系化合物、スチリルアントラセン系化合物、スチルベン系化合物、テトラアリールエテン系化合物、トリアリールアミン系化合物、トリアリールエテン系化合物、トリアリールメタン系化合物、フタロシアニン系化合物、フルオレノン系化合物、ヒドラジン系化合物、カルバゾール系化合物、N-ビニルカルバゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、ピラゾロン系化合物、フェニルアントラセン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリフェニレンビニレン系化合物等が挙げられる。

40

#### 【0096】

特に、アリールアミン化合物は、ラジカルカチオン化し易いことに加えてホール移動度が高く、ホール輸送材料として適している。アリールアミン化合物を含有するホール輸送

50

材料の中でも、4、4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(-NPD)等のトリアリールアミン誘導体が好ましい。

【0097】

(電子輸送層および電子注入層)

有機層3は、発光層33の陰極4側に、電子注入層35や電子輸送層34を有することが好ましい。電子輸送材料は、電子の注入または輸送、あるいは正孔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。

【0098】

電子輸送材料は、ラジカルアニオン化し易い化合物が好ましく、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体等が挙げられる。電子輸送材料の具体例としては、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)、トリス[(8-ハイドロキシキノリナート)]アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)等が挙げられる。中でも、汎用性の観点から、Alq<sub>3</sub>が好適に用いられる。

【0099】

(阻止層)

発光層中に存在する正孔や電子、あるいは励起子の発光層外への拡散を阻止する目的で、阻止層を設けることもできる。電子阻止層は、発光層と正孔輸送層の間に配置され、電子が発光層を通過して正孔輸送層側に拡散することを阻止する。正孔阻止層は、発光層と電子輸送層の間に配置され、正孔が発光層を通過して電子輸送層側に拡散することを阻止する。正孔阻止層には、前述の電子輸送層と同様の材料を用いることができる。電子阻止層には、前述の正孔輸送層と同様の材料を用いることができる。

【0100】

励起子阻止層は、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、電荷輸送層や正孔輸送層に拡散することを阻止するための層である。励起子阻止層を設けることで、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、発光層の陽極側、陰極側のいずれにも配置することができ、両方に配置してもよい。阻止層としては、一重項励起エネルギーおよび三重項励起エネルギーの少なくともいずれか一方が、発光ドーパント材料の一重項励起エネルギーおよび三重項励起エネルギーよりも高い材料が好ましく用いられる。

【0101】

<有機EL素子の作製>

電極および有機層の形成方法は特に制限されず、スパッタ法、CVD法、真空蒸着法等のドライプロセスや、スピンコート法、各種印刷法等のウェットプロセスが適宜に採用される。ホスト材料とドーパント材料を含有する発光層は、例えば、ホスト材料とドーパント材料を共蒸着することにより形成できる。この際、ホスト材料とドーパント材料をあらかじめ混合しておいてもよい。

【0102】

本発明の有機EL素子は、発光層以外の有機層の材料として、上記一般式(1)で表される化合物を用いたものでもよい。発光層以外の層に上記一般式(1)で表される化合物が用いられる場合、発光層と発光層以外の層で同一の化合物が用いられてもよく、異なる化合物が用いられてもよい。

【0103】

有機EL素子は、実用に際して、使用環境における劣化を最小限に抑制するために、素子の一部または全体を、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップを用いて封止する、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護層で被覆することが好ましい。

【0104】

本発明の有機EL素子は、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

10

20

30

40

50

とき、一重項励起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、三重項励起エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、燐光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

【0105】

上記のように、発光層のドーパント材料として本発明の有機EL材料を用いた有機EL素子は、ドーパント材料が熱エネルギーによる逆項間交差を起こすことが好ましい。逆項間交差により一重項励起状態へ遷移された励起子は、熱活性型の遅延蛍光を放射する。そのため、本発明の有機EL素子は、高い内部量子収率を示し、消費電力の少ない省エネルギーの光源となり得る。

10

【0106】

本発明の有機EL素子は、照明器具やディスプレイ装置等に有効に適用できる。ディスプレイ装置としては、有機EL素子を照明装置（バックライト）として用いた液晶表示装置や、有機EL素子を表示パネルとして用いた有機EL表示装置等が挙げられる。有機EL表示装置の詳細については、「有機ELディスプレイ」時任静士、安達千波矢、村田英幸 共著（オーム社）等を参照することができる。

【実施例】

【0107】

以下に、合成例、および合成例で得られた化合物の評価結果を示して、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20

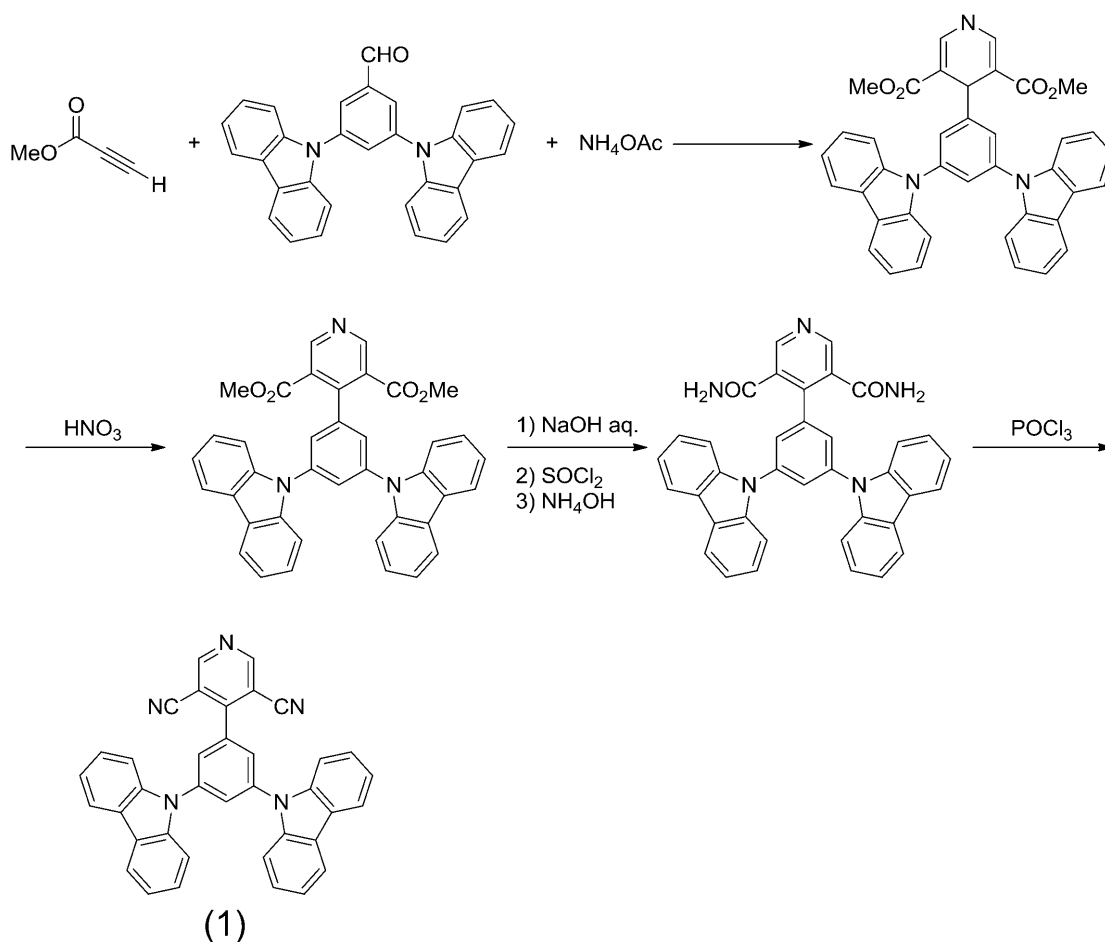
【0108】

[合成例1]

合成例1では、以下のスキームにより化合物1を合成した。

【0109】

## 【化 16】



## 【0110】

3, 5 - (ジカルバゾリル) - ベンズアルデヒド (11.94 g)、プロピオール酸メチル (5.4 ml) および酢酸アンモニウム (2.7 g) を含む酢酸 (30 ml) 溶液を5時間加熱還流した。室温まで冷却後、反応溶液を水に注いだ。目的物をクロロホルムにて抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた混合物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、1, 4 - ジヒドロピリジン体を15.48 g (収率94%) 得た。

30

## 【0111】

上記で得られた1, 4 - ジヒドロピリジン体 (0.5 g) に20%の硝酸水溶液 (10 ml) を加え、70 °C のオイルバス加熱条件下にて1時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注いで中和し、固体を濾取した。得られた混合物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ジメチル - 4 - ((3, 5 - ジカルバゾリル) フェニル) ピリジン - 3, 5 - ジカルボキシレート (0.225 g) (収率45%) 得た。

40

## 【0112】

ジメチル - 4 - ((3, 5 - ジカルバゾリル) フェニル) ピリジン - 3, 5 - ジカルボキシレート (5.45 g) に、THF (90 ml)、メタノール (30 ml)、および2 N 水酸化ナトリウム水溶液 (40 ml) を加え、1時間半加熱還流した。室温まで冷却した後、反応溶液に3 N の塩酸を滴下し、pH = 4 に調製した。生じた固体を濾取し、減圧乾燥することで、4 - ((3, 5 - ジカルバゾリル) フェニル) ピリジン - 3, 5 - ジカルボン酸 (4.42 g) (収率85%) 得た。

## 【0113】

上記で得られた4 - ((3, 5 - ジカルバゾリル) フェニル) ピリジン - 3, 5 - ジカルボン酸 (3.52 g) に、塩化チオニル (50 ml) および数滴のDMFを加え、3時

50

間半加熱還流した。塩化チオニルを減圧留去した後、少量のジクロロメタンを加え残渣を溶解させ、この溶液をアンモニア水（100 ml）に滴下した。生じた固体を濾取し、減圧乾燥することで、4 - （（3，5 - ジカルバゾリル）フェニル）ピリジン - 3，5 - ジカルボキシアミドを 3.31 g（収率 94%）得た。

【0114】

4 - （（3，5 - ジカルバゾリル）フェニル）ピリジン - 3，5 - ジカルボキシアミド（3.86 g）にオキシ塩化リン（30 ml）を加え、2時間加熱還流した。室温に戻した後、反応溶液を水酸化ナトリウムと氷が入ったビーカーに注いだ。生じた固体を濾取後、2 - プロパノール（300 ml）中で1時間加熱還流した。室温に戻した後、固体を濾取し、減圧乾燥することで、目的物を 2.07 g（収率 57%）得た。

10

【0115】

得られた化合物 1 はさらに昇華精製を行い、評価用試料とした。<sup>1</sup>H - NMRにより、得られた化合物が化合物 1 であることを確認した。<sup>1</sup>H - NMRの測定結果は次の通りであった：<sup>1</sup>H - NMR（500 MHz、CDCl<sub>3</sub>）； $\delta$  = 9.20（s、2H）、8.16（m、5H）、7.86（d、2H）、7.73（d、4H）、7.49（t、4H）、7.33（t、4H）。

【0116】

大気下光電子分析法（理研計器製 AC - 3）による薄膜の解析結果から、化合物 1 の HOMO は 6.35 eV と見積もられた。また、化合物 1 の吸収スペクトルの長波長吸収端から HOMO - LUMO バンドギャップは 3.60 eV、LUMO は 2.75 eV と見積もられた。

20

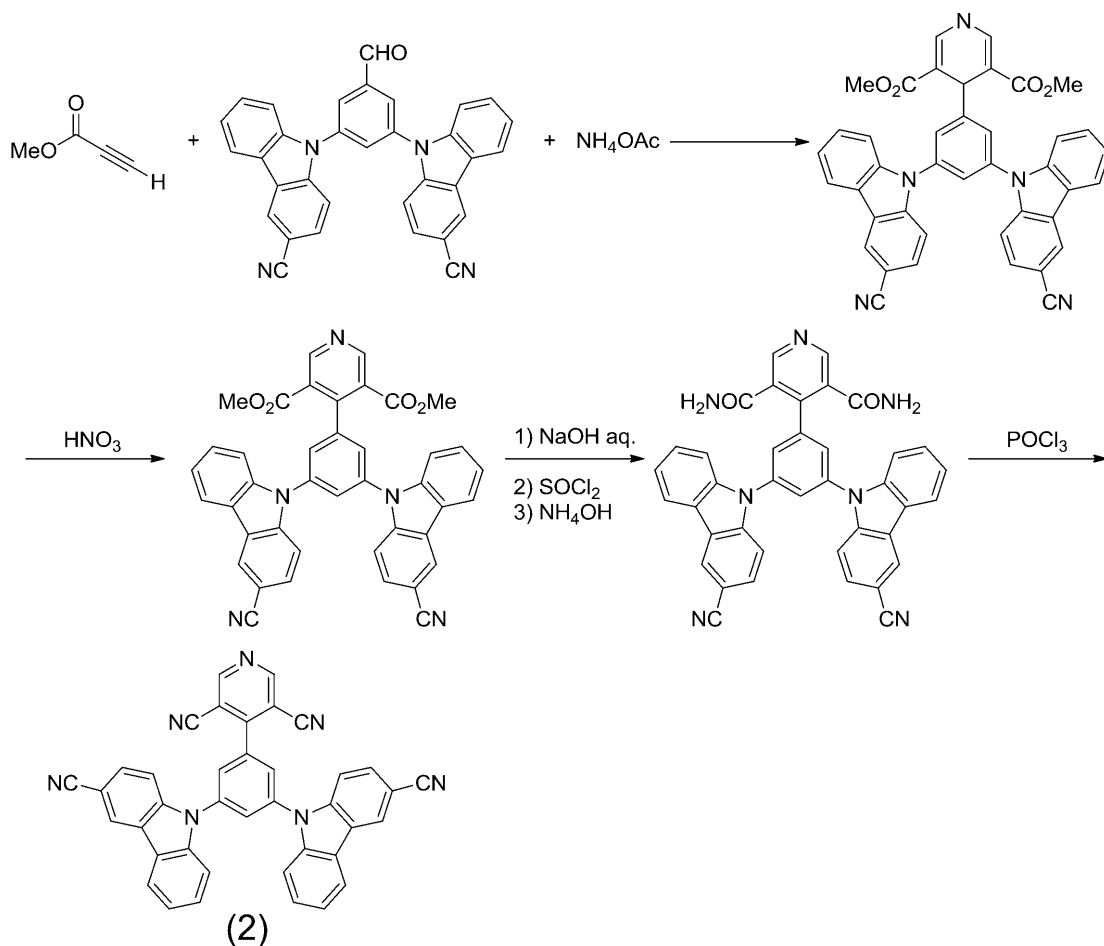
【0117】

[ 合成例 2 ]

合成例 2 では、3，5 - （ジカルバゾリル） - ベンズアルデヒドに代えて、3，5 - ジ（3 - シアノカルバゾリル） - ベンズアルデヒドを用いたこと以外は上記合成例 1 と同様にして、以下のスキームにより化合物 2 を合成した。

【0118】

## 【化 17】



## 【0119】

得られた化合物 2 は、さらに昇華精製を行い、評価用試料とした。 $^1\text{H}$ -NMR により、得られた化合物が化合物 2 であることを確認した。 $^1\text{H}$ -NMR の測定結果は次の通りであった： $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta$  = 9.24 (s, 2H)、8.47 (s, 2H)、8.18 (d, 2H)、8.10 (t, 1H)、7.93 (d, 2H)、7.77 ~ 7.74 (m, 4H)、7.73 (d, 2H)、7.58 (t, 2H)、7.45 (t, 2H)。

## 【0120】

大気下光電子分析法 (理研計器製 AC-3) による薄膜の解析結果から、化合物 2 の HOMO は 6.41 eV と見積もられた。また、化合物 2 の吸収スペクトルの長波長吸収端から HOMO-LUMO バンドギャップは 3.57 eV、LUMO は 2.84 eV と見積もられた。

## 【0121】

## 【合成例 3】

合成例 3 では、以下のスキームにより化合物 3 を合成した。

## 【0122】

10

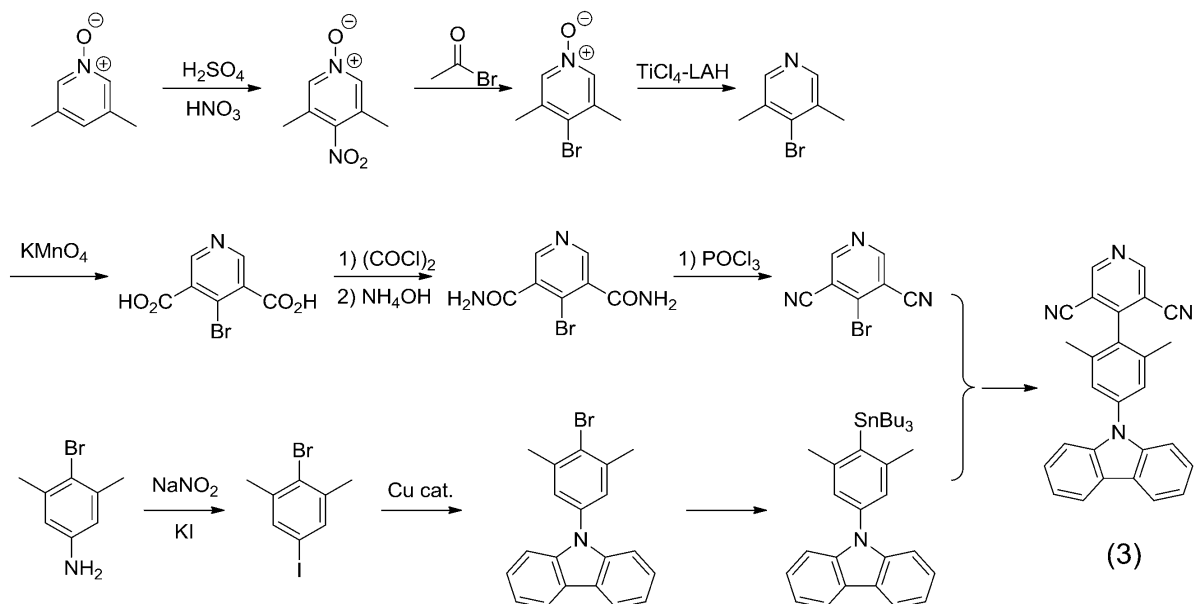
20

30

40



## 【化 18】



10

## 【0123】

< 4 ブロモピリジン 3,5 ジカルボニトリルの合成 >

3,5 ジメチルピリジン N オキシド (25 g) を含む硫酸 (60 ml) 溶液に発煙硝酸 (35 ml) を加え、内温が 90 になるまで徐々に加熱攪拌した。反応を HPLC にてモニターし、原料の消失を確認後、反応溶液を室温まで冷却し、氷水に注いだ。水酸化ナトリウム水溶液にて溶液を中和した後、生じた固体を濾取した。濾液中の目的物をクロロホルムにて抽出し、抽出液に、先に濾取した固体を加えて溶解した。得られた溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮を行い、3,5 ジメチル 4 ニトロピリジン N オキシドを 30.7 g (収率 90%) 得た。

20

## 【0124】

上記で得られた 3,5 ジメチル 4 ニトロピリジン N オキシド (6 g) の酢酸 (70 ml) 溶液にアセチルブロミド (40 ml) を加え、80 のオイルバス加熱条件下にて 1 時間半攪拌した。室温まで冷却した後、反応溶液を氷水に注いで炭酸カリウムで中和した。この溶液から目的物をクロロホルムにて抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮を行い、3,5 ジメチル 4 ブロモピリジン N オキシドを 7 g (収率 96%) 得た。

30

## 【0125】

Ar 雰囲気下、四塩化チタン (4 ml) の THF (90 ml) 溶液を氷水にて冷却し、リチウムアルミニウムハイドライド (1 g) を含む THF (50 ml) の溶液を滴下した。この溶液を室温に戻して 15 分攪拌した後、再度氷水にて冷却した。ここに、上記で得られた 3,5 ジメチル 4 ブロモピリジン N オキシド (7 g) の THF (50 ml) 溶液を滴下し、室温に戻した後、約 3 時間攪拌した。反応溶液を約 15% のアンモニア水 (150 ml) に注ぎ、生じた固体を濾別した。濾液の酢酸エチル抽出を行い、抽出液をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、3,5 ジメチル 4 ブロモピリジンを 4.5 g (収率 70%) 得た。

40

## 【0126】

上記で得られた 3,5 ジメチル 4 ブロモピリジン (3.5 g) と過マンガン酸カリウム (7.5 g) を含む水溶液 (55 ml) を、系が紫から茶色になるまで加熱還流した。反応溶液を一旦冷却し、水 (55 ml) と過マンガン酸カリウム (7.5 g) を再度加えた後、系が紫から茶色になるまで加熱還流した。生じた固体を濾別した後、濾液を約 10 ml になるまで減圧濃縮した。濃縮後の溶液に濃塩酸を滴下して、系を pH = 1 とした。生じた固体を濾取し、減圧乾燥を行い、4 ブロモピリジン 3,5 ジカルボン酸を 2.78 g (収率 60%) 得た。

50

## 【 0 1 2 7 】

氷冷下、4 ブロモピリジン 3, 5 ジカルボン酸 ( 3 . 1 6 g ) と触媒量の DMF を含むジクロロメタン ( 3 0 m l ) 溶液に、塩化オキサリル ( 5 . 5 m l ) を滴下し、3 時間加熱還流した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を減圧留去し、残留物を 1, 4 ジオキサン ( 1 0 m l ) に溶解した。この溶液をアンモニア水に滴下し、生じた固体を濾取後、減圧乾燥を行い、4 ブロモピリジン 3, 5 ジカルボキシアミドを 2 . 1 4 g ( 収率 6 8 % ) 得た。

## 【 0 1 2 8 】

氷冷下、上記で得られた 4 ブロモピリジン 3, 5 ジカルボキシアミド ( 0 . 4 8 g ) の DMF ( 1 0 m l ) 溶液に、オキシ塩化リン ( 1 m l ) を滴下した。室温に戻して 2 0 時間攪拌した後、反応溶液を氷水に注いだ。反応溶液を中和後、目的物を酢酸エチルにて抽出し、抽出液を濃縮して固体を析出させた。得られた固体を、2 - プロパノールを用いて再結晶した後、再結晶物を濾取し、減圧乾燥を行い、4 - ブロモピリジン 3, 5 ジカルボニトリルを 0 . 2 g ( 収率 4 8 % ) 得た。

## 【 0 1 2 9 】

< 9 [ 3, 5 ジメチル 4 (トリブチルスタンニル) フェニル ] カルバゾールの合成 >

4 ブロモ 3, 5 ジメチルアニリン ( 1 2 g ) に、水 ( 2 0 m l ) と濃塩酸 ( 2 0 m l ) を加え、6 0 にて 3 0 分攪拌した。氷冷下、混合物に亜硝酸ナトリウム ( 4 . 8 3 g ) の水溶液 ( 2 0 m l ) を滴下した後、ヨウ化カリウム ( 1 1 g ) の水溶液 ( 2 0 m l ) を滴下した。反応溶液を 6 0 にて 3 0 分攪拌した後、さらに室温下にて 3 0 分攪拌した。反応溶液中の目的物をクロロホルムにて抽出し、抽出液を濃縮して固体を析出させた。得られた固体をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2 ブロモ 5 ヨード 1, 3 ジメチルベンゼンを 1 3 . 2 1 g ( 収率 7 1 % ) 得た。

## 【 0 1 3 0 】

上記で得られた 2 ブロモ 5 ヨード 1, 3 ジメチルベンゼン ( 8 . 6 g )、カルバゾール ( 4 . 2 g )、ヨウ化銅 ( 2 4 0 m g )、L プロリン ( 2 9 0 m g )、および炭酸カリウム ( 6 . 9 4 g ) を含む DMSO ( 8 0 m l ) 溶液を、1 1 0 にて 4 0 時間加熱攪拌した。室温に戻した反応溶液を水に注ぎ、目的物を酢酸エチルにて抽出した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、9 ( 4 ブロモ 3, 5 ジメチルフェニル ) カルバゾールを 8 . 2 g ( 収率 9 3 % ) 得た。

## 【 0 1 3 1 】

氷冷下、上記で得られた 9 ( 4 ブロモ 3, 5 ジメチルフェニル ) カルバゾール ( 2 . 5 1 g ) の CPME ( 2 5 m l ) 溶液に、2 M のイソプロピルマグネシウムクロライドの THF 溶液 ( 1 . 2 5 m l ) と 1 . 6 M の n ブチルリチウムのヘキサン溶液 ( 3 . 1 m l ) を滴下し、そのままの温度で 1 時間攪拌した。そこに、トリブチルすずクロライド ( 2 . 2 m l ) を滴下し、滴下後、室温にて 2 時間反応させた。反応溶液を飽和塩化アンモニウム水に注ぎ、目的物をヘキサンにて抽出した。混合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、9 - [ 3, 5 ジメチル 4 (トリブチルスタンニル) フェニル ] カルバゾールを 3 . 7 9 g ( 収率 9 4 % ) 得た。

## 【 0 1 3 2 】

< 化合物 3 の合成 >

窒素雰囲気下、9 [ 3, 5 ジメチル 4 (トリブチルスタンニル) フェニル ] カルバゾール ( 0 . 2 8 g )、4 ブロモピリジン 3, 5 ジカルボニトリル ( 0 . 1 g )、Pd<sub>2</sub> (dba)<sub>3</sub> ( 9 m g )、XPhos ( 5 m g )、および CsF ( 0 . 1 6 7 g ) を含む 1, 4 - ジオキサン ( 5 m l ) 溶液を、1 0 0 にて 2 4 時間加熱攪拌した。室温に戻した反応溶液を水に注ぎ、目的物をクロロホルムにて抽出した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 ( 3 ) を 5 0 m g ( 収率 2 5 % ) 得た。

## 【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

得られた化合物 3 はさらに昇華精製を行い、評価用試料とした。 $^1\text{H-NMR}$ により、得られた化合物が化合物 3 であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は次の通りであった： $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz、 $\text{CDCl}_3$ )； $\delta$  = 9.21 (s、2H)、8.15 (d、2H)、7.52 - 7.45 (m、6H)、7.32 (t、2H)、2.18 (s、6H)。

#### 【0134】

大気下光電子分析法 (理研計器製 AC-3) による薄膜の解析結果から、化合物 3 の HOMO は 5.80 eV と見積もられた。また、化合物 3 の吸収スペクトルの長波長吸収端から HOMO-LUMO バンドギャップは 3.18 eV、LUMO は 2.62 eV と見積もられた。

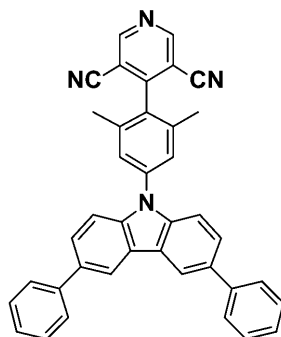
#### 【0135】

##### [合成例 4]

上記合成例 3 の<9 [3, 5 ジメチル 4 (トリブチルスタンニル)フェニル]カルバゾールの合成>において、カルバゾールに代えて 3, 6-ジフェニルカルバゾールを用いた。すなわち、2-ブロモ 5-ヨード 1, 3-ジメチルベンゼン、カルバゾール、ヨウ化銅、L-プロリン、および炭酸カリウムを含む DMSO 溶液を加熱攪拌して、9-(4-ブロモ 3, 5-ジメチルフェニル)-3, 6-ジフェニルカルバゾールを得た。それ以外は合成例 3 と同様の手順により、下記の化合物 (4) を合成した。

#### 【0136】

##### 【化 19】



(4)

#### 【0137】

得られた化合物 4 はさらに昇華精製を行い、評価用試料とした。 $^1\text{H-NMR}$ により、得られた化合物が化合物 4 であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は次の通りであった： $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz、 $\text{CDCl}_3$ )； $\delta$  = 9.23 (s、2H)、8.41 (d、2H)、7.76 - 7.71 (m、6H)、7.59 (d、2H)、7.54 - 7.49 (m、6H)、7.37 (t、2H)、2.21 (s、6H)。上記化合物 3 と同様に評価を行った結果、化合物 4 の HOMO は 5.95 eV、HOMO-LUMO バンドギャップは 3.02 eV、LUMO は 2.93 eV と見積もられた。

#### 【0138】

##### [発光特性の評価]

化合物 1 ~ 4 のトルエン溶液を調製して、窒素を約 30 分バブリングした後、300 K で蛍光スペクトルを測定した。化合物 1 の発光スペクトルを図 2 A、化合物 2 の発光スペクトルを図 2 B、化合物 3 の発光スペクトルを図 2 C、化合物 4 の発光スペクトルを図 2 D に示す。図 2 A ~ D において、発光強度は、ピーク波長における強度の値で規格化されている。

#### 【0139】

化合物 1 ~ 4 のトルエン溶液に窒素を約 30 分バブリングした後、絶対 PL 量子収率測定装置 (浜松ホトニクス社製 Quantaaurus-QY) を用いて内部量子収率を測定した。また、トルエン溶液中の蛍光の過渡減衰を、小型蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニ

10

20

30

40

50

クス社製 Quantaurus-Tau)を用いて測定した。化合物1、化合物2、化合物3および化合物4の蛍光の過渡減衰曲線を、それぞれ図3A、図3B、図3Cおよび図3Dに示す。

#### 【0140】

得られた過渡減衰曲線から、発光寿命の短い成分を蛍光、発光寿命が長い成分を遅延蛍光と判断して、それぞれの発光寿命(発光強度の半減期)  $\tau_1$  および  $\tau_2$  を算出した。化合物1～4のいずれにおいても、寿命  $\tau_1$  が ns オーダーである蛍光、および寿命  $\tau_2$  が  $\mu s$  オーダーである遅延蛍光が観測された。

#### 【0141】

環境中に酸素が存在すると、励起子のクエンチ(発光材料の三重項励起状態から酸素分子へのエネルギー移動)が生じるために、遅延蛍光が短寿命化することが知られている(例えば、Endo, A. et al., Appl. Phys. Lett., 98, 83302 (2011). 参照)。溶液中に窒素をバブリングせずに蛍光の過渡減衰を測定したところ、化合物1～4の全てにおいて、寿命  $\tau_2$  が短くなった(図3A～Dの“no bubbling”参照)。これらの結果からも、化合物1～4は、遅延蛍光を放射する材料であることが確認された。

#### 【0142】

化合物1～4のトルエン溶液中での発光ピーク波長、内部量子収率、蛍光成分の寿命( $\tau_1$ )、および遅延蛍光成分の寿命( $\tau_2$ )を表1に示す。

#### 【0143】

【表1】

化合物	トルエン溶液中の特性			
	発光ピーク波長 (nm)	内部量子収率 (%)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ ( $\mu s$ )
化合物1	492	44.6	10.0	8.9
化合物2	459	10.7	7.6	6.2
化合物3	445	84.4	17.0	4.4
化合物4	463	93.9	3.8	3.4

#### 【0144】

以上の結果から、本発明の有機EL材料は、遅延蛍光を放射する発光材料として有用であることが確認された。化合物1は、高量子収率を有していた。また、カルバゾール環上に電子求引性の置換基であるシアノ基を有する化合物2は、化合物1に比して、発光ピーク波長がブルーシフトしており、青色遅延蛍光材料として有用であることが示唆された。化合物3は、化合物2よりもさらに発光ピーク波長が短波長であり、かつ高量子収率を有していた。化合物3のカルバゾール環上に電子供与性の置換基であるフェニル基を有する化合物4は、化合物3よりも発光ピークが長波長側にシフトしており、極めて高い量子収率を有していた。

#### 【0145】

[化合物4を用いた有機フォトルミネッセンス素子の評価]

(1) 単体薄膜での評価

シリコン基板上に、真空蒸着法により膜厚100nmの化合物4の薄膜(発光層)を形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。絶対量子収率測定装置(浜松ホトニクス製 C9920-02)を用いて、波長290nmのレーザー光を照射した際の薄膜からの蛍光の時間分解スペクトルを、ストリークカメラ(浜松ホトニクス製 C4334)により、温度50K, 150K, 200K, 250Kおよび300Kにて測定した。蛍光の過渡減衰曲線を図4に示す。図4の過渡減衰曲線から、化合物4の薄膜は、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が変化する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。

## 【 0 1 4 6 】

温度 3 0 0 K , 時間 1 0 m s における蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを図 5 に示す。図 5 の蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルの短波長側の立ち下りに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長 edge を求めた。蛍光スペクトルの短波長側の edge = 4 5 5 n m から求められた最低励起一重項エネルギー準位  $E_{S_1}$  と、燐光スペクトルの短波長側の edge = 4 2 7 n m から求められた最低励起三重項エネルギー準位  $E_{T_1}$  との差  $E_{S-T}$  は、0 . 1 7 e V であった。

## 【 0 1 4 7 】

## ( 2 ) ホスト材料との共蒸着膜の評価

シリコン基板上に、ホスト材料としての m C P とドーパント材料としての化合物 4 を、9 4 : 6 の重量比で真空蒸着法により共蒸着し、膜厚 1 0 0 n m の薄膜を形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。波長 2 9 0 n m のレーザー光を照射した際の薄膜からの蛍光の時間分解スペクトルを、ストリークカメラにより、温度 5 K , 5 0 K , 1 5 0 K , 2 0 0 K , 2 5 0 K および 3 0 0 K にて測定した。過渡減衰曲線を図 6、温度 3 0 0 K の 1 0 0 n s における蛍光 ( p r o m p t ) と遅延蛍光 ( d e l a y e d ) のスペクトルを図 7 に示す。図 6 の過渡減衰曲線から、ホスト材料としての m C P とドーパント材料としての化合物 4 との共蒸着膜は、温度上昇に伴って遅延蛍光成分が変化する熱活性型の遅延蛍光を発することが確認された。

## 【 0 1 4 8 】

## [ ホスト材料の検討 ]

ホスト材料として、m C P、D P E P O および P P F を用い、ホスト材料と化合物 4 とを 9 4 : 6 の重量比で共蒸着を行い、窒素雰囲気下で P L 内部量子収率の測定、ならびに大気中での発光スペクトルおよび蛍光の過渡減衰の測定を実施した。内部量子収率、発光ピーク波長および蛍光成分の寿命 (  $\tau_1$  ) を表 2 に、発光スペクトルを図 8 に示す。

## 【 0 1 4 9 】

## 【表 2】

ホスト材料	内部量子収率 (%)	発光ピーク波長 (nm)	$\tau_1$ (ns)
mCP	79.1	460	2.90
DPEPO	96.3	450	3.00
PPF	100.0	453	3.26

## 【 0 1 5 0 】

図 8 および表 2 に示すように、ドーパント材料として化合物 4 をホスト材料と併用することにより、化合物 4 を単体で用いる場合に比べて、発光波長がブルーシフトしていることから、ホスト材料からドーパント材料へのエネルギー移動が十分に行われていると考えられる。特に、ホスト材料として P P F を用いた場合は、内部量子収率が理論限界である 1 0 0 % に達しており、極めて高い発光効率を有することが分かる。

## 【 0 1 5 1 】

## [ 化合物 4 を用いた有機 E L 素子の作製 ]

## ( 1 ) P P T ホストを用いた素子

パターニングされた I T O 電極 ( 膜厚 5 0 n m ) を有するガラス基板上に、以下の手順で、0 . 7 5 m m のドット状の発光領域を有するボトムエミッション型評価素子を作製した。

## 【 0 1 5 2 】

I T O 電極上に、ヘキサアザトリフェニレンカルボニトリル ( H A T C N ) を真空蒸着により製膜し、膜厚 5 n m の正孔注入層を形成した。その上に、N P D を真空蒸着により製膜し、膜厚 3 5 n m の正孔輸送層を形成した。

## 【 0 1 5 3 】

正孔輸送層の上に、真空蒸着により、mCPを10nmの膜厚で製膜し、その上にホスト材料としてのPPTとドーパント材料として化合物4とを重量比90：10で共蒸着して、膜厚30nmの発光層を形成した。その上に、真空蒸着により、PPTを10nmの膜厚で製膜した。

## 【 0 1 5 4 】

PPT層上に、1,3,5-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBi)を、真空蒸着により製膜し、膜厚20nmの電子輸送層を形成した。その上に、電子注入層として8-ヒドロキシキノリン-3-リチウム(Liq)を真空蒸着法により2nmの膜厚で製膜し、その上に陰極としてアルミニウムを100nmの膜厚で形成した。

10

## 【 0 1 5 5 】

有機EL素子を大気圧下に取り出し、電圧0.1～17Vの範囲で通電を行い、電流密度および外部量子収率を測定した。

## (2) PPFホストを用いた素子

PPTに代えてPPFを用い、発光層におけるPPFと化合物4の共蒸着比を80：20としたこと以外は、上記と同様にして有機EL素子を作製し、電圧0.1～17Vの範囲で、電流密度および外部量子収率を測定した。

## 【 0 1 5 6 】

各有機EL素子の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>における発光スペクトル(最大発光波長で規格化したもの)を図9に示す。ホスト材料としてPPTを用いた有機EL素子の発光ピーク波長は477nmであり、PPFを用いた有機EL素子の発光ピーク波長は486nmであった。いずれの有機EL素子も、電流密度1mA～100mAの範囲でスペクトル形状に差はみられなかった。

20

## 【 0 1 5 7 】

各有機EL素子の電圧と電流密度の関係をプロットしたグラフを図10に、電流密度と外部量子収率の関係をプロットしたグラフを図11に示す。また、各素子の発光ピーク波長、ならびに電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、10mA/cm<sup>2</sup>および100mA/cm<sup>2</sup>、における外部量子収率を表3に示す。

## 【 0 1 5 8 】

30

## 【表3】

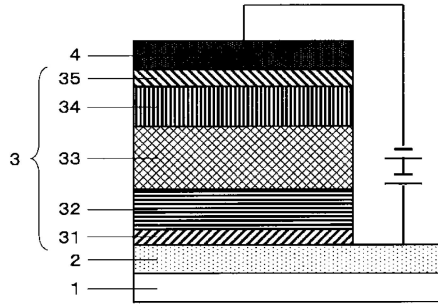
素子	発光ピーク 波長 (nm)	外部量子収率 (%)		
		1mA/cm <sup>2</sup>	10mA/cm <sup>2</sup>	100mA/cm <sup>2</sup>
(1) PPT	477	9.0	6.5	3.8
(2) PPF	486	11.0	8.1	4.7

## 【 0 1 5 9 】

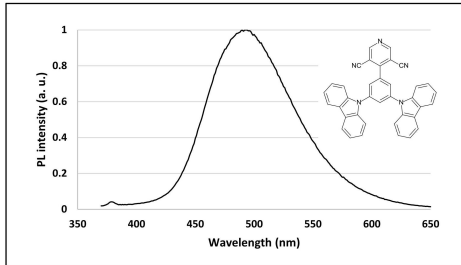
40

図10に示す通り、本発明の発光材料を用いた有機EL素子は、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>において、一般的な蛍光有機EL素子の外部量子収率の最大値である5%を超える10%程度あるいはそれ以上の外部量子収率を示した。また、10V以上の電圧を印加した場合でも電圧の上昇に伴って電流密度が上昇していた。

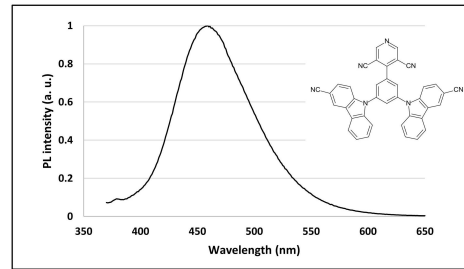
【図 1】



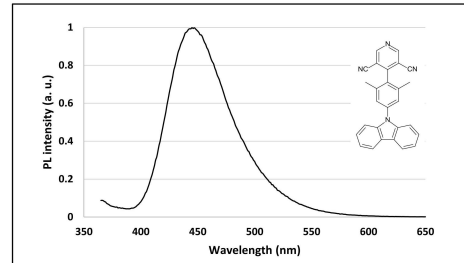
【図 2 A】



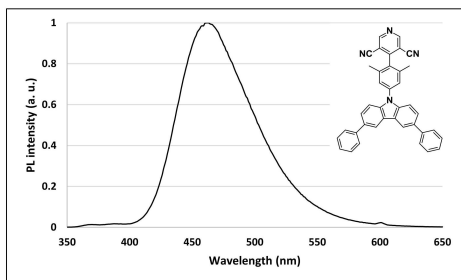
【図 2 B】



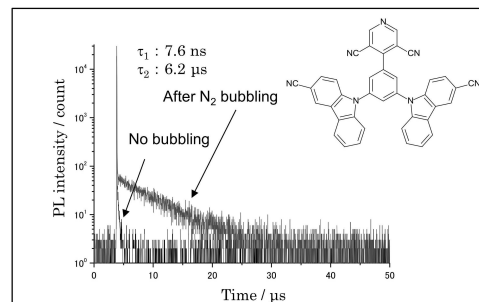
【図 2 C】



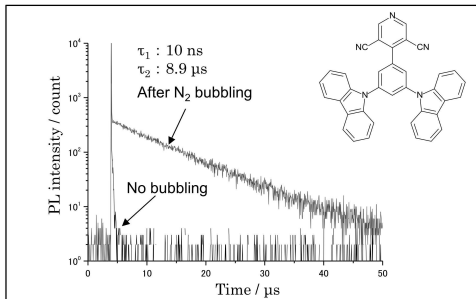
【図 2 D】



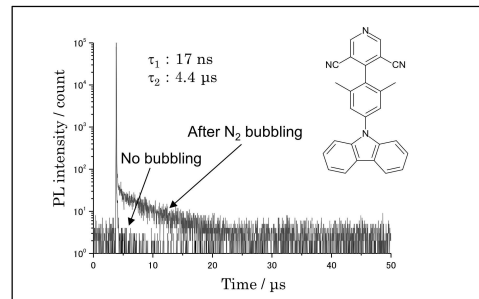
【図 3 B】



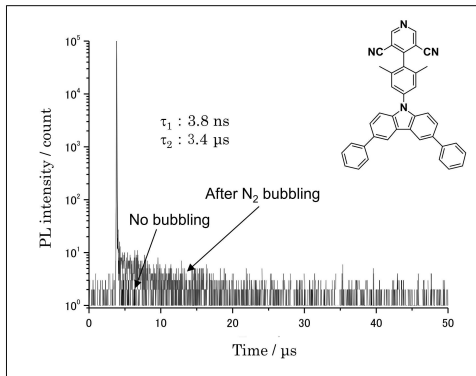
【図 3 A】



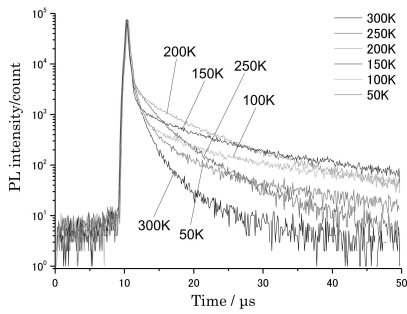
【図 3 C】



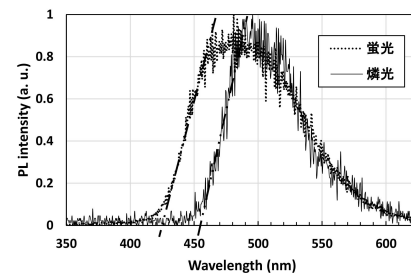
【図 3 D】



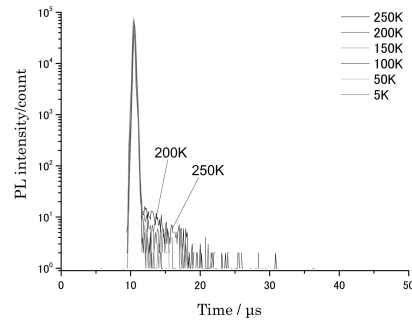
【図 4】



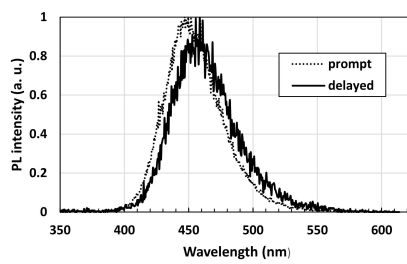
【図 5】



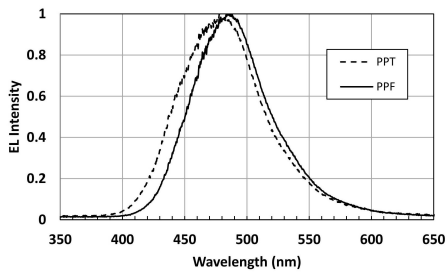
【図 6】



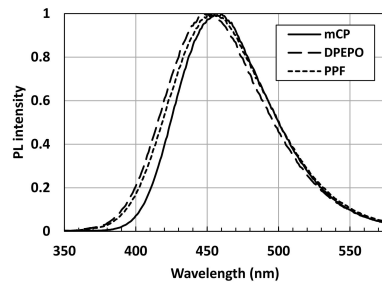
【図 7】



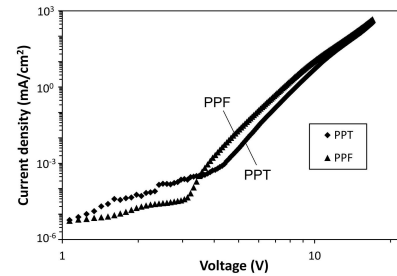
【図 9】



【図 8】

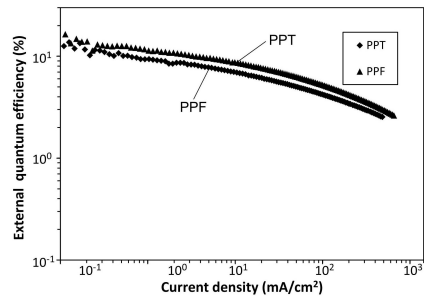


【図 10】





【 図 1 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 9 F 9/30 (2006.01) H 0 1 L 27/32  
G 0 9 F 9/30 3 6 5

(72)発明者 安達 千波矢  
福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

審査官 大竹 秀紀

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 0 2 3 5 6 ( U S , A 1 )  
中国特許出願公開第 1 0 1 4 1 2 9 0 7 ( C N , A )  
中国特許出願公開第 1 0 2 2 7 6 5 2 5 ( C N , A )  
中国特許出願公開第 1 0 3 9 8 0 1 9 3 ( C N , A )  
YINAN SHU et al. , Simulated evolution of fluorophores for light emitting diodes , The J  
ournal of Chemical Physics , 2 0 1 5 年 3 月 1 4 日 , Vol. 142, No. 10 , p. 104104-1 - 10  
4104-11

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 5 1 / 5 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )