

(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
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/009883 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025469

(22) 国際出願日: 2021年7月6日(06.07.2021)

(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 2020-118001 2020年7月8日(08.07.2020) JP

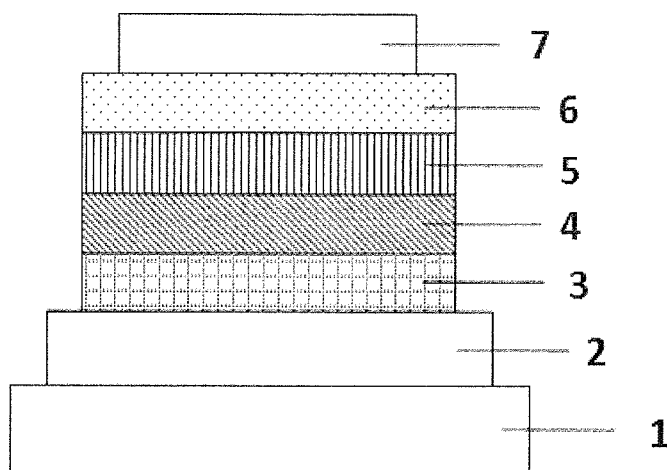
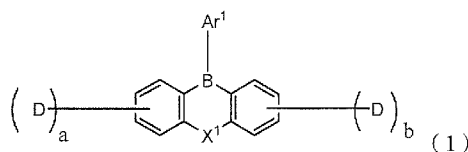
(71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州大学 (KYUSHU

UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 Fukuoka (JP).

(72) 発明者: 多田 匡志(TADA Masashi); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 相良 雄太(SAGARA Yuta); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 川田 敦志(KAWADA Atsushi); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 安田 琢磨(YASUDA Takuma); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 朴 仁燮(PARK In Seob);

(54) Title: HEAT-ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱活性化遅延蛍光材料、及び有機電界発光素子



(57) Abstract: Provided is a heat-activated delayed fluorescence-type organic EL element that is long lasting and that has high light emission efficiency. An organic EL element comprising a luminous layer between a positive electrode and a negative electrode facing each other, wherein a compound, in which a boron-containing electron acceptor backbone is linked with an electron donor backbone having a specific fused ring structure, is contained as a heat-activated delayed fluorescence material in at least one of the luminous layers, said compound is

〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). キム ジョンウク (KIM Jong Uk); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 敷田 蒼 (SHIKITA So); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 佐々木 一也, 外 (SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町 6 番 1 0 号 丸森ビル 7 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

represented by general formula (1), and X^1 in formula (1) represents O or S.

(57) 要約: 高発光効率、長寿命な熱活性化遅延蛍光型の有機EL素子を提供する。対向する陽極と陰極の間に、発光層を含む有機EL素子において、少なくとも1つの発光層に熱活性化遅延蛍光材料として特定の縮環構造を有する電子ドナー骨格と含ホウ素電子アクセプター骨格を連結した化合物を含有するものであり、上記化合物は下記一般式(1)で表され、式(1)中の X^1 はO又はSである。

明 細 書

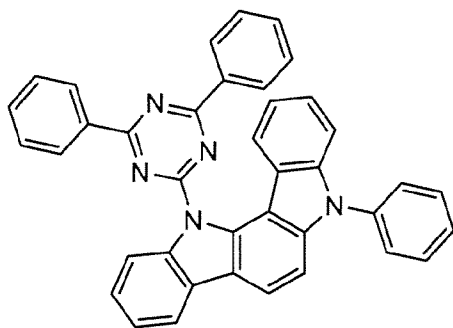
発明の名称：熱活性化遅延蛍光材料、及び有機電界発光素子

技術分野

- [0001] 本発明は、熱活性化遅延蛍光材料と、それを発光層に用いた有機電界発光素子（有機EL素子という）に関するものである。
- [0002] 有機EL素子に電圧を印加することで、陽極から正孔が、陰極からは電子がそれぞれ発光層に注入される。そして発光層において、注入された正孔と電子が再結合し、励起子が生成される。この際、電子スピンの統計則により、一重項励起子及び三重項励起子が1：3の割合で生成する。一重項励起子による発光を用いる蛍光発光型の有機EL素子は、内部量子効率 25% が限界であるといわれている。一方で三重項励起子による発光を用いる燐光発光型の有機EL素子は、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には、内部量子効率 100% まで高められることが知られている。
- [0003] 近年では、燐光型有機EL素子の長寿命化技術が進展し、携帯電話等のディスプレイへ応用されつつある。しかしながら青色の有機EL素子に関しては、実用的な燐光発光型の有機EL素子は開発されておらず、高効率であり、且つ長寿命な青色有機EL素子の開発が求められている。
- [0004] さらに最近では、遅延蛍光を利用した高効率の遅延蛍光型の有機EL素子の開発がなされている。例えば特許文献1には、遅延蛍光のメカニズムの1つであるTTF (Triplet-Triplet Fusion) 機構を利用した有機EL素子が開示されている。TTF機構は2つの三重項励起子の衝突によって一重項励起子が生成する現象を利用するものであり、理論上内部量子効率を 40% まで高められると考えられている。しかしながら、燐光発光型の有機EL素子と比較すると効率が低いため、更なる効率の改良が求められている。
- [0005] 一方で特許文献2では、熱活性化遅延蛍光 (TADF ; Thermally Activated Delayed Fluorescence) 機構を利用した有機EL素子が開示されている。TADF機構は一重項準位と三重項準位のエネルギー差が小さい材料において三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差が生じる現象を利用するものであり、

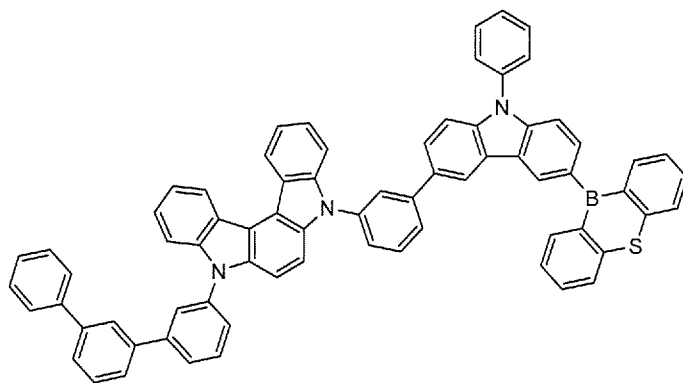
理論上内部量子効率を100%まで高められると考えられている。具体的に、特許文献2では、下記に示すようなインドロカルバゾール化合物からなる熱活性化遅延蛍光材料を開示している。

[化1]



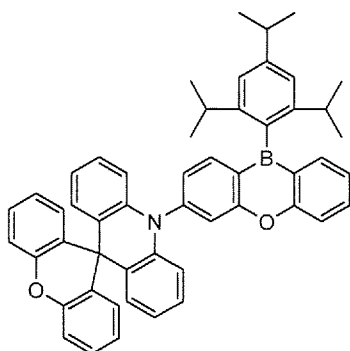
[0006] また、特許文献3では、下記に示すようなインドロカルバゾール化合物を遅延蛍光発光層に用いた有機電界発光素子を開示している。

[化2]



[0007] また、特許文献4では、下記に示すような熱活性化遅延蛍光材料を開示している。

[化3]



[0008] しかしながら、熱活性化遅延蛍光の有機EL素子についても燐光発光型の素子の場合と同様に寿命特性の更なる改善が求められている。つまり、このような熱活性化遅延蛍光発光材料を利用した遅延蛍光型の有機EL素子は、発光効率が低いという特徴があるが、更なる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：W02010/134350号公報

特許文献2：W02011/070963号公報

特許文献3：W02014/050904号公報

特許文献4：W02015/072537号公報

発明の概要

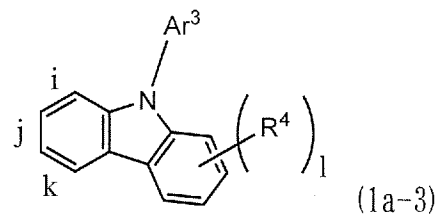
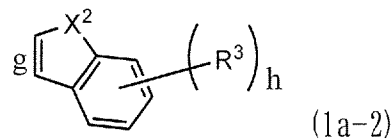
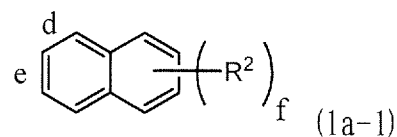
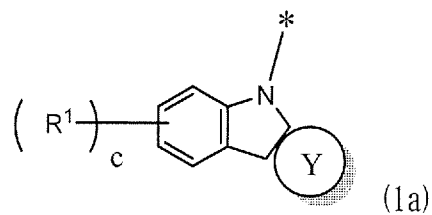
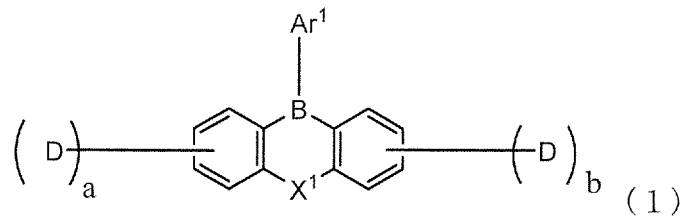
発明が解決しようとする課題

[0010] 有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子や光源として応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、このような現状を鑑みてなされたものであり、高効率で発光し、且つ高い駆動安定性を有して実用上有用な有機EL素子を得ることができる熱活性化遅延蛍光材料、及びこれを用いた有機EL素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表される熱活性化遅延材料であり、また、本発明は、対向する陽極と陰極の間に１つ以上の発光層を含む有機EL素子において、少なくとも１つの発光層が、前記の熱活性化遅延蛍光材料を含有することを特徴とする有機EL素子である。

[化4]



[0012] ここで、X¹はO又はSを表す。

Dは独立に、式（1a）で表される含窒素複素環であり、

式（1a）中の*は前記一般式（１）の環と結合する位置を表し、また、環Yは、前記式（1a-1）、（1a-2）、又は（1a-3）のいずれかである。

[0013] 環Yが前記式(1a-1)である場合、環Yはd又はeのいずれかの位置で縮合する。環Yが前記式（1a-2）である場合、環Yはgの位置で縮合し、X²はO、S、又はN-Ar²を表す。環Yが前記式（1a-3）である場合、環Yはi、j、又はkのいずれ

かの位置で縮合する。Ar¹~Ar³は、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香環が2~5個連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。R¹~R⁴は重水素、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基を表す。a、及びbは置換数を表し、0又は1の整数を表すが、a及びbが同時に0であることは無い。c、f、h、及びiは置換数を表し、0~4の整数を表す。

[0014] 前記式(1a)において、環Yが前記式(1a-2)、又は(1a-3)で表されることが好ましい。

[0015] 前記一般式(1)中のX¹がSであることが好ましい。

[0016] また、前記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光発光材料の一重項励起エネルギー(S1)と三重項励起エネルギー(T1)との差が0.20eVよりも小さいことがよく、好ましくは0.10eVよりも小さいことがよい。

発明の効果

[0017] 本発明の熱活性化遅延蛍光材料によれば、これを発光層に含有させることで、高発光効率、且つ長寿命な有機EL素子を提供することができるようになる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明で用いられる有機EL素子の構造例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の有機EL素子は、対向する陽極と陰極の間に、1つ以上の発光層を有し、発光層の少なくとも1層が、上記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光材料(TADF材料という。)を含有する。この有機EL素子は、対向する陽極と陰極の間に複数の層を有するが、複数の層の少なくとも1層は発光層であり、発光層には必要によりホスト材料を含有することができる。

さらに、上記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光材料以外の発光性

ドーパントを含有することができる。

上記一般式(1)について、以下で説明する。

[0020] 先ず、 X^1 はO又はSを表す。好ましくはSを表す。

[0021] Dは独立に、前記式(1a)で表される含窒素複素環であり、前記式(1a)中の環Yは、前記式(1a-1)、(1a-2)、又は(1a-3)のいずれかであり、好ましくは、式(1a-2)又は(1a-3)であり、より好ましくは式(1a-3)である。環Yが前記式(1a-1)である場合、環Yはd、又はeのいずれかの位置で縮合する。環Yが前記式(1a-2)である場合、環Yはgの位置で縮合する。 X^2 はO、S、又はN-Ar²を表し、好ましくはN-Ar²を表す。環Yが前記式(1a-3)である場合、環Yはi、j、又はkのいずれかの位置で縮合し、好ましくはiの位置で縮合する。a、及びbは置換数を表し、0又は1の整数を表すが、a及びbが同時に0であることは無い。

[0022] Ar¹~Ar³は、それぞれ独立に置換若しくは未置換の炭素数6~18の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香環が2~5個連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。好ましくは未置換の炭素数6~15の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~15の芳香族複素環基、又はこれらの芳香環が2~4個連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。より好ましくは未置換の炭素数6~12の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~12の芳香族複素環基、又はこれらの芳香環が2~3個連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。

[0023] 未置換のAr¹~Ar³の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、アントラセン、クリセン、ピレン、フェナントレン、トリフェニレン、フルオレン、ベンゾ[a]アントラセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノ

キサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、又はこれらが2～5個連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、又はこれらが2～4個連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基が挙げられる。より好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾール、又

はこれらが2～3連結して構成される化合物から1個の水素を取って生じる基が挙げられる。

[0024] これら芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又は連結芳香族基は、それぞれ置換基を有してもよい。置換基を有する場合の置換基は、シアノ基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数12～44のジアリールアミノ基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～18のアリールチオ基である。なお、置換基の数は0～5、好ましくは0～2がよい。芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が置換基を有する場合の炭素数の計算には、置換基の炭素数を含まない。しかし、置換基の炭素数を含んだ合計の炭素数が上記範囲を満足することが好ましい。

[0025] 上記置換基の具体例としては、シアノ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、ジアントラニルアミノ、ジフェナンスレニルアミノ、ジピレニルアミノ、メトキシ、エトキシ、フェノール、ジフェニルオキシ、メチルチオ、エチルチオ、チオフェノール、又はジフェニルチオが挙げられる。好ましくは、シアノ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、フェノール、又はチオフェノールが挙げられる。

[0026] $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、重水素、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6～18の芳香族炭化水素基、又は炭素数3～17の芳香族複素環基を表す。このうち好ましくは、重水素、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6～15の芳香族炭化水素基、又は炭素数3～15の芳香族複素環基を表す。より好ましくは、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基、又は炭素数3～12の芳香族複素環基を表す。c、f、h、及びlは0～4の整数を表す。

[0027] $R^1 \sim R^4$ が炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルが挙げられる。

[0028] $R^1 \sim R^4$ が未置換の炭素数6～18の芳香族炭化水素基、又は未置換の炭素数3～17の芳香族複素環基である場合の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、アントラセン、クリセン、ピレン、フェナントレン、トリフェニレン、フルオレン、ベンゾ[a]アントラセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾールから1個の水素を取って生じる基が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾールから1個の水素を取って生じる基が挙げられる。より好ましくは、ベンゼン、ナフ

タレン、アズレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、チオフェン、イソチアゾール、チアゾール、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラジン、フラン、イソキサゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、チアジアゾール、フタラジン、テトラゾール、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾチアジアゾール、プリン、ピラノン、クマリン、イソクマリン、クロモン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾセレノフェン、カルバゾールから1個の水素を取って生じる基が挙げられる。

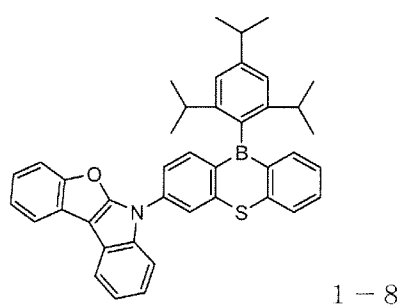
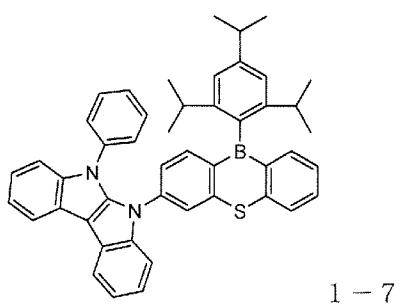
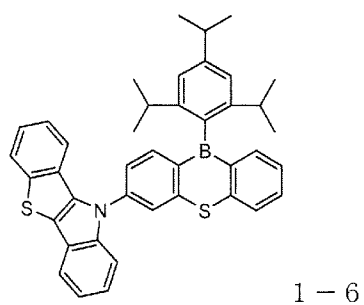
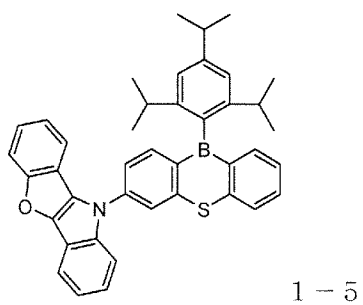
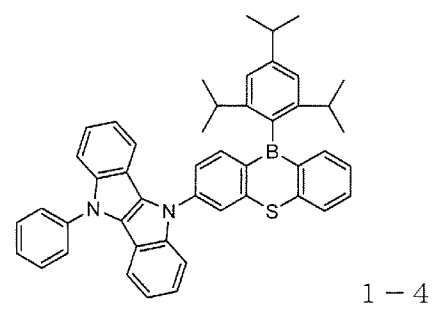
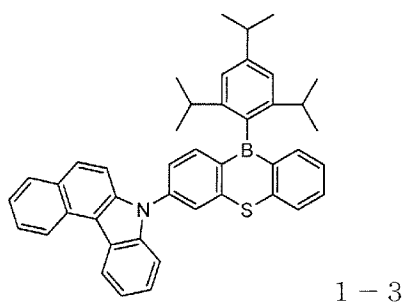
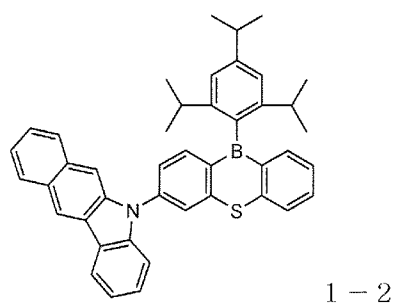
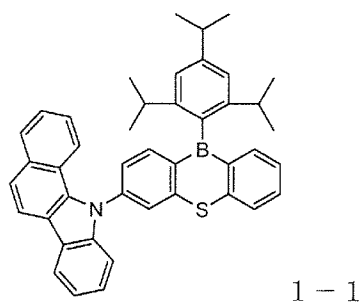
[0029] これら芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、それぞれ置換基を有してもよい。置換基を有する場合の置換基は、シアノ基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数12～44のジアリールアミノ基である。なお、置換基の数は0～5、好ましくは0～2がよい。芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が置換基を有する場合の炭素数の計算には、置換基の炭素数を含まない。しかし、置換基の炭素数を含んだ合計の炭素数が上記範囲を満足することが好ましい。

[0030] 上記置換基の具体例としては、シアノ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、ジナフチルアミノ、ジアントラニルアミノ、ジフェナンスレニルアミノ、ジピレニルアミノが挙げられる。好ましくは、シアノ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ジフェニルアミノ、ナフチルフェニルアミノ、又はジナフチルアミノが挙げられる。

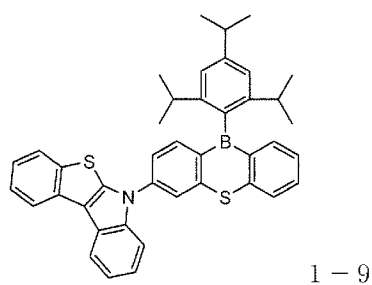
[0031] 一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光材料の具体的な例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

[0032]

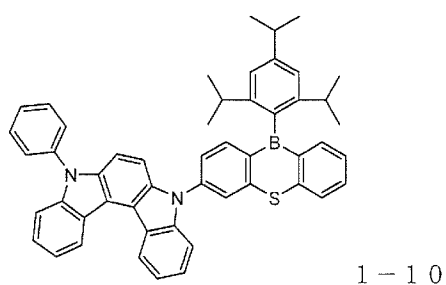
[化5]



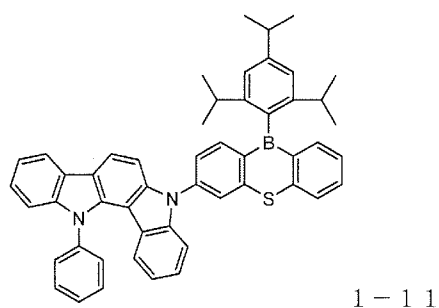
[化6]



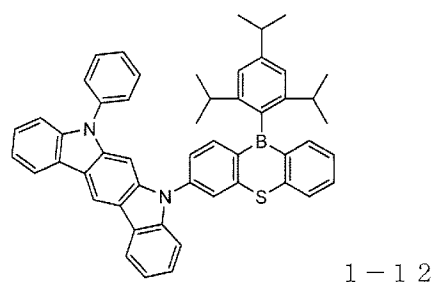
1-9



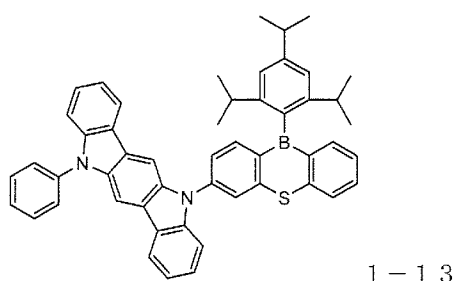
1-10



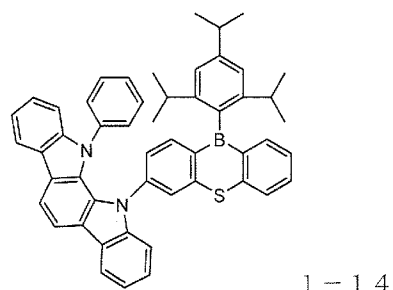
1-11



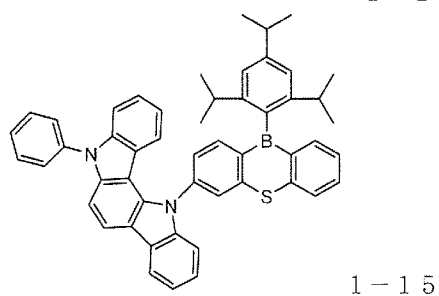
1-12



1-13

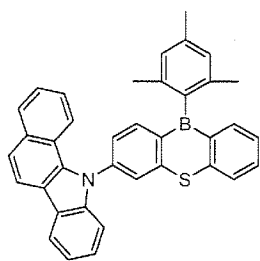


1-14

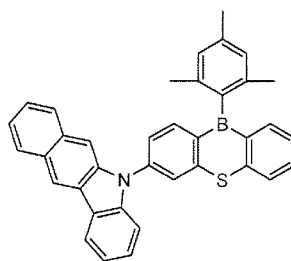


1-15

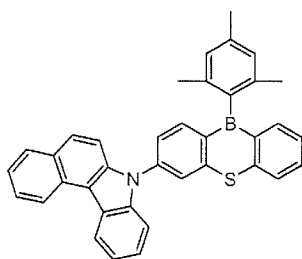
[化7]



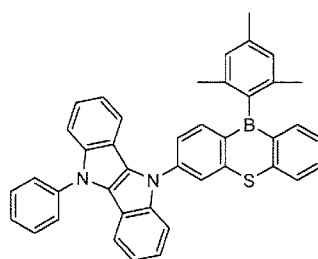
1-16



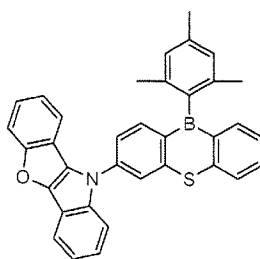
1-17



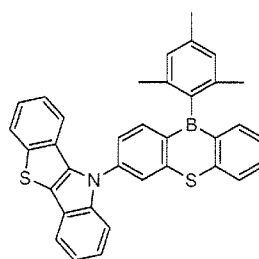
1-18



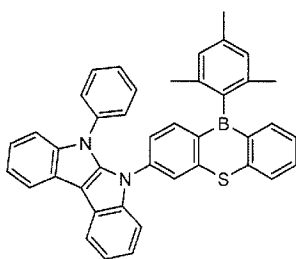
1-19



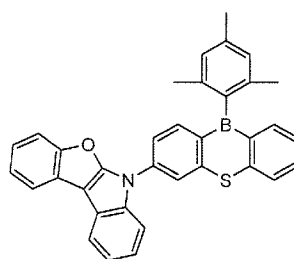
1-20



1-21

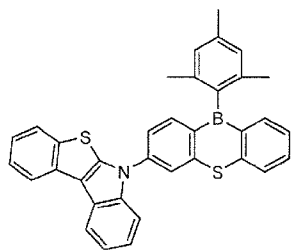


1-22

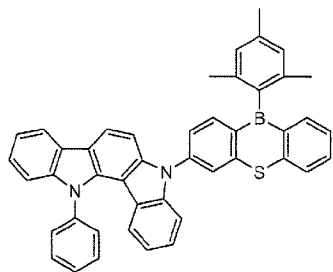


1-23

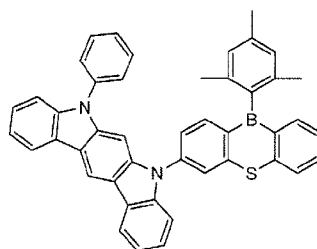
[化8]



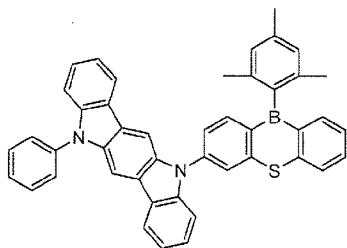
1-24



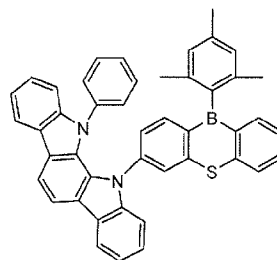
1-25



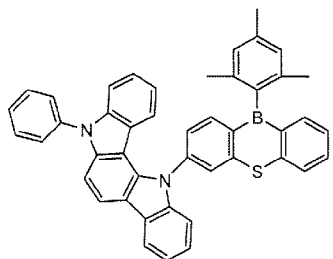
1-26



1-27

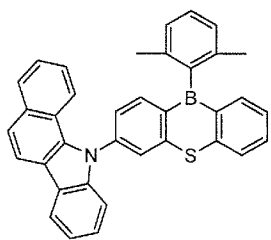


1-28

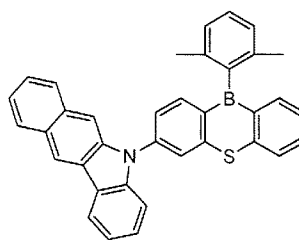


1-29

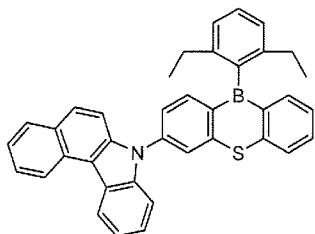
[化9]



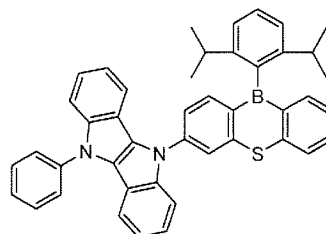
1-30



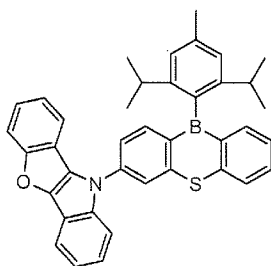
1-31



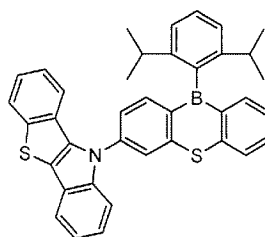
1-32



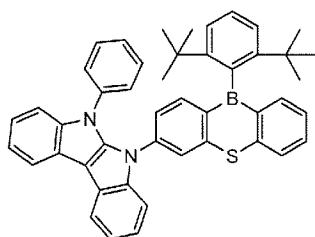
1-33



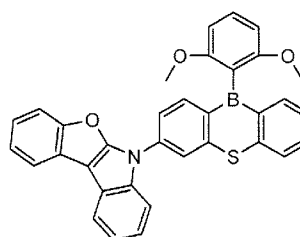
1-34



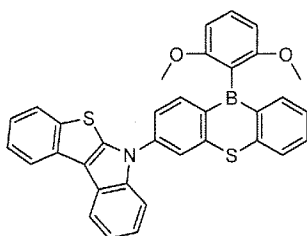
1-35



1-36

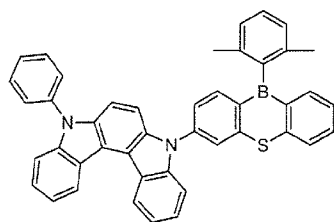


1-37

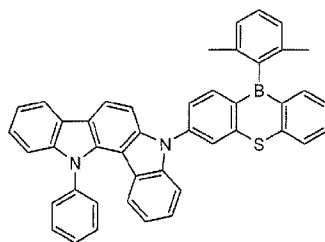


1-38

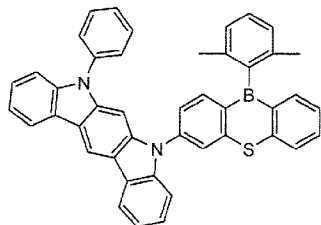
[化10]



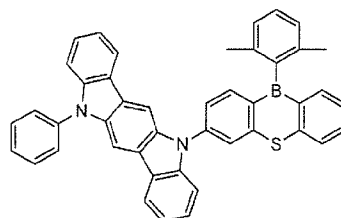
1-39



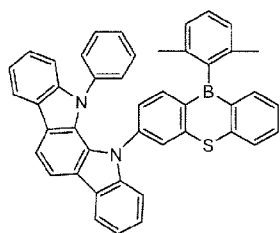
1-40



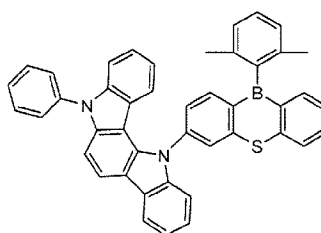
1-41



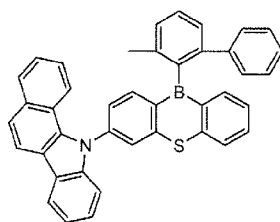
1-42



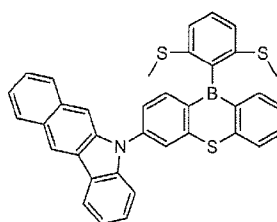
1-43



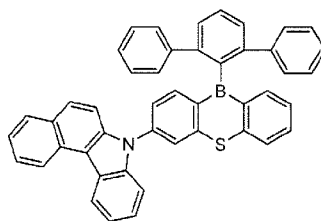
1-44



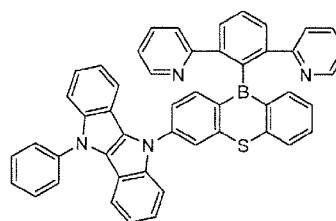
1-45



1-46

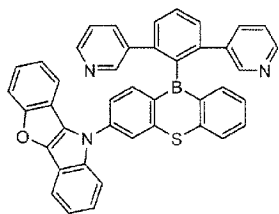


1-47

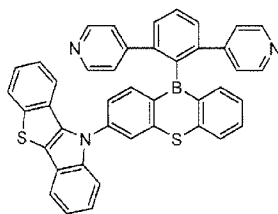


1-48

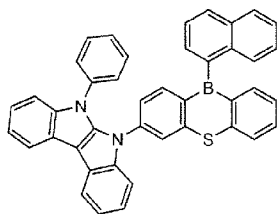
[化11]



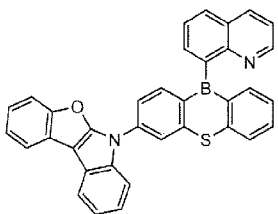
1-49



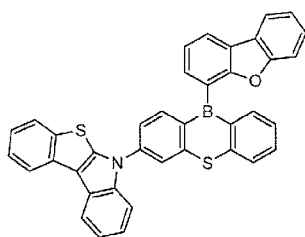
1-50



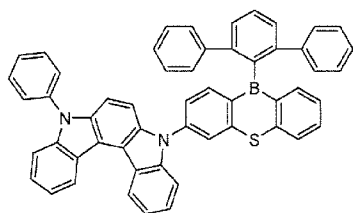
1-51



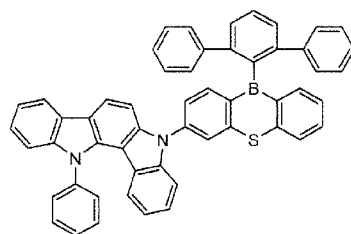
1-52



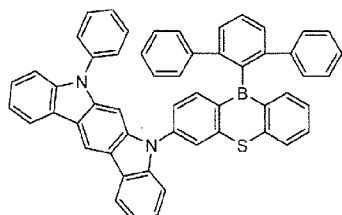
1-53



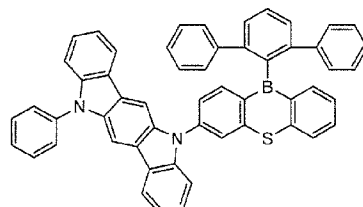
1-54



1-55

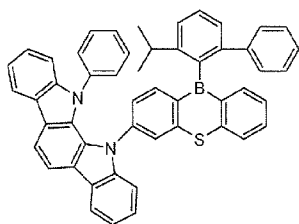


1-56

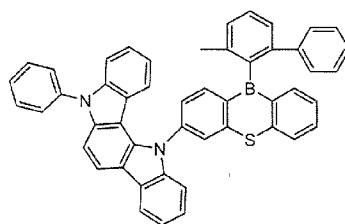


1-57

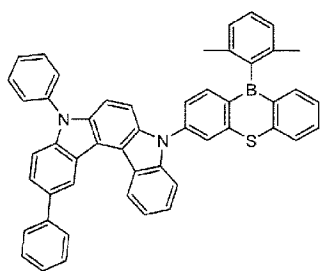
[化12]



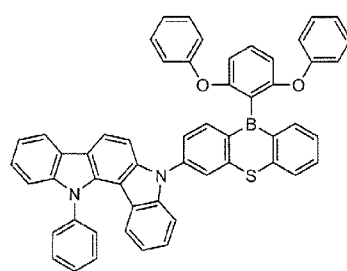
1-58



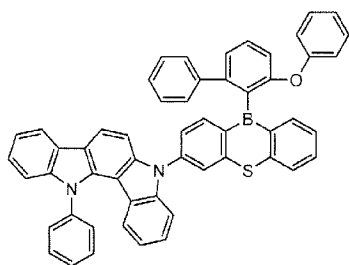
1-59



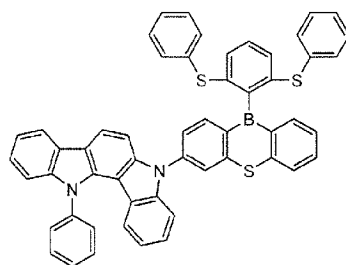
1-60



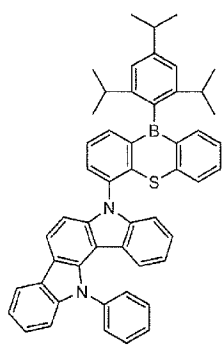
1-61



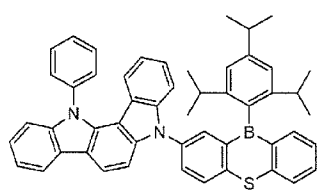
1-62



1-63

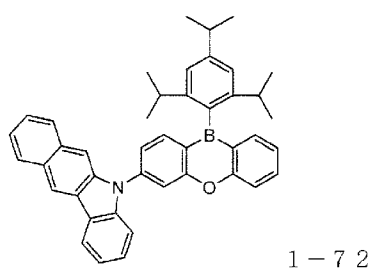
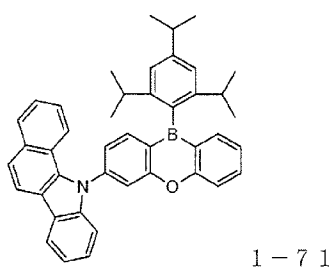
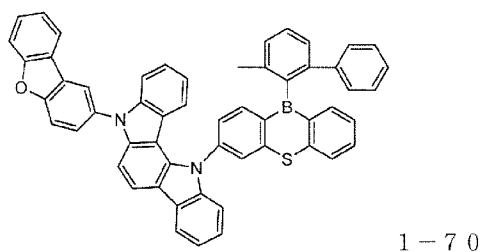
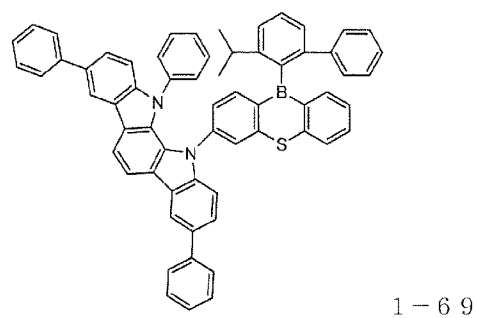
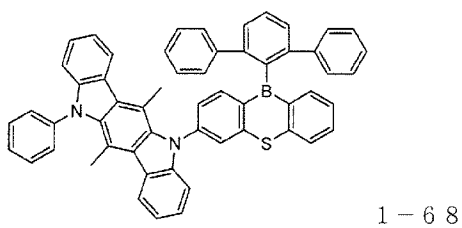
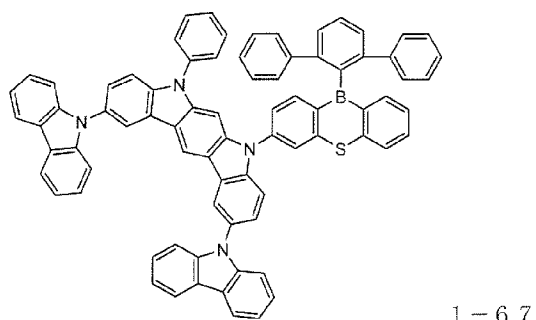
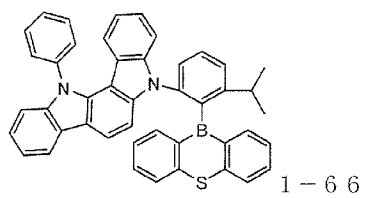


1-64

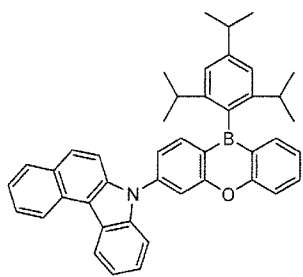


1-65

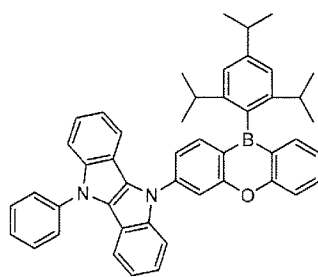
[化13]



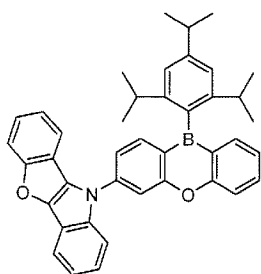
[化14]



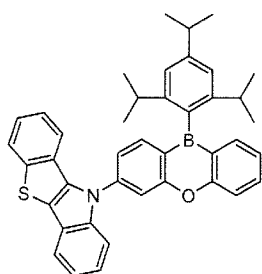
1-73



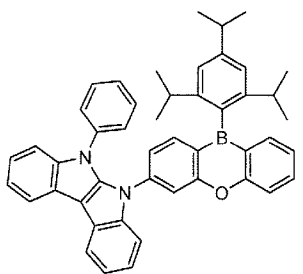
1 - 7 4



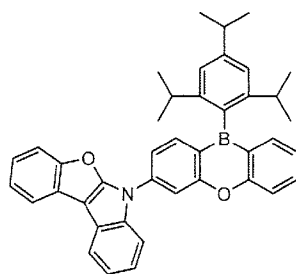
1 - 7 5



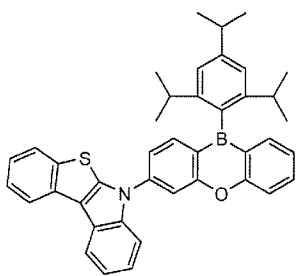
1 - 7 6



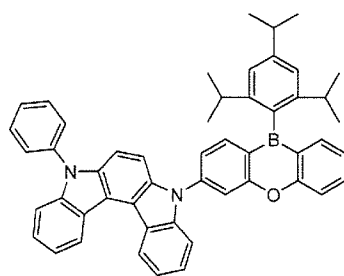
1 - 7 7



1 - 7 8

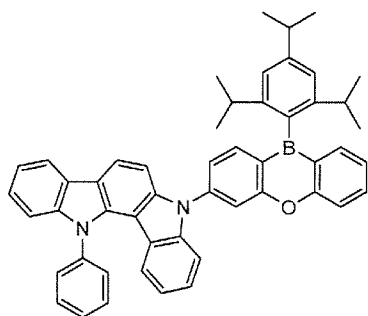


1 - 7 9

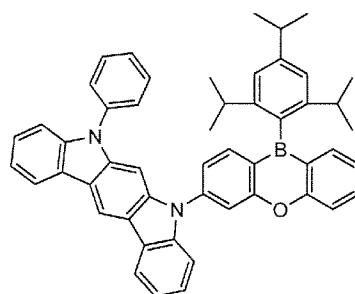


1-80

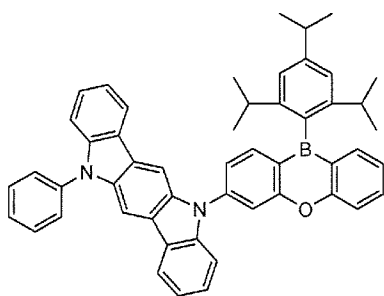
[化15]



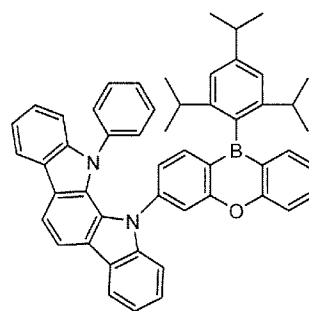
1-81



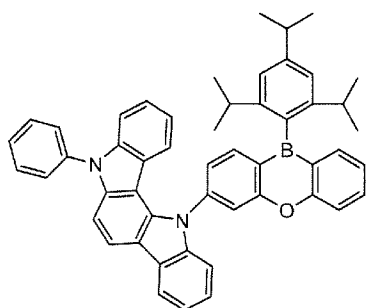
1-82



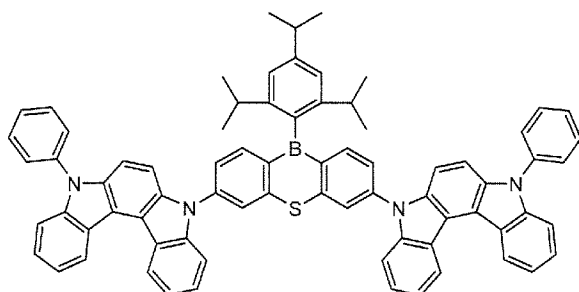
1-83



1-84

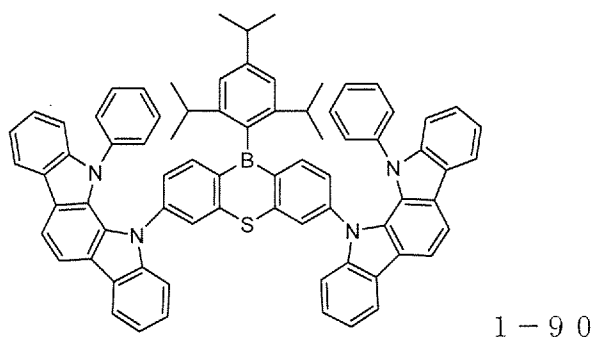
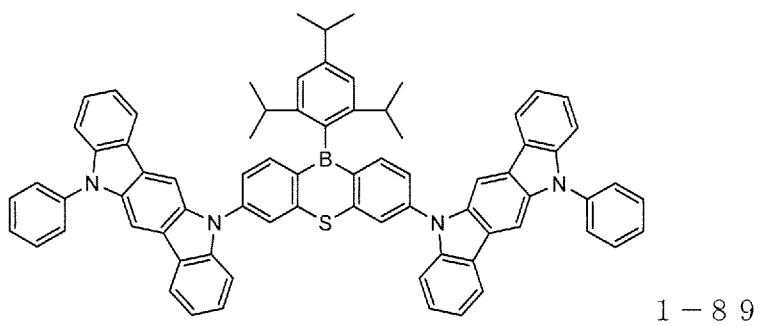
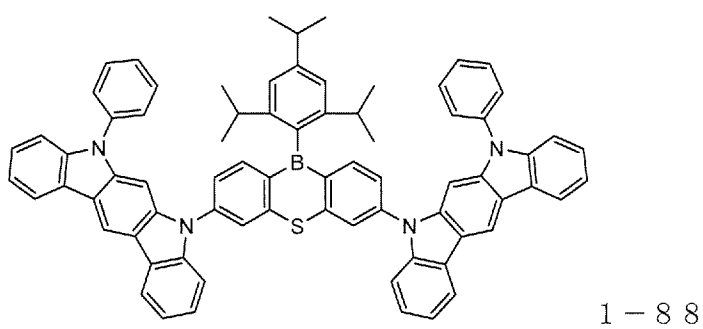
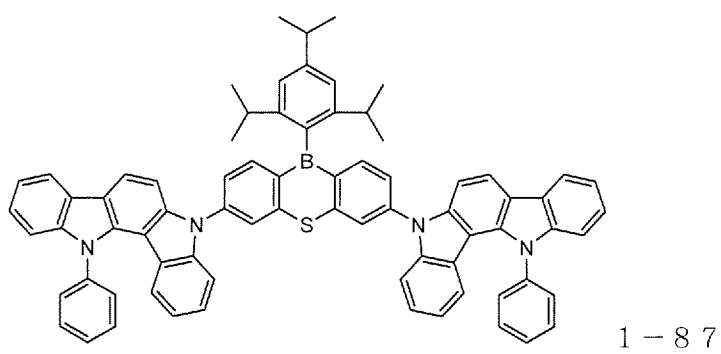


1-85

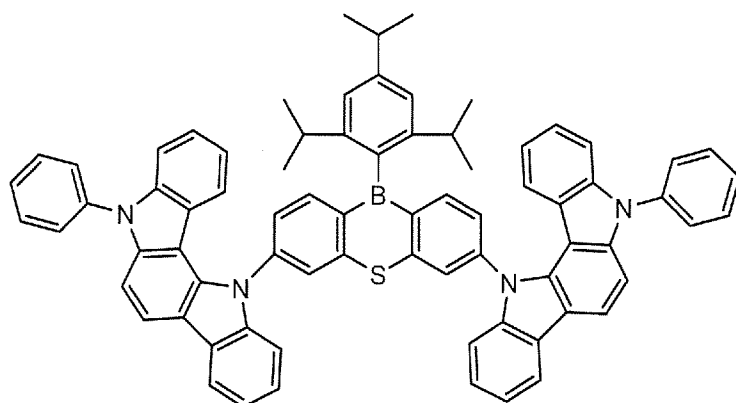


1-86

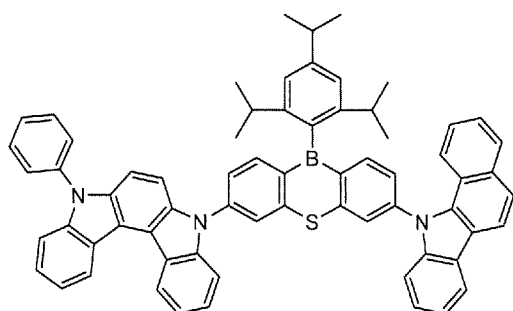
[化16]



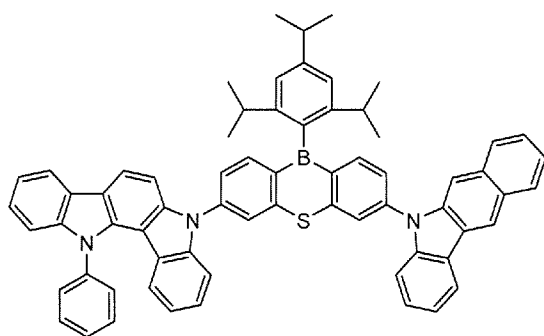
[化17]



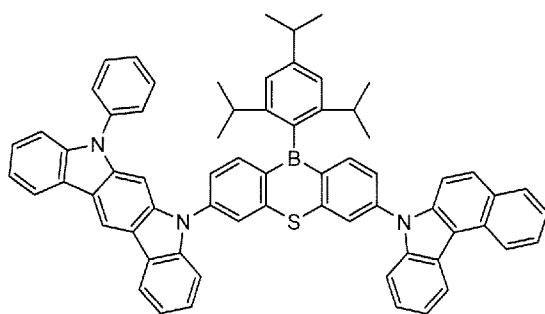
1-9 1



1-9 2

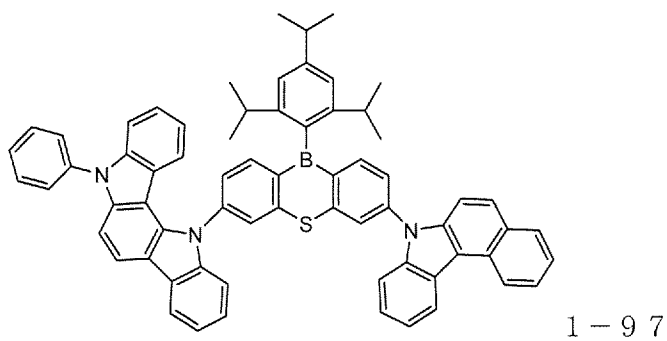
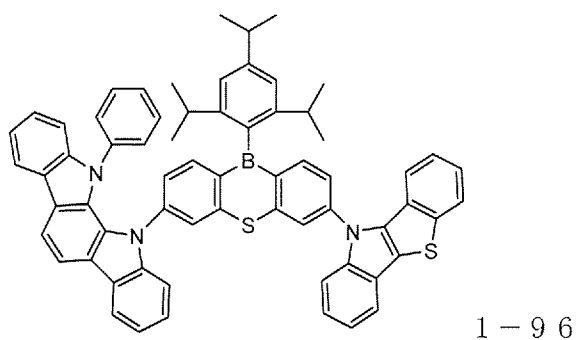
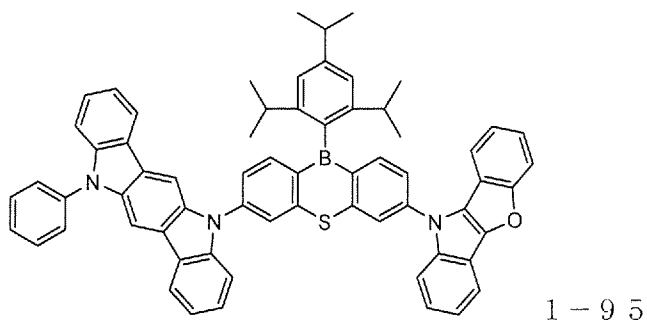


1-9 3



1-9 4

[化18]



[0033] 前記一般式(1)で表される熱活性化遅延蛍光材料は、一重項励起エネルギー(S1)と三重項励起エネルギー(T1)との差($\Delta\text{EST}=\text{S1}-\text{T1}$)が0.20eVよりも小さいものであることが好ましく、0.10eVよりも小さいものであることがより好ましい。

[0034] ここで、S1、T1は次のようにして測定される。

石英基板上に真空蒸着法にて、真空度 10^{-4}Pa 以下の条件にて試料化合物(熱活性化遅延蛍光材料)を蒸着し、蒸着膜を100nmの厚さで形成する。S1は、こ

の蒸着膜の発光スペクトルを測定し、発光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値 $\lambda_{\text{edge}}[\text{nm}]$ を次に示す式 (i) に代入して S1 を算出する。

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

[0035] 一方の T1 は、前記蒸着膜の燐光スペクトルを測定し、この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値 $\lambda_{\text{edge}}[\text{nm}]$ を式 (ii) に代入して T1 を算出する。

$$T1[\text{eV}] = 1239.85 / \lambda_{\text{edge}} \quad (\text{ii})$$

[0036] 前記一般式 (1) で表される熱活性化遅延蛍光材料を発光性ドーパント、又は TADF 材料として、発光層に含有させることで優れた遅延蛍光型の有機 EL 素子とすることができる。

[0037] また、発光層には必要により、前記一般式 (1) で表される熱活性化遅延蛍光材料と共にホスト材料を含有させることができる。ホスト材料を含有させることにより、優れた有機 EL 素子となる。

[0038] また、発光層には必要により、前記一般式 (1) で表される熱活性化遅延蛍光材料と共に前記一般式 (1) で表されるもの以外の蛍光発光材料を発光性ドーパントとして含有させることができる。蛍光発光材料を含有させることにより、優れた有機 EL 素子となる。この場合、発光層には更にホスト材料を含有させることができる。

[0039] 次に、本発明の有機 EL 素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機 EL 素子の構造はこれに限定されない。

[0040] 図 1 は本発明に用いられる一般的な有機 EL 素子の構造例を示す断面図であり、1 は基板、2 は陽極、3 は正孔注入層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は電子輸送層、7 は陰極を表す。本発明の有機 EL 素子は発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有してもよい。励起子阻止層は発光層の陰極側、陽極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機 EL 素子では、陽極、発光層、そして陰極を必須の層として有するが、必須

の層以外に正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか、または両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれかまたは両者を意味する。

[0041] 図1とは逆の構造、すなわち基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も必要により層を追加、省略することが可能である。なお、上述したような有機EL素子において、陽極や陰極のような電極以外に基板上で積層構造を構成する層をまとめて有機層という場合がある。

[0042] ー基板ー

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来から有機EL素子に用いられているものであればよく、例えばガラス、透明プラスチック、石英等からなるものを用いることができる。

[0043] ー陽極ー

有機EL素子における陽極材料としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物からなる材料が好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In₂O₃-ZnO)等の非晶質で、透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ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(100μm以上程度)は、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは有機導電性化合物のような塗布可能な物質を用いる場合には印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が

好ましい。膜厚は材料にもよるが、通常10～1000nm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0044] ー陰極ー

一方、陰極材料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、電気伝導性化合物又はこれらの混合物からなる材料が用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの陰極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度は向上し、好都合である。

[0045] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で形成した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に形成することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0046] ー発光層ー

発光層は陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層である。発光層には、一般式

(1) で表されるTADF材料を単独で使用してもよいし、このTADF材料をホスト材料と共に使用してもよい。TADF材料をホスト材料と共に使用する場合、TADF材料は発光性ドーパントとなる。

また、前記一般式(1)で表されるTADF材料を前記一般式(1)で表されるもの以外の蛍光発光材料と共に使用してもよい。蛍光発光材料と共に使用する場合は、更にホスト材料と共に使用してもよい。前記一般式(1)で表されるTADF材料を蛍光発光材料と共に使用する場合は、蛍光発光材料が発光性ドーパントとなる。

[0047] 発光性ドーパントの含有量は、ホスト材料に対して0.1~50wt%であることが好ましく、0.1~40wt %であることがより好ましい。

[0048] 発光層におけるホスト材料としては、燐光発光素子や蛍光発光素子で 사용되는公知のホスト材料をすることができる。使用できる公知のホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ高いガラス転移温度を有する化合物であり、前記一般式(1)で表されるTADF材料のT1よりも大きいT1を有していることが好ましい。また、ホスト材料にTADF活性な化合物を用いてもよく、その場合 ΔE_{ST} が0.20eV以下の化合物が好ましい。

[0049] 公知のホストは、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホストの具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニレン誘導体、カルボラン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が

挙げられる。

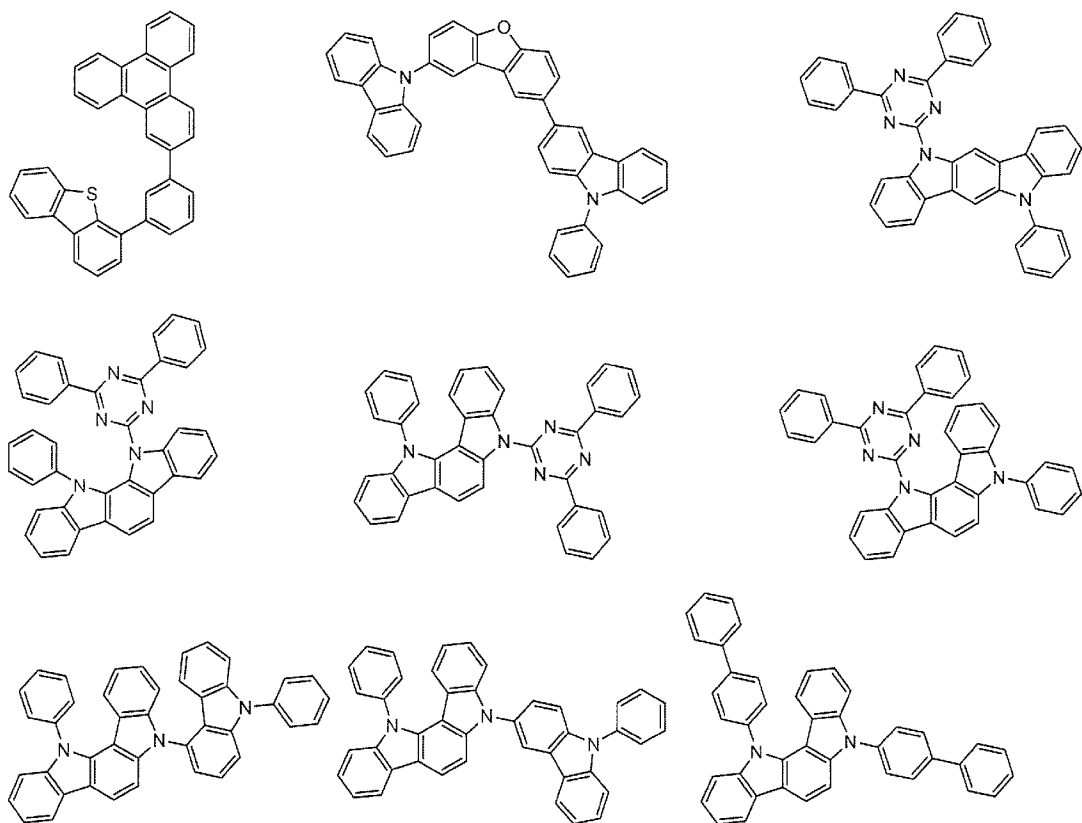
[0050] ホストを複数種使用する場合は、それぞれのホストを異なる蒸着源から蒸着するか、蒸着前に予備混合して予備混合物とすることで1つの蒸着源から複数種のホストを同時に蒸着することもできる。

[0051] 予備混合の方法としては可及的に均一に混合できる方法が望ましく、粉碎混合や、減圧下又は窒素のような不活性ガス雰囲気下で加熱溶融させる方法や、昇華等が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

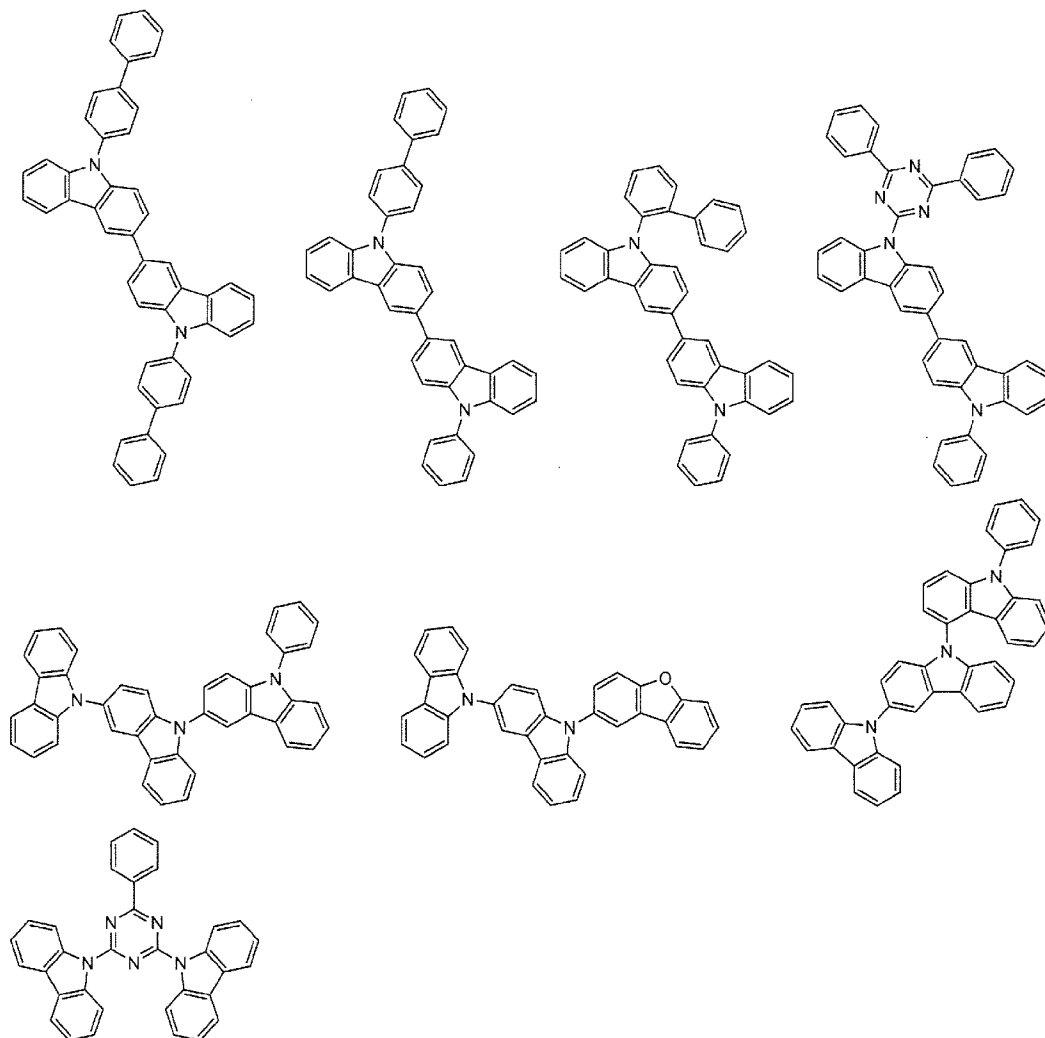
[0052] ホスト、及びその予備混合物の形態は、粉体、スティック状、または顆粒状であってもよい。

[0053] 好ましいホストとしては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

[0054] [化19]



[化20]



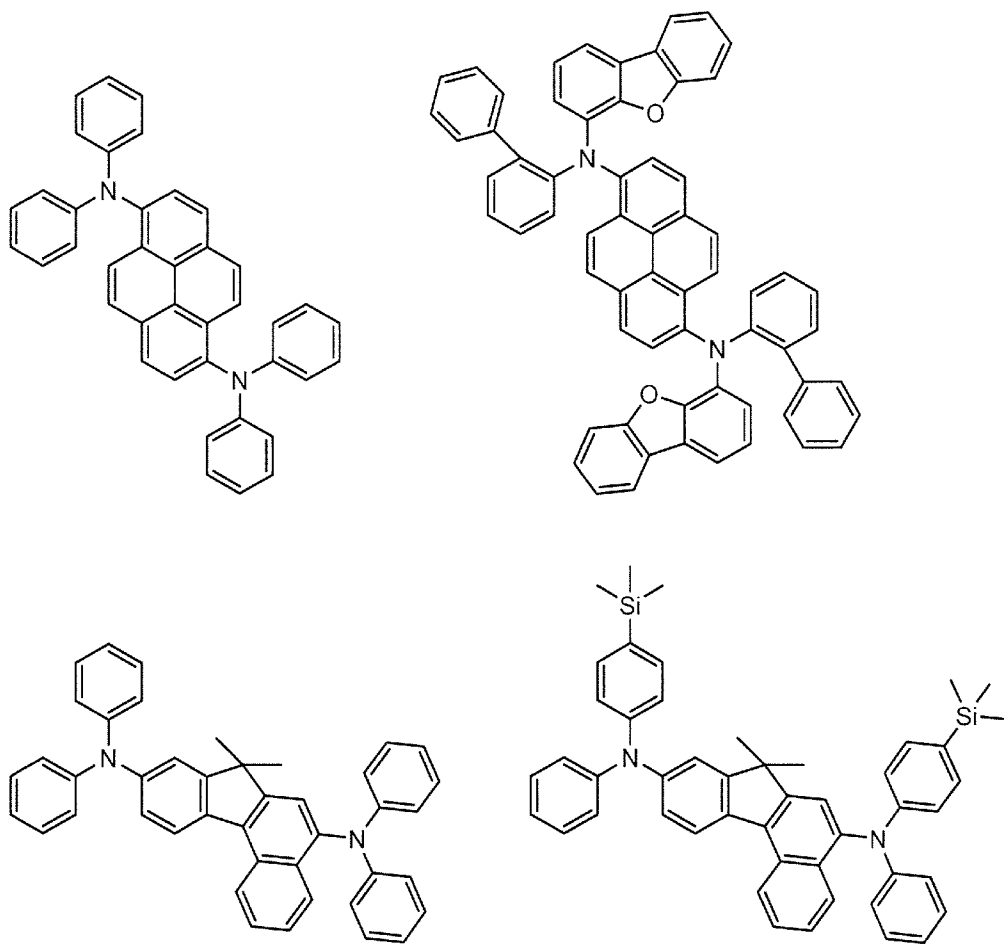
[0055] 発光層に前記一般式（１）で表されるもの以外の蛍光発光材料を使用する場合の蛍光発光材料としては、例えば、縮合多環芳香族誘導体、スチリルアミン誘導体、縮合環アミン誘導体、ホウ素含有化合物、ピロール誘導体、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体等が挙げられる。これらの中でも、縮合環アミン誘導体、ホウ素含有化合物、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体が好ましい。

縮合環アミン誘導体としては、例えば、ジアミンピレン誘導体、ジアミノクリセン誘導体、ジアミノアントラセン誘導体、ジアミノフルオレノン誘導体、ベンゾフロ骨格が１つ以上縮環したジアミノフルオレン誘導体等が挙げられる。

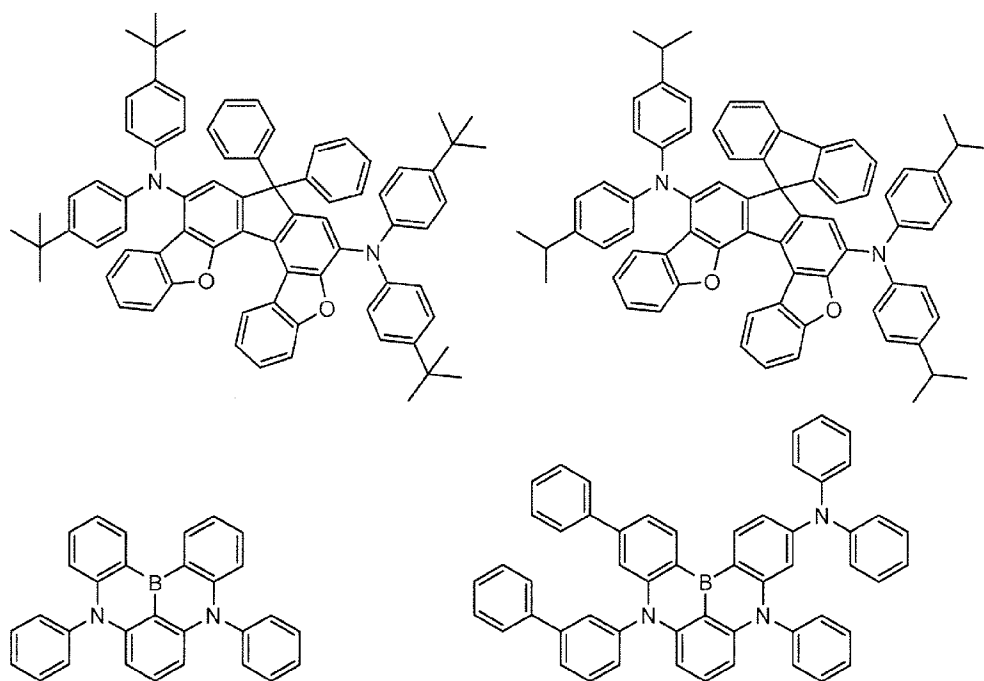
ホウ素含有化合物としては、例えば、ピロメテン誘導体、トリフェニルボラン誘導体等が挙げられる。

[0056] 前記一般式（１）で表されるもの以外の好ましい蛍光発光材料としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

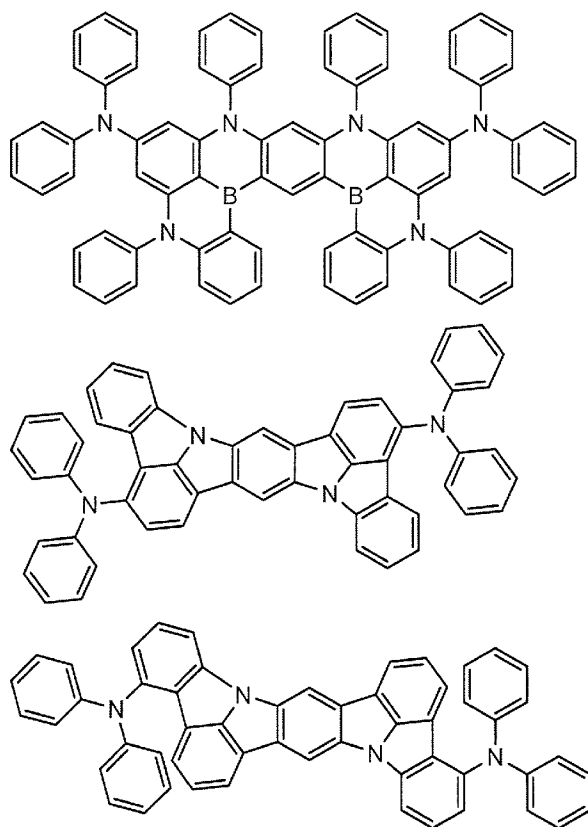
[0057] [化21]



[化22]



[化23]



[0058] ー注入層ー

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

[0059] ー正孔阻止層ー

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

[0060] ー電子阻止層ー

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。電子阻止層の材料としては、公知の電子阻止層材料を用いることができる。

[0061] ー励起子阻止層ー

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2つ以上の発光層が隣接する素子において、隣接する2つの発光層の間に挿入することができる。このような励起子阻止層の材料としては、公知の励起子阻止層材料を用いることができる。

[0062] 発光層に隣接する層としては、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層などがあるが、これらの層が設けられない場合は、正孔輸送層、電子輸送層などが隣接層となる。

[0063] ー正孔輸送層ー

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

[0064] 正孔輸送材料としては、正孔の注入、又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。かかる正孔輸送材料としては例えば、ポルフィリン誘導体、アリアルアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルアルカン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、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、ポルフィリン誘導体、アリアルアミン誘導体及びスチリルアミン誘導体を用いることが好ましく、アリアルアミン化合物を用いることがより好ましい。

[0065] ー電子輸送層ー

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

[0066] 電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントロリン等の多環芳香族誘導体、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、ビピリジン誘導体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体等が挙げられる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高

分子材料を用いることもできる。

[0067] 本発明の有機EL素子を作製する際の、各層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

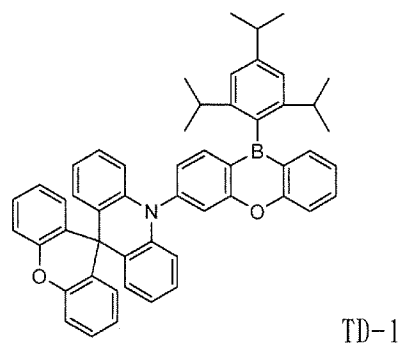
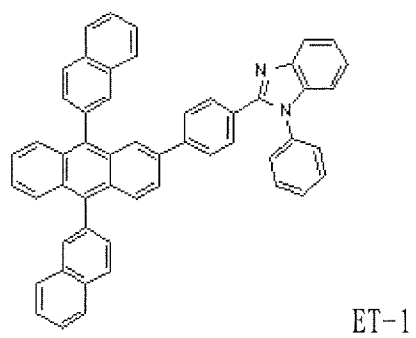
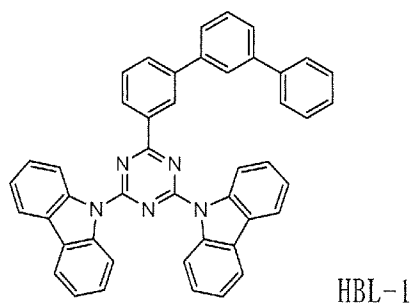
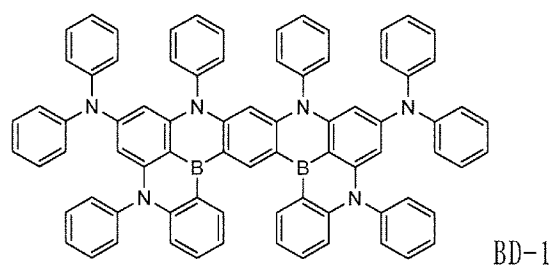
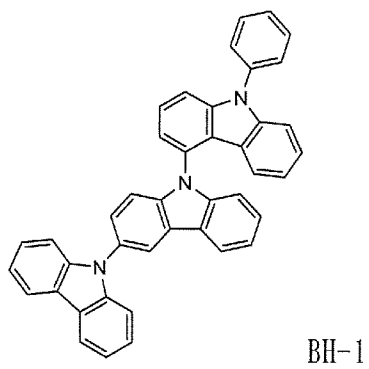
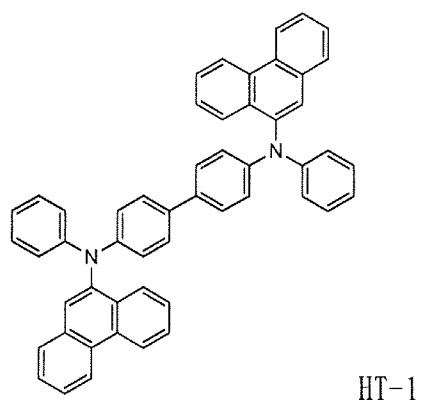
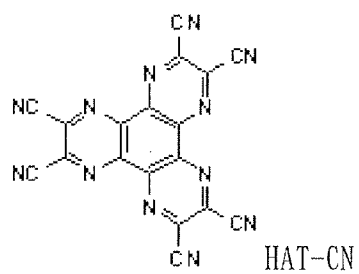
実施例

[0068] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0069] 実施例及び比較例で用いた化合物を次に示す。

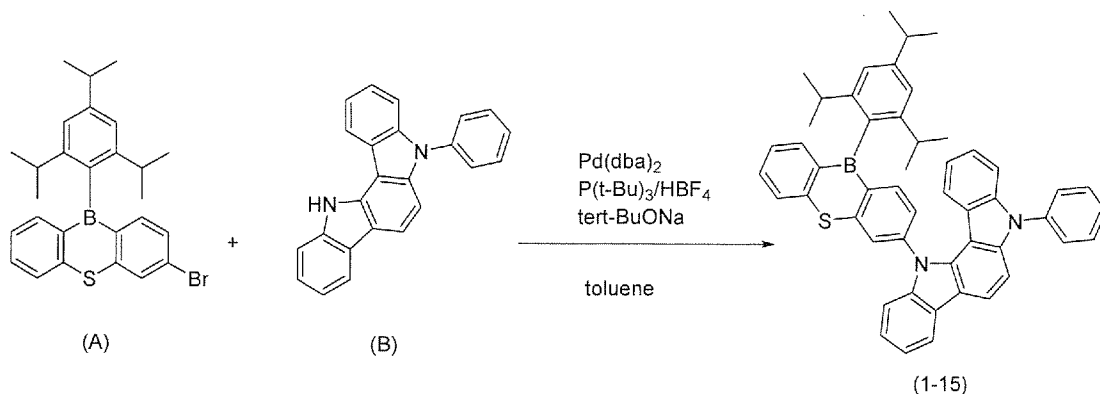
[0070]

[化24]



[0071] 合成例 1

[化25]

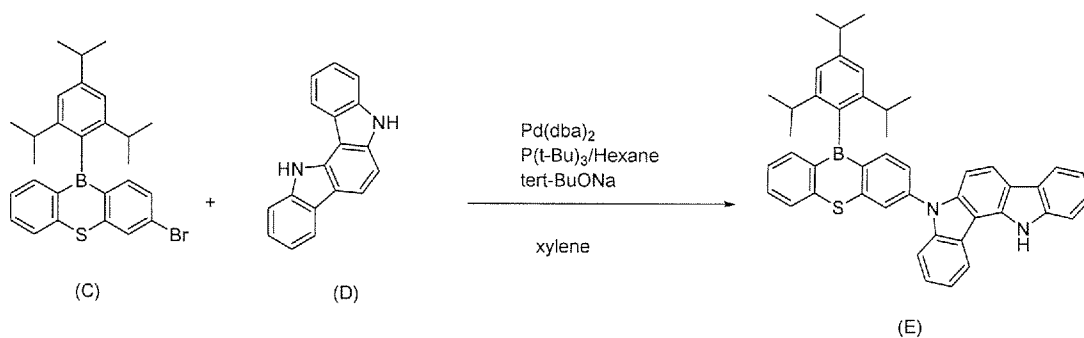


[0072] 上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (A) 2.0g、原料 (B) 1.5g、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート [P(t-Bu)₃/HBF₄] 0.24g、ナトリウム tert-ブトキシド (tert-BuONa) 1.2g、トルエン 42ml を三口フラスコに入れ、80℃で15分間攪拌後、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) [Pd(dba)₂] 0.12gを加え110℃で30分攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を水洗し、有機層を濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮物にトルエン21gを加え、110℃で加熱溶解後、イソプロピルアルコールを10g加え、室温まで冷却した。析出した固体をろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで化合物 (1-15) 2.3 g (収率 : 75%) を得た。

APCI-TOFMS m/z 729[M+1]

[0073] 合成例 2

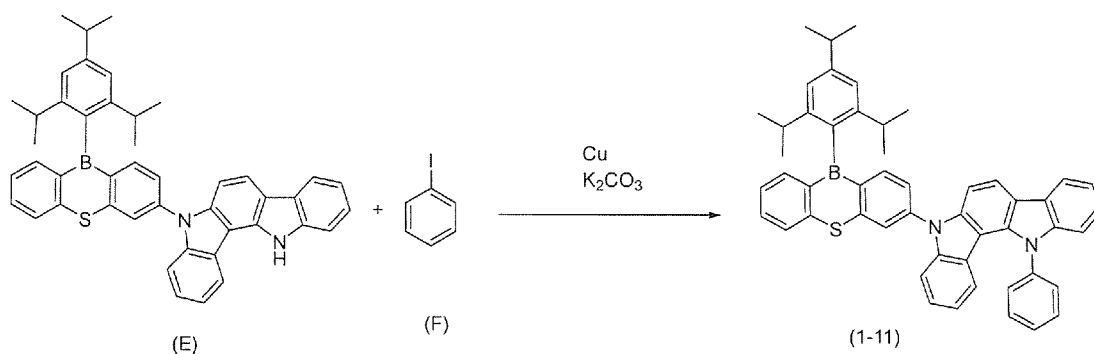
[化26]



[0074] 上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (C) 2.60g、原料 (D)

2.79g、tert-BuONa 1.57g、キシレン 55mlを三口フラスコに入れ、室温で20分間攪拌後、トリ-tert-ブチルホスフィン・ヘキサン溶液 [P(t-Bu)₃/Hexane (10wt% in hexane)] 2.22g、Pd(dba)₂ 0.16g を加え90℃で30分攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、有機層を濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、得られた固体を減圧乾燥することで化合物 (E) 2.70g (収率 : 76%) を得た。

[0075] [化27]

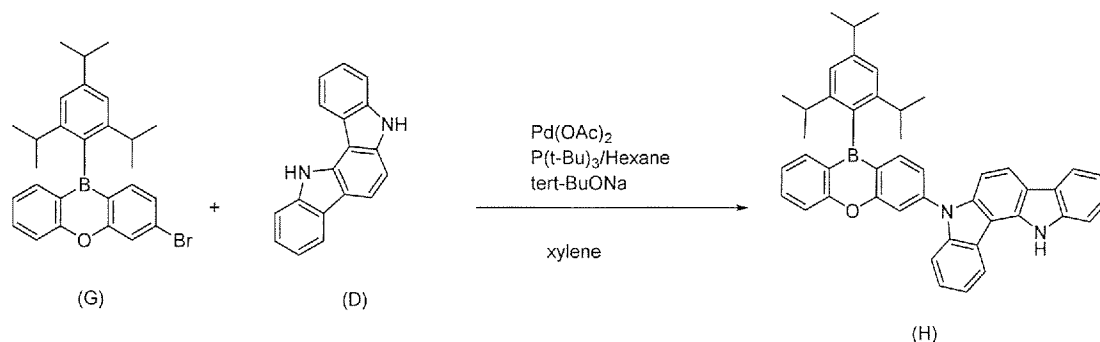


[0076] 次いで、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (E) 2.50g、原料 (F) 23.44g、銅 1.46g、炭酸カリウム5.82gを三口フラスコに入れ、190℃で2.5時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた固体にイソプロピルアルコール40gを加え、1時間加熱攪拌後、室温まで冷却した。固体をろ過し、減圧乾燥することで化合物 (1-11) 2.20g (収率 : 79%) を得た。

APCI-TOFMS m/z 729[M+1]

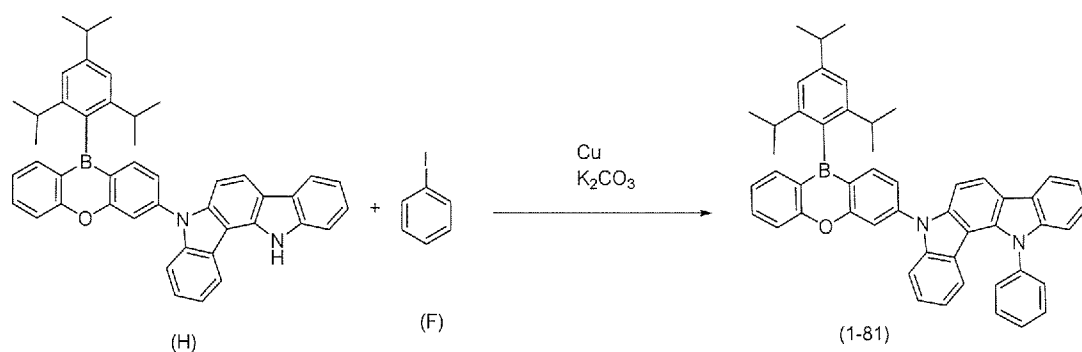
[0077] 合成例 3

[化28]



[0078] 上記の反応式で示したように、窒素雰囲気下、原料 (G) 4.00g、原料 (D) 2.22g、*tert*-BuONa 1.67g、酢酸パラジウム(II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 0.10g、キシレン 300mlを三口フラスコに入れ、室温で20分間攪拌後、 $\text{P(t-Bu)}_3/\text{Hexane}$ (10wt% in hexane) 0.88g を加え140℃で3時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、有機層を濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、得られた固体を減圧乾燥することで化合物 (H) 1.49g (収率：27%) を得た。

[0079] [化29]



[0080] 次いで、窒素雰囲気下、上記で得られた中間体 (H) 1.49g、原料 (F) 183g、銅 0.97g、炭酸カリウム3.56gを三口フラスコに入れ、190℃で6時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液をろ過し、得られた溶液を濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた固体にイソプロピルアルコール100gを加え、2時間加熱攪拌後、室温まで冷却した。固体をろ過し、減圧乾燥することで化合物 (1-81) 1.28g (収率：77%) を得た。

APCI-TOFMS m/z 716[M+1]

[0081] 実験例 1

合成例 1 で得られた化合物1-15の蛍光寿命を次のようにして測定した。

まず、石英基板に対して、真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa以下の条件で化合物1-15と先に示したBH-1とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物1-15の濃度が30質量%である共蒸着膜を100nmの厚さで形成した。この薄膜の発光スペクトルを測定したところ、474nmをピークとする発光が確認された。また、窒素雰囲気下で小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス（株）製Quantaaurus-tau）により発光寿命を測定した。発光寿命が1.6nsの蛍光発光と $1.9\mu s$ の遅延蛍光発光とが観測され、化合物1-15が遅延蛍光発光を示す化合物であることが確認された。

[0082] 実験例 2

合成例 2 で得られた化合物1-11の蛍光寿命を次のようにして測定した。

まず、石英基板に対して、真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa以下の条件で化合物1-11と先に示したBH-1とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物1-11の濃度が30質量%である共蒸着膜を100nmの厚さで形成した。この薄膜の発光スペクトルを測定したところ、473nmをピークとする発光が確認された。また、窒素雰囲気下で小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス（株）製Quantaaurus-tau）により発光寿命を測定した。発光寿命が2.0nsの蛍光発光と $1.7\mu s$ の遅延蛍光発光とが観測され、化合物1-11が遅延蛍光発光を示す化合物であることが確認された。

[0083] 実験例 3

合成例 3 で得られた化合物1-81の蛍光寿命を次のようにして測定した。

まず、石英基板に対して、真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa以下の条件で化合物1-81と先に示したBH-1とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物1-81の濃度が30質量%である共蒸着膜を100nmの厚さで形成した。この薄膜の発光スペクトルを測定したところ、455nmをピークとする発光が確認された。また、窒素雰囲気下で小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス（株）製Quantaaurus-tau）

により発光寿命を測定した。発光寿命が7.4nsの蛍光発光と1.5 μ sの遅延蛍光発光とが観測され、化合物1-81が遅延蛍光発光を示す化合物であることが確認された。

[0084] 実験例 4

前述の特許文献4に記載されているTD-1の蛍光寿命を次のようにして測定した。

まず、石英基板に対して、真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa以下の条件でTD-1と先に示したBH-1とを異なる蒸着源から蒸着し、TD-1の濃度が30質量%である共蒸着膜を100nmの厚さで形成した。この薄膜の発光スペクトルを測定したところ、454nmをピークとする発光が確認された。また、窒素雰囲気下で小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス（株）製Quantaaurus-tau）により発光寿命を測定した。発光寿命が12.7nsの蛍光発光と1.0 μ sの遅延蛍光発光とが観測され、TD-1が遅延蛍光発光を示す化合物であることが確認された。

[0085] 実験例1と実験例2で得られた共蒸着膜から前記化合物1-15、化合物1-11、化合物1-81、TD-1のS1とT1を測定した。測定方法及び算出方法は、前述した方法と同様である。

[0086] [表1]

化合物	S1 [eV]	T1 [eV]	S1-T1 [eV]
1-15	2.88	2.83	0.05
1-11	2.82	2.79	0.03
1-81	2.99	2.83	0.16
TD-1	2.91	2.85	0.10

[0087] 実施例 1

膜厚70nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、以下に示す各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-5} Paで積層した。まず、ITO上に正孔注入層として先に示したHAT-CNを10nmの厚さに形成し、次に、正孔輸送層としてHT-1を25nmの厚さに形成した。次に、電子阻止層としてBH-1を5nmの厚さに形成した。そして、ホストとしてBH-1を、ドーパントとして化合物(1-15)をそ

れぞれ異なる蒸着源から共蒸着し、30nmの厚さを有する発光層を形成した。この時、化合物（1-15）の濃度30質量%となる蒸着条件で共蒸着した。次に、正孔阻止層としてHBL-1を5nmの厚さに形成した。次に電子輸送層としてET-1を40nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に陰極としてアルミニウム（Al）を70nmの厚さに形成し、実施例1に係る有機EL素子を作製した。

[0088] 実施例2

ドーパントを化合物（1-11）とした以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

[0089] 実施例3

ドーパントを化合物（1-81）とした以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

[0090] 実施例4

膜厚70nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、以下に示す各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-5} Paで積層した。先ず、ITO上に正孔注入層として先に示したHAT-CNを10nmの厚さに形成し、次に、正孔輸送層としてHT-1を25nmの厚さに形成した。次に、電子阻止層としてBH-1を5nmの厚さに形成した。そして、ホストとしてBH-1を、TADF材料として化合物（1-11）を、ドーパントとしてBD-1をそれぞれ異なる蒸着源から共蒸着し、30nmの厚さを有する発光層を形成した。この時、BH-1の濃度を69質量%、化合物（1-11）の濃度を29%、BD-1の濃度を2質量%となる蒸着条件で共蒸着した。次に、正孔阻止層としてHBL-1を5nmの厚さに形成した。次に電子輸送層としてET-1を40nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に陰極としてアルミニウム（Al）を70nmの厚さに形成し、実施例4に係る有機EL素子を作製した。

[0091] 比較例1

ドーパントをTD-1とした以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製

した。

[0092] 作製した有機EL素子の発光スペクトルの極大発光波長、外部量子効率、寿命を表2に示す。極大発光波長、外部量子効率は駆動電流密度が $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の値であり、初期特性である。寿命は、初期輝度が $500\text{cd}/\text{m}^2$ 時に輝度が初期輝度の50%まで減衰するまでの時間を測定した。

[0093] [表2]

	極大発光波長 (nm)	外部量子効率 (%)	寿命 (h)
実施例 1	473	9.0	26
実施例 2	465	16.8	36
実施例 3	454	6.3	21
実施例 4	471	23.5	59
比較例 1	457	6.5	4

[0094] 表2に示した通り、実施例1と実施例2のデータと比較例1のデータの比較より、一般式(1)で表される特定の縮環構造を有する電子ドナー骨格と含ホウ素電子アクセプター骨格を連結したTADF材料を発光ドーパントとして使用した有機EL素子は、比較例1との比較から分かるように、効率及び寿命がともに優れた結果を示した。これは特定の縮環構造を有する電子ドナー骨格を使用したことで、 ΔEST が減少しTADF特性が発現し易くなったことにより効率が向上したと考えられる。また特定の縮環構造を有する電子ドナー骨格を使用したことで、酸化に対する安定性が向上し、寿命特性が向上したと考えられる。

なかでも、実施例4のデータから一般式(1)で表される化合物をTADF材料として使用し、更に蛍光発光材料を発光性ドーパントとして使用したことで効率、寿命共に優れた結果を示した。

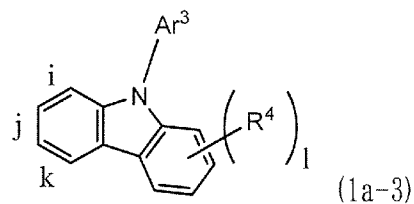
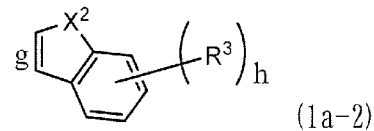
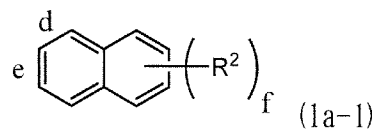
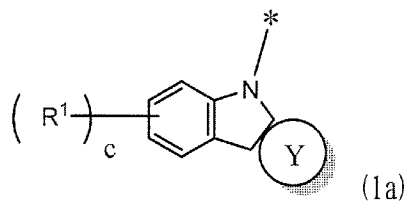
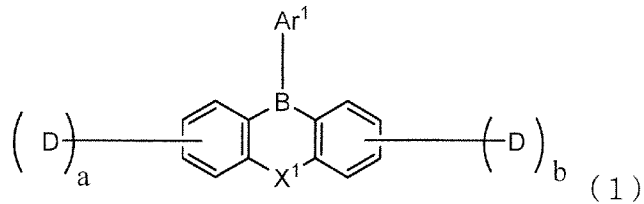
符号の説明

[0095] 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] 下記一般式（１）で表される熱活性化遅延蛍光材料。

[化1]



（ここで、X¹はO又はSを表す。

Dは独立に、式（1a）で表される含窒素複素環であり、

式（1a）中の*は一般式（１）の環と結合する位置を表し、また、環Yは、式（1a-1）、（1a-2）、又は（1a-3）のいずれかである。

環Yが前記式（1a-1）である場合、環Yはd又はeのいずれかの位置で縮合する。

環Yが前記式（1a-2）である場合、環Yはgの位置で縮合し、X²はO、S、又はN-Ar²を表す。

環Yが前記式（1a-3）である場合、環Yはi、j、又はkのいずれかの位

置で縮合する。

$Ar^1 \sim Ar^3$ は、置換若しくは未置換の炭素数6～18の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数3～17の芳香族複素環基、又はこれらの芳香環が2～5個連結して構成される置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。

$R^1 \sim R^4$ は重水素、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数6～18の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3～17の芳香族複素環基を表す。

a、及びbは置換数を表し、0又は1の整数を表すが、a及びbが同時に0であることは無い。

c、f、h、及びlは置換数を表し、0～4の整数を表す。）

[請求項2] 前記環Yが前記式(1a-2)又は(1a-3)で表されることを特徴とする請求項1に記載の熱活性化遅延蛍光材料。

[請求項3] 前記環Yが前記式(1a-3)で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱活性化遅延蛍光材料。

[請求項4] 前記 X^1 がSであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料。

[請求項5] 一重項励起エネルギー(S1)と三重項励起エネルギー(T1)との差が0.20eVよりも小さいことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料。

[請求項6] 前記一重項励起エネルギー(S1)と、前記三重項励起エネルギー(T1)との差が0.10eVよりも小さいことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料。

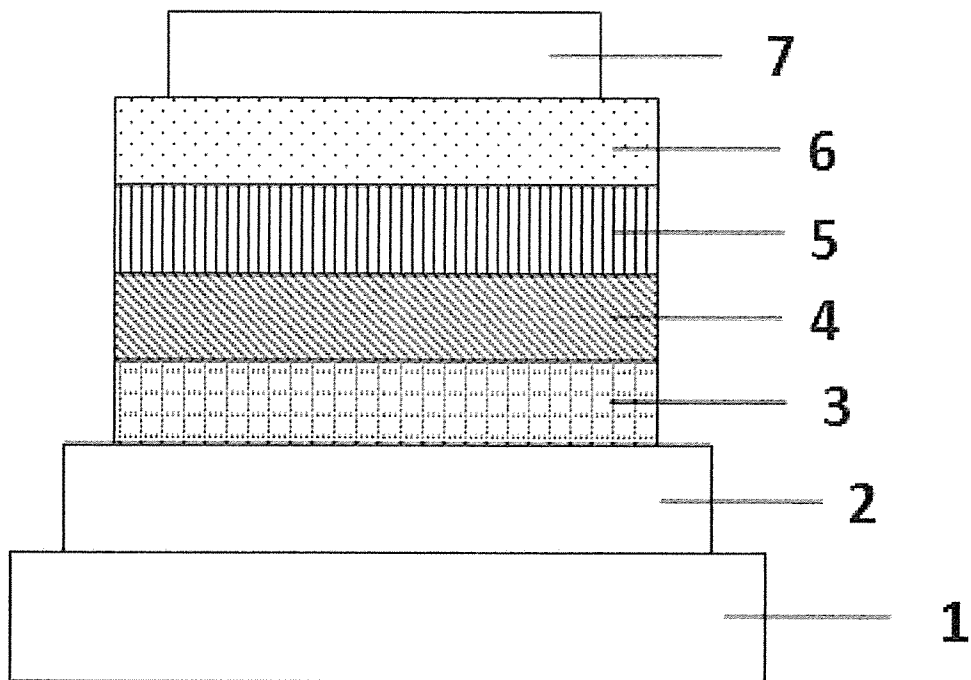
[請求項7] 対向する陽極と陰極の間に1つ以上の発光層を含む有機電界発光素子において、少なくとも1つの発光層が、請求項1～6のいずれかに記載の熱活性化遅延蛍光材料を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

[請求項8] 前記熱活性化遅延蛍光材料を含有する発光層が、ホスト材料を含有

することを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

[請求項9] 前記熱活性化遅延蛍光材料を含有する発光層が、前記一般式（1）で表される熱活性化遅延蛍光材料以外の発光性ドーパントを更に含有することを特徴とする請求項 7 又は 8 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 11/06**(2006.01)i; **H01L 51/50**(2006.01)i

FI: C09K11/06 660; H05B33/14 B

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06; 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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AHN, D. H. et al. Highly Twisted Donor-Acceptor Boron Emitter and High Triplet Host Material for Highly Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Device. ACS Applied Materials & Interfaces, (2019), vol. 11, no. 16, pp. 14909-14916, DOI 10.1021/acsami.9b00931 in particular, abstract, fig. 1, p. 14911, right column, tables 1, 2, etc.	1-3, 5, 7-8
A	entire document	4, 6, 9
A	US 2018/0366653 A1 (GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) 20 December 2018 (2018-12-20) claims, paragraphs [0053]-[0062], examples, etc.	1-9
A	CN 110698504 A (TIANMA MICRO-ELECTRONICS CO., LTD.) 17 January 2020 (2020-01-17) claims, examples	1-9

☐ 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

09 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/025469

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018/0366653	A1	20 December 2018	WO	2017/092508	A1	
				CN	108137618	A	
CN	110698504	A	17 January 2020	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: C09K11/06 660; H05B33/14 B										
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）） 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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)JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)										
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	AHN, D. H. et al., Highly Twisted Donor-Acceptor Boron Emitter and High Triplet Host Material for Highly Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Device, ACS Applied Materials & Interfaces, (2019), vol.11, no.16, pp.14909-14916, DOI 10.1021/acsami.9b00931 特に, ABSTRACT, Figure 1., p14911右欄, Table 1., Table 2.等	1-3, 5, 7-8								
A	全文献	4, 6, 9								
A	US 2018/0366653 A1 (GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) 20.12.2018 (2018 - 12 - 20) CLAIMS, 段落[0053]-[0062], EXAMPLES等	1-9								
A	CN 110698504 A (TIANMA MICRO-ELECTRONICS CO., LTD.) 17.01.2020 (2020 - 01 - 17) CLAIMS, EXAMPLES	1-9								
☐ 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抵触するものではなく、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 09.09.2021		国際調査報告の発送日 28.09.2021								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 恵理 4V 4767 電話番号 03-3581-1101 内線 3483								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025469

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2018/0366653	A1	20.12.2018	WO	2017/092508	A1	
				CN	108137618	A	
CN	110698504	A	17.01.2020	(ファミリーなし)			