

(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12月11日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196585 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) C07D 413/04 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064905
- (22) 国際出願日: 2014年6月5日(05.06.2014)
- (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 2013-119225 2013年6月5日(05.06.2013) 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).
- (72) 発明者: 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). 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:

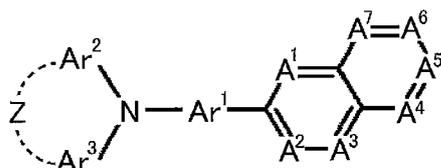
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2014/196585 A1

(54) Title: LUMINESCENT MATERIAL, ORGANIC LUMINESCENT 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: A compound represented by the following general formula, which is useful as a luminescent material. In the formula, one to four of A¹ to A⁷ represent N, and the remainder thereof represents C-R (R represents a non-aromatic group); Ar¹ to Ar³ represent an arylene group; and Z represents a single bond or a linking group.

(57) 要約: 下記一般式で表される化合物は発光材料として有用である。A¹~A⁷のうちの1~4つはNを表し、残りはC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。Ar¹~Ar³はアリーレン基を表す。Zは単結合または連結基を表す。

明 細 書

発明の名称：発光材料、有機発光素子および化合物

技術分野

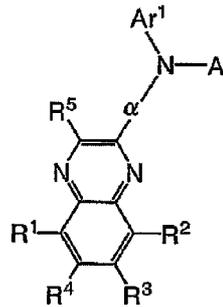
[0001] 本発明は、発光材料として有用な化合物とそれを用いた有機発光素子に関する。

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、融合複素芳香環にフェニレン基が結合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。

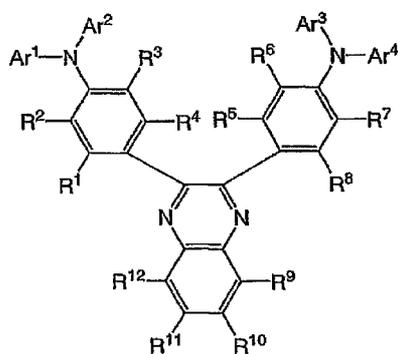
[0003] 例えば特許文献1には、下記の一般式で表される化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する発光層の中にホスト材料として用いた実施例が記載されている。下記の一般式における $R^1 \sim R^5$ は水素原子、アルキル基またはアリール基であり、 α はアリーレン基であり、 Ar^1 はアリール基であり、 A はジアリールアミノアリール基、置換カルバゾール-3-イル基またはカルバゾール-9-イルアリール基を表すものと規定されている。ただし、特許文献1には下記の一般式で表される化合物の発光材料としての有用性を示す実施例は記載されておらず、また、下記の一般式における Ar^1 と A が互いに結合して環状構造を形成した化合物も記載されていない。

[化1]



[0004] 特許文献2には、下記の一般式で表される化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する発光層の中の発光材料として用いた実施例が記載されている。下記の一般式におけるR¹～R¹²は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ビニル基、アリール基またはヘテロアリール基であり、Ar¹～Ar⁴はアリール基またはヘテロアリール基を表すものと規定されている。ただし、特許文献2に記載されている発明は、キノキサリン環の2位と3位に共通のジアリールフェニル基が置換した対称化合物に係る発明であり、それ以外の化合物の有用性については記載されていない。

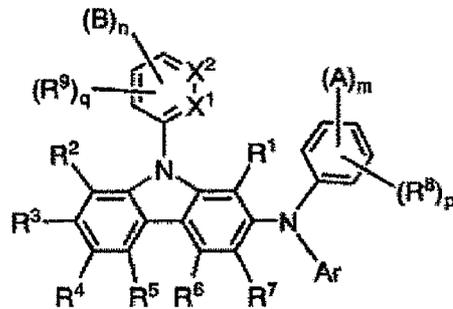
[化2]



[0005] 特許文献3には、下記の一般式で表される化合物を、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する正孔輸送層の中の正孔輸送材料として用いた実施例が記載されている。下記の一般式におけるR¹、R²、R⁴～R⁷は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール

基またはヘテロアリール基であり、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基であり、 R^8 および R^9 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基であり、 Ar はアリール基であり、 A および B は $C=N$ 結合を有するヘテロアリール基であり、 X^1 および X^2 は炭素原子または窒素原子であり、 m および n は0または1であり、 p および q は0~4のいずれかの整数を表すものと規定されている。ただし、特許文献3に記載されている発明は、ジアリールアミノ基がカルバゾール環の2位に結合した化合物に係る発明であり、それ以外の化合物の有用性については記載されていない。また、下記の一般式で表される化合物の発光材料としての有用性を示す実施例も記載されていない。

[化3]



先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2007/108403号公報

特許文献2：WO 2004/094389号公報

特許文献3：WO 2012/086576号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このように、融合複素芳香環にフェニレン基が結合した構造を有する化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子に用いた研究がこれまでに幾つかなされている。しかしながら、その多くは発光材料以外の用途を開発したものであり、発光材料としての有用性を検討したものは限られている。そして、

発光材料としての有用性を検討したものは、例えば特許文献2に記載される化合物のように化合物の構造が特殊であり、かなり限定されている。本発明者らが検討したところ、特許文献2に記載される化合物は発光材料としての発光量子効率に改善の余地があることが判明している。一方、発光材料としての有用性が示されていない特許文献3の化合物を発光材料として転用することを検討したところ、やはり十分な発光量子収率を上げることができないことが確認された。融合複素芳香環にフェニレン基が結合した構造を有する化合物の中には、これまでに合成されていない化合物も多数存在する。このため、従来検討結果を参考にしても、発光材料としての有用性が高い類似化合物をにわかに見出すことは困難であった。

[0008] このような状況のもとで本発明者らは、融合複素芳香環にフェニレン基が結合した構造を有する化合物の発光材料としての有用性についてさらに検討を進め、発光特性が優れた化合物を見出すことを目指して研究を重ねた。そして、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を目的として鋭意検討を進めた。

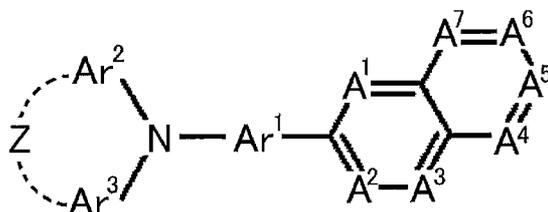
課題を解決するための手段

[0009] 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化合物が発光材料として優れた性質を有することを見出した。また、そのような化合物群の中に、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。

[0010] [1] 下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

[化4]

一般式(1)

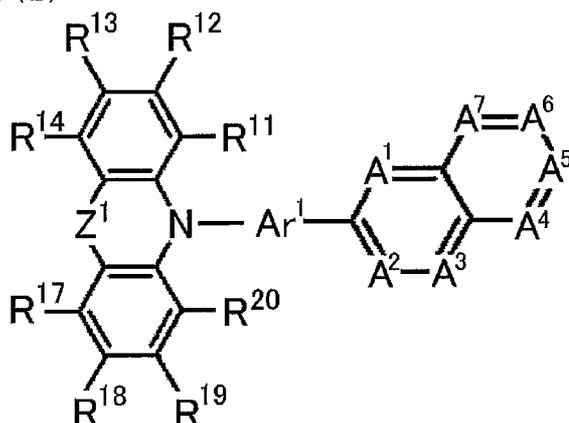


[一般式(1)において、 $A^1 \sim A^7$ のうち1~4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。 $Ar^1 \sim Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。Zは単結合または連結基を表す。]

[2] 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする[1]に記載の発光材料。

[化5]

一般式(2)

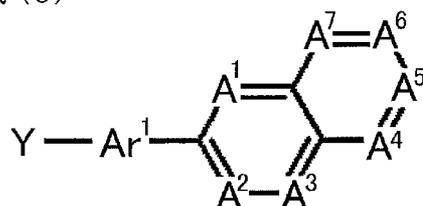


[一般式(2)において、 $A^1 \sim A^7$ のうち1~4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。 Ar^1 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ および $R^{17} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。Zは単結合または連結鎖長原子数が1または2の連結基を表す。]

[3] 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(3)で表される構造を有することを特徴とする[1]に記載の発光材料。

[化6]

一般式(3)



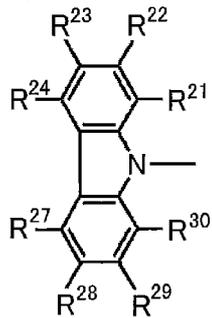
[一般式(3)において、 $A^1 \sim A^7$ のうち2~4つはNを表し、残りはC-

Rを表す。Rは非芳香族基を表す。Ar¹は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。Yは置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基、置換もしくは無置換の10H-フェノキサジン-10-イル基、置換もしくは無置換の10H-フェノチアジン-10-イル基、または置換もしくは無置換の10H-フェナジン-5-イル基を表す。]

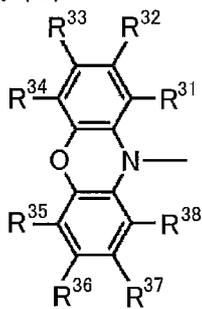
[4] 前記一般式(3)のYが下記一般式(4)~(7)のいずれかで表される基であることを特徴とする[3]に記載の発光材料。

[化7]

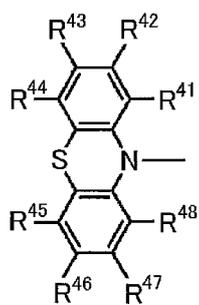
一般式 (4)



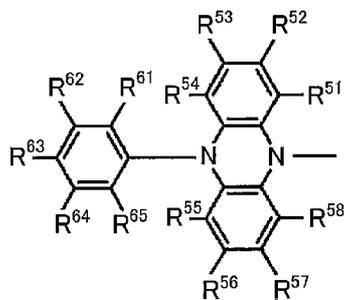
一般式 (5)



一般式 (6)



一般式 (7)



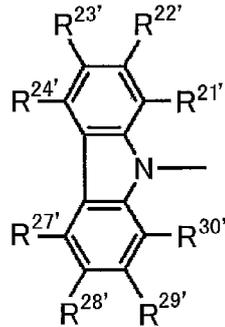
[一般式 (4) ~ (7) において、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44}

4、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 、 R^{57} と R^{58} 、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{64} と R^{65} 、 R^{65} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[5] 前記一般式(3)のYが下記一般式(8)で表される基であることを特徴とする[3]に記載の発光材料。

[化8]

一般式(8)



[一般式(8)において、 $R^{21'}$ ～ $R^{24'}$ および $R^{27'}$ ～ $R^{30'}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方は置換基である。 $R^{21'}$ と $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$ と $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$ と $R^{24'}$ 、 $R^{27'}$ と $R^{28'}$ 、 $R^{28'}$ と $R^{29'}$ 、 $R^{29'}$ と $R^{30'}$ は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[6] 一般式(8)において、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方は置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、または置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基であることを特徴とする[5]に記載の発光材料。

[7] 前記一般式(3)のYが前記一般式(5)で表される基であることを特徴とする[4]に記載の発光材料。

[8] 前記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

[9] [1]～[7]のいずれか1項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

[10] 遅延蛍光を放射することを特徴とする[9]に記載の有機発光素子。

[11] 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[9]または[10]に記載の有機発光素子。

[12] 前記一般式(2)で表される化合物。

発明の効果

[0011] 一般式(1)で表される化合物は、発光材料として有用である。また、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

[0012] [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の化合物1の吸収・発光スペクトルである。

[図3]実施例1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4]実施例2の化合物2の吸収・発光スペクトルである。

[図5]実施例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6]実施例3の化合物3の吸収・発光スペクトルである。

[図7]実施例3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－電圧特性である。

[図10]実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－外部量子効率特性である。

[図11]実施例5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12]実施例5の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－電圧特性である。

[図13]実施例5の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度－外部量子効率特性である。

発明を実施するための形態

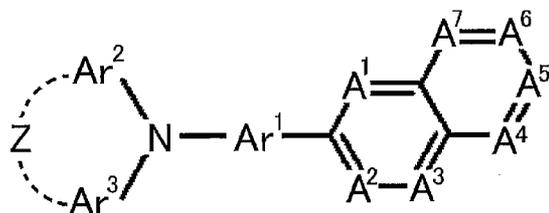
[0013] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて¹Hであってもよいし、一部または全部が²H（デュートリウムD）であってもよい。

[0014] [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9]

一般式（1）



[0015] 一般式（1）において、A¹～A⁷のうちの1～4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。A¹～A⁷のうちNであるものの数は1～3つであることがより好ましく、2つであることがさらに好ましい。A¹～A⁷のうちの1つがNである場合は、A¹～A⁷のいずれがNであってもよいが、好ましいのはA¹～A³のうちのいずれかがNである場合である。A¹～A⁷のうちの2～4つがNである場合は、2つの環のいずれか一方のみに2～4つのNが存在していてもよいし、両方の環にNが存在していてもよい。A¹～A⁷のうちの2つがNである場合は、例えば、A¹とA²、A¹とA³、A²とA³、A⁴とA⁶、A⁴とA⁷、A¹とA⁴、A¹とA⁷、A²とA⁴、A²とA⁷、A²とA⁵、A²とA⁶の組み合わせを挙げることができる。A¹～A⁷のうちの3つがNである場合は、例えば、A¹とA²とA³、A⁴とA⁵とA⁷、A⁴とA⁶とA⁷、A¹とA³とA⁴、A¹とA³とA⁵、A¹とA³とA⁶、A¹とA³とA⁷、A¹とA²とA⁴、A¹とA²とA⁵、A¹とA²とA⁶、A¹とA²と

A⁷の組み合わせを挙げることができる。A¹～A⁷のうち4つがNである場合は、例えば、A¹とA³とA⁴とA⁵、A¹とA³とA⁴とA⁶、A¹とA³とA⁴とA⁷、A¹とA³とA⁵とA⁶、A¹とA³とA⁵とA⁷、A¹とA³とA⁶とA⁷、A¹とA²とA⁴とA⁵、A¹とA²とA⁴とA⁶、A¹とA²とA⁴とA⁷、A¹とA²とA⁵とA⁶、A¹とA²とA⁵とA⁷、A¹とA²とA⁶とA⁷の組み合わせを挙げることができる。これらの具体的な組み合わせ以外の組み合わせを採用することも可能である。好ましい組み合わせとして、少なくともA¹とA³がNである組み合わせを挙げることができる。

[0016] A¹～A⁷のうちN以外のものは、各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。すなわち、A¹～A⁷のうちN以外のものは、炭素原子に非芳香族基Rが結合した基である。ここでいう非芳香環基とは、芳香環や複素芳香環を有さない基を意味する。Rがとりうる非芳香族基としては、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である。

[0017] 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。

[0018] 一般式(1)における A_{r^1} ~ A_{r^3} は各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。 A_{r^1} ~ A_{r^3} がとりうるアリーレン基は、単環のアリーレン基であっても、縮合環のアリーレン基であってもよい。具体例として、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、1, 3-ナフチレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基を挙げることができる。

[0019] A_{r^1} は、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 3-ナフチレン基、1, 4-ナフチレン基が好ましく、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基がより好ましい。 A_{r^1} がとりうるアリーレン基は置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、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] A_{r^2} および A_{r^3} は、1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基が好ま

しく、1, 2-フェニレン基がより好ましい。Ar²およびAr³がとりうるアリーレン基は置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、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。

[0021] 上記の置換基として説明したアリール基は、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

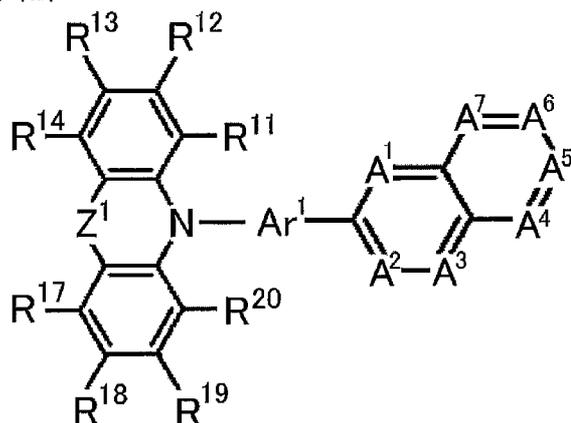
基も、単環でも縮合環でもよく、具体例としてピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、トリアジル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。これらのヘテロアリール基は、ヘテロ原子を介して結合する基であっても、ヘテロアリール環を構成する炭素原子を介して結合する基であってもよい。

[0022] 一般式(1)において、Zは単結合または連結基を表す。ZはA_r²およびA_r³を連結するものであるが、A_r²およびA_r³の各環構成原子のうち一般式(1)の窒素原子に結合している原子以外の原子とZが結合していることが好ましい。具体的には、窒素原子に結合しているA_r²およびA_r³の α 位の原子または β 位の原子とZが結合していることが好ましく、 α 位の原子とZが結合していることがより好ましい。Zは単結合であっても連結基であっても、いずれも好ましい。連結基である場合は、連結鎖長原子数が1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。連結鎖長原子数が1である連結基として、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R^1)(R^2)-$ 、 $-N(R^3)-$ を挙げることができる。また、連結鎖長原子数が2である連結基として、 $-C(R^4)(R^5)-C(R^6)(R^7)-$ 、 $-C(R^8)=C(R^9)-$ を挙げることができる。ここでR¹~R⁹は、各々独立に水素原子または置換基を表す。置換基の具体例と好ましい範囲については、A_r²およびA_r³がとりうるアリーレン基の置換基として例示した具体例と好ましい範囲を参照することができる。R¹とR²、R⁴とR⁵、R⁶とR⁷、R⁸とR⁹は互いに同一であっても異なってもよい。同一である場合として、両方ともメチル基である場合や、エチル基である場合を例示することができる。

[0023] 一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)で表される構造を有するものであることが好ましい。

[化10]

一般式(2)



[0024] 一般式(2)におけるA¹~A⁷とAr¹の定義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。また、一般式(2)におけるZ¹の定義と好ましい範囲については、一般式(1)のZに関する記載を参照することができる。一般式(2)におけるR¹¹~R¹⁴およびR¹⁷~R²⁰は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹~R¹⁴およびR¹⁷~R²⁰がとりうる置換基の具体例と好ましい範囲については、一般式(1)におけるAr²およびAr³がとりうるアリーレン基の置換基として例示した具体例と好ましい範囲を参照することができる。

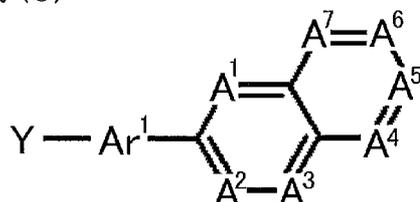
[0025] R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁹とR²⁰は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、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ことも

できる。

[0026] 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ものであることが好ましい。

[化11]

一般式(3)

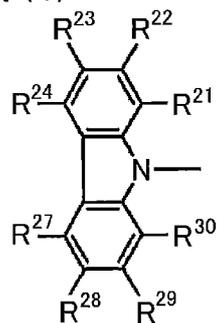


[0027] 一般式(3)におけるA¹~A⁷とAr¹の定義と好ましい範囲については、一般式(1)の対応する記載を参照することができる。一般式(3)のYは置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基、置換もしくは無置換の10H-フェノキサジン-10-イル基、置換もしくは無置換の10H-フェノチアジン-10-イル基、または置換もしくは無置換の10H-フェナジン-5-イル基を表す。

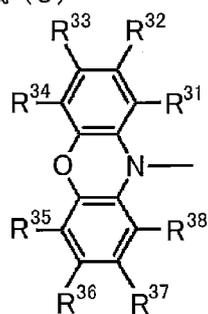
[0028] 一般式(3)のYは、具体的には下記一般式(4)~(7)のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化12]

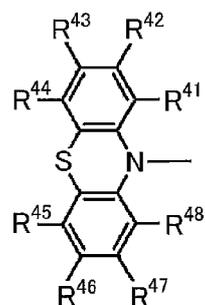
一般式 (4)



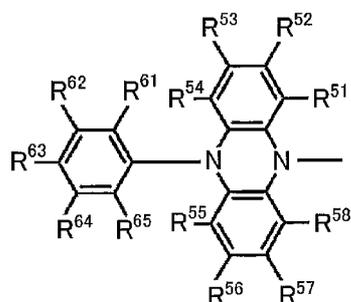
一般式 (5)



一般式 (6)



一般式 (7)



[0029] 一般式 (4) ~ (7) において、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ここでいう置換基の説明と好ましい範囲については、一般式 (1) における $A r^2$ および $A r^3$ がとりうるアリーレン基の置換基として例示した具体例と好ましい範囲を参

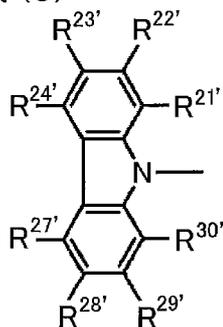
照することができる。また、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ は、各々独立に上記一般式(4)～(7)のいずれかで表される基であることも好ましい。一般式(4)～(7)における置換基の数は特に制限されない。また、すべてが無置換(すなわち水素原子)であってもよい。さらに、一般式(4)～(7)のそれぞれにおいて置換基が2つ以上ある場合、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。一般式(4)～(7)に置換基が存在している場合、その置換基は一般式(4)であれば $R^{22} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{29}$ のいずれかであることが好ましく、 R^{23} および R^{28} の少なくとも1つであることが特に好ましく、一般式(5)であれば $R^{32} \sim R^{37}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(6)であれば $R^{42} \sim R^{47}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(7)であれば R^{52} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 $R^{62} \sim R^{64}$ のいずれかであることが好ましい。

[0030] 一般式(4)～(7)において、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 、 R^{57} と R^{58} 、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造の説明と好ましい例については、上記の一般式(2)において、 R^{11} と R^{12} 等が互いに結合して形成する環状構造の説明と好ましい例を参照することができる。

[0031] 一般式(2)のYは、下記一般式(8)で表される基であることが好ましい。

[化13]

一般式 (8)



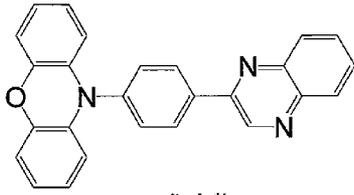
[0032] 一般式 (8) において、 $R^{21'}$ ~ $R^{24'}$ および $R^{27'}$ ~ $R^{30'}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方は置換基である。すなわち、 $R^{23'}$ が置換基であるか、 $R^{28'}$ が置換基であるか、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の両方が置換基である。例えば、 $R^{21'}$ ~ $R^{24'}$ および $R^{27'}$ ~ $R^{30'}$ のうちで、 $R^{23'}$ のみが置換基である場合や、 $R^{28'}$ のみが置換基である場合や、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の両方のみが置換基である場合を挙げることができる。 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方が置換基である場合は、他の位置に置換した場合よりも発光量子効率が高くなる傾向がある。特に、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方が置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、または置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基であるときにその傾向は顕著である。

[0033] $R^{21'}$ ~ $R^{24'}$ 、 $R^{27'}$ ~ $R^{30'}$ 、上記のジアリールアミノ基、カルバゾール-9-イル基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) における Ar^2 および Ar^3 がとりうるアリーレン基の置換基として例示した具体例と好ましい範囲を参照することができる。一般式 (8) において $R^{21'}$ と $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$ と $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$ と $R^{24'}$ 、 $R^{27'}$ と $R^{28'}$ 、 $R^{28'}$ と $R^{29'}$ 、 $R^{29'}$ と $R^{30'}$ は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造の説明と好ましい範囲については、一般式 (2) の対応する記載を参照することができる。

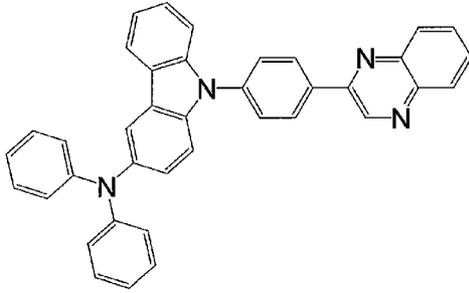
[0034] 以下において、一般式 (1) で表される化合物の具体例を例示する。ただし、本発明において用いることができる一般式 (1) で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

[0035]

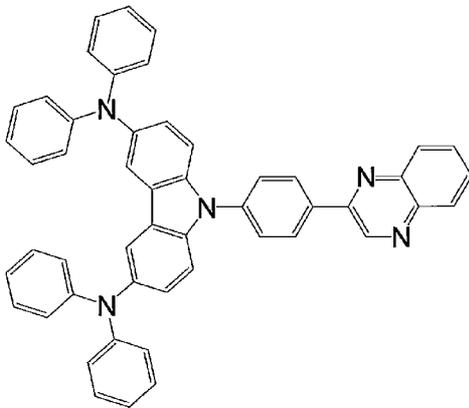
[化14-1]



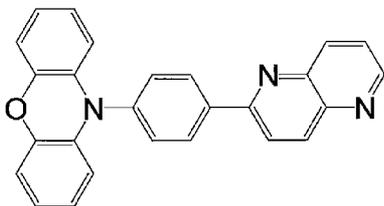
化合物 1



化合物 2

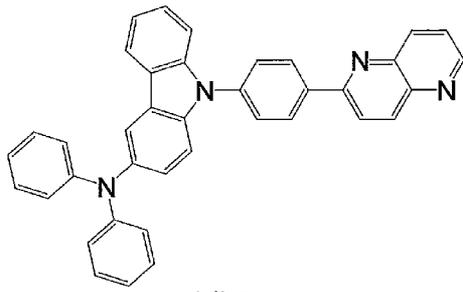


化合物 3

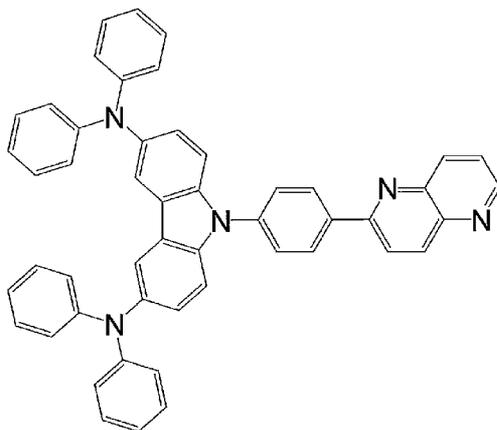


化合物 4

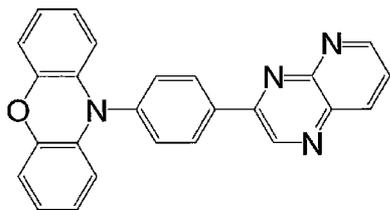
[化14-2]



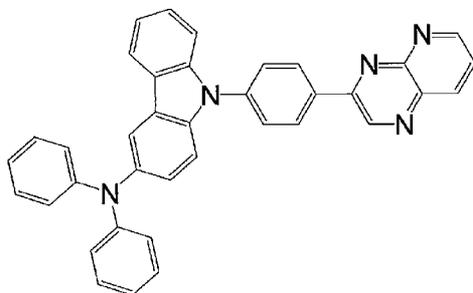
化合物 5



化合物 6

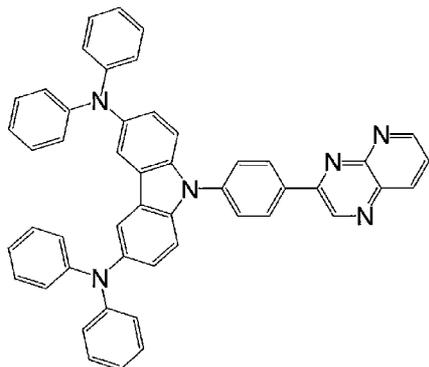


化合物 7

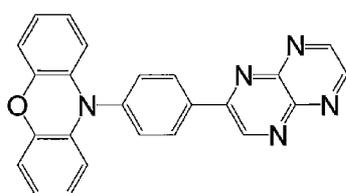


化合物 8

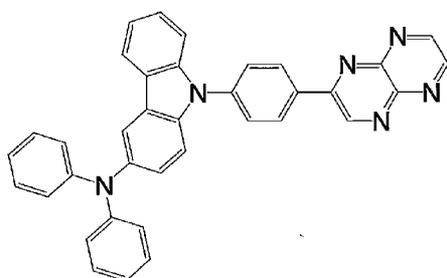
[化14-3]



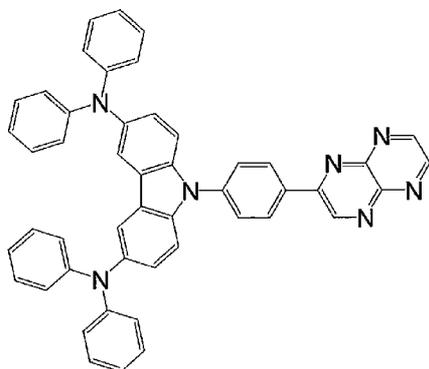
化合物 9



化合物 10



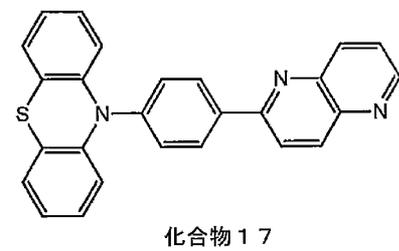
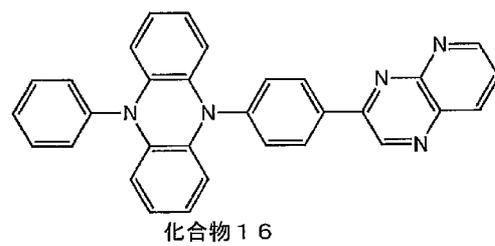
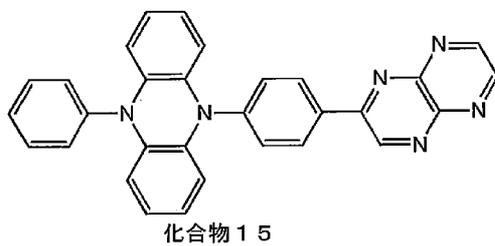
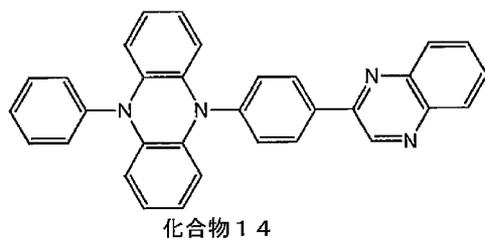
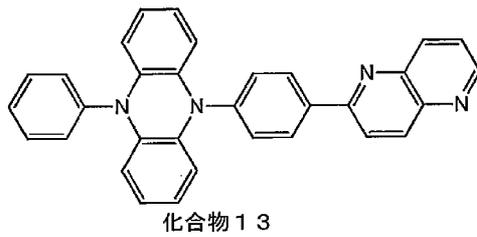
化合物 11



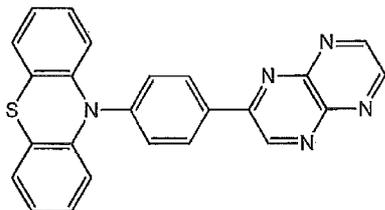
化合物 12

[0036]

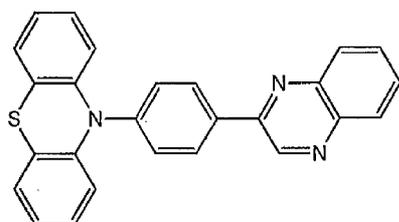
[化15-1]



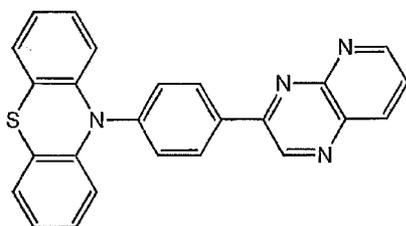
[化15-2]



化合物 18



化合物 19



化合物 20

[0037] 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。

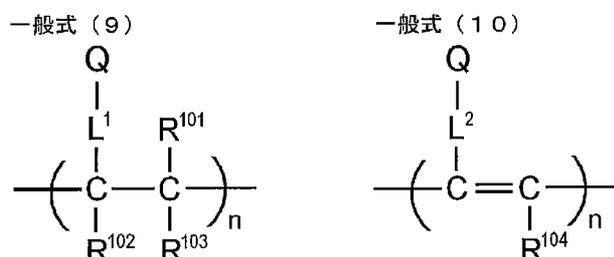
[0038] 本発明を応用して、分子内に一般式(1)で表される構造を複数個含む化合物を、発光材料として用いることも考えられる。

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A¹~A⁷がとりうるC-RのR、A^{r1}~A^{r3}、Z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。

[0039] 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(9)または(10)で表される構造を含む重合体を挙げるることができる。

[化16]



[0040] 一般式(9)または(10)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(9)または(10)において、R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³およびR¹⁰⁴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

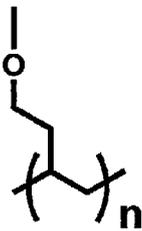
原子であり、より好ましくは炭素数 1～3 の無置換のアルキル基、炭素数 1～3 の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数 1～3 の無置換のアルキル基、炭素数 1～3 の無置換のアルコキシ基である。

L¹およびL²で表される連結基は、Qを構成する一般式(1)の構造のA¹～A⁷がとりうるC-RのR、A^{r1}～A^{r3}、Zのいずれか、一般式(2)の構造のA¹～A⁷がとりうるC-RのR、A^{r1}、R¹¹～R¹⁴、R¹⁷～R²⁰、Z¹のいずれか、一般式(3)の構造のA¹～A⁷がとりうるC-RのR、A^{r1}、Yがとりうる連結基のいずれか、一般式(4)の構造のR²¹～R²⁴、R²⁷～R³⁰のいずれか、一般式(5)の構造のR³¹～R³⁸のいずれか、一般式(6)の構造のR⁴¹～R⁴⁸のいずれか、一般式(7)の構造のR⁵¹～R⁵⁸、R⁶¹～R⁶⁵のいずれか、一般式(8)の構造のR^{21'}～R^{24'}、R^{27'}～R^{30'}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。

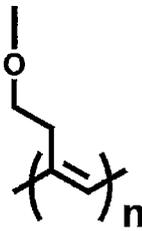
[0041] 繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式(11)～(14)で表される構造を挙げるることができる。

[化17]

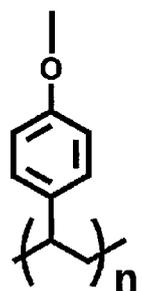
式(11)



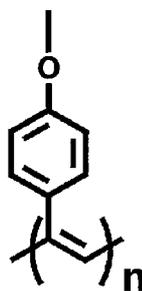
式(12)



式(13)

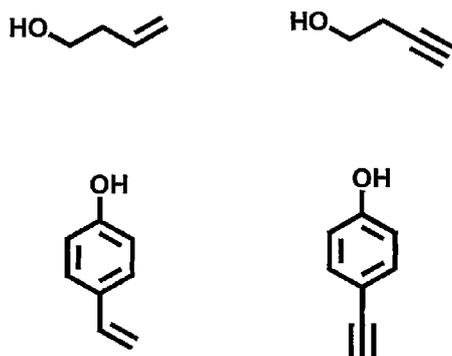


式(14)



[0042] これらの式(11)～(14)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A¹～A⁷がとりうるC-RのR、A^{r1}～A^{r3}、Z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18]



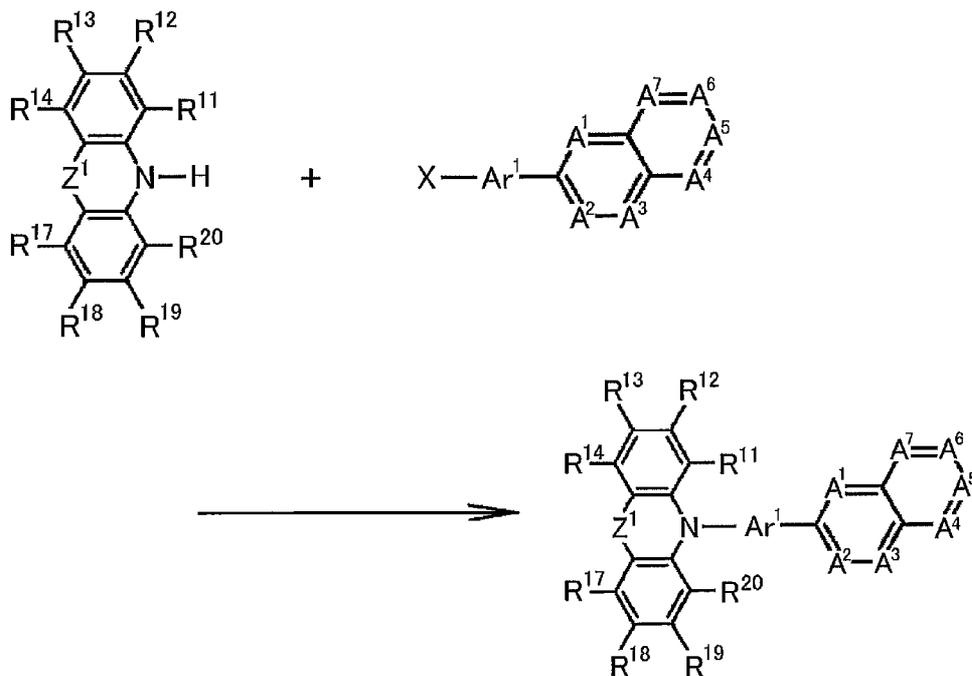
[0043] 分子内に一般式(1)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(1)で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げるることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げるることができる。

[0044] [一般式(2)で表される化合物の合成方法]

一般式(1)で表される化合物のうち、一般式(2)で表される化合物は新規化合物である。

一般式(2)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反応させることにより合成することが可能である。

[化19]



[0045] 上記の反応式における $A^1 \sim A^7$ 、 Ar^1 、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 Z^1 の説明については、一般式(2)における対応する記載を参照することができる。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。

上記の反応は、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(2)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。

[0046] [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。

[0047] 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）は通常の蛍光やリン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。

[0048] 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。

[0049] (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。

[0050] (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/\square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0051] (陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 eV 以下) 金属 (電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、

マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 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。

[0052] (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。

[0053] (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。

[0054] (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。

[0055] (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。

[0056] (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。

[0057] (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。

[0058] (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。

[0059] (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。

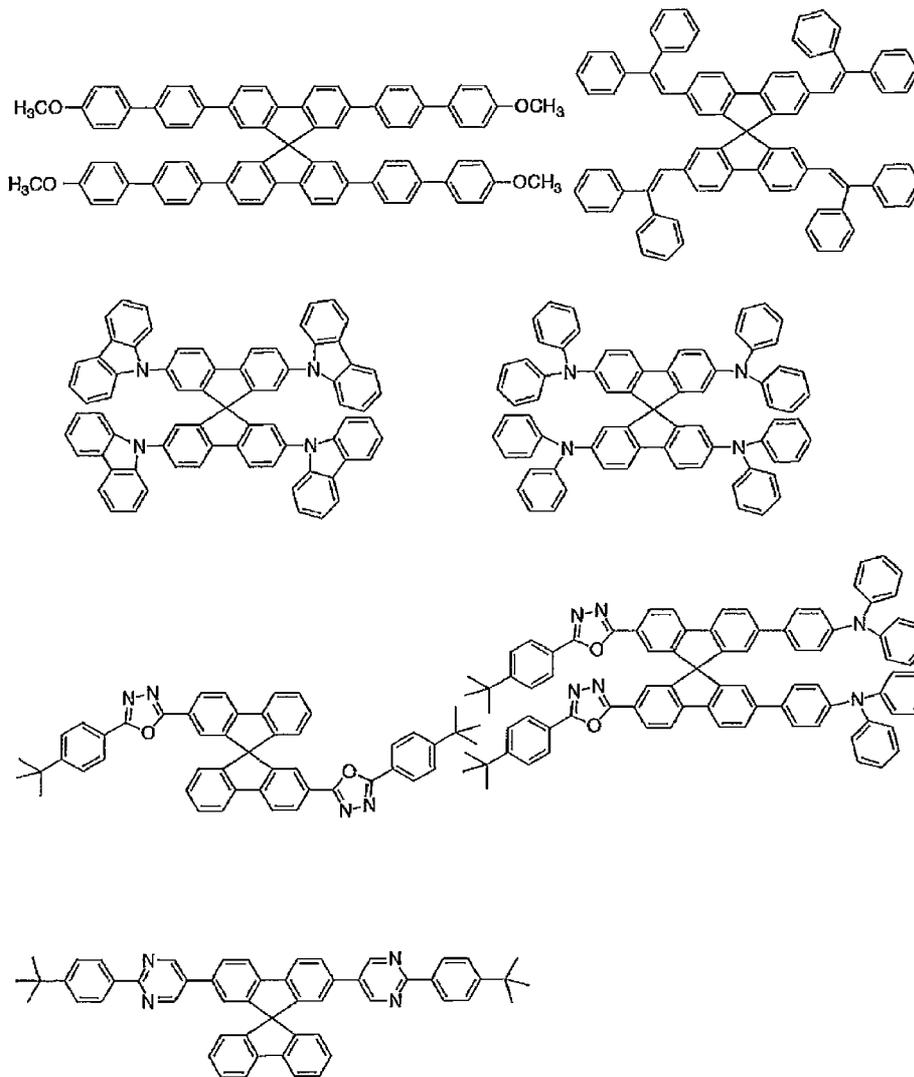
[0060] 有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式(1)で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式(1)で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式(1)で表される化合物は、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式(1)で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

[0061] 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。

[0062] 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。

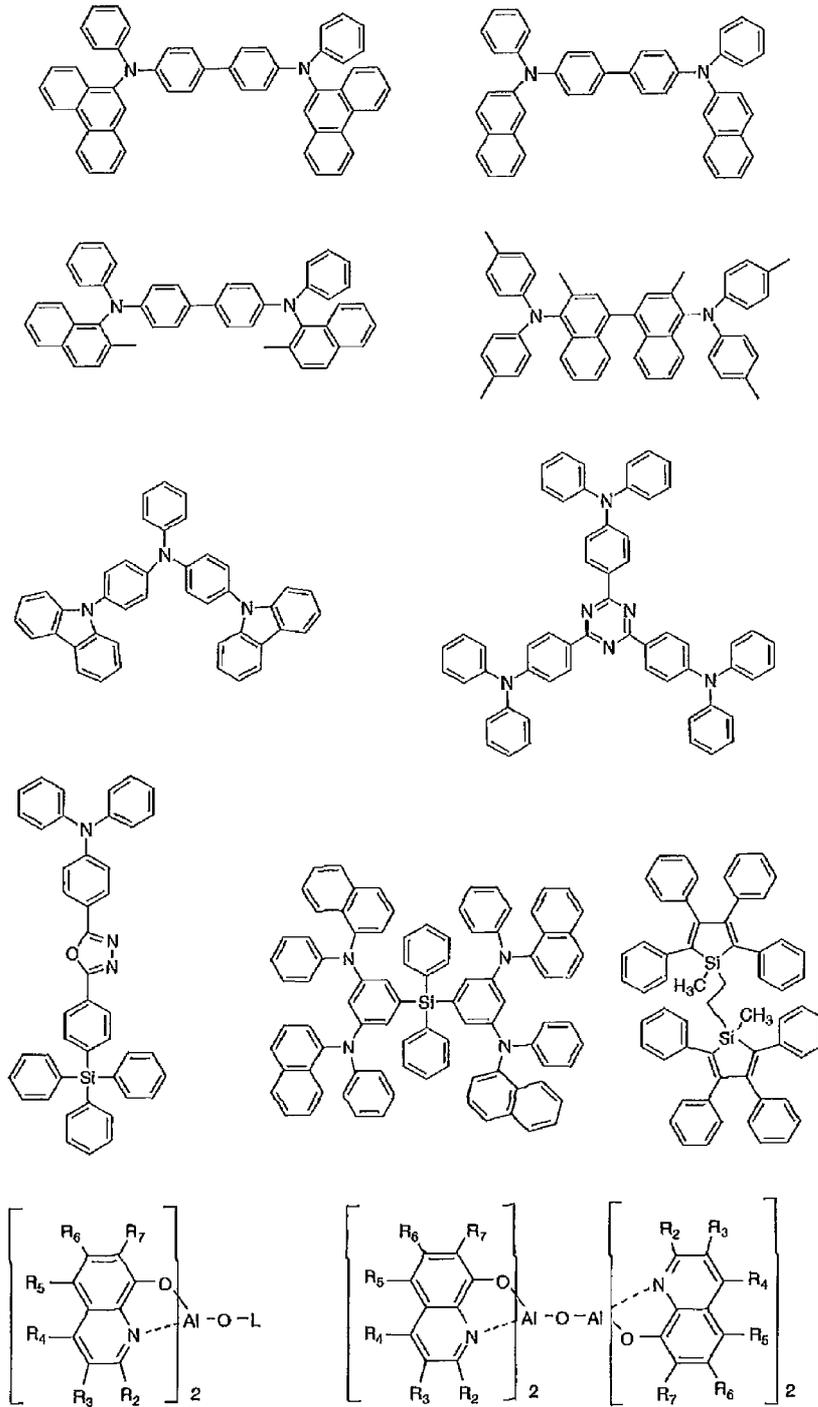
[0063]

[化20]



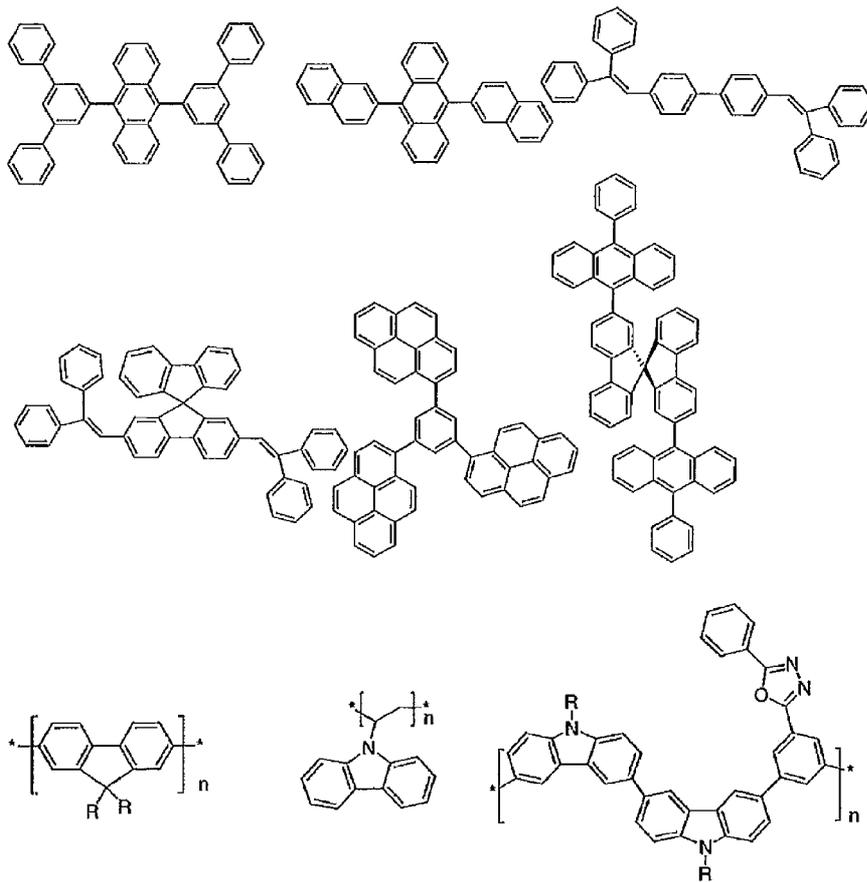
[0064]

[化21]

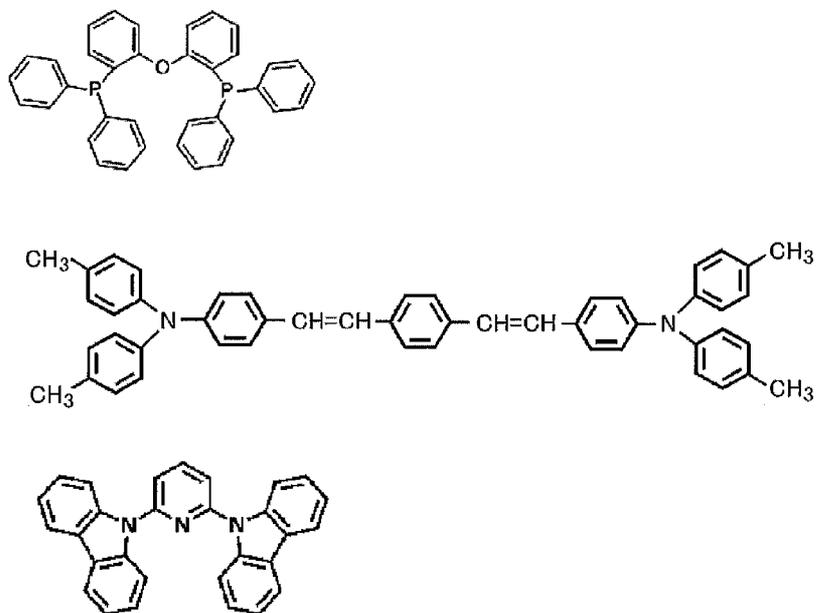


[0065]

[化23]



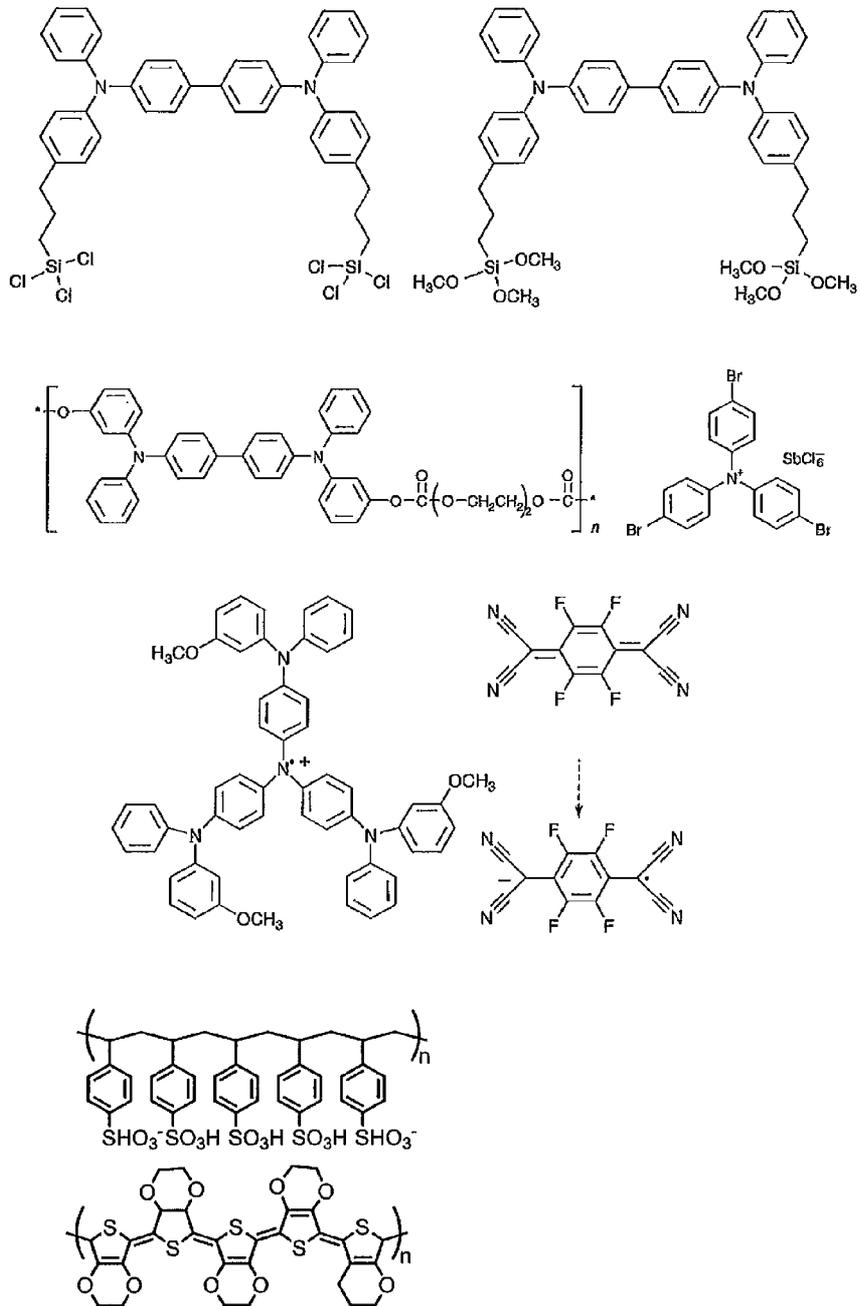
[0067] [化24]



[0068] 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

o

[0069] [化25]

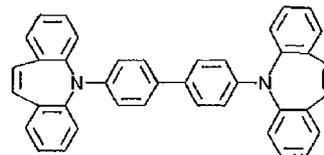
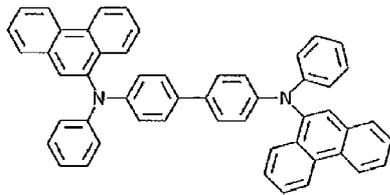
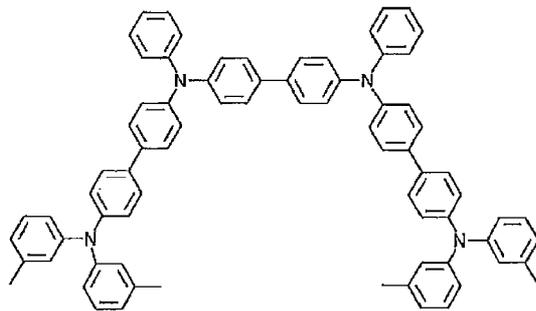
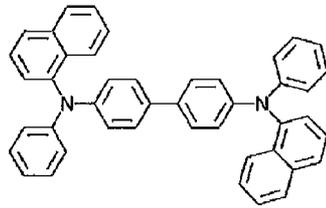
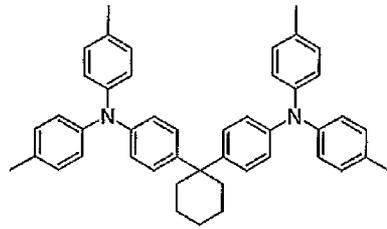


[0070] 次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

o

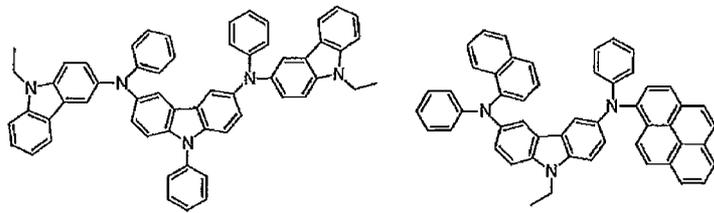
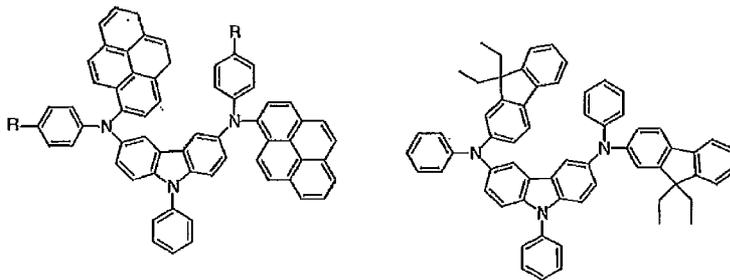
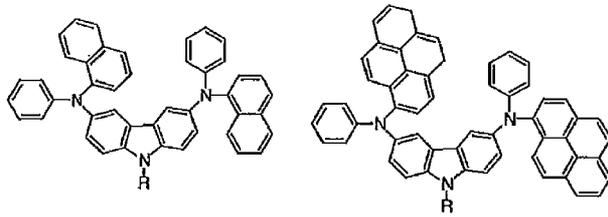
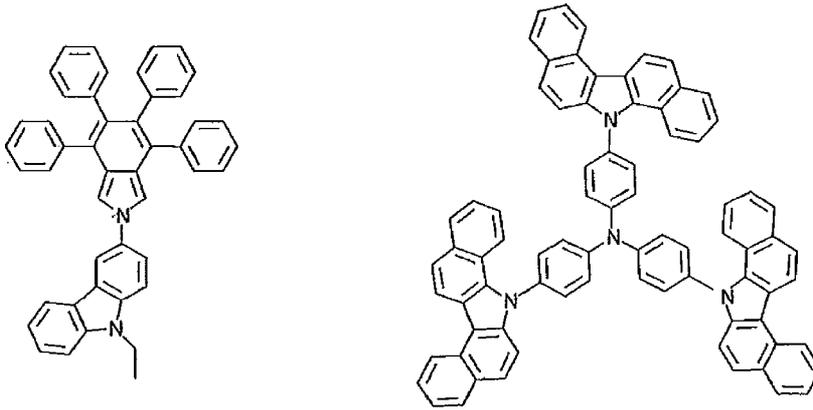
[0071]

[化26]



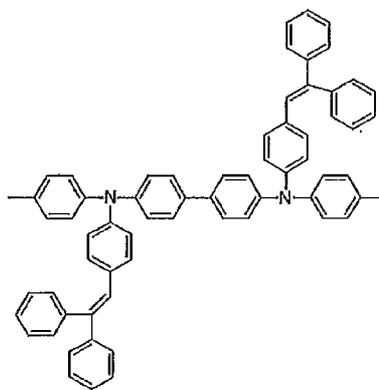
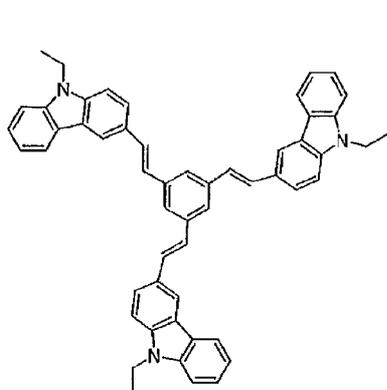
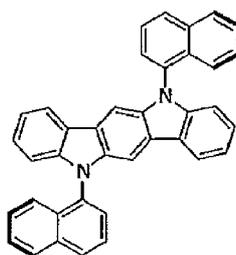
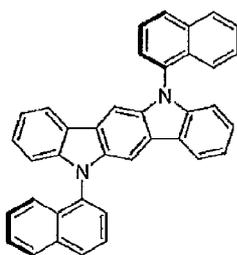
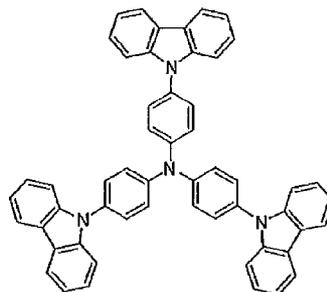
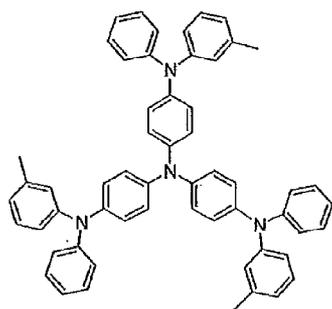
[0072]

[化27]



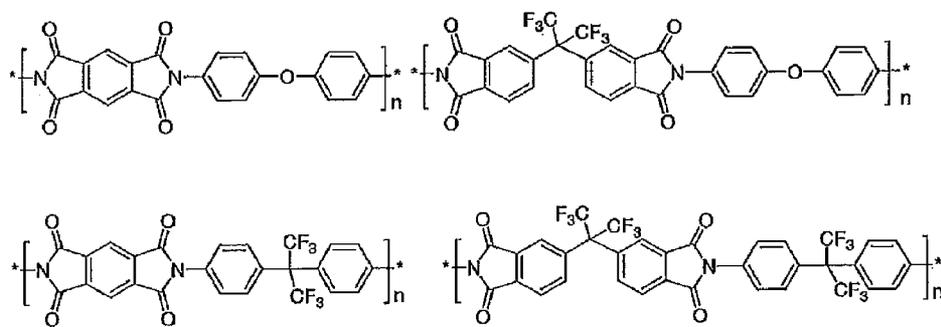
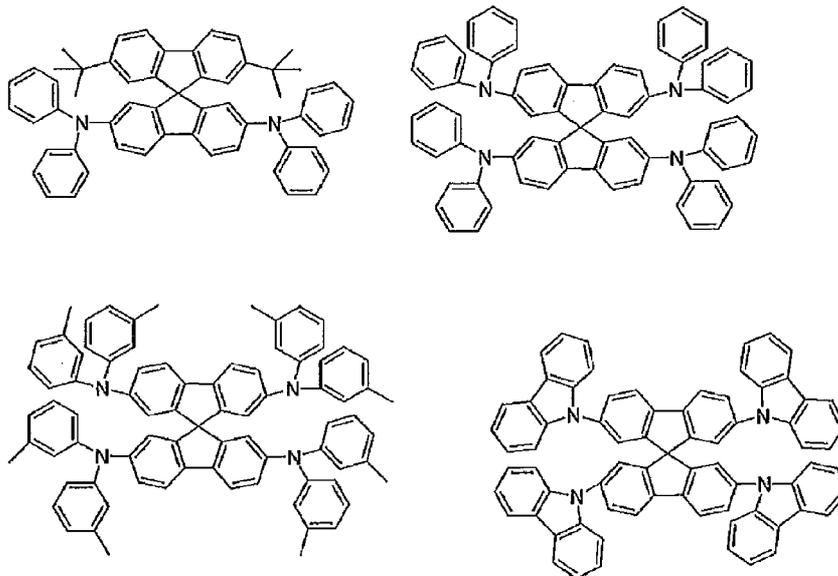
[0073]

[化28]



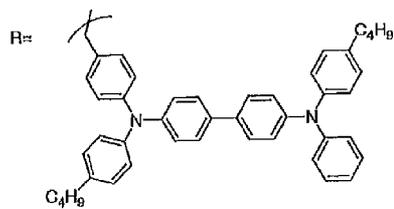
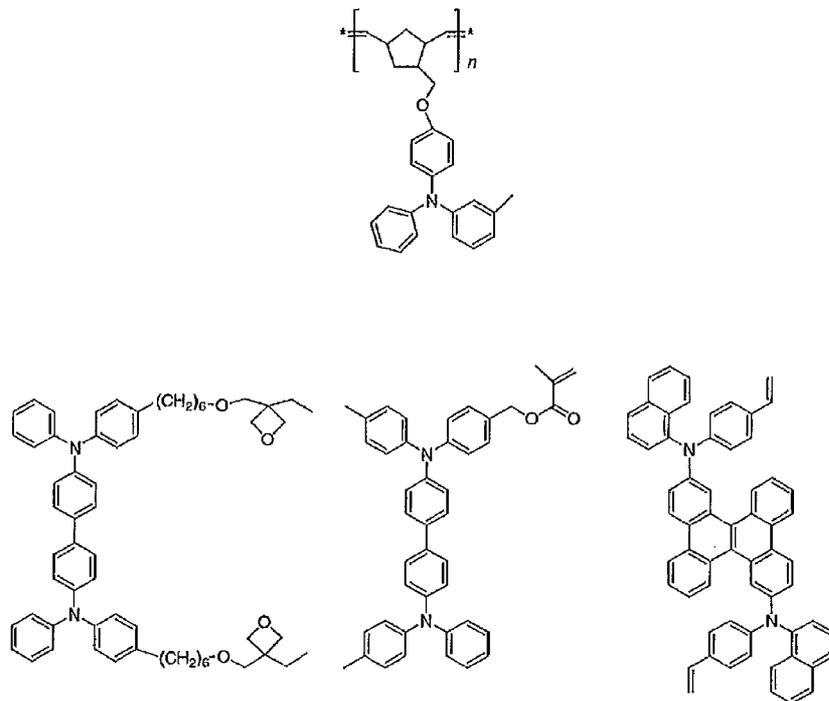
[0074]

[化29]



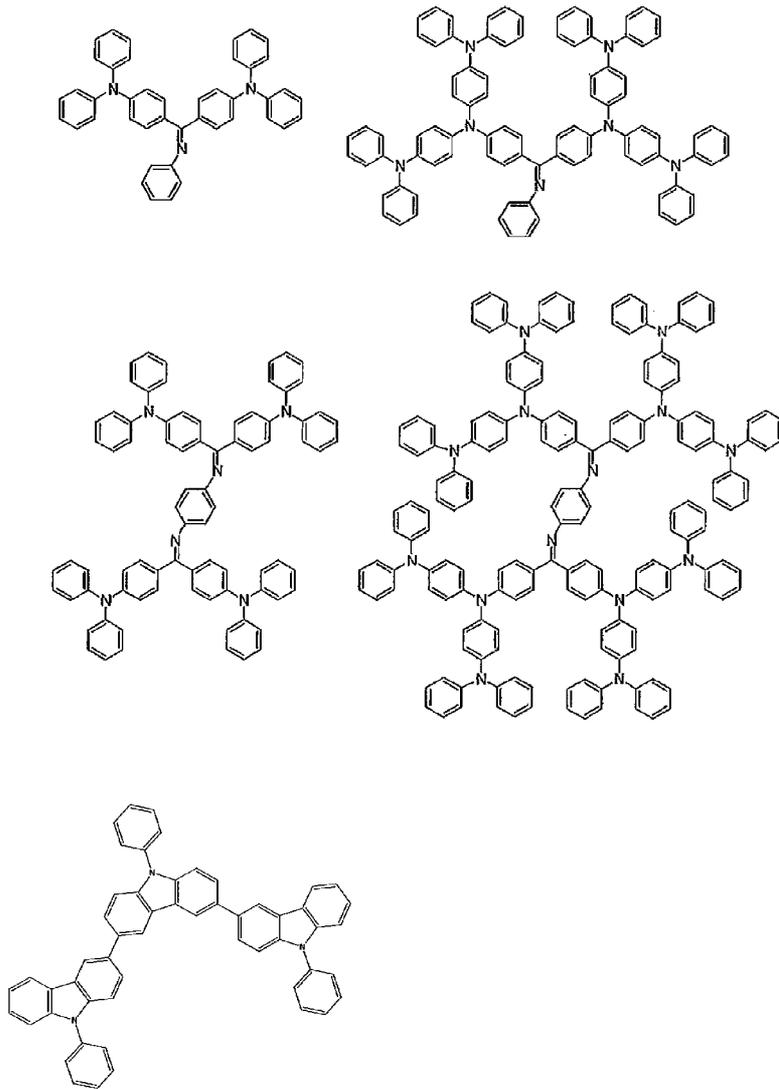
[0075]

[化30]



[0076]

[化31]

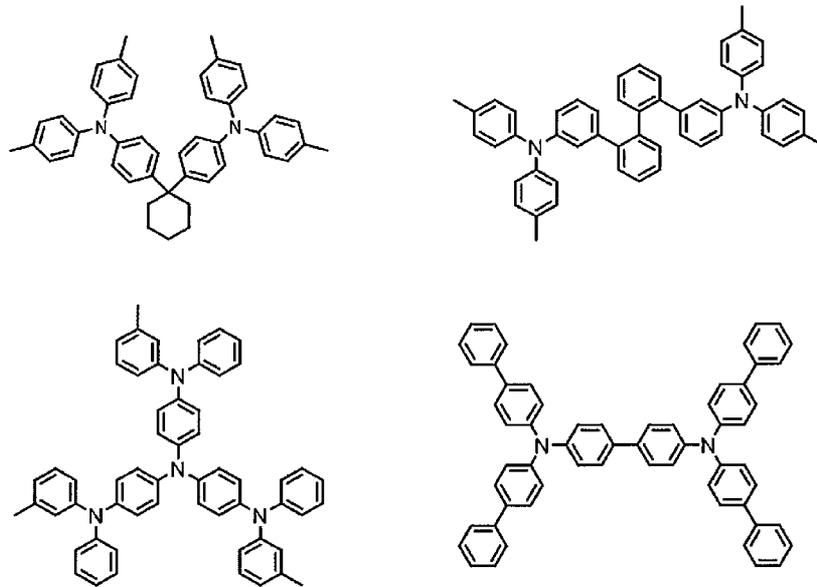


[0077] 次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0078]

[化32]

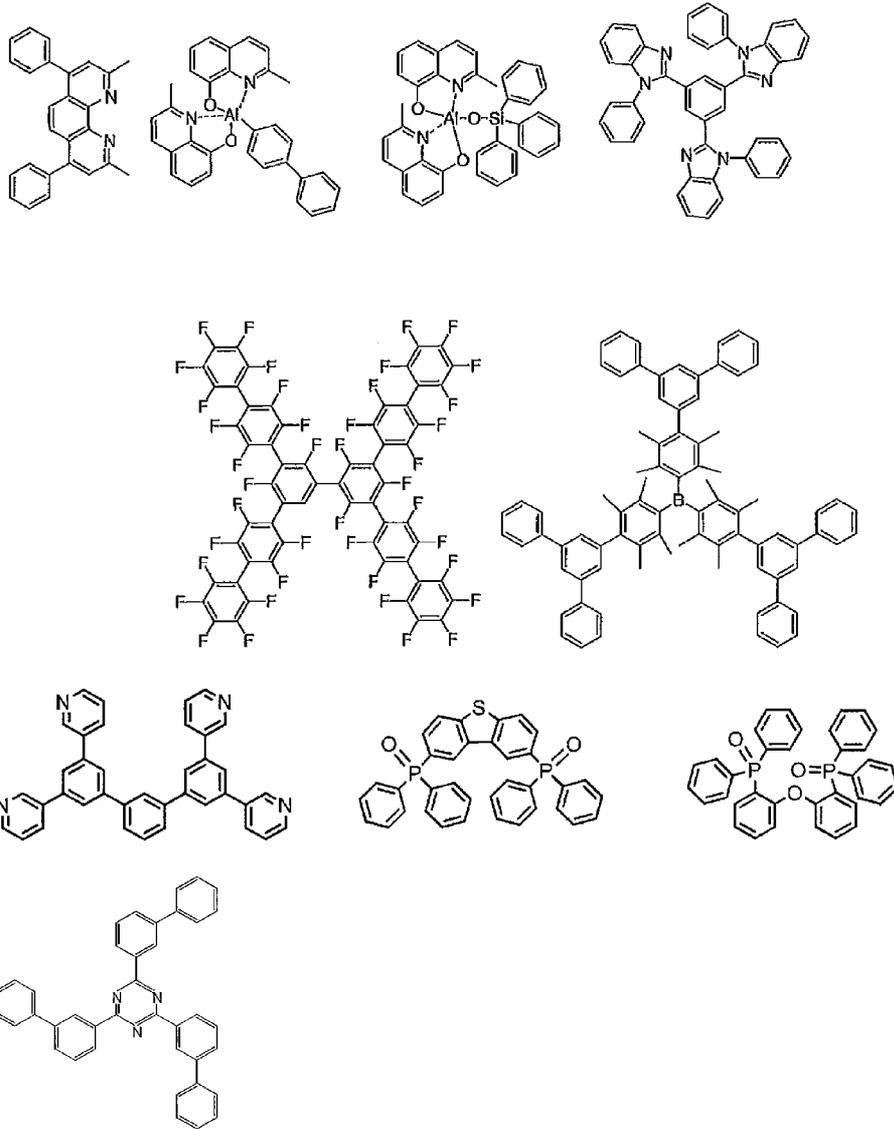


[0079] 次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0080]

[化33]

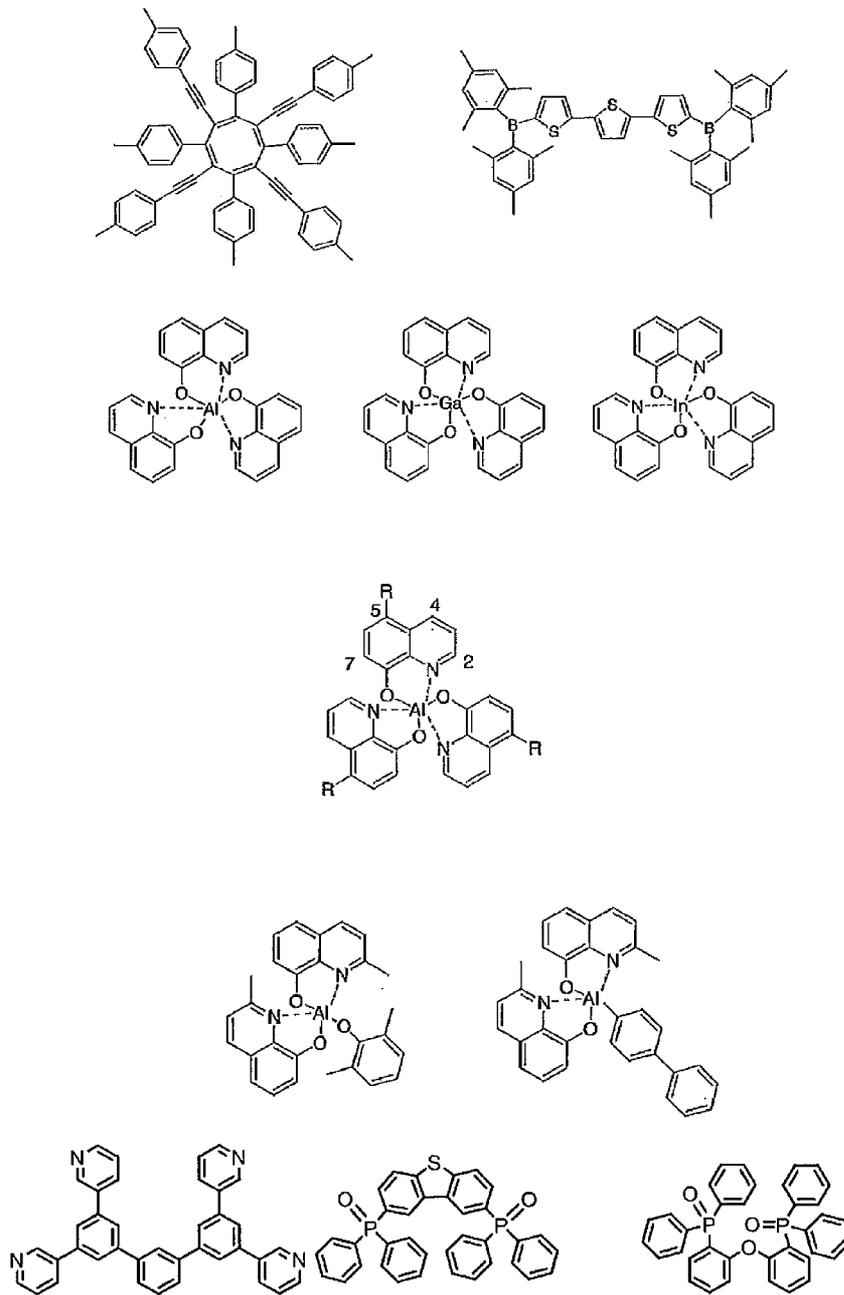


[0081] 次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

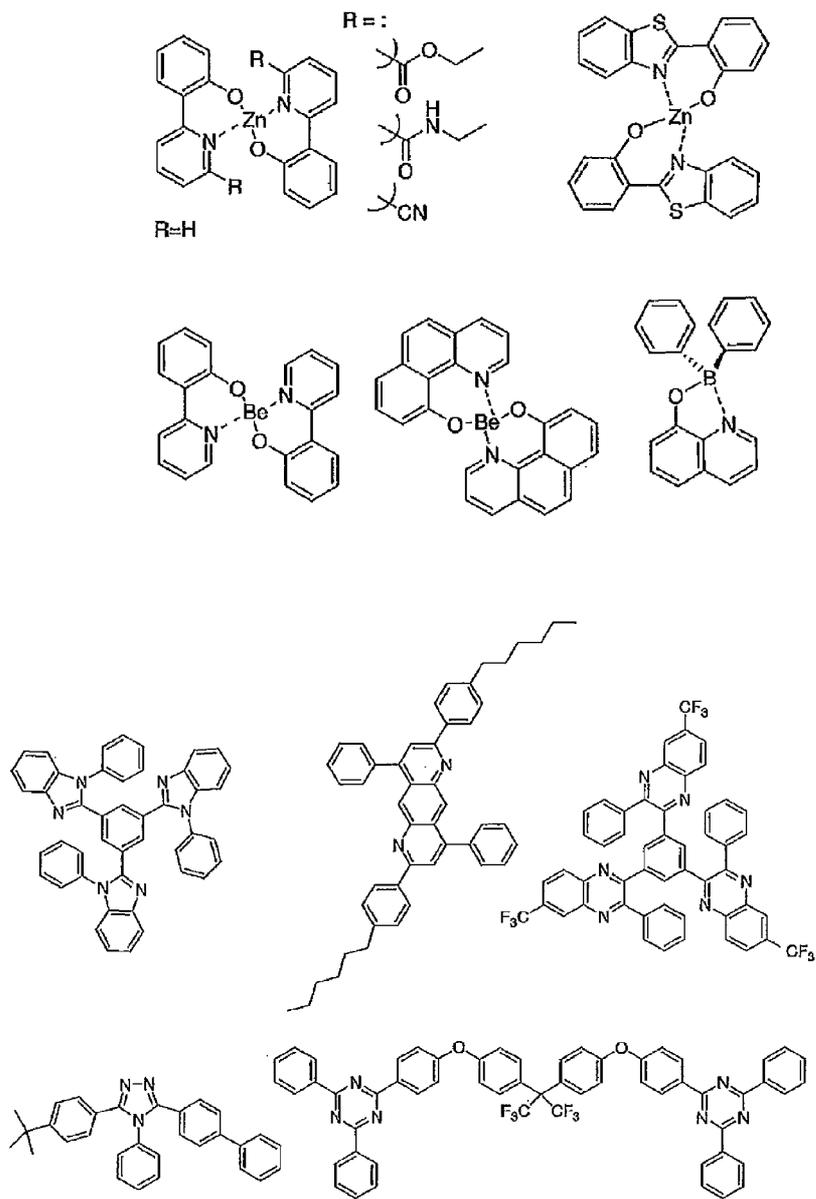
[0082]

[化34]



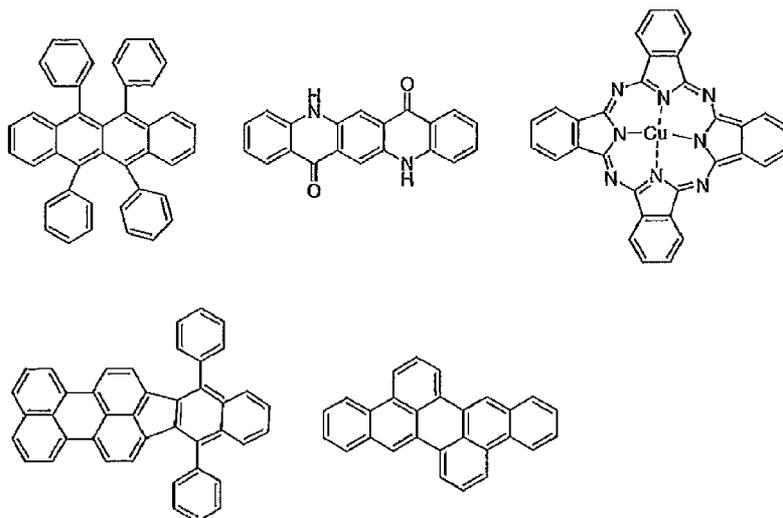
[0083]

[化35]



[0084]

[化38]



[0089] 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。

[0090] 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

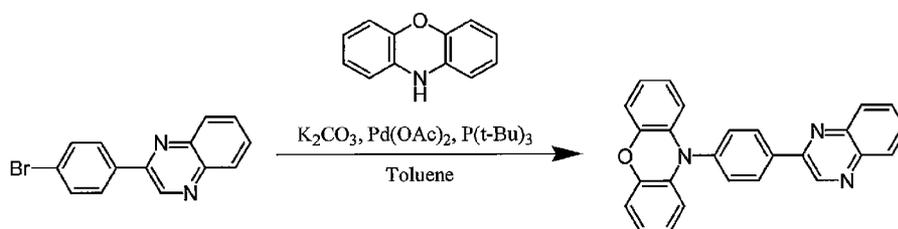
である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静土、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

実施例

[0091] 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。

[0092] （合成例1） 化合物1の合成

[化39]

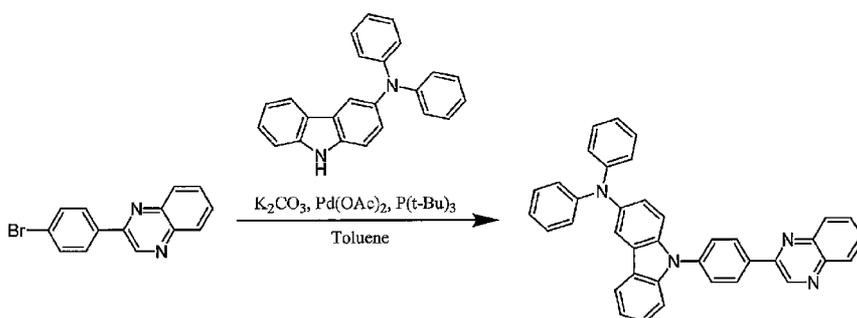


[0093] 窒素置換した二つ口フラスコに、2-(4-ブロモフェニル)キノキサリン（1.14g, 4.00mmol）、フェノキサジン（0.81g, 4.40mmol）、炭酸カリウム（1.82g, 13.2mmol）、トルエン40mlを加え、室温下10分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム（II）（29.6mg, 0.13mmol）、トリ-tert-ブチルホスフィン（9

8. 0 mg, 0.48 mmol)、トルエン40 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：ヘキサン=1：1の混合溶媒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（2-（4-N-フェノキサジルフエノキシ）キノキサリン）を単離・精製した（収量：1.44 g, 収率：92.9%）。

[0094] (合成例2) 化合物2の合成

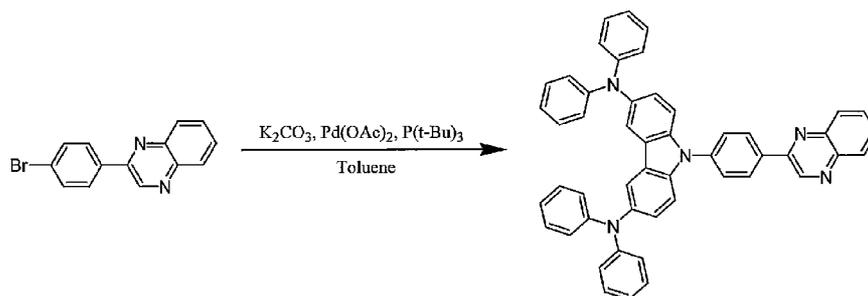
[化40]



[0095] 窒素置換した二つ口フラスコに、2-（4-ブロモフェニル）キノキサリン（1.36 g, 4.78 mmol）、3-ジフェニルアミノカルバゾール（1.76 g, 5.26 mmol）、炭酸カリウム（2.18 g, 15.8 mmol）、トルエン30 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)（36.0 mg, 0.16 mmol）、トリ-tert-ブチルホスフィン（117 mg, 0.58 mmol）、トルエン30 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2- {4-N-（3-ジフェニルアミノカルバゾリル）フェニル} キノキサリンを単離・精製した（収量：1.57 g, 収率：61.1%）。

[0096] (合成例3) 化合物3の合成

[化41]



[0097] 窒素置換した二つ口フラスコに、2-(4-ブロモフェニル)キノキサリン(1.29g, 4.54mmol)、3,6-ジ(ジフェニルアミノ)カルバゾール(3.42g, 6.81mmol)、炭酸カリウム(2.82g, 20.4mmol)、トルエン45mlを加え、室温下10分間攪拌した。そこに酢酸パラジウム(II)(45.0mg, 0.20mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(152mg, 0.75mmol)、トルエン45ml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2-[4-N-{3,6-ビス(ジフェニルアミノ)カルバゾリル}フェニル]キノキサリンを単離・精製した(収量:1.28g, 収率:40.0%)。

[0098] (実施例1) 化合物1を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

Ar雰囲気グローブボックス中で化合物1のトルエン溶液(濃度 10^{-5} mol/L)を調製した。調製したトルエン溶液の吸収スペクトルと、410nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図2に示す。また、窒素バブリングしたトルエン溶液について、559nmのピーク波長における遅延蛍光を観測した過渡減衰曲線を図3に示す。この過渡減衰曲線は、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、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。フォトルミネッセンス量子効率、バブリングなしのトルエン溶液で12.6%、窒素バブリングしたトルエン溶液で29.3%であった。

[0099]（実施例2） 化合物2を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

A r 雰囲気グローブボックス中で化合物2のトルエン溶液（濃度 10^{-5} mol/L）を調製した。調製したトルエン溶液の吸収スペクトルと、382nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図4に示す。また、窒素バブリング前後のトルエン溶液について、533nmのピーク波長における遅延蛍光を観測した過渡減衰曲線を図5に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリングなしのトルエン溶液で20.6%、窒素バブリングしたトルエン溶液で53.5%であった。

[0100]（実施例3） 化合物3を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

A r 雰囲気グローブボックス中で化合物3のトルエン溶液（濃度 10^{-5} mol/L）を調製した。調製したトルエン溶液の吸収スペクトルと、400nm励起光による発光スペクトルを測定した結果を図6に示す。また、窒素バブリング前後のトルエン溶液について、548nmのピーク波長における遅延蛍光を観測した過渡減衰曲線を図7に示す。フォトルミネッセンス量子効率は、バブリングなしのトルエン溶液で23.2%、窒素バブリングしたトルエン溶液で55.4%であった。

[0101]（実施例4） 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 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上に α -NPDを30nmの厚さに形成し、次いでmCPを10nmの厚さに形成した。次に、化合物1とDPEPO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、化合物1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0.5nm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。

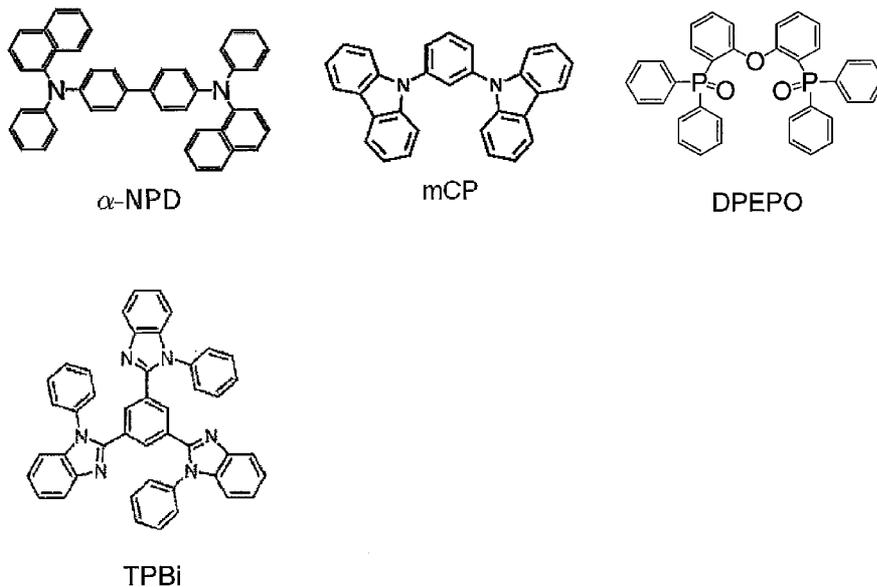
製造した有機エレクトロルミネッセンス素子を、半導体パラメータ・アナライザ（アジレント・テクノロジー社製：E5273A）、光パワーメータ測定装置（ニューポート社製：1930C）、および光学分光器（オーシャン옵ティクス社製：USB2000）を用いて測定したところ、図8に示すように563nmの発光が認められた。電流密度－電圧特性を図9に示し、電流密度－外部量子効率特性を図10に示す。化合物1を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は8.6%の外部量子効率を達成した。

[0102]（実施例5） 化合物3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 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上に α -NPDを30nmの厚さに形成し、次いでmCPを10nmの厚さに形成した。次に、化合物3とDPEPO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、化合物3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0.5nm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 1 1 に示すように 5 6 2 n m の発光が認められた。電流密度－電圧特性を図 1 2 に示し、電流密度－外部量子効率特性を図 1 3 に示す。化合物 1 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 1 2. 8 % の外部量子効率を達成した。仮に発光量子効率が 1 0 0 % 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 2 0 ~ 3 0 % 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。図 1 3 から明らかなように、化合物 1 を用いた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。

[0103] [化42]

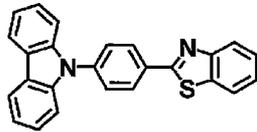


[0104] (比較例 1) 比較化合物を用いた評価

実施例 1 の化合物 1 のかわりに下記の比較化合物を用いてトルエン溶液（濃度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ）を調製した。窒素バブリングしないトルエン溶液と、

窒素バブリングしたトルエン溶液について過渡減衰曲線を測定したが、窒素バブリングによって明確な遅延蛍光は認められなかった。このため、比較化合物は遅延蛍光体ではないことが確認された。

[0105] [化43]



比較化合物

産業上の利用可能性

[0106] 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、遅延蛍光が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

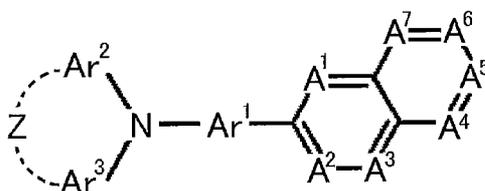
- [0107]
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 電子輸送層
 - 7 陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物からなる発光材料。

[化1]

一般式（1）

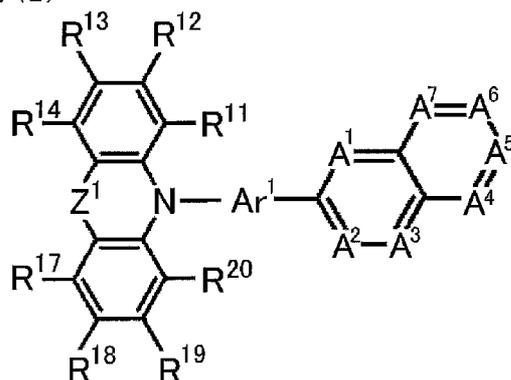


[一般式（1）において、A¹～A⁷のうちの1～4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。Ar¹～Ar³は各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。Zは単結合または連結基を表す。]

[請求項2] 前記一般式（1）で表される化合物が下記一般式（2）で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

[化2]

一般式（2）

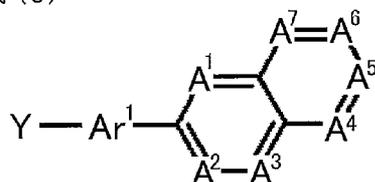


[一般式（2）において、A¹～A⁷のうちの1～4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。Ar¹は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。R¹¹～R¹⁴およびR¹⁷～R²⁰は各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁹とR²⁰は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。Z¹は単結合または連結鎖長原子数が1または2の連結基を表す。]

[請求項3] 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(3)で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

[化3]

一般式(3)

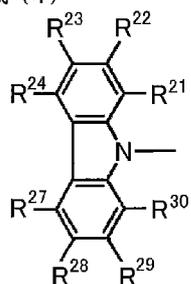


[一般式(3)において、A¹~A⁷のうちの2~4つはNを表し、残りはC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。Ar¹は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。Yは置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基、置換もしくは無置換の10H-フェノキサジン-10-イル基、置換もしくは無置換の10H-フェノチアジン-10-イル基、または置換もしくは無置換の10H-フェナジン-5-イル基を表す。]

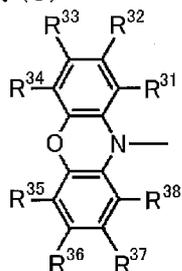
[請求項4] 前記一般式(3)のYが下記一般式(4)~(7)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項3に記載の発光材料。

[化4]

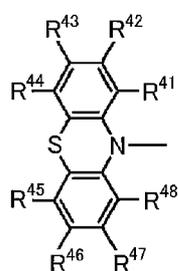
一般式 (4)



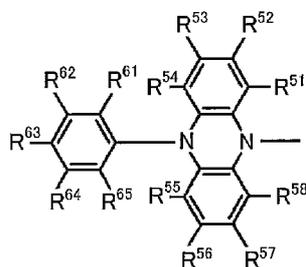
一般式 (5)



一般式 (6)



一般式 (7)



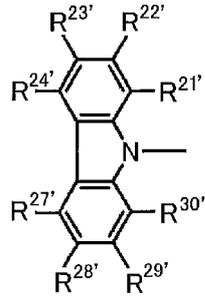
[一般式 (4) ~ (7) において、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。
 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{29} と R^{30} 、
 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、
 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、
 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 、 R^{57} と R^{58}

、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{64} と R^{65} 、 R^{54} と R^{61} 、 R^{55} と R^{65} 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5] 前記一般式(3)のYが下記一般式(8)で表される基であることを特徴とする請求項3に記載の発光材料。

[化5]

一般式(8)



[一般式(8)において、 $R^{21'}$ ～ $R^{24'}$ および $R^{27'}$ ～ $R^{30'}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方は置換基である。 $R^{21'}$ と $R^{22'}$ 、 $R^{22'}$ と $R^{23'}$ 、 $R^{23'}$ と $R^{24'}$ 、 $R^{27'}$ と $R^{28'}$ 、 $R^{28'}$ と $R^{29'}$ 、 $R^{29'}$ と $R^{30'}$ は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

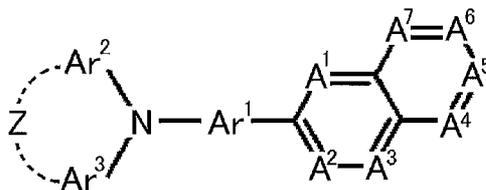
[請求項6] 一般式(8)において、 $R^{23'}$ と $R^{28'}$ の少なくとも一方は置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、または置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基であることを特徴とする請求項5に記載の発光材料。

[請求項7] 前記一般式(3)のYが前記一般式(5)で表される基であることを特徴とする請求項4に記載の発光材料。

[請求項8] 下記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

[化6]

一般式(1)



[一般式(1)において、 $A^1 \sim A^7$ のうちの1~4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。 $Ar^1 \sim Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。Zは単結合または連結基を表す。]

[請求項9] 請求項1~7のいずれか1項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

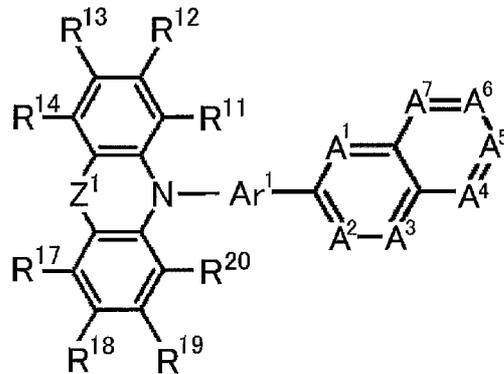
[請求項10] 遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項9に記載の有機発光素子。

[請求項11] 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9または請求項10に記載の有機発光素子。

[請求項12] 下記一般式(2)で表される化合物。

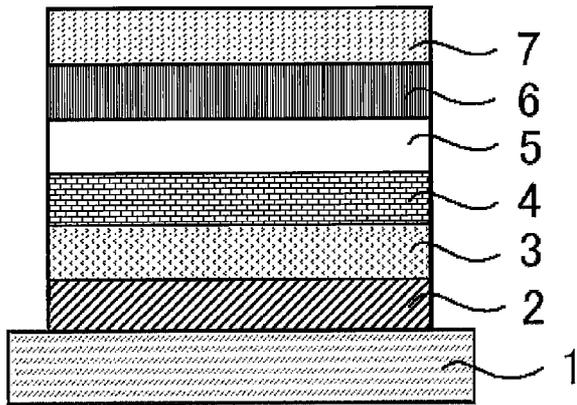
[化7]

一般式(2)

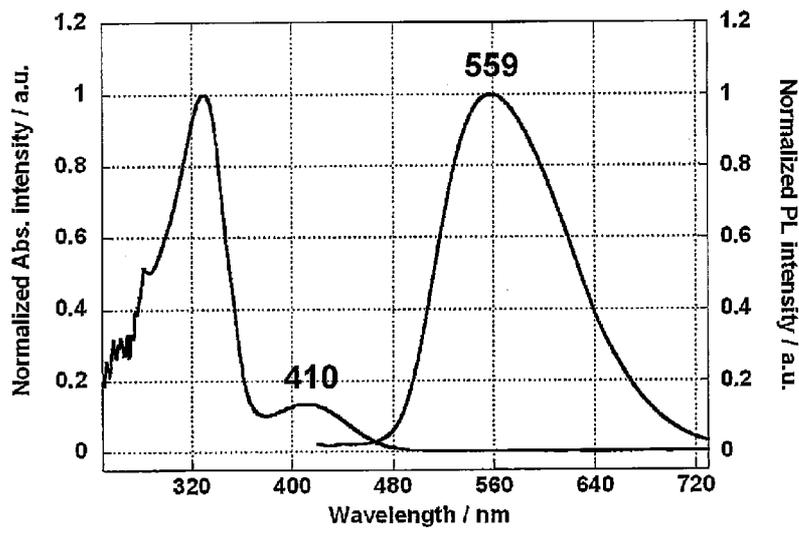


[一般式(2)において、 $A^1 \sim A^7$ のうちの1~4つはNを表し、残りは各々独立にC-Rを表す。Rは非芳香族基を表す。 Ar^1 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ および $R^{17} \sim R^{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。Z¹は単結合または連結鎖長原子数が1または2の連結基を表す。]

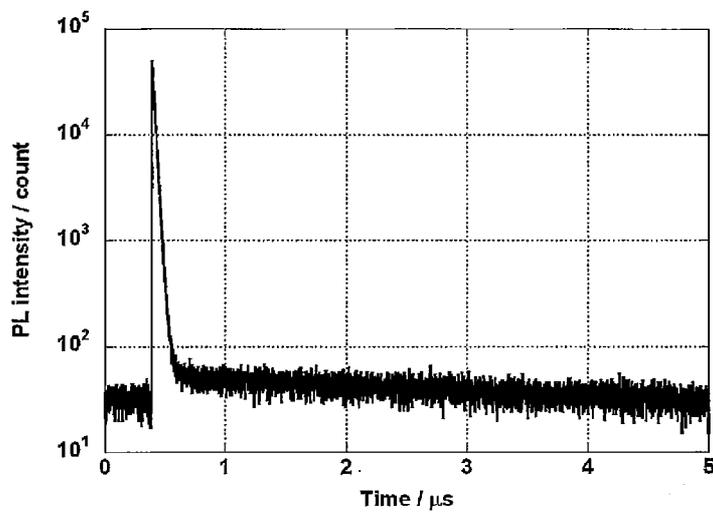
[図1]



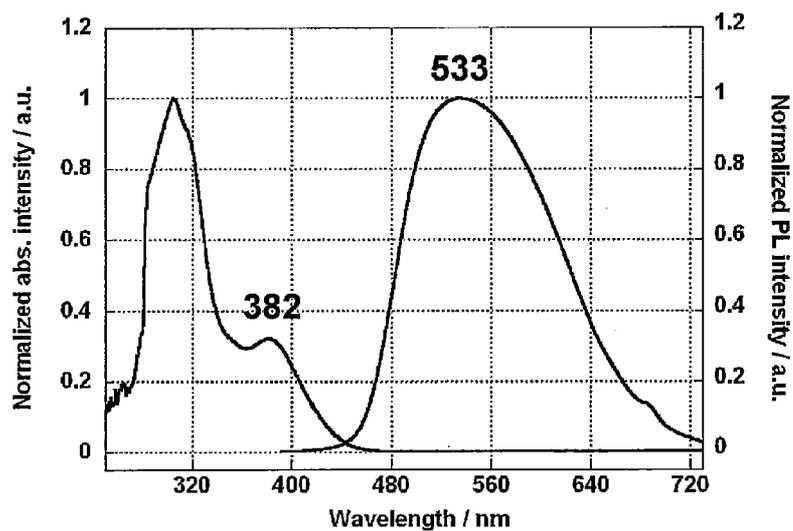
[図2]



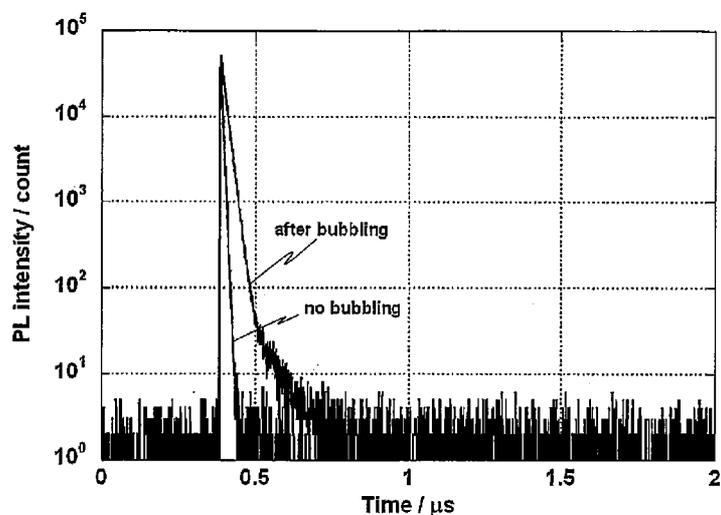
[図3]



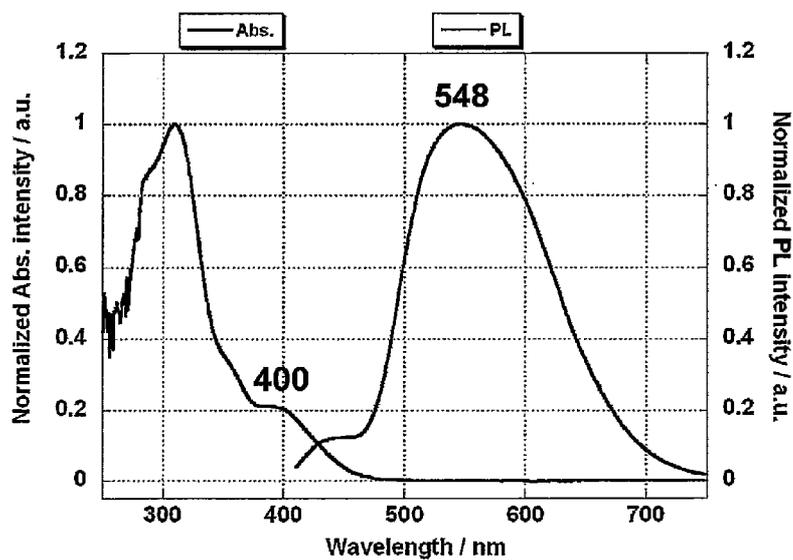
[4]



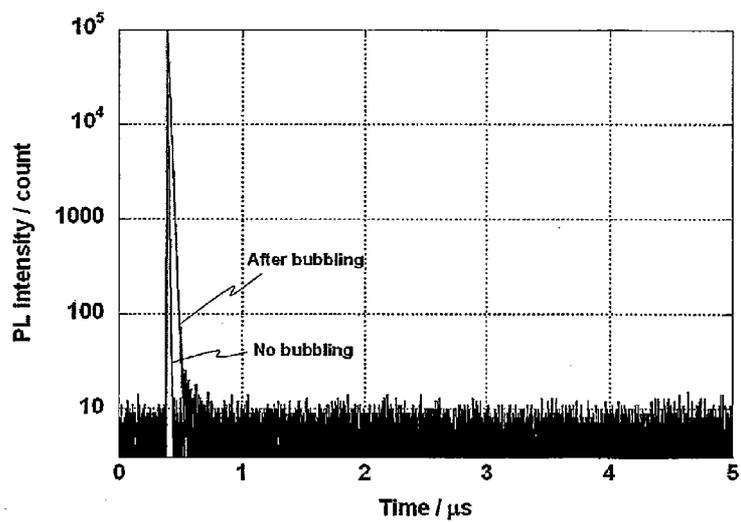
[5]



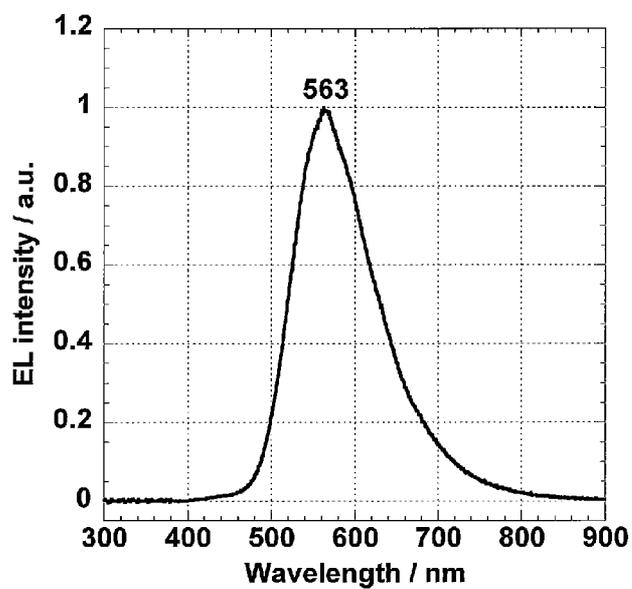
[6]



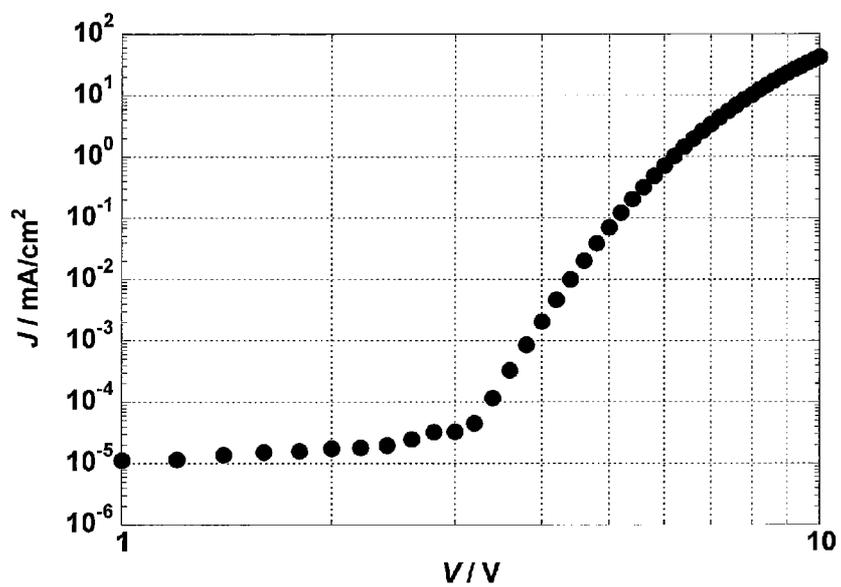
[Fig. 7]



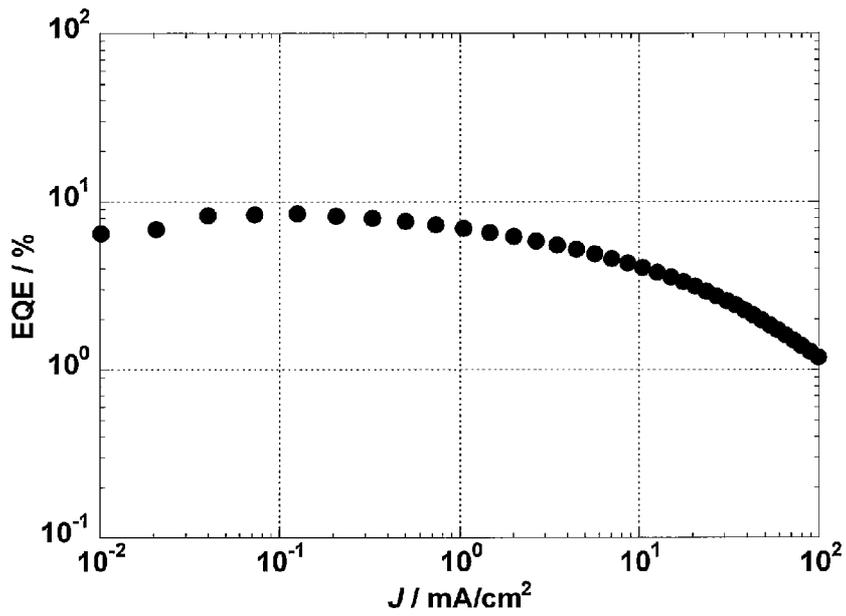
[Fig. 8]



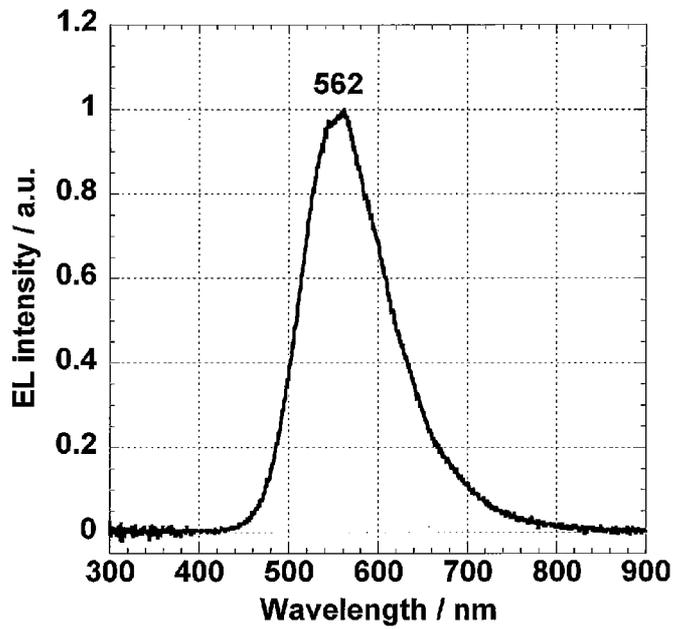
[Fig. 9]



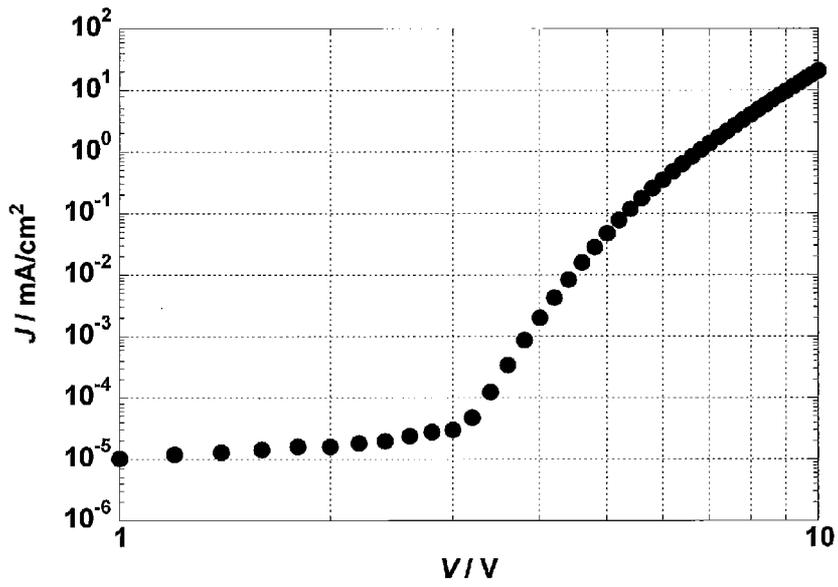
[Fig 10]



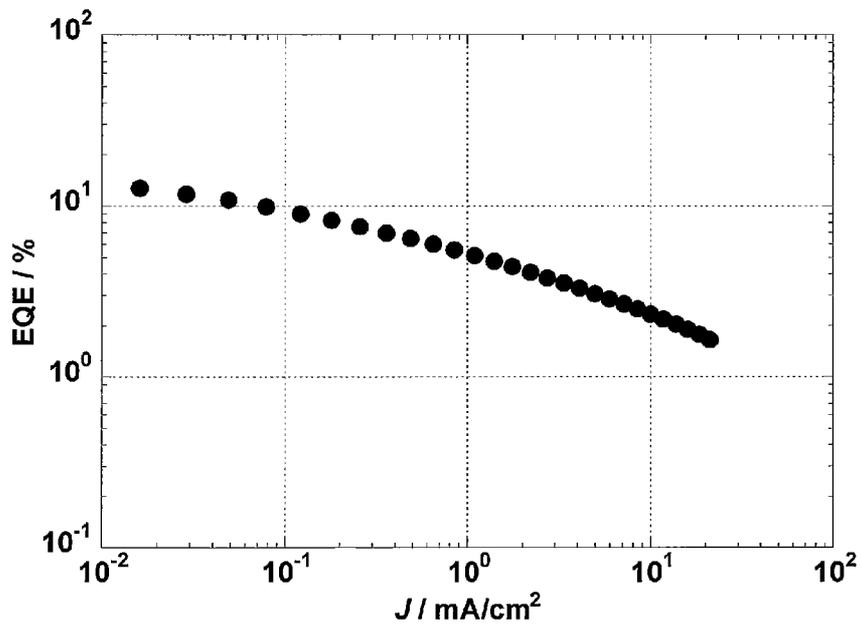
[Fig 11]



[圖12]



[圖13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/06(2006.01)i, C07D403/04(2006.01)i, C07D413/04(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, C07D403/04, C07D413/04, 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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-199677 A (Sogo Pharmaceutical Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), claims; examples (Family: none)	12
X	JP 2010-59144 A (Gracel Display Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraphs [0070], [0079], [0088], [0096], [0105], [0114], [0125], [0135], [0153] & US 2010/0051106 A1 & EP 2256176 A1	12
X	JP 2007-262134 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraph [0123] (Family: none)	12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 August, 2014 (01.08.14)		Date of mailing of the international search report 19 August, 2014 (19.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Novel Electron-Transporting Carbazolylphenylquinolines for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, Japanese Journal of Applied Physics, 2006, Vol.45, No.12, pp. 9228-9230	12
A	JP 2007-284434 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), entire text & US 2007/0222374 A1 & EP 2004616 A1	1-12

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, C07D403/04(2006.01)i, C07D413/04(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, C07D403/04, C07D413/04, 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), JSTplus/JMEDplus/JST7580(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-199677 A（相互薬工株式会社）2006.08.03, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	12
X	JP 2010-59144 A（グラセル・ディスプレイ・インコーポレーテッド）2010.03.18, 特許請求の範囲、【0070】、【0079】、【0088】、【0096】、【0105】、【0114】、【0125】、【0135】、【0153】等 & US 2010/0051106 A1 & EP 2256176 A1	12
X	JP 2007-262134 A（昭和電工株式会社）2007.10.11, 特許請求の範囲	12
<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 01.08.2014	国際調査報告の発送日 19.08.2014	
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） 馬籠 朋広 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 4 5 1 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	困、【0123】等 (ファミリーなし)	
X	Novel Electron-Transporting Carbazolylphenylquinolines for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, Japanese Journal of Applied Physics, 2006, Vol.45, No.12, pp.9228-9230	12
A	JP 2007-284434 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2007.11.01, 全文 & US 2007/0222374 A1 & EP 2004616 A1	1-12