

(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
2014年11月27日(27.11.2014)

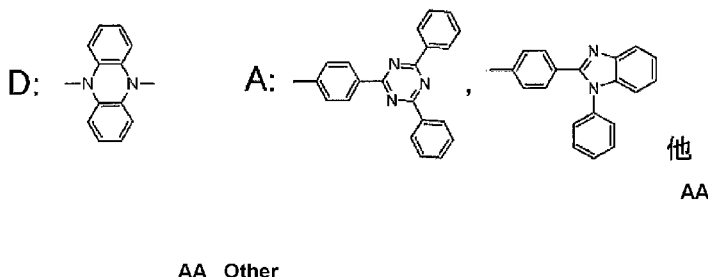


(10) 国際公開番号
WO 2014/189122 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 241/48 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063638
- (22) 国際出願日: 2014年5月23日(23.05.2014)
- (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 2013-110382 2013年5月24日(24.05.2013) 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).
- (71) 出願人(日本についてのみ): 公益財団法人九州先端科学技術研究所(INSTITUTE OF SYSTEMS, INFORMATION TECHNOLOGIES AND NANOTECHNOLOGIES) [JP/JP]; 〒8140001 福岡県福岡市早良区百道浜二丁目1番22号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: リ ジョン(LEE Jiyoung); 〒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). 志津 功将(SHIZU Katsuyuki); 〒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). 田中 啓之(TANAKA Hiroyuki); 〒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). 中野谷 一(NAKANOTANI Hajime); 〒8140001 福岡県福岡市早良区百道浜二丁目1番22号 公益財
- 団法人九州先端科学技術研究所内 Fukuoka (JP). 安達 千波矢(ADACHI Chihaya); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 化合物、発光材料および有機発光素子



(57) Abstract: According to the present invention, a compound represented by A-D-A is useful as a light-emitting material.

(57) 要約: A-D-Aで表される化合物は、発光材料として有用である。

WO 2014/189122 A1

明 細 書

発明の名称：化合物、発光材料および有機発光素子

技術分野

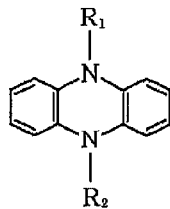
[0001] 本発明は、発光材料として有用な化合物とそれを用いた有機発光素子に関する。

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電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、フェナジン構造を含む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、これまでも幾つかの提案がなされてきている。

[0003] 例えば特許文献1には、発光素子を構成する一对の電極間に存在する有機層の中に、下記の一般式で表されるフェナジン構造を含む化合物を用いることが記載されている。下記の一般式において、 R_1 および R_2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基であることが規定されている。

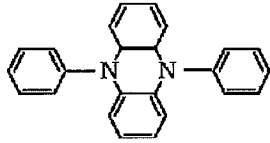
[化1]



[0004] 特許文献1の中には、 R_1 および R_2 として広範囲な構造を包含する一般式が記載されているが、具体的な構造は8つしか記載されていない。実施例ではそのうち7つの化合物を用いた発光素子について、発光することが確認されており、なかでも下記の構造を有する化合物を用いた発光素子が比較的良好

な輝度と耐久性を有することが示されている。

[化2]



先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-21574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このようにフェナジン構造等を含む化合物については、これまでに有機エレクトロルミネッセンス素子への応用に関する提案がなされている。しかしながら、フェナジン骨格を形成する窒素原子に結合しているアリール基に、さらにトリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環などが結合している化合物については、具体的な検討がなされていない。また、そのような構造を有する化合物は合成例すら報告されていないものがほとんどである。このため、これらの構造を有する化合物がどのような性質を示すのかを正確に予測することは極めて困難である。また、特許文献1において良好な輝度と耐久性を有することが具体的に示されている化合物は、発光効率の点で改善の余地があるが、どのような構造を採用すれば発光効率を改善するのかという点について、特許文献1には何も示唆されていない。

[0007] 本発明者らはこれらの従来技術の課題を考慮して、フェナジン構造を含んでいて発光効率が高い化合物を提供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、フェ

ナジン骨格を形成する窒素原子に結合しているアリール基に、さらにトリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環などが結合している化合物を合成することに成功するとともに、これらの化合物が発光材料として有用であることを初めて明らかにした。また、そのような化合物の中に、遅延蛍光材料として有用なものがあることを見出し、発光効率が高い有機発光素子を安価に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。

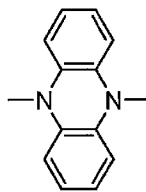
[0009] [1] 下記一般式(1)で表される化合物。

一般式(1)



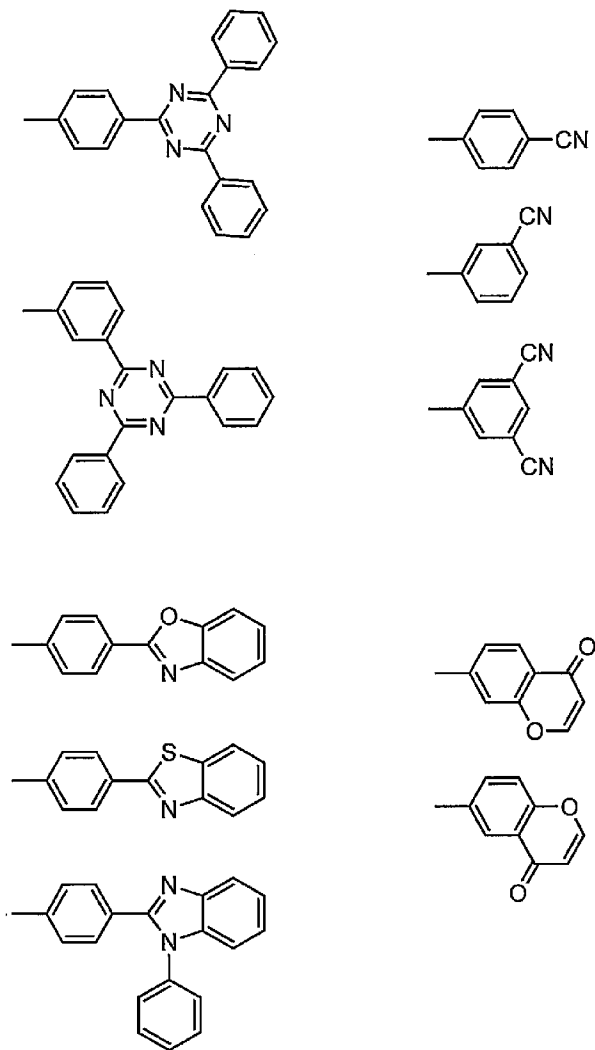
[一般式(1)において、Dは下記式：

[化3]



で表される構造(ただし構造中の水素原子は置換基で置換されていてもよい)を含む2価の基であり、2つのAは各々独立に下記の群：

[化4]

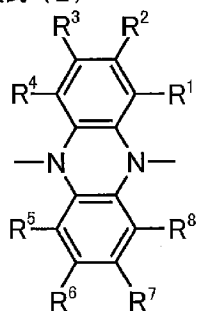


から選択される構造（ただし構造中の水素原子は置換基で置換されていてもよい）の基を表す。]

[0010] [2] 一般式(1)のDが下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする[1]に記載の化合物。

[化5]

一般式(2)



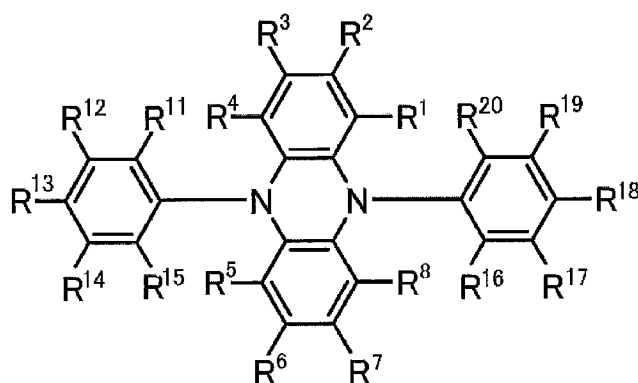
[一般式(2)において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[3] 一般式(1)の2つのAが同一の構造を有することを特徴とする[1]または[2]に記載の化合物。

[0011] [4] 下記一般式(3)で表されることを特徴とする[1]～[3]のいずれか1項に記載の化合物。

[化6]

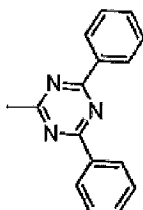
一般式(3)



[一般式(3)において、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、一般式(3)は、以下の<1>および<2>の条件を満たす。

<1> R^{12} がシアノ基または下記構造の基(ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい)であるか、

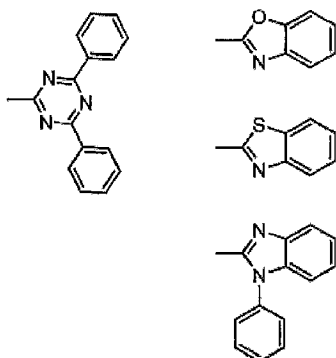
[化7]



R^{13} がシアノ基または下記の群のいずれかの構造の基(ただし水素原子は置換

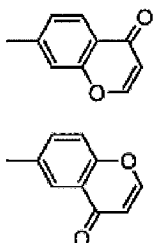
基で置換されていてもよい) であるか、あるいは

[化8]



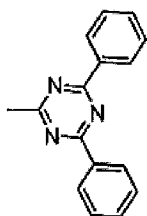
R^{12} と R^{13} が互いに結合して、 R^{12} と R^{13} が結合しているベンゼン環とともに下記のいずれかの構造を形成している基 (ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい) である。

[化9]



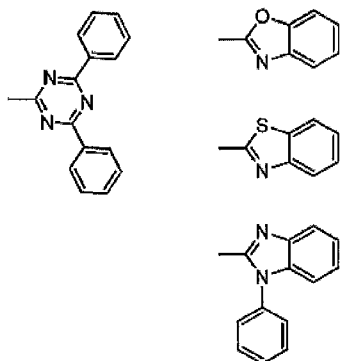
<2> R^{17} がシアノ基または下記構造の基 (ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい) であるか、

[化10]



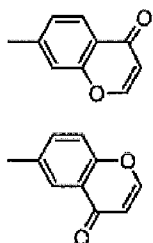
R^{18} がシアノ基または下記の群のいずれかの構造の基 (ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい) であるか、あるいは

[化11]



R¹⁷とR¹⁸が互いに結合して、R¹⁷とR¹⁸が結合しているベンゼン環とともに下記のいずれかの構造を形成している基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）である。

[化12]



]

[5] 一般式(3)のR¹~R⁸が、各々独立に水素原子、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6~15の置換もしくは無置換のアリール基、または炭素数3~12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることを特徴とする[4]に記載の化合物。

[6] 一般式(3)のR¹²、R¹³、R¹⁷、R¹⁸のうちの少なくとも2つが上記<1>および<2>の条件を満たすように置換基を有しており、それ以外のR¹¹~R²⁰が各々独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基

、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、または炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることを特徴とする〔4〕または〔5〕に記載の化合物。

〔7〕 一般式（3）の上記<1>および<2>中に記載される構造の水素原子が置換されていてもよい置換基が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、および炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基からなる群より選択されることを特徴とする〔4〕～〔6〕のいずれか1項に記載の化合物。

[0012] 〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の化合物からなる発光材料。

〔9〕 上記一般式（1）で表される構造を有する遅延蛍光体。

〔10〕 〔8〕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。

〔11〕 遅延蛍光を放射することを特徴とする〔10〕に記載の有機発光素子。

〔12〕 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〔10〕または〔11〕に記載の有機発光素子。

発明の効果

[0013] 本発明の化合物は、発光材料として有用である。また、本発明の化合物の中には遅延蛍光を放射するものが含まれている。本発明の化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、高い発光効率を実現しうる。

図面の簡単な説明

[0014] [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2の化合物1を用いた薄膜型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3]実施例2の化合物2を用いた薄膜型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4]実施例2の化合物5を用いた薄膜型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5]実施例2の化合物6を用いた薄膜型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6]実施例3の化合物1を用いた有機エレクトロミネッセンス素子の発光スペクトルである。

[図7]実施例3の化合物1を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

[図8]実施例3の化合物2を用いた有機エレクトロミネッセンス素子の発光スペクトルである。

[図9]実施例3の化合物2を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

[図10]実施例3の化合物2を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度－外部量子効率特性を示すグラフである。

[図11]実施例3の化合物2を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－外部量子効率特性を示すグラフである。

[図12]実施例3の化合物6を用いた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。

[図13]実施例3の化合物6を用いた有機エレクトロミネッセンス素子の発光スペクトルである。

[図14]実施例3の化合物6を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

[図15]実施例3の化合物6を用いた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

[0015] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構

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

[0016] [一般式（1）で表される化合物]

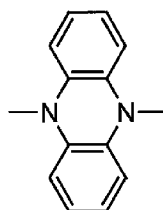
本発明の化合物は、下記一般式（1）で表される構造を有することを特徴とする。

一般式（1）



[0017] 一般式（1）において、Dは下記式で表される構造を含む2価の基を表す。

[化13]



[0018] 上記構造中に存在する水素原子は置換基で置換されていてもよい。置換基の数は特に制限されず、置換基は存在していなくてもよい。また、2つ以上の置換基が存在するときは、それらの置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

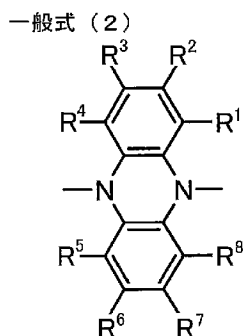
[0019] 置換基としては、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数1～10のハロアルキル基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数

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、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～40の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。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1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

[0020] 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、tert-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、tert-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。置換基として採用しうるアリール基は、単環でも縮合環でもよく、具体例としてフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。ヘテロアリール基も、単環でも縮合環でもよく、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ール基は、ヘテロ原子を介して結合する基であっても、ヘテロアリー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。

[0021] 一般式(1)におけるDは、下記の一般式(2)で表される構造を有する基であることが好ましい。

[化14]



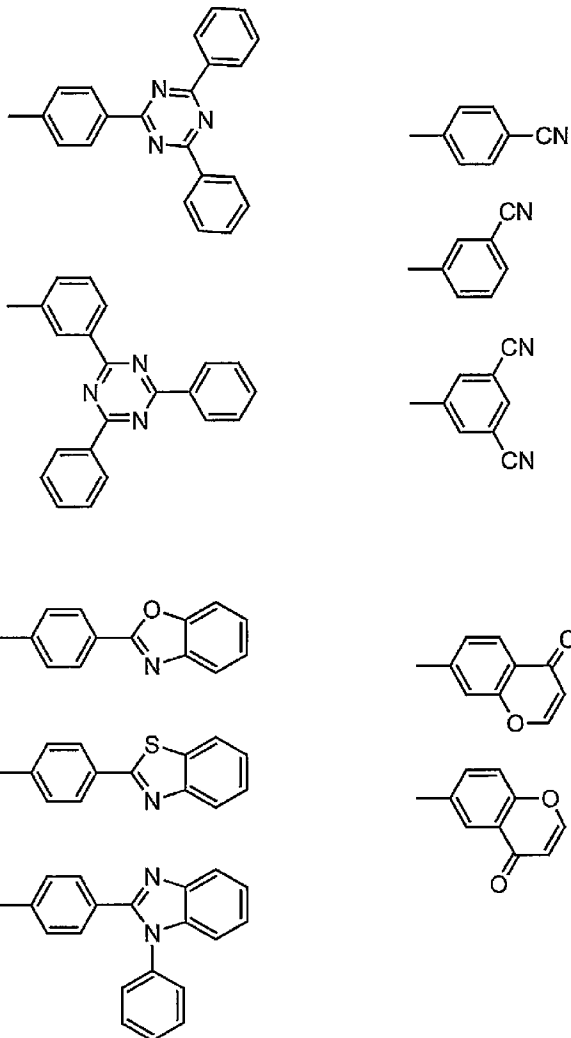
[0022] 一般式 (2) において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^8$ はすべてが水素原子であってもよい。また、2個以上が置換基である場合、それらの置換基は同じであっても異なってもよい。 $R^1 \sim R^8$ がとりうる置換基の説明と好ましい範囲については、上記の一般式 (1) におけるDがとりうる置換基の説明と好ましい範囲を参照することができる。

[0023] R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタエン環などを挙げるができる。

[0024] 一般式 (2) で表される構造の好ましい例として、 $R^1 \sim R^8$ がすべて水素原子である構造を挙げるができる。また、 R^1 と R^8 、 R^2 と R^7 、 R^3 と R^6 、 R^4 と R^5 がそれぞれ同一である線対称の構造や、 R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 、 R^4 と R^8 がそれぞれ同一である回転対称の構造も挙げるができる。

[0025] 一般式 (1) において、Aは下記の群から選択される構造の基を表す。

[化15]



[0026] 上の群に記載される構造中に存在する各水素原子は置換基で置換されていてもよい。置換基の数は特に制限されず、置換基は存在していなくてもよい。また、2つ以上の置換基が存在するときは、それらの置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

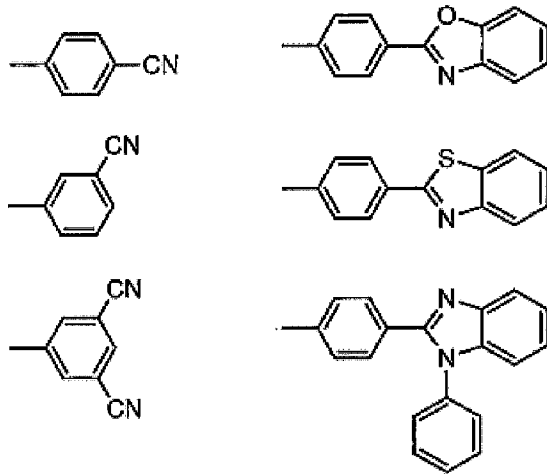
[0027] 上の群に記載される構造中に存在する水素原子が置換されうる置換基としては、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキル置換アミノ基、炭素数12～40のアリール置換アミノ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数12～40の置換もしくは無置

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

[0028] 上の群に記載される構造中に存在する隣合う環骨格原子に結合している水素原子同士は、互いに置換基が結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。具体例については、上記の一般式(2)における環状構造の具体例を参照することができる。

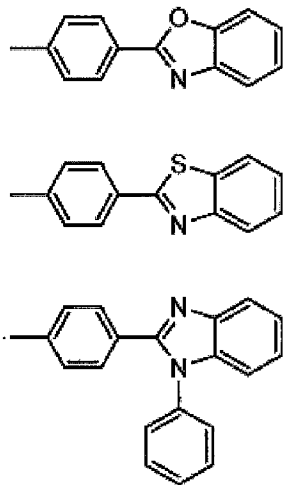
[0029] 上の群に記載される構造のうち好ましいのは、

[化16]



のいずれかの構造であり、さらに好ましくは

[化17]



のいずれかの構造である。

[0030] 一般式(1)における2つのA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。2つのAが互いに同一であるときは、分子全体が線対称または点对称となっていることが好ましい。

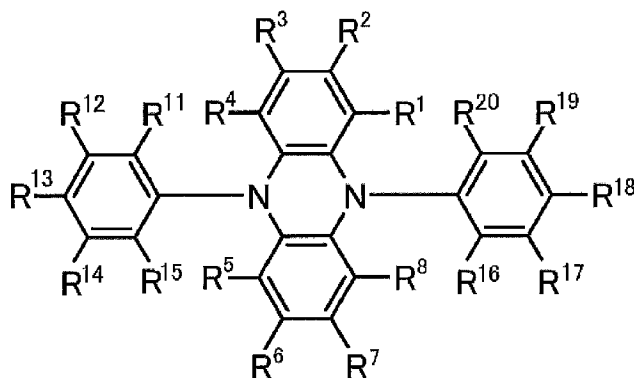
[0031] 通常の発光材料はアクセプターとして作用するAとドナーとして作用するDが結合したA-D構造を有する。これに対して一般式(1)で表される化合物は、A-D-Aの構造を有しており、ドナーとして作用するDに対してアクセプターとして作用するAが2つ結合している。Aが2つ以上結合しているとアクセプターとしての機能が打ち消しあって、分子が発光材料として

有効に機能しない危険性が生じることが一般に懸念される。しかしながら、本発明にしたがってAとDをそれぞれ選りすぐって互いに組み合わせることにより、発光効率が高く優れた効果を有する発光材料を提供できることが判明した。これは、HOMOとLUMOの広がりをも分子レベルで制御して、発光材料として好ましい条件を満たすようにしたためであると考えられる。

[0032] 一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[化18]

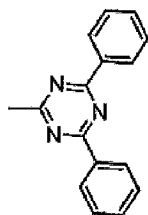
一般式(3)



[0033] 一般式(3)において、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{11} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 $R^1 \sim R^8$ がとりうる置換基の説明と好ましい範囲については、一般式(1)の対応する記載を参照することができる。 $R^{11} \sim R^{20}$ がとりうる置換基の説明と好ましい範囲については、一般式(1)のAに存在する置換基の記載を参照することができる。なお一般式(3)は、以下の<1>および<2>の条件を満たす。

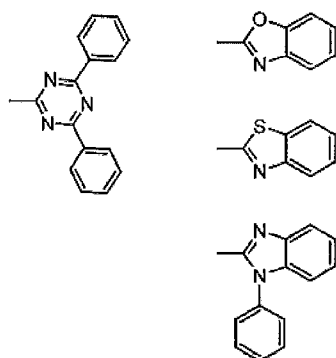
<1> R^{12} がシアノ基または下記構造の基(ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい)であるか、

[化19]



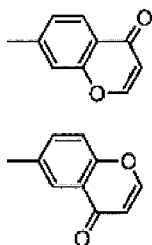
R¹³がシアノ基または下記の群のいずれかの構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、あるいは

[化20]



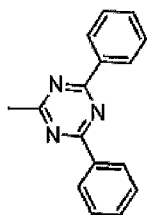
R¹²とR¹³が互いに結合して、R¹²とR¹³が結合しているベンゼン環とともに下記のいずれかの構造を形成している基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）である。

[化21]



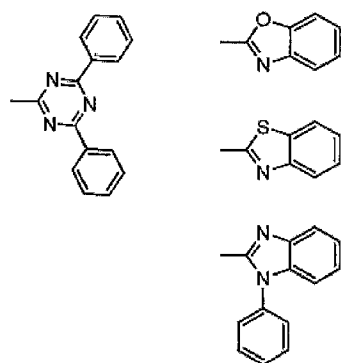
<2> R¹⁷がシアノ基または下記構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、

[化22]



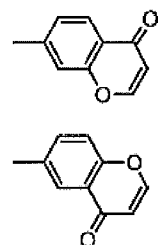
R¹⁸がシアノ基または下記の群のいずれかの構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、あるいは

[化23]



R¹⁷とR¹⁸が互いに結合して、R¹⁷とR¹⁸が結合しているベンゼン環とともに下記のいずれかの構造を形成している基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）である。

[化24]



[0034] 上記<1>および<2>の中に記載されている構造の説明については、一般式（1）のAの構造の対応する記載を参照することができる。

[0035] 一般式（3）のR¹～R³は、各々独立に水素原子、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～1

2の置換もしくは無置換のヘテロアリアル基であることが好ましい。

[0036] また、一般式(3)の R^{12} 、 R^{13} 、 R^{17} 、 R^{18} のうちの少なくとも2つが上記<1>および<2>の条件を満たすように置換基を有しており、それ以外の $R^{11} \sim R^{18}$ が各々独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のジアリアルアミノ基、炭素数6~15の置換もしくは無置換のアリアル基、または炭素数3~12の置換もしくは無置換のヘテロアリアル基であることが好ましい。

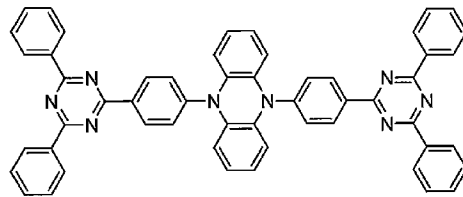
[0037] さらに一般式(3)の上記<1>および<2>中に記載される構造の水素原子が置換されていてもよい置換基が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のジアリアルアミノ基、炭素数6~15の置換もしくは無置換のアリアル基、および炭素数3~12の置換もしくは無置換のヘテロアリアル基からなる群より選択されることが好ましい。

[0038] 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。ただし、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。

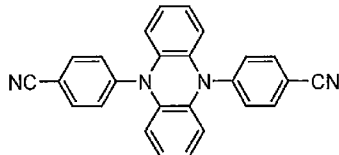
[0039]

[化25]

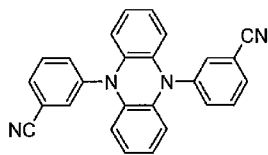
化合物 1



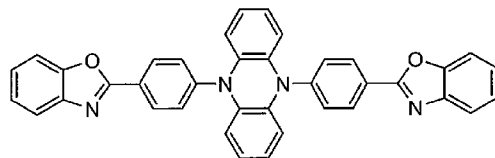
化合物 2



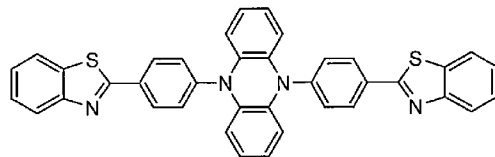
化合物 3



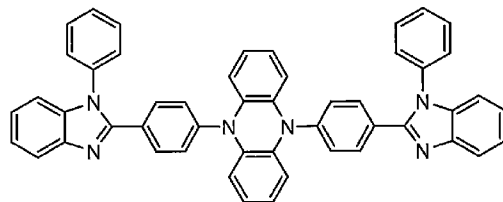
化合物 4



化合物 5



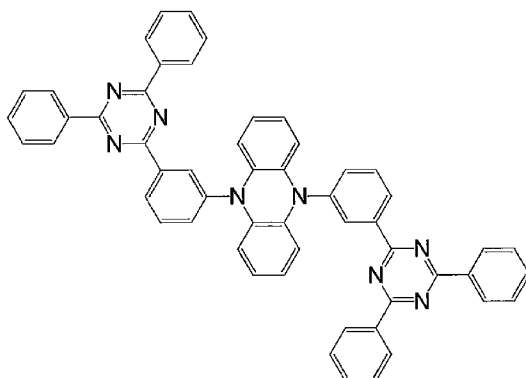
化合物 6



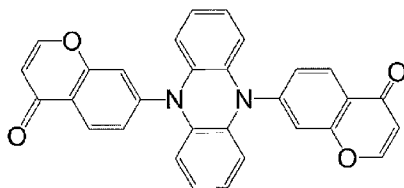
[0040]

[化26]

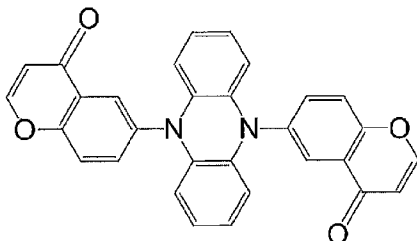
化合物7



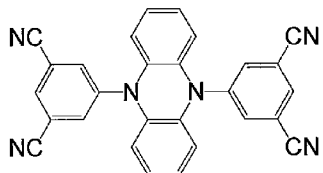
化合物8



化合物9



化合物10



[0041] 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)で表される最小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

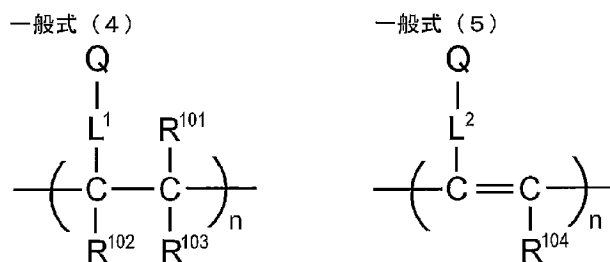
もよい。塗布法を用いれば、分子量が比較的大きな化合物であっても成膜することが可能である。

[0042] 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、発光材料として用いることも考えられる。

例えば、一般式（１）で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式（１）のAかDのいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を発光材料として用いることが考えられる。あるいは、一般式（１）で表される構造を有する化合物どうしを反応させることにより、二量体や三量体を得て、それらを発光材料として用いることも考えられる。

[0043] 一般式（１）で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式（４）または（５）で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

[化27]



[0044] 一般式（４）および（５）において、Qは一般式（１）で表される構造を含む基を表し、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-X¹¹-L¹¹-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、X¹¹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。L¹¹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。

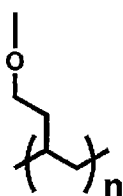
一般式(4)および(5)において、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} および R^{104} は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数1～3の無置換のアルキル基、炭素数1～3の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数1～3の無置換のアルキル基、炭素数1～3の無置換のアルコキシ基である。

L^1 および L^2 で表される連結基は、Qを構成する一般式(1)の構造のAかD、一般式(3)の構造の R^1 ～ R^8 、 R^{11} ～ R^{18} のいずれかに結合することができる。1つのQに対して連結基が2つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成していてもよい。

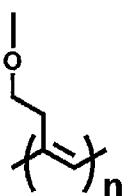
[0045] 繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式(6)～(9)で表される構造を挙げるができる。

[化28]

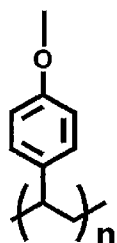
式(6)



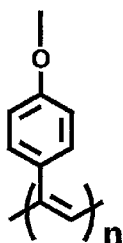
式(7)



式(8)



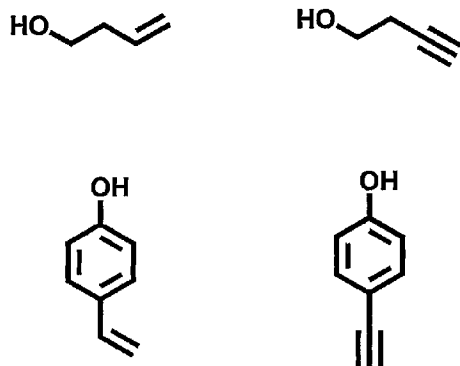
式(9)



[0046] これらの式(6)～(9)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式

(1) の構造のAかDのいずれかにヒドロキシ基を導入しておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

[化29]

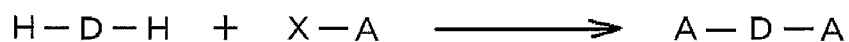


[0047] 分子内に一般式(1)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(1)で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常のコ重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げるることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げるることができる。

[0048] [一般式(1)で表される化合物の合成方法]

一般式(1)で表される化合物は、既知の反応を組み合わせることによって合成することができる。例えば、以下のスキームにしたがって合成することが可能である。

[化30]

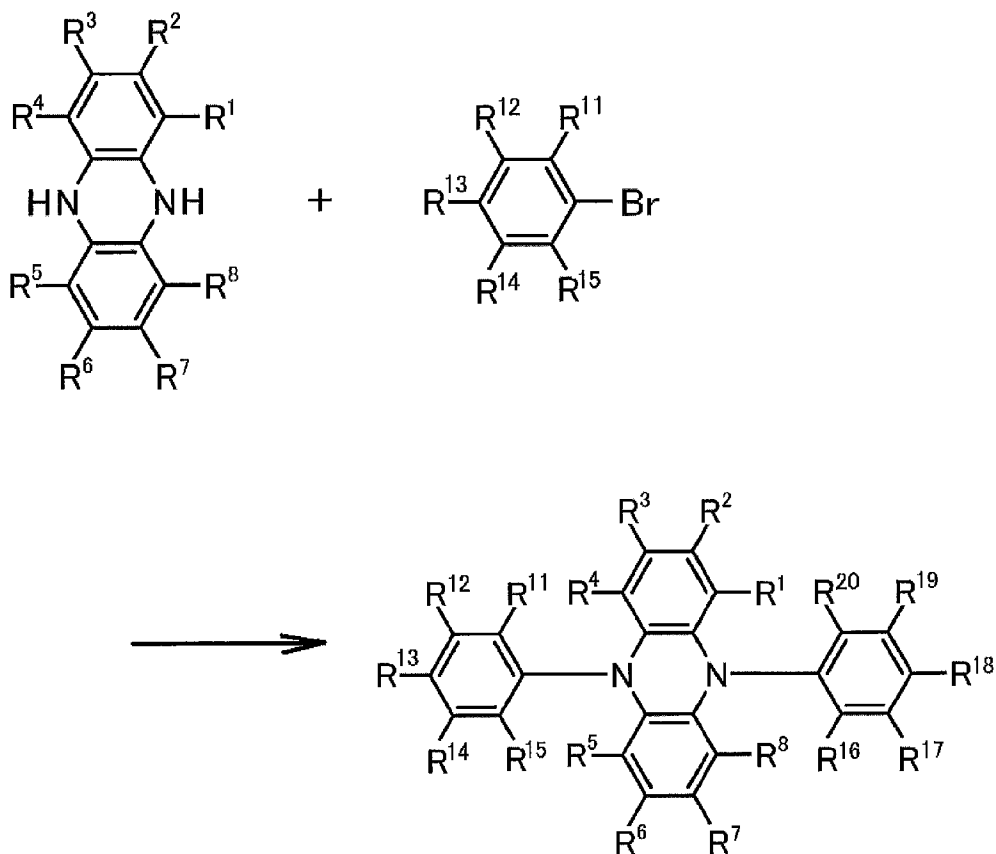


上式におけるDおよびAの説明については、一般式(1)における対応する記載を参照することができる。上式におけるXはハロゲン原子を表し、フ

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、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

一般式(1)で表される化合物のうち、例えば一般式(3)で表される化合物は以下のスキームにより合成することが可能である。ただし、以下に記載するスキームは、 R^{11} と R^{16} 、 R^{12} と R^{17} 、 R^{13} と R^{18} 、 R^{14} と R^{19} 、 R^{15} と R^{20} が同一である場合の合成法を示すものである。

[化31]



[0049] 上式における R^1 ～ R^8 および R^{11} ～ R^{20} の説明については、一般式(3)における対応する記載を参照することができる。上式における X はハロゲン原子を表す。

上記の2つのスキームにおける反応は、公知の反応を応用したものであり、公知の反応条件を適宜選択して用いることができる。上記の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(1)で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても

合成することができる。

[0050] [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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] (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。

[0054] (陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ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 μm 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。

[0055] (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。

[0056] (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、発光の一部には、ホスト材料からの発光が含まれていてもかまわない。

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。

[0057] (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。

[0058] (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。

[0059] (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。

[0060] (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。

[0061] (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。

[0062] (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。

[0063] (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。

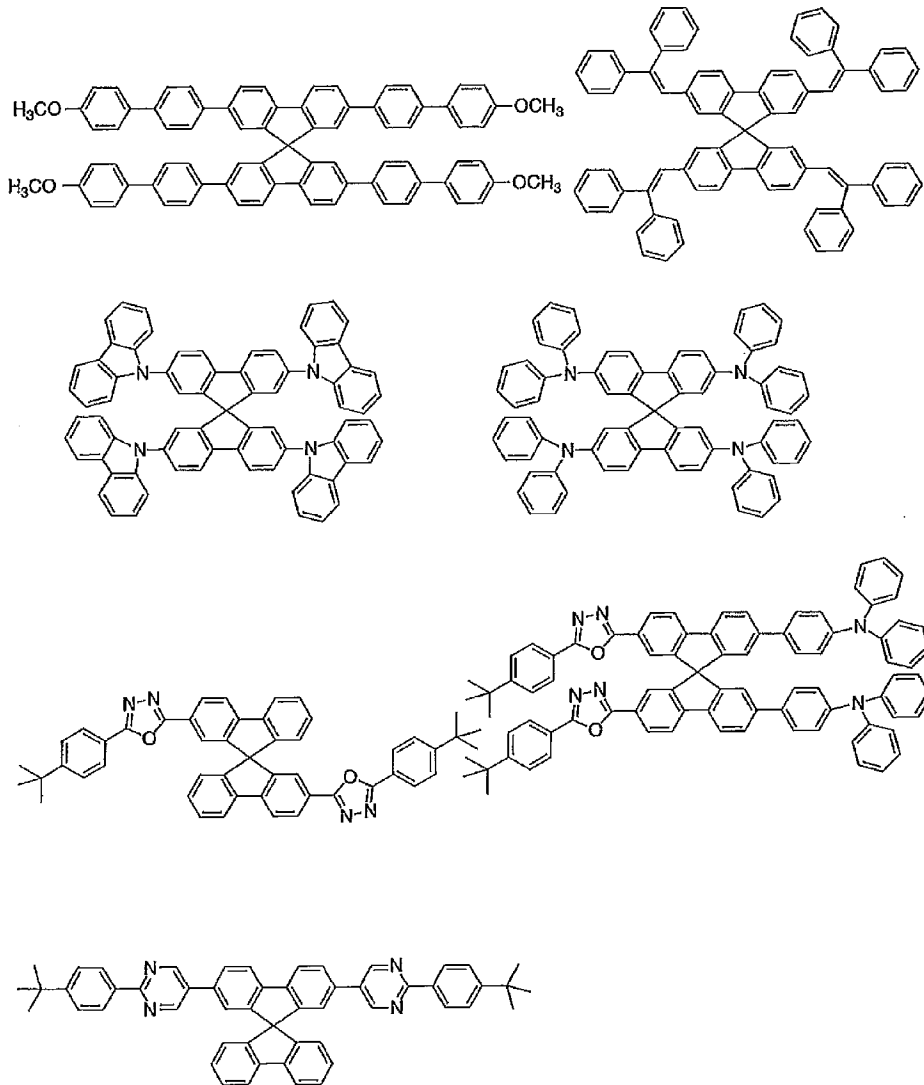
[0064] 有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式（1）で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式（1）で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式（1）で表される化合物は、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式（1）で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

[0065] 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、R₂~R₇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。

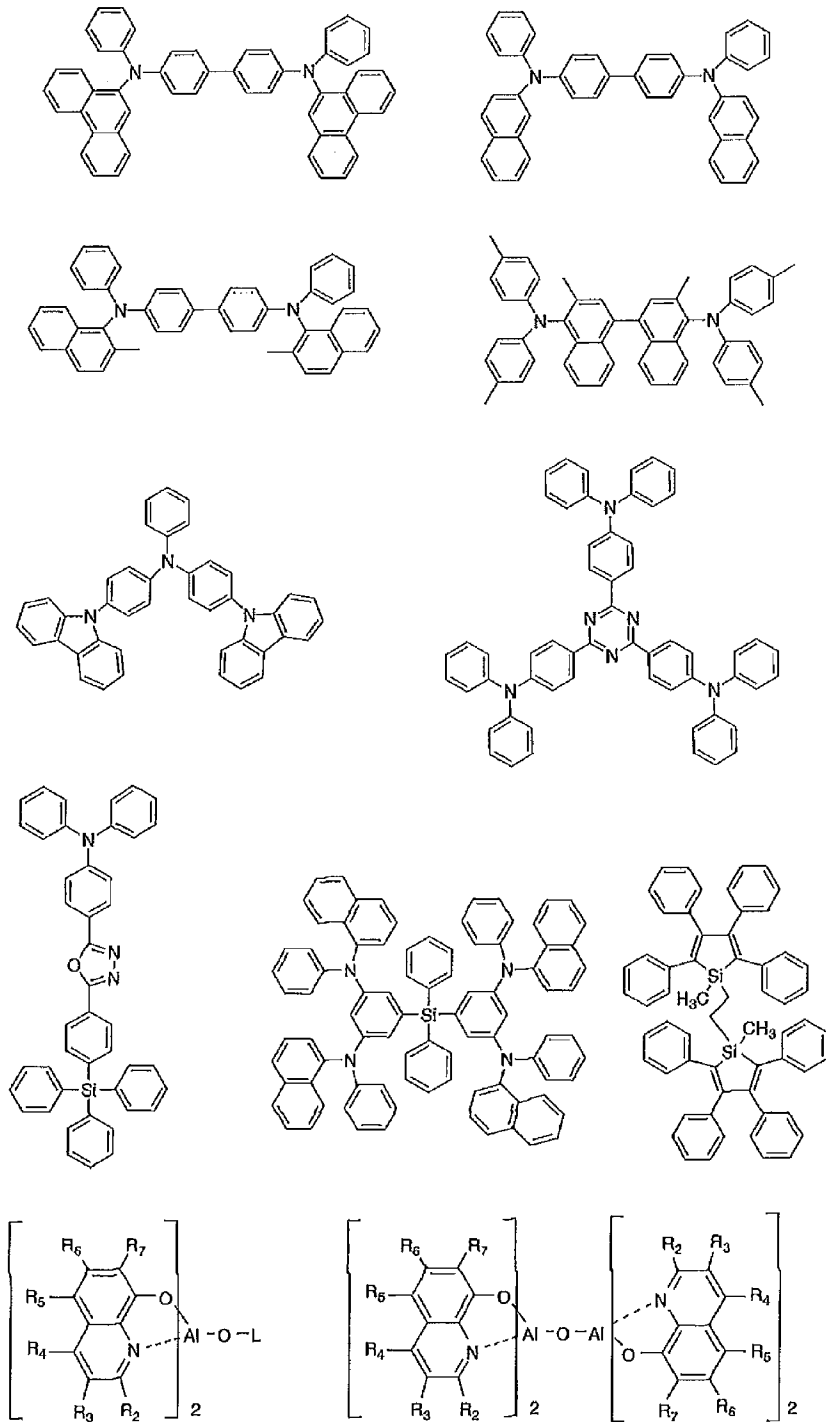
[0066] まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

[0067] [化32]



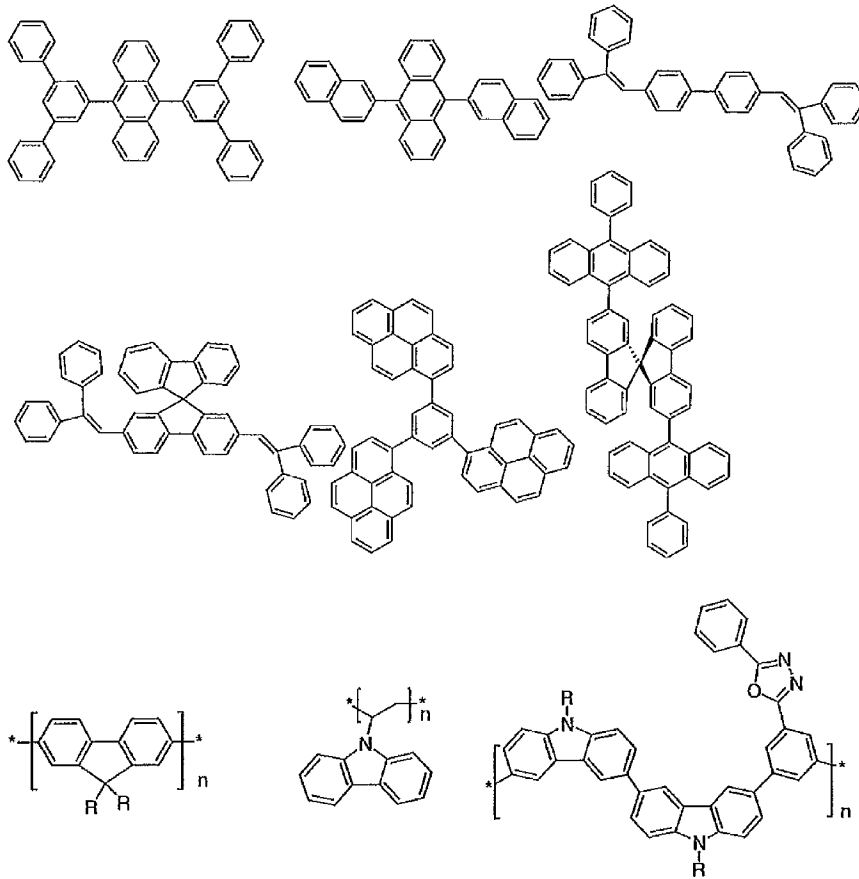
[0068]

[化33]

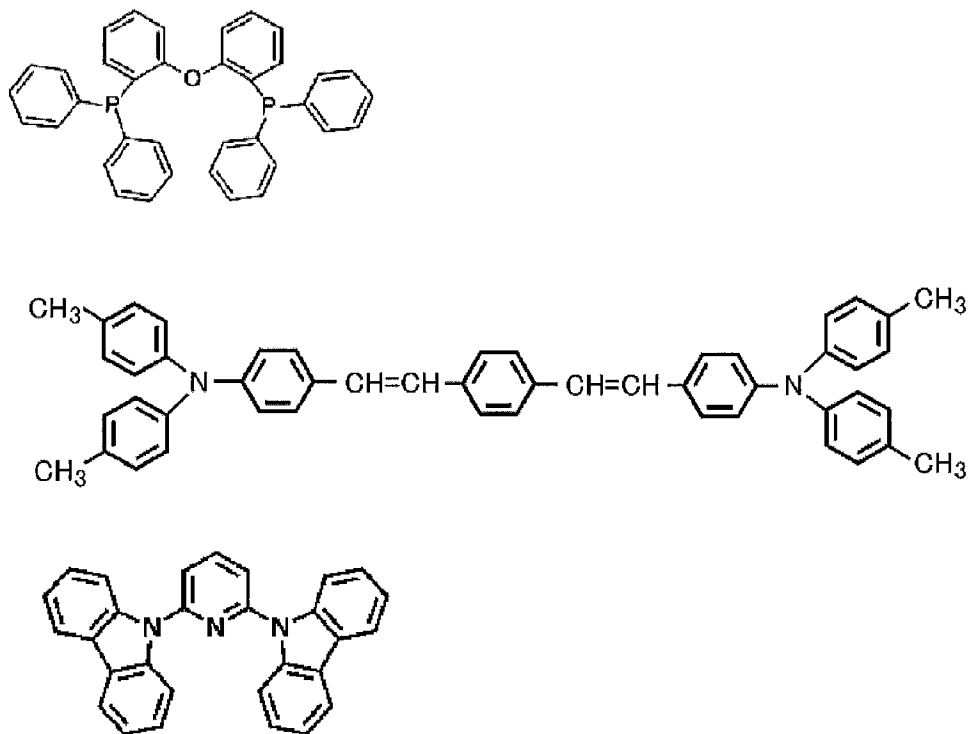


[0069]

[化35]



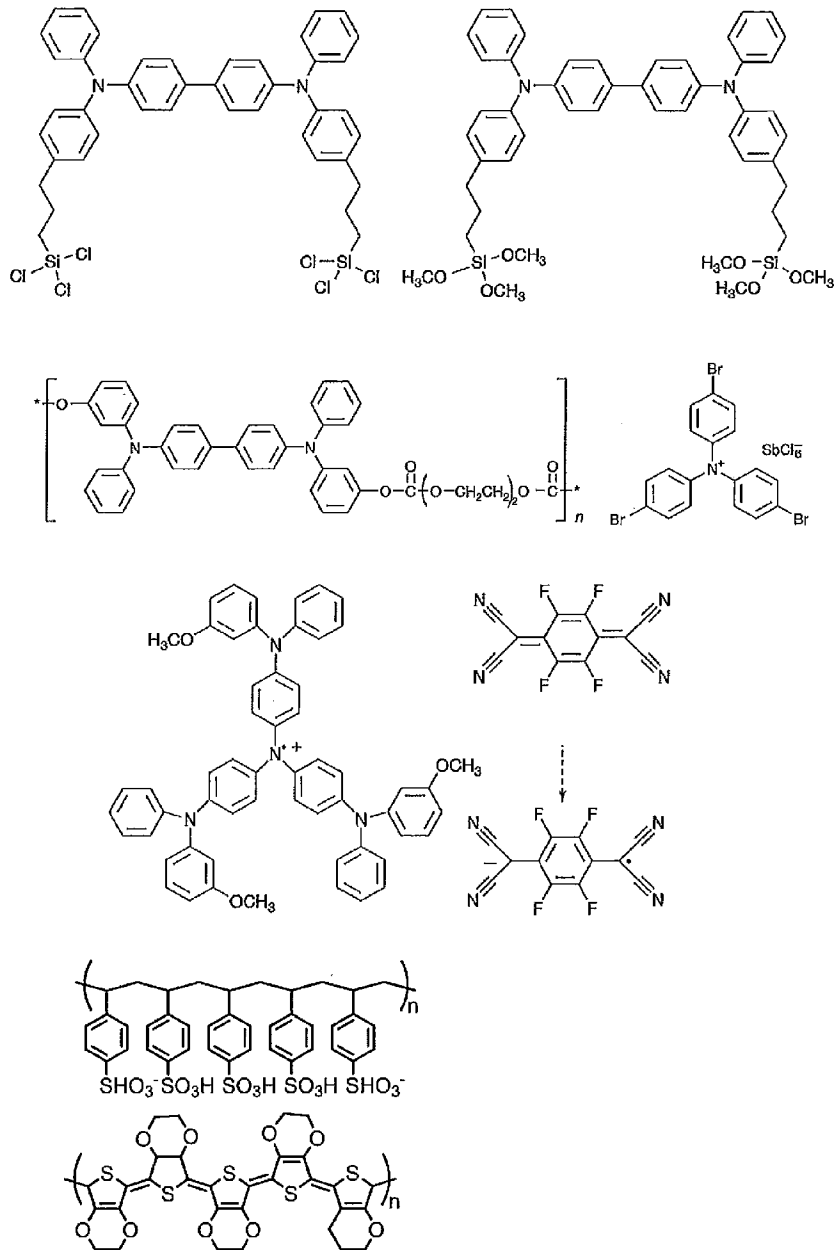
[0071] [化36]



[0072] 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

。

[0073] [化37]

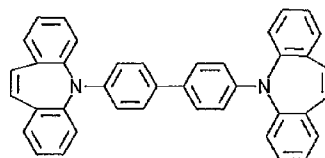
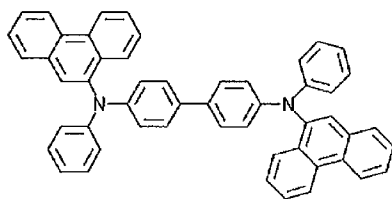
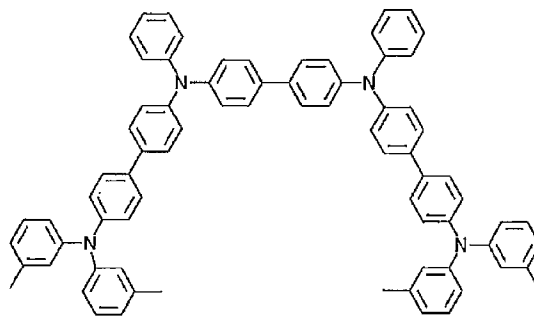
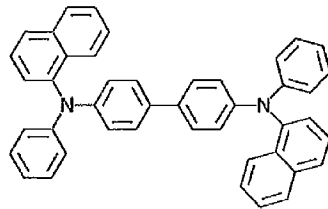
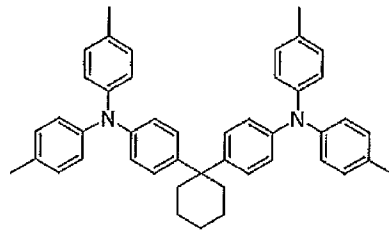


[0074] 次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

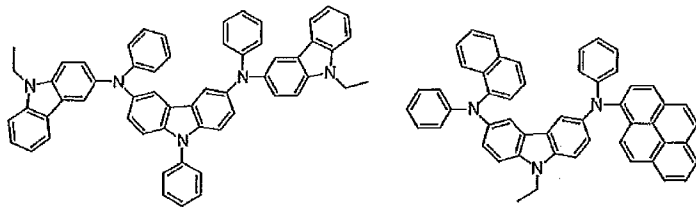
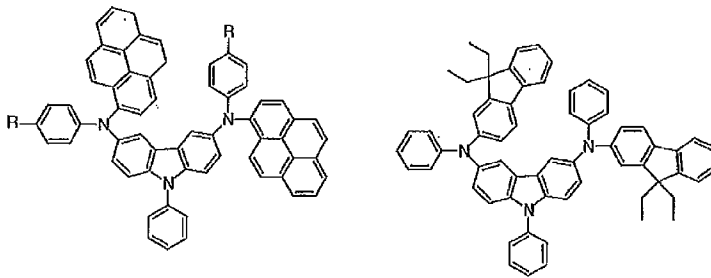
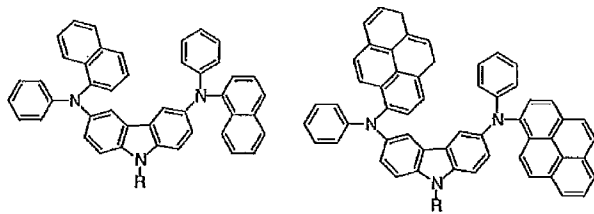
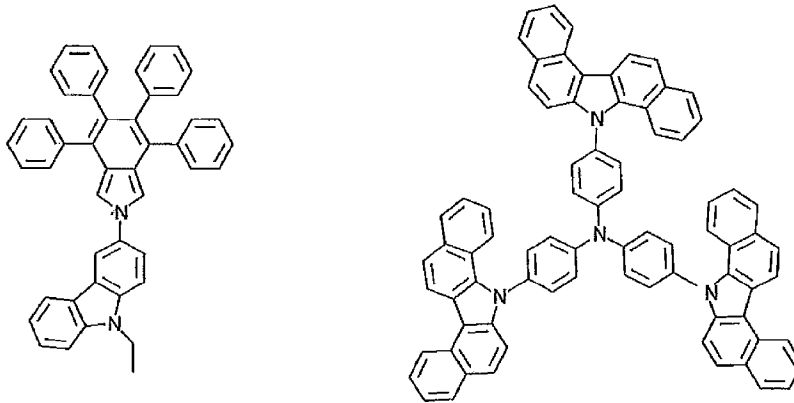
[0075]

[化38]



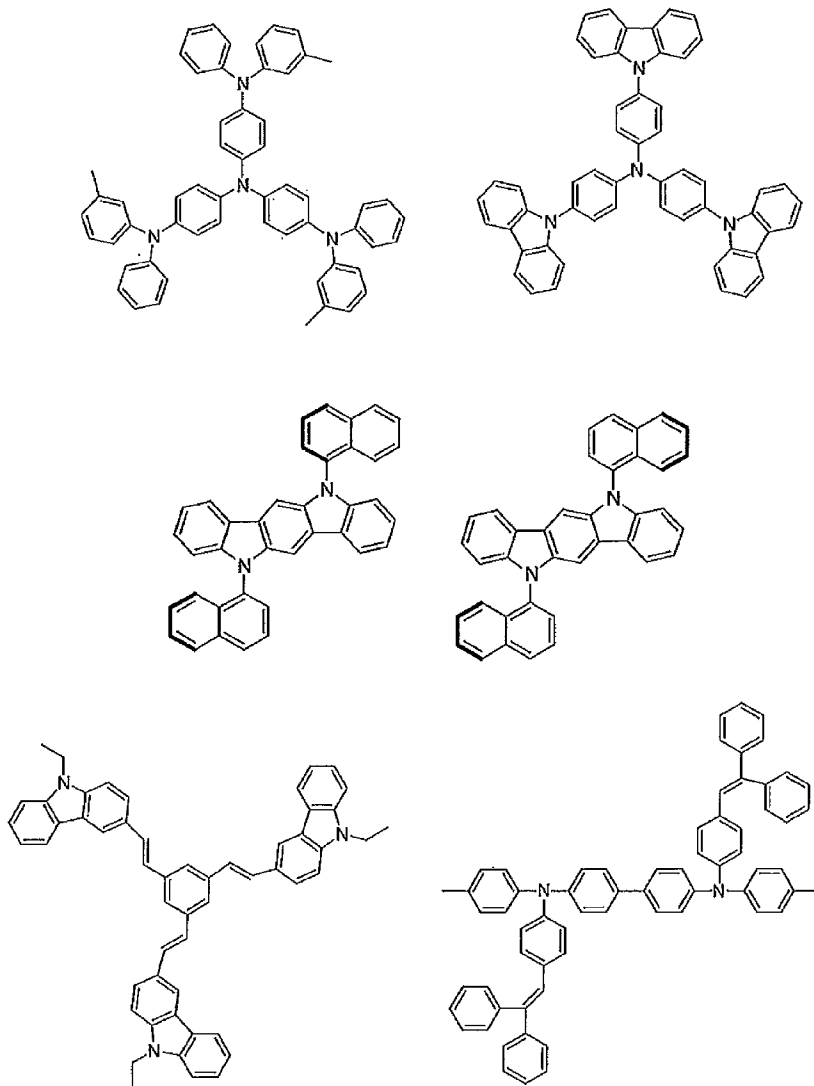
[0076]

[化39]



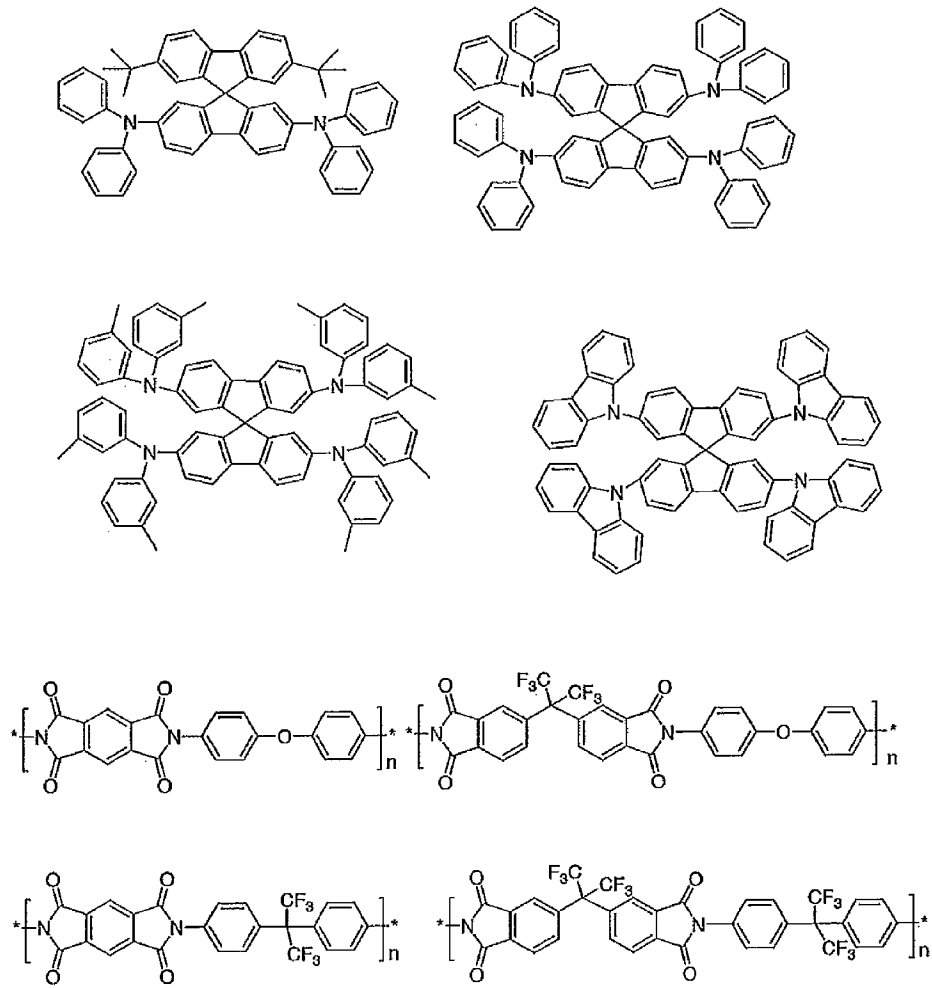
[0077]

[化40]



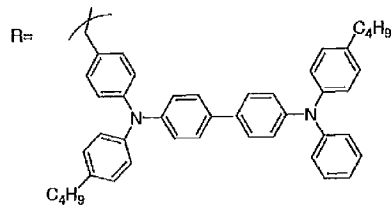
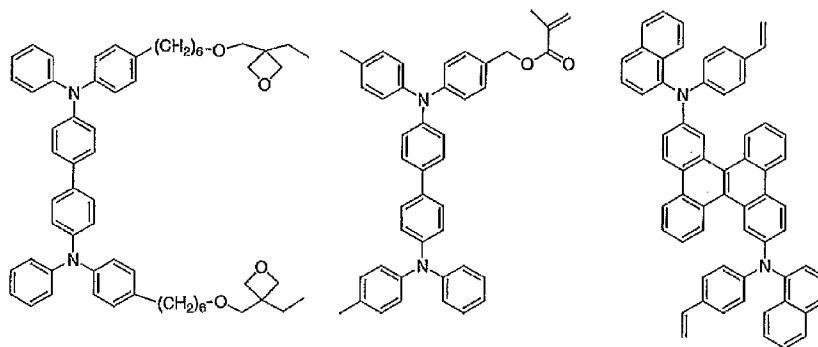
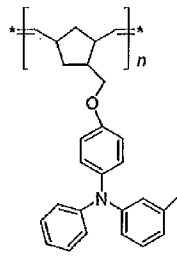
[0078]

[化41]



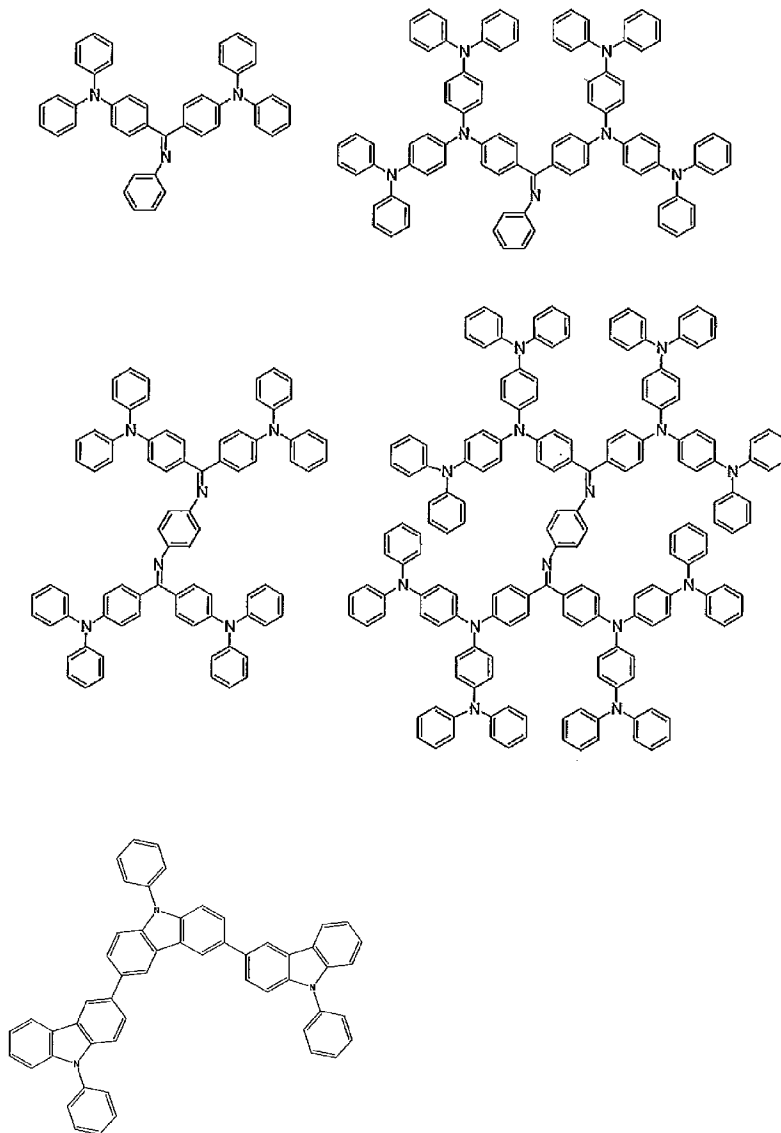
[0079]

[化42]



[0080]

[化43]

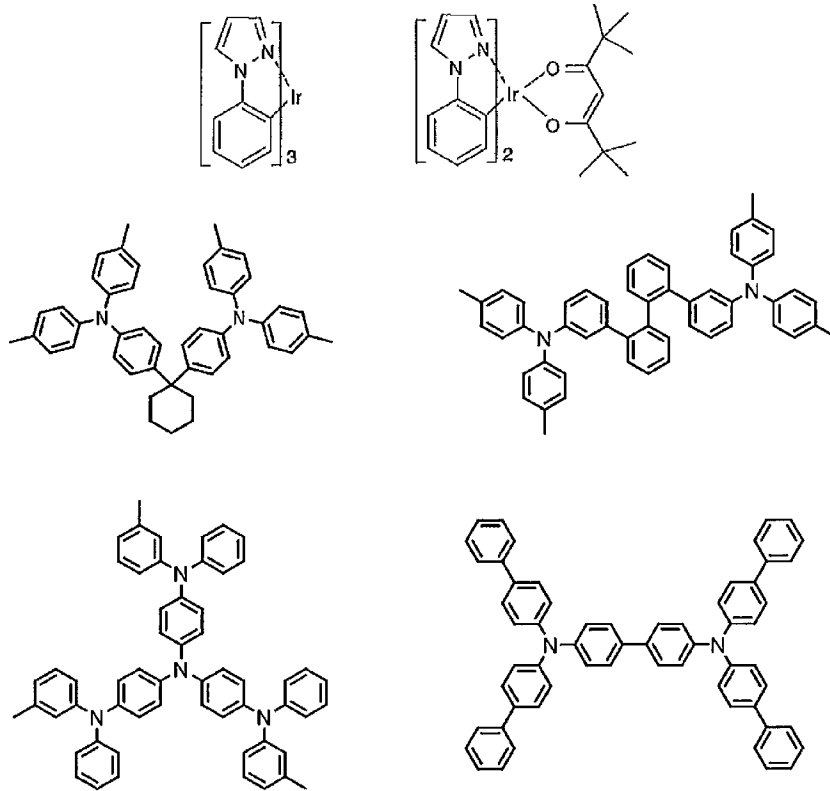


[0081] 次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0082]

[化44]

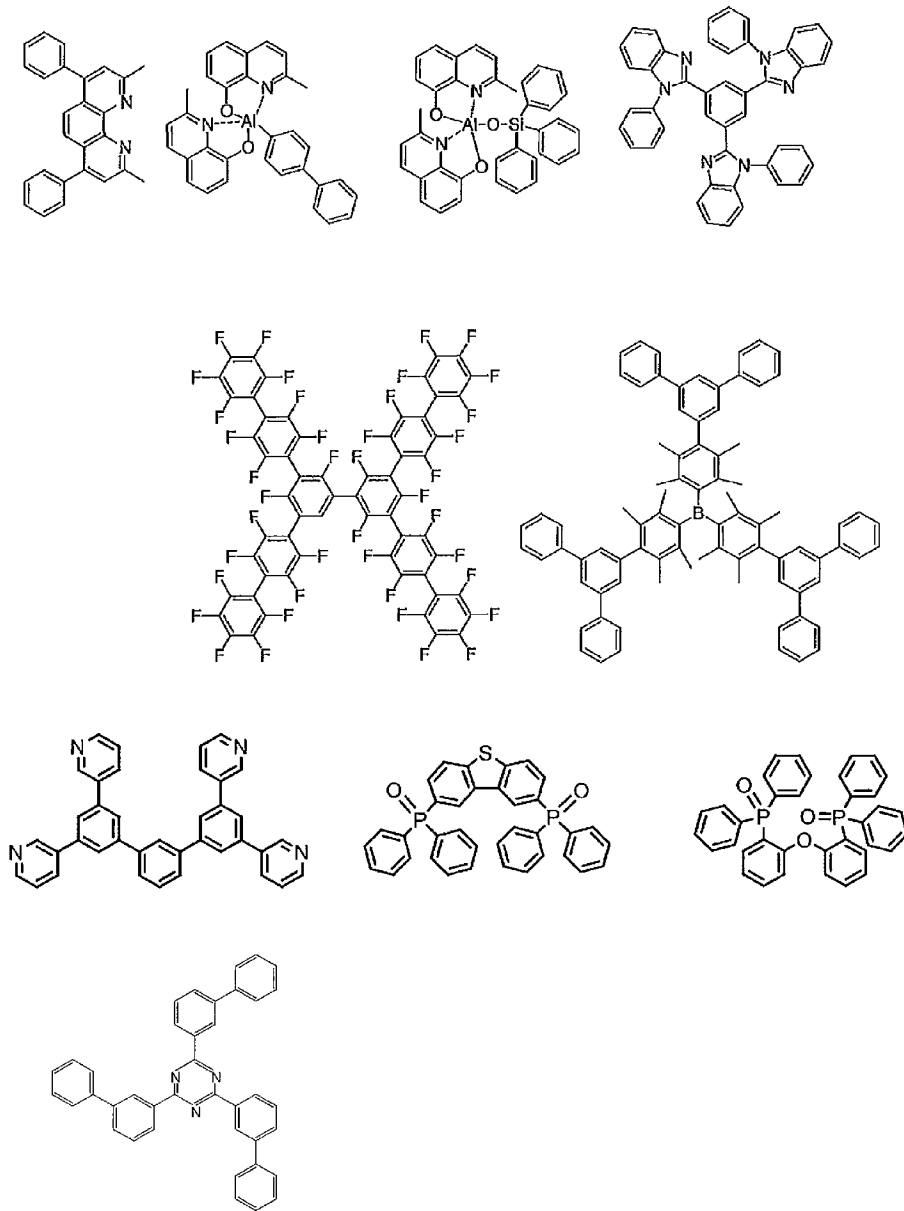


[0083] 次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0084]

[化45]

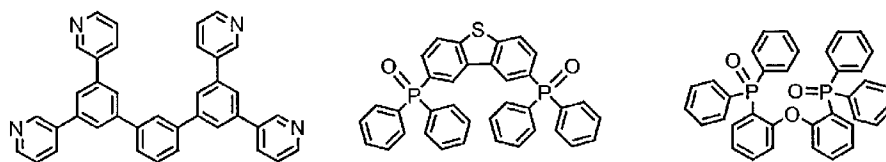
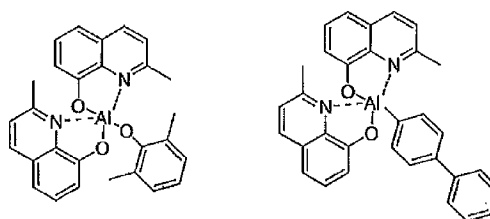
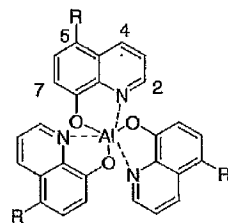
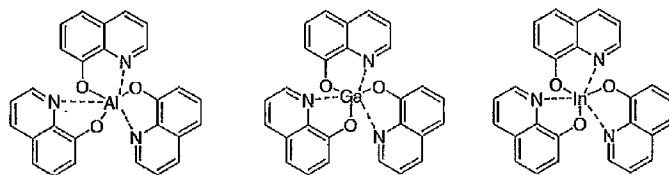
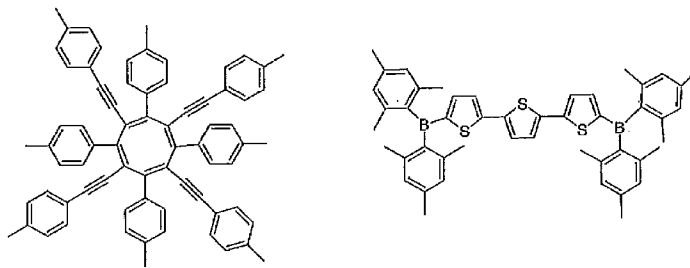


[0085] 次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

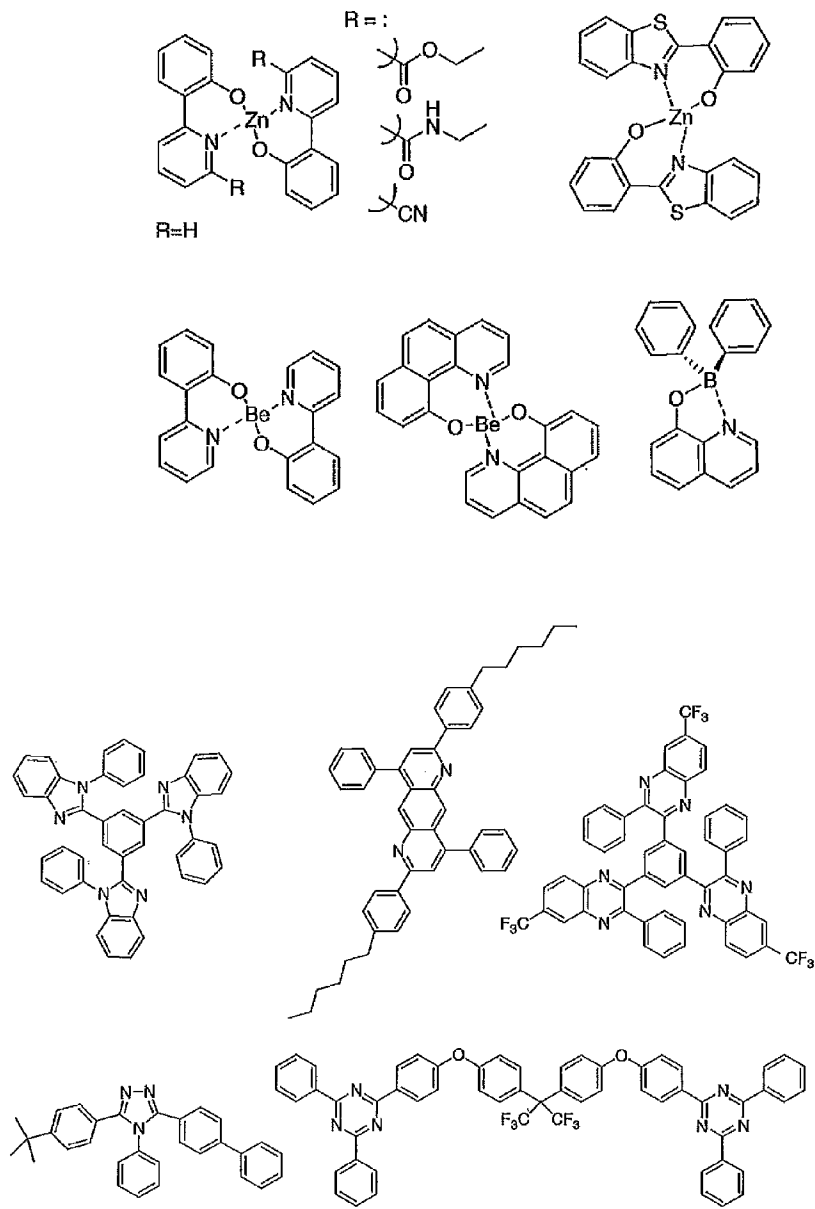
[0086]

[化46]



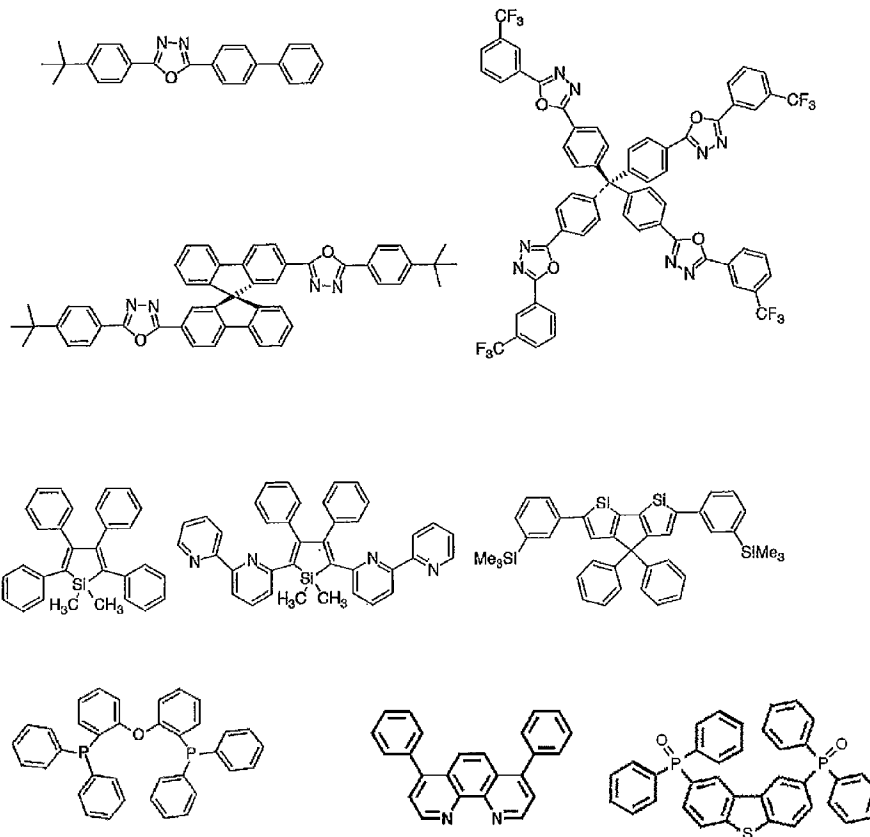
[0087]

[化47]



[0088]

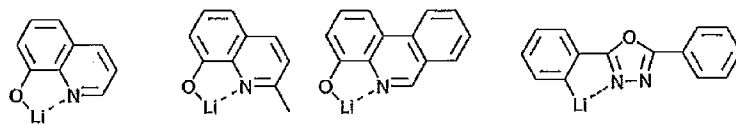
[化48]



[0089] 次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

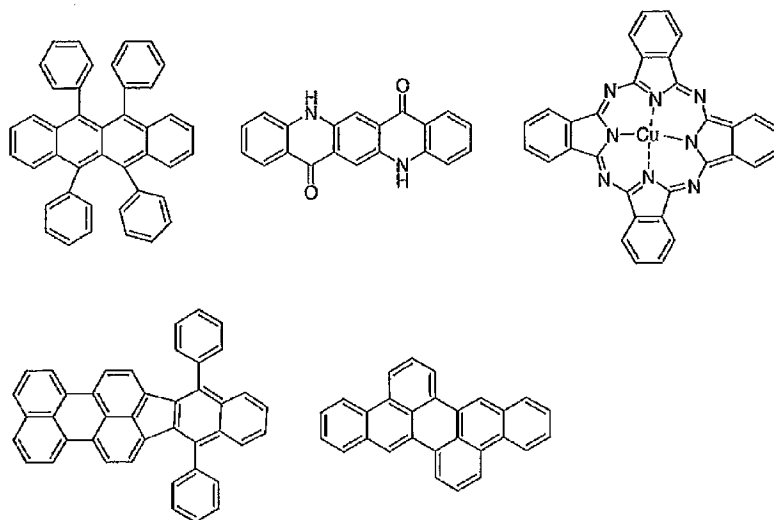
[0090] [化49]



[0091] さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

[0092]

[化50]



[0093] 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。

[0094] 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が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能

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

実施例

[0095] 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、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、 $\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}$ により求めたものである。

(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 基板の上に厚さ 100 nm の試料を作製した。常温 (300 K) 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。

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

蛍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、MNL 200) 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、縦軸を発光強度、横軸を波長の燐光スペクトルを得た。この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{T1} とした。

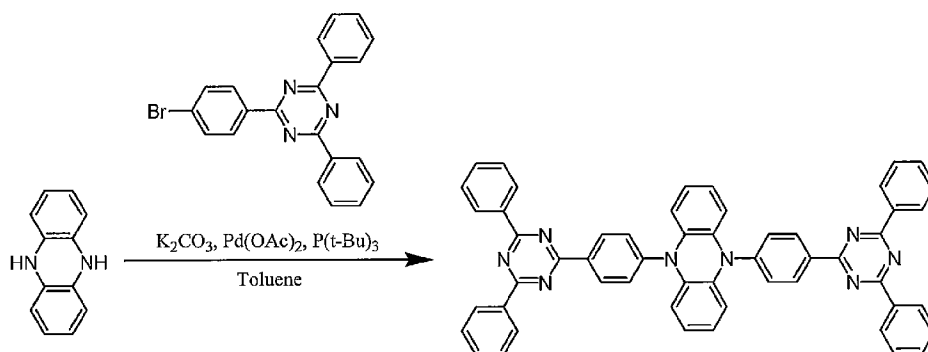
$$\text{換算式： } E_{T1} [\text{eV}] = 1239.85 / \lambda_{edge}$$

燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。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。

[0096] (合成例 1) 化合物 1 の合成

[化51]



[0097] 窒素置換した二つ口フラスコに、5, 10-ジヒドロフェナジン (364

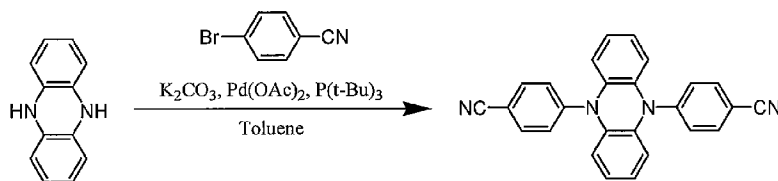
mg, 2.00 mmol)、2-(4-ブロモフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(1.71 g, 4.40 mmol)、炭酸カリウム(1.66 g, 12.0 mmol)、トルエン20 mlを加え、室温下10分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム(II)(26.9 mg, 0.12 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(89.0 mg, 0.44 mmol)、トルエン20 mlの混合溶液を加え、24時間加熱・還流した。室温まで放冷した後、クロロホルムと食塩水を加え、有機層を分液・抽出した。無水硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶媒を減圧下留去すると赤色固体が得られた。ヘキサンで固体を洗い、減圧下乾燥することにより目的物である5,10-ビス{4-(2,4-ジフェニル-1,3,5-トリアジル)-フェニル}-フェナジンを得た(収量:1.52 g, 収率:95.5%)。

MALDI-MS m/z 計算値(C₅₄H₃₆N₈): 797; 実測値: 797

元素分析: 計算値(C₅₄H₃₆N₈): C, 81.39; H, 4.55; N, 14.06; 実測値: C, 81.53; H, 4.49; N, 14.05.

[0098] (合成例2) 化合物2の合成

[化52]



[0099] 窒素置換した二つ口フラスコに、5,10-ジヒドロフェナジン(364 mg, 2.00 mmol)、4-ブロモベンゾニトリル(801 mg, 4.40 mmol)、炭酸カリウム(1.66 g, 12.0 mmol)、トルエン20 mlを加え、室温下10分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム(II)(26.9 mg, 0.12 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(89.0 mg, 0.44 mmol)、トルエン20 mlの混合溶液を加え、24時間加熱・還流した。室温まで放冷した後、クロロホルムと食塩水を加え

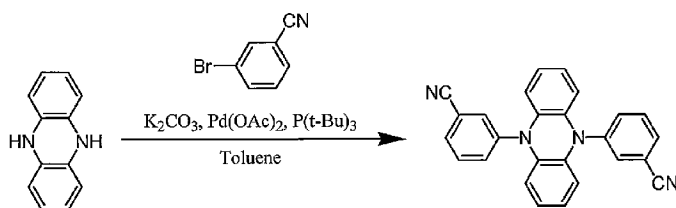
、有機層を分液・抽出した。無水硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶媒を減圧下留去すると橙色固体が得られた。ヘキサンで固体を洗い、減圧下乾燥することにより目的物である5, 10-ビス(4-シアノフェニル)-フェナジンを得た(収量: 720 mg, 収率: 93.6%)。

MALDI-MS m/z計算値 (C₂₆H₁₆N₄): 384; 実測値: 384.

元素分析: 計算値 (C₂₆H₁₆N₄): C, 81.23; H, 4.20; N, 14.57; 実測値: C, 81.27; H, 4.11; N, 14.49.

[0100] (合成例3) 化合物3の合成

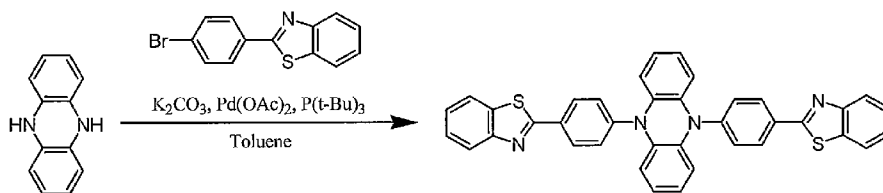
[化53]



[0101] 窒素置換した二つ口フラスコに、5, 10-ジヒドロフェナジン (364 mg, 2.00 mmol)、3-ブロモベンゾニトリル (801 mg, 4.40 mmol)、炭酸カリウム (1.66 g, 12.0 mmol)、トルエン20 mlを加え、室温下10分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム(II) (26.9 mg, 0.12 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (89.0 mg, 0.44 mmol)、トルエン20 mlの混合溶液を加え、24時間加熱・還流した。室温まで放冷した後、クロロホルムと食塩水を加え、有機層を分液・抽出した。無水硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶媒を減圧下留去した。クロロホルムを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより目的物である5, 10-ビス(3-シアノフェニル)-フェナジンを単離・精製した(収量: 704 mg, 収率: 91.5%)。

[0102] (合成例4) 化合物5の合成

[化54]



[0103] 窒素置換した二つ口フラスコに、5, 10-ジヒドロフェナジン (364 mg, 2.00 mmol)、2-(4-ブロモフェニル)-ベンゾチアゾール (1.28 g, 4.40 mmol)、炭酸カリウム (1.66 g, 12.0 mmol)、トルエン 20 ml を加え、室温下 10 分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム (II) (26.9 mg, 0.12 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (89.0 mg, 0.44 mmol)、トルエン 20 ml の混合溶液を加え、24 時間加熱・還流した。室温まで放冷した後、クロロホルムと食塩水を加え、有機層を分液・抽出した。無水硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶媒を減圧下留去すると赤色固体が得られた。ヘキサンで固体を洗い、減圧下乾燥することにより目的物である 5, 10-bis {4-(2-ベンゾチアゾリル)}-フェニル}-フェナジンを得た (収量: 1.01 g, 収率: 84.0%)。

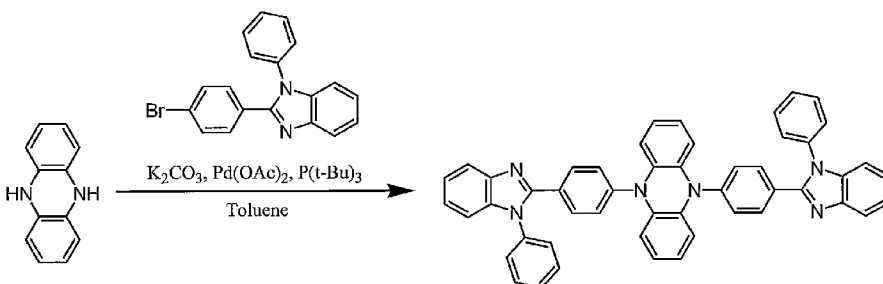
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.78(m, 4H), 6.34(m, 4H), 7.44(t, 2H), 7.54(t, 2H), 7.55(d, 4H) 7.95(d, 2H), 8.11(d, 2H), 8.35(d, 4H)

MALDI-MS m/z 計算値 ($\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$): 601; 実測値: 600.

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$): C, 75.97; H, 4.03; N, 9.33; 実測値: C, 75.91; H, 4.10; N, 9.28.

[0104] (合成例 5) 化合物 6 の合成

[化55]



- [0105] 窒素置換した二つ口フラスコに、5, 10-ジヒドロフェナジン (364 mg, 2.00 mmol)、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-ベンズイミダゾール (1.54 g, 4.40 mmol)、炭酸カリウム (1.66 g, 12.0 mmol)、トルエン 20 ml を加え、室温下 10 分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム (II) (26.9 mg, 0.12 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (89.0 mg, 0.44 mmol)、トルエン 20 ml の混合溶液を加え、24 時間加熱・還流した。室温まで放冷した後、クロロホルムと食塩水を加え、有機層を分液・抽出した。無水硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶媒を減圧下留去すると赤色固体が得られた。ヘキサンで固体を洗い、減圧下乾燥することにより目的物である 5, 10-ビス [4- {2- (1-フェニル)-ベンズイミダゾリル} -フェニル]-フェナジンを得た (収量: 1.40 g, 収率: 97.3%)。
- $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.28(d, 8H), 7.36(m, 10H) 7.39(d, 4H), 7.52(m, 8H), 7.89(d, 4H)
- MALDI-MS m/z 計算値 ($\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_6$): 719; 実測値: 719.
- 元素分析: 計算値 ($\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_6$): C, 83.54; H, 4.77; N, 11.69; 実測値: C, 83.62; H, 4.72; N, 11.68.

[0106] (実施例 1) 有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価 (溶液)

合成例 1 で合成した化合物 1 のトルエン溶液 (濃度 10^{-5}mol/L) を調製して、窒素をバブリングしながら 300 K で紫外光を照射したところ、586 nm の蛍光が観測された。また、窒素バブル前後にトルエン溶液中でのフォトルミネッセンス量子効率を絶対 PL 量子収率測定装置 (浜松ホトニクス (株) 製 Quantaurus-QY) により 300 K で測定したところ、窒素バブル前が 3.4% であり、窒素バブル後が 5.5% であった。

化合物 1 のかわりに合成例 2 で合成した化合物 2 のトルエン溶液 (濃度 10^{-5}mol/L) を調製して、窒素をバブリングしながら 300 K で紫外光を照射したところ、545 nm の蛍光が観測された (通常蛍光 $\tau_p = 6.28\text{ ns}$ 、遅延蛍光 $\tau_d = 1.88\text{ }\mu\text{s}$)。また、フォトルミネッセンス量子効率は

、窒素バブル前が3.3%であり、窒素バブル後が8.4%であった。

合成例3で合成した化合物3のトルエン溶液（濃度 10^{-5}mol/L ）を調製して、窒素をバブリングしながら300Kで紫外光を照射したところ、555nmの蛍光が観測された。また、フォトルミネッセンス量子効率、窒素バブル前が1.9%であり、窒素バブル後が2.3%であった。

合成例5で合成した化合物5のトルエン溶液（濃度 10^{-5}mol/L ）を調製して、窒素をバブリングしながら300Kで紫外光を照射したところ、605nmの蛍光が観測された（ $\tau_p=6.85\text{ns}$ 、 $\tau_d=0.24\mu\text{s}$ ）。また、フォトルミネッセンス量子効率、窒素バブル前が4.7%であり、窒素バブル後が9.7%であった。

合成例6で合成した化合物6のトルエン溶液（濃度 10^{-5}mol/L ）を調製して、窒素をバブリングしながら300Kで紫外光を照射したところ、554nmの蛍光が観測された（ $\tau_p=6.75\text{ns}$ 、 $\tau_d=5.71\mu\text{s}$ ）。また、フォトルミネッセンス量子効率、窒素バブル前が7.3%であり、窒素バブル後が31.4%であった。

[0107]（実施例2） 有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価（薄膜）

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度 $5.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ の条件にて化合物1とmCBPとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物1の濃度が6.0重量%である薄膜を 0.3nm/秒 にて100nmの厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。50K、100K、150K、200K、250K、300Kの各温度における過渡減衰曲線を図2に示す。化合物1が熱活性型遅延蛍光材料であることが確認された。300Kにおける τ_p は6.24nsであり、 τ_d は $0.14\mu\text{s}$ であった。

化合物1のかわりに化合物2を用いて有機フォトルミネッセンス素子を作製して、同様に測定を行った。50K、100K、150K、200K、250K、300Kの各温度における過渡減衰曲線を図3に示す。化合物2が熱活性型遅延蛍光材料であることが確認された。300Kにおける τ_p は6.83nsであり、 τ_d は $6.69\mu\text{s}$ であった。また、実施例1と同じ測定装

置を用いて得たフォトルミネッセンス量子効率 η は300Kで35.2%であった(通常蛍光16.8%、遅延蛍光18.4%)。 ΔE_{ST} は0.10 eVであった。

化合物1のかわりに化合物5を用いて有機フォトルミネッセンス素子を作製して、同様に測定を行った。50K、100K、150K、200K、250K、300Kの各温度における過渡減衰曲線を図4に示す。化合物5が熱活性型遅延蛍光材料であることが確認された。300Kにおける τ_p は12.18 nsであり、 τ_d は1.10 μ sであった。また、実施例1と同じ測定装置を用いて得たフォトルミネッセンス量子効率 η は300Kで33.0%であった(通常蛍光20.6%、遅延蛍光12.4%)。 ΔE_{ST} は0.03 eVであった。

化合物1のかわりに化合物6を用いて有機フォトルミネッセンス素子を作製して、同様に測定を行った。50K、100K、150K、200K、250K、300Kの各温度における過渡減衰曲線を図5に示す。化合物6が熱活性型遅延蛍光材料であることが確認された。300Kにおける τ_p は4.12 nsであり、 τ_d は53.00 μ sであった。また、実施例1と同じ測定装置を用いて得たフォトルミネッセンス量子効率 η は300Kで67.6%であった(通常蛍光34.0%、遅延蛍光33.6%)。 ΔE_{ST} は0.19 eVであった。

[0108] (実施例3) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚100 nm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に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上に α -NPDを35 nmの厚さに形成した。次に、化合物1とCBPを異なる蒸着源から共蒸着し、15 nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物1の濃度は2.0重量%とした。次に、TPBiを65 nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.5 nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100 nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子と

した。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子を、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：E 5 2 7 3 A）、光パワーメータ測定装置（ニューポート社製：1 9 3 0 C）、および光学分光器（オーシャンオプティクス社製：U S B 2 0 0 0）を用いて測定したところ、図6に示すように600nmの発光が認められた。電流密度－電圧特性を図7に示す。

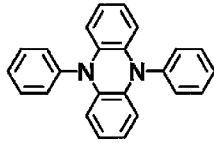
[0109] 化合物1のかわりに化合物2を用いて、発光層の化合物2の濃度が2.0重量%の有機エレクトロルミネッセンス素子と、発光層の化合物2の濃度が6.0重量%の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。発光スペクトルを図8に示し、電流密度－電圧特性を図9に示し、輝度－外部量子効率特性を図10に示し、電流密度－外部量子効率特性を図11に示す。化合物2を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は8.8%の高い外部量子効率を達成した。

[0110] 化合物1のかわりに化合物6を用いて、発光層の化合物6の濃度が2.0重量%の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。発光スペクトルを図13に示し、電流密度－電圧特性を図14に示し、電流密度－外部量子効率特性を図15に示す。化合物6を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は11.3%の高い外部量子効率を達成した。また、発光層の化合物6の濃度が6.0重量%の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製したときの電流密度－外部量子効率特性を図12に示す。この有機エレクトロルミネッセンス素子は12.1%の高い外部量子効率を達成した。

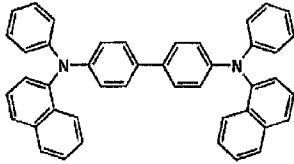
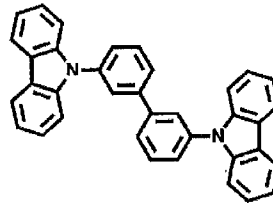
[0111] （比較例1） 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

実施例3における化合物1のかわりに、下記の構造を有する比較化合物を用いて有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。この有機エレクトロルミネッセンス素子はまったく発光しなかった。

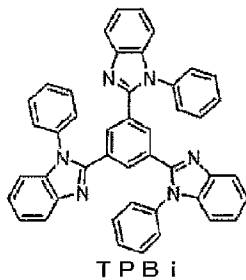
[化56]



[0112] [化57]

 α -NPD

mCBP



TPBi

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の化合物は発光材料として有用である。このため本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子用の発光材料として効果的に用いられる。本発明の化合物の中には、遅延蛍光を放射するものも含まれているため、発光効率が高い有機発光素子を提供することも可能である。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

- [0114]
- 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

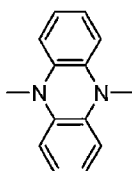
[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物。

一般式（1）



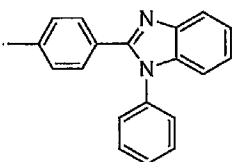
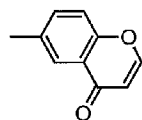
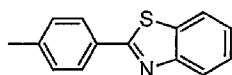
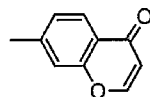
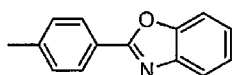
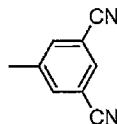
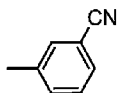
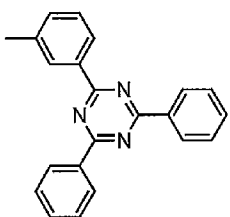
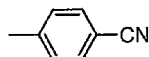
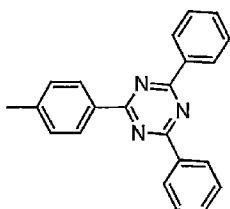
[一般式（1）において、Dは下記式：

[化1]



で表される構造（ただし構造中の水素原子は置換基で置換されていてもよい）を含む2価の基であり、2つのAは各々独立に下記の群：

[化2]

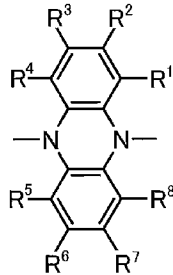


から選択される構造（ただし構造中の水素原子は置換基で置換されていてもよい）の基を表す。]

[請求項2] 一般式（1）のDが下記一般式（2）で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載の化合物。

[化3]

一般式（2）



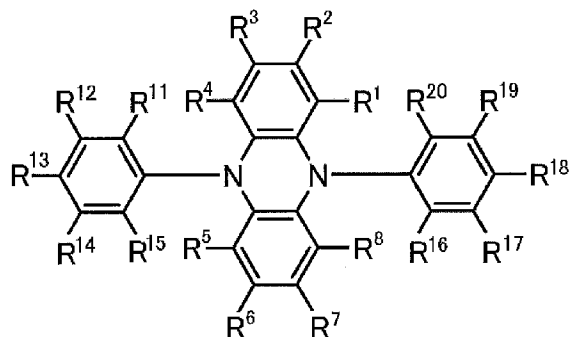
[一般式（2）において、R¹～R⁸は各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項3] 一般式（1）の2つのAが同一の構造を有することを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

[請求項4] 下記一般式（3）で表されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。

[化4]

一般式（3）

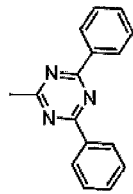


[一般式（3）において、R¹～R⁸およびR⁹～R²⁰は各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴、R¹⁴とR¹⁵、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁹とR²⁰は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

R^6 と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、一般式(3)は、以下の<1>および<2>の条件を満たす。

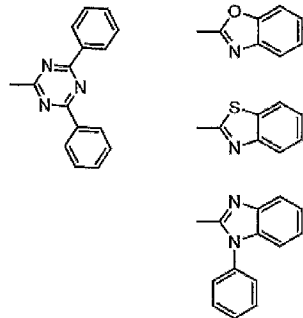
<1> R^{12} がシアノ基または下記構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、

[化5]



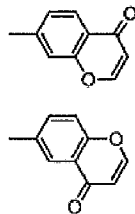
R^{13} がシアノ基または下記の群のいずれかの構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、あるいは

[化6]



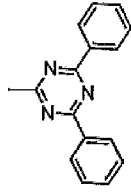
R^{12} と R^{13} が互いに結合して、 R^{12} と R^{13} が結合しているベンゼン環とともに下記のいずれかの構造を形成している基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）である。

[化7]



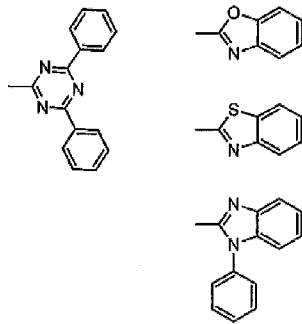
<2> R^{17} がシアノ基または下記構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、

[化8]



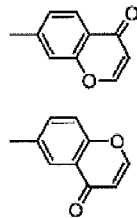
R¹⁸がシアノ基または下記の群のいずれかの構造の基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）であるか、あるいは

[化9]



R¹⁷とR¹⁸が互いに結合して、R¹⁷とR¹⁸が結合しているベンゼン環とともに下記のいずれかの構造を形成している基（ただし水素原子は置換基で置換されていてもよい）である。

[化10]



]

[請求項5]

一般式(3)のR¹~R⁸が、各々独立に水素原子、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6~15の置換もしくは無置換のアリール基、または炭素数3~12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることを特徴とする請求項4に記載の化合物。

[請求項6]

一般式(3)のR¹²、R¹³、R¹⁷、R¹⁸のうちの少なくとも2つが上

記<1>および<2>の条件を満たすように置換基を有しており、それ以外のR¹¹～R¹⁸が各々独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、または炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることを特徴とする請求項4または5に記載の化合物。

[請求項7] 一般式(3)の上記<1>および<2>中に記載される構造の水素原子が置換されていてもよい置換基が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数12～40の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、および炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基からなる群より選択されることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の化合物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物からなる発光材料。

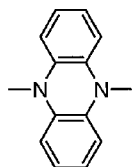
[請求項9] 下記一般式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体。

一般式(1)



[一般式(1)において、Dは下記式：

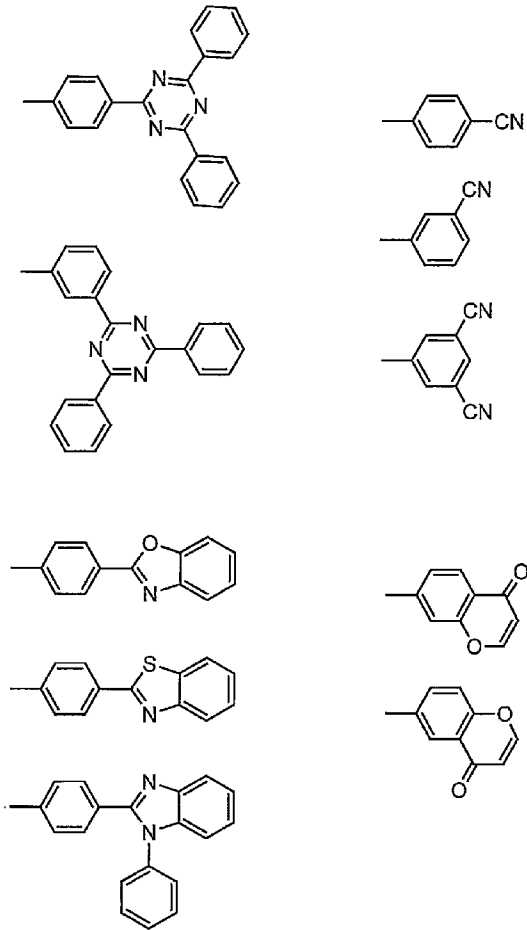
[化11]



で表される構造(ただし構造中の水素原子は置換基で置換されていて

もよい) を含む 2 価の基であり、A は下記の群：

[化12]



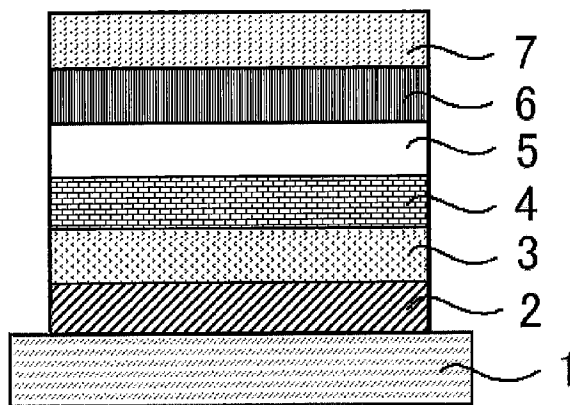
から選択される構造（ただし構造中の水素原子は置換基で置換されていてよい）の基を表す。]

[請求項10] 請求項8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。

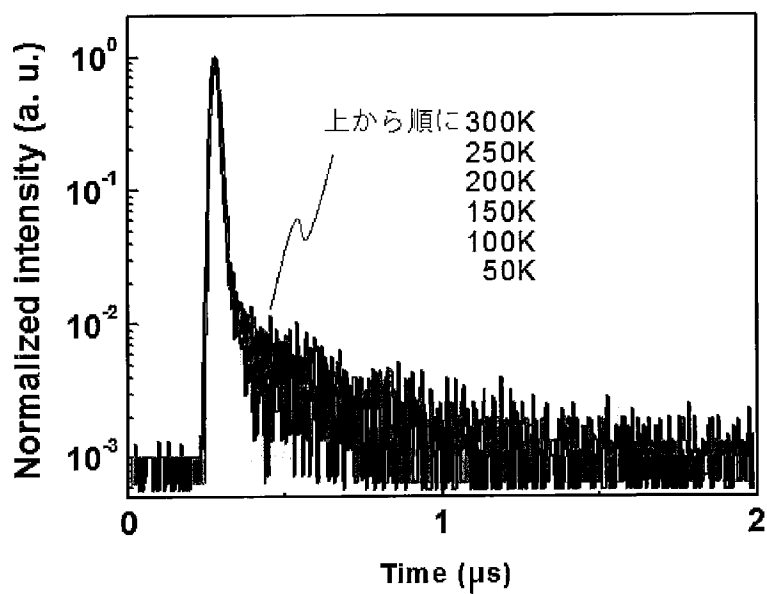
[請求項11] 遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項10に記載の有機発光素子。

[請求項12] 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10または11に記載の有機発光素子。

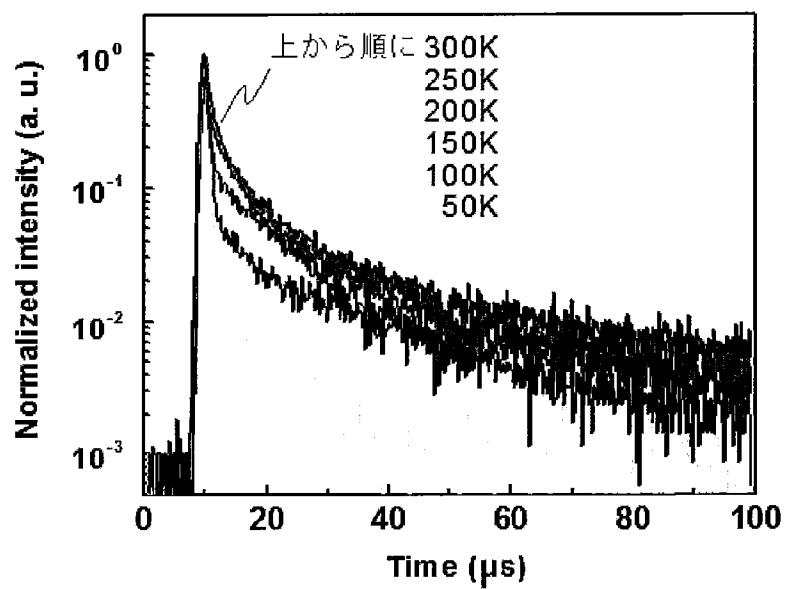
[図1]



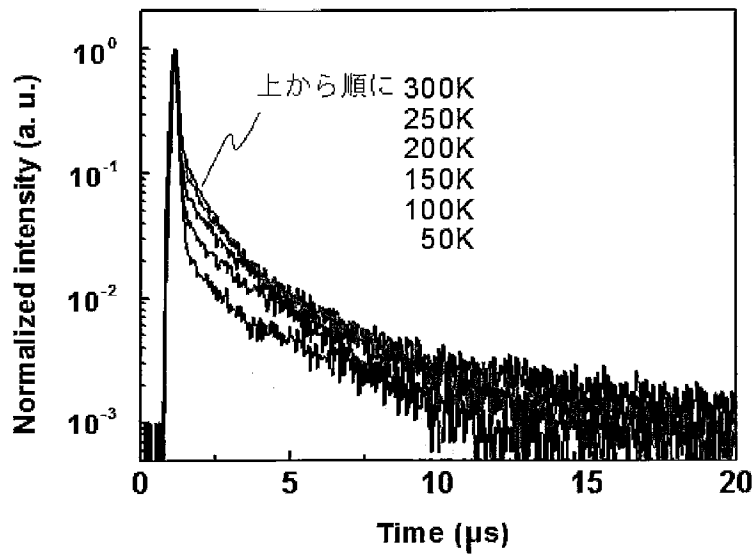
[図2]



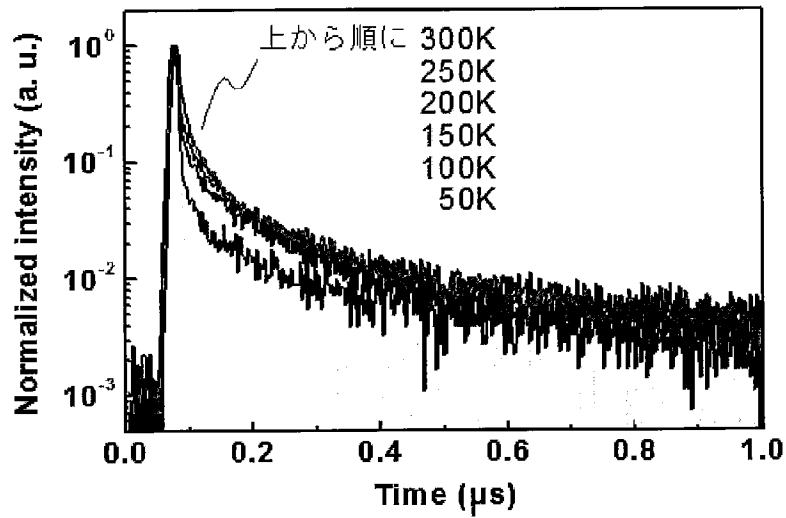
[図3]



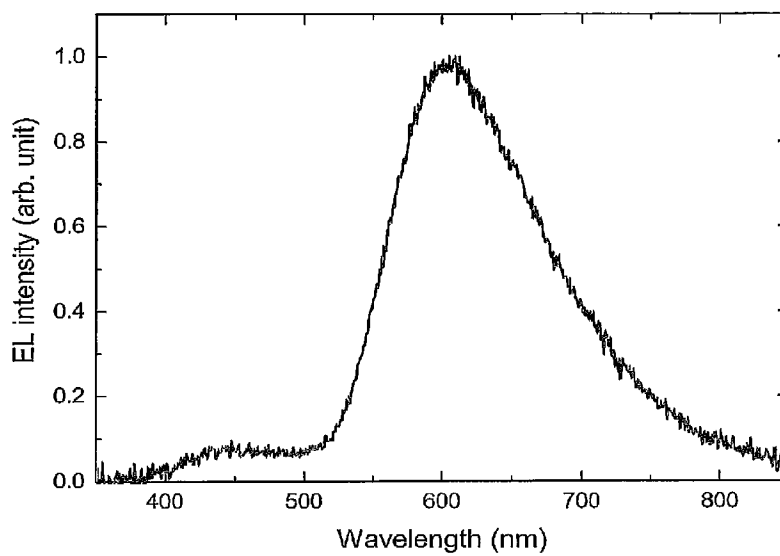
[図4]



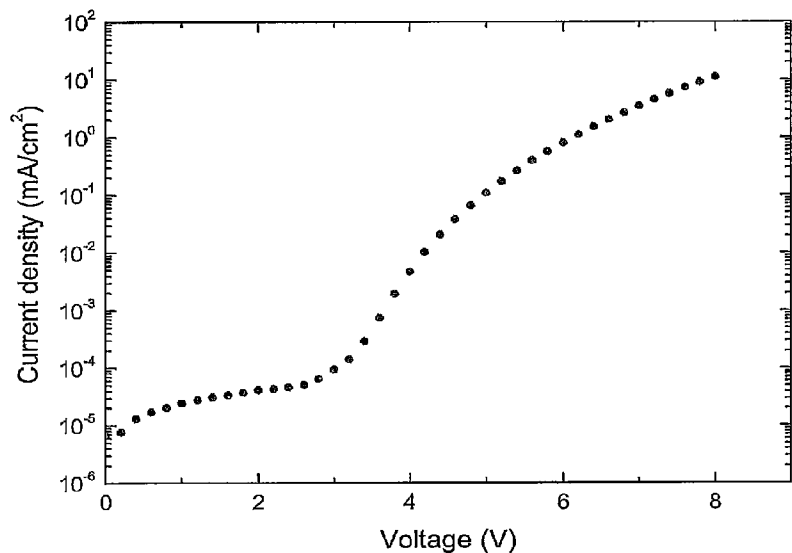
[図5]



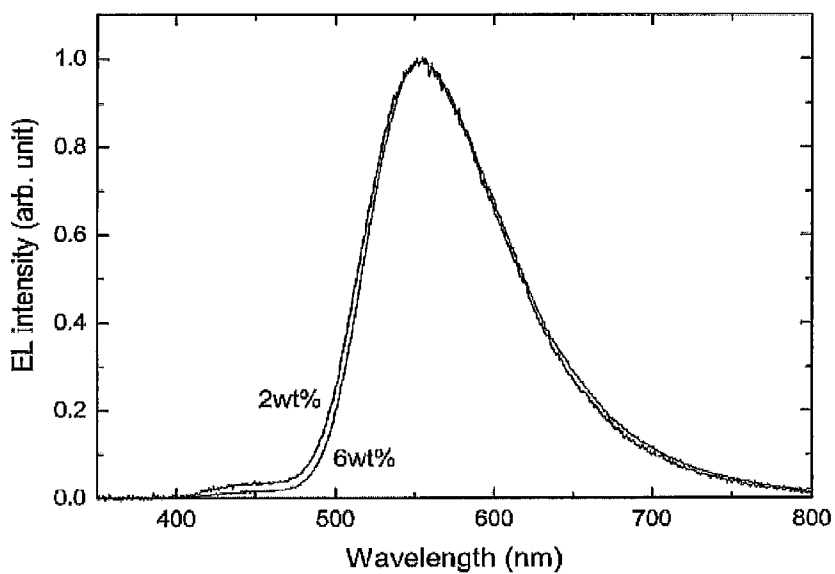
[図6]



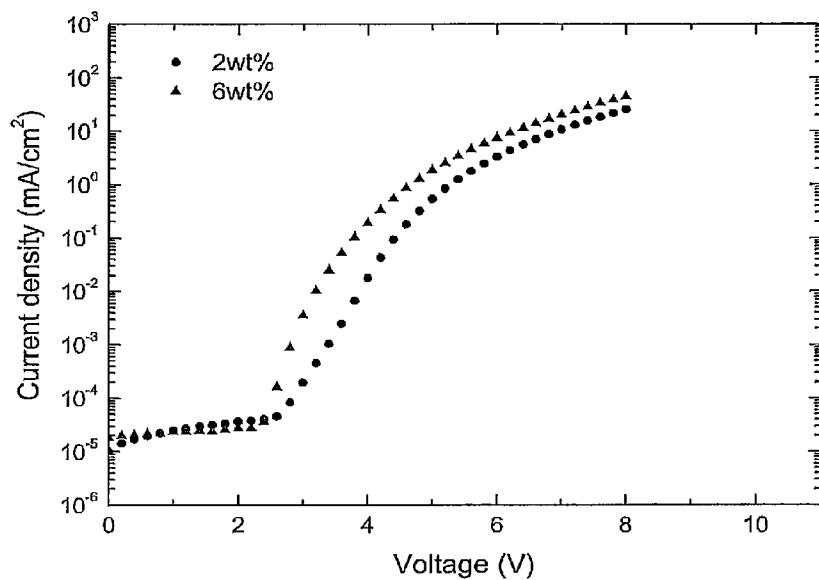
[Fig. 7]



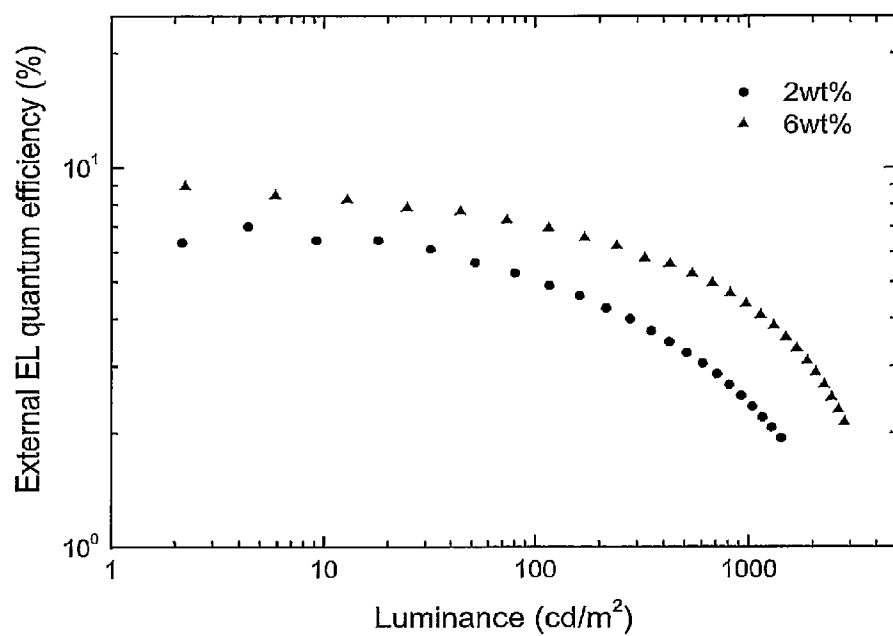
[Fig. 8]



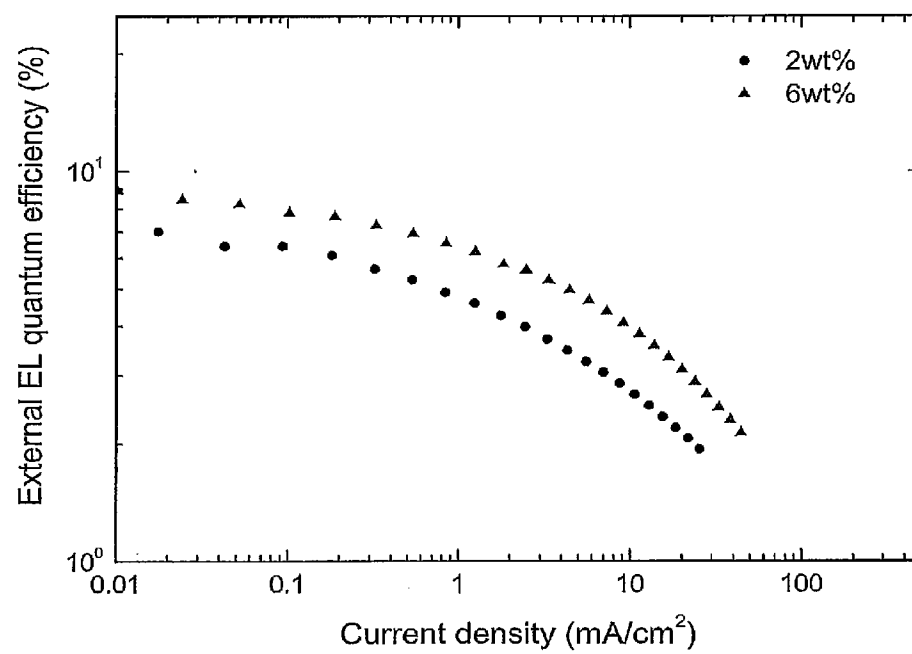
[Fig. 9]



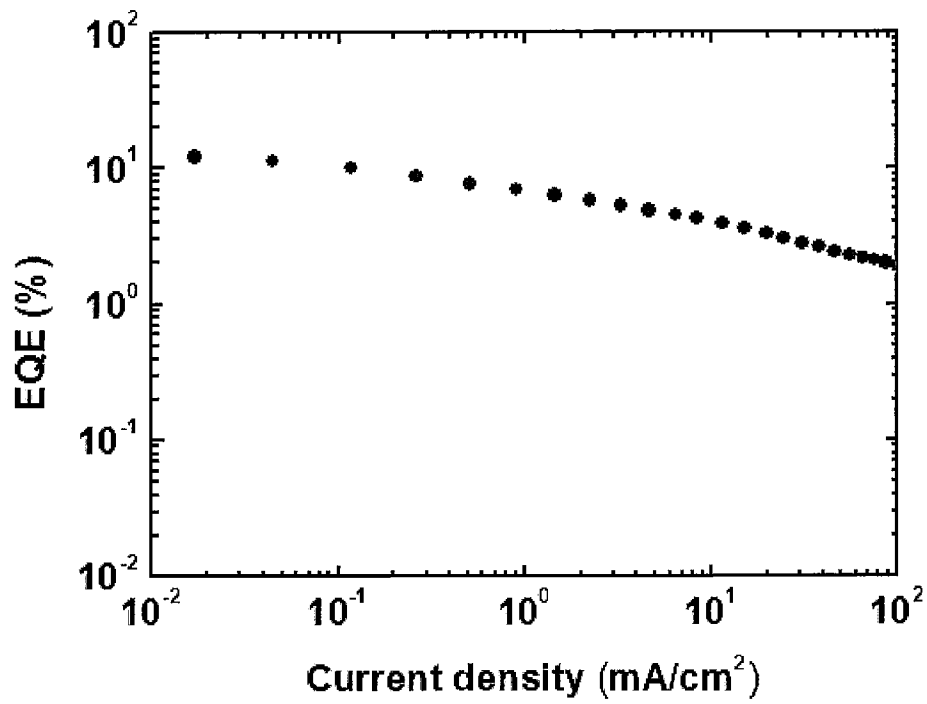
[Fig 10]



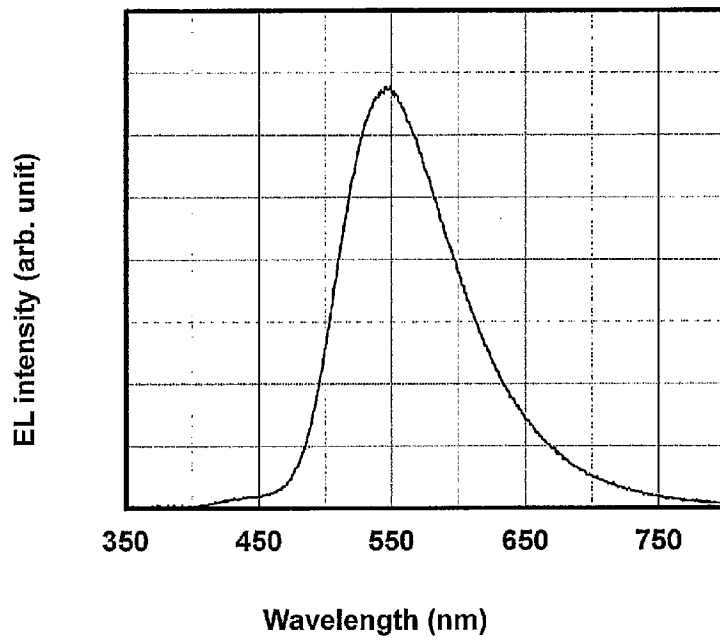
[Fig 11]



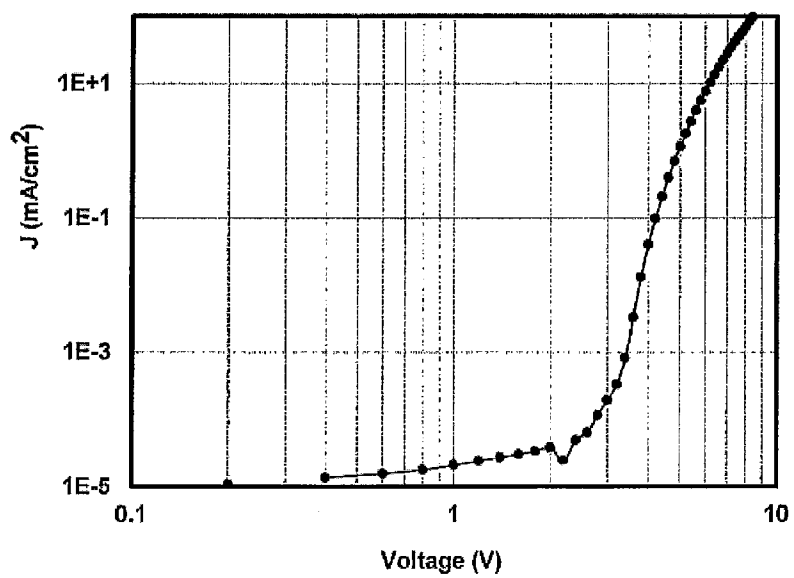
[図12]



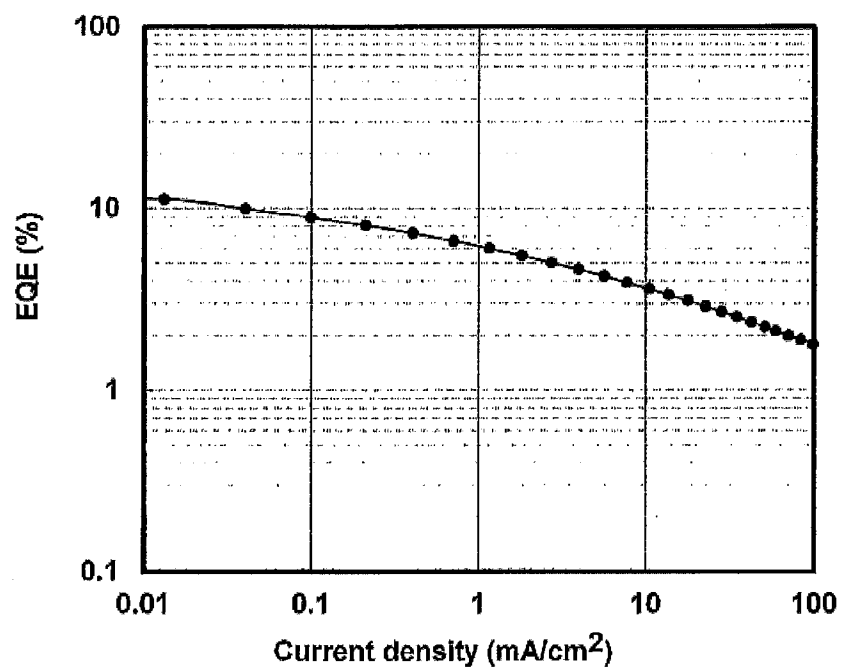
[図13]



[14]



[15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D241/48(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i,
C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D241/48, C07D403/14, C07D417/14, C09K11/06, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY(STN), CiNii, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII),
JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/067415 A2 (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims 1 to 11; compounds 23, 25, 26 & KR 10-2012-0054154 A	1-12
P,X	WO 2013/172255 A1 (Kyushu University), 21 November 2013 (21.11.2013), claims 1 to 16; compound 19 (Family: none)	1-12
P,A	WO 2014/034535 A1 (Kyushu University), 06 March 2014 (06.03.2014), claims 1 to 11; paragraph [0031] (Family: none)	1-12

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 04 July, 2014 (04.07.14)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2014 (15.07.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D241/48(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D241/48, C07D403/14, C07D417/14, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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), CiNii, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(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
A	WO 2012/067415 A2 (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.) 2012.05.24, 請求項1-11、化合物23, 25, 26 & KR 10-2012-0054154 A	1-12
P, X	WO 2013/172255 A1 (国立大学法人九州大学) 2013.11.21, 請求項1-16、化合物19 (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2014/034535 A1 (国立大学法人九州大学) 2014.03.06, 請求項1-11、[0031] (ファミリーなし)	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

04.07.2014

国際調査報告の発送日

15.07.2014

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)

小川 由美

4P

3444

電話番号 03-3581-1101 内線 3492