

(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
2015年10月1日(01.10.2015)



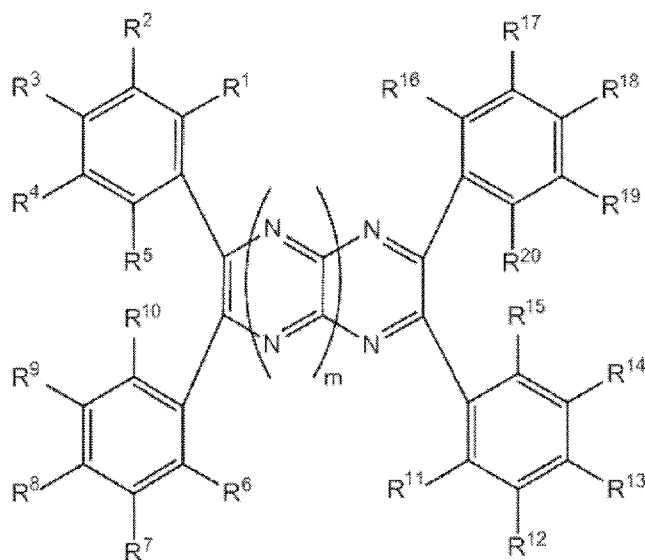
(10) 国際公開番号
WO 2015/146541 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) C07D 487/14 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056623
- (22) 国際出願日: 2015年3月6日(06.03.2015)
- (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 2014-066316 2014年3月27日(27.03.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 忠久(SATO Tadahisa); 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 鶴名山 俊(UNAYAMA Shun); 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP). リ ジエ(LI Jie); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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

[続葉有]

(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: An organic light emitting element which comprises a compound represented by general formula (AA) in a light emitting layer has high luminous efficiency. In the general formula, each of R¹-R⁵ independently represents a hydrogen atom or a substituent having a Hammett substituent constant σ_p of 0 or more; each of R⁶-R²⁰ independently represents a hydrogen atom or a substituent, and at least one of the R⁶-R²⁰ moieties is a substituted or unsubstituted N,N-diarylamino group; and m represents 1 or 2.

(57) 要約: 下記一般式で表される化合物を発光層に有する有機発光素子は発光効率が高い。R¹~R⁵は、各々独立に水素原子またはハメットのσ_p値が0以上の置換基を表す。R⁶~R²⁰は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、R⁶~R²⁰の少なくとも一つは置換もしくは無置換のN,N-ジアリーールアミノ基である。mは1または2を表す。

WO 2015/146541 A1

ロシア (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))

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

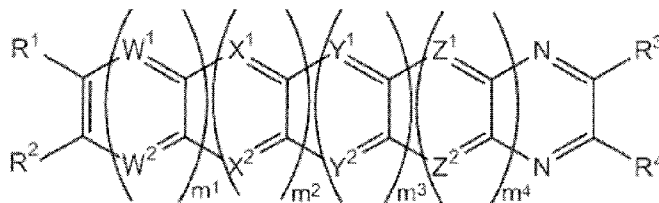
[0001] 本発明は、発光効率が高い有機発光素子に関する。また、その有機発光素子に効果的に用いることができる発光材料と化合物に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する発光材料やホスト材料、電子輸送材料、正孔輸送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、ピラジン環に（N，N-ジアリールアミノ）アリール基が置換した構造を有する化合物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。

[0003] 例えば、特許文献1には、下記一般式で表されるポリアザセン化合物を有機発光素子の発光材料として用いることが記載されている。下記の一般式における $R^1 \sim R^4$ は水素原子または置換もしくは無置換の（N，N-ジアリールアミノ）アリール基を表し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換の（N，N-ジアリールアミノ）アリール基であり、 $W^1, W^2, X^1, X^2, Y^1, Y^2, Z^1$ および Z^2 は、炭素原子または窒素原子を表すとされている。しかしながら、特許文献1には、 $R^1 \sim R^4$ が（N，N-ジアリールアミノ）アリール基以外の置換基である化合物は記載されていない。

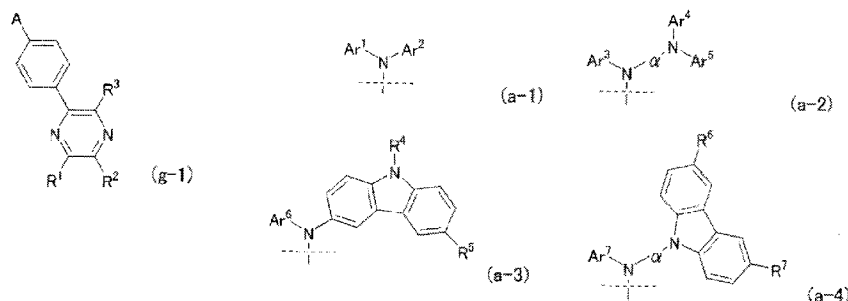
[化1]



[0004] また、特許文献2には、下記一般式で表されるピラジン誘導体を、発光素子を構成する発光層のホスト材料や発光性材料として用いることが記載され

ている。下記の一般式における $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、アルキル基、またはア
 リール基のいずれかを表し、 A は一般式(a-1)～(a-4)で表される
 置換基のいずれかを表し、 R^4 は、アルキル基、またはアリール基を表し、 R^5
 $\sim R^7$ は水素原子、アルキル基、またはアリール基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim$
 Ar^7 は、アリール基を表し、 α はアリーレン基を表すとされている。また、
 具体例として A が N 、 N -ジフェニルアミノ基、 R^3 が4-(N , N -ジフェ
 ニルアミノ)フェニル基、 R^1 、 R^2 がフェニル基であるピラジン誘導体をりん
 光材料のホスト材料として用いた例が記載されている。しかしながら、特許
 文献2に記載されている化合物は、いずれも中心骨格が単環のピラジン環か
 らなるピラジン誘導体であり、同文献には、複数のピラジン環が融合した構
 造の中心骨格(ポリアザアセン骨格)を有する化合物は記載されていない。

[化2]



先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-9352号公報

特許文献2：特許第5227510号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、特許文献1には(N , N -ジアリールアミノ)アリール基
 が置換したポリアザアセン化合物が発光材料として用い得ることが記載され
 ている。しかしながら、特許文献1に記載の化合物は、いずれもポリアザア
 セン骨格に置換する置換基が(N , N -ジアリールアミノ)アリール基のも

のであり、同文献には、ポリアザアセン骨格に、この他の置換基が置換した化合物については記載されていない。

これに対して、本発明者らがポリアザアセン骨格に（N，N-ジアリールアミノ）アリール基が置換した構造を有する化合物群について種々の検討を始めたところ、ポリアザアセン骨格に（N，N-ジアリールアミノ）アリール基とN，N-ジアリールアミノ基を有しないアリール基が置換した構造を有する化合物群に発光材料として高い有用性があることを初めて見出し、さらに検討を進めることにした。上記のように、ポリアザアセン骨格に（N，N-ジアリールアミノ）アリール基が置換した化合物については、特許文献1において有機発光素子の発光材料として有用であることが記載されている。しかし、同文献では、ポリアザアセン骨格に（N，N-ジアリールアミノ）アリール基とN，N-ジアリールアミノ基を有しないアリール基が置換した化合物については検討がなされていない。一方、特許文献2には、単環のピラジン環に4-（N，N-ジフェニルアミノ）フェニル基と置換基を有しないフェニル基が置換した化合物が記載されている。しかし、同文献には複数のピラジン環が融合したポリアザアセン骨格を有する化合物は記載されていない。このため、ポリアザアセン骨格に（N，N-ジアリールアミノ）アリール基とN，N-ジアリールアミノ基を有しないアリール基が置換した化合物の発光材料としての有用性は全く予測がつかない。

[0007] このような状況下において本発明者らは、（N，N-ジアリールアミノ）アリール基とN，N-ジアリールアミノを有しないアリール基が置換したポリアザアセン化合物について、その有機発光素子の発光材料としての有用性を評価することを目的として検討を進めた。また、発光材料として有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構成を一般化することも目的として鋭意検討を進めた。

課題を解決するための手段

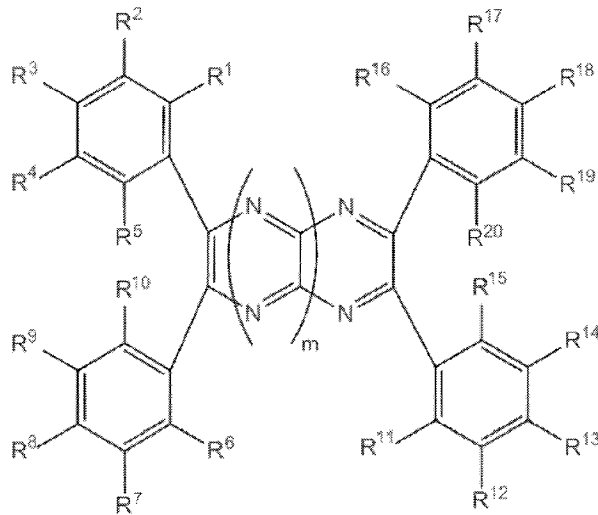
[0008] 上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の構造を有するポリアザアセン化合物が有機発光素子の発光材料として極め

て有用であることを明らかにした。そして、そのようなポリアザセン化合物の中に遅延蛍光材料として有用な化合物があることを見出し、発光効率が高い有機発光素子を提供しうることを明らかにした。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

[0009] [1] 下記一般式(1)で表わされる化合物からなる発光材料。

[化3]

一般式(1)



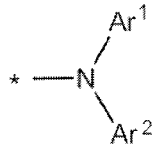
[一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が0以上の置換基を表す。 $R^6 \sim R^{20}$ は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、 $R^6 \sim R^{20}$ の少なくとも一つは置換もしくは無置換のN, N-ジアリールアミノ基である。 m は1または2を表す。]

[2] 前記ハメットの σ_p 値が0以上の置換基が、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、フェニル基またはシアノ基であることを特徴とする[1]に記載の発光材料。

[3] 前記置換もしくは無置換のN, N-ジアリールアミノ基が下記一般式(2)で表わされる基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の発光材料。

[化4]

一般式 (2)



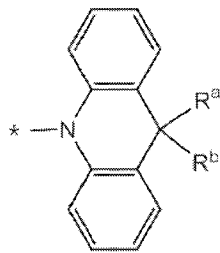
[一般式 (2) において、 Ar^1 および Ar^2 は、各々独立に炭素数 6 ~ 10 の置換もしくは無置換の芳香族基を表す。* は結合部位を示す。一般式 (2) で表される基が一般式 (1) で表される化合物中に複数個存在する場合、 Ar^1 および Ar^2 で表される基は同じであっても異なってもよい。]

[4] 前記 Ar^1 および Ar^2 は直接もしくは間接に連結して環を形成していることを特徴とする [3] に記載の発光材料。

[5] 前記一般式 (2) で表される基が、下記一般式 (3) で表されることを特徴とする [4] に記載の発光材料。

[化5]

一般式 (3)



[一般式 (3) において、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 10 の芳香族基を表す。* は結合部位を示す。なお、一般式 (3) で表される基が一般式 (1) で表される化合物中に複数個存在する場合、 R^a および R^b で表される基は同じであっても異なってもよい。]

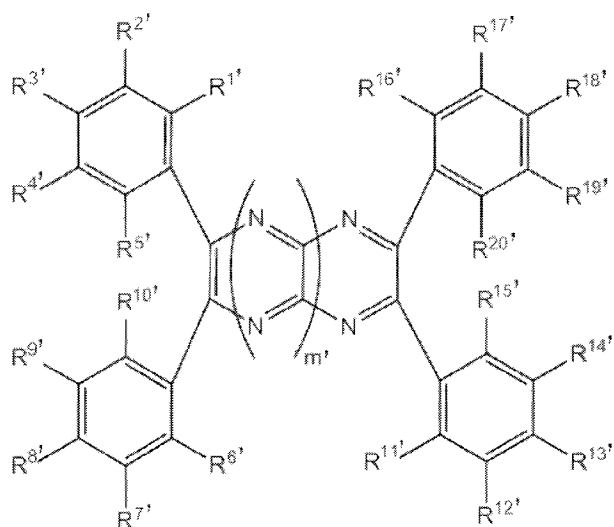
[6] 前記一般式 (1) において、 m が 1 であることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[7] 遅延蛍光を放射することを特徴とする [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[8] 下記一般式 (1 1) で表わされる化合物。

[化6]

一般式 (1 1)

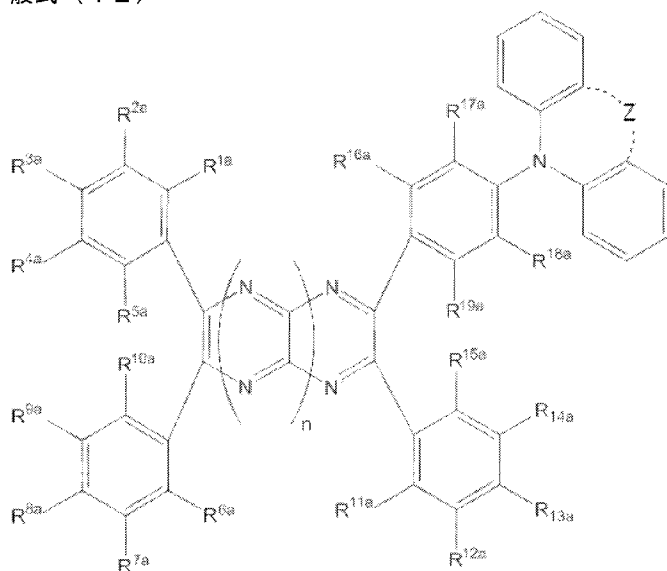


[一般式 (1 1) において、 $R^{1'}$ ~ $R^{5'}$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が 0 以上の置換基を表す。 $R^{6'}$ ~ $R^{20'}$ は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、 $R^{6'}$ ~ $R^{20'}$ の少なくとも一つは置換もしくは無置換の N , N -ジアリールアミノ基である。 m' は 1 または 2 を表す。]

[9] 一般式 (1 1) で表わされる化合物が、下記一般式 (1 2) で表わされることを特徴とする [8] に記載の化合物。

[化7]

一般式 (1 2)



[一般式(12)において、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ および $R^{16a} \sim R^{19a}$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が0以上の置換基を表す。 $R^{6a} \sim R^{15a}$ は、各々独立に水素原子、ハメットの σ_p 値が0以上の置換基または置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基を表す。nは1または2を表す。Zは、6員環もしくは7員環を形成するための炭素鎖からなる連結基、または6員環を形成するための酸素原子を表す。]

[10] 前記 $R^{1a} \sim R^{5a}$ が、各々独立に水素原子またはフッ素原子であることを特徴とする[9]に記載の化合物。

[11] [1]～[7]のいずれか1項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

[12] 遅延蛍光を放射することを特徴とする[11]に記載の有機発光素子。

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

発明の効果

[0010] 本発明の有機発光素子は、発光効率が高いという特徴を有する。また、本発明の化合物や発光材料は、有機発光素子の発光層として利用したときに発光効率を高めることができるという特徴を有する。なかでも、遅延蛍光を放射させる本発明の化合物や発光材料を用いれば、発光効率を飛躍的に高めることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

[図2]実施例1の例示化合物(1)のトルエン溶液の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

[図3]実施例1の例示化合物(1)のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

[図4]実施例2の例示化合物(2)のトルエン溶液の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

[図5]実施例2の例示化合物(2)のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

[図6]実施例3の例示化合物(2)の有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルと吸収スペクトルである。

[図7]実施例3の例示化合物(2)の有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

[図8]実施例4の例示化合物(2)の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

[図9]実施例4の例示化合物(2)の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流密度-輝度特性を示すグラフである。

[図10]実施例4の例示化合物(2)の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度-電流効率-電力効率特性を示すグラフである。

[図11]実施例4の例示化合物(2)の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度-外部量子効率特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

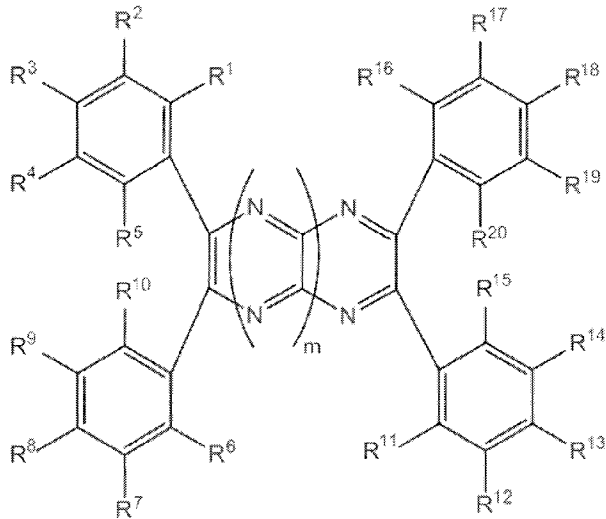
[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて¹Hであってもよいし、一部または全部が²H（ドューテリウムD）であってもよい。

[0013] [一般式(1)で表される化合物]

本発明の発光材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする。

[化8]

一般式 (1)



[0014] 一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^5$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が0以上の置換基を表す。ハメットの σ_p 値とは、下記式 (1) にしたがって算出される値である。この σ_p 値が0以上であるということは、その置換基が電子吸引性の置換基であることを意味する。

[数1]

式 (1)

$$\sigma_p = \log K_x - \log K_H$$

[式 (1) において、 K_H は安息香酸の25℃の水中におけるイオン化定数であり、 K_x はp位に置換基が置換した安息香酸の25℃の水中におけるイオン化定数である。]

ハメットの σ_p 値が0以上の置換基として、例えばハロゲン原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、フェニル基またはシアノ基を挙げることができ、このうちハロゲン原子、シアノ基であることが好ましく、ハロゲン原子であることがより好ましい。 $R^1 \sim R^5$ のうちの置換基の数は特に制限されず、すべてが無置換（すなわち水素原子）であってもよい。また、 $R^1 \sim R^5$ のうちの2つ以上が置換基である場合、複数の置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

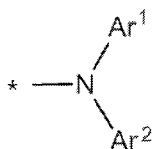
$R^6 \sim R^{20}$ は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、 $R^6 \sim R^{20}$ の少な

くとも一つは置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基である。置換もしくは無置換の(N、N-ジアリールアミノ基を表すのは、R⁶~R²⁰のうちの1つ以上であれば幾つであってもよいが、R⁶~R¹⁰、R¹¹~R¹⁵、R¹⁶~R²⁰のそれぞれにおける置換もしくは無置換の(N、N-ジアリールアミノ基の数の上限は2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。R⁶~R²⁰のうち置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基を表すのは、特に制限されないが、R⁷~R⁹、R¹²~R¹⁴、R¹⁷~R¹⁹のうちの1~3つであることが好ましく、R⁷、R⁸、R¹²、R¹³、R¹⁷、R¹⁸のうちの1~3つであることがより好ましく、R⁸、R¹³、R¹⁸のうちの1~3つであることがさらに好ましく、R¹³およびR¹⁸の少なくともいずれかであることが特に好ましい。

[0015] R⁶~R²⁰が採りうる置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基は、下記一般式(2)で表される基であることが好ましい。

[化9]

一般式(2)



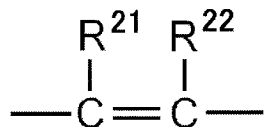
[0016] 一般式(2)において、*は結合部位を示す。Ar¹およびAr²は、各々独立に炭素数6~10の置換もしくは無置換の芳香族基を表す。ここでいう芳香族基は、単環からなるものであっても融合環を含むものであってもよい。例えば、フェニル基、ナフチル基を好ましい例として挙げることができ、フェニル基がより好ましい。具体例として、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基を挙げるができる。Ar¹とAr²は同一であっても異なってもよい。また、分子内に一般式(2)で表される置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基が複数存在する場合は、それらの置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基のAr¹どうしは互いに同一であっても異なってもよく、また、それらの置換もしくは無置換のN、N-ジアリールアミノ基のAr²どうしも互いに同一であっても異なってもよい。

[0017] 一般式(2)において、Ar¹およびAr²は互いに連結して環状構造を形成

していてもよい。互いに連結して環状構造を形成しているとき、 $A r^1$ と $A r^2$ は直接もしくは間接に連結して環を形成していてもよい。すなわち、 $A r^1$ を構成する芳香族基と $A r^2$ を構成する芳香族基は、互いに単結合で連結していてもよいし、連結基で連結していてもよい。連結基で連結しているとき、連結基の連結原子数は1～3個であることが好ましく、1または2個であることがより好ましい。連結原子数が2個以上であるとき、連結原子の間には不飽和結合が存在していても、存在していなくてもよいが、不飽和結合が存在していることが好ましい。例えば、下記式(4)で表される連結基を好ましい例として挙げるができる。下記式(4)において、 R^{21} および R^{22} は、各々独立に水素原子または置換基を表し、 R^{21} および R^{22} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造としては、ベンゼン環やナフタレン環などのアリール環、ピリジン環やピラジン環などのヘテロアリール環、シクロペンタジエン環やシクロヘキセン環などの不飽和脂肪環を挙げるができる。

[化10]

一般式(4)



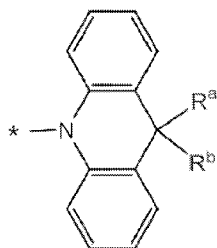
[0018] 一般式(2)で表されるN, N-ジアリールアミノ基の具体例として、N, N-ジフェニルアミノ基、N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミノ基、N-フェニル-N-(2-ナフチル)アミノ基、N, N-ジ(1-ナフチル)アミノ基、N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ基、カルバゾール-9-イル基、5H-ジベンゾ[b, f]アゼピン-5-イル基、を挙げるができる。なかでも、N, N-ジフェニルアミノ基、N-フェニル-N-(1-ナフチル)アミノ基、カルバゾール-9-イル基、5H-ジベンゾ[b, f]アゼピン-5-イル基が好ましい。ここで例示したN, N-ジアリールアミノ基は、置換されていてもよい。

[0019] また、一般式(2)で表されるN, N-ジアリールアミノ基は、下記一般

式(3)で表される基であることも好ましい。

[化11]

一般式(3)



[0020] 一般式(3)において、*は結合部位を示す。R^aおよびR^bは、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基を表す。R^aおよびR^bが採りうるアルキル基は、炭素数が1～5のものであれば特に制限されないが、メチル基であることが好ましい。R^aおよびR^bが採り得る芳香族基の説明と好ましい範囲については、Ar¹およびAr²が採り得る芳香族基の説明と好ましい範囲を参照することができる。なお、R^aとR^bは互いに同じであっても異なってもよい。また、一般式(3)で表される基が一般式(1)で表される化合物中に複数個存在する場合、それらのR^aどうしは互いに同一であっても異なってもよく、また、それらのR^bどうしは互いに同一であっても異なってもよい。

[0021] 一般式(2)のAr¹およびAr²が採りうる置換芳香族基の置換基、一般式(3)のR^aおよびR^bが採りうる置換アルキル基および置換芳香族基の置換基、一般式(4)のR²¹およびR²²が採りうる置換基として、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキル置換アミノ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数12～40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、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オキシ基、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、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6～40の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、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である。

[0022] 本明細書でいうアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数1～6であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。アルコキシ基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数1～6であり、具体例としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソプロピポキシ基を挙げることができる。ジアルキルアミノ基の2つのアルキル基は、互いに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。ジアルキルアミノ基の2つのアルキル基は、各々独立に直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数1～6であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。ヘテロアリール基は、単環のみからなるものであっても融合環を含むものであってもよく、具体例としてピリジル基、ピリダジル基

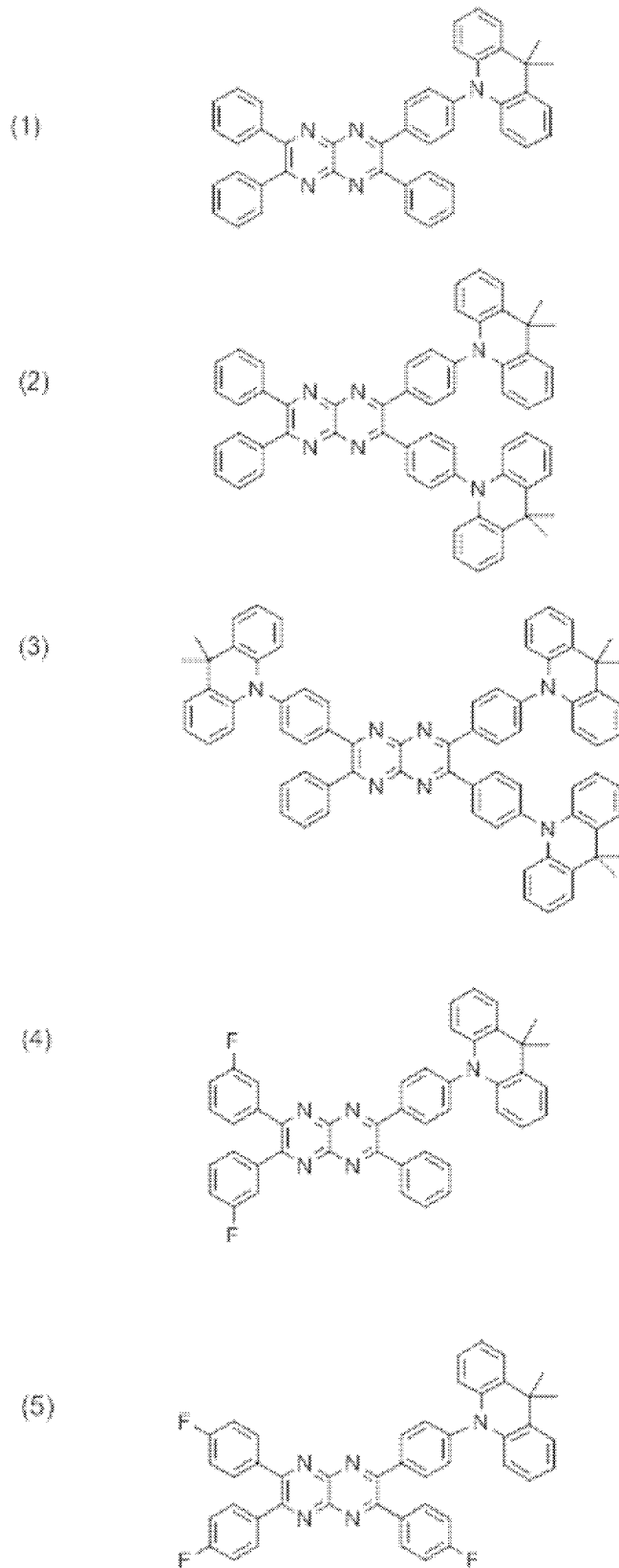
、ピリミジル基、トリアジル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。これらのヘテロアリアル基は、ヘテロ原子を介して結合する基であっても、ヘテロアリアル環を構成する炭素原子を介して結合する基であってもよい。

[0023] また、一般式（1）において、 m は1または2を表し、1であることが好ましい。

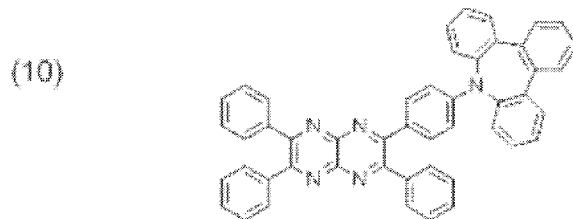
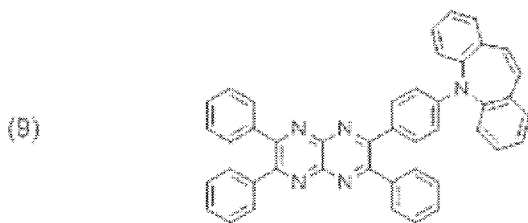
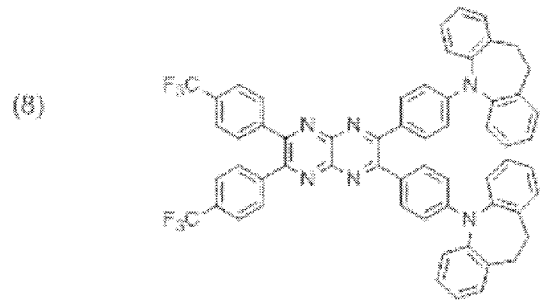
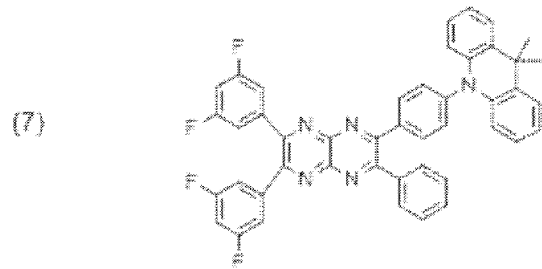
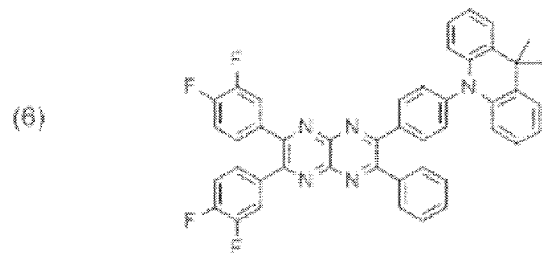
[0024] 以下において、一般式（1）で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式（1）で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

[0025]

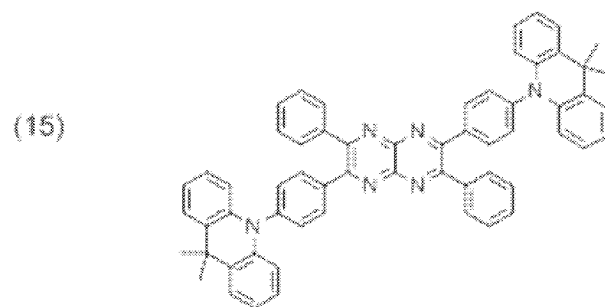
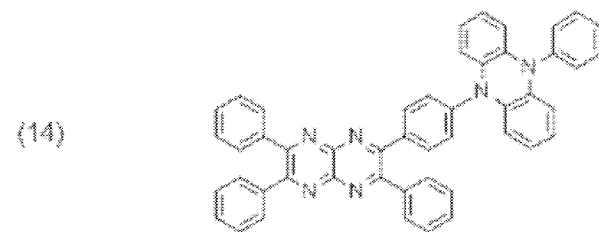
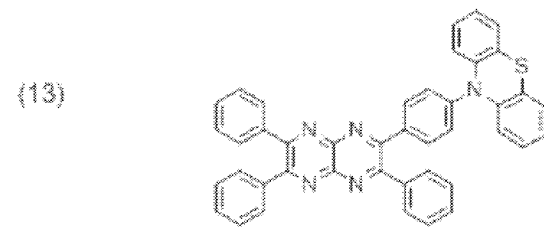
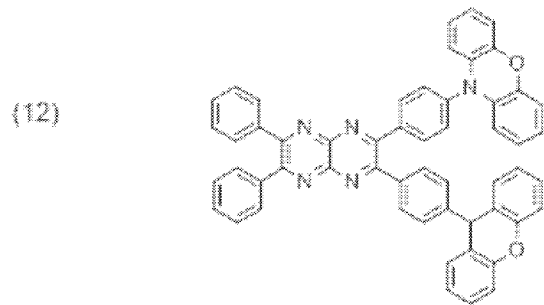
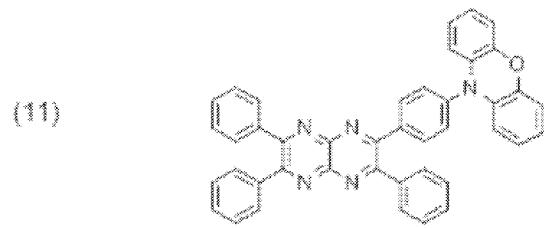
[化12]



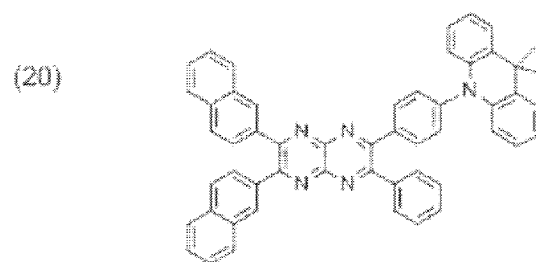
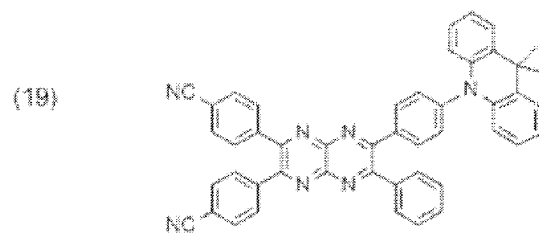
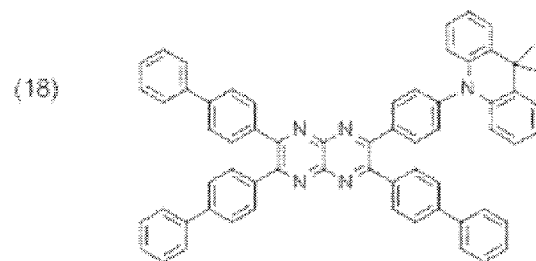
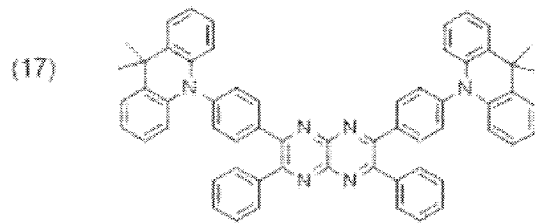
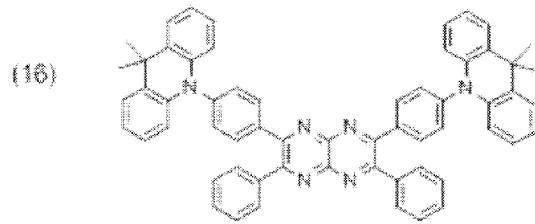
[0026] [化13]



[0027] [化14]

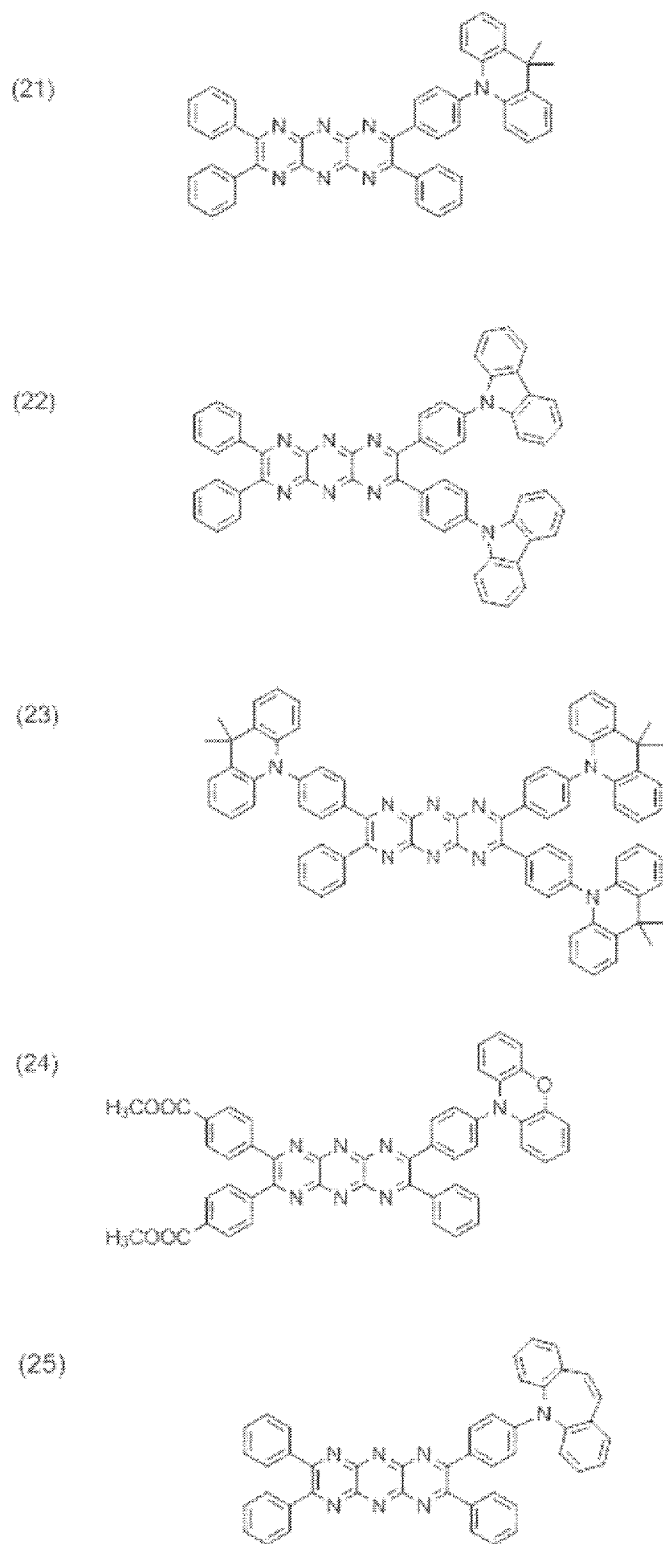


[0028] [化15]



[0029]

[化16]



[0030] 一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば一般式(1)で表され

る化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限値は、一般式(1)で表される最も分子量が小さな化合物の分子量である。

一般式(1)で表される化合物は、分子量にかかわらず塗布法で成膜してもよい。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。

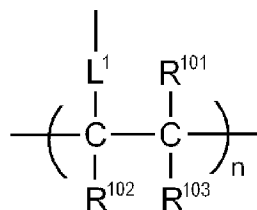
[0031] 本発明を応用して、分子内に一般式(1)で表される構造を複数個含む化合物を、有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

例えば、一般式(1)で表される構造を有する重合性モノマーを重合させた重合体を、有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)のR¹~R²⁰のいずれかに重合性官能基を有する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発光層に用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される構造を有する化合物どうしを反応させることにより、二量体や三量体を得て、それらを有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

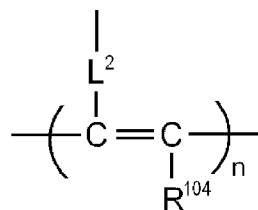
[0032] 一般式(1)で表される構造を含む重合体を構成する繰り返し単位の構造例として、一般式(1)のR¹~R²⁰のいずれかが下記一般式(21)または(22)で表される構造であるものを挙げるができる。

[化17]

一般式(21)



一般式(22)



[0033] 一般式(21)および(22)において、L¹およびL²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

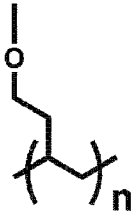
り、さらに好ましくは2～10である。連結基は $-X^{11}-L^{11}-$ で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、 X^{11} は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。 L^{11} は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

一般式(21)および(22)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。

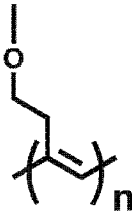
[0034] 繰り返し単位の具体的な構造例として、一般式(1)の $R^1 \sim R^{20}$ のいずれかに下記式(23)～(26)のいずれかの構造を含むものを挙げることができる。 $R^1 \sim R^{20}$ のうち2つ以上が、下記式(23)～(26)のいずれかの構造を含むものであってもよいが、好ましいのは $R^1 \sim R^{20}$ のうち1つが下記式(23)～(26)のいずれかの構造を含むものである場合である。

[化18]

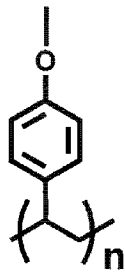
式(23)



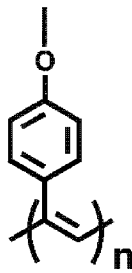
式(24)



式(25)

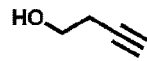


式(26)



[0035] これらの式(23)～(26)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の R^1 ～ R^{20} の少なくとも1つをヒドロキシ基を含む基にしておき、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19]



[0036] 分子内に一般式(1)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。

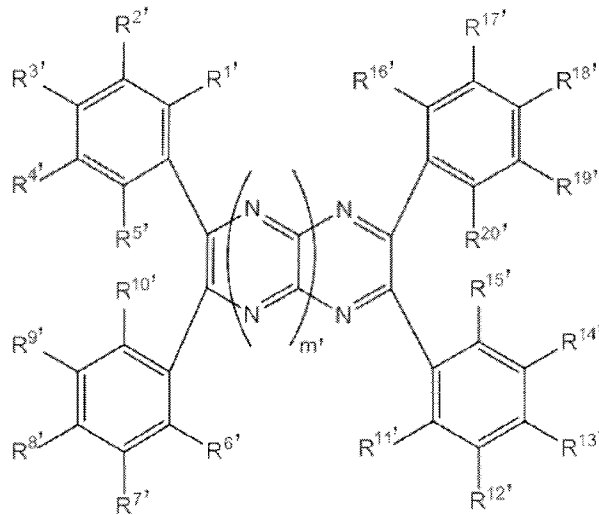
一般式（１）で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げるができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げるができる。

[0037] [一般式（１１）で表される化合物]

一般式（１）で表される化合物のうち、下記一般式（１１）で表される化合物は新規化合物である。

[化20]

一般式（１１）



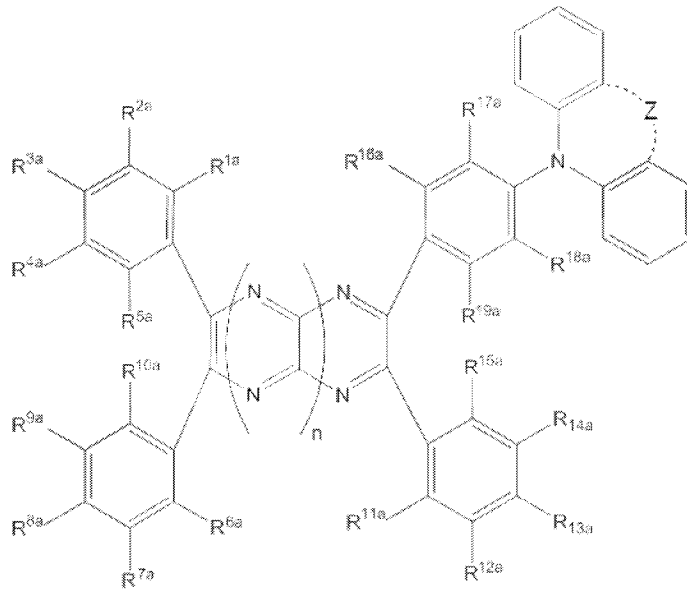
[0038] 一般式（１１）において、 $R^1 \sim R^5$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が0以上の置換基を表す。 $R^6 \sim R^{20}$ は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、 $R^6 \sim R^{20}$ の少なくとも一つは置換もしくは無置換のN，N-ジアルキルアミノ基である。 m' は1または2を表す。

一般式（１１）における $R^1 \sim R^5$ 、 $R^6 \sim R^{20}$ 、 m' の説明と好ましい範囲については、一般式（１）で表される化合物の説明を参照することができる。

[0039] また、一般式（１１）で表される化合物は下記一般式（１２）で表される化合物であることが好ましい。

[化21]

一般式 (12)



[0040] 一般式 (12) において、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ および $R^{16a} \sim R^{19a}$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が 0 以上の置換基を表す。 $R^{6a} \sim R^{15a}$ は、各々独立に水素原子、ハメットの σ_p 値が 0 以上の置換基または置換もしくは無置換の N, N-ジアリールアミノ基を表す。 n は 1 または 2 を表す。Z は、6 員環もしくは 7 員環を形成するための炭素鎖からなる連結基、または 6 員環を形成するための酸素原子を表す。

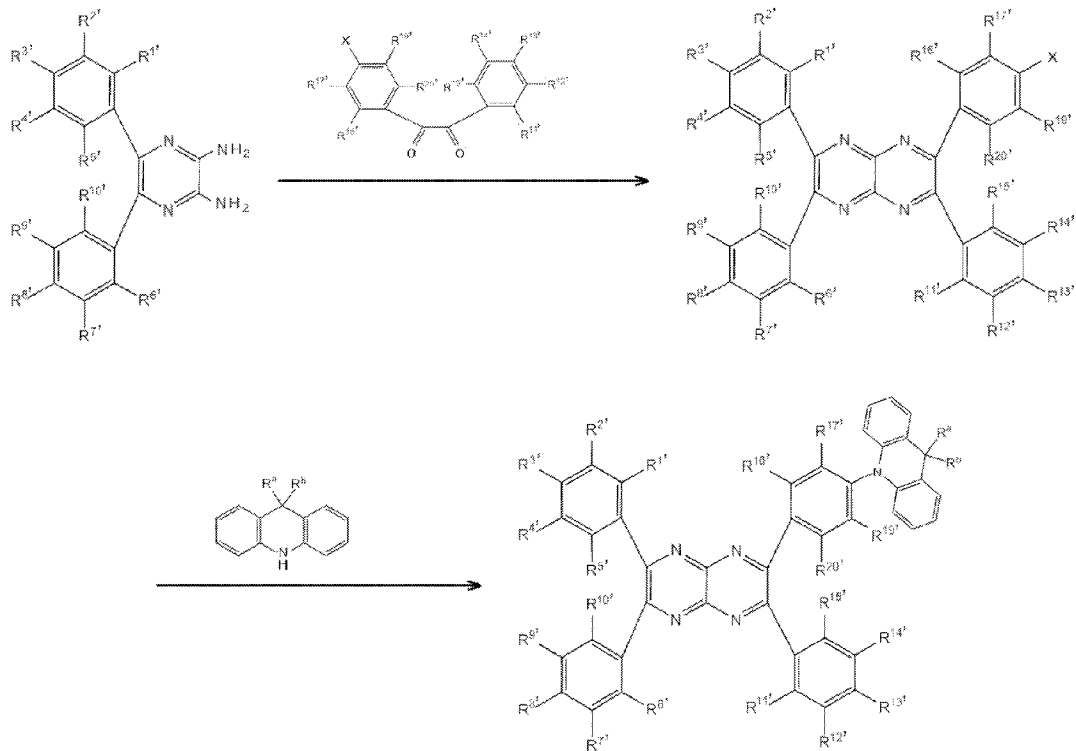
$R^{1a} \sim R^{5a}$ および $R^{16a} \sim R^{19a}$ が採りうる置換基の説明と好ましい例については、一般式 (1) の $R^1 \sim R^5$ が採りうる置換基の説明と好ましい例を参照することができる。このうち $R^{1a} \sim R^{5a}$ が採る置換基はフッ素原子であることが好ましい。 $R^{6a} \sim R^{15a}$ が採りうる N, N-ジアリールアミノ基の説明と好ましい範囲については、一般式 (1) の $R^6 \sim R^{20}$ が採りうる N, N-ジアリールアミノ基の説明と好ましい範囲を参照することができる。 n は 1 または 2 であり、1 であることが好ましい。Z が炭素鎖であるとき、炭素鎖の炭素数は 1 または 2 である。炭素数が 2 であるとき、炭素原子の間には不飽和結合が存在してよい。また、炭素鎖は置換基で置換されていてもよい。この置換基の説明と好ましい範囲については、一般式 (2) の Ar^1 および Ar^2 が採りうる置換芳香族基等の置換基の説明と好ましい範囲を参照することができる。

[0041] [一般式(11)で表される化合物の合成法]

一般式(11)で表される化合物の合成法は特に制限されない。一般式(11)で表される化合物の合成は、既知の合成法や条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。

例えば、 R^{18} が一般式(3)で表される基であり、 m が1である一般式(11)で表される化合物は下記のスキームに従って合成することができる。

[化22]



[0042] スキームにおける $R^{1'}$ ~ $R^{17'}$ 、 $R^{19'}$ 、 $R^{20'}$ は前記の一般式(11)と同義の基である。 R^a および R^b は前記の一般式(3)と同義の基である。 X はハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。各ステップの反応条件や手順については、類似の合成反応において採用されている公知の反応条件や手順を適宜選択して採用することができる。

[0043] R^{18} が一般式(3)で表される基であり、 m が1であるもの以外の一般式(11)で表される化合物は、上記のスキームをアレンジすることにより合成することが可能である。また、一般式(11)で表される化合物の合成反応

の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式(11)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。

[0044] [有機発光素子]

本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。一般式(1)で表される化合物の中には、遅延蛍光を放射する遅延蛍光材料(遅延蛍光体)が含まれている。すなわち本発明は、一般式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、一般式(1)で表される化合物を遅延蛍光体として使用する発明と、一般式(1)で表される化合物を用いて遅延蛍光を発光させる方法の発明も提供する。そのような化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、遅延蛍光を放射し、発光効率が高いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にとって説明すると以下のようなになる。

[0045] 有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリアを注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起される。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、項間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆項間交差され蛍光を放射する。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクトロル

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

[0046] 本発明の一般式(1)で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子(有機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。このとき、本発明の一般式(1)で表される化合物は、いわゆるアシストドーパントとして、発光層に含まれる他の発光材料の発光をアシストする機能を有するものであってもよい。すなわち、発光層に含まれる本発明の一般式(1)で表される化合物は、発光層に含まれるホスト材料の最低励起一重項エネルギー準位と発光層に含まれる他の発光材料の最低励起一重項エネルギー準位との間の最低励起一重項エネルギー準位を有するものであってもよい。

有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そ

のような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表わす。

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。

[0047] (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。

[0048] (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、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IDIXO) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は ($100\text{ }\mu\text{m}$ 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 Ω /□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0049] (陰極)

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

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

[0050] (発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくても、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明の化合物が発光層中に含有される量は0.1重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、また、50重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましい。

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

[0051] (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。

[0052] (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。

[0053] (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。

[0054] (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。

[0055] (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。

[0056] (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。

[0057] (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。

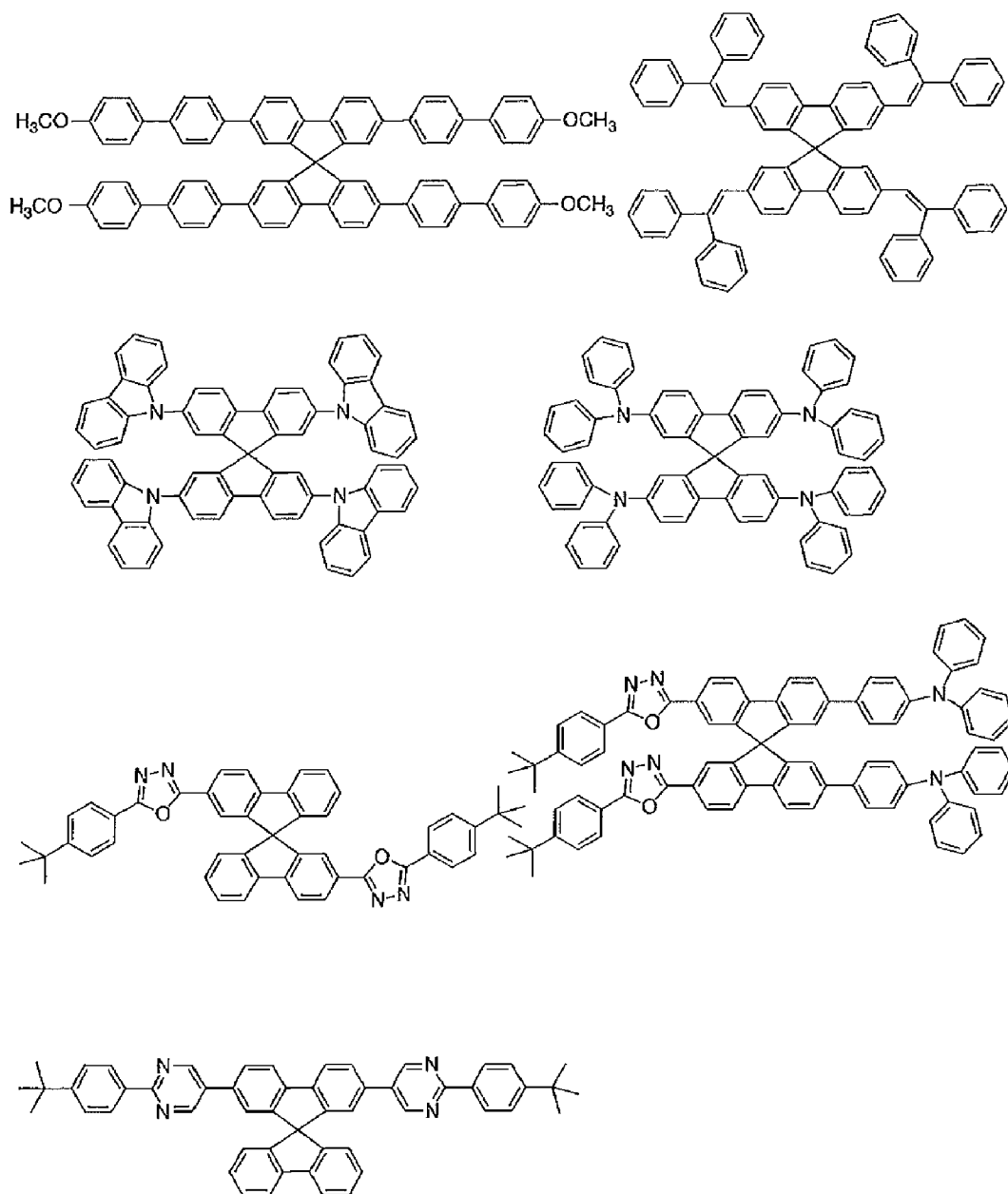
[0058] 有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式(1)で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式(1)で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式(1)で表される化合物は、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式(1)で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

[0059] 以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有

する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式における R 、 $R_2 \sim R_7$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 n は3～5の整数を表す。

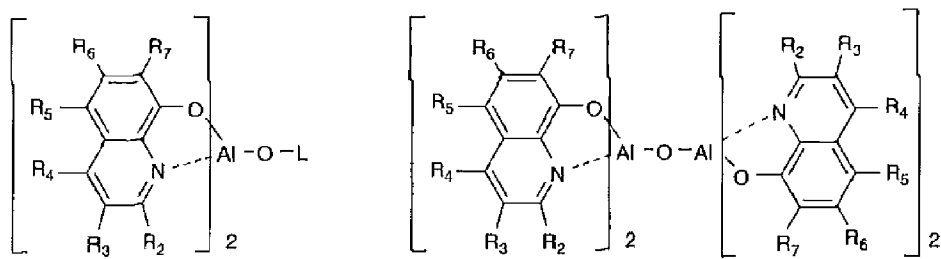
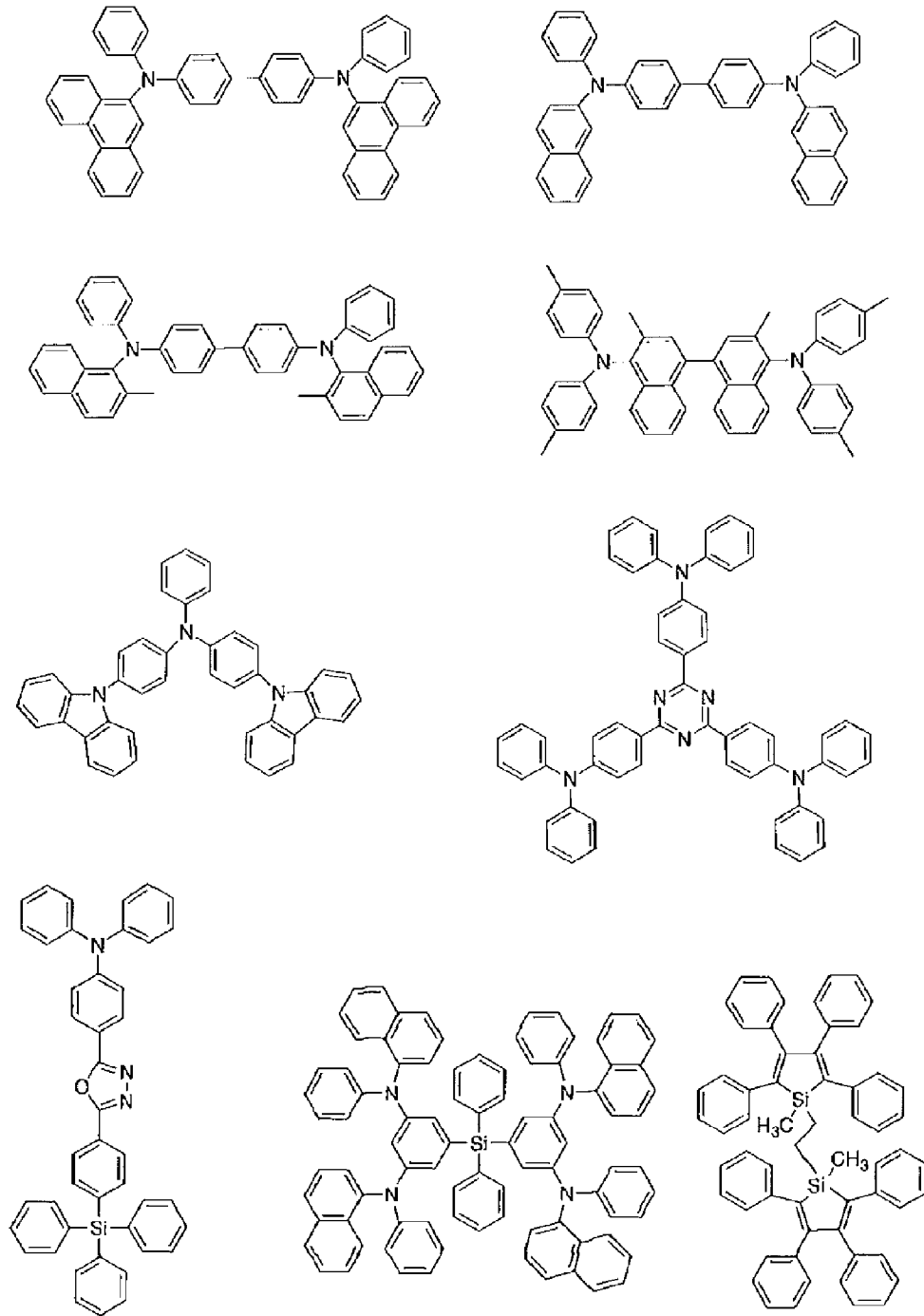
[0060] まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

[0061] [化23]

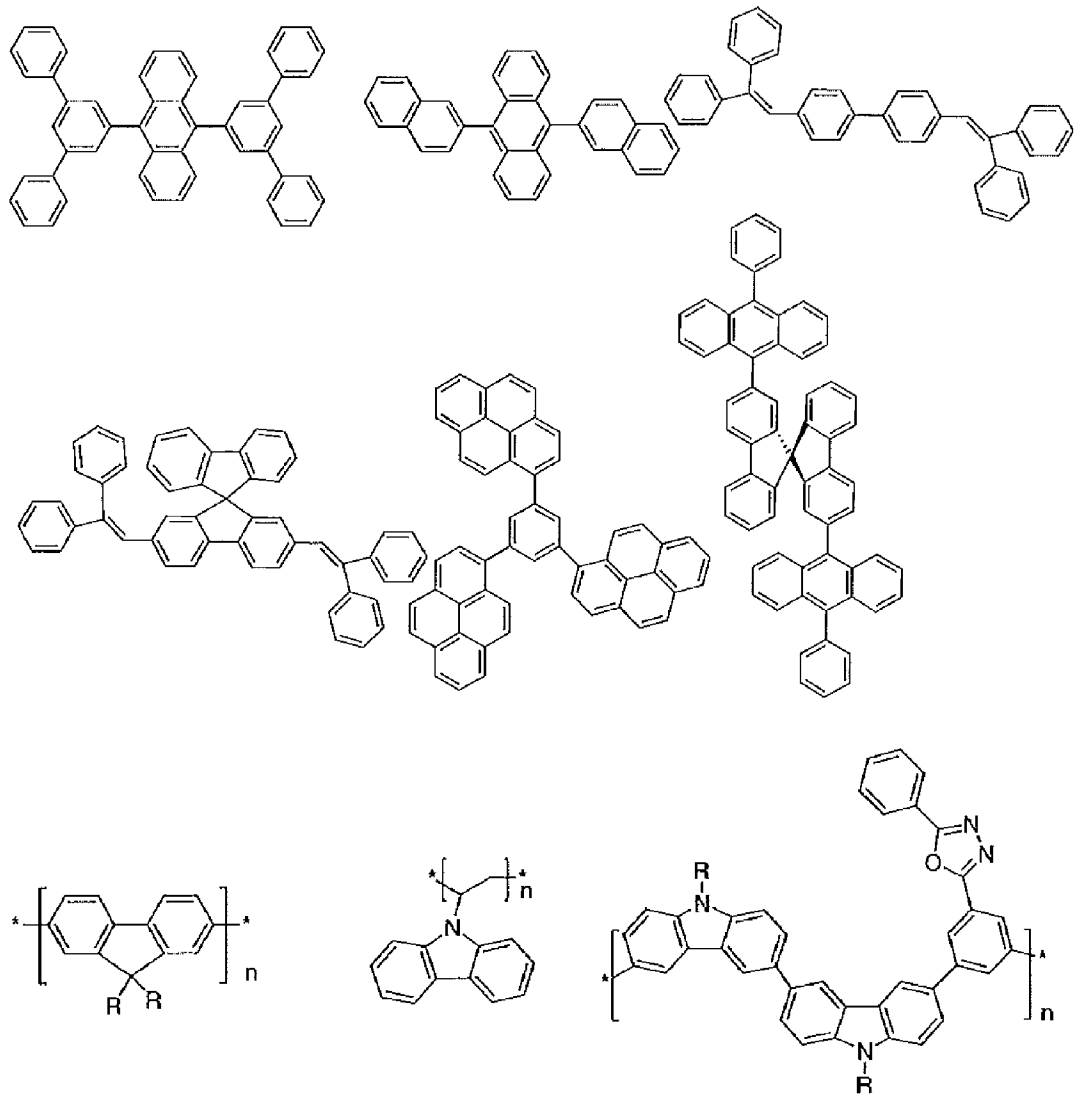


[0062]

[化24]

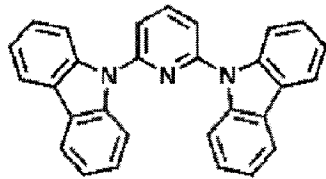
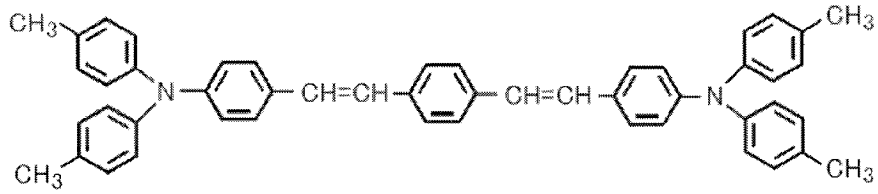
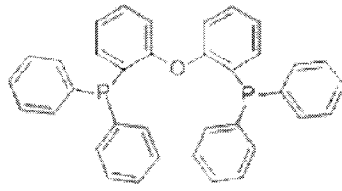


[化26]



[0065]

[化27]

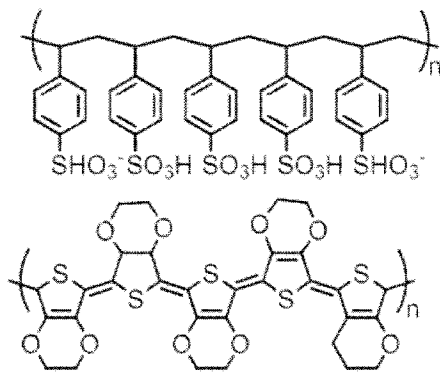
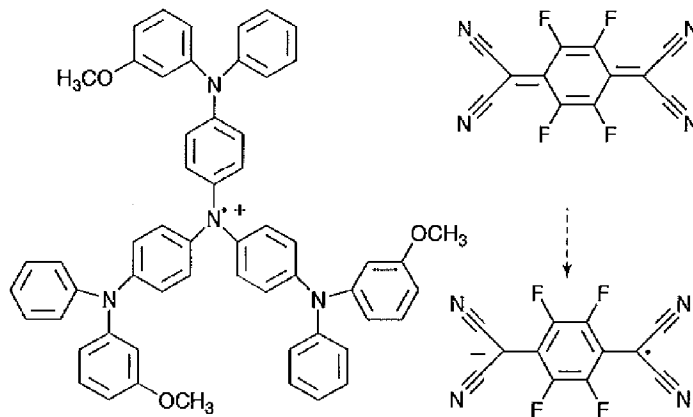
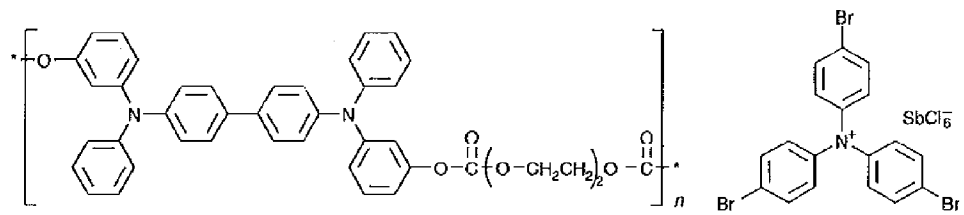
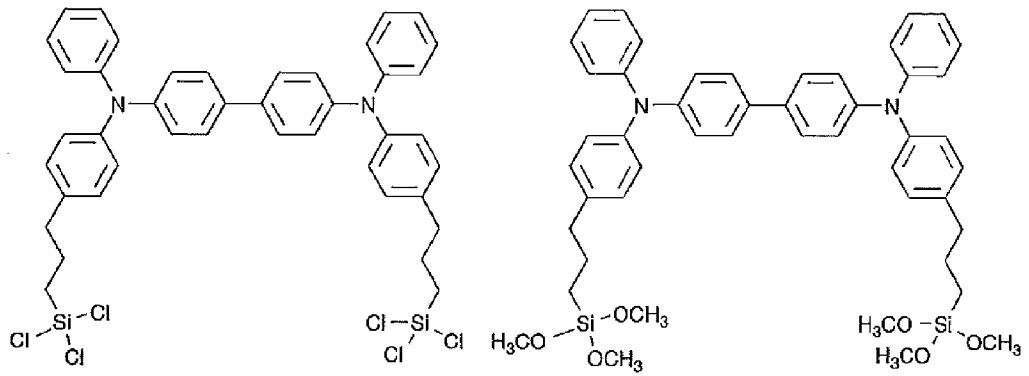


[0066] 次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0067]

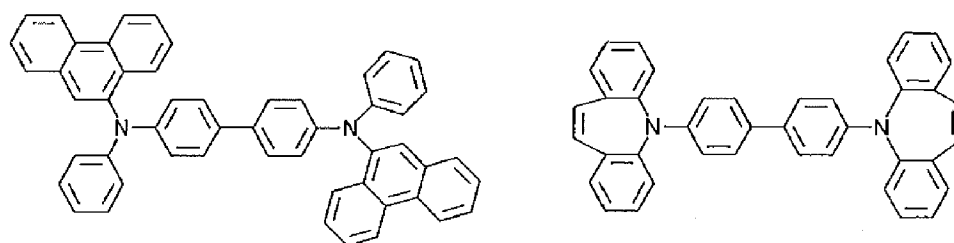
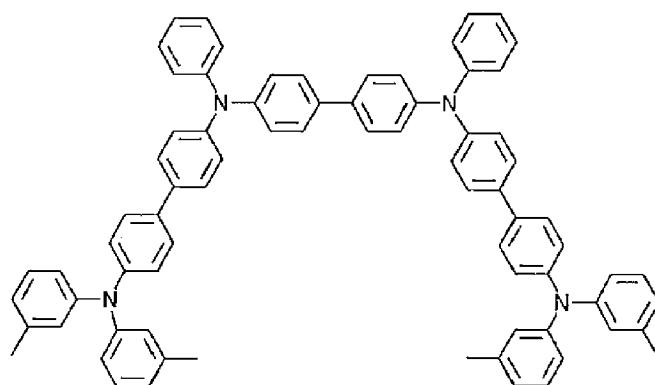
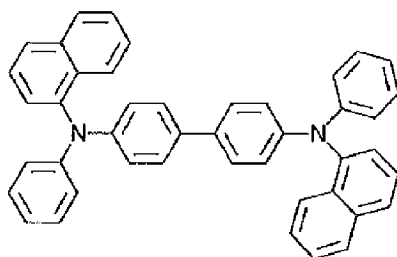
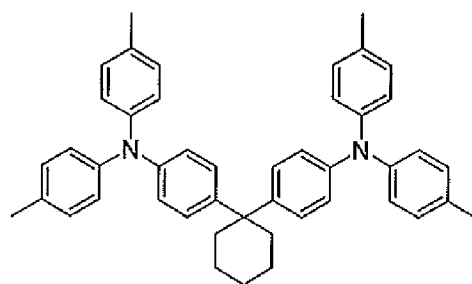
[化28]



[0068] 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

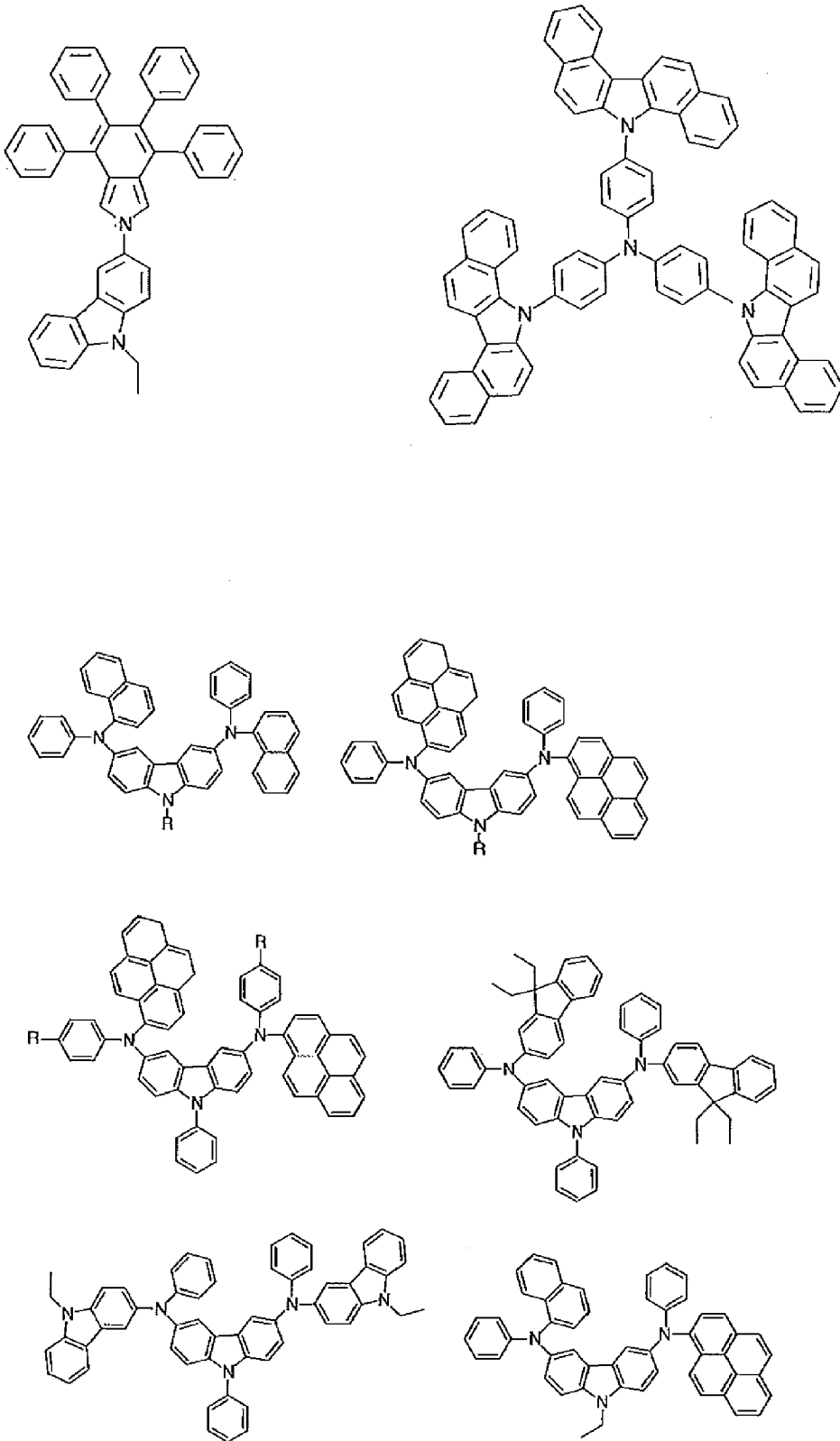
o

[0069] [化29]



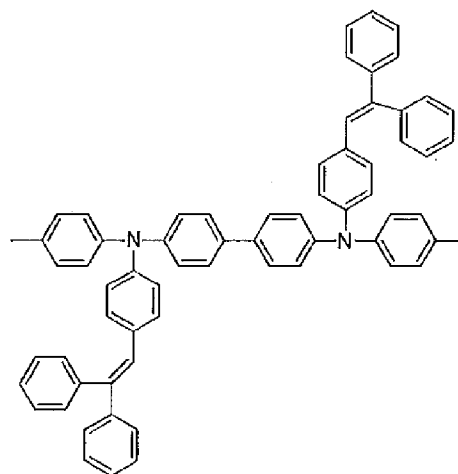
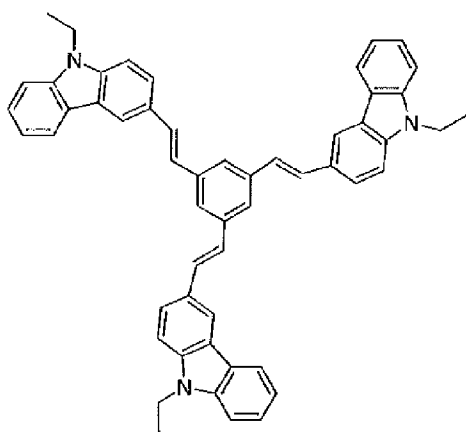
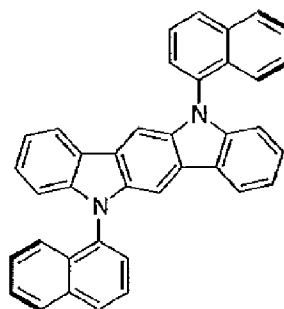
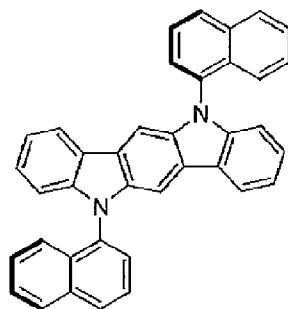
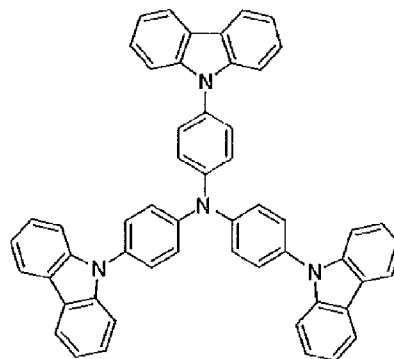
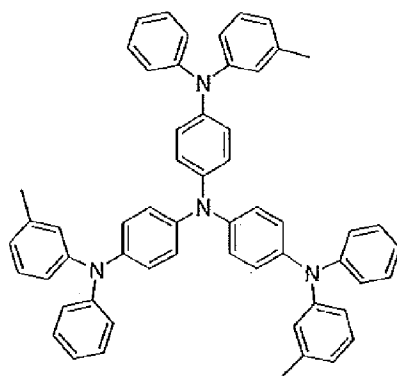
[0070]

[化30]



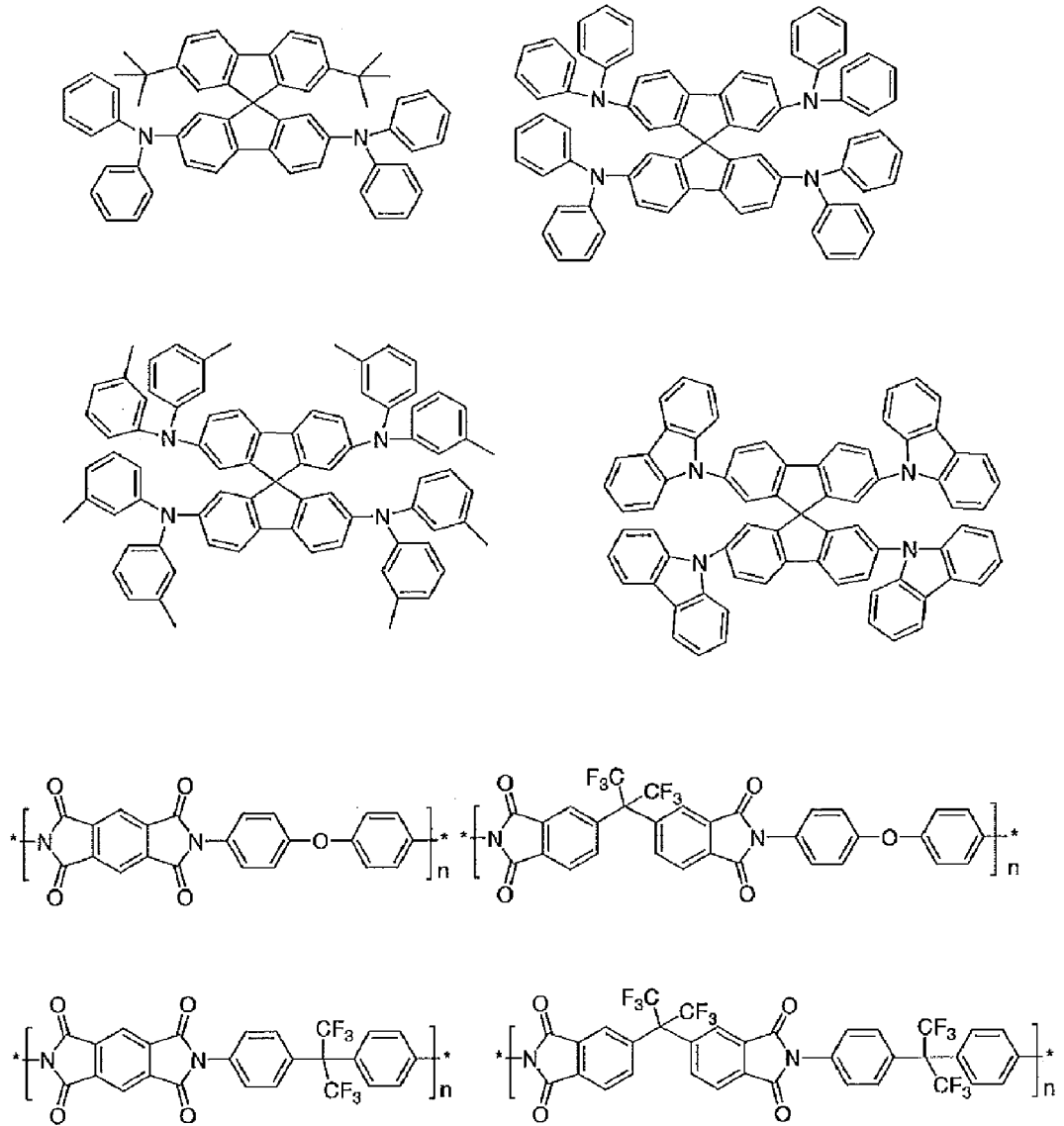
[0071]

[化31]



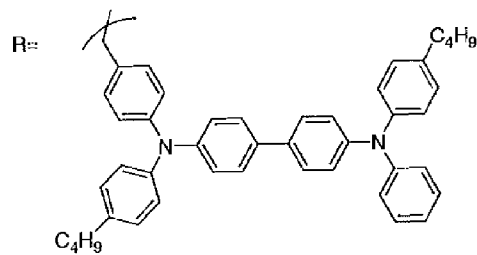
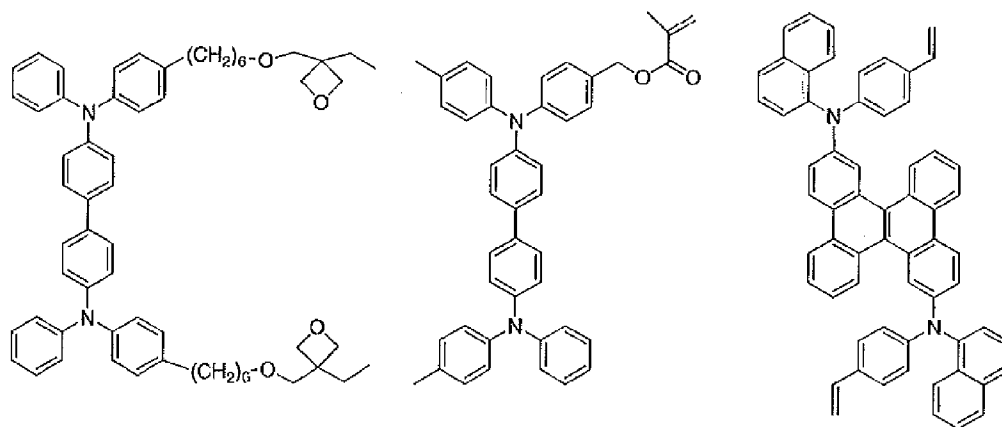
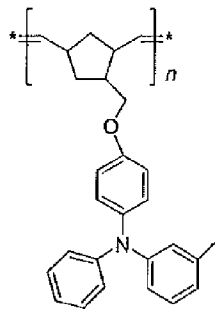
[0072]

[化32]



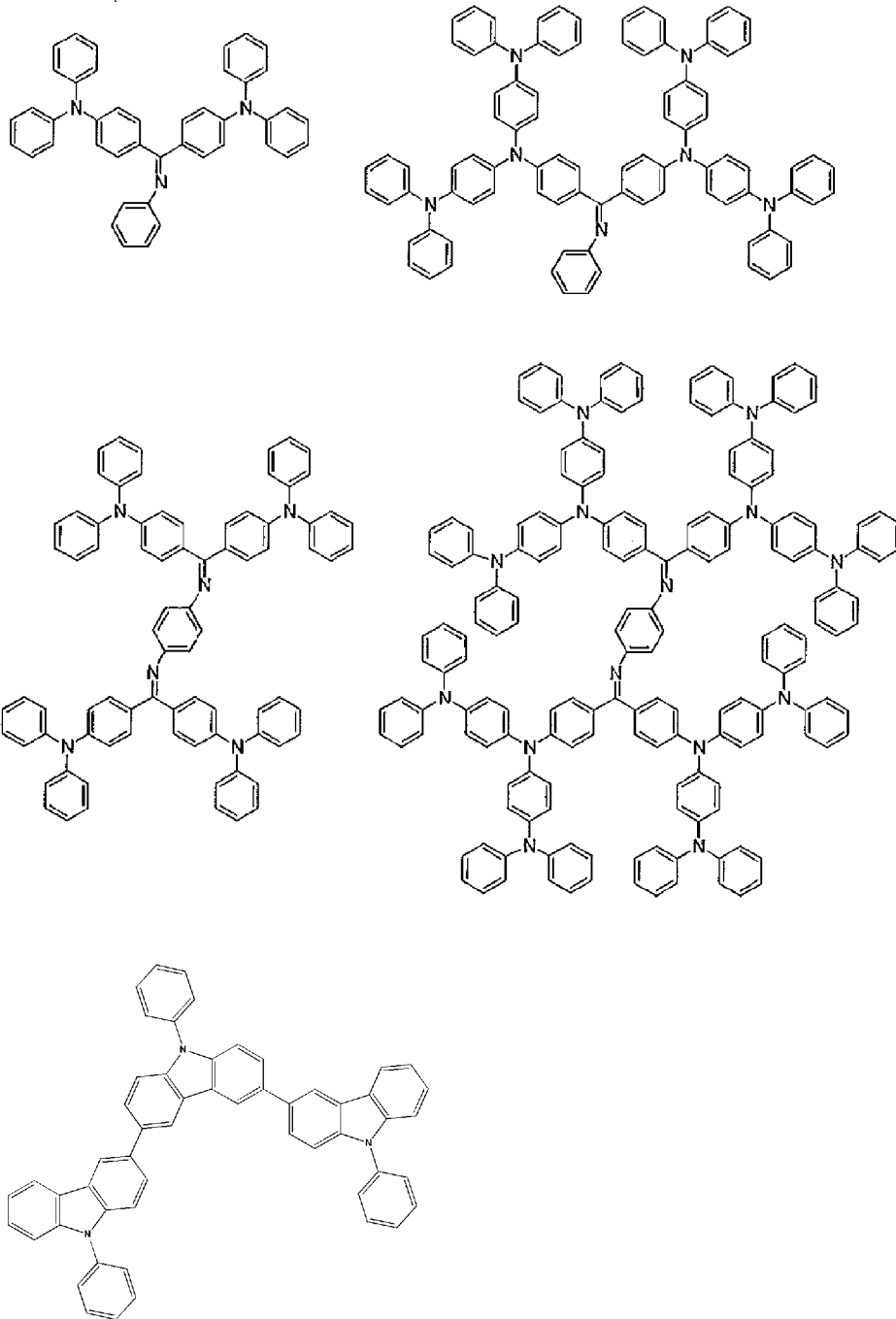
[0073]

[化33]



[0074]

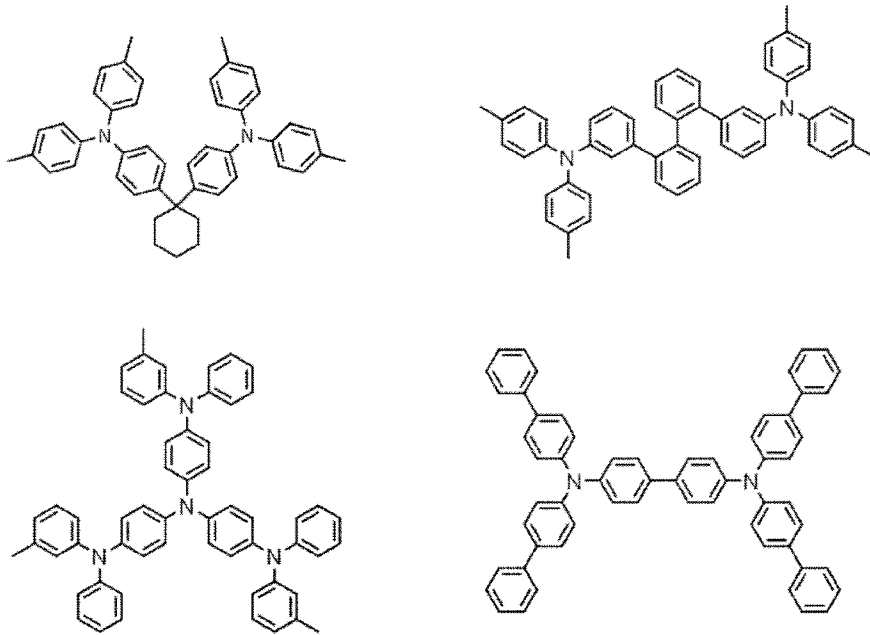
[化34]



[0075] 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

[0076]

[化35]

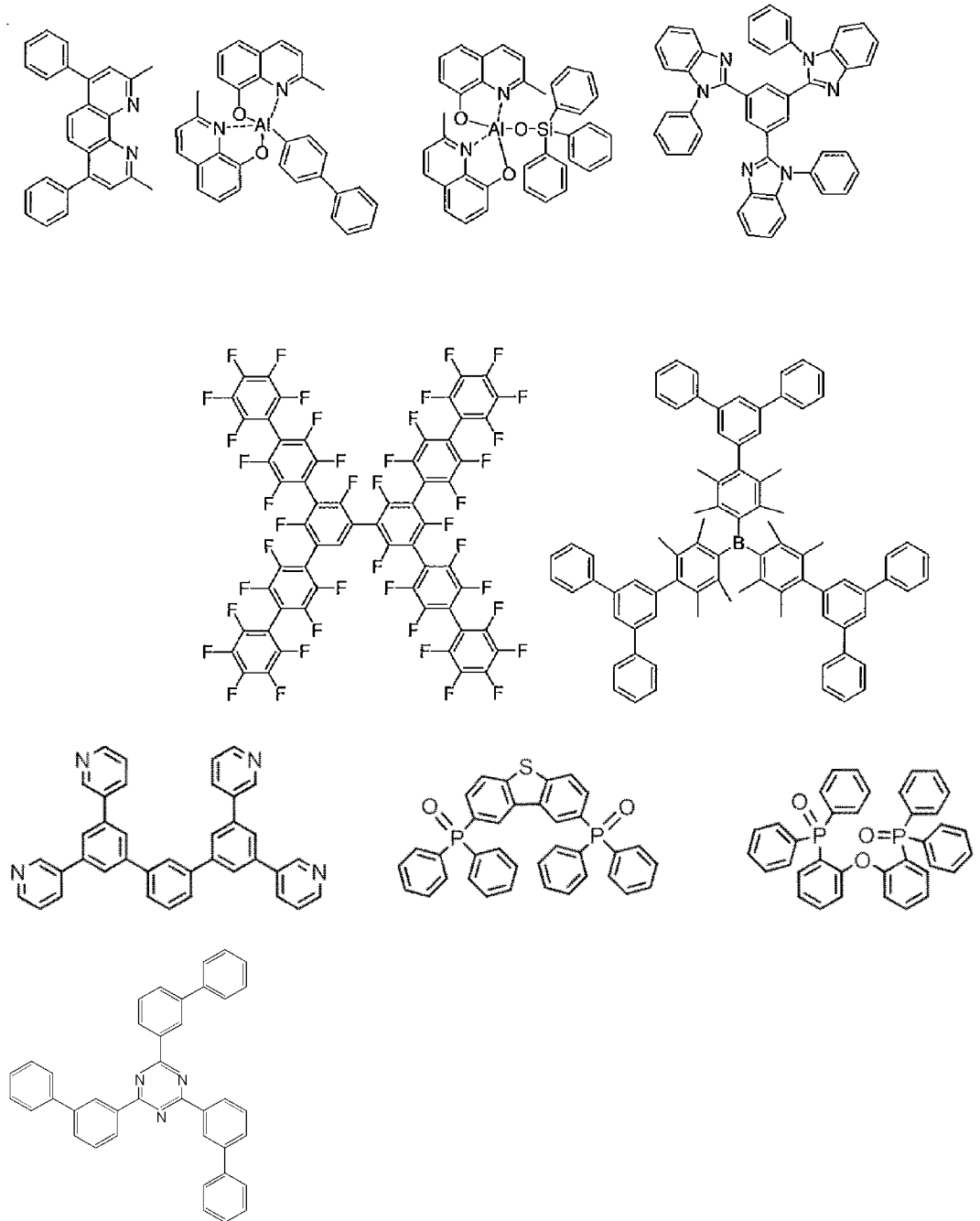


[0077] 次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0078]

[化36]

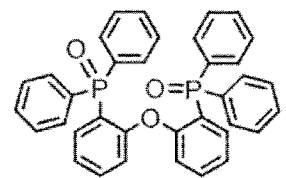
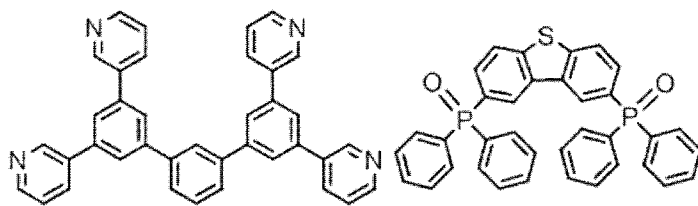
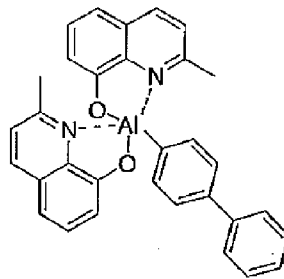
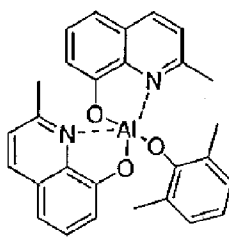
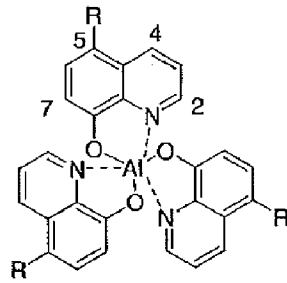
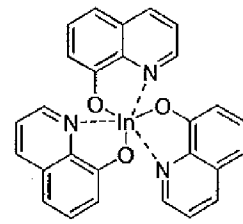
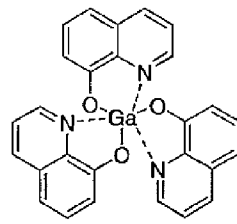
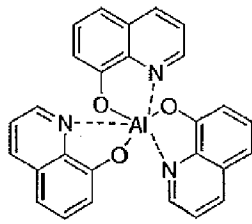
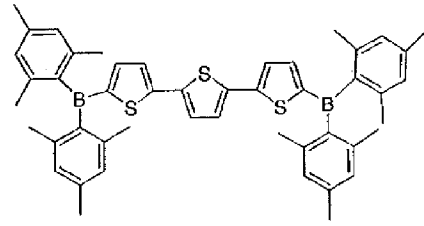
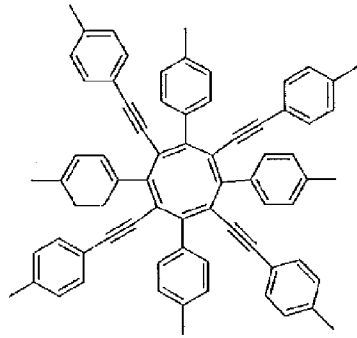


[0079] 次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

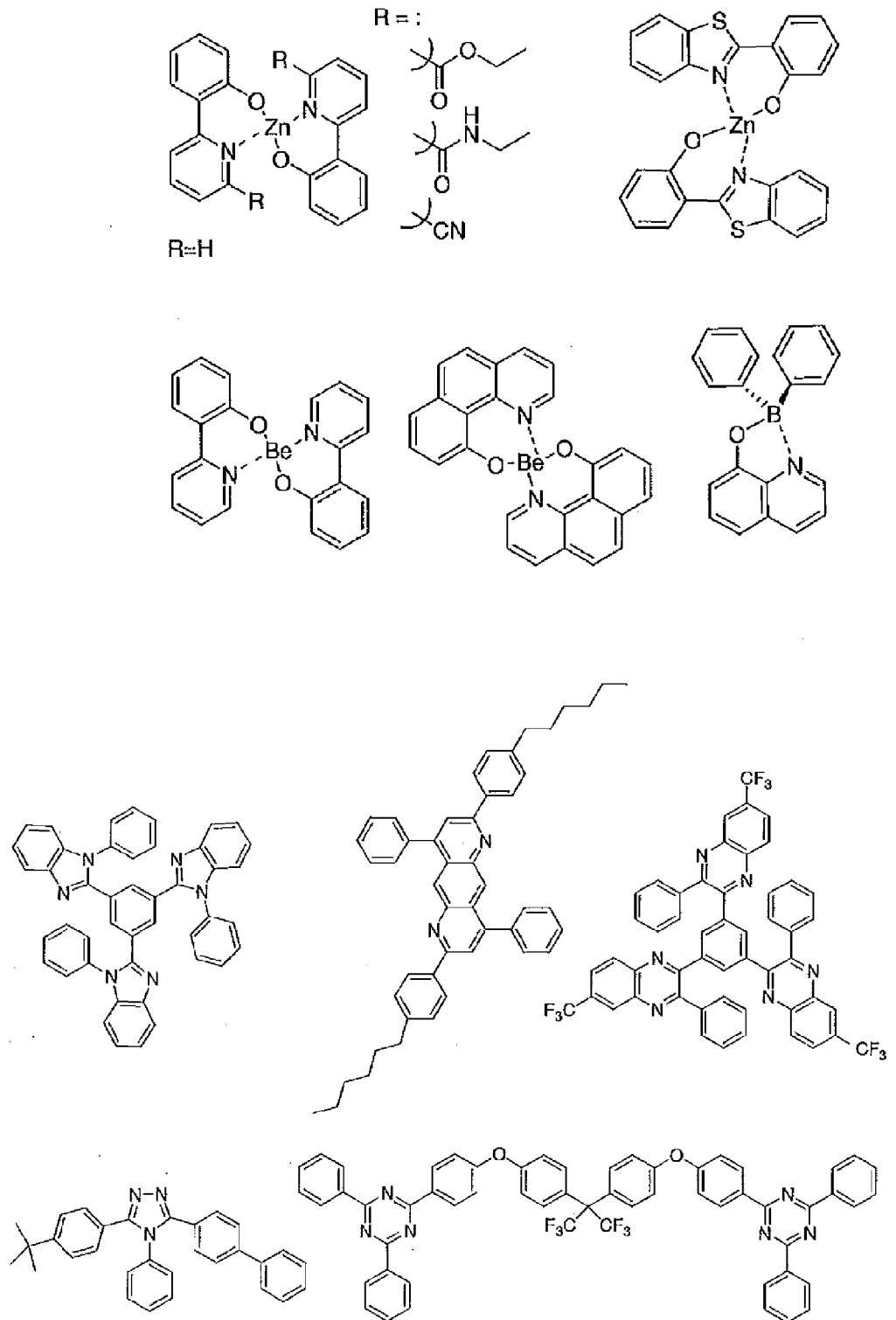
。

[0080]

[化37]

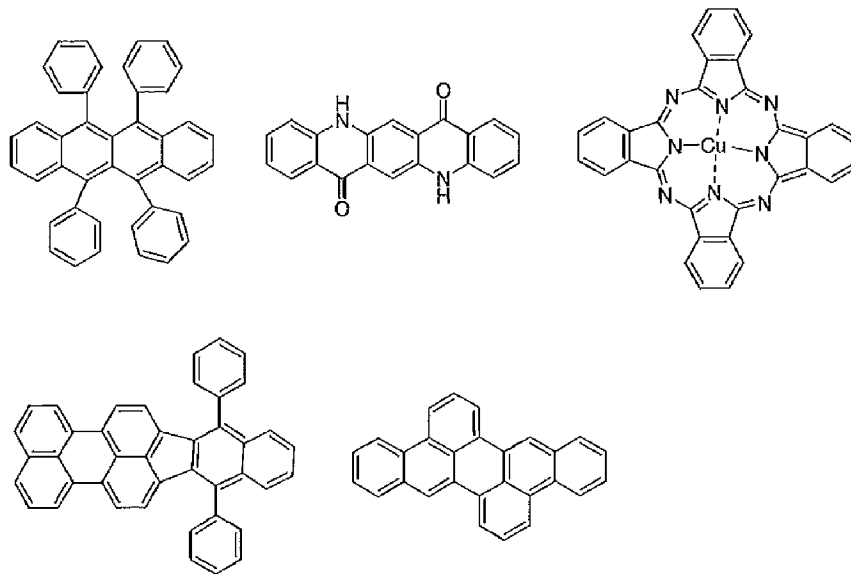


[0081] [化38]



[0082]

[化41]



[0087] 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。

[0088] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に一般式(1)で表される化合物を含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を得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセ

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センス素子を用いて、有機エレクトロルミネ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センス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネセンス照明やバックライトに応用することもできる。

実施例

[0089] 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。なお、発光特性の評価は、ソースメータ（ケースレー社製：2400シリーズ）、半導体パラメータ・アナライザ（アジレント・テクノロジー社製：E5273A）、光パワーメータ測定装置（ニューポート社製：1930C）、光学分光器（オーシャンオプティクス社製：USB2000）、分光放射計（トプコン社製：SR-3）およびストリークカメラ（浜松ホトニクス（株）製C4334型）を用いて行った。

[0090] また、各材料の一重項エネルギー（ E_{S1} ）と三重項エネルギー（ E_{T1} ）の差（ ΔE_{ST} ）は、一重項エネルギー（ E_{S1} ）と三重項エネルギーを以下の方法で算出し、 $\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}$ により求めた。

（1）一重項エネルギー E_{S1}

測定対象化合物とmCBPとを、測定対象化合物が濃度6重量%となるように共蒸着することでSi基板上に厚さ100nmの試料を作製した。常温（300K）でこの試料の蛍光スペクトルを測定した。励起光入射直後から入射後100ナノ秒までの発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の蛍光スペクトルを得た。蛍光スペクトルは、縦軸を発光、横軸を波長とした。この発光スペクトルの短波側の立ち上がりに対して接線を引き、そ

の接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{s1} とした。

$$\text{換算式： } E_{s1} [\text{eV}] = 1239.85 / \lambda_{\text{edge}}$$

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

(2) 三重項エネルギー E_{T1}

一重項エネルギー E_{s1} と同じ試料を 5 [K] に冷却し、励起光 (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、縦軸を燐光強度、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。

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

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

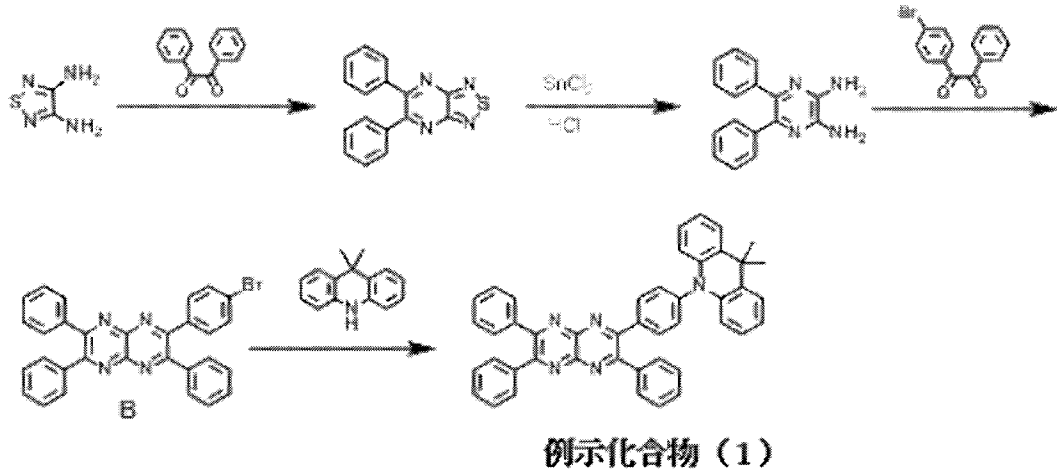
なお、スペクトルの最大ピーク強度の 10% 以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

[0091] (合成例 1) 例示化合物 (1) の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって、例示化合物 (1) を合

成した。

[化42]



[0092] (1) 2, 3-ジアミノ-5, 6-ジフェニルピラジンの合成工程

J. Chem. Research(s), 1997, 250-251に記載の方法に基づき、以下の方法で2, 3-ジアミノ-5, 6-ジフェニルピラジンを合成した。

3, 4-ジアミノ-1, 2, 5-チアジアゾール (7.9 g, 68.2 mmol)、ベンジル (15.8 g, 75.0 mmol)、酢酸 230 ml を 500 ml 三口フラスコに投入し、還流により5時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、5, 6-ジフェニル [1, 2, 5] チアジアゾロ [3, 4-b] ピラジンを収量 8.0 g、収率 41% で得た。

次に、5, 6-ジフェニル [1, 2, 5] チアジアゾロ [3, 4-b] ピラジン (8.0 g, 27.7 mmol)、塩化スズ (II) 二水和物 (31.2 g, 138.5 mmol)、メタノール 160 ml を 1000 ml 三口フラスコに投入した後、濃塩酸 160 ml をゆっくりと加え、窒素気流下、60°C で2時間攪拌した。室温まで放冷した溶液を、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いて pH 8~9 まで中和した後、溶液内のメタノールをある程度留去した。沈殿物を濾取し、酢酸エチルを用いて固体抽出を3回繰り返した後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことにより、2, 3-ジアミノ-5, 6-ジフェニルピラジンを収量 4.8 g、収率 66% で得た。

[0093] (2) 中間体Bの合成工程

2, 3-ジアミノ-5, 6-ジフェニルピラジン (1. 0 g, 3. 8 mmol) と、Eur. J. Org. Chem., 2012, 320-328に記載の方法で合成した1-(4-ブromoフェニル)-2-フェニルエタン-1, 2-ジオン (1. 2 g, 4. 2 mmol)、酢酸30 mlを100 ml三口フラスコに投入し、4時間加熱還流攪拌した。溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体Bを収量1. 6 g、収率88 %で得た。

[0094] (3) 例示化合物(1)の合成工程

Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 3676-3683に記載の方法に基づき、以下の方法で例示化合物(1)を合成した。

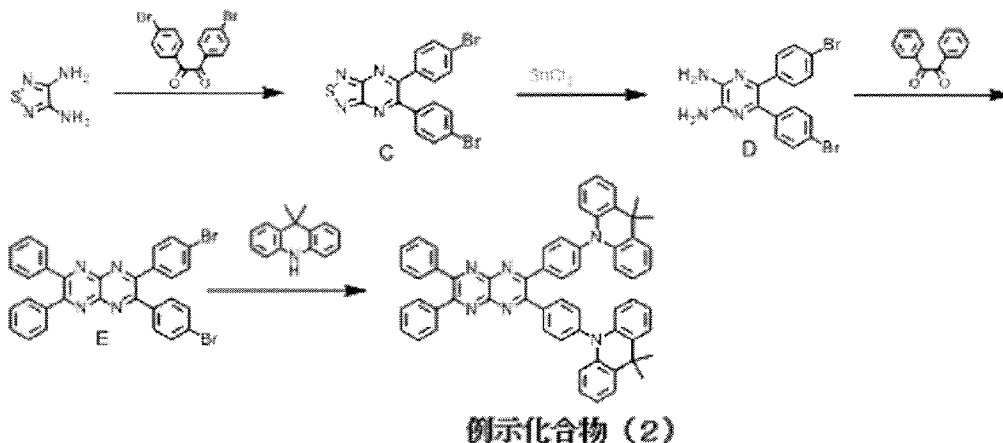
中間体B (0. 39 mmol)、国際公開WO2012/039561号に記載の方法で合成した9, 9-ジメチル-9, 10-ジヒドロアクリジン (89 mg, 0. 43 mmol) と、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (36 mg, 0. 039 mmol)、ナトリウムtert-ブトキシド (41 mg, 0. 43 mmol)、トルエン20 ml、トリ(tert-ブチル)ホスフィン (10 mg, 0. 050 mmol) を100 ml三口フラスコに投入し、攪拌しながら手早く脱気と窒素置換を3回繰り返した。この混合物を、窒素気流下、還流により8時間攪拌した。反応後、室温まで放冷した反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、例示化合物(1)を収量173 mg、収率69%で得た。

融点300°C以上。¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃) 1. 69 (6H, s), 6. 31 (2H, dd, J=8. 4, 1. 2), 6. 96 (2H, td, J=7. 2, 0. 12), 7. 33~7. 48 (13H, m), 7. 71 (4H, d, J=7. 6), 7. 77 (2H, d, J=8. 0), 7. 91 (2H, d, J=8. 0)

[0095] (合成例2) 例示化合物(2)の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって、例示化合物(2)を合成した。

[化43]



[0096] (1) 中間体Cの合成工程

3, 4-ジアミノ-1, 2, 5-チアジアゾール (9.9 g, 85.2 mmol)、4, 4'-ジブロモベンジル (24.4 g, 66.4 mmol)、酢酸300 mlを1000 ml三口フラスコに投入し、還流により24時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体Cを収量19.0 g、収率64%で得た。

[0097] (2) 中間体Dの合成工程

中間体C (21.4 g, 47.8 mmol)、塩化スズ (II) 二水和物 (50.3 g, 222.9 mmol)、メタノール400 mlを1000 ml三口フラスコに投入した後、濃塩酸400 mlをゆっくりと加え、窒素気流下、60°Cで3時間攪拌した。室温まで放冷した溶液を、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いてpH 8~9まで中和した後、溶液内のメタノールをある程度留去した。沈殿物を濾取し、酢酸エチルを用いて固体抽出を3回繰り返した後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことにより、中間体Dを収量12.0 g、収率60%で得た。

[0098] (3) 中間体Eの合成工程

中間体D (0.6 g, 1.4 mmol)、ベンジル (0.33 g, 1.6 mmol)、酢酸10 mlを50 ml三口フラスコに投入し、還流により4時間攪拌した。溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体Eを収量0.62 g、収率73%で得た。

[0099] (4) 例示化合物(2)の合成工程

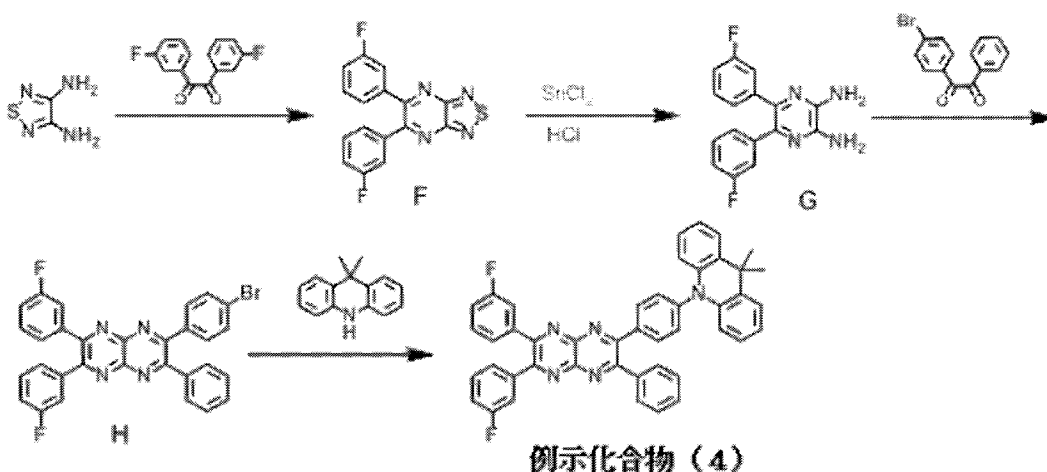
中間体B (0.39 mmol)の代わりに中間体E (0.39 mmol)を用い、9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアクリジン(2倍モル量)を用いる以外は、合成例1の工程(3)と同様の工程を行うことにより、例示化合物(2)を収量0.24 g、収率50%で得た。

融点300℃以上。¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃) 1.69 (12H), 6.33 (4H, m), 6.90 (8H, m), 7.37~7.53 (14H, m), 7.74 (4H, m), 8.01 (4H, d, J=8.0)

[0100] (合成例3) 例示化合物(4)の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって、例示化合物(4)を合成した。

[化44]



[0101] (1) 中間体Fの合成工程

3,4-ジアミノ-1,2,5-チアジアゾール (9.9 g, 85.2 m

mol) と、Bioorganic & Medicinal Chem. 2007, 15, 3801-3817に記載の方法で合成した3, 3'-ジフルオロベンジル (16.3 g, 66.4 mmol)、酢酸300 mlを1000 ml三口フラスコに投入し、還流により24時間攪拌した。溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体Fを収量18.1 g、収率65%で得た。

[0102] (2) 中間体Gの合成工程

中間体F (15.6 g, 47.8 mmol)、塩化スズ (II) 二水和物 (50.3 g, 222.9 mmol)、メタノール400 mlを1000 ml三口フラスコに投入した後、濃塩酸400 mlをゆっくりと加え、窒素気流下、60℃で3時間攪拌した。室温まで放冷した溶液を、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いてpH 8~9まで中和した後、溶液内のメタノールをある程度留去した。沈殿物を濾取し、酢酸エチルを用いて固体抽出を3回繰り返した後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことにより、中間体Gを収量8.6 g、収率60%で得た。

[0103] (3) 中間体Hの合成工程

中間体G (0.60 g, 1.4 mmol)、4-ブロモベンジル (0.46 g, 1.6 mmol)、酢酸10 mlを50 ml三口フラスコに投入し、還流により4時間攪拌した。溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体Hを収量0.56 g、収率73%で得た。

[0104] (4) 例示化合物(4)の合成工程

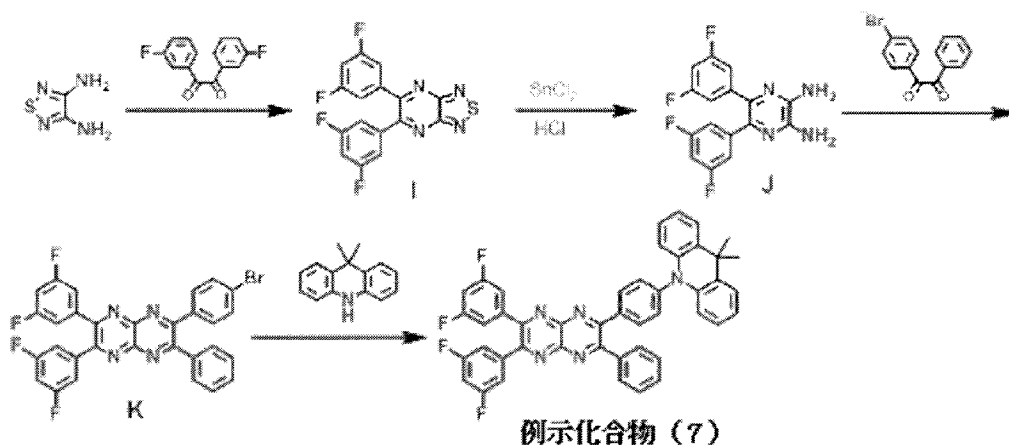
中間体B (0.39 mmol)の代わりに中間体H (0.39 mmol)を用い、9, 9-ジメチル-9, 10-ジヒドロアクリジン(2倍モル量)を用いる以外は、合成例1の工程(3)と同様の工程を行うことにより、例示化合物(4)を収量0.15 g、収率55%で得た。

融点300℃以上。

[0105] (合成例4) 例示化合物(7)の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって、例示化合物（7）を合成した。

[化45]



[0106] (1) 中間体 I の合成工程

3, 4-ジアミノ-1, 2, 5-チアジアゾール (10.0 g, 86.1 mmol)、Bioorganic & Medicinal Chem. 2007, 15, 3801-3817に記載の方法で合成した3, 3'-ジフルオロベンジル (16.5 g, 67.2 mmol)、酢酸300 mlを1000 ml三口フラスコに投入し、還流により24時間攪拌した。溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体 I を収量14.6 g、収率65%で得た。

[0107] (2) 中間体 J の合成工程

中間体 I (21.4 g, 47.8 mmol)、塩化スズ (II) 二水和物 (50.3 g, 222.9 mmol)、メタノール400 mlを1000 ml三口フラスコに投入した後、濃塩酸400 mlをゆっくりと加え、窒素気流下、60℃で3時間攪拌した。室温まで放冷した溶液を、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いてpH 8~9まで中和した後、溶液内のメタノールをある程度留去した。沈殿物を濾取し、酢酸エチルを用いて固体抽出を3回繰り返した後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことにより、中間体 J を収量9.6 g、収率60%で得た。

[0108] (3) 中間体 K の合成

中間体J (0.6 g, 1.8 mmol)、4-ブロモベンジル (0.58 g, 2.0 mmol)、酢酸10 mlを50 ml三口フラスコに投入し、還流で4時間攪拌した。溶液を室温まで放冷した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、中間体Kを収量0.78 g、収率73%で得た。

[0109] (4) 例示化合物(7)の合成工程

中間体B (0.39 mmol)の代わりに中間体K (0.39 mmol)を用いる以外は合成例1の工程(3)と同様の工程を行うことにより、例示化合物(7)を収量0.14 g、収率50%で得た。
融点300℃以上。

[0110] (合成例5) 例示化合物(11)の合成

合成例1で合成した中間体B (0.2 g, 0.39 mmol)、フェノキサジン (78 mg, 0.43 mmol)、酢酸パラジウム(II) (5 mg, 0.023 mmol)、炭酸カリウム (0.16 g, 1.16 mmol)、トルエン20 ml、トリ(tert-ブチル)ホスフィン (17 mg, 0.085 mmol)を100 ml三口フラスコに投入し、攪拌しながら手早く脱気と窒素置換を3回繰り返した。この混合物を、窒素気流下、還流により10時間攪拌した。反応後、室温まで放冷した反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、例示化合物(11)を収量0.14 g、収率59%で得た。

融点300℃以上。¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃) 5.96 (2H, dd, J=8.0, 1.6), 6.60~6.78 (6H, m), 7.33~7.53 (12H, m), 7.67~7.80 (6H, m), 7.87 (2H, d, J=8.0)

[0111] (合成例6) 例示化合物(12)の合成

合成例2で合成した中間体E (0.2 g, 0.34 mmol)、フェノキサジン (0.14 g, 0.74 mmol)、酢酸パラジウム(II) (5 mg

, 0.020 mmol)、炭酸カリウム (0.28 g, 2.02 mmol)、トルエン 20 ml、トリ (tert-ブチル) ホスフィン (15 mg, 0.074 mmol) を 100 ml 三口フラスコに投入し、攪拌しながら手早く脱気と窒素置換を 3 回繰り返した。混合物を、窒素気流下、還流により 9 時間攪拌した。反応後、室温まで放冷した反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、例示化合物 (12) を収量 0.19 g、収率 71% で得た。

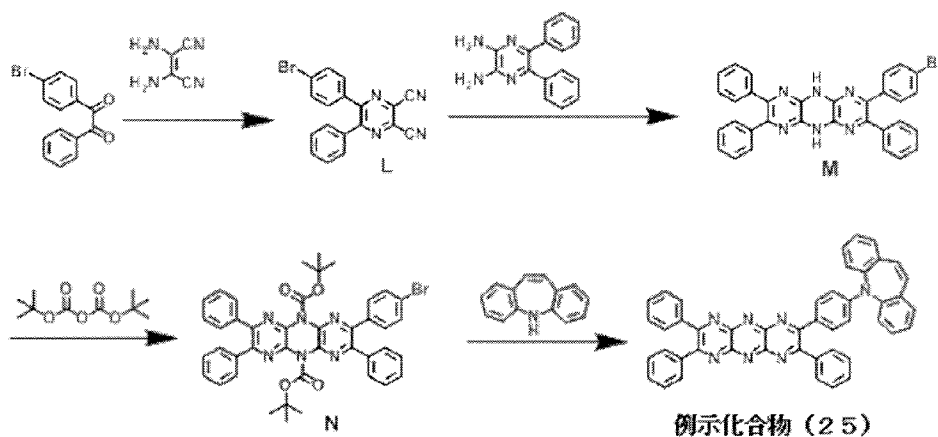
融点 300°C 以上。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3) 5.96 (4 H, dd, $J=8.0, 1.6$), 6.53 (4 H, td, $J=8.0, 1.6$), 6.66 (4 H, td, $J=8.0, 1.6$), 6.71 (4 H, dd, $J=8.0, 1.6$), 7.37~7.48 (10 H, m), 7.72 (4 H, d, $J=7.2$), 7.95 (4 H, d, $J=8.8$)

[0112] (合成例 7) 例示化合物 (25) の合成

本合成例において、以下のスキームにしたがって、例示化合物 (25) を合成した。

[化46]



[0113] (1) 中間体 L の合成工程

4-ブロモベンジル (7.9 g, 27.2 mmol)、ジアミノマレオニトリル (3.5 g, 32.6 mmol)、酢酸 120 ml を 500 ml 三口

フラスコに投入し、還流により4時間攪拌した。反応終了後、反応液を放冷し、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、中間体Lを収量9.8g、収率93%で得た。

[0114] (2) 中間体Mの合成工程

中間体L (1.9g, 5.2mmol)、2,3-ジアミノ-5,6-ジフェニルピラジン (1.0g, 5.8mmol)、炭酸カリウム (1.3g, 9.5mmol)、ジメチルスルホキシド30mlを100ml三口フラスコに投入した後、脱気と窒素置換を3回繰り返した。混合溶液を、窒素気流下、120℃で7時間攪拌した。反応液を放冷した後、ジクロロメタン、蒸留水で抽出を行った。有機層と亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を分液漏斗に注入して分液し、その有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、中間体Mを収量0.89g、収率30%で得た。

[0115] (3) 中間体Nの合成工程

中間体M (0.63g, 1.1mmol)、二炭酸ジ-tert-ブチル (0.52g, 2.4mmol)、トリエチルアミン (0.24g, 2.37mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (26mg, 0.22mmol)、テトラヒドロフラン30mlを100mlフラスコに投入し、室温で7時間攪拌した。反応後、反応液から溶媒を留去し、その残留物に20~30ml程度の酢酸エチルを加え、濾過することで不純物を濾液側に除去した。得られた残留物をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、中間体Nを収量0.56g、収率66%で得た。

[0116] (4) 例示化合物(25)の合成工程

中間体N (0.31g, 0.40mmol)、イミノスチルベン (0.12g, 0.60mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (36mg, 0.040mmol)、ナトリウムtert-ブトキシド (0.57g, 5.96mmol)、トルエン20ml、トリ(tert-ブチル)ホスフィン (10mg, 0.052mmol)を100ml三

口フラスコに投入し、攪拌しながら手早く脱気と窒素置換を3回繰り返した。混合物を、窒素気流下、還流により26時間攪拌した。反応後、室温まで放冷した反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことにより、例示化合物(25)を収量0.13g、収率46%で得た。

融点300℃以上。

[0117] (実施例1) 例示化合物(1)の溶液の作製と評価

合成例1で合成した例示化合物(1)のトルエン溶液(濃度 10^{-5} M)を調製した。

このトルエン溶液について380nm励起光によるフォトルミネッセンス量子効率を測定したところ、フォトルミネッセンス量子効率は、バブリングを行わないトルエン溶液で12.5%、窒素バブリングを行ったトルエン溶液で33.4%であった。

また、このトルエン溶液について、400nm励起光による発光スペクトルと紫外線吸収スペクトルを測定した結果を図2に示す。最大発光波長 λ_{max} は651nmであった。

340nm励起光による過渡減衰曲線を測定した結果を図3に示す。過渡減衰曲線は、化合物に励起光を当てて発光強度が失活してゆく過程を測定した発光寿命測定結果を示すものである。通常の一成分の発光(蛍光もしくはリン光)では発光強度は単一指数関数的に減衰する。これは、グラフの縦軸がセミlogである場合には、直線的に減衰することを意味している。図3に示す例示化合物(1)の過渡減衰曲線では、観測初期にこのような直線的成分(蛍光)が観測されているが、数 μ 秒以降には直線性から外れる成分が現れている。これは遅延成分の発光であり、初期の成分と加算される信号は、長時間側に裾をひくゆるい曲線になる。このように発光寿命を測定することによって、例示化合物(1)は蛍光成分のほかに遅延成分を含む発光体であることが確認された。

発光寿命は、バブリングを行わないトルエン溶液で $0.37\ \mu\text{s}$ 、窒素バブリングを行ったトルエン溶液で $36.1\ \mu\text{s}$ であった。

このトルエン溶液の励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差 ΔE_{st} は $0.002\ \text{eV}$ であり、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移についての頻度因子である f 値は 0.0002 であった。 ΔE_{st} 値は熱活性化の起き易さの尺度として用い、この値が小さいほど熱活性化遅延蛍光がおきやすい可能性があると考えた。また f 値は、 S_0 （基底状態）から S_1 （励起一重項状態）への遷移の起きやすさであるが、今回の計算では発光の起き易さ（蛍光強度）の尺度として f 値を用い、この値が大きいほど強い蛍光を示す可能性があると考えた。

[0118]（実施例2） 例示化合物（2）の溶液の作製と評価

合成例2で合成した例示化合物（2）のトルエン溶液（濃度 10^{-5}M ）を調製した。

このトルエン溶液について $440\ \text{nm}$ 励起光によるフォトルミネッセンス量子効率を測定したところ、フォトルミネッセンス量子効率は、バブリングを行わないトルエン溶液で 12.0% 、窒素バブリングを行ったトルエン溶液で 32.4% であった。

また、このトルエン溶液について、 $444\ \text{nm}$ 励起光による発光スペクトルと紫外線吸収スペクトルを測定した結果を図4に示し、 $340\ \text{nm}$ 励起光による過渡減衰曲線を測定した結果を図5に示す。図4から、最大発光波長 λ_{max} は $621\ \text{nm}$ であった。図5から、発光寿命の短い成分（即時蛍光成分）と発光寿命が長い成分（遅延蛍光成分）を観測することができ、遅延蛍光成分の発光寿命は、バブリングを行わないトルエン溶液で $0.40\ \mu\text{s}$ 、窒素バブリングを行ったトルエン溶液で $23.5\ \mu\text{s}$ であった。また、このトルエン溶液の励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差 ΔE_{st} は $0.002\ \text{eV}$ であり、 f 値は 0 であった。

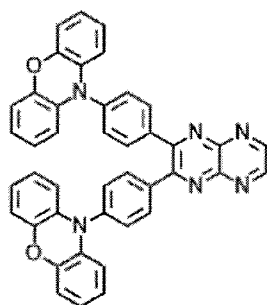
[0119]（比較例1） 比較化合物（A）の溶液の作製と評価

比較化合物（A）のトルエン溶液（濃度 10^{-5}M ）を調製した。

このトルエン溶液について特性を評価したところ、 $320\ \text{nm}$ 励起光によ

るフォトルミネッセンス量子効率、バブリングを行わないトルエン溶液で1.2%、窒素バブリングを行ったトルエン溶液で2.3%であり、最大発光波長は706nmであった。また、励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差 ΔE_{st} は0.047eVであり、f値は0.031であった。この比較化合物(A)のトルエン溶液は、発光が弱く、遅延蛍光を確認することができなかった。

[化47]



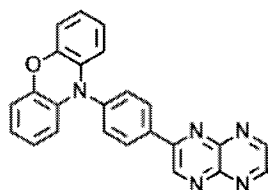
比較化合物(A)

[0120] (比較例2) 比較化合物(B)の溶液の作製と評価

比較化合物(B)のトルエン溶液(濃度 $10^{-5}M$)を調製した。

このトルエン溶液について特性を評価したところ、360nm励起光によるフォトルミネッセンス量子効率は、バブリングを行わないトルエン溶液で1.1%、窒素バブリングを行ったトルエン溶液で2.3%であり、最大発光波長は697nmであった。また、励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差 ΔE_{st} は0.006eVであり、fは0.041であった。この比較化合物(B)のトルエン溶液は、発光が弱く、遅延蛍光を確認することができなかった。

[化48]



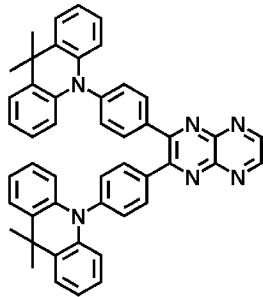
比較化合物(B)

[0121] (比較例3) 比較化合物(C)の溶液の作製と評価

比較化合物(C)のトルエン溶液(濃度 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$)を調製した。

このトルエン溶液を用いて 360nm 励起光によるフォトルミネッセンスを観測したところ、遅延蛍光は明確に確認できなかった。

[化49]



比較化合物(C)

[0122] (実施例3) 例示化合物(2)の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度 $3.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下の条件にて例示化合物(2)とmCBPとを異なる蒸着源から蒸着し、例示化合物(2)の濃度が6.0重量%である薄膜を 50nm の厚さで形成して薄膜型有機フォトルミネッセンス素子とした。

この薄膜型有機フォトルミネッセンス素子について、 400nm 励起光による発光スペクトルと紫外線吸収スペクトルを測定した結果を図6に示し、過渡減衰曲線を大気下で測定した結果を図7に示す。フォトルミネッセンス量子効率、大気下で48.9%、窒素含有雰囲気下で50.1%であり、発光波長は 586nm であった。また、図7から、発光寿命が異なる3つの成分を観測することができ、各成分の発光寿命は7.81 ns、969.0 ns、 $5.73 \mu\text{s}$ であった。

[0123] (実施例4) 例示化合物(2)を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

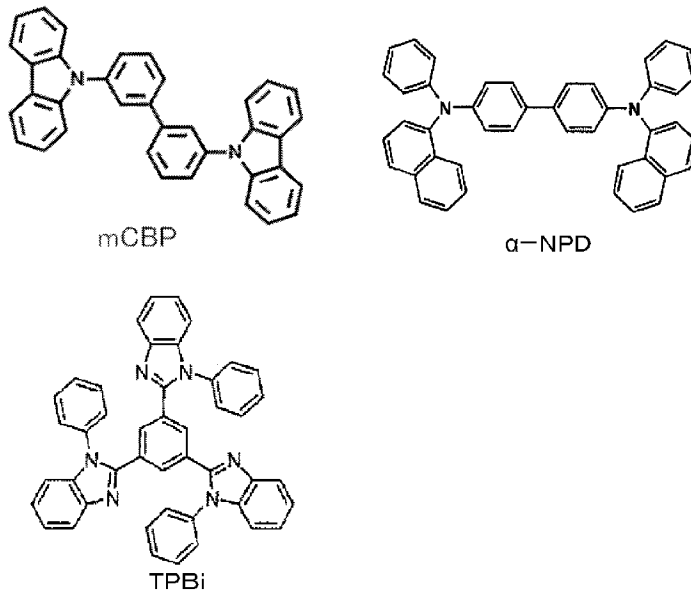
膜厚 100nm のインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $3.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$

で積層した。まず、ITO上に α -NPDを35nmの厚さに形成した。次に、例示化合物(2)とmCBPを異なる蒸着源から共蒸着し、15nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、例示化合物(2)の濃度は6.0重量%とした。次に、TPBiを65nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子について、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の各条件で測定した発光スペクトルを図8に示し、電圧-電流密度-輝度特性を図9に示し、電流密度-電流効率-電力効率特性を図10に示し、電流密度-外部量子効率特性を図11に示す。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、ターンオン電圧が3.2V、最大輝度が $14820\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大電流効率が $27.7\text{cd}/\text{A}$ 、最大電力効率が $25.1\text{lm}/\text{W}$ であった。また、この有機エレクトロルミネッセンス素子は10.5%の高い外部量子収率を達成した。仮に発光量子効率が100%の蛍光材料を用いてバランスの取れた理想的な有機エレクトロルミネッセンス素子を試作したとすると、光取り出し効率が20~30%であれば、蛍光発光の外部量子効率は5~7.5%となる。この値が一般に、蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率の理論限界値とされている。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、理論限界値を超える高い外部量子効率を実現している点で極めて優れている。

[0124]

[化50]



産業上の利用可能性

[0125] 本発明の有機発光素子は、高い発光効率を実現しうるものである。また、本発明の化合物は、そのような有機発光素子用の発光材料として有用である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

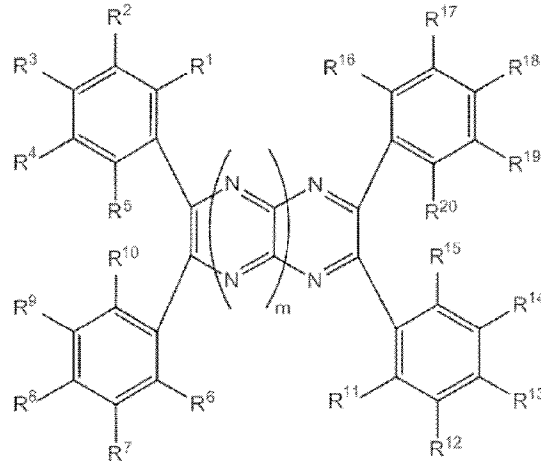
- [0126]
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 電子輸送層
 - 7 陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表わされる化合物からなる発光材料。

[化1]

一般式（1）



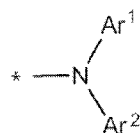
[一般式（1）において、 $R^1 \sim R^5$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が0以上の置換基を表す。 $R^6 \sim R^{20}$ は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、 $R^6 \sim R^{20}$ の少なくとも一つは置換もしくは無置換のN，N-ジアリールアミノ基である。 m は1または2を表す。]

[請求項2] 前記ハメットの σ_p 値が0以上の置換基が、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、フェニル基またはシアノ基であることを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

[請求項3] 前記置換もしくは無置換のN，N-ジアリールアミノ基が下記一般式（2）で表される基であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光材料。

[化2]

一般式（2）



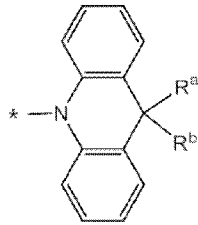
[一般式(2)において、 A_{r^1} および A_{r^2} は、各々独立に炭素数6～10の置換もしくは無置換の芳香族基を表す。*は結合部位を示す。一般式(2)で表される基が一般式(1)で表される化合物中に複数個存在する場合、 A_{r^1} および A_{r^2} で表される基は同じであっても異なってもよい。]

[請求項4] 前記 A_{r^1} および A_{r^2} は直接もしくは間接に連結して環を形成していることを特徴とする請求項3に記載の発光材料。

[請求項5] 前記一般式(2)で表される基が、下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項4に記載の発光材料。

[化3]

一般式(3)



[一般式(3)において、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基を表す。*は結合部位を示す。なお、一般式(3)で表される基が一般式(1)で表される化合物中に複数個存在する場合、 R^a および R^b で表される基は同じであっても異なってもよい。]

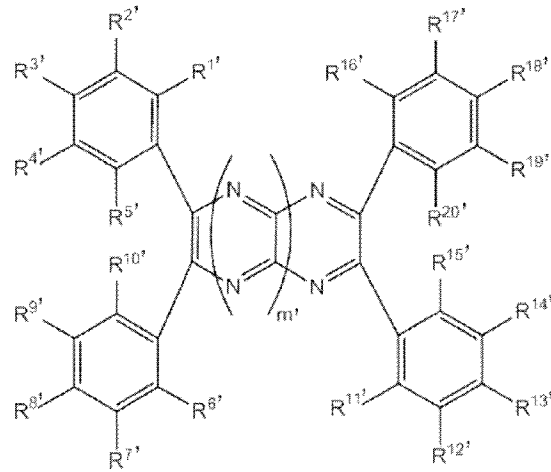
[請求項6] 前記一般式(1)において、 m が1であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項7] 遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項8] 下記一般式(11)で表わされる化合物。

[化4]

一般式 (11)



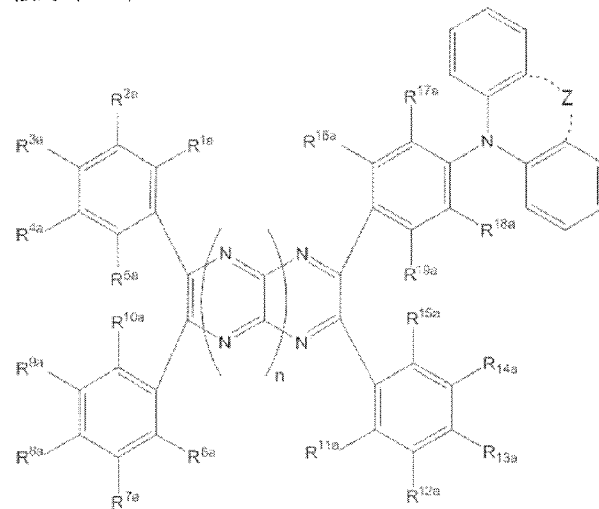
[一般式 (11) において、 $R^{1'} \sim R^{5'}$ は、各々独立に水素原子またはハメットの σ_p 値が 0 以上の置換基を表す。 $R^{6'} \sim R^{20'}$ は、各々独立に水素原子もしくは置換基を表すが、 $R^{6'} \sim R^{20'}$ の少なくとも一つは置換もしくは無置換の N, N-ジアリールアミノ基である。 m' は 1 または 2 を表す。]

[請求項9]

一般式 (11) で表わされる化合物が、下記一般式 (12) で表わされることを特徴とする請求項 8 に記載の化合物。

[化5]

一般式 (12)

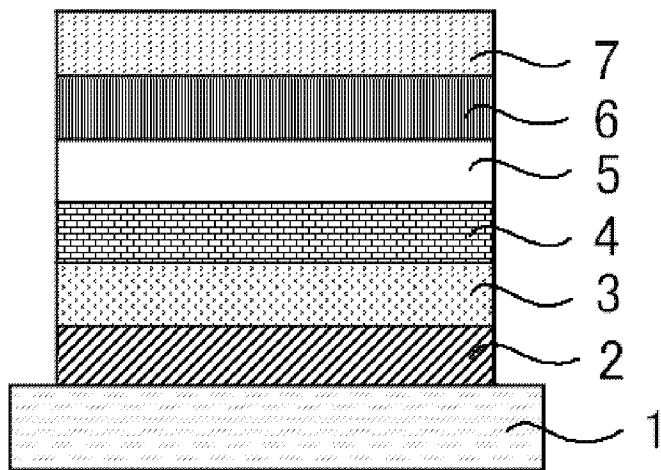


[一般式 (12) において、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ および $R^{16a} \sim R^{19a}$ は、各々独立

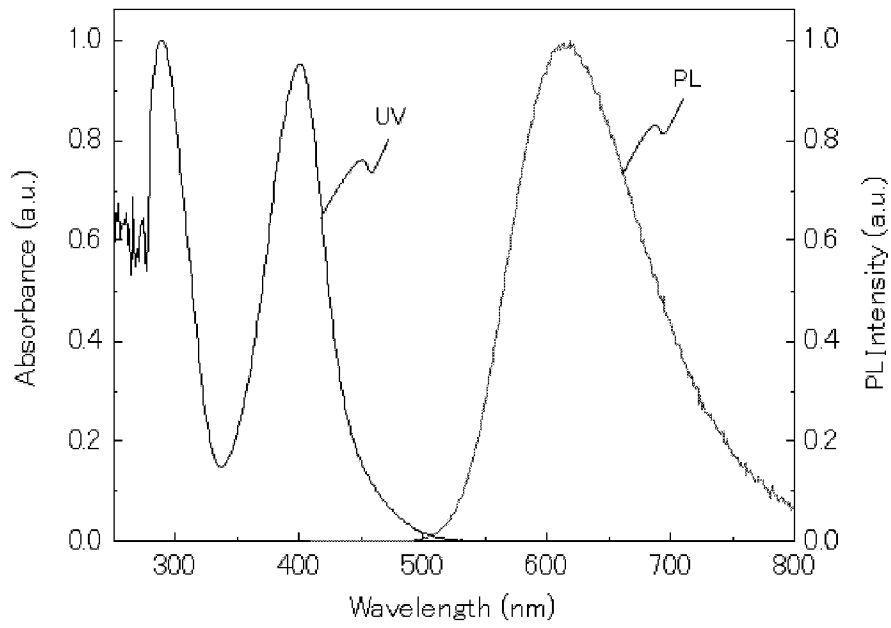
に水素原子またはハメットの σ_p 値が0以上の置換基を表す。 $R^{6a} \sim R^{15a}$ は、各々独立に水素原子、ハメットの σ_p 値が0以上の置換基または置換もしくは無置換のN、N-ジアルキルアミノ基を表す。 n は1または2を表す。Zは、6員環もしくは7員環を形成するための炭素鎖からなる連結基、または6員環を形成するための酸素原子を表す。
]

- [請求項10] 前記 $R^{1a} \sim R^{5a}$ が、各々独立に水素原子またはフッ素原子であることを特徴とする請求項9に記載の化合物。
- [請求項11] 請求項1～7のいずれか1項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。
- [請求項12] 遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項11に記載の有機発光素子。
- [請求項13] 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項11または12に記載の有機発光素子。

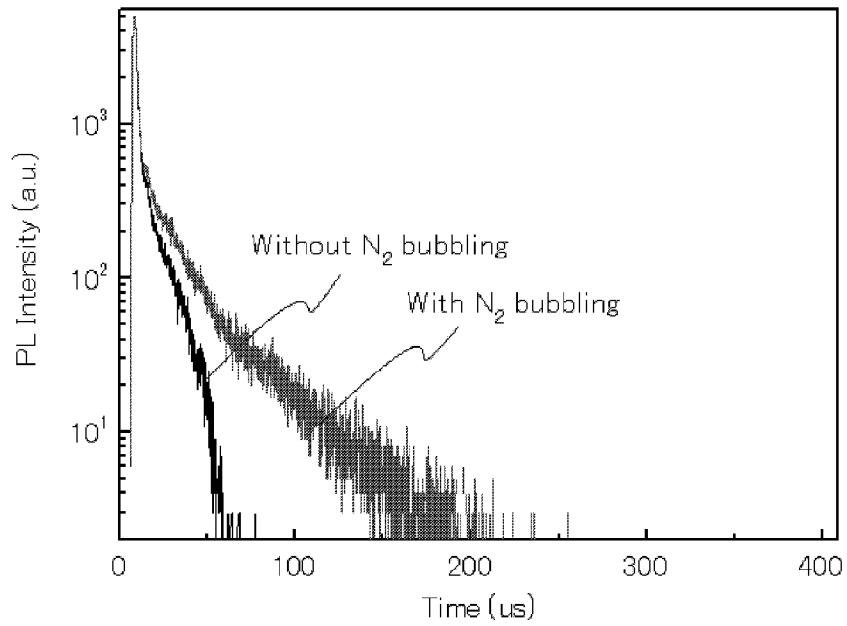
[図1]



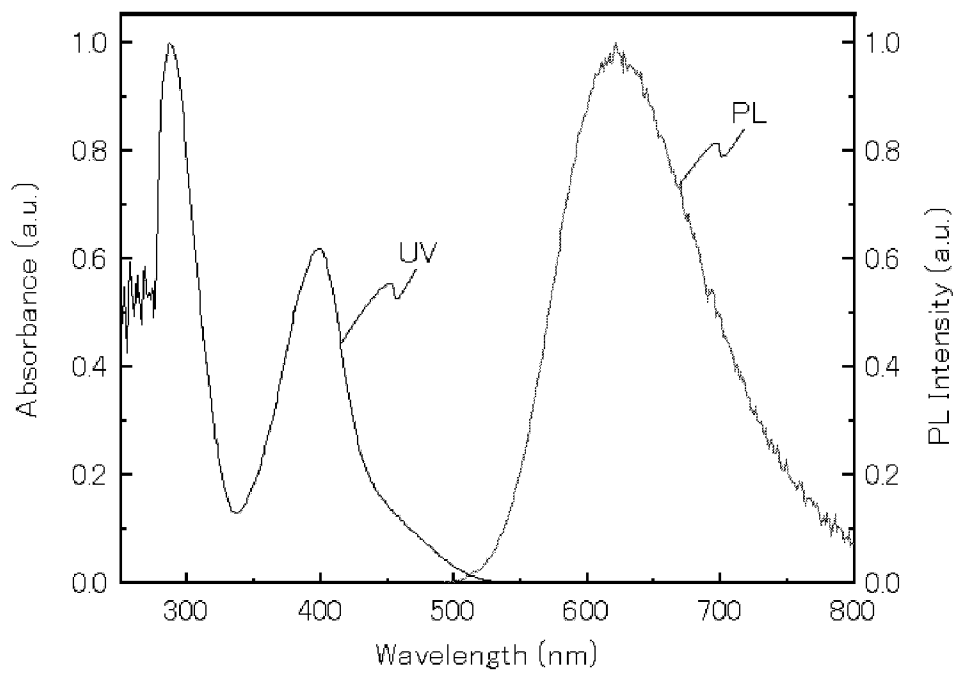
[図2]



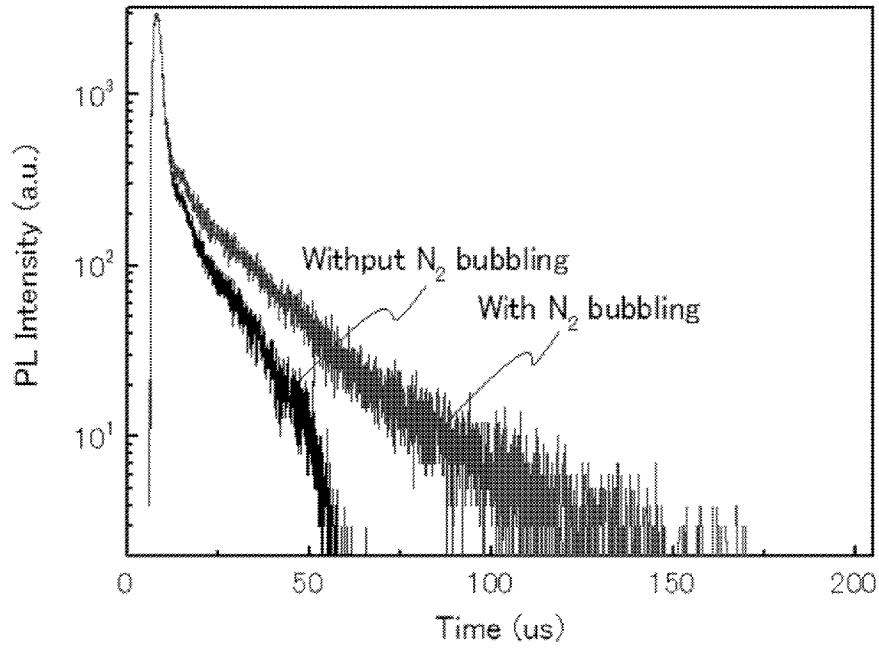
[圖3]



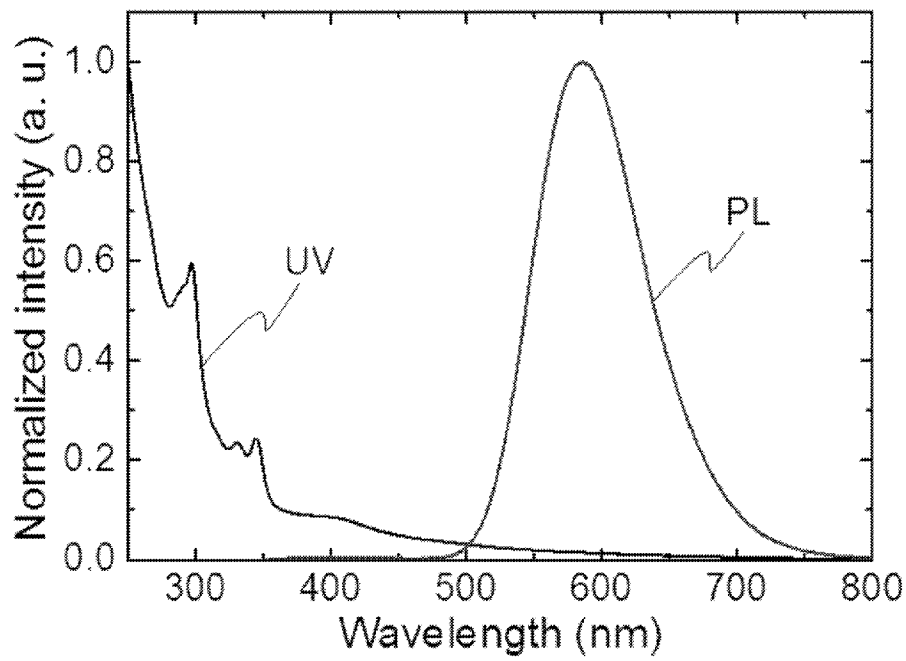
[圖4]



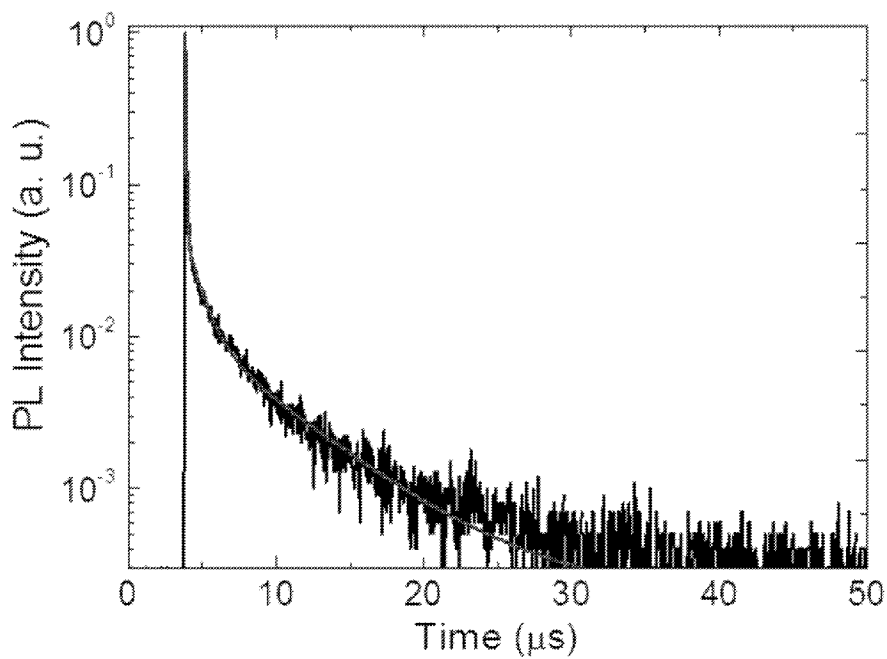
[図5]



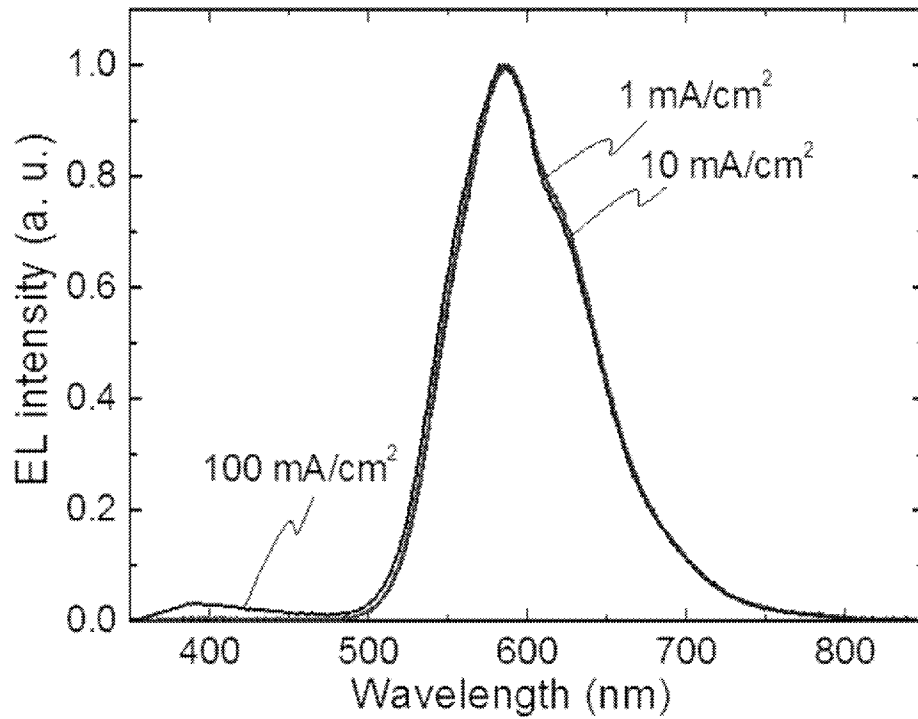
[図6]



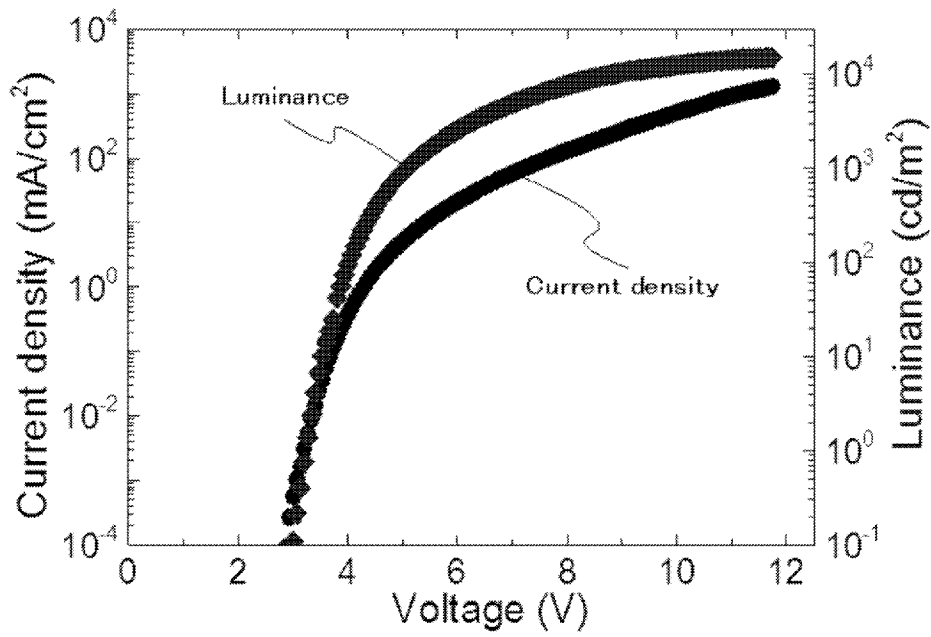
[図7]



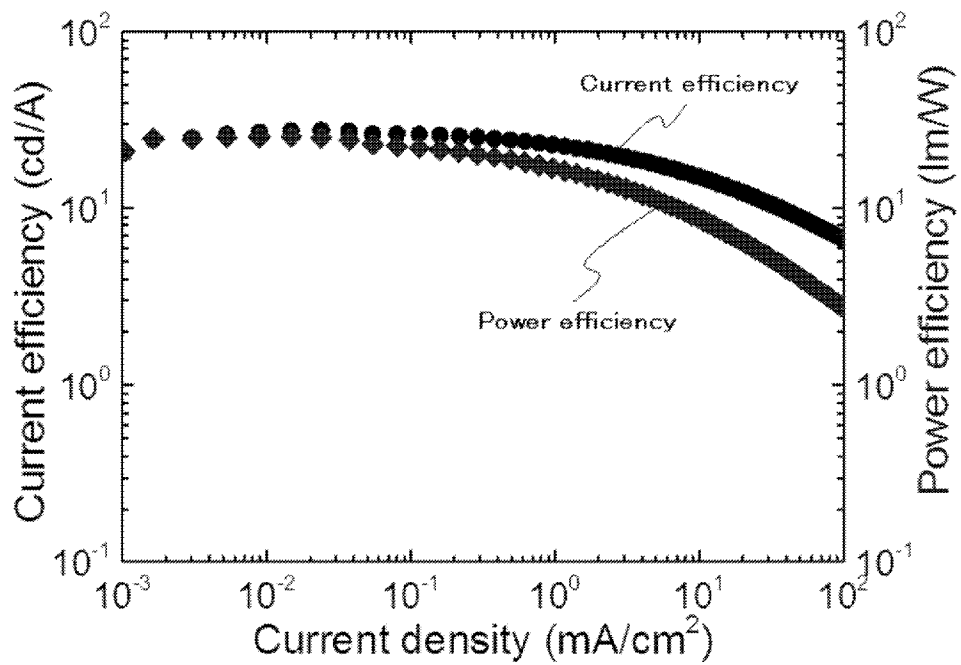
[図8]



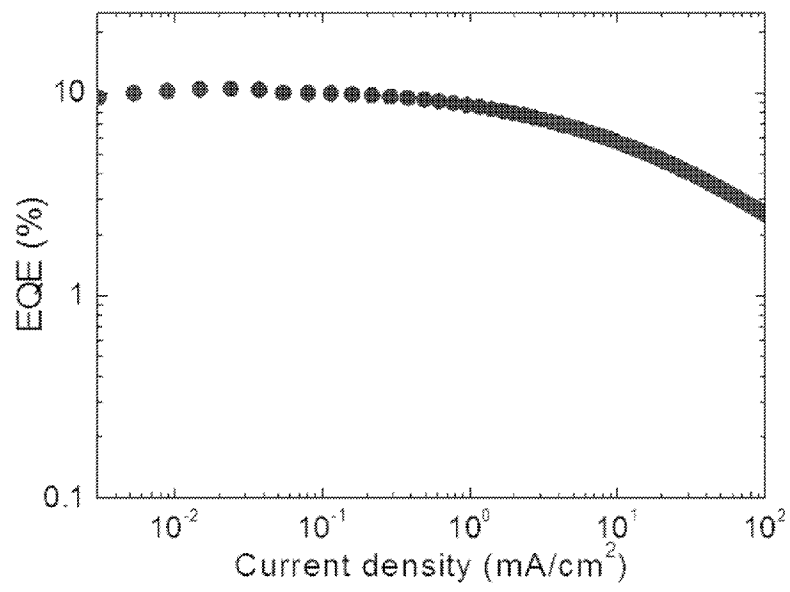
[圖9]



[圖10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/056623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/06(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07D487/14(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K11/06, C07D487/04, C07D487/14, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-11437 A (Kyushu University), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; paragraphs [0024] to [0026] (Family: none)	1-13
A	JP 2014-9352 A (Kyushu University), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; paragraphs [0026] to [0029] (Family: none)	1-13
A	JP 2013-134947 A (Osaka Prefecture University), 08 July 2013 (08.07.2013), claims; paragraphs [0034] to [0038] (Family: none)	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 April 2015 (06.04.15)	Date of mailing of the international search report 09 June 2015 (09.06.15)
---	---

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/JP2015/056623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-105927 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0021] to [0025] & US 2011/0248251 A1 & WO 2010/050496 A1 & TW 201026705 A	1-13
A	WO 2007/142216 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims; paragraphs [0023] to [0030] & US 2009/0167167 A1 & KR 10-2009-0024236 A & CN 101501037 A & TW 200815446 A	1-13
A	JP 2006-232793 A (Makoto TADOKORO), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07D487/14(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. C09K11/06, C07D487/04, C07D487/14, 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
A	JP 2014-11437 A(国立大学法人 九州大学)2014.01.20 【特許請求の範囲】，【0024】～【0026】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2014-9352 A(国立大学法人 九州大学)2014.01.20 【特許請求の範囲】，【0026】～【0029】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-134947 A(公立大学法人大阪府立大学)2013.07.08 【特許請求の範囲】，【0034】～【0038】	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 06.04.2015	国際調査報告の発送日 09.06.2015	
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） 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 9607

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
	(ファミリーなし)	
A	JP 2010-105927 A(出光興産株式会社)2010.05.13 【特許請求の範囲】 , 【0021】 ~ 【0025】 & US 2011/0248251 A1 & WO 2010/050496 A1 & TW 201026705 A	1-13
A	WO 2007/142216 A1(出光興産株式会社)2007.12.13 【特許請求の範囲】 , 【0023】 ~ 【0030】 & US 2009/0167167 A1 & KR 10-2009-0024236 A & CN 101501037 A & TW 200815446 A	1-13
A	JP 2006-232793 A(田所 誠)2006.09.07 【特許請求の範囲】 他全文 (ファミリーなし)	1-13