

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159663 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 401/04 (2006.01) **C09K 11/06** (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007464

(22) 国際出願日: 2018年2月28日(28.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-037742 2017年2月28日(28.02.2017) JP

(71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU
UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY COR-
PORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市
東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 辻 啓太(TSUJI Keita); 〒8128581 福岡
県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立
大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). ▲土▼
屋 陽一(TSUCHIYA Youichi); 〒8128581 福岡
県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立
大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 安達 千
波矢(ADACHI Chihaya); 〒8128581 福岡県福岡
市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学
法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS
& CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8
番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): 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,

(54) Title: LIGHT-EMITTING MATERIAL, ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 発光材料、有機発光素子および化合物

(57) Abstract: Provided are: (A) a compound having a structure in which at least 2 types of acceptor groups are linked; (B) a compound having a structure in which a weak donor group and a weak acceptor group are linked; and (C) a compound having a structure in which 2 or more donor groups are linked. The compounds are useful as light-emitting materials.

(57) 要約: (A) 2種以上のアクセプター性基が連結した構造を有する化合物、(B) 弱いドナー性基と弱いアクセプター性基が連結した構造を有する化合物、(C) 2種以上のドナー性基が連結した構造を有する化合物は発光材料として有用である。



WO 2018/159663 A1

明 細 書

発明の名称：発光材料、有機発光素子および化合物

技術分野

[0001] 本発明は、発光材料とその発光材料を用いた有機発光素子に関する。また本発明は、これらの発光材料や有機発光素子に用いられる化合物にも関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、熱活性化型の遅延蛍光材料を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられる。

熱活性化型遅延蛍光材料とは、励起三重項状態に遷移したとき、熱エネルギーの吸収により励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差を生じ、その励起一重項状態から基底状態へ戻る際に蛍光を放射する化合物である。こうした経路による蛍光は、逆項間交差を介さずに直接生じた励起一重項状態からの蛍光（通常の蛍光）よりも遅れて観測されるため、遅延蛍光と称されている。例えば、化合物の電流励起では、励起一重項状態と励起三重項状態の発生確率が25%：75%であるため、直接生じた励起一重項状態からの蛍光のみでは、発光効率の向上に限界がある。一方、熱活性化型遅延蛍光材料では、75%の確率で発生する励起三重項状態のエネルギーも蛍光発光に有効利用できるため、より高い発光効率が望めることになる。

従来の典型的な熱活性化型遅延蛍光材料として、電子ドナー性を示すドナー部位（D）と電子アクセプター性を示すアクセプター部位（A）が結合した構造（D-A型構造）を含むものが知られている（例えば、非特許文献1～4）。電子ドナー性を示す基や、電子アクセプター性を示す基として、こ

れまで多種多様な基が知られており、新たな基の開発もなされている。そして、電子ドナー性を示す基の中からドナー部位（D）を選択し、電子アクセプター性を示す基の中からアクセプター部位（A）を選択して、これらを結合した分子を設計することにより、良好な発光特性を有する化合物を開発する試みが種々行われている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Nature. 2012, 492, 234

非特許文献2：ChemCommun. 2012, 48, 11392

非特許文献3：ChemCommun. 2013, 49, 10385

非特許文献4：Nat. Photon. 2014, 8, 326

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、このような従来の方法による発光材料の開発は、それぞれの基を電子ドナー性を示す基か、電子アクセプター性を示す基のいずれかに分類をしたうえで、分子設計を行うものであるため、開発可能な発光材料が限られてしまうという問題がある。特に、比較的強い電子ドナー性を示す基か、比較的強い電子アクセプター性を示す基の少なくともいずれかを用いないと、実用性のある熱活性化型遅延蛍光材料を提供することは難しいと考えられているため、分子設計の幅は大幅に制約を受けている。そこで本発明者らは、従来法とは異なる新しい観点から発光材料の分子設計を行うことを考えて、鋭意検討を行った。

課題を解決するための手段

[0005] 上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、以下に記載する新たな発明を完成するに至った。

[1] 下記（A）～（C）のいずれかの条件を満たす化合物からなる発光材料。

(A) 互いに異なる2つのアクセプター性基が結合した構造を有する化合物。

(B) ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する化合物。

(C) 互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する化合物。

[2] 遅延蛍光材料である、[1]に記載の発光材料。

[3] 前記化合物の最低励起一重項エネルギー準位 E_{S1} と最低励起三重項エネルギー準位 E_{T1} の差 ΔE_{ST} が 0.4 eV 以下である、[1]または[2]に記載の発光材料。

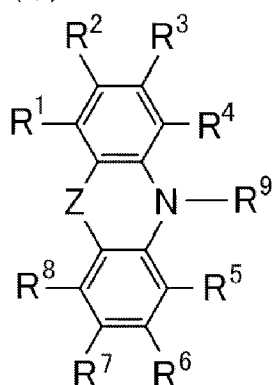
[4] 前記化合物が前記(A)の条件を満たす、[1]～[3]のいずれか1項に記載の発光材料。

[5] 前記化合物が前記(B)の条件を満たす、[1]～[3]のいずれか1項に記載の発光材料。

[6] 前記化合物が下記一般式(1)で表される、[1]～[3]のいずれか1項に記載の発光材料。

[化1]

一般式(1)



[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 R^9 は置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^4 と R^9 、 R^5 と R^9 は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 Z は電子吸引性基を表す。ただし、一般式(1)は

前記（A）または（B）を満たす。]

[7] 前記一般式（1）におけるZが、 $>C=O$ 、 $>C=C(CN)_2$ 、 $>B-R^{10}$ 、 $>SO_2$ 、 $>C(CF_3)_2$ 、 $>P(=O)R^{11}$ またはSであり、 R^{10} および R^{11} は各々独立に置換基を表し、前記（A）または（B）を満たす、[6]に記載の発光材料。

[8] 前記一般式（1）におけるZが $>C=O$ である、[6]に記載の発光材料。

[9] 前記一般式（1）における R^9 がアクセプター性基であって、前記（A）を満たす、[6]～[8]のいずれか1項に記載の発光材料。

[10] 前記一般式（1）における R^9 が、置換もしくは無置換のトリアジニル基である、[9]に記載の発光材料。

[11] 前記一般式（1）における R^9 が、置換もしくは無置換のジアリールトリアジニル基である、[10]に記載の発光材料。

[12] 前記一般式（1）における R^1 がドナー性基であって、前記（B）を満たす、[6]～[8]のいずれか1項に記載の発光材料。

[13] 前記一般式（1）における R^1 が、置換もしくは無置換のカルバゾリル基である、[12]に記載の発光材料。

[14] 前記一般式（1）における R^9 が、置換もしくは無置換のアリール基である、[12]または[13]に記載の発光材料。

[15] 前記化合物が前記（C）の条件を満たす、[1]～[3]のいずれか1項に記載の発光材料。

[16] 前記化合物が、置換されていてもよいアクリダン環と、置換されていてもよいジベンゾフラン環が結合した構造を含む、[15]に記載の発光材料。

[17] 前記化合物が、置換されていてもよいジベンゾフラン環に、置換されていてもよいアクリダン環が2つ結合した構造を含む、[15]に記載の発光材料。

[18] 前記アクリダン環を構成する窒素原子で前記ジベンゾフラン環に

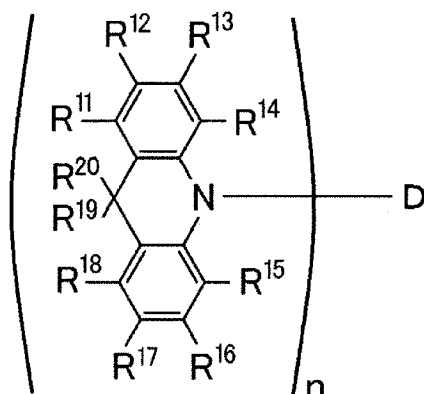
結合している、[16] または [17] に記載の発光材料。

[19] 前記アクリダン環が前記ジベンゾフラン環の4位に結合している、[16] ～ [18] のいずれか1項に記載の発光材料。

[20] 前記化合物が、下記一般式(2)で表される構造を有する、[15] ～ [19] のいずれか1項に記載の発光材料。

[化2]

一般式(2)



[一般式(2)において、Dは置換されていてもよいジベンゾフラン環基または置換されていてもよいジベンゾチオフェン環基を表す。R¹¹～R²⁰は各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁹とR²⁰、R²⁰とR¹¹は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。nは1～4のいずれかの整数を表す。ただし、一般式(2)は前記(C)を満たす。]

[21] nが2である、[20]に記載の発光材料。

[22] Dが、置換されていてもよいジベンゾフラン-4,6-ジイル基または置換されていてもよいジベンゾチオフェン-4,6-ジイル基を表す、[21]に記載の発光材料。

[23] nが1である、[20]に記載の発光材料。

[24] [1] ～ [23] のいずれか1項に記載の発光材料を含む有機発光素子。

〔25〕 有機エレクトロルミネッセンス素子である、〔24〕に記載の有機発光素子。

〔26〕 下記（A）～（C）のいずれかの条件を満たす化合物の遅延蛍光材料としての使用。

（A）互いに異なる2つのアクセプター性基が結合した構造を有する化合物。

（B）ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する化合物。

（C）互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する化合物。

〔27〕 上記一般式（1）で表される化合物。

〔28〕 上記一般式（2）で表される化合物。ただし、一般式（2）の n が2であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ が水素原子で、 R^{19} と R^{20} がメチル基で、 D が無置換ジベンゾフラン-2,8-ジイル基であることはない。

図面の簡単な説明

〔0006〕 〔図1〕有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

〔図2〕化合物1とPPTの共蒸着膜の温度による発光強度減衰曲線の変化を示すグラフである。

〔図3〕化合物9の蒸着膜の温度による発光強度減衰曲線の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

〔0007〕 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特

に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて ^1H であってもよいし、一部または全部が ^2H （デューテリウムD）であってもよい。

[0008] [本発明の発光材料]

本発明の発光材料は、下記の（A）～（C）のいずれかの条件を満たす化合物からなることを特徴とする。

（A）互いに異なる2つのアクセプター性基が結合した構造を有する化合物。

（B）ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する化合物。

（C）互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する化合物。

[0009] 本願において「アクセプター性基」とは、ハメットの σ_p 値が正である（ 0 超である）基を意味する。また、本願において「ドナー性基」とは、ハメットの σ_p 値が負である（ 0 未満である）基を意味する。

本発明における「ハメットの σ_p 値」は、L. P. ハメットにより提唱されたものであり、パラ置換ベンゼン誘導体の反応速度または平衡に及ぼす置換基の影響を定量化したものである。具体的には、パラ置換ベンゼン誘導体における置換基と反応速度定数または平衡定数の間に成立する下記式：

[数1]

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma_p \quad \text{または} \quad \log(K/K_0) = \rho\sigma_p$$

における置換基に特有な定数（ σ_p ）である。上式において、 k は置換基を持たないベンゼン誘導体の速度定数、 k_0 は置換基で置換されたベンゼン誘導体の速度定数、 K は置換基を持たないベンゼン誘導体の平衡定数、 K_0 は置換基で置換されたベンゼン誘導体の平衡定数、 ρ は反応の種類と条件によって決まる反応定数を表す。ハメットの σ_p 値に関する説明と各置換基の数値については、J. A. Dean編” Lange’s Handbook of Chemistry 第13版 “、1985年、3-132～3-137頁、McGraw-Hill を参照することができる。

[0010] 上記の（A）を満たす化合物は、互いに異なる2つのアクセプター性基が

結合した構造を有する。(A)を満たす化合物に存在する2つのアクセプター性基は、互いにアクセプター性の強さが異なるものであることが好ましい。すなわち、相対的に強いアクセプター性基と相対的に弱いアクセプター性基が連結した構造を有するものであることが好ましい。相対的に強いアクセプター性基として、例えば置換されていてもよいトリアジン環基を挙げることができる。また、相対的に弱いアクセプター性基として例えば置換されていてもよいアクリドン環基を挙げることができる。上記の(A)を満たす化合物に存在する相対的に強いアクセプター性基と相対的に弱いアクセプター性基は、 σ_p 値の差が0.1以上であるものが好ましく、0.2以上であるものがより好ましく、例えば0.3以上の範囲、0.5以上の範囲、0.7以上の範囲から選択してもよく、また、例えば1.5以下の範囲、1.0以下の範囲から選択してもよい。相対的に弱いアクセプター性基の σ_p は、例えば0超0.5以下の範囲から選択してもよいし、0超0.3以下の範囲から選択してもよいし、0超0.15以下の範囲から選択してもよい。

(A)を満たす化合物を構成する2つの各アクセプター性基には、それぞれ1つ以上の小さな置換基が含まれていてもよい。各アクセプター性基に含まれていてもよい小さな置換基は、必ずしもアクセプター性を示す基でなくてもよい。すなわち、各アクセプター性基が全体としてアクセプター性を示す限り、そのアクセプター性基の中に小さなドナー性基が含まれていても構わない。そのようなドナー性基として、例えばアルキル基、アルコキシ基、アリール基などを挙げることができる。小さな置換基となりうるアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれでもよいが、直鎖状または分枝状であることが好ましい。また、アルキル基の炭素数は例えば1~10の範囲内から選択してもよく、1~6の範囲内から選択してもよく、1~4の範囲内から選択してもよく、1~3の範囲内から選択してもよい。小さな置換基となりうるアルコキシ基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれでもよいが、直鎖状または分枝状であることが好ましい。また、アルコキシ基の炭素数は例えば1~10の範囲内から選択してもよく、1~6の範囲内から選択してもよく、

1～4の範囲内から選択してもよく、1～3の範囲内から選択してもよい。小さな置換基となりうるアリール基は、単環であっても縮合環であってもよく、炭素数は例えば6～40の範囲内から選択してもよく、6～14の範囲内から選択してもよく、6～10の範囲内から選択してもよい。(A)を満たす化合物は、分子内にドナー性基をまったく含まないものであることも好ましい。

[0011] 上記の(B)を満たす化合物は、ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する。そのようなドナー性基として、例えばカルバゾリル基を挙げることができ、N-カルバゾリル基を好ましく例示することができる。また、そのようなアクセプター性基として、アクリドン環基を挙げることができる。ドナー性基の σ_p 値は、例えば -0.1 以下の範囲から選択してもよく、 -0.2 以下の範囲から選択してもよく、また、 -0.4 以上の範囲から選択してもよく、 -0.3 以上の範囲から選択してもよい。アクセプター性基の σ_p 値は、例えば 0.1 以上の範囲から選択してもよく、 0.2 以上の範囲から選択してもよく、また、 0.4 以下の範囲から選択してもよく、 0.3 以下の範囲から選択してもよい。

ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基には、ドナー性基全体が -0.5 以上 0 未満の σ_p 値を示す限り、小さなアクセプター性基が含まれていてもよい。そのようなアクセプター性基として、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子）を挙げることができる。また、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基には、アクセプター性基全体が 0 超 0.5 未満の σ_p 値を示す限り、小さなドナー性基が含まれていてもよい。そのようなドナー性基の具体例については、上記の(A)の対応する記載を参照することができる。

[0012] 上記の(C)を満たす化合物は、互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する。(C)を満たす化合物に存在する2つのドナー性基は、互いにドナー性の強さが異なるものであることが好ましい。すなわち、相対的

に強いドナー性基と相対的に弱いドナー性基が連結した構造を有するものであることが好ましい。相対的に強いドナー性基として、例えば置換されていてもよいトリアジン環基を挙げることができる。また、相対的に弱いドナー性基として例えば置換されていてもよいジベンゾフラン環基や置換されていてもよいジベンゾチオフエン環基を挙げることができる。上記の (C) を満たす化合物に存在する相対的に強いドナー性基と相対的に弱いドナー性基は、 σ_p 値の差が 0.1 以上であるものが好ましく、0.2 以上であるものがより好ましく、例えば 0.3 以上の範囲、0.5 以上の範囲、0.7 以上の範囲から選択してもよく、また、例えば 1.5 以下の範囲、1.0 以下の範囲から選択してもよい。相対的に弱いドナー性基の σ_p は、例えば -0.5 以上 0 未満の範囲から選択してもよいし、-0.3 以上 0 未満の範囲から選択してもよいし、-0.15 以上 0 未満の範囲から選択してもよい。

(C) を満たす化合物を構成する 2 つの各ドナー性基には、それぞれ 1 つ以上の小さな置換基が含まれていてもよい。各ドナー性基に含まれていてもよい小さな置換基は、必ずしもドナー性を示す基でなくてもよい。すなわち、各ドナー性基が全体としてドナー性を示す限り、そのドナー性基の中に小さなアクセプター性基が含まれていても構わない。そのようなアクセプター性基として、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子）を挙げることができる。(C) を満たす化合物は、分子内にアクセプター性基をまったく含まないものであることも好ましい。

[0013] 本発明の発光材料は、(A) ~ (C) のいずれかの条件を満たすとともに、化合物の最低励起一重項エネルギー準位 E_{S_1} と最低励起三重項エネルギー準位 E_{T_1} の差 (ΔE_{S_T}) が小さいものであることが特に好ましい。 ΔE_{S_T} は例えば 0.6 eV 以下の範囲内で選択してもよく、0.4 eV 以下であることが好ましく、0.3 eV 以下であることがより好ましく、0.2 eV 以下であることがさらに好ましい。化合物の構造を特定すれば、 ΔE_{S_T} のおおよその値は計算によって求めることが可能である。例えば、Gaussian 等による計算法を用いて計算することができる。このため、(A) ~ (C) のいずれ

かの条件を満たす化合物の構造を設計し、その構造について計算を行うことにより、小さな ΔE_{ST} を有する化合物の構造を絞りこむことが可能である。このため、本発明が提供するコンセプトに基づけば、望ましい化合物を具体的に見いだすことができる。

[0014] ここでいう ΔE_{ST} は、蛍光及び燐光スペクトルの発光端から最低励起一重項エネルギー準位 (E_{S1}) と最低励起三重項エネルギー準位 (E_{T1}) を求め、その差を計算することにより求められる。具体的には、下記の方法を実施することにより、容易に ΔE_{ST} を決定することができる。

(1) 最低励起一重項エネルギー準位 (E_{S1})

測定対象化合物を含むトルエン溶液（濃度： $1 \times 10^{-5} M$ ）、またはシリコン基板上に形成した測定対象化合物を含むPMMA膜（化合物の濃度：0.1 mol %、厚さ100 nm）を測定試料として用意し、常温（300 K）でこの試料の蛍光スペクトルを測定した。具体的には、励起光入射直後から入射後100ナノ秒までの発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の蛍光スペクトルを得た。この蛍光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{S1} とした。

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

(2) 最低励起三重項エネルギー準位 (E_{T1})

最低励起一重項エネルギー準位 (E_{S1}) と同じ試料を5 [K] に冷却し、励起光（337 nm）を燐光測定用試料に照射し、ストリークカメラを用いて、燐光強度を測定した。励起光入射後1ミリ秒から入射後10ミリ秒の発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の燐光スペクトルを得た。この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{T1} とした。

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

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

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

なお、試料がトルエン溶液のときは、77 [K] で燐光測定装置により測定する。

[0015] 本発明によれば、例えば互いに異なる2つのアクセプター性基が結合した構造や互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する化合物において、HOMOとLUMOを分離させ、小さな ΔE_{ST} を有する分子を設計することが可能である。このような化合物は、従来の熱活性型遅延蛍光材料に比べてよりバンドギャップの大きな分子になり得るため、本発明によれば多様な青色発光材料の開発が可能になる。また、従来の熱活性型遅延蛍光材料は、ドナー性基とアクセプター性基が結合した構造を有しており、電子ドナー性基としてラジカルカチオンを安定化する基を選択し、アクセプター性基としてラジカルアニオンを安定化する基を選択する。このようなドナー・アクセプター結合型熱活性型遅延蛍光材料は安定な電荷分離状態を生成するため、遅延蛍光成分の寿命がマイクロ秒からミリ秒オーダーと比較的長寿命である。このことは、 T_1 励起子としての寿命が長いことを意味する。 T_1 励起状態である発光分子が酸素分子に接触すると、発光分子の励起子エネルギーが Dexter機構によって酸素分子に移動し、発光分子上の励起子が消滅する。このため $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差可能な T_1 励起子が減少してしまうため、TADF分子の

発光量子収率は酸素存在下では低下してしまう。特に（A）または（C）の条件を満たす本発明の発光材料によれば、ラジカルアニオンもしくはラジカルカチオンの一方を安定化する能力が欠乏するため、不安定な電荷分離状態を解消するために T_1 から逆項間交差を経て基底状態に戻る経路が促進され、 T_1 励起子の短寿命化によって酸素による消光の影響を受けにくくなる。

[0016] [一般式（1）で表される化合物]

本発明の発光材料に好ましく用いられる一般式（1）で表される構造を有する化合物について説明する。

一般式（1）において、Zは電子吸引性基を表す。ここでいう電子吸引性基とは、メチレン基よりも電子を吸引する性質が強い基を意味する。Zとして好ましく採用することができる電子吸引性基として、 $>C=O$ 、 $>C=C$ （ CN ）₂、 $>B-R^{10}$ 、 $>SO_2$ 、 $>C(CF_3)_2$ 、 $>P(=O)R^{11}$ 、Sを挙げることができるが、本発明で採用することができる電子吸引性基はこれらの例に限定されるものではない。ここで、 R^{10} および R^{11} は置換基を表す。 R^{10} および R^{11} がとりうる好ましい置換基は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基であり、より好ましくは、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6～18の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数5～18の置換もしくは無置換のヘテロアリール基であり、さらに好ましくは炭素数6～18の置換もしくは無置換のアリール基である。

一般式（1）の R^9 を除く構造部分は、2つのベンゼン環を連結する窒素原子とともに、Zに相当する電子吸引性基を有しているため、ドナー性とアクセプター性の両方の性質を有する特徴的な構造部分となっている。

[0017] 一般式（1）において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。また、 R^9 は置換基を表す。 $R^1 \sim R^9$ がとりうる置換基としては、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキル置換アミノ基、炭素数12～40のアリール置換アミノ基

、炭素数2～20のアシル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のアルキルスルホニル基、炭素数1～10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2～10のアルキルアミド基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～40の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。さらに好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁴とR⁹、R⁵とR⁹は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0018] R¹～R⁹のうちの少なくとも1つは、ドナー性基かアクセプター性基である。条件（A）または（B）を満たすように選択される。

[0019] 本発明の好ましい実施態様では、一般式（1）で表される化合物のR¹としてドナー性基を選択することが望ましい。ドナー性基としては、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアリール基を好ましく

採用することができ、置換もしくは無置換のヘテロアリール基をより好ましく採用することができる。置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例として、置換もしくは無置換のカルバゾリル基を挙げることができる。R¹がドナー性基であるとき、R⁹は、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることが好ましく、置換もしくは無置換のアリール基であることがより好ましい。

[0020] 本発明の別の好ましい実施態様では、一般式(1)で表される化合物のR⁹としてアクセプター性基を選択することも好ましい。アクセプター性基としては、置換もしくは無置換のトリアジニル基を挙げることができる。なかでも、ジアリールトリアジニル基を好ましく採用することができる。

このように一般式(1)の基本骨格は、ドナー性基で置換された場合も、アクセプター性基で置換された場合も、発光材料として有用な特性を示す。

[0021] [一般式(1)で表される化合物の合成方法]

一般式(1)で表される化合物の合成法は特に制限されない。例えば、一般式(1)のR⁹が水素原子である化合物とR⁹-Xで表される化合物を反応させることにより合成することが可能である。ここでXはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。また、一般式(1)で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

[0022] [一般式(2)で表される化合物]

本発明の発光材料に好ましく用いられる一般式(2)で表される構造を有する化合物について説明する。

一般式(2)において、Dは置換されていてもよいジベンゾフラン環基または置換されていてもよいジベンゾチオフェン環基を表す。R¹¹~R²⁰は各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁹とR²⁰、R²⁰とR¹¹は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。nは1~4のいずれかの整数を表す。ただし、一般式(2)は(C)の条件を満

たす。

Dを構成するジベンゾフラン環またはジベンゾチオフェン環は、ドナー性基で置換されていてもよいし、アクセプター性基で置換されていてもよいし、無置換であってもよい。いずれの場合であっても、Dが全体としてドナー性基となりうる限り、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフェン環の置換態様は制限されない。R¹¹～R²⁰がとりうる置換基も、ドナー性基であってもアクセプター性基であってもよい。Dを除く構造部分が全体としてドナー性を示す限り、これらの置換基の種類は問わない。一般式(2)内で採用しうる置換基と好ましい範囲については、一般式(1)のR¹～R⁸がとりうる置換基の説明を参照することができる。

一般式(2)におけるR¹⁹とR²⁰は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。R¹⁹とR²⁰は、アルキル基であることが好ましく、例えば炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましい。

一般式(2)におけるnが、1～4のいずれかの整数であるが、1または2であることが好ましい。

一般式(2)におけるDは、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフェン環のいずれの位置で結合するものであってもよい。nが2であるときは、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフェン環の1～4位のいずれか1つと、6～9位のいずれか1つで結合することが好ましい。例えば、2位と8位で結合する態様や、3位と7位で結合する態様や、4位と6位で結合する態様を挙げることができる。なかでも、4位と6位で結合することが特に好ましい(化合物9参照)。

[0023] [一般式(2)で表される化合物の合成方法]

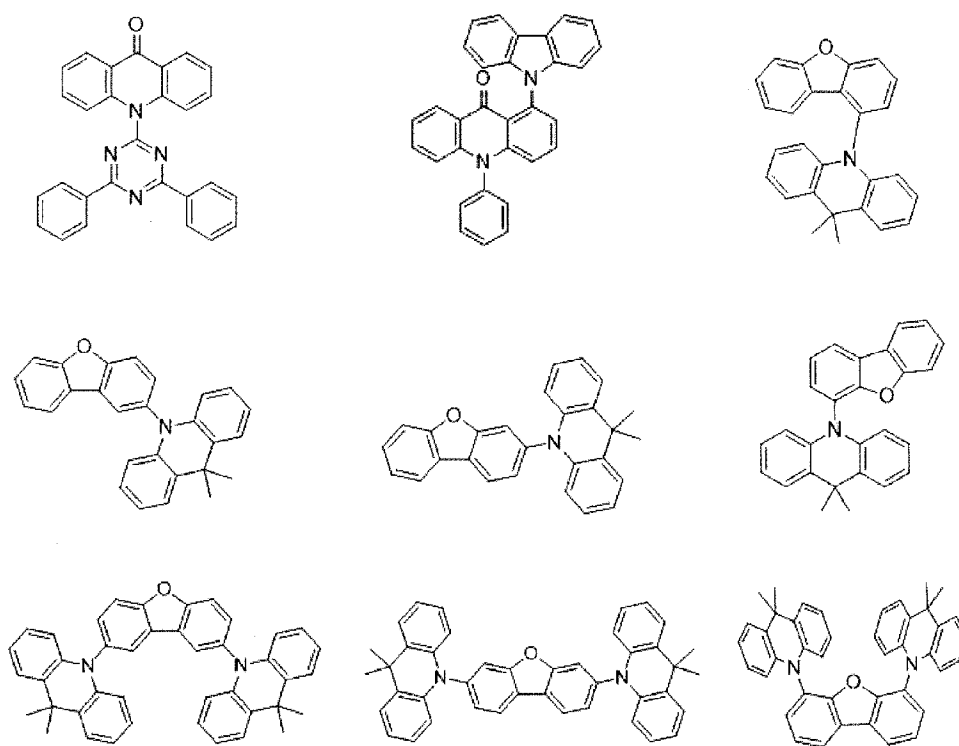
一般式(2)で表される化合物の合成法は特に制限されない。例えば、一般式(2)のDが水素原子である化合物とD-Xで表される化合物を反応させることにより合成することが可能である。ここでXはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。また、一般式(1)

で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

[0024] [化合物の具体例とバリエーション]

以下において、一般式（１）または一般式（２）で表される化合物の具体例を挙げる。ただし、本発明で用いることができる化合物は、これらの例示化合物によって限定的に解釈されることはない。

[0025] [化3]



[0026] 一般式（１）または一般式（２）で表される化合物は、遅延蛍光を放射しうる。したがって、本発明には、一般式（１）または一般式（２）で表される構造を有する遅延蛍光体の発明も含まれる。

[0027] 一般式（１）または一般式（２）で表される化合物の分子量は、例えば一般式（１）または一般式（２）で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、１５００以下であることが好ましく、１２００以下であることがより好ましく、１０００以下であることがさらに好ましく、８００以下であることがさらに好ましい。分子量の

下限値は、一般式（１）または一般式（２）がとりうる最も小さい分子量である。

一般式（１）または一般式（２）で表される化合物は、分子量にかかわらず塗布法で成膜してもよい。塗布法を用いれば、分子量が比較的大きな化合物であっても成膜することが可能である。

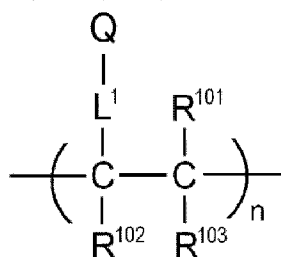
[0028] また、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物は、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な重合性モノマーを重合させた重合体であってもよい。

例えば、一般式（１）または一般式（２）で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、有機発光素子の材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式（１）の $R^1 \sim R^9$ のいずれか、一般式（２）の $R^{11} \sim R^{20}$ または D のいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を有機発光素子の材料として用いることが考えられる。あるいは、一般式（１）で表される構造を有する化合物どうしをカップリングさせたり、一般式（２）で表される構造を有する化合物どうしをカップリングさせたりすることにより、二量体や三量体を得て、それらを有機発光素子の材料として用いることも考えられる。

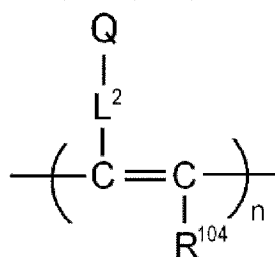
[0029] 一般式（１）または一般式（２）で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式（１１）または（１２）で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

[化4]

一般式（１１）



一般式（１２）



[0030] 一般式 (11) または (12) において、Q は一般式 (1) または一般式 (2) で表される構造を含む基を表し、 L^1 および L^2 は連結基を表す。連結基の炭素数は、好ましくは 0 ~ 20 であり、より好ましくは 1 ~ 15 であり、さらに好ましくは 2 ~ 10 である。連結基は $-X^{11}-L^{11}-$ で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、 X^{11} は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。 L^{11} は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

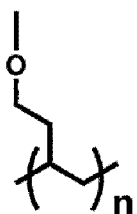
一般式 (11) または (12) において、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} および R^{104} は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルコキシ基である。

L^1 および L^2 で表される連結基は、Q を構成する一般式 (1) の構造の R^1 ~ R^9 のいずれか、一般式 (2) の構造の R^{11} ~ R^{20} 、D のいずれかに結合することができる。1 つの Q に対して連結基が 2 つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成していてもよい。

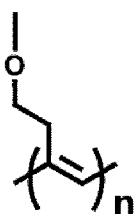
[0031] 繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式 (13) ~ (16) で表される構造を挙げることができる。

[化5]

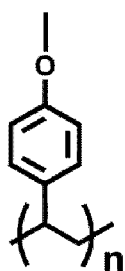
式(13)



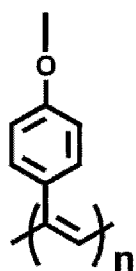
式(14)



式(15)

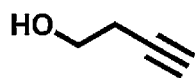


式(16)



[0032] これらの式(13)～(16)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の構造の $R^1 \sim R^9$ のいずれか、一般式(2)の構造の $R^{11} \sim R^{20}$ 、Dのいずれかにヒドロキシ基を導入しておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

[化6]



[0033] 分子内に一般式(1)または一般式(2)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)または一般式(2)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位

を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式（１）または一般式（２）で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、２種以上であってもよい。一般式（１）または一般式（２）で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げることができる。

[0034] [有機発光素子]

本発明の有機発光素子では、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を使用する。遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物は、実用上十分な高い量子収率を示し、有機発光素子の発光材料として効果的に用いることができる。また、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物は、有機発光素子のホストまたはアシストドーパントとして用いることもできる。例えば、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、この化合物が遅延蛍光材料として機能することにより、発光効率が低いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にとって説明すると以下のようなになる。

[0035] 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低い。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低いことが多い。一方、遅延蛍光材料は、項間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項一三重項消滅あるいは熱エネルギーの

吸収により、励起一重項状態に逆項間交差され蛍光を放射する。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクトロルミネッセンス素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、外気の熱やデバイスが発する熱を吸収して励起一重項へ項間交差され蛍光を放射する。このとき、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差により、生じる光の寿命（発光寿命）は通常の蛍光やりん光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の励起子移動機構を用いれば、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は25%しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を25%以上に引き上げることが可能となる。100℃未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で十分に励起三重項状態から励起一重項状態への項間交差が生じて遅延蛍光を放射するため、発光効率を飛躍的に向上させることができる。

[0036] 遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子（有機PL素子）や有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの優れた有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。

具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表わす。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

[0037] (基板)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

[0038] (陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい (4 eV 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO)、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は ($100\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは

10～200 nmの範囲で選ばれる。

[0039] (陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～5 μm 、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0040] (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、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物

群から選ばれる 1 種または 2 種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が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、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発光材料（遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物）から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である化合物、すなわち遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物が発光層中に含有される量は 0、1 重量%以上であることが好ましく、1 重量%以上であることがより好ましく、また、50 重量%以下であることが好ましく、20 重量%以下であることがより好ましく、10 重量%以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

[0041] （注入層）

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正

孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

[0042] (阻止層)

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

[0043] (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。

[0044] (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。

[0045] (励起子阻止層)

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発

光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0046] (正孔輸送層)

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

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

[0047] (電子輸送層)

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

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

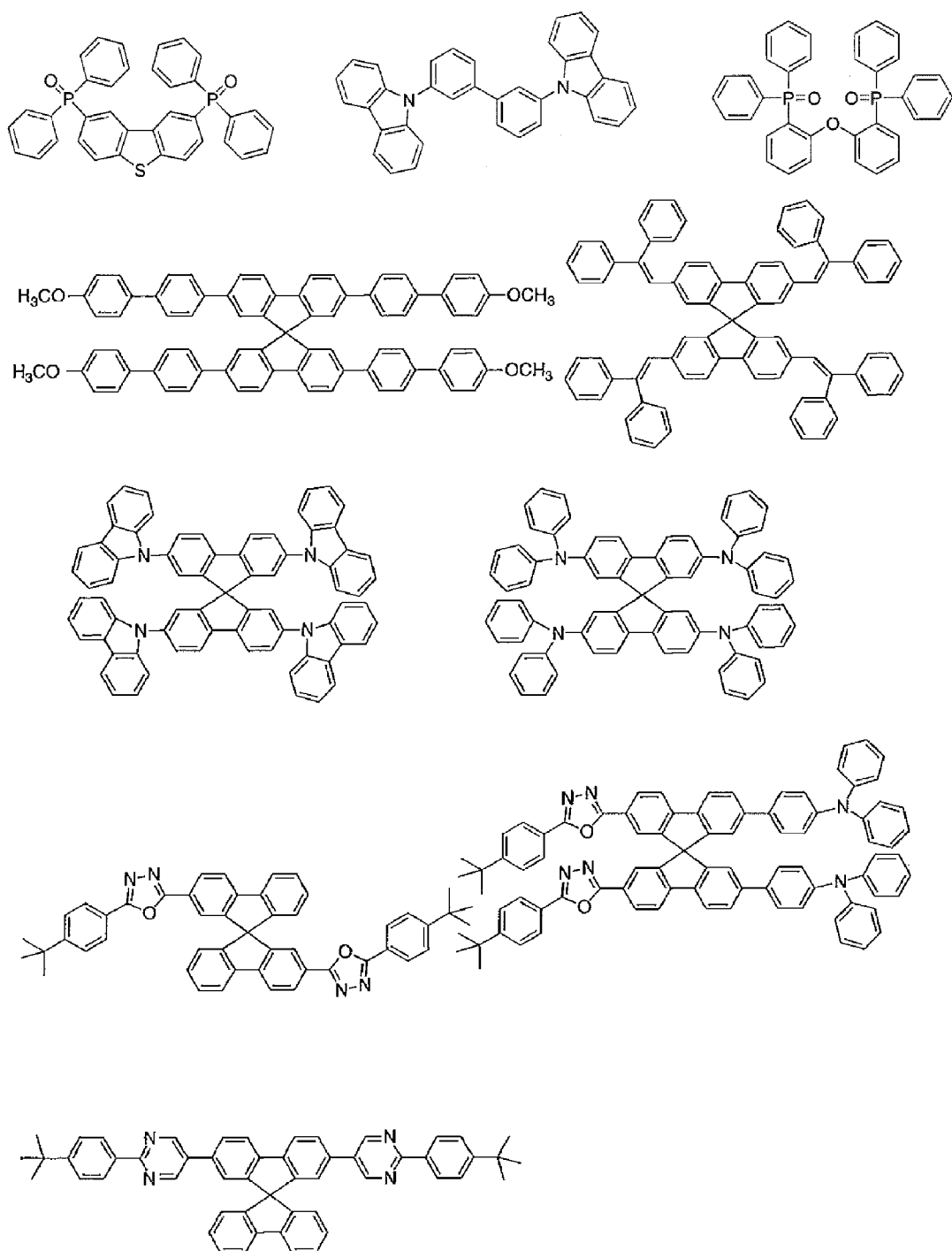
[0048] 有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、上記の遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、各層に含まれる遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物は、発光層に用いるものと、発光層以外の層に用いるものとで、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

[0049] 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。

[0050] まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を

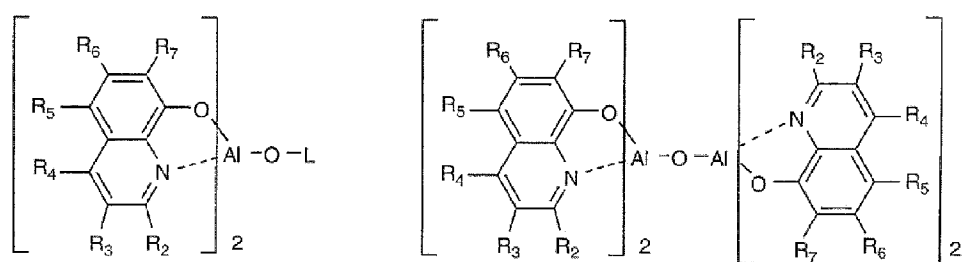
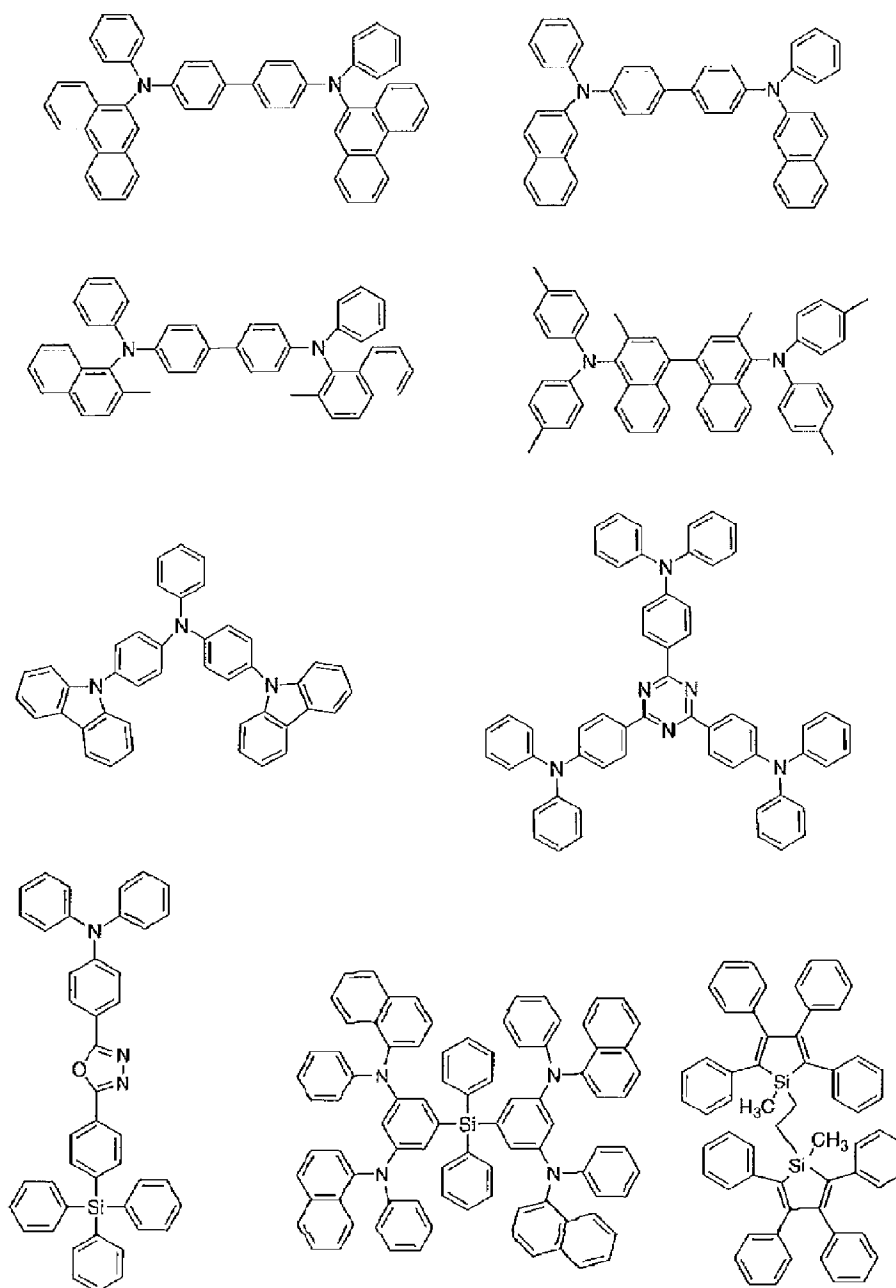
挙げる。

[0051] [化7]

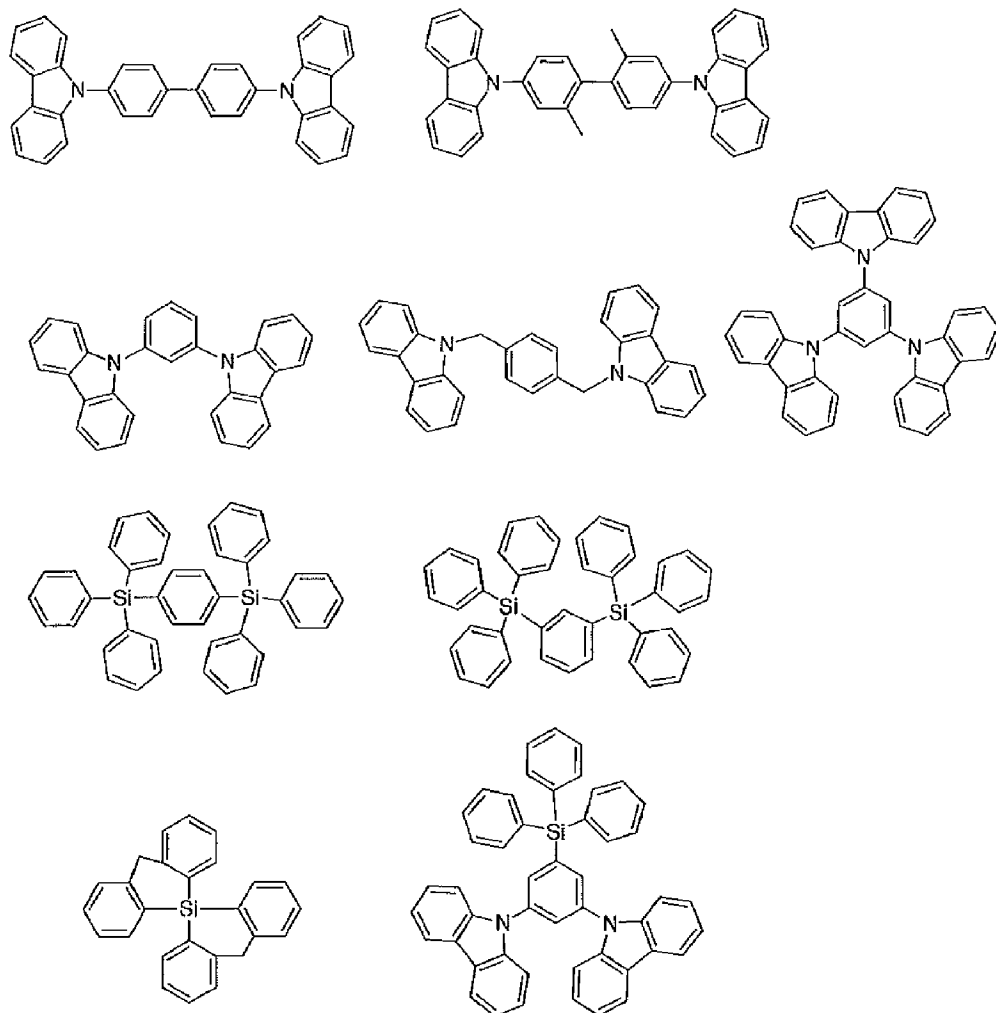


[0052]

[化8]

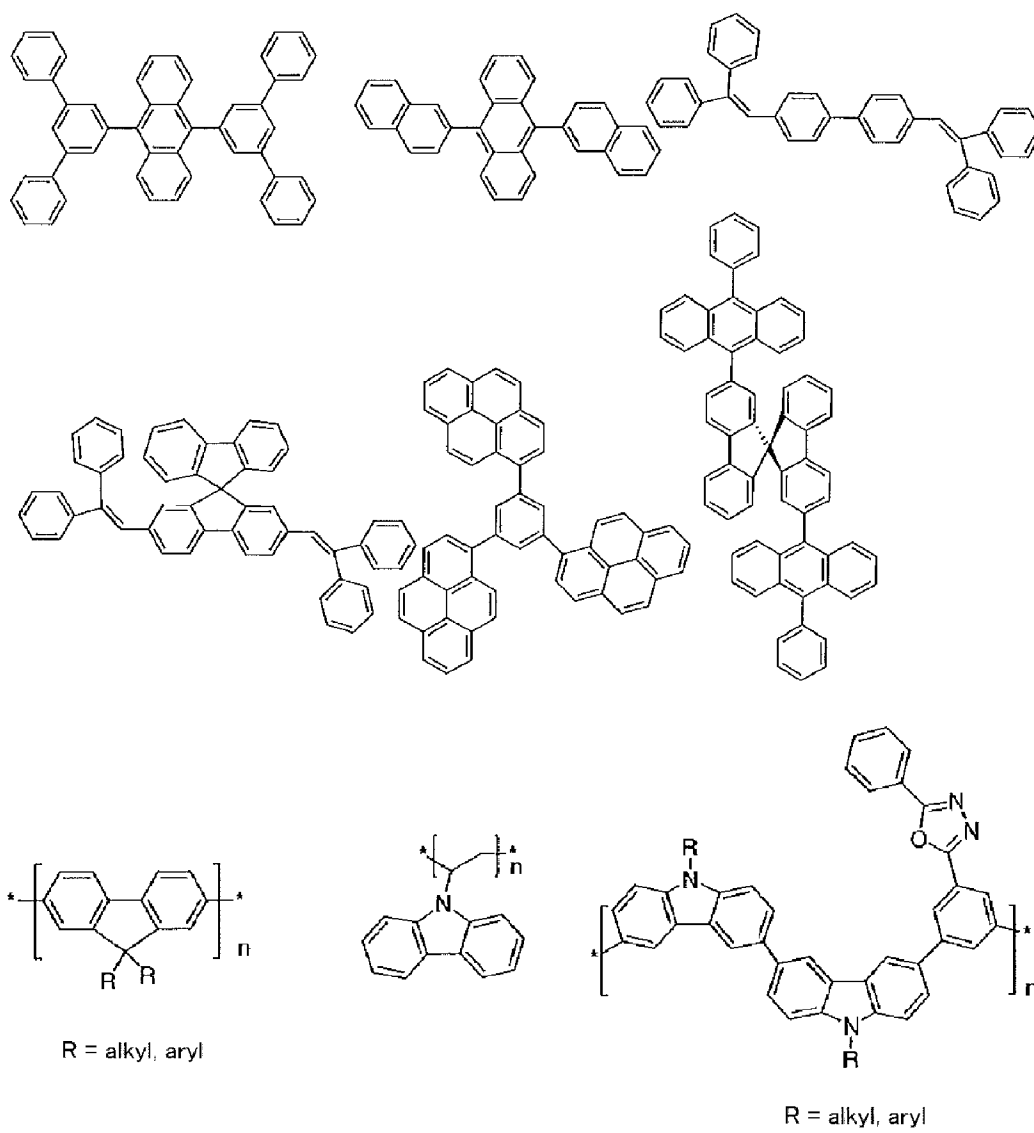


[0053] [化9]

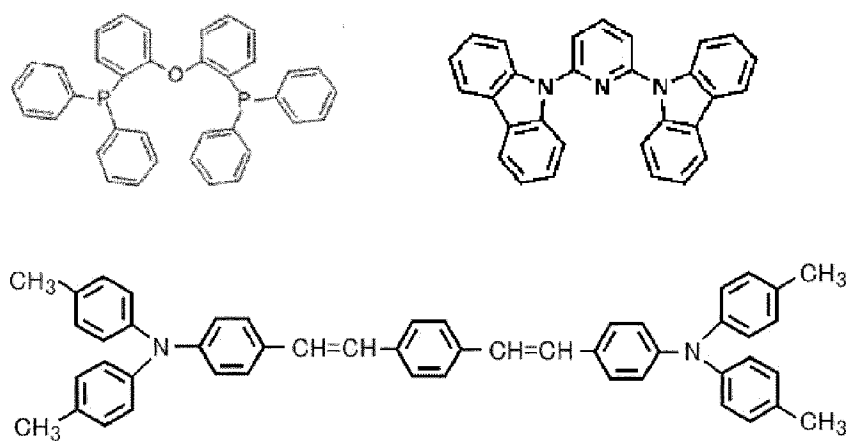


[0054]

[化10]



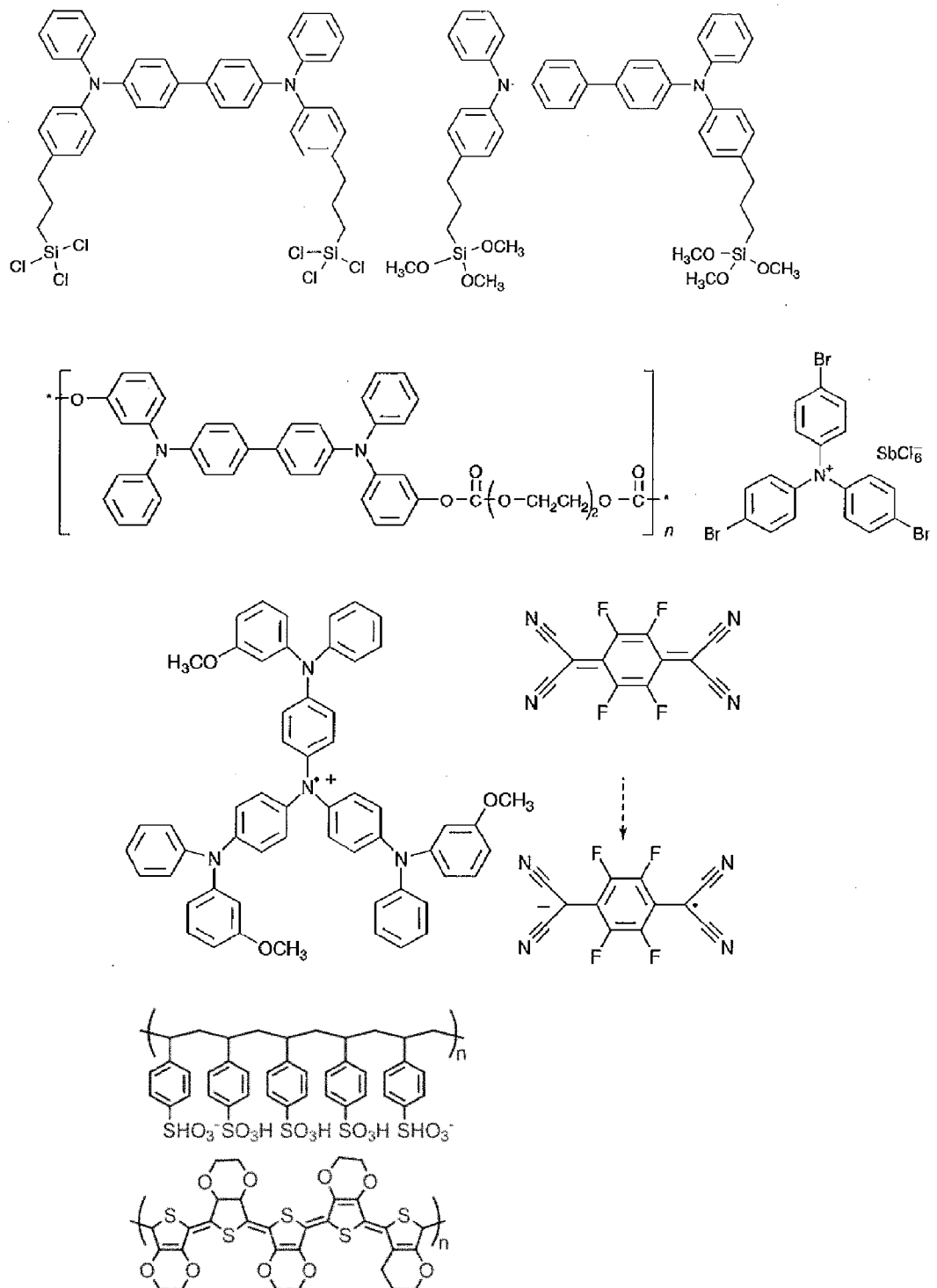
[0055] [化11]



[0056] 次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

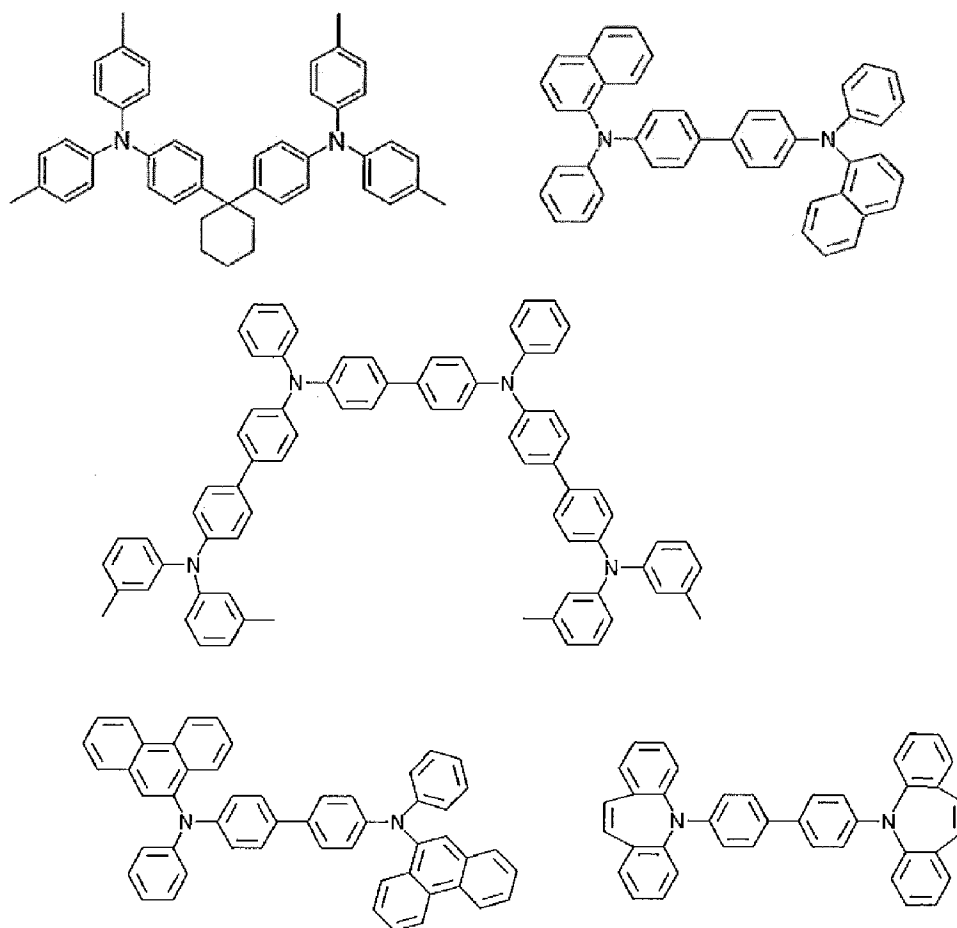
[0057] [化12]



[0058] 次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

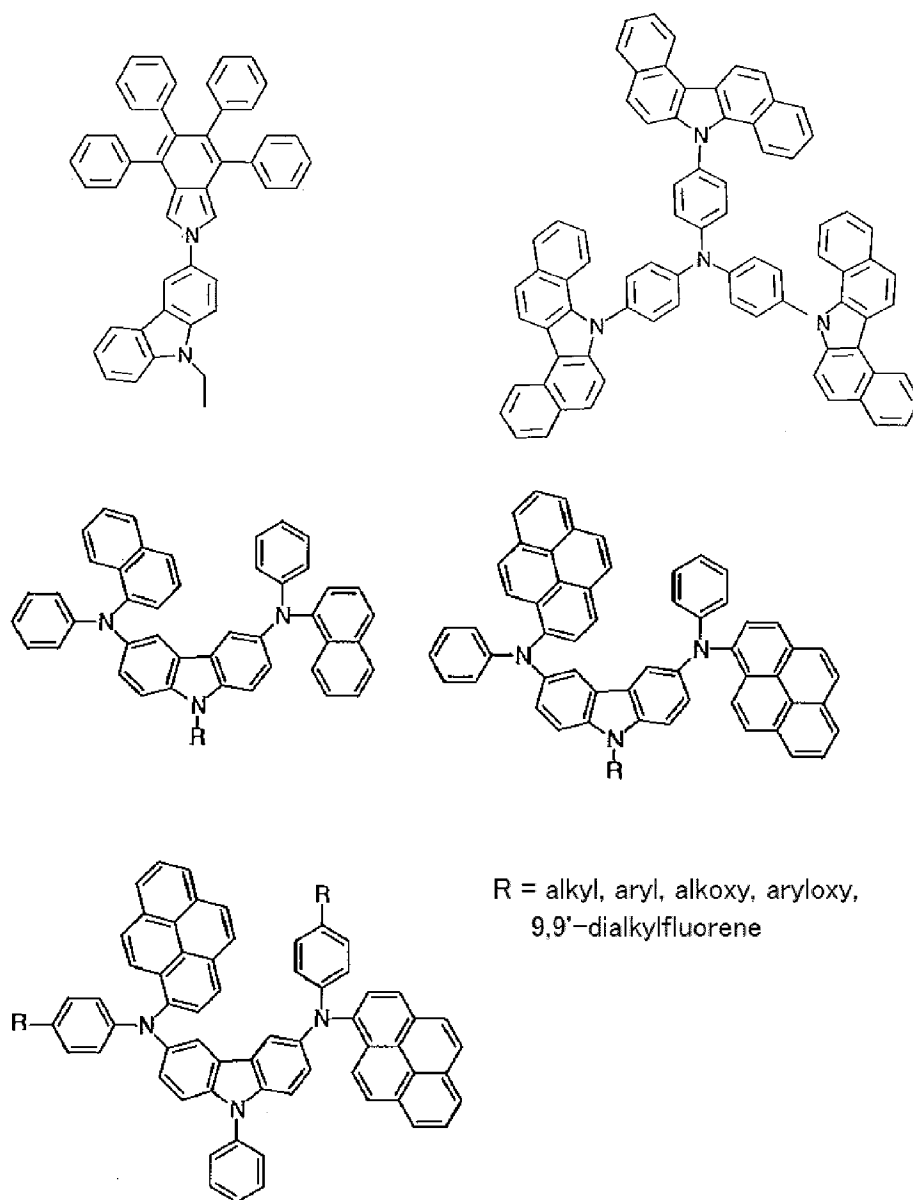
o

[0059] [化13]

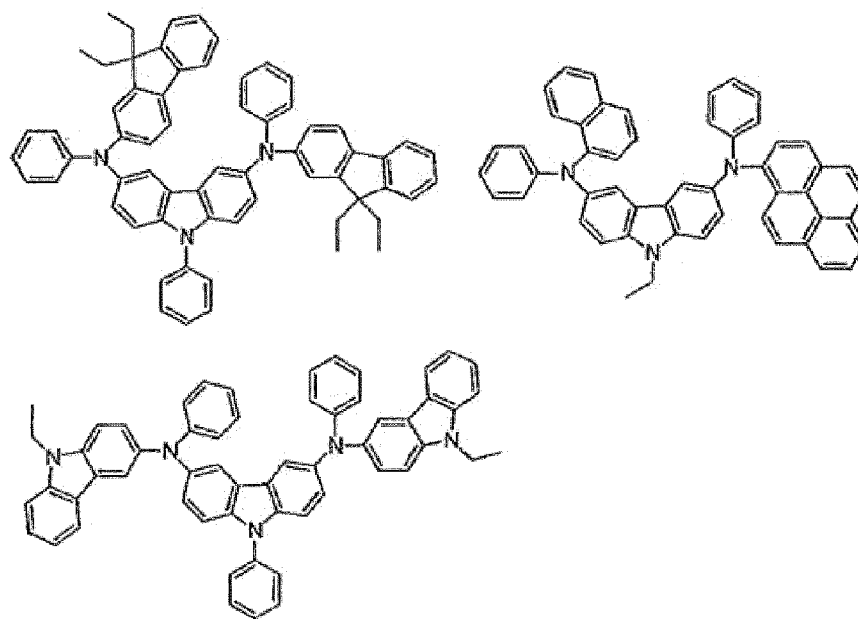


[0060]

[化14-1]

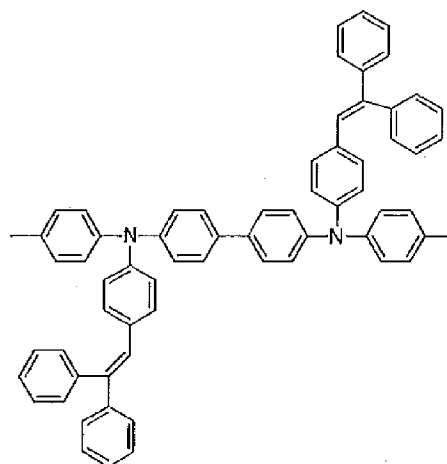
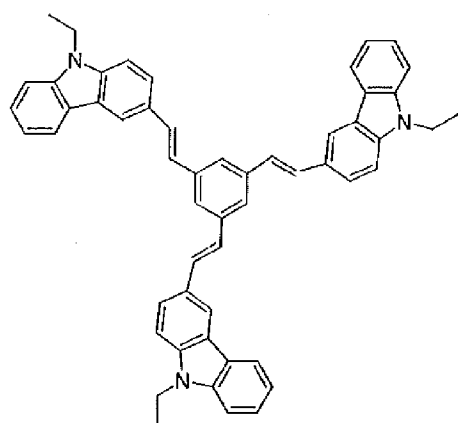
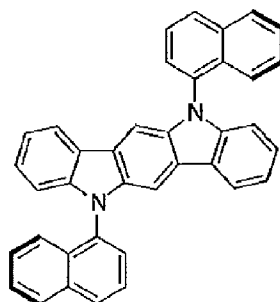
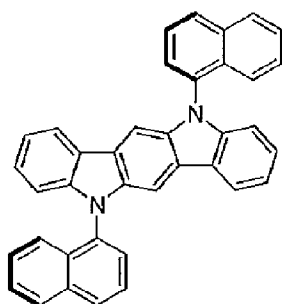
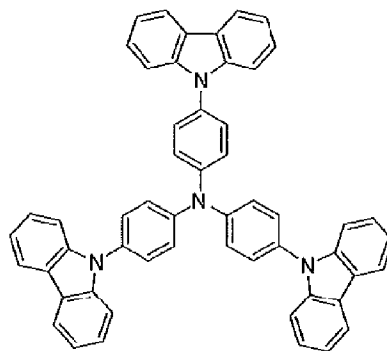
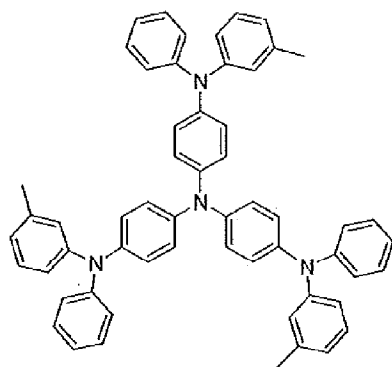


[化14-2]



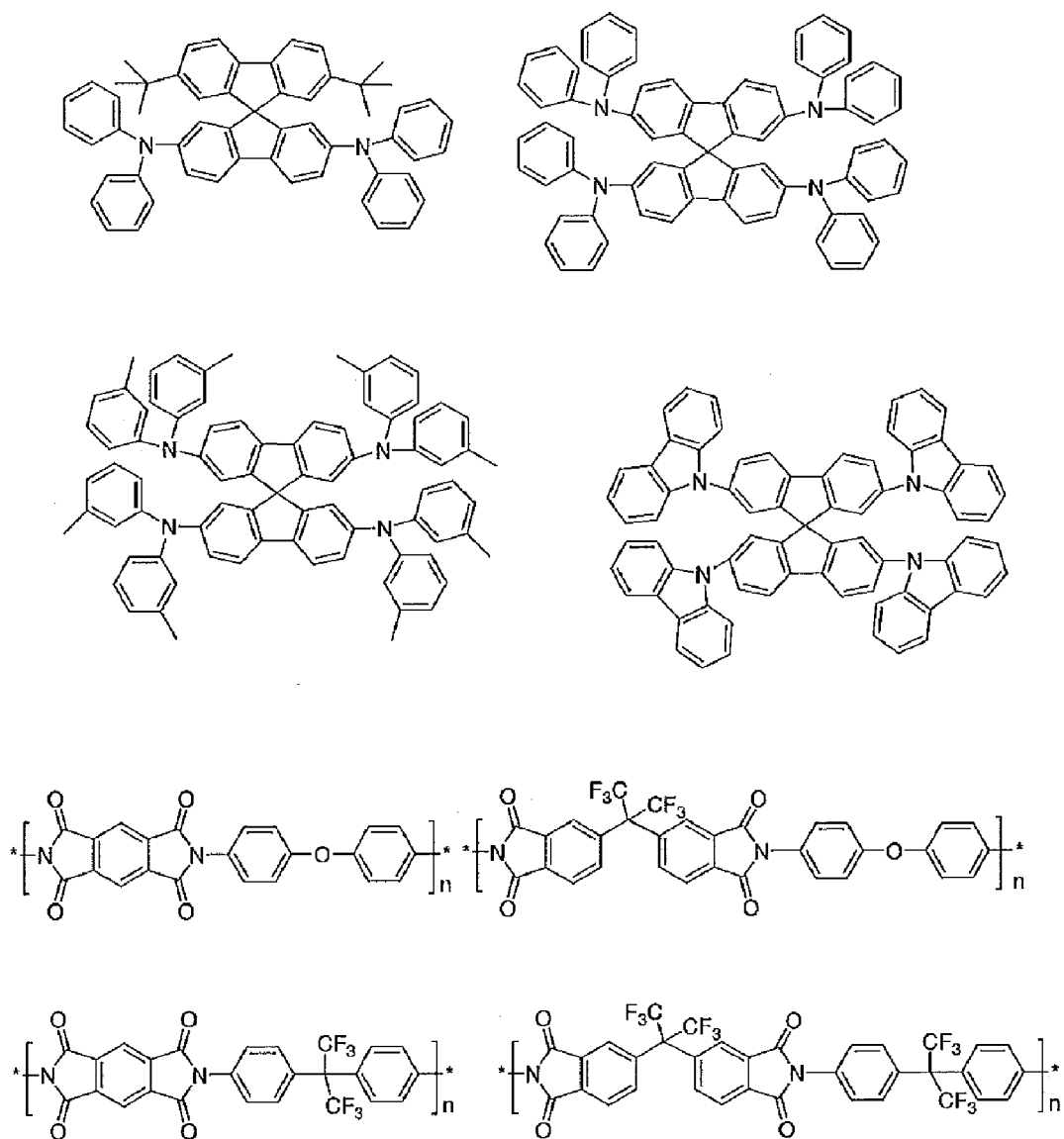
[0061]

[化15]



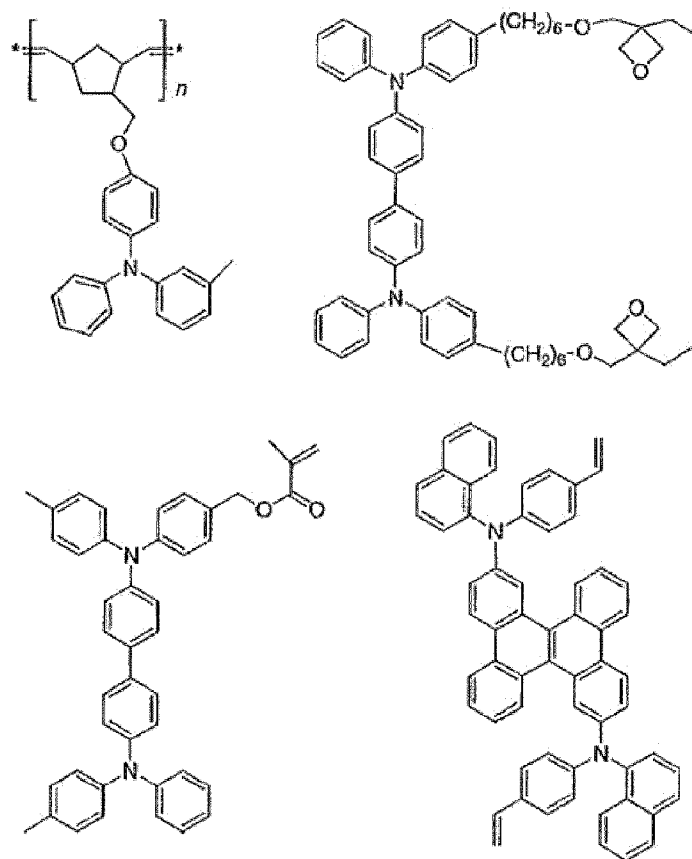
[0062]

[化16]



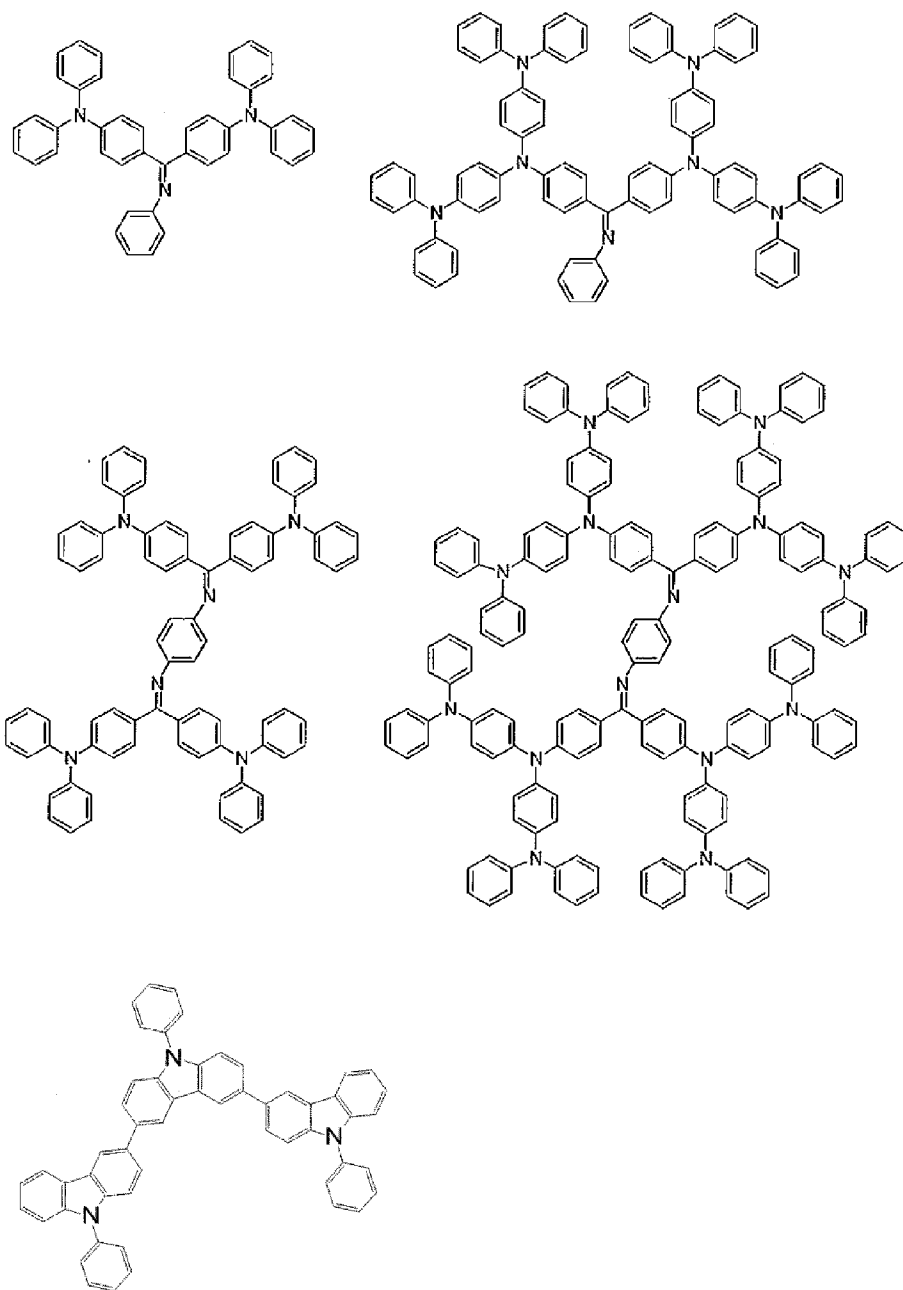
[0063]

[化17]



[0064]

[化18]

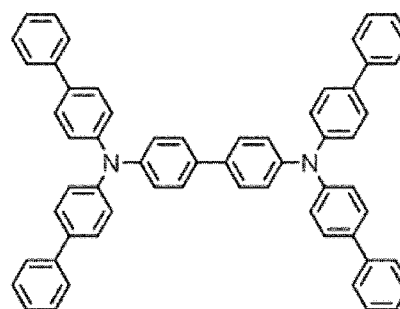
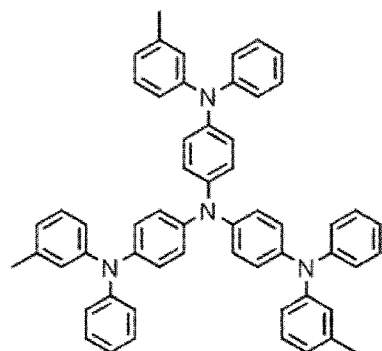
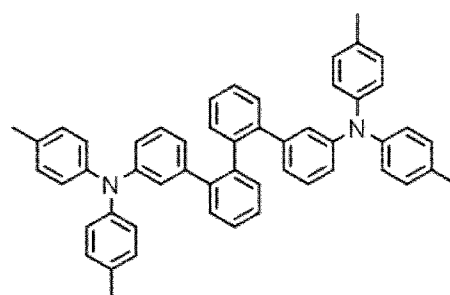
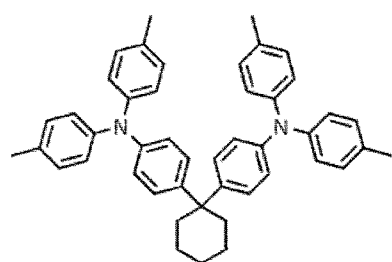
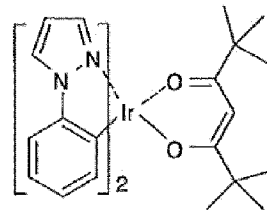
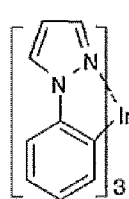
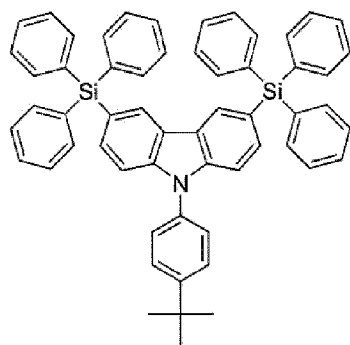


[0065] 次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0066]

[化19]

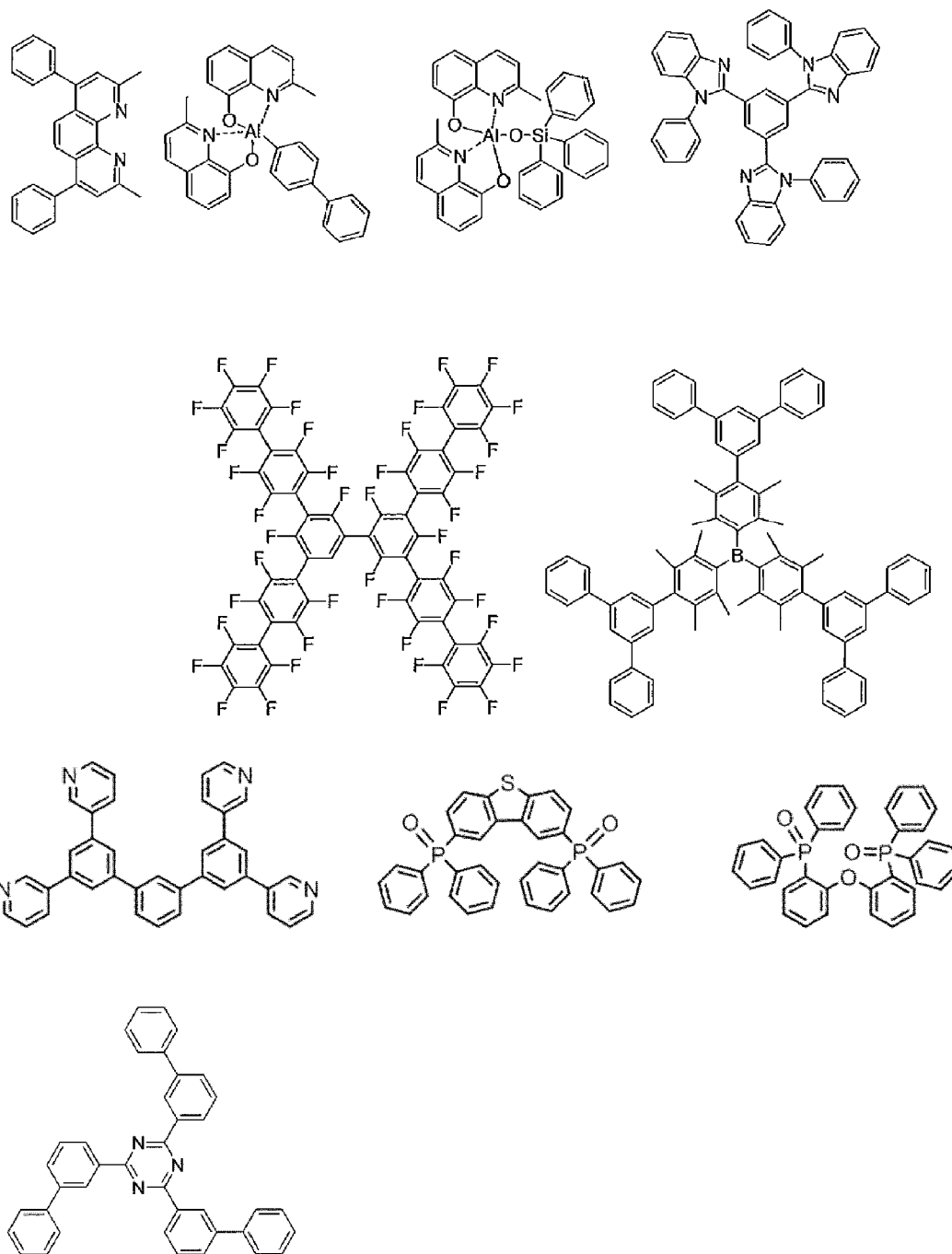


[0067] 次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0068]

[化20]

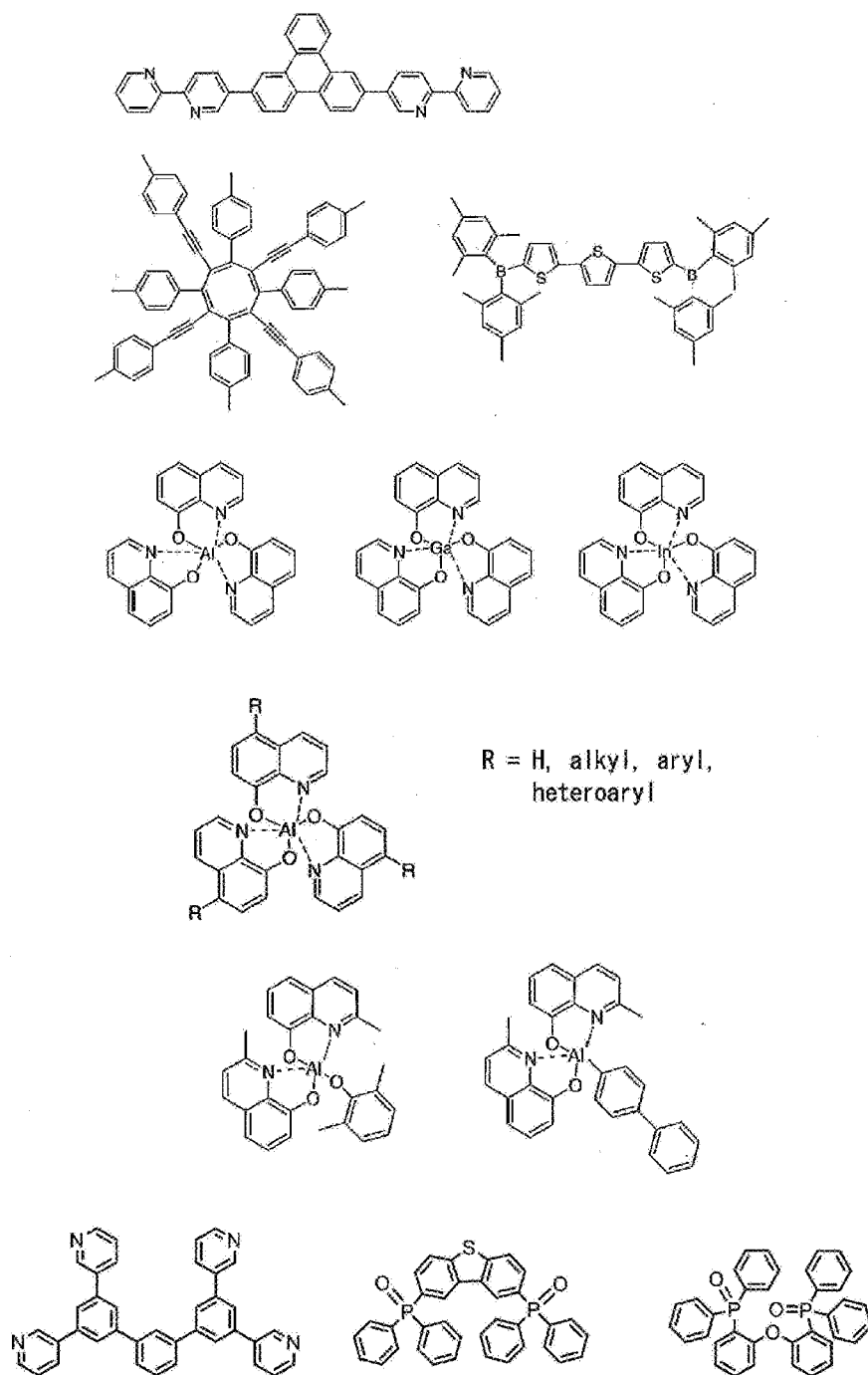


[0069] 次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

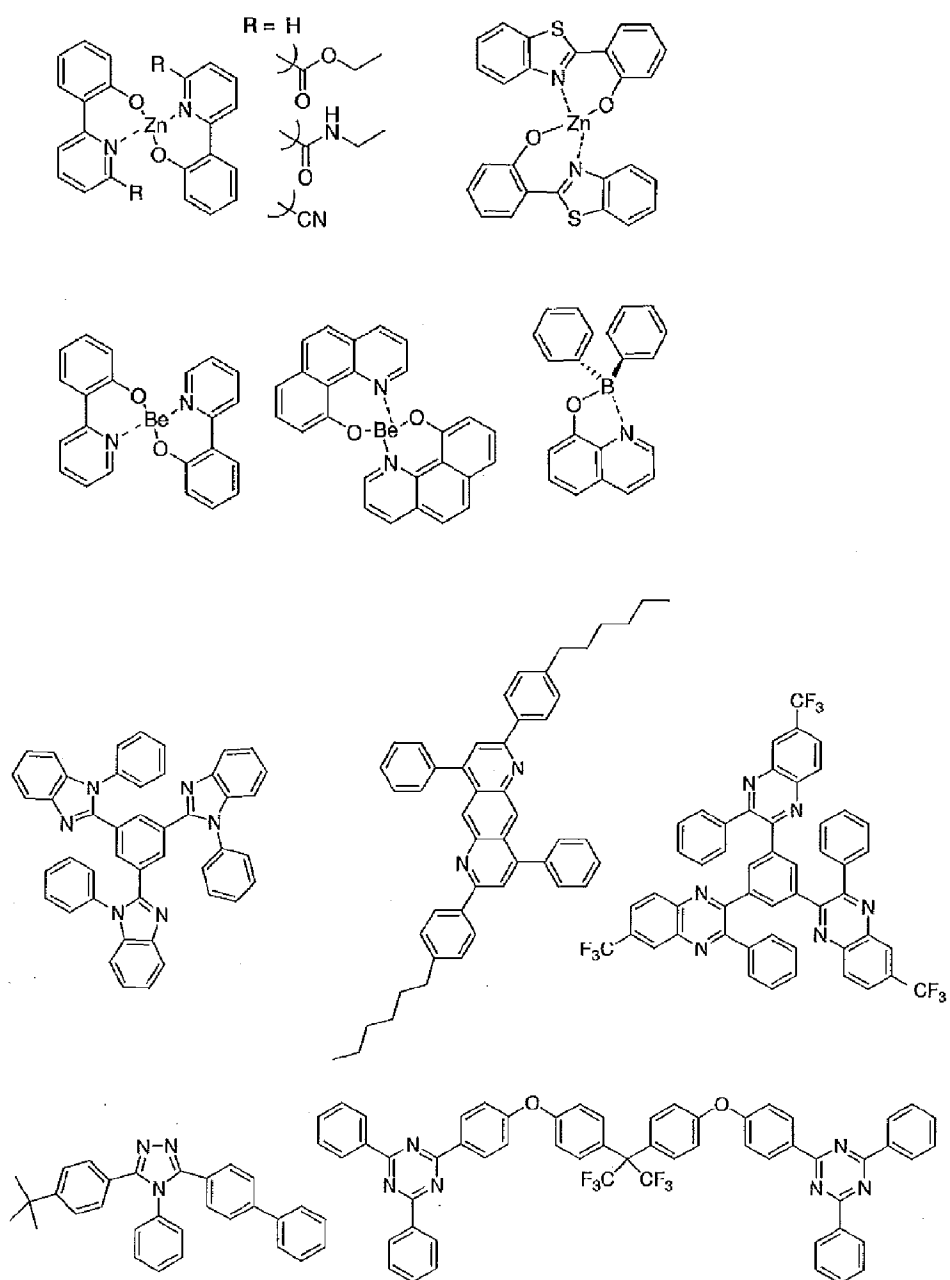
[0070]

[化21]



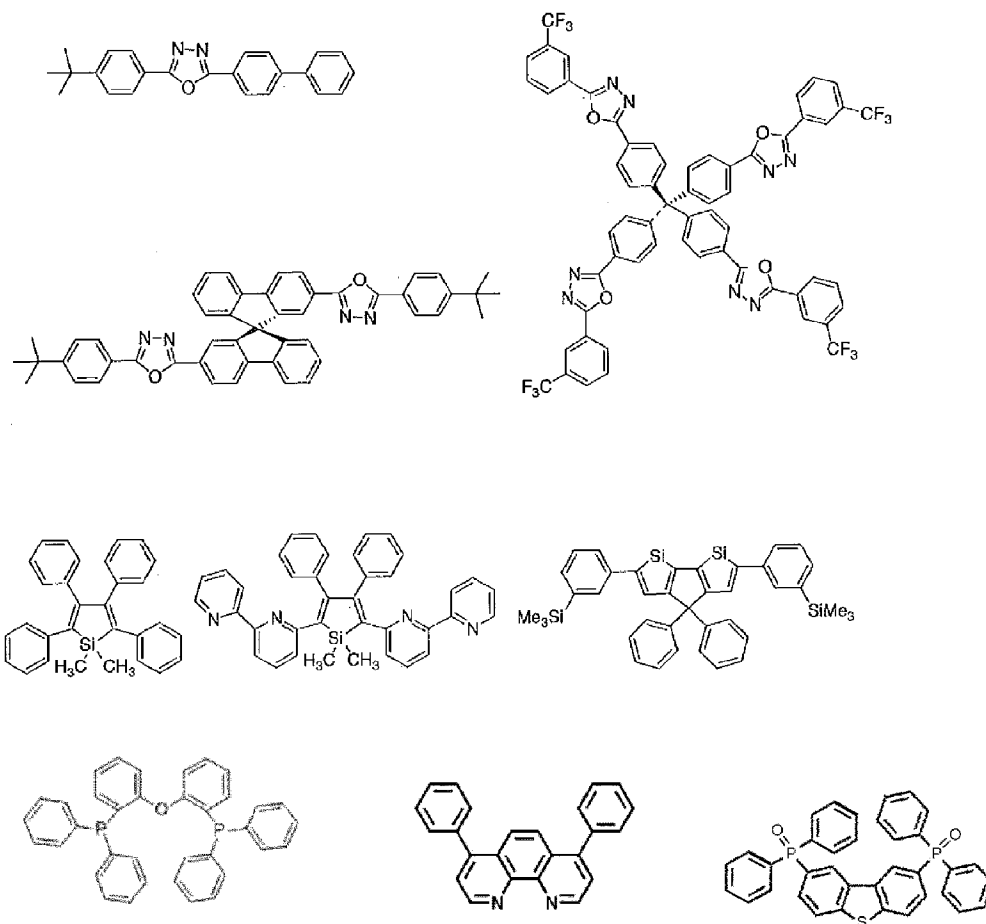
[0071]

[化22]



[0072]

[化23]

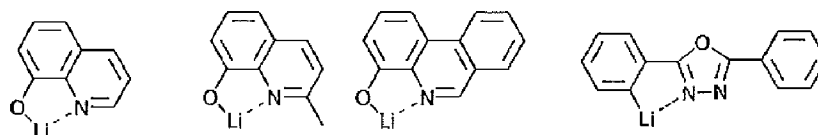


[0073] 次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0074] [化24]

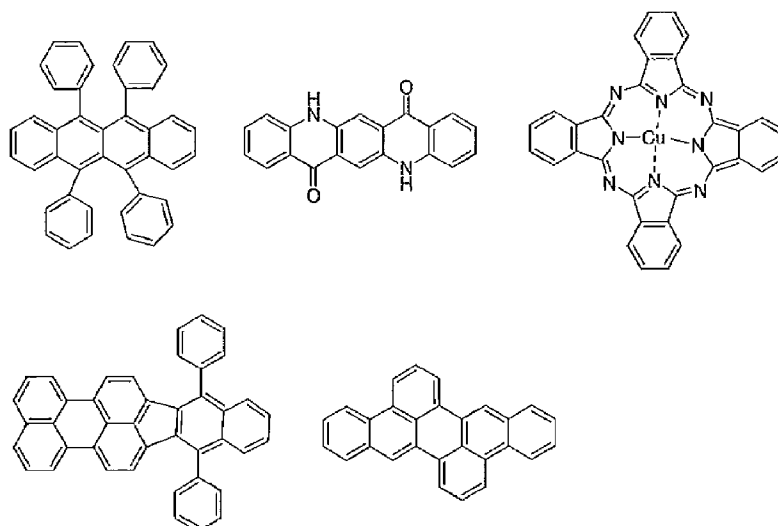
LiF, CsF



[0075] さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

[0076]

[化25]



[0077] 上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光および遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

一方、りん光については、本発明の化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

[0078] 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、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を発光層に含有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用

途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

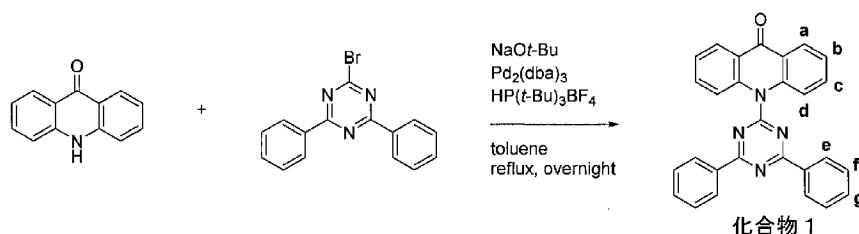
[0079] また、本発明の有機発光素子は、有機発光トランジスタであってもよい。有機発光トランジスタは、例えば発光層を兼ねる活性層に、ゲート絶縁層を介してゲート電極が積層されるとともに、該活性層にソース電極およびドレイン電極が接続された構造を有する。こうした有機発光トランジスタの活性層に、遅延蛍光を放射し、分子内プロトン移動が可能な化合物を用いることにより、キャリア移動度および発光特性のいずれにも優れた有機発光トランジスタを実現することができる。

実施例

[0080] 以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0081] （合成例 1） 化合物 1 の合成

[化26]



[0082] 2-ブロモ-4, 6-ジフェニル triアジン（1. 5 6 g, 5. 0 mmol）、9-アクリドン（1. 1 7 g, 6. 0 mmol）、テトラフルオロホウ酸-トリ t-ブチルホスフィン（0. 0 8 5 g, 0. 3 0 mmol）、ナ

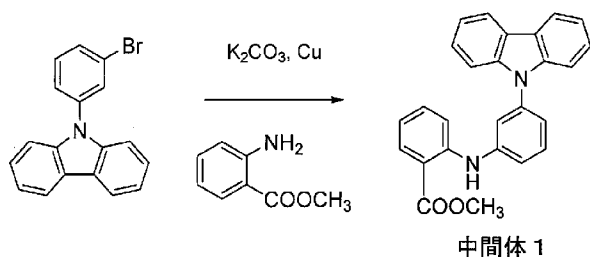
トリウム-*t*-ブトキシド (0.575 g, 6.0 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) -ジパラジウム (0.090 g, 0.10 mmol)、脱水トルエン (60 mL) を窒素雰囲気下の三口フラスコに入れ、120℃で一晩撹拌した。反応溶液を室温に戻し、純水で洗浄し分液した。分液後の有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、エタノールで再沈殿を行い、白色固体として化合物1を収量1.18 g、収率56%で得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 8.71 (td, $J=2.0, 8.5$ Hz, 4H, e), 8.61 (dd, $J=1.5, 8.0$ Hz, 2H, a), 7.67 (tt, $J=2.0, 7.5$ Hz, 2H, c), 7.58 (tt, $J=1.5, 4.5$ Hz, 4H, f), 7.56 (dd, $J=2.0, 7.0$ Hz, 2H, g), 7.36 (dt, $J=1.0, 7.5$ Hz, 2H, b), 7.07 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, d)

MS (ASAP) m/z 427.14 $[\text{MH}^+]$.

[0083] (合成例2) 化合物2の合成

[化27]

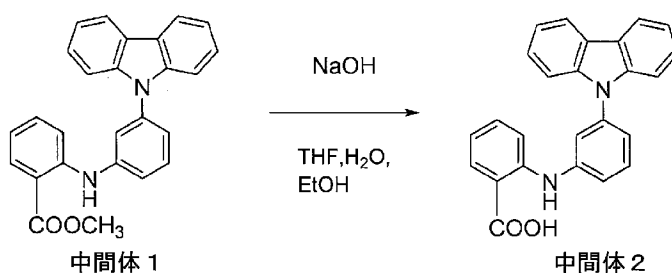


[0084] 3-ブロモフェニルカルバゾール (1.61 g, 5 mmol)、炭酸カリウム (1.38 g, 10 mmol)、粉末銅 (0.0636 g, 1 mmol)、アントラニル酸メチル (30.2 g, 500 mmol) を二口フラスコに入れ、140℃で72時間撹拌した。反応溶液を室温に戻し純粋で洗浄し分液したのち、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後減圧蒸留し、残留した固体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン : ヘキサン = 1 : 2) で精製し、淡黄色の固体として中間体1を収量1.30 g、収率67%で得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 9.65 (s, 1H), 8.13 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.97 (d, J=7.5 Hz, 1H), 7.53 (t, J=7.5 Hz, 1H), 7.43 (m, 6H), 7.29 (m, 5H), 6.76 (t, J=7.5 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H).

MS (ASAP) m/z 392.15 $[M^+]$.

[0085] [化28]



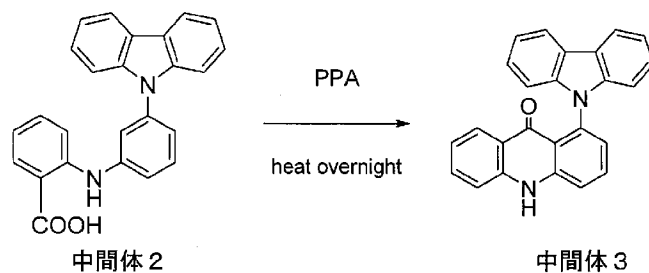
[0086] 中間体 1 (1.30 g, 3.32 mmol) を 50 mL の THF に溶解させ、エタノールを 20 mL、水酸化ナトリウム水溶液 (0.5 M) を 50 mL 加えたものを 20 時間室温で攪拌した。反応溶液からエバポレーターを用いて溶媒を除去し、残留物に 200 mL の純水を加え、90℃に加熱し溶解させた。この溶液に塩酸を pH が 1 になるまで加え、白色沈殿をろ取して中間体 2 を収量 1.21 g、収率 97% で得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 9.50 (s, 1H), 8.15 (d, J=7.5 Hz, 2H), 8.04 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.57 (t, J=8.0 Hz, 1H), 7.47 (m, 3H), 7.43 (dt, J=1.5, 7.0 Hz, 2H), 7.39 (dd, J=1.0, 4.0 Hz, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.30 (m, 3H), 6.80 (m, 1H)

MS (ASAP) m/z 378.12 $[M^+]$.

[0087]

[化29]

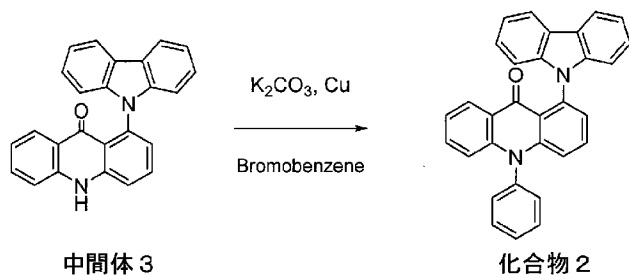


[0088] 中間体 2 (1. 21 g, 3. 22 mmol)、ポリリン酸 (3. 10 g, 32. 0 mmol) を入れた二口フラスコを 90℃で一晩攪拌した。反応物を 300 mL の純水に注ぎ溶解させた後、溶液が塩基性になるまでアンモニア水を加えた。得られた固体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン：ヘキサン＝1：2) で精製し、淡緑色の固体として中間体 3 を収量 0. 105 g、収率 9% で得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 8. 55 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 8. 31 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 8. 27 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 8. 19 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 7. 94 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 7. 70 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 7. 59 (m, 2H), 7. 50 (dt, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 7. 35 (dt, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H), 7. 18 (m, 3H), 6. 95 (dd, $J=1. 5, 7. 5 \text{ Hz}$, 1H)

MS (ASAP) m/z 360. 13 $[\text{M}^+]$.

[0089] [化30]

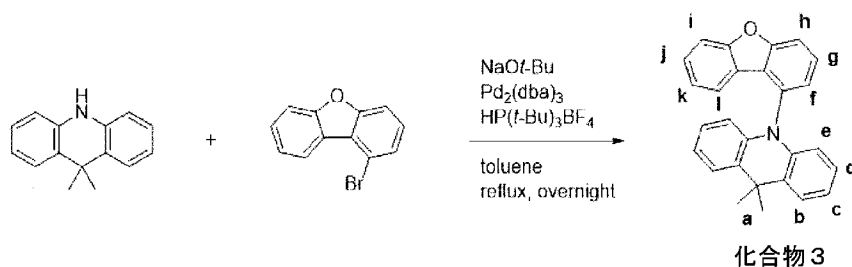


[0090] 中間体3 (0.105 g, 0.290 mmol)、炭酸カリウム (80.0 mg, 0.580 mmol)、粉末銅 (3.71 mg, 0.0580 mmol) をブロモベンゼンに溶解させ140℃で一晩加熱した。反応溶液を室温に戻し純粋で洗浄し分液したのち、有機層をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) で精製を試み質量分析で $m/z = 436.16$ となる赤褐色固体の化合物2を得た。

MS (ASAP) m/z 436.16 $[M^+]$.

[0091] (合成例3) 化合物3の合成

[化31]



[0092] 9,9-ジメチルアクリダン (0.42 g, 2 mmol)、1-ブロモジベンゾフラン (0.24 g, 1 mmol)、テトラフルオロホウ酸-トリ-*t*-ブチルホスフィン (35 mg, 0.12 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (0.23 g, 2.4 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバリジウム (0) (37 mg, 0.04 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (40 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン=1：6) を用いて精製し、白色粉末の化合物3を収量0.225 g、収率60%で得た。

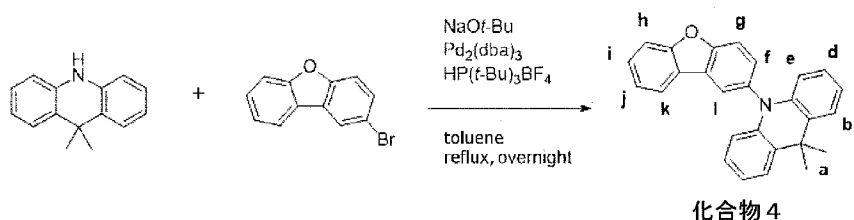
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) : δ 7.96 (d, $J=8.0$

H z, 1 H, l), 7.83 (t, J=8.0 Hz, 1 H, j), 7.74 (d, J=8.0 Hz, 1 H, i), 7.59 (d, J=7.0 Hz, 2 H, e), 7.45 (t, J=7.5 Hz, 1 H, g), 7.40 (d, J=7.5 Hz, 1 H, h), 7.11 (t, J=7.5 Hz, 1 H, k), 7.07 (d, J=7.5 Hz, 1 H, f), 6.90 (t, J=7.5 Hz, 2 H, d), 6.84 (t, J=7.0 Hz, 2 H, c), 6.02 (d, J=8.0 Hz, 2 H, b), 1.77 (d, 6 H, a)

MS (ASAP) m/z 376.15 [MH⁺]

[0093] (合成例4) 化合物4の合成

[化32]



[0094] 9,9-ジメチルアクリダン (0.71 g、3.4 mmol)、2-ブロモジベンゾフラン (1.0 g、4 mmol)、テトラフルオロホウ酸-トリ-*t*-ブチルホスフィン (70 mg、0.24 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (0.46 g、4.8 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバリジウム (0) (73 mg、0.08 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (40 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン：ヘキサン=6：1) を用いて精製し、白色粉末の化合物4を収量1.2 g、収率90%で得た。

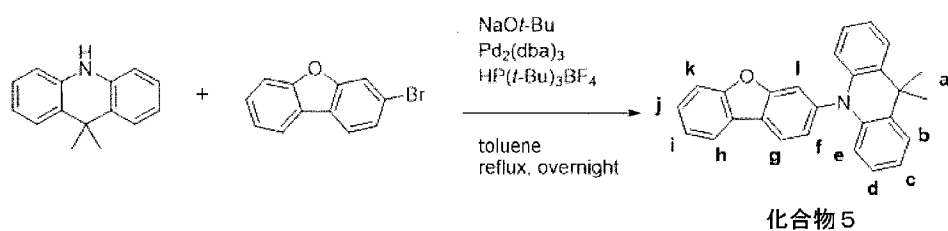
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) : δ 8.25 (ds, J=2.0 Hz, 1 H, l), 8.21 (d, J=7.5 Hz, 1 H, g), 7.8

0 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, k), 7.59 (dt, $J=1.5, 7.0$ Hz, 1H, i), 7.52 (dd, $J=1.5, 7.5$ Hz, 2H, e), 7.48 (dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, 1H, h), 7.43 (dt, $J=0.5, 7.5$ Hz, 1H, j), 6.96 (dt, $J=1.5, 7.0$ Hz, 2H, d), 6.91 (dt, $J=1.5, 7.0$ Hz, 2H, c), 6.19 (dd, $J=1.0, 8.0$ Hz, 2H, b), 1.67 (s, 6H, a)

MS (ASAP) m/z 376.32 $[MH^+]$

[0095] (合成例5) 化合物5の合成

[化33]



[0096] 9,9-ジメチルアクリダン (0.84 g、4 mmol)、3-ブロモジベンゾフラン (1.2 g、5 mmol)、テトラフルオロホウ酸-トリ-*n*-ブチルホスフィン (70 mg、0.24 mmol)、ナトリウム-*n*-ブトキシド (0.46 g、4.8 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム (0) (73 mg、0.08 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (40 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン=4：1) を用いて精製し、白色粉末として化合物5を収量1.1 g、収率63%で得た。

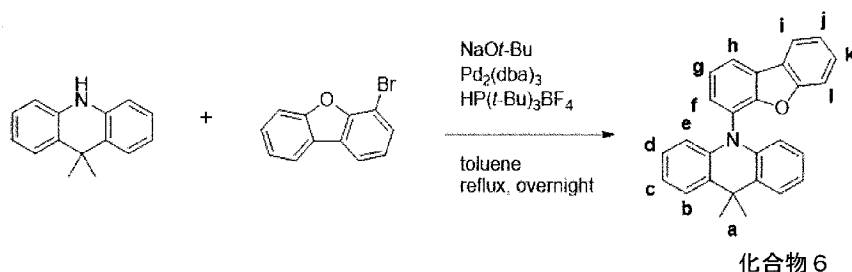
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 8.12 (d, $J=8.0$ Hz

, 1 H, g), 7.97 (dd, $J=1.0, 7.0$ Hz, 1 H, f), 7.56 (dd, $J=0.5, 8.0$ Hz, 1 H, k or h), 7.51 (ds, $J=1.5$ Hz, 1 H, l), 7.45 (dt, $J=1.5, 8.0$ Hz, 1 H, i or j), 7.41 (dd, $J=2.0, 7.0$ Hz, 2 H, b or e), 7.35 (dt, $J=1.0, 7.5$ Hz, 1 H, i or j), 7.25 (dd, $J=2.0, 8.0$ Hz, 2 H, k or h), 6.87 (m, 4 H, c, d), 6.24 (dd, $J=2.0, 7.5$ Hz, 2 H, b or e), 1.66 (s, 6 H, a)

MS (ASAP) m/z 376.11 $[MH^+]$

[0097] (合成例6) 化合物6の合成

[化34]



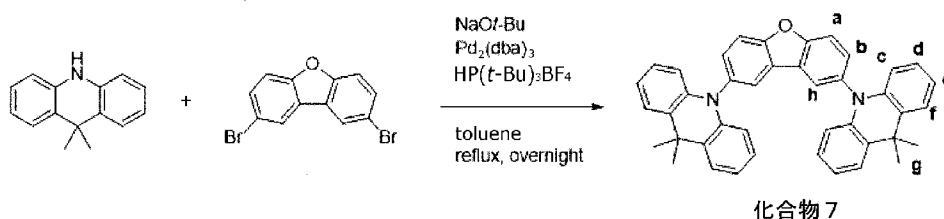
[0098] 9,9-ジメチルアクリダン (2.1 g、10 mmol)、4-ブロモジベンゾフラン (2.2 g、9 mmol)、テトラフルオロホウ酸-トリ-*n*-ブチルホスフィン (0.16 g、0.54 mmol)、ナトリウム-*n*-ブトキシド (1.0 g、11 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム (0) (0.17 g、0.54 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (90 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン：ヘキサン=1：4) を用いて精製し、白色粉末の化合物6を収量2.6 g、収率75%で得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 8.15 (dd, $J=1.5$, 8.0 Hz, 1H, h), 8.06 (dd, $J=0.5$, 7.5 Hz, 1H, f), 7.60 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, g), 7.55 (dd, $J=2.5$, 7.0 Hz, 2H, bore), 7.53 (dd, $J=1.5$, 8.0 Hz, 1H, i or l), 7.47 (m, 2H), 7.41 (m, 1H, j or k), 6.98 (m, 4H, c, d), 6.32 (dd, $J=2.0$, 7.5 Hz, 2H, bore), 1.83 (s, 6H, a)

MS (ASAP) m/z 376.10 $[\text{MH}^+]$

[0099] (合成例7) 化合物7の合成

[化35]



[0100] 9,9-ジメチルアクリダン (1.5 g、7 mmol)、2,8-ジブロモジベンゾフラン (0.98 g、3 mmol)、テトラフルオロホウ酸-トリ-*t*-ブチルホスフィン (70 mg、0.24 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (0.46 g、4.8 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム (0) (73 mg、0.08 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (40 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン : ヘキサン = 1 : 4) を用いて精製し、白色粉末の化合物7を収量1.5 g、収率86%で得た。

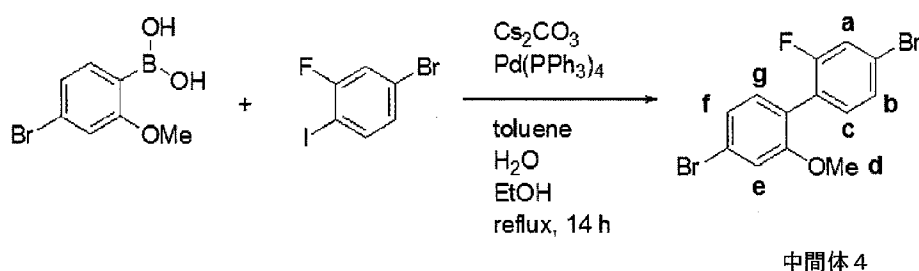
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 8.31 (ds, $J=2.0$ Hz, 2H, h), 8.09 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, a), 7.5

6 (dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, 2H, b), 7.49 (dd, $J=1.5, 7.5$ Hz, 4H, corf), 6.96 (dt, $J=1.5, 7.5$ Hz, 4H, dore), 6.90 (dt, $J=1.5, 7.5$ Hz, 4H, dore), 6.21 (dd, $J=1.5, 8.0$ Hz, 4H, corf), 1.64 (s, 12H, g)

MS (ASAP) m/z 583.54 $[MH^+]$

[0101] (合成例8) 化合物8の合成

[化36]



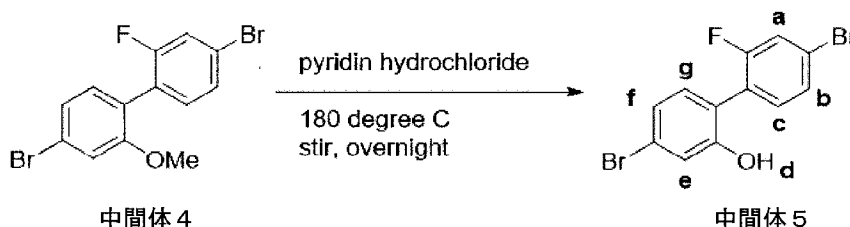
[0102] 2-メトキシ-4-ブロモフェニルボロン酸 (2.3 g、10 mmol)、2-フルオロ-4-ブromoヨードベンゼン (15 g、50 mmol)、炭酸セシウム (9.8 g、30 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.23 g、0.2 mmol)を三口フラスコに入れ、アルゴン置換を行った後脱気したトルエン (15 mL)、エタノール (5 mL)、水 (5 mL)を加え14時間100℃で攪拌した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。水を加え分液し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いて溶媒を除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン=1：9)を用いて精製し、淡黄色油状の中間体4を収量2.7 g、収率74%で得た。

1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) : δ 7.60 (dd, $J=2.0, 9.5$ Hz, 1H, a), 7.47 (dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, 1H, b), 7.33 (ds, $J=1.5$ Hz, 1H, e), 7.31 (t

, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, c), 7.24 (dd, $J = 2.0, 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, f), 7.19 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, g), 3.78 (s, 3 H, d)

MS (ASAP) m/z 359.94 $[M^+]$

[0103] [化37]



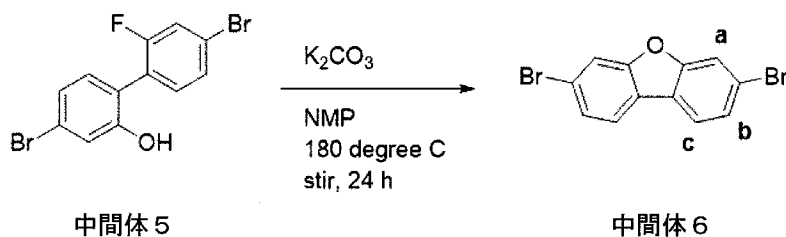
[0104] 中間体 4 (2.3 g、6.3 mmol)、ピリジン塩酸塩 (12 g、0.1 mol) を三口フラスコに加え、180℃に昇温し窒素ガスを流しながら終夜撹拌した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認して室温程度まで放冷し、100 mLの水を加え氷浴しながら30分間撹拌した。その後クロロホルムで生成物を抽出し、溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、クロロホルムをエバポレーターで除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム：ヘキサン＝4：1）を用いて精製し、白色粉末の中間体 5 を収量 2.04 g、収率 94% で得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 10.25 (br, 1 H, d), 7.59 (dd, $J = 2.0, 10 \text{ Hz}$, 1 H, a), 7.46 (dd, $J = 2.0, 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, b), 7.33 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, c), 7.13 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, g), 7.10 (ds, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1 H, e), 7.05 (dd, $J = 1.5, 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, f)

MS (ASAP) m/z 345.90 $[M^+]$

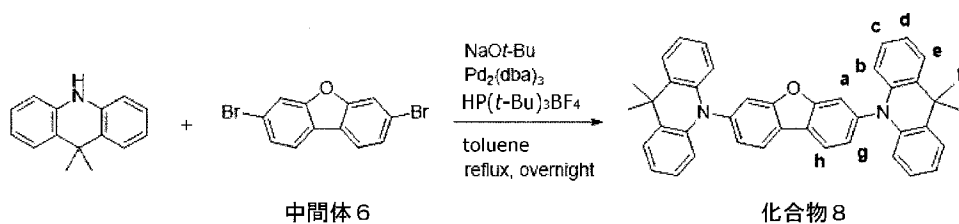
[0105]

[化38]



[0106] 中間体5 (1.73 g、5 mmol)、炭酸カリウム (1.11 g、8 mmol)、1-メチル-2-ピロリドン (100 mL) を三口フラスコに加え、窒素バブリングを行った後180℃に昇温し24時間攪拌した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認し、室温程度まで放冷した後900 mLの水に反応溶液を注いだ。沈殿を減圧濾過にて回収し、水で洗浄した後乾燥させ、白色粉末の中間体6を収量1.56 g、収率96%で得た。
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) : δ 8.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H, c), 8.06 (ds, J = 1.5 Hz, 2H, a), 7.63 (dd, J = 2.0, 8.5 Hz, 2H, b); MS (ASAP) m/z 325.84 [M⁺]

[0107] [化39]



[0108] 9,9-ジメチルアクリダン (1.1 g、5 mmol)、中間体6 (0.65 g、2 mmol)、テトラフルオロホウ酸-トリ-tert-ブチルホスフィン (87 mg、0.3 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド (0.58 g、6 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム (0.92 mg、0.1 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (40 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄

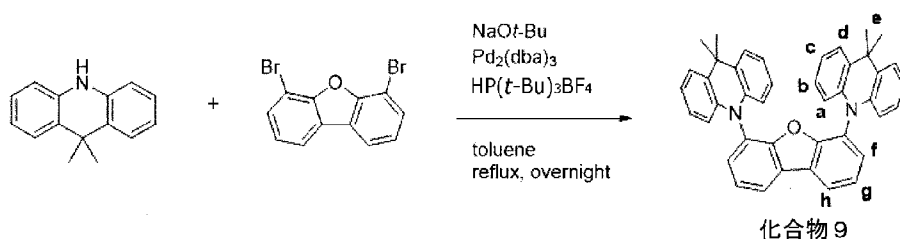
し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）を用いて精製し、エタノールで洗浄し、淡黄色粉末の化合物 8 を収量 0.63 g、収率 55% で得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 8.27 (d, 2H, h), 7.64 (ds, $J=1.5$ Hz, 2H, a), 7.49 (dd, $J=2.5$, 8.0 Hz, 4H, b), 7.39 (dd, $J=1.5$, 8.0 Hz, 2H, g), 6.99–6.94 (m, 8H, c, d), 6.33 (dd, $J=2.0$, 7.0 Hz, 4H, e), 1.74 (s, 12H, f)

MS (ASAP) m/z 583.39 [MH^+]

[0109] (合成例 9) 化合物 9 の合成

[化40]



[0110] 9,9-ジメチルアクリダン (1.1 g、5 mmol)、4,6-ジブロモジベンゾフラン (0.65 g、2 mmol)、テトラフルオロホウ酸トリ-*t*-ブチルホスフィン (87 mg、0.3 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (0.58 g、6 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバリウム (0) (92 mg、0.1 mmol) を三口フラスコに入れ、脱水トルエン (40 mL) を加え終夜攪拌及び還流した。TLCにて原料がすべて消費されていることを確認したのち、反応を停止し放冷した。その後反応溶液を水で洗浄し、有機層を取り出し硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。硫酸ナトリウムを減圧濾過にて取り除いたのち、エバポレーターを用いてトルエンを除去した。残留物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル）

ル、クロロホルム：ヘキサン＝１：３）を用いて精製し、白色粉末の化合物 9 を収量 1.0 g、収率 88% で得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) : δ 8.47 (dd, 2H, h), 7.70 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, g), 7.57 (dd, $J=1.5, 8.0$ Hz, 2H, f), 7.33 (m, 4H, a or d), 6.80 (m, 8H, b, c), 6.10 (m, 4H, a or d), 1.42 (s, 12H, e)

MS (ASAP) m/z 583.26 [MH^+]

[0111] (実施例 1) 溶液の作製と評価

化合物 1 と化合物 2 をトルエンに溶解して、それぞれ $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のトルエン溶液を作製した。

化合物 1 のトルエン溶液の紫外可視吸収、蛍光、りん光スペクトルを測定した。蛍光極大波長は 425 nm、燐光極大波長は 443 nm であった。蛍光及びりん光スペクトルの発光端から見積もった S_1 は 2.92 eV、 T_1 は 2.80 eV であり、 ΔE_{ST} の値は 0.12 eV であった。

化合物 1 と化合物 2 の各トルエン溶液について、窒素ガスのバブリングを行わなかった場合と行った場合のそれぞれについて発光量子収率 (PLQY) を測定した。また、蛍光強度減衰曲線を測定して、即時蛍光成分の寿命 τ_p と遅延蛍光成分の寿命 τ_d を求めた。測定結果を表 1 に示す。窒素ガスのバブリングを行うことにより発光量子収率も寿命も向上していることから、遅延成分は T_1 励起状態を経由する遅延蛍光であることが確認された。

[表 1]

化合物No.	窒素バブリング	PLQY (%)	τ_p (nm)	τ_d (μm)
化合物 1	無し	3.5	13.1	0.08
	有り	11.2	26.2	0.40
化合物 2	無し	62.8	2.4	0.17
	有り	70.8	4.6	2.97

[0112] 化合物 3～9 についても、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のトルエン溶液を作製して、 S_1 、 T_1 、 ΔE_{ST} を測定した。また、窒素ガスのバブリングを

行わなかった場合と行った場合のそれぞれについて発光量子収率（PLQY）を測定した。これらの結果をまとめて表2に示す。窒素ガスのバブリングを行ってPLQYの向上したものは、いずれの溶液においても、窒素ガスのバブリングを行うことによって蛍光寿命が長くなった。

[表2]

化合物No.	S1 (eV)	T1 (eV)	ΔE_{ST} (eV)	PLQY (%)	
				窒素バブリング無し	窒素バブリング有り
化合物3	3.33	3.01	0.32	5.0	13.0
化合物4	3.54	3.02	0.52	6.1	21.0
化合物5	3.36	2.98	0.38	16.0	16.0
化合物6	3.37	3.05	0.32	2.6	3.4
化合物7	3.26	3.01	0.25	4.1	9.3
化合物8	3.25	2.96	0.29	15.0	41.0
化合物9	3.22	3.02	0.20	5.0	10.0

[0113] （実施例2） 薄膜の作製と評価

Si基板上に化合物1のみからなる薄膜を真空蒸着法により形成した。また、これとは別に、Si基板上に化合物1とジベンゾチオフェン-2,8-ビス-ジフェニルホスフィンオキシド（PPT：HOMOのエネルギー準位-6.6 eV、LUMOのエネルギー準位-2.9 eV）を異なる蒸着源から共蒸着することにより、化合物1が5重量%の共蒸着膜を作製した。

化合物1のみからなる薄膜について、理研計器社製AC-3による光電子収量分光測定と紫外可視吸収スペクトル測定を行った。光電子収量分光測定結果と紫外可視吸収スペクトルの吸収端波長より見積もった化合物1のHOMOのエネルギー準位は-6.1 eVであり、LUMOのエネルギー準位は-3.0 eVであった。

化合物1のみからなる薄膜と共蒸着膜のそれぞれについて発光スペクトルを測定したところ、いずれの膜においても同様の蛍光スペクトルが得られ、極大発光波長は485 nmであった。共蒸着膜について発光量子収率（PLQY）を測定したところ、大気下では17%であり、アルゴン気流下では21%であった。また、共蒸着膜について、6 K、50 K、100 K、150

K、200 K、250 K、300 Kの各温度における発光強度減衰曲線をストリークカメラで測定した結果を図2に示す。4 μ sでは、250 K、300 K、200 K、150 K、100 K、50 K、6 Kの順に発光強度が大きかった。温度上昇に伴って蛍光遅延成分が増加していることから、化合物1は熱活性型遅延蛍光材料であることが確認された。なお、測定に際してはストリークカメラ（Hamamatsu Photonics社製 C4334）と窒素ガスレーザー（337 nm）を用いた。

[0114] 化合物3、4、8、9を表3に示すホスト材料と共蒸着することにより、濃度6重量%の共蒸着膜を作成した。各共蒸着膜について、大気下とアルゴン下で発光量子収率（PLQY）を測定した結果を表3に示す。また、化合物9の蒸着膜について、30 K、100 K、200 K、300 Kの各温度における発光強度減衰曲線をストリークカメラで測定した結果を図3に示す。温度上昇に伴って蛍光遅延成分が増加していることから、化合物9は熱活性型遅延蛍光材料であることが確認された。

[表3]

化合物No.	ホスト材料	PLQY (%)	
		大気下	アルゴン下
化合物3	DPEPO	10.0	15.0
化合物4	DPEPO	4.8	5.3
化合物8	mCP	20.0	39.0
化合物9	DPEPO	9.1	15.0

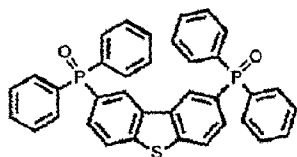
[0115] （実施例3） 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

I TO透明電極が100 nmの膜厚でパターニングされたガラス基板（株式会社厚木ミクロ製）を縦25 nm、横25 nmの大きさに切断して洗浄した。この基板の上に真空蒸着機（ALS Technology社製）を用いて $3 \sim 7 \times 10^{-4}$ Paで以下の各層を製膜した。まず、ITO上に α -NPDを35 nmの厚さに形成し、その上にmCPを10 nmの厚さに形成した。次に、化合物1とPPTを異なる蒸着源から共蒸着し、20 nmの厚さの層を形成して発光

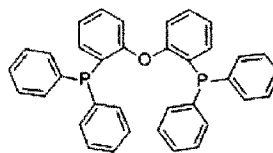
層とした。この時、化合物 1 の濃度は 5 重量%とした。次に、PPT を 40 nm の厚さに形成し、さらにフッ化リチウム (LiF) を 0.8 nm 真空蒸着し、次いでアルミニウム (Al) を 80 nm の厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子について、発光スペクトルを測定したところ、実施例 2 の共蒸着膜の発光スペクトルとほぼ一致した。次に、作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－電圧特性および光束－電圧特性を測定したところ、 10 mA/cm^2 の駆動電圧は 12 V であり、光束は $2.98 \times 10^{-3} \text{ cd/cm}^2$ であった。外部量子効率－電流密度特性を測定したところ、 0.15 mA/cm^2 の外部量子効率は 2.2% であった。これらの特性の測定には、OLED 積分球 (Hamamatsu Photonics 社製 PMA-12) および輝度配光測定装置 (Hamamatsu Photonics 社製 A10119) を用いた。

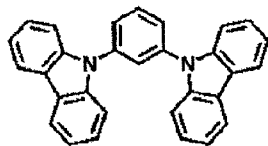
[0116] [化41]



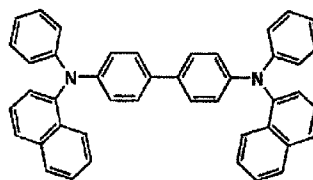
PPT



DPEPO



mCP



α -NPD

符号の説明

- [0117]
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層

- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）～（Ｃ）のいずれかの条件を満たす化合物からなる発光材料。

（Ａ）互いに異なる２つのアクセプター性基が結合した構造を有する化合物。

（Ｂ）ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する化合物。

（Ｃ）互いに異なる２つのドナー性基が結合した構造を有する化合物。

[請求項2] 遅延蛍光材料である、請求項１に記載の発光材料。

[請求項3] 前記化合物の最低励起一重項エネルギー準位 E_{S1} と最低励起三重項エネルギー準位 E_{T1} の差 ΔE_{ST} が 0.4 eV 以下である、請求項１または２に記載の発光材料。

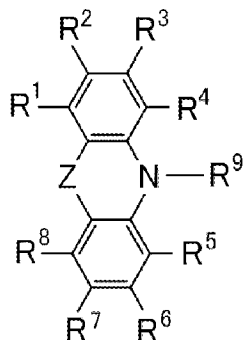
[請求項4] 前記化合物が前記（Ａ）の条件を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載の発光材料。

[請求項5] 前記化合物が前記（Ｂ）の条件を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載の発光材料。

[請求項6] 前記化合物が下記一般式（１）で表される、請求項１～３のいずれか１項に記載の発光材料。

[化1]

一般式（１）



[一般式（１）において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置

換基を表し、 R^9 は置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^4 と R^9 、 R^5 と R^9 は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 Z は電子吸引性基を表す。ただし、一般式(1)は前記(A)または(B)を満たす。]

- [請求項7] 前記一般式(1)における Z が、 $>C=O$ 、 $>C=C(CN)_2$ 、 $>B-R^{10}$ 、 $>SO_2$ 、 $>C(CF_3)_2$ 、 $>P(=O)R^{11}$ または S であり、 R^{10} および R^{11} は各々独立に置換基を表し、前記(A)または(B)を満たす、請求項6に記載の発光材料。
- [請求項8] 前記一般式(1)における Z が $>C=O$ である、請求項6に記載の発光材料。
- [請求項9] 前記一般式(1)における R^9 がアクセプター性基であって、前記(A)を満たす、請求項6～8のいずれか1項に記載の発光材料。
- [請求項10] 前記一般式(1)における R^9 が、置換もしくは無置換のトリアジニル基である、請求項9に記載の発光材料。
- [請求項11] 前記一般式(1)における R^9 が、置換もしくは無置換のジアリールトリアジニル基である、請求項10に記載の発光材料。
- [請求項12] 前記一般式(1)における R^1 がドナー性基であって、前記(B)を満たす、請求項6～8のいずれか1項に記載の発光材料。
- [請求項13] 前記一般式(1)における R^1 が、置換もしくは無置換のカルバゾリル基である、請求項12に記載の発光材料。
- [請求項14] 前記一般式(1)における R^9 が、置換もしくは無置換のアリール基である、請求項12または13に記載の発光材料。
- [請求項15] 前記化合物が前記(C)の条件を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載の発光材料。
- [請求項16] 前記化合物が、置換されていてもよいアクリダン環と、置換されていてもよいジベンゾフラン環が結合した構造を含む、請求項15に記載の発光材料。
- [請求項17] 前記化合物が、置換されていてもよいジベンゾフラン環に、置換さ

れていてもよいアクリダン環が2つ結合した構造を含む、請求項15に記載の発光材料。

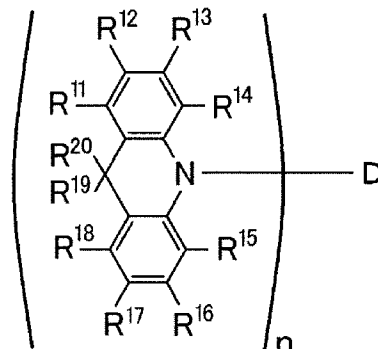
[請求項18] 前記アクリダン環を構成する窒素原子で前記ジベンゾフラン環に結合している、請求項16または17に記載の発光材料。

[請求項19] 前記アクリダン環が前記ジベンゾフラン環の4位に結合している、請求項16～18のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項20] 前記化合物が、下記一般式(2)で表される構造を有する、請求項15～19のいずれか1項に記載の発光材料。

[化2]

一般式(2)



[一般式(2)において、Dは置換されていてもよいジベンゾフラン環基または置換されていてもよいジベンゾチオフェン環基を表す。R¹¹～R²⁰は各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁹とR²⁰、R²⁰とR¹¹は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。nは1～4のいずれかの整数を表す。ただし、一般式(2)は前記(C)を満たす。]

[請求項21] nが2である、請求項20に記載の発光材料。

[請求項22] Dが、置換されていてもよいジベンゾフラン-4,6-ジイル基または置換されていてもよいジベンゾチオフェン-4,6-ジイル基を表す、請求項21に記載の発光材料。

[請求項23] nが1である、請求項20に記載の発光材料。

[請求項24] 請求項1～23のいずれか1項に記載の発光材料を含む有機発光素子。

[請求項25] 有機エレクトロルミネッセンス素子である、請求項24に記載の有機発光素子。

[請求項26] 下記(A)～(C)のいずれかの条件を満たす化合物の遅延蛍光材料としての使用。

(A) 互いに異なる2つのアクセプター性基が結合した構造を有する化合物。

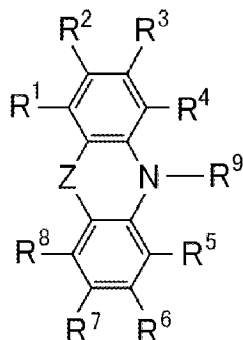
(B) ハメットの σp 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σp 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する化合物。

(C) 互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する化合物。

[請求項27] 下記一般式(1)で表される化合物。

[化3]

一般式(1)



[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 R^9 は置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^4 と R^9 、 R^5 と R^9 は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 Z は電子吸引性基を表す。ただし、一般式(1)は下記(a)または(b)を満たす。

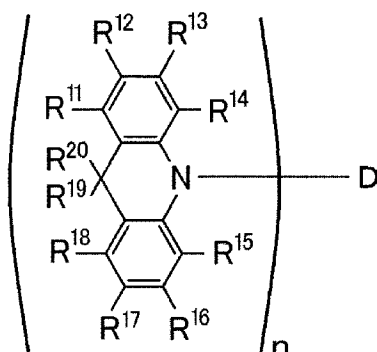
(a) 互いに異なる2つのアクセプター性基が結合した構造を有する。

(b) ハメットの σ_p 値が -0.5 以上 0 未満であるドナー性基と、ハメットの σ_p 値が 0 超 0.5 以下であるアクセプター性基が連結した構造を有する。]

[請求項28] 下記一般式(2)で表される化合物。

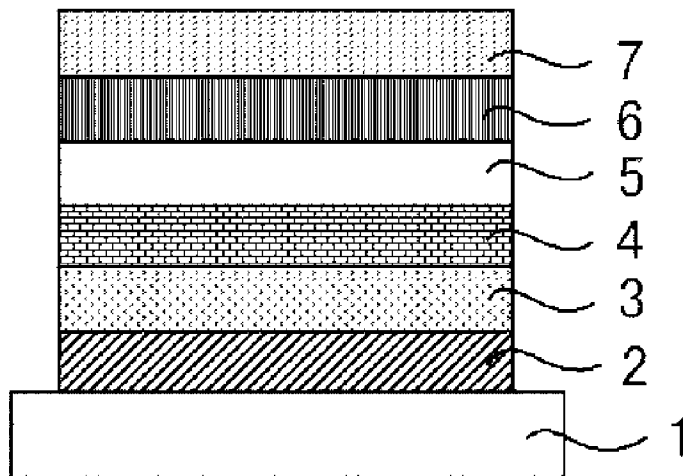
[化4]

一般式(2)

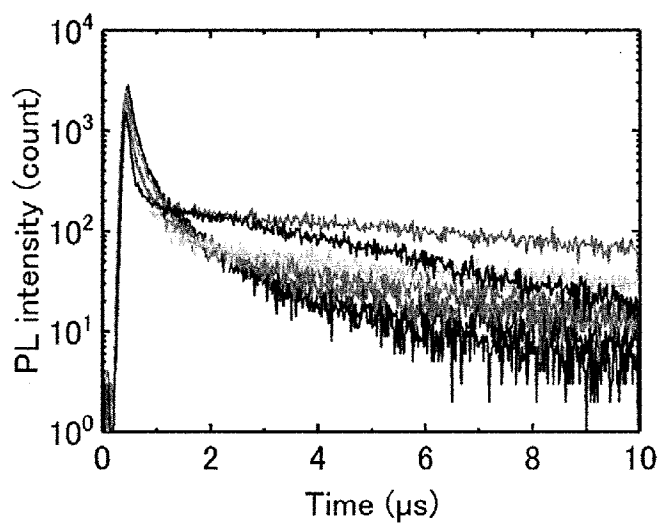


[一般式(2)において、Dは置換されていてもよいジベンゾフランまたは置換されていてもよいジベンゾチオフェンを表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{11} は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 n は $1 \sim 4$ のいずれかの整数を表す。ただし、一般式(2)は互いに異なる2つのドナー性基が結合した構造を有する。また、一般式(2)の n が2であるとき、 $R^{11} \sim R^{18}$ が水素原子で、 R^{19} と R^{20} がメチル基で、Dが無置換ジベンゾフラン-2,8-ジイル基であることはない。]

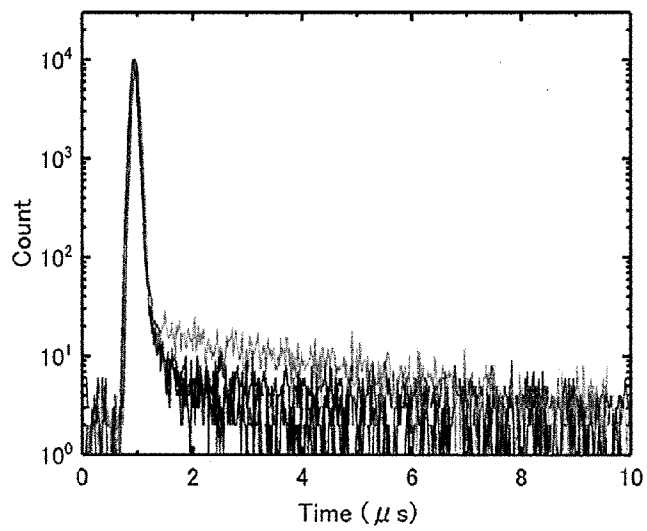
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D401/04 (2006.01)i, C07D405/04 (2006.01)i, C07D405/14 (2006.01)i,
C09K11/06 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07D401/04, C07D405/04, C07D405/14, C09K11/06, H01L51/50

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

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)

CPlus/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	WO 2016/017741 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 04 February 2016, claims (in particular, claim 8, compounds c-1, c-2) (Family: none)	1-28
X A	KR 10-2015-0088163 A (MBK CO., LTD.) 31 July 2015, claims (in particular, claim 5, compounds 8, 10) (Family: none)	1-14, 24-27, 15-23, 28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April 2018 (16.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007464

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/017844 A1 (DONG JIN SEMI CHEM CO., LTD.) 30 January 2014, claims (in particular, compounds on line 4 from the left of line 1 from the top of claim 4, compounds on lines 1-2 from the left of line 2 from the top of claim 4) & KR 10-2014-0015202 A & CN 104471022 A	1-3, 15-28, 4-14
X A	WO 2012/099219 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 July 2012, claims, example 5 (paragraphs [0107]-[0109]) & US 2013/0020558 A1, claims, example 5 (paragraphs [0202]-[0216]) & KR 10-2014-0015329 A	1-3, 15-18, 20-21, 24-28 4-14, 19, 22-23
X A	ZHANG, Lei, et al., "Highly Efficient Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Employing a Host Material with Small Bandgap", ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, vol. 8, no. 25, pp. 16186-16191	1-3, 15-18, 20-21, 24-28 4-17, 19, 22-23
X A	KR 10-2013-0142967 A (SFC LTD.) 30 December 2013, chemical formula 42-a in paragraphs [0386]-[0391] (Family: none)	27 1-26, 28
X A	KR 10-2011-0120075 A (SFC LTD.) 03 November 2011, chemical formula 4-a in paragraphs [0221]-[0226] (Family: none)	27 1-26, 28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D401/04(2006.01)i, C07D405/04(2006.01)i, C07D405/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D401/04, C07D405/04, C07D405/14, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/017741 A1 (コミカミノルタ株式会社) 2016.02.04, 請求の範囲 (特に、請求項8の化合物C-1、C-2) (ファミリーなし)	1-28
X A	KR 10-2015-0088163 A (MBK CO., LTD.) 2015.07.31, 請求の範囲 (特に、請求項5の化合物8、10) (ファミリーなし)	1-14, 24-27 15-23, 28

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 光介

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

5577

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2014/017844 A1 (DONG J I N S E M I C H E M C O . , L T D) 2014. 01. 30, 請求の範囲 (特に、請求項 4 上から 1 番目左から 4 番目の化合物、 上から 2 番目左から 1 ~ 2 番目の化合物) & KR 10-2014-0015202 A & CN 104471022 A	1-3, 15-28 4-14
X A	WO 2012/099219 A1 (出光興産株式会社) 2012. 07. 26, 請求の範囲、段落【0107】－【0109】の実施例 5 & US 2013/0020558 A1, 請求の範囲、段落【0202】－【0216】 の実施例 5 & KR 10-2014-0015329 A	1-3, 15-18, 20-21, 24-28 4-14, 19, 22-23
X A	ZHANG, Lei, et al., Highly Efficient Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Employing a Host Material with Small Bandgap, ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, vol. 8, no. 25, p. 16186-16191	1-3, 15-18, 20-21, 24-28 4-14, 19, 22-23
X A	KR 10-2013-0142967 A (S F C L T D.) 2013. 12. 30, 段落【0386】－【0391】の【化学式 42-a】 (ファミリーなし)	27 1-26, 28
X A	KR 10-2011-0120075 A (S F C L T D.) 2011. 11. 03, 段落【0221】－【0226】の【化学式 4-a】 (ファミリーなし)	27 1-26, 28