

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年7月23日(23.07.2015)



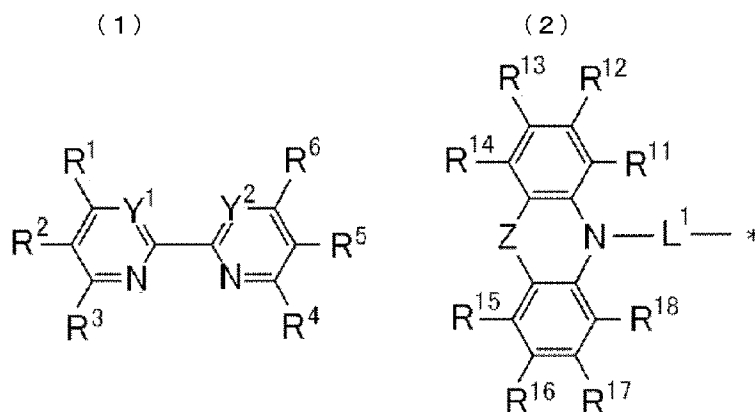
(10) 国際公開番号
WO 2015/108049 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) C07D 401/14 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) C07D 413/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050722
- (22) 国際出願日: 2015年1月14日(14.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-006609 2014年1月17日(17.01.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 桑原 博一(KUWABARA Hirokazu); 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 研究開発本部研究企画部内 Tokyo (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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: LIGHT-EMITTING MATERIAL, ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 発光材料、有機発光素子および化合物



(57) Abstract: A compound represented by general formula (1) is useful as a light-emitting material. Y¹ and Y² independently represent N or C(R⁷), and R¹ to R⁷ independently represent a hydrogen atom or a substituent, wherein R¹ and/or R² and R⁵ and/or R⁶ independently represent a group represented by general formula (2). Z represents a bivalent linking group having a linking chain length of 1 atom, L¹ represents a single bond or a substituted or unsubstituted arylene group, and R¹¹ to R¹⁸ independently represent a hydrogen atom or a substituent.

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される化合物は発光材料として有用である。Y¹およびY²は各々独立にNまたはC(R⁷)を表し、R¹~R⁷は各々独立に水素原子または置換基を表すが、R¹およびR²の少なくとも一方とR⁵およびR⁶の少なくとも一方は、下記一般式(2)で表される基である。Zは連結鎖長が1原子である2価の連結基を表し、L¹は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、R¹¹~R¹⁸は、各々独立に水素原子または置換基を表す。

WO 2015/108049 A1

明 細 書

発明の名称：発光材料、有機発光素子および化合物

技術分野

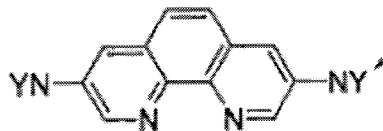
[0001] 本発明は、発光材料として有用な化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

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することにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、ピリジン環を含む環状構造に3級アミノ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] 特許文献1には、下記一般式で表される3級アミノ基NY、NY'を導入したフェナントロリン誘導体が提案されている。ここでは、フェノキサジニル基やフェノチアジニル基等の三環構造を有する3級アミノ基を導入したフェナントロリン誘導体について発光特性を確認したことが記載されている。

[化1]



また、非特許文献1においても、フェノキサジニル基やフェノチアジニル基等の3級アミノ基を導入したフェナントロリン誘導体について可視領域での発光特性や電気化学特性を検討した結果が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-331586号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1 : Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 4335-4340

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、特許文献1および非特許文献1には、フェノキサジニル基等の3級アミノ基を導入したフェナントロリン誘導体が可視領域で発光することが記載されている。しかしながら、本発明者らが、3級アミノ基を導入したフェナントロリン誘導体の発光特性を実際に評価したところ、発光特性は十分に満足しうるものではなく、より優れた発光特性を有する発光材料を提供する必要があることが判明した。

そこで本発明者らは、ピリジン環と3級アミノ基を有する化合物群について種々の検討を始め、多数の類似骨格の中からビピリジン骨格に3級アミノ基を導入した化合物群に発光材料として有用性があることを初めて見出し、さらに検討を進めることにした。上記のように、フェナントロリン骨格を有する化合物については、特許文献1および非特許文献1において可視領域での発光特性が確認されている。しかし、これらの文献にはビピリジン骨格に3級アミノ基を導入した化合物については記載されていない。このため、ビピリジン骨格に3級アミノ基を導入した化合物の発光材料としての有用性は全く予測がつかない。

[0007] このような状況下において本発明者らは、ビピリジン骨格に3級アミノ基を導入した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

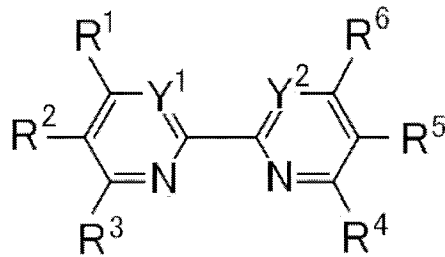
[0008] 鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の構造を有するビピリジン誘導体が発光材料として優れた性質を有することを見出した。また、そのよう

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。

[0009] [1] 下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

[化2]

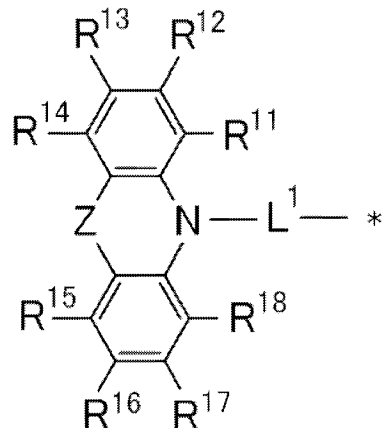
一般式(1)



[一般式(1)において、Y¹およびY²は各々独立にNまたはC(R⁷)を表し、R¹~R⁷は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹およびR²の少なくとも一方とR⁵およびR⁶の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式(2)で表される基を表す。]

[化3]

一般式(2)



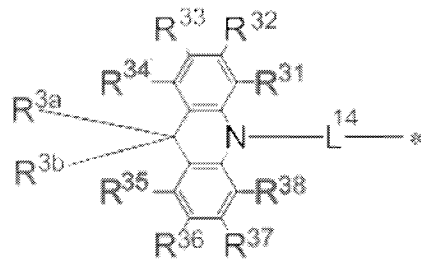
[一般式(2)において、Zは連結鎖長が1原子である2価の連結基を表す。L¹は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、*は一般式(1)における複素環への結合部位を表す。R¹¹~R¹⁸は、各々独立に水素

原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。
]

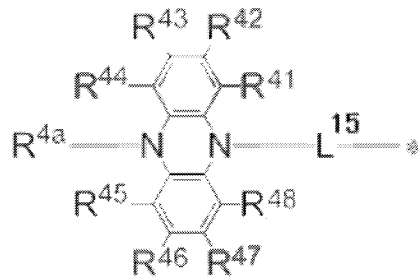
[2] 一般式(2)で表される基が、下記一般式(3)~(7)のいずれかで表される基であることを特徴とする[1]に記載の発光材料。

[化4-1]

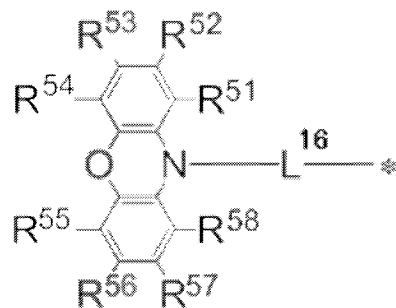
一般式(3)



一般式(4)

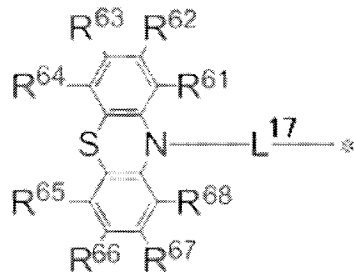


一般式(5)

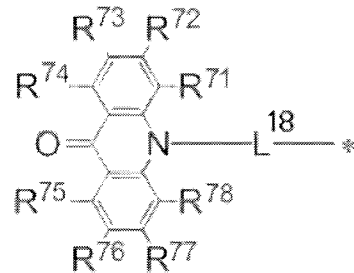


[化4-2]

一般式 (6)



一般式 (7)



[一般式 (3) ~ (7) において、 $L^{14} \sim L^{18}$ は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、* は一般式 (1) における複素環への結合部位を表す。 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 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^{3a} と R^{3b} 、 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^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{75} と R^{76} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[3] 一般式 (1) の R^2 および R^5 が各々独立に一般式 (2) で表される基であることを特徴とする [1] または [2] に記載の発光材料。

[4] 一般式 (1) の Y^1 および Y^2 がともに N であるか、ともに C (R^7) であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[5] 一般式 (2) の L^1 が単結合であることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[6] 分子中に存在する一般式(2)で表される基が、すべて同一であることを特徴とする[1]～[5]のいずれか1項に記載の発光材料。

[7] 分子が回転対称構造を有していることを特徴とする[1]～[6]のいずれか1項に記載の発光材料。

[8] 分子が線対称構造を有していることを特徴とする[1]～[6]のいずれか1項に記載の発光材料。

[9] 上記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

[10] [1]～[8]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。

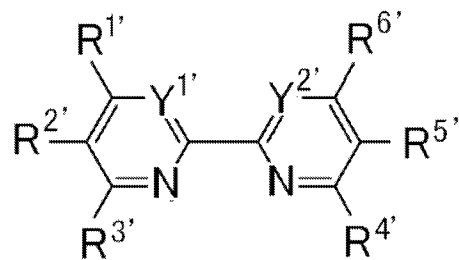
[11] 遅延蛍光を放射することを特徴とする[10]に記載の有機発光素子。

[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。

[0010] [13] 下記一般式(1')で表される化合物。

[化5]

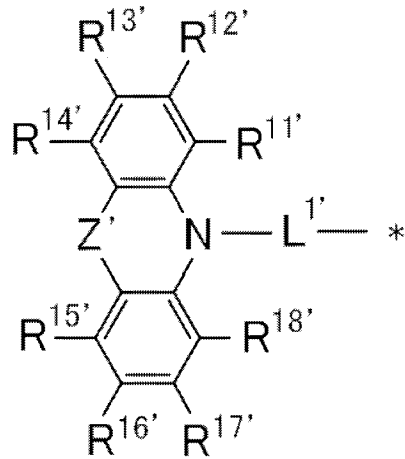
一般式(1')



[一般式(1')において、Y^{1'} および Y^{2'} は各々独立に N または C (R^{7'}) を表し、R^{1'} ～ R^{6'} は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1'} および R^{2'} の少なくとも一方と R^{5'} および R^{6'} の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式(2')で表される基を表す。]

[化6]

一般式 (2')



[一般式 (2') において、Z' は連結鎖長が 1 原子である 2 価の連結基を表す。L¹ は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、* は一般式 (1) における複素環への結合部位を表す。R¹¹' ~ R¹⁸' は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹' と R¹²'、R¹²' と R¹³'、R¹³' と R¹⁴'、R¹⁵' と R¹⁶'、R¹⁶' と R¹⁷'、R¹⁷' と R¹⁸' はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

発明の効果

[0011] 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

[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 のトルエン溶液の発光スペクトルである。

[図3]実施例 1 の化合物 1 のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

[図4]実施例 2 の化合物 4 の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

[図5]実施例 2 の化合物 4 の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]比較例1の比較化合物1の薄膜型有機フォトルミネセンス素子の発光スペクトルである。

[図7]比較例1の比較化合物1の薄膜型有機フォトルミネセンス素子の過渡減衰曲線である。

[図8]実施例3の化合物1の有機エレクトロルミネ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1の有機エレクトロルミネセンス素子の電圧－電流密度特性を示すグラフである。

[図10]実施例3の化合物1の有機エレクトロルミネ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

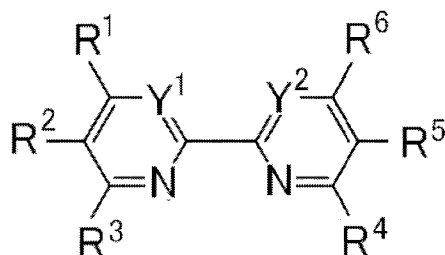
[0013] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて ^1H であってもよいし、一部または全部が ^2H （ドューテリウムD）であってもよい。

[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7]

一般式 (1)

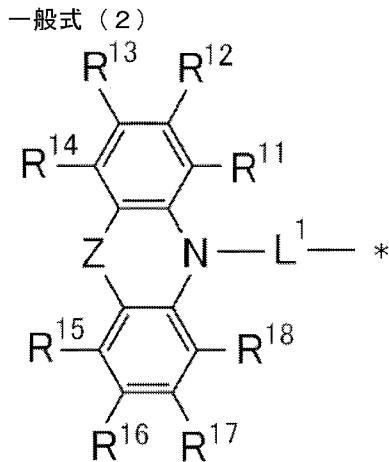


[0015] 一般式 (1) において、Y¹およびY²は各々独立にNまたはC (R⁷) を表す。ここで、Y¹およびY²は、いずれか一方がNであり、他方がC (R⁷) であってもよいし、Y¹およびY²がともにNであるか、ともにC (R⁷) であってもよいが、Y¹およびY²がともにNであるか、ともにC (R⁷) であることが好ましく、Y¹およびY²がともにC (R⁷) であることがより好ましい。

R¹~R⁷は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹およびR²の少なくとも一方とR⁵およびR⁶の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式 (2) で表される基である。R¹およびR²のうち下記一般式 (2) で表される基は、R¹およびR²のいずれか一方であってもよいし、R¹およびR²の両方であってもよいが、R¹およびR²のいずれか一方であることが好ましい。R⁵およびR⁶のうち下記一般式 (2) で表される基は、R⁵およびR⁶のいずれか一方であってもよいし、R⁵およびR⁶の両方であってもよいが、R⁵およびR⁶のいずれか一方であることが好ましい。R¹およびR²のうち一般式 (2) で表される基の数と、R⁵およびR⁶のうち一般式 (2) で表される基の数は同じであっても異なってもよいが、同じであることが好ましい。好ましい化合物は、一般式 (1) のR¹とR⁶が一般式 (2) で表される基である化合物、一般式 (1) のR²とR⁵が一般式 (2) で表される基である化合物であり、より好ましい化合物は、一般式 (1) のR²とR⁵が一般式 (2) で表される基である化合物である。一般式 (1) 中に存在する複数の一般式 (2) で表される基は、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。また、一般式 (1) で表される化合物は回転対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、Y¹とY²がともにNであり、R¹とR⁴、R²とR⁵、R³とR⁶は、そ

れぞれ同一であることが好ましい。また、一般式（１）で表される化合物は線対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、 Y^1 と Y^2 、 R^1 と R^6 、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^4 は、それぞれ同一であることが好ましい。

[0016] [化8]



[0017] 一般式（２）において、 Z は連結鎖長が１原子である２価の連結基を表す。連結基は、連結鎖長が１原子である２価の連結基であれば特に制限されない。好ましい連結基はベンゼン環の C に連結される原子が C 、 N 、 O 、 S である連結基であり、より好ましい連結基は C (R^{3a}) (R^{3b})、 $C=O$ 、 N (R^{4a})、 O 、 S である。ここで、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} は、下記一般式（３）における R^{3a} 、 R^{3b} 、下記一般式（４）における R^{4a} とそれぞれ同義である。

L^1 は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、単結合であることが好ましい。 $*$ は一般式（１）における複素環への結合部位を表す。 L^1 がアリーレン基であるとき、アリーレン基としては炭素数６～１８のアリーレン基であることが好ましい。炭素数６～１８のアリーレン基としては、フェニレン基、ピフェニレン基、フルオレニレン基、トリフェニレニレン基等を挙げることができ、より好ましい連結基はフェニレン基であり、さらに好ましい連結基は１，４-フェニレン基である。アリーレン基が置換基を有するときの置換基の説明と好ましい範囲については、下記の R^1 ～ R^7 等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。

[0018] 一般式（２）において、 R^{11} ～ R^{18} は各々独立に水素原子または置換基を表

す。置換基の数は特に制限されず、 $R^{11} \sim R^{18}$ のすべてが無置換（すなわち水素原子）であってもよい。 $R^{11} \sim R^{18}$ のうち2つ以上が置換基である場合、複数の置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0019] $R^{11} \sim R^{18}$ がとりうる置換基と、 $R^1 \sim R^7$ がとりうる置換基として、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキル置換アミノ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数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1～20のジアルキル置換アミノ基である。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。

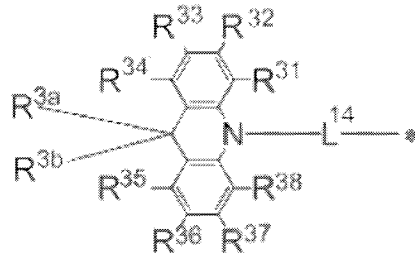
[0020] R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものである。

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ができる。

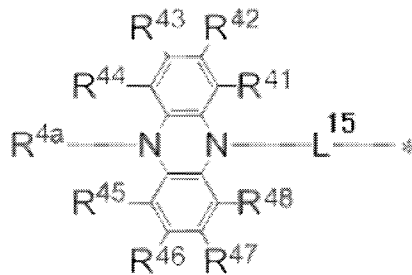
[0021] 一般式(2)で表される基は、下記一般式(3)～(7)のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化9-1]

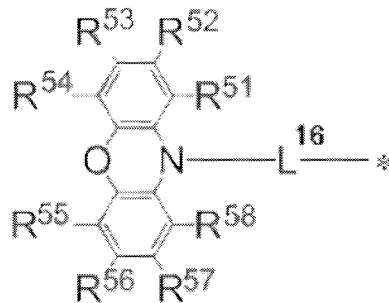
一般式(3)



一般式(4)

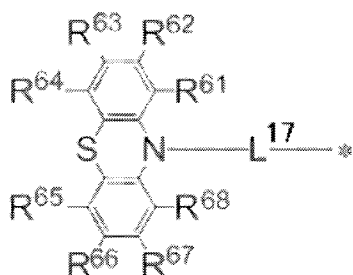


一般式(5)

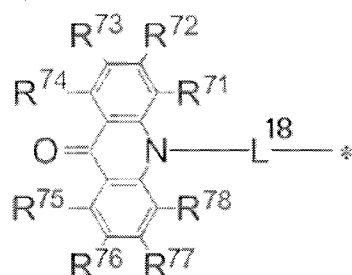


[化9-2]

一般式 (6)



一般式 (7)



[0022] 一般式 (3) ~ (7) において、 $L^{14} \sim L^{18}$ は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、* は一般式 (1) における複素環への結合部位を表す。 $L^{14} \sim L^{18}$ がアリーレン基であるときのアリーレン基の説明と好ましい範囲については、 L^1 がアリーレン基であるときのアリーレン基の説明と好ましい範囲を参照することができる。

$R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 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、上記の $R^1 \sim R^7$ 等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。また、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ は、各々独立に上記一般式 (3) ~ (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 (3) ~ (7) における置換基の数は特に制限されない。すべてが無置換（すなわち水素原子）である場合も好ましい。また、 R^{3a} および R^{3b} は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 6 ~ 18 の置換もしくはアリール基であることがより好ましい。また、一般式 (3) ~ (7) のそれぞれに

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(3)～(7)に置換基が存在している場合、その置換基は一般式(3)であれば $R^{32} \sim R^{37}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} のいずれかであることが好ましく、 R^{3a} および R^{3b} の少なくとも1つであることがより好ましく、一般式(4)であれば $R^{42} \sim R^{47}$ 、 R^{4a} のいずれかであることが好ましく、一般式(5)であれば $R^{52} \sim R^{57}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(6)であれば $R^{62} \sim R^{67}$ のいずれかであることが好ましく、一般式(7)であれば $R^{72} \sim R^{77}$ のいずれかであることが好ましい。

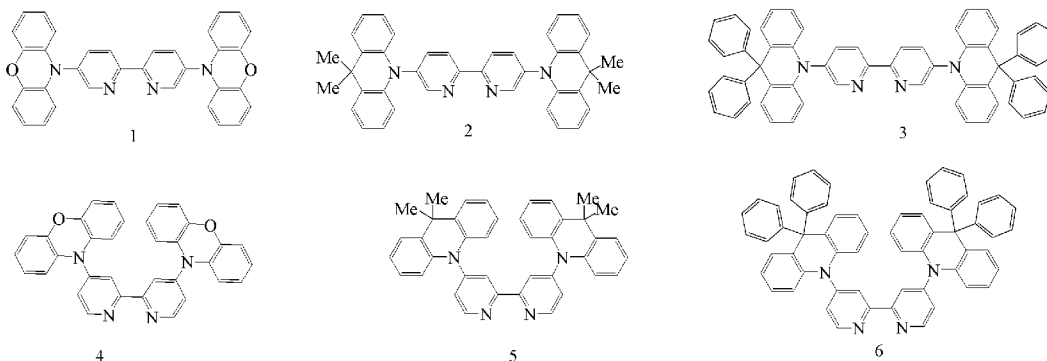
[0023] 一般式(3)～(7)において、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{3a} と R^{3b} 、 R^{41} と R^{42} 、 R^{42} と R^{43} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{46} と R^{47} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} 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^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{75} と R^{76} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} 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。

[0024] 一般式(1)中に存在する一般式(2)で表される基は、すべてが一般式(3)～(7)のいずれか1つの一般式で表される基であることが好ましい。例えば、すべてが一般式(5)で表される基である場合を好ましく例示することができる。

[0025] 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。なお、下記式において、Meはメチル基を表す。

[0026]

[化10]



[0027] 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。

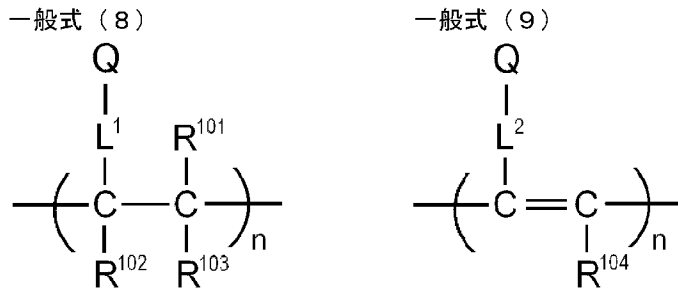
[0028] 本発明を応用して、分子内に一般式(1)で表される構造を複数個含む化合物を、発光材料として用いることも考えられる。

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R¹~R⁷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。

[0029] 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（８）または（９）で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

[化11]



[0030] 一般式（８）または（９）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（８）または（９）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。

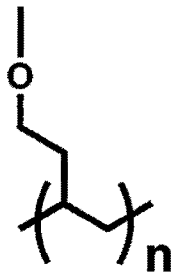
L¹およびL²で表される連結基は、Qを構成する一般式（１）の構造のR¹～R⁷のいずれか、一般式（２）の構造のR¹¹～R¹⁸のいずれか、一般式（３）の構造のR³¹～R³⁸、R^{3a}、R^{3b}のいずれか、一般式（４）の構造のR⁴¹～R⁴⁸、R^{4a}のいずれか、一般式（５）の構造のR⁵¹～R⁵⁸のいずれか、一般式（６）の構

造の $R^{61} \sim R^{68}$ のいずれか、一般式 (7) の構造の $R^{71} \sim R^{78}$ のいずれかに結合することができる。1つの Q に対して連結基が2つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成していてもよい。

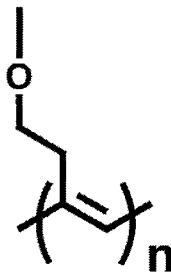
[0031] 繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式 (10) ~ (13) で表される構造を挙げるることができる。

[化12]

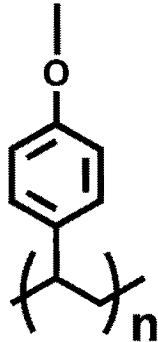
式(10)



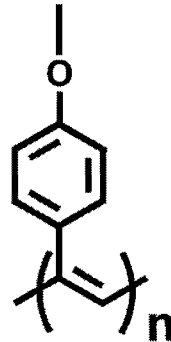
式(11)



式(12)

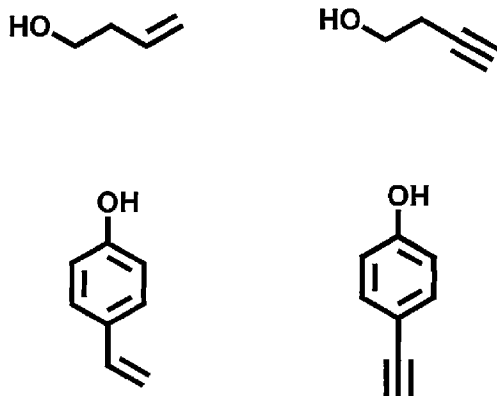


式(13)



[0032] これらの式 (10) ~ (13) を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式 (1) の構造の $R^1 \sim R^7$ 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13]



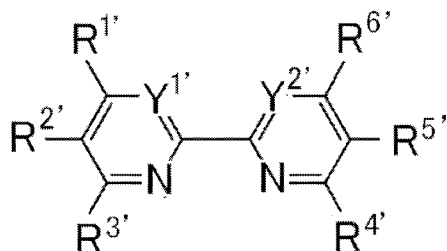
[0033] 分子内に一般式（１）で表される構造を含む重合体は、一般式（１）で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式（１）で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、２種以上であってもよい。一般式（１）で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げるができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げるができる。

[0034] [一般式（１'）で表される化合物]

一般式（１'）で表される化合物は新規化合物である。

[化14]

一般式（１'）

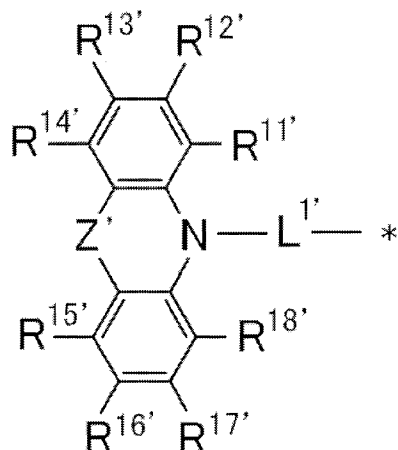


一般式（１'）において、 $Y^{1'}$ および $Y^{2'}$ は各々独立に N または C ($R^{7'}$) を表し、 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、

R^{1'} および R^{2'} の少なくとも一方と R^{5'} および R^{6'} の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式 (2') で表される基を表す。

[化15]

一般式 (2')



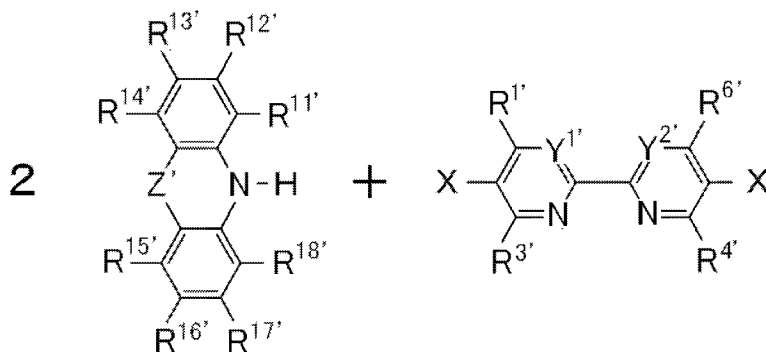
一般式 (2') において、Z' は連結鎖長が 1 原子である 2 価の連結基を表す。L^{1'} は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、* は一般式 (1) における複素環への結合部位を表す。R^{11'} ~ R^{18'} は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{11'} と R^{12'}、R^{12'} と R^{13'}、R^{13'} と R^{14'}、R^{15'} と R^{16'}、R^{16'} と R^{17'}、R^{17'} と R^{18'} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

一般式 (1') における Y^{1'}、Y^{2'}、R^{1'} ~ R^{7'} と Z'、L^{1'}、と R^{11'} ~ R^{18'} の説明と好ましい範囲については、一般式 (1) で表される化合物の説明を参照することができる。

[0035] [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、一般式 (1') の R^{2'} と R^{5'} が一般式 (2') で表される基である化合物は、以下の 2 つの化合物を反応させることにより合成することが可能である。

[化16]



[0036] 上記の反応式における $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{11'}$ ~ $R^{18'}$ 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。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、ウルマン (Ullmann) 反応やブッフバルド-ハートウィッグ (Buchwald-Hartwig) 反応などの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。

また、中間体のピピリジンのジプロモ体およびアミン誘導体は、市販品として入手してもよいし、合成品を使用してもよい。ピピリジンのジプロモ体は、例えば *Tetrahedron Letters*, 36(36), 6471-4; 1995 に記載の方法により合成することができ、アミン誘導体は、*Journal of Organic Chemistry*, 76(9), 2976-2993; 2011 に記載の方法により合成することができる。

[0037] [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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] (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。

[0041] (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。

[0042] (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。

[0043] (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

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。

[0044] (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。

[0045] (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、正孔が発光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。

[0046] (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、正孔が発光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。

[0047] (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、電子が発光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。

[0048] (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。

[0049] (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。

[0050] (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

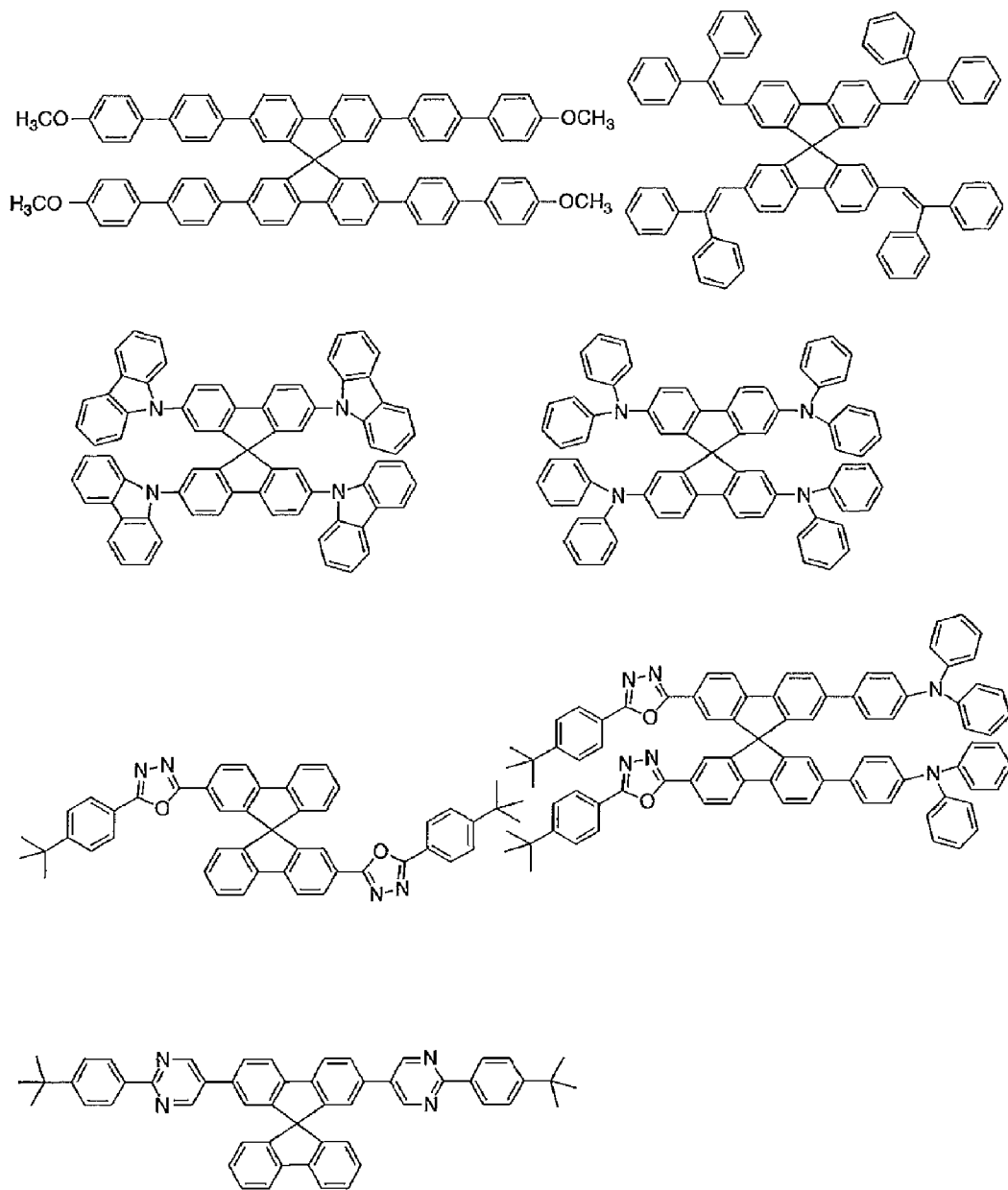
タン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0051] 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。

[0052] 以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式におけるR、 $R_1 \sim R_{10}$ 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。

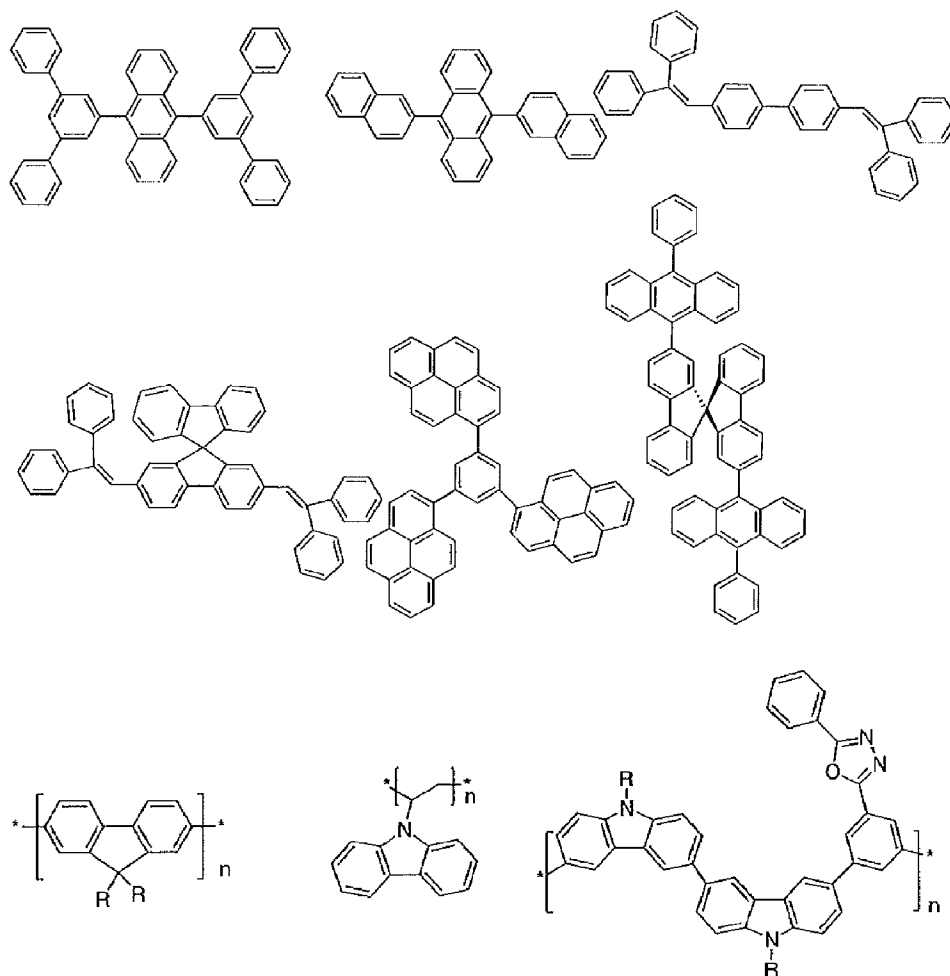
[0053] まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

[化17]



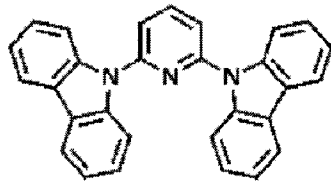
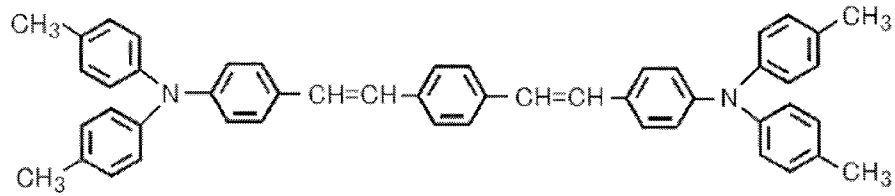
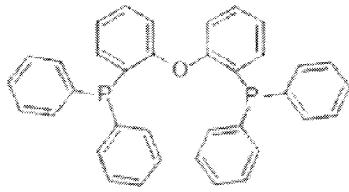
[0054]

[化20]



[0057]

[化21]

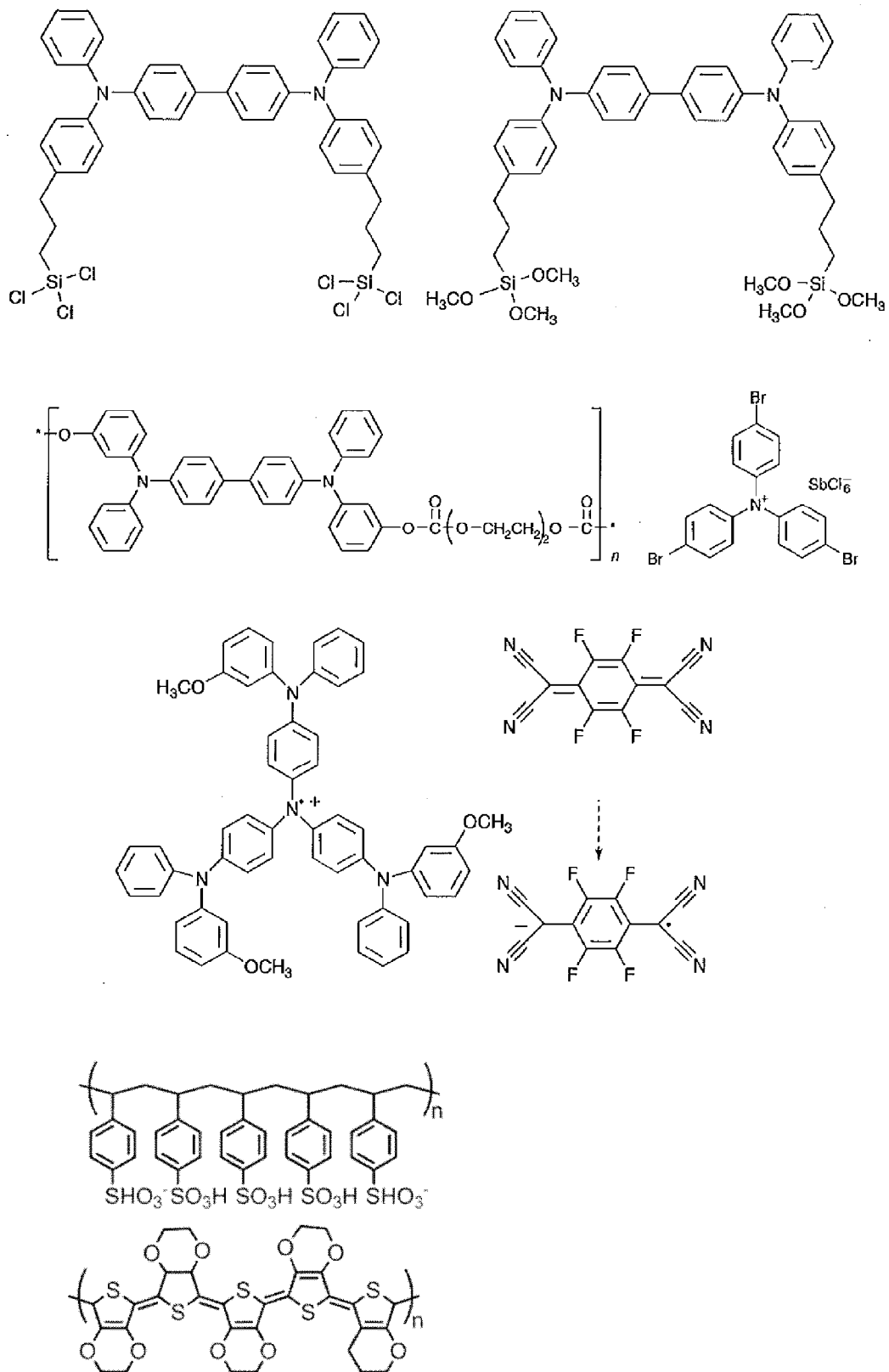


[0058] 次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0059]

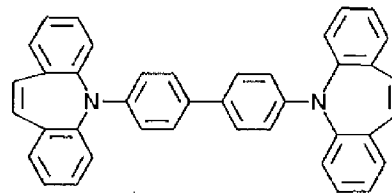
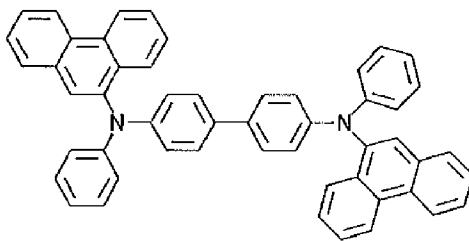
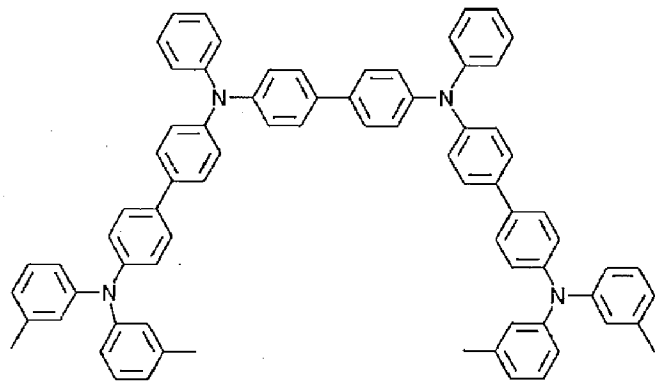
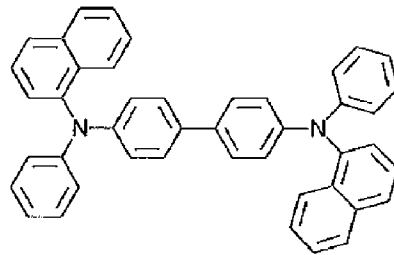
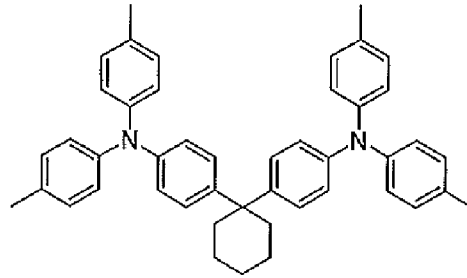
[化22]



[0060] 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

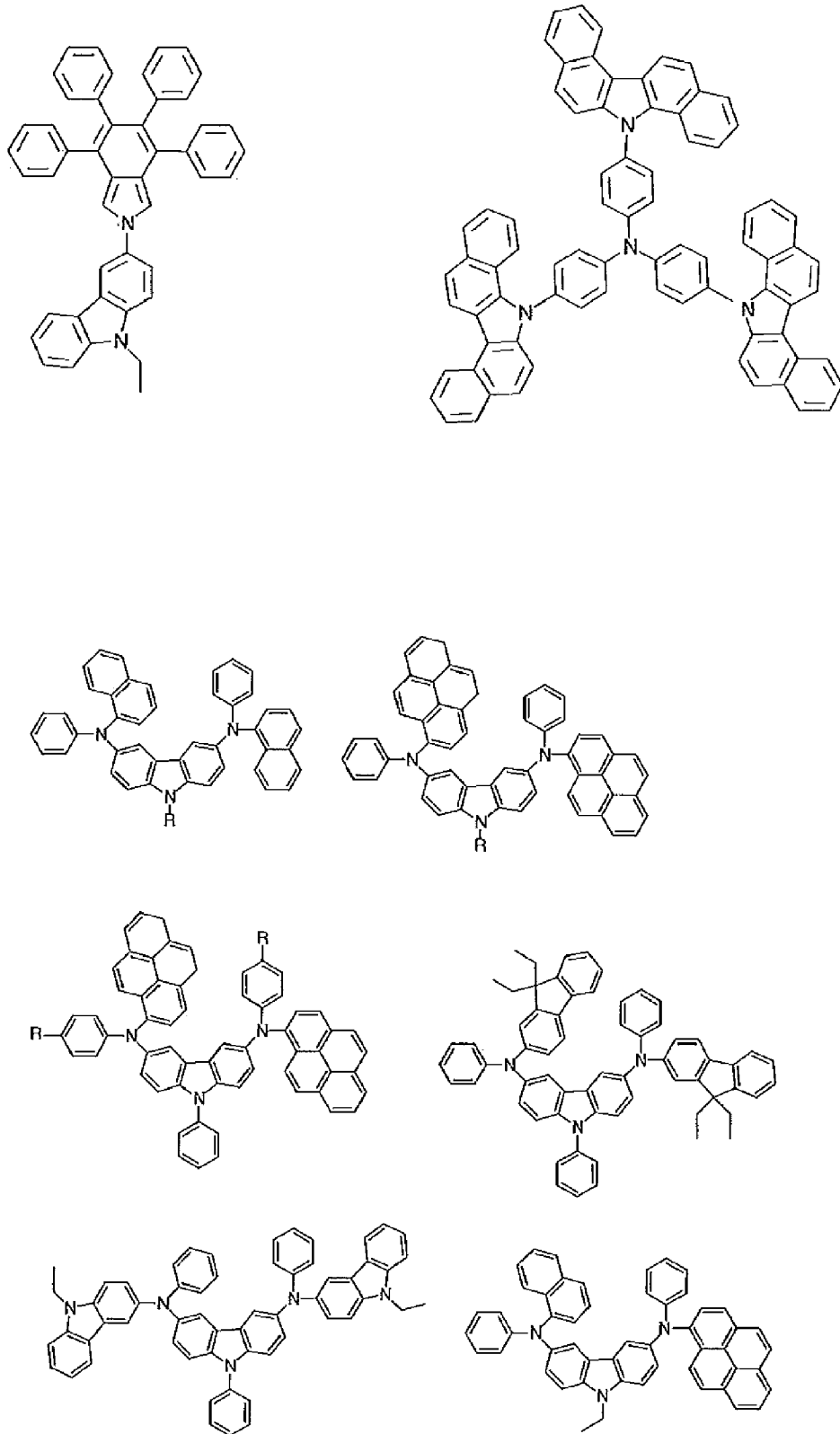
o

[0061] [化23]



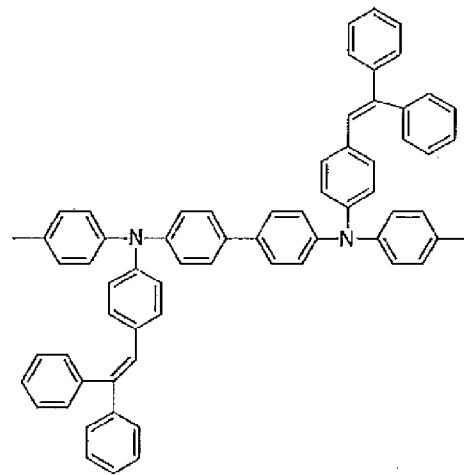
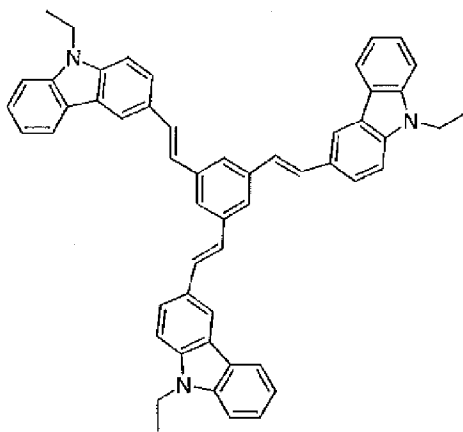
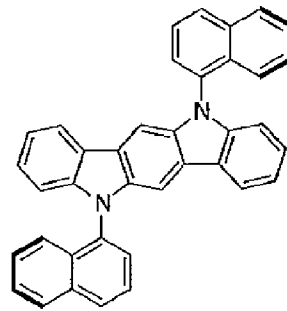
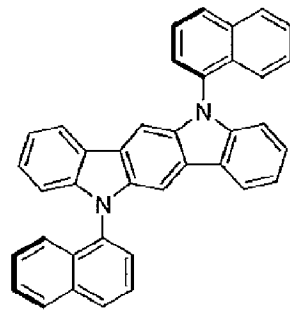
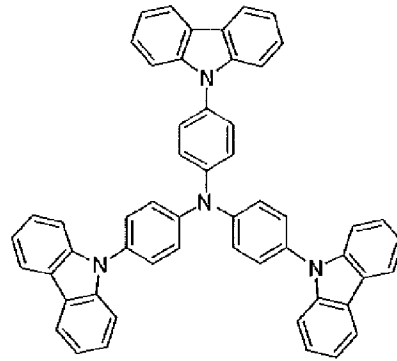
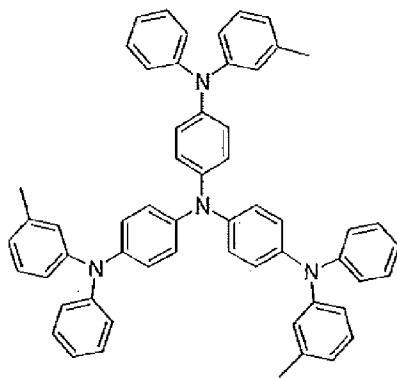
[0062]

[化24]



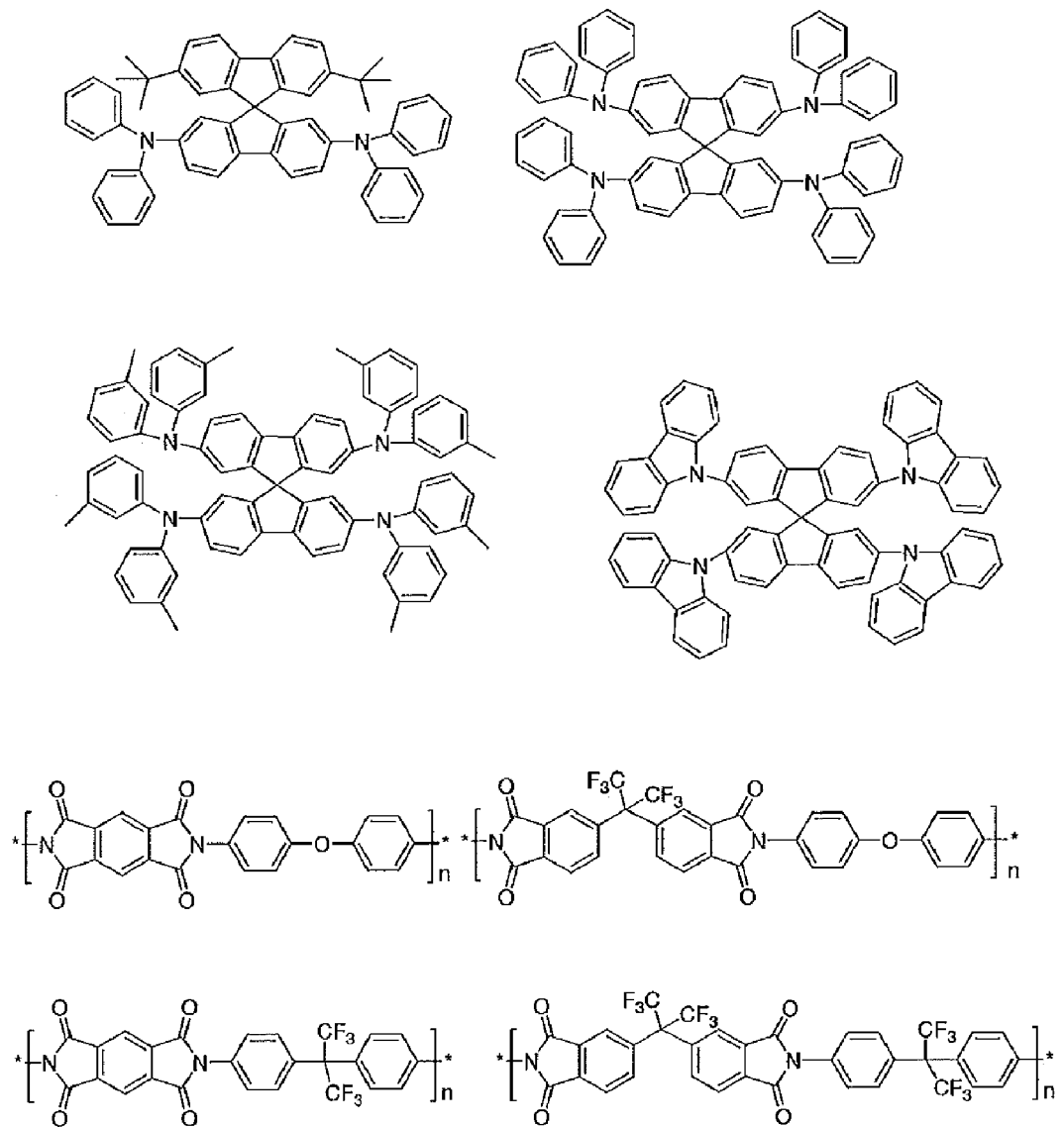
[0063]

[化25]



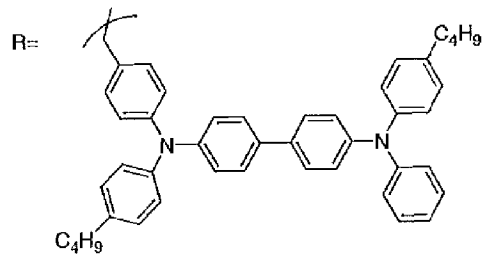
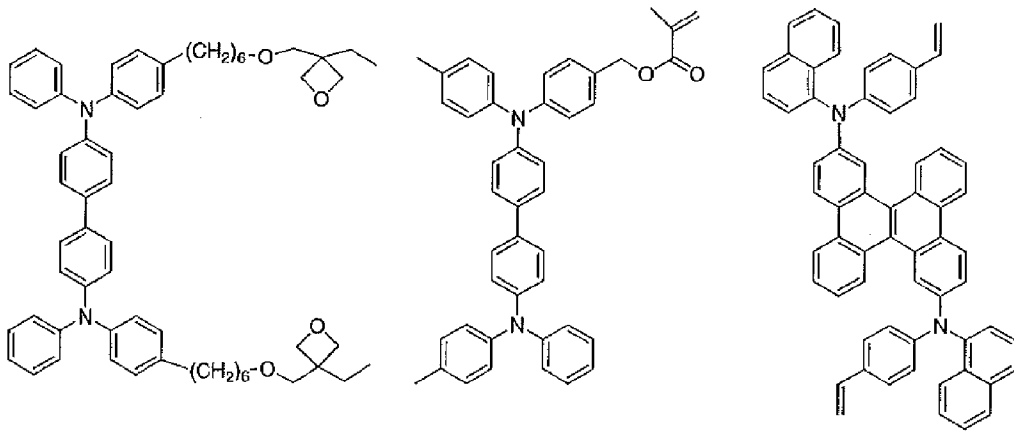
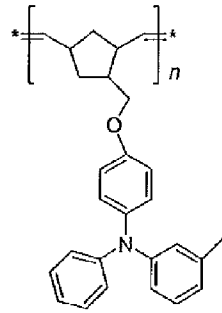
[0064]

[化26]



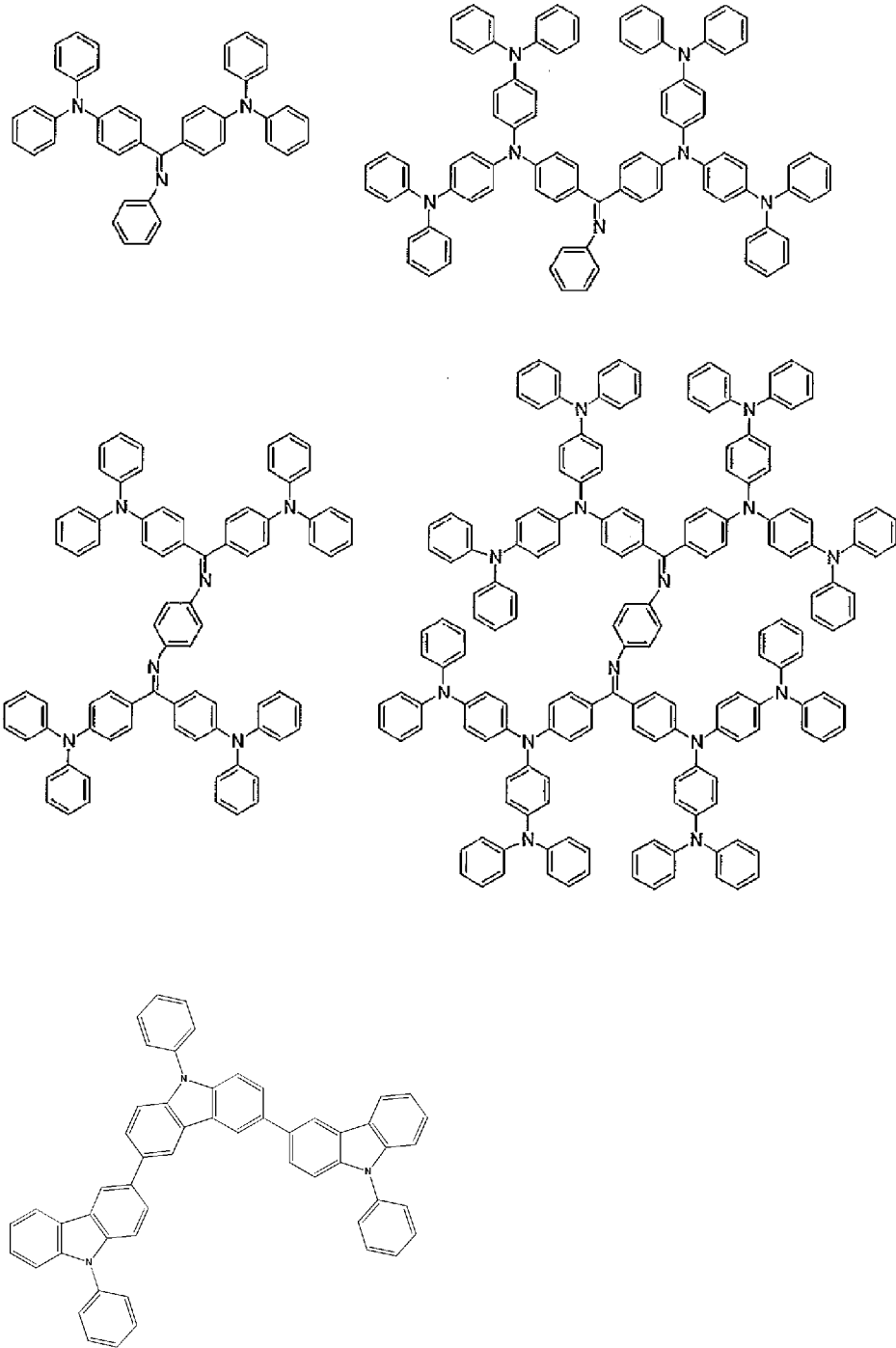
[0065]

[化27]



[0066]

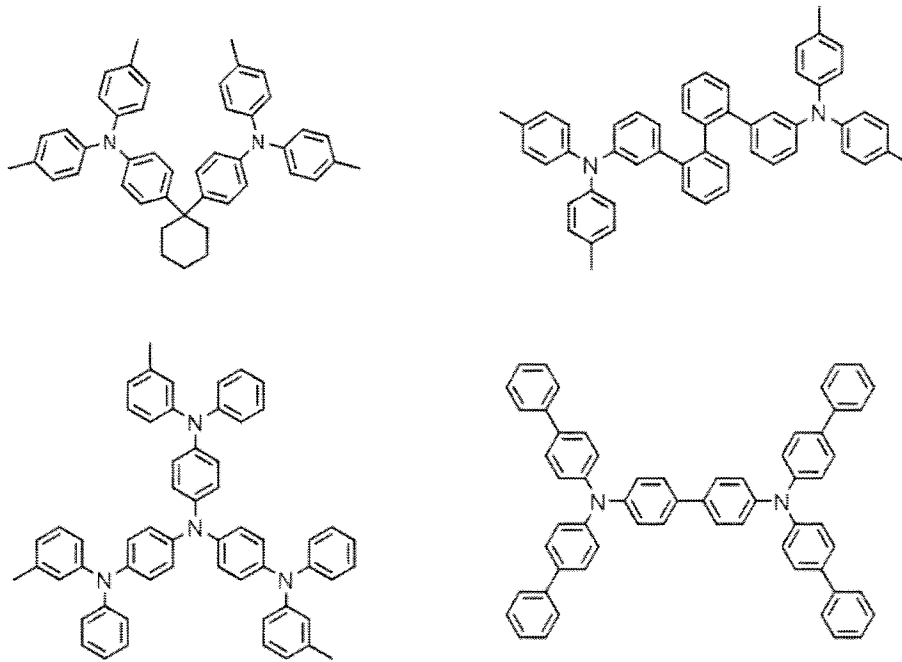
[化28]



[0067] 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

[0068]

[化29]

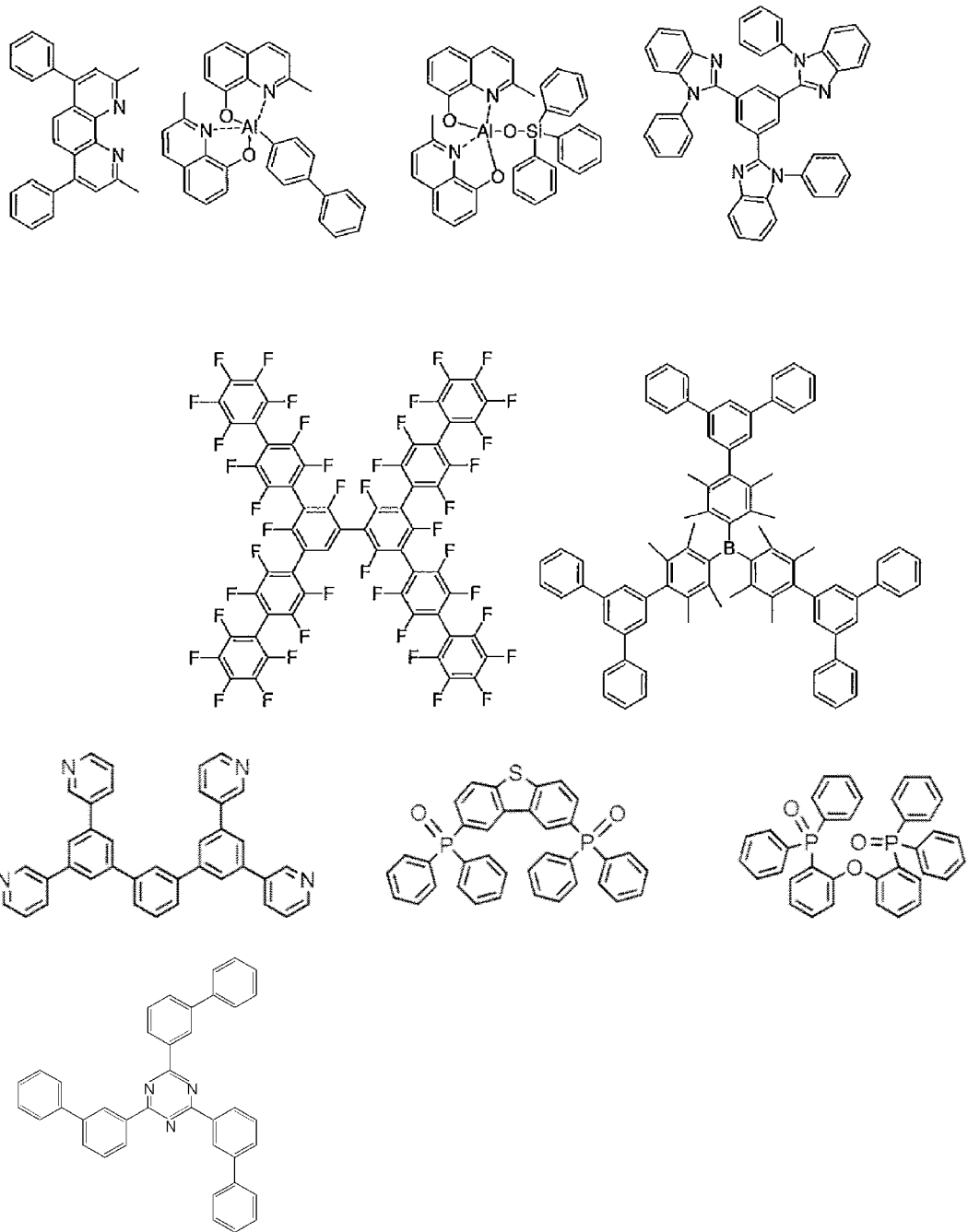


[0069] 次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0070]

[化30]

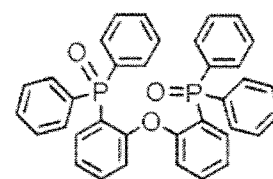
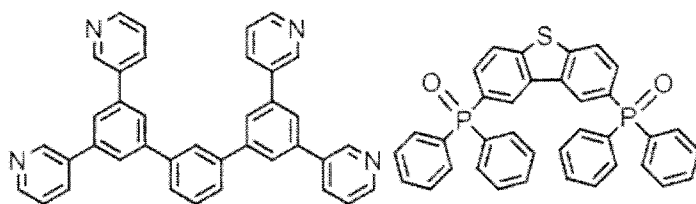
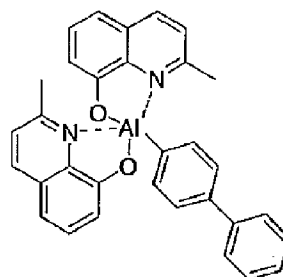
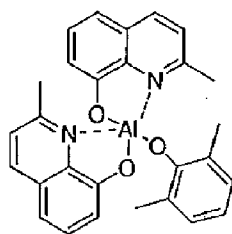
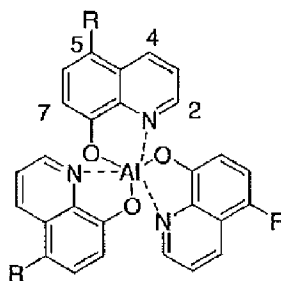
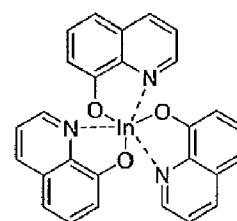
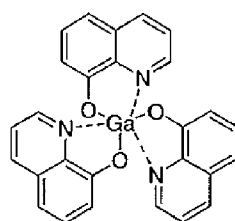
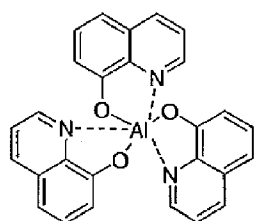
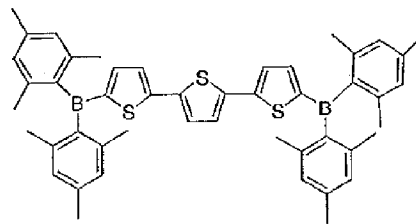
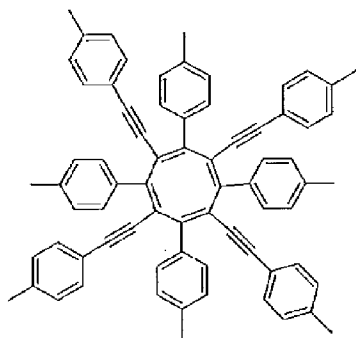


[0071] 次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

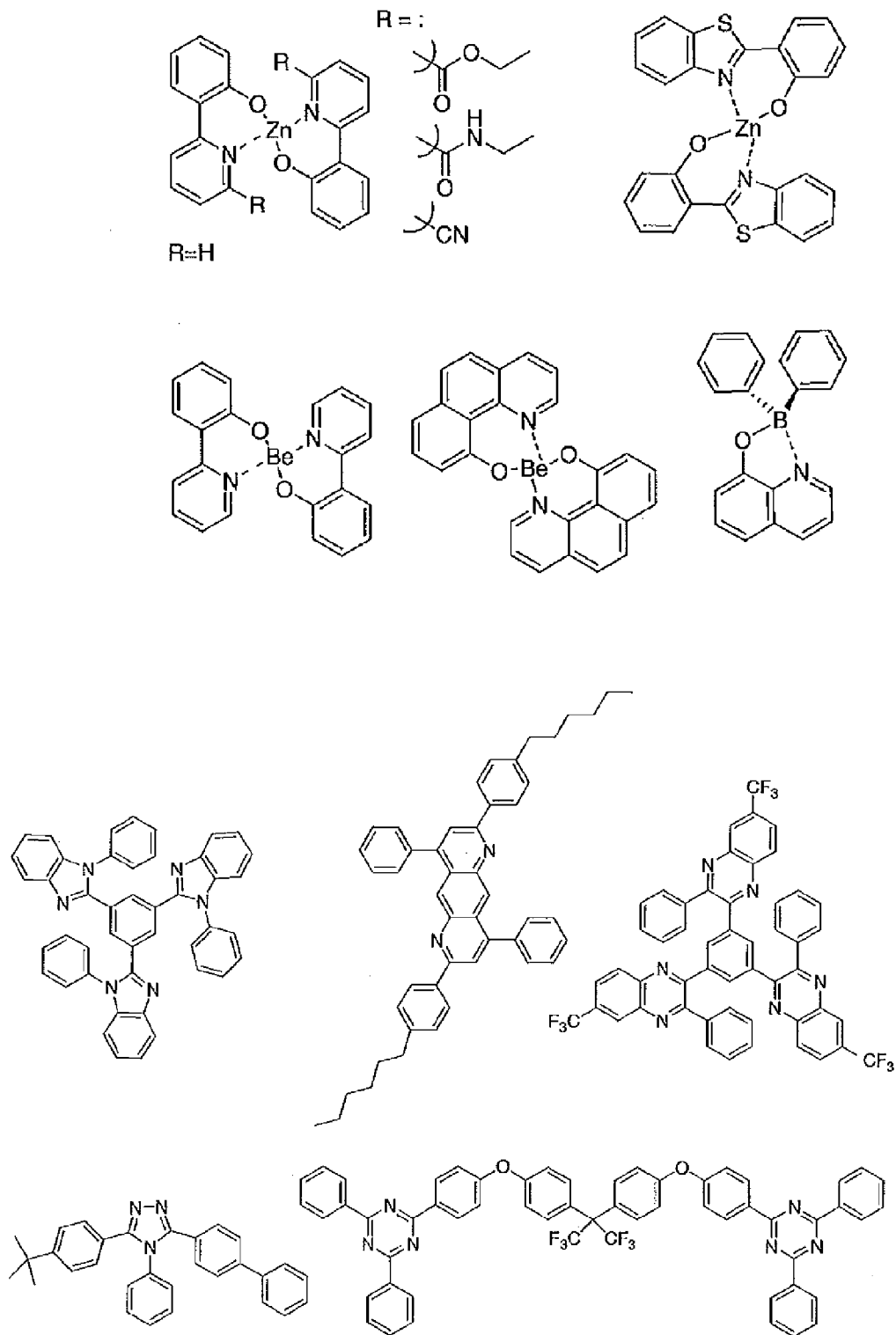
。

[0072]

[化31]

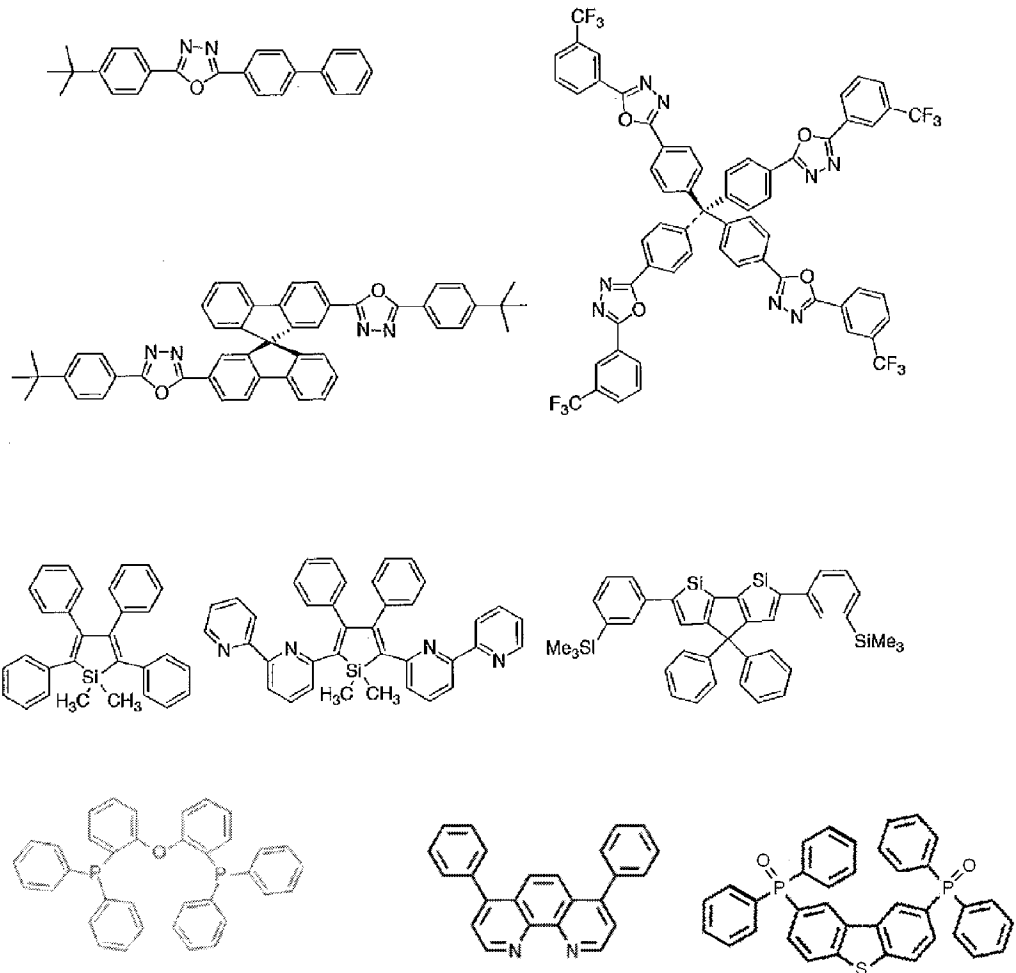


[0073] [化32]



[0074]

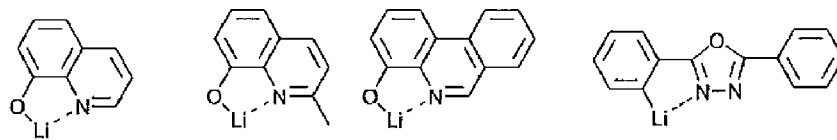
[化33]



[0075] 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

。

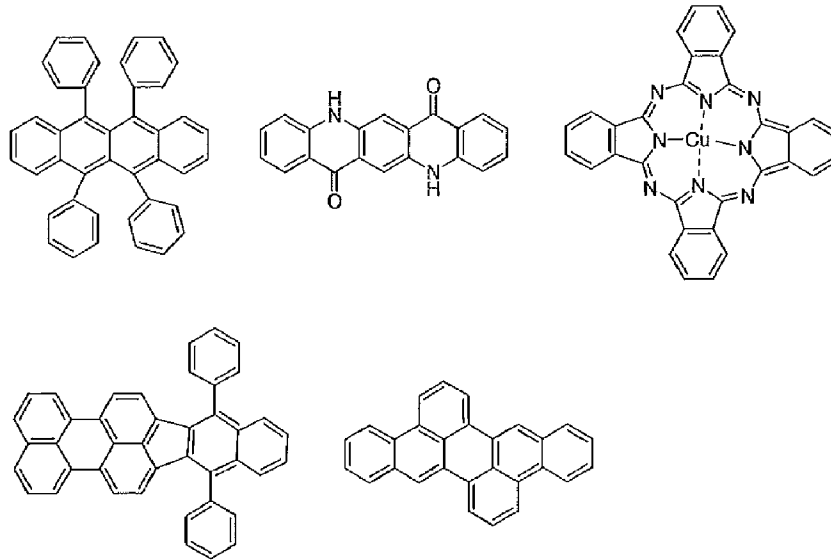
[0076] [化34]



[0077] 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。

[0078]

[化35]



[0079] 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。

[0080] 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

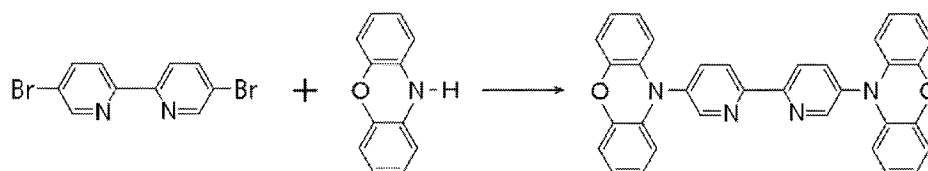
である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静土、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

実施例

[0081] 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。

[0082] (合成例1) 化合物1の合成

[化36]



化合物1

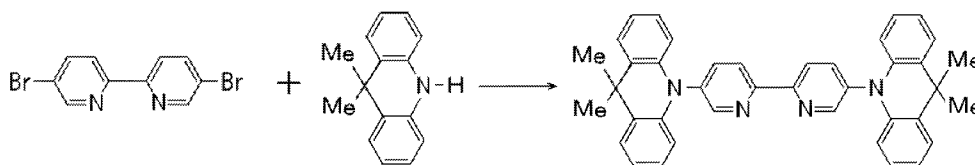
4, 4' -ジブロモピリジン (3. 14 g, 10 mmol) と、フェノキサジン (4. 40 g, 24 mmol) と、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (Pd (dba)₂: 0. 46 g, 0. 8 mmol) と、ナトリウムtert-ブトキシ (NaOt-Bu: 2. 88 g, 30 mmol) と、トリ (tert-ブチル) ホスホニウム テトラフルオロボレート (tBu₃P · HBF₄: 0. 116 g, 0. 4 mmol) を脱水トルエン50 ml に加え、内温を100℃に保ちながら24時間加熱した。放冷した反応液に、水200 mlを加え、分液した。このうち有機層を濃縮し、濃縮物をSiO₂ カラムクロマトグラフィーにより、クロロホルム:ヘキサン=1:1の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製した。これにより、化合物1を収量3. 10 g

、収率60%で得た。更に、この化合物1の精製物を320℃、1Pa以下の条件で昇華精製した。

^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 8.9–8.5 (2H), 7.8–7.5 (2H)、7.4–6.8 (18H); MS (70eV, EI) $m/z = 518$ (M+)

[0083] (合成例2) 化合物2の合成

[化37]



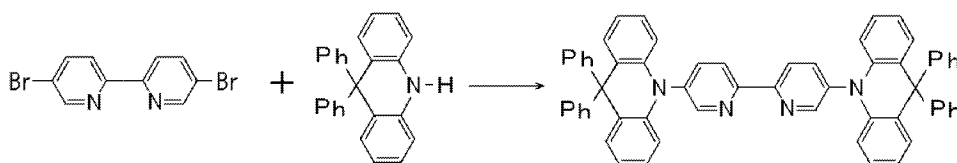
化合物2

フェノキサジン (4.40g, 24mmol) の代わりにジメチルアクリダイン (5.02g, 24mmol) を用いる以外は、合成例1と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物2を収量2.28g, 収率40%で得た。その後、化合物2の精製物を320℃、1Pa以下の条件で昇華精製した。

^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 8.9–8.6 (2H), 7.9–7.5 (2H)、7.4–6.5 (18H)、1.5–1.9 (12H); MS (70eV, EI) $m/z = 570$ (M+), 555 (M+–15)

[0084] (合成例3) 化合物3の合成

[化38]



化合物3

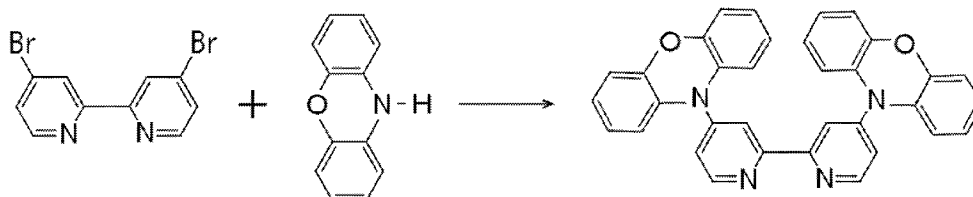
4,4'-ジブロモピリジン (3.14g, 10mmol) とフェノキサジン (4.40g, 24mmol) の代わりに、4,4'-ジブロモピ

リジン (1.57 g, 5 mmol) とジフェニルアクリダン (4.00 g, 12 mmol) を用いる以外は、合成例 1 と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物 3 を収量 2.25 g, 収率 55% で得た。その後、化合物 3 の精製物を 320°C、1 Pa 以下の条件で昇華精製した。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.9–8.6 (2H), 7.9–7.5 (2H), 7.4–6.5 (38H); MS (70 eV, EI) $m/z = 819$ (M+)

[0085] (合成例 4) 化合物 4 の合成

[化39]



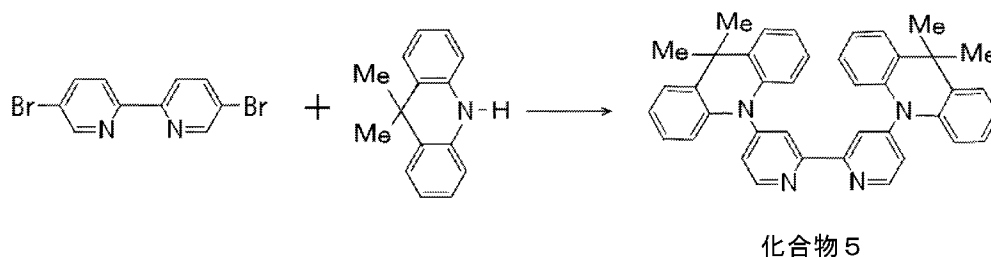
化合物 4

4,4'-ジブロモピリジン (3.14 g, 10 mmol) の代わりに、5,5'-ジブロモピリジン (3.14 g, 10 mmol) を用いる以外は、合成例 1 と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物 4 を収量 2.33 g, 収率 45% で得た。その後、化合物 4 の精製物を 320°C、1 Pa 以下の条件で昇華精製した。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6–8.1 (2H), 8.0–7.6 (2H), 7.4–6.5 (18H); MS (70 eV, EI) $m/z = 518$ (M+)

[0086] (合成例 5) 化合物 5 の合成

[化40]

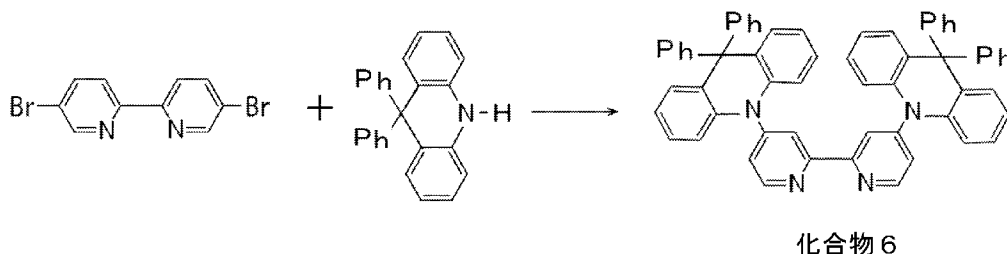


4, 4' -ジブロモピリジン (3. 14 g, 10 mmol) とフェノキサジン (4. 40 g, 24 mmol) の代わりに、5, 5' -ジブロモピリジン (3. 14 g, 10 mmol) とジメチルアクリダン (5. 02 g, 24 mmol) を用いる以外は、合成例 1 と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物 5 を収量 1. 71 g、収率 30% で得た。その後、化合物 5 の精製物を 320°C、1 Pa 以下の条件で昇華精製した。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 8. 6–8. 1 (2H), 8. 0–7. 6 (2H)、7. 4–6. 5 (18H)、1. 5–1. 9 (12H); MS (70 eV, EI) m/z = 570 (M^+)、555 ($\text{M}^+ - 15$)

[0087] (合成例 6) 化合物 6 の合成

[化41]



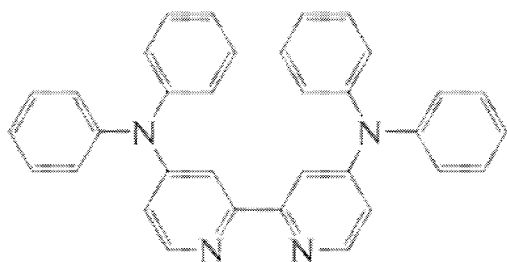
4, 4' -ジブロモピリジン (3. 14 g, 10 mmol) とフェノキサジン (4. 40 g, 24 mmol) の代わりに、5, 5' -ジブロモピリジン (1. 57 g, 5 mmol) とジフェニルアクリダン (4. 00 g, 12 mmol) を用いる以外は、合成例 1 と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物 6 を収量 1. 97 g、収率 48

%で得た。その後、化合物6の精製物を320℃、1Pa以下の条件で昇華精製した。

^1H NMR (600MHz, CDCl_3) d 8.6–8.1 (2H), 8.0–7.5 (2H)、7.4–6.5 (38H); MS (70eV, EI) $m/z = 819$ (M+)

[0088] (比較合成例1) 比較化合物1の合成

[化42]



比較化合物1

4,4'-ジブロモピペリジン(3.14g, 10mmol)とフェノキサジン(4.40g, 24mmol)の代わりに、5,5'-ジブロモピペリジン(3.14g, 10mmol)とジフェニルアミン(4.06g, 24mmol)を用いる以外は、合成例1と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、比較化合物1を収量4.91g、収率80%で得た。その後、比較化合物1の精製物を320℃、1Pa以下の条件で昇華精製した。

^1H NMR (600MHz, CDCl_3) d 8.5–8.1 (2H), 8.0–7.6 (2H)、7.4–6.5 (22H); MS (70eV, EI) $m/z = 490$ (M+)

[0089] (実施例1) 化合物1のトルエン溶液の調製と評価

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。

化合物1のトルエン溶液について、337nm励起光による発光スペクトルを測定し、さらに空気中および窒素バブリングによる窒素置換後にフォト

ルミネッセンス量子効率を測定した。測定した発光スペクトルは、蛍光スペクトル（PL）とりん光スペクトル（phos）である。これらスペクトルを図2に併せて示す。フォトルミネッセンス量子効率は、空气中で18%、窒素置換後で88%であった。

また、化合物1のトルエン溶液について、空气中および窒素置換後に過渡減衰曲線を測定した。測定され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（蛍光もしくはりん光）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。即時蛍光の発光寿命 τ_1 は、空气中で0.00636 ns、窒素置換後で0.0192 μ sであった。遅延蛍光の発光寿命 τ_2 は、窒素置換後で2.54 μ sであった。

[0090] （実施例2） 化合物4の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

石英基板上に真空蒸着法にて、真空度 10^{-4} Pa以下の条件にて化合物4とmCPとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物4の濃度が6.0重量%である薄膜を100 nmの厚さで形成して薄膜型有機フォトルミネッセンス素子とした。

化合物4の有機フォトルミネッセンス素子について、337 nm励起光による蛍光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された蛍光スペクトルを図4に示し、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、空气中で47%、窒素置換後で50%であった。また、化合物4の

薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光寿命は、即時蛍光 τ_1 が59.6 ns、遅延蛍光 τ_2 が2.88 μ sであった。

[0091] (比較例1) 比較化合物1の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の調製と評価

化合物4のかわりに比較化合物1を用いる以外は、実施例2と同様にして薄膜型有機フォトルミネッセンス素子を作製した。

比較化合物1の有機フォトルミネッセンス素子について、337 nm励起光による蛍光スペクトルおよび過渡減衰曲線を測定した。測定された蛍光スペクトルを図6に示し、過渡減衰曲線を図7に示す。蛍光スペクトルでは、422 nmの他に550 nmにもピークが認められた。フォトルミネッセンス量子効率、空気中で18%、窒素置換後で19%であった。比較化合物1の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光寿命は即時蛍光 τ_1 が3.06 nsであり、遅延蛍光は観測されなかった。

[0092] (実施例3) 化合物1の有機エレクトロルミネッセンス素子の調製と評価

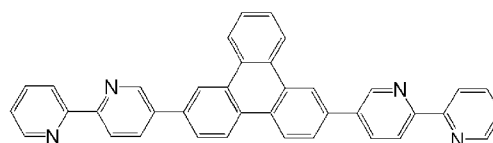
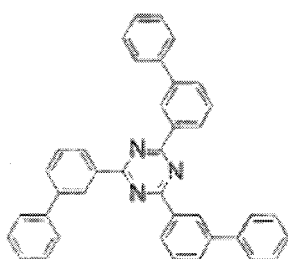
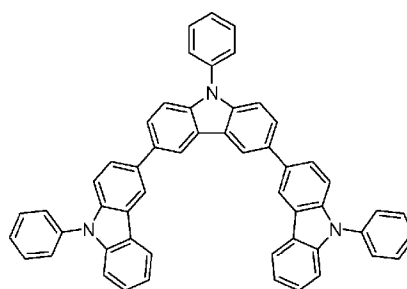
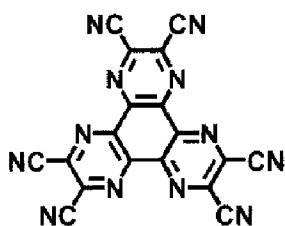
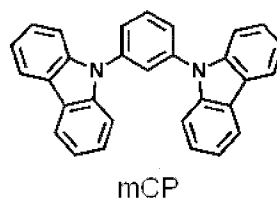
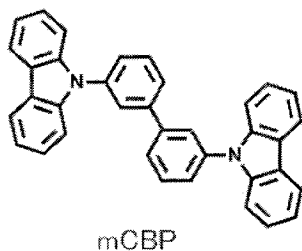
膜厚100 nmのインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 10^{-3} Pa以下で積層した。まず、ITO上にHAT-CNを10 nmの厚さに形成し、Tris-PCzを30 nmの厚さに形成した。次に、化合物1とmCBPを異なる蒸着源から共蒸着し、30 nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物1の濃度は6.0重量%とした。次に、T2Tを10 nmの厚さに形成し、Bpy-TP2を40 nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8 nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を100 nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、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の発光スペクトルを図8に示し、電圧-電流密度特性を図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12.7%の高い外部量子効率を達成した。仮に発光量子効率が10

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20~30%であれば、蛍光発光の外部量子効率 η_{ext} 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。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。

[0093] 上記の実施例で用いた化合物は、いずれも遅延蛍光を放射する遅延蛍光体であった。一般式(1)で表される化合物は、いずれも発光量子効率が高く、発光材料として優れた特性を示す。これに対して、比較化合物1は、実施例の化合物に比べて発光量子効率 η_{ext} が低く、遅延蛍光も観測されなかった。これは、ドナー部であるアミノ基で、ベンゼン環同士の間には橋かけ構造がなく、環が形成されていないことに起因するものと推測される。

[化43]



産業上の利用可能性

[0094] 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

- [0095] 1 基板
2 陽極

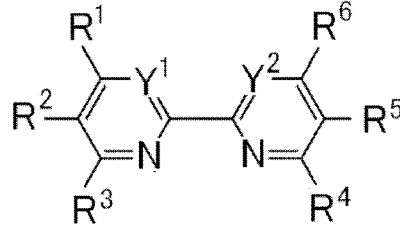
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物からなる発光材料。

[化1]

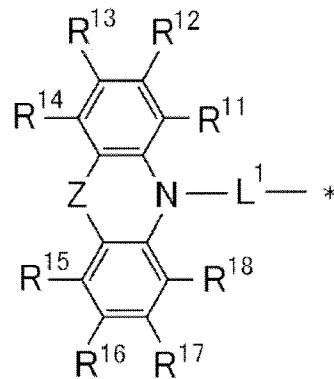
一般式（1）



[一般式（1）において、Y¹およびY²は各々独立にNまたはC（R⁷）を表し、R¹～R⁷は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹およびR²の少なくとも一方とR⁵およびR⁶の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式（2）で表される基を表す。]

[化2]

一般式（2）

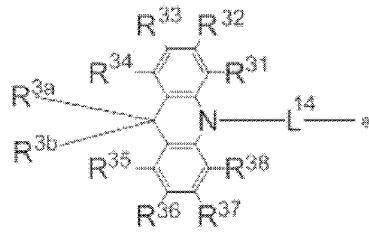


[一般式（2）において、Zは連結鎖長が1原子である2価の連結基を表す。L¹は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、*は一般式（1）における複素環への結合部位を表す。R¹¹～R¹⁸は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

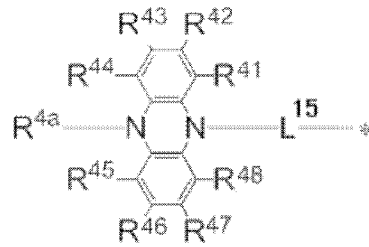
[請求項2] 一般式（2）で表される基が、下記一般式（3）～（7）のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

[化3-1]

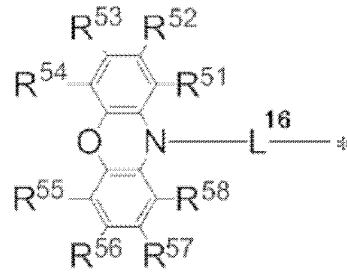
一般式 (3)



一般式 (4)

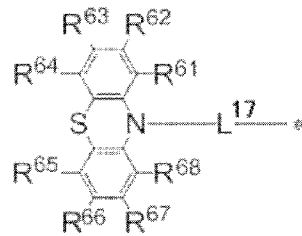


一般式 (5)

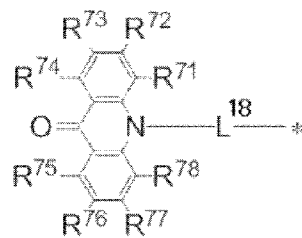


[化3-2]

一般式 (6)



一般式 (7)



[一般式(3)～(7)において、 $L^{14} \sim L^{18}$ は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、*は一般式(1)における複素環への結合部位を表す。 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 R^{4a} 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{68}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 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^{3a} と R^{3b} 、 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^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{75} と R^{76} 、 R^{76} と R^{77} 、 R^{77} と R^{78} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項3] 一般式(1)の R^2 および R^5 が各々独立に一般式(2)で表される基であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光材料。

[請求項4] 一般式(1)の Y^1 および Y^2 がともにNであるか、ともにC(R^7)であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項5] 一般式(2)の L^1 が単結合であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項6] 分子中に存在する一般式(2)で表される基が、すべて同一であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の発光材料。

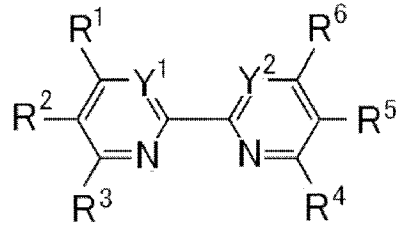
[請求項7] 分子が回転対称構造を有していることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項8] 分子が線対称構造を有していることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の発光材料。

[請求項9] 下記一般式(1)で表される化合物からなる遅延蛍光体。

[化4]

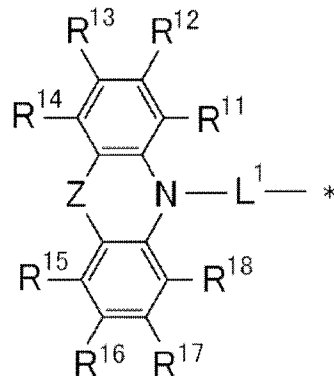
一般式 (1)



[一般式 (1) において、Y¹およびY²は各々独立にNまたはC (R⁷) を表し、R¹~R⁷は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹およびR²の少なくとも一方とR⁵およびR⁶の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式 (2) で表される基を表す。]

[化5]

一般式 (2)



[一般式 (2) において、Zは連結鎖長が1原子である2価の連結基を表す。L¹は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、*は一般式 (1) における複素環への結合部位を表す。R¹¹~R¹⁸は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁷とR¹⁸はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項10] 請求項1~8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。

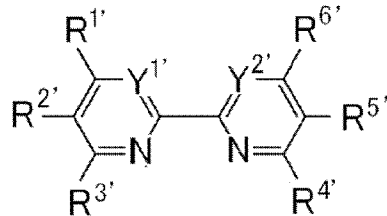
[請求項11] 遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項10に記載の有機発光素子。

[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。

[請求項13] 下記一般式(1')で表される化合物。

[化6]

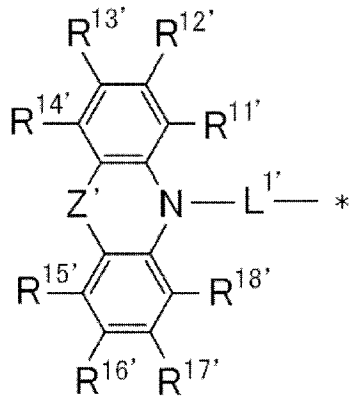
一般式(1')



[一般式(1')において、Y^{1'} および Y^{2'} は各々独立にNまたはC (R^{7'})を表し、R^{1'} ~ R^{7'} は各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R^{1'} および R^{2'} の少なくとも一方と R^{5'} および R^{6'} の少なくとも一方は、各々独立に下記一般式(2')で表される基を表す。]

[化7]

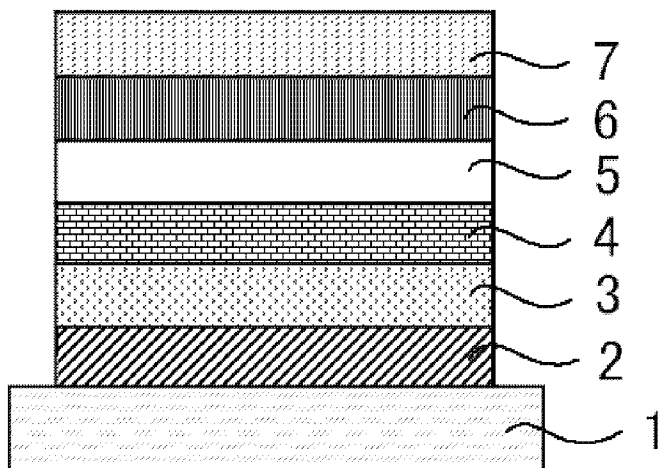
一般式(2')



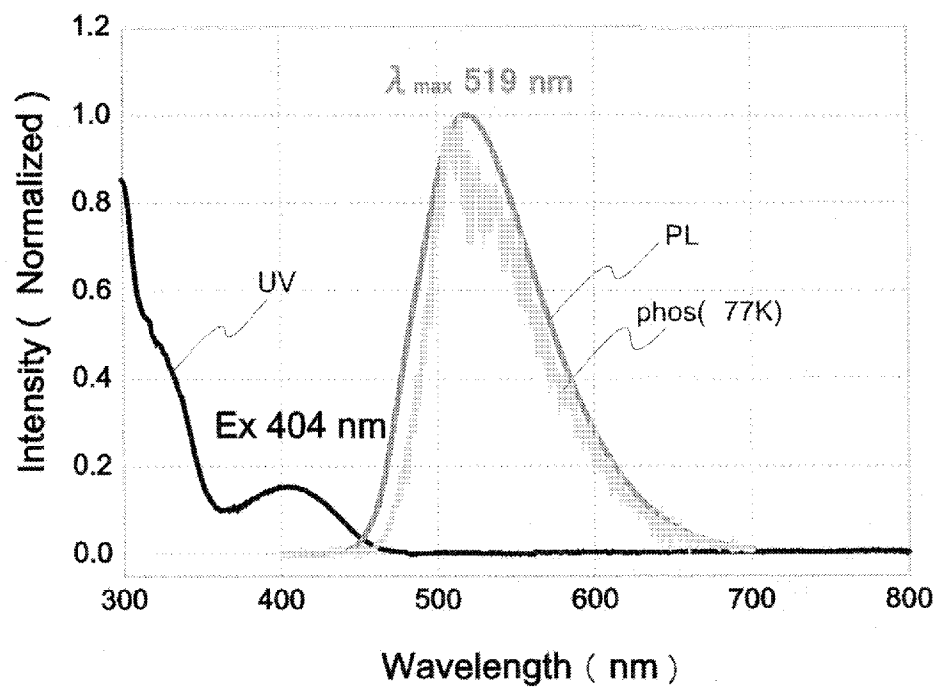
[一般式(2')において、Z' は連結鎖長が1原子である2価の連結基を表す。L^{1'} は単結合、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、*は一般式(1)における複素環への結合部位を表す。R^{11'} ~ R^{18'} は、各々独立に水素原子または置換基を表す。R^{11'} と R^{12'}、R^{12'} と R^{13'}、R^{13'} と R^{14'}、R^{15'} と R^{16'}、R^{16'} と R^{17'}、R^{17'} と R^{18'} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成してい

てもよい。]

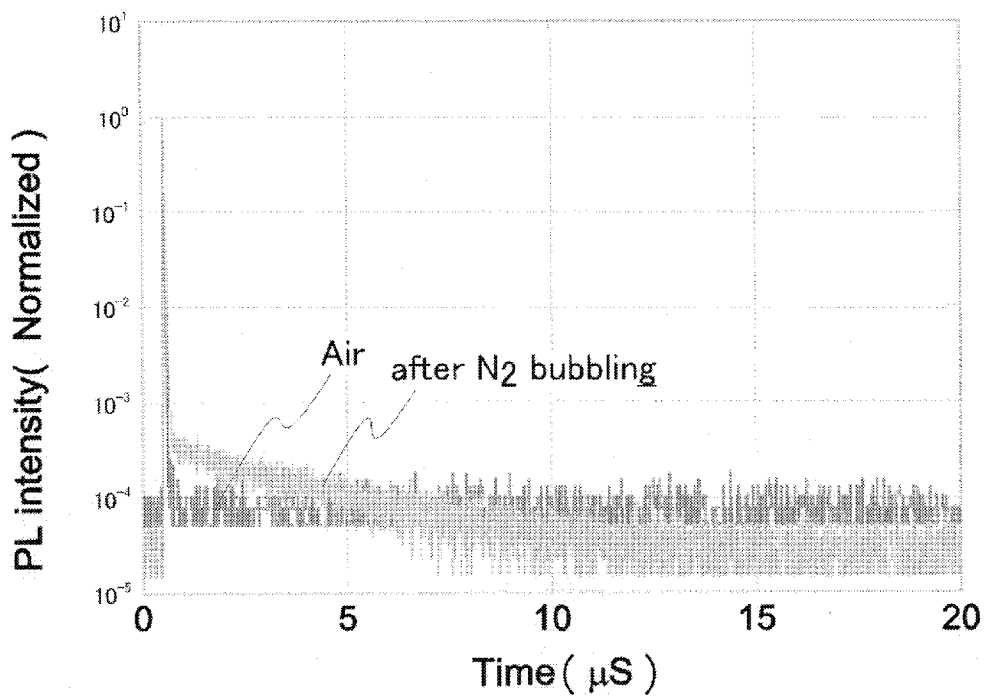
[図1]



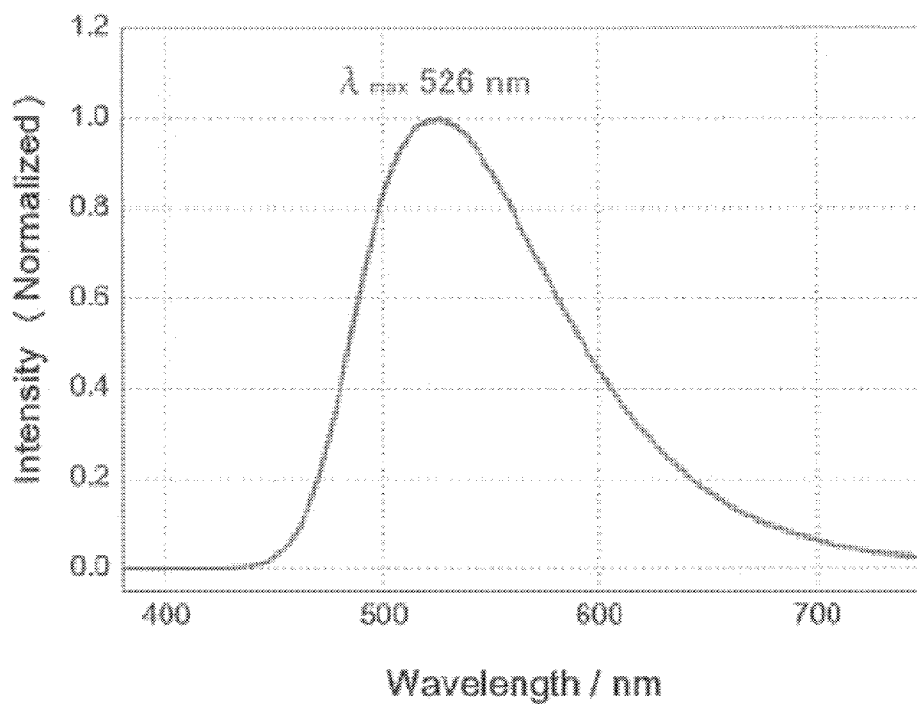
[図2]



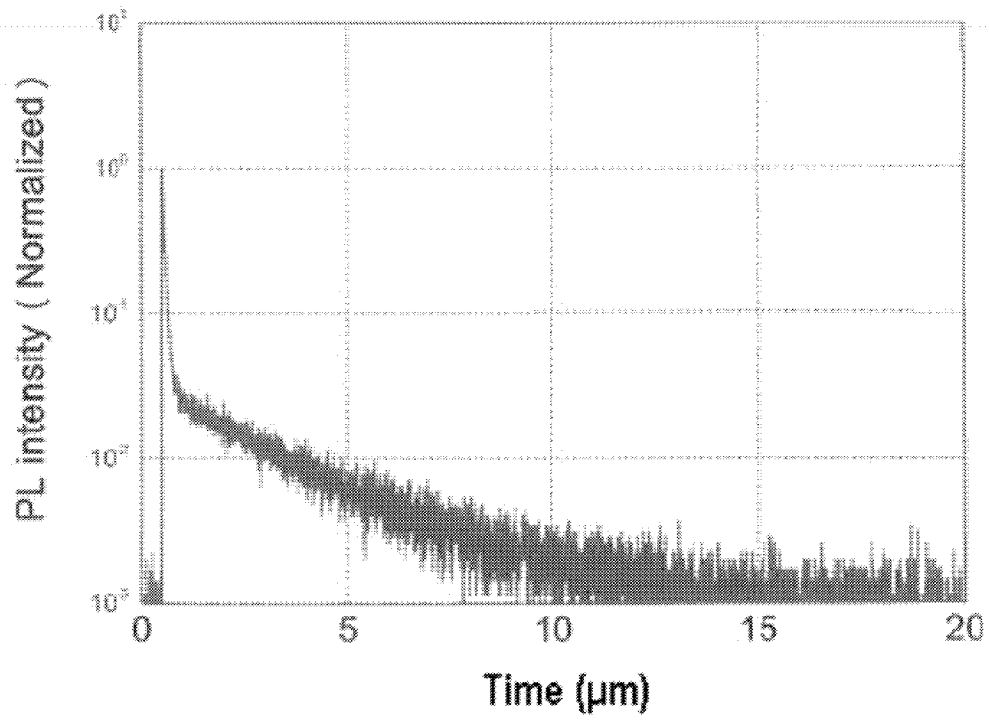
[圖3]



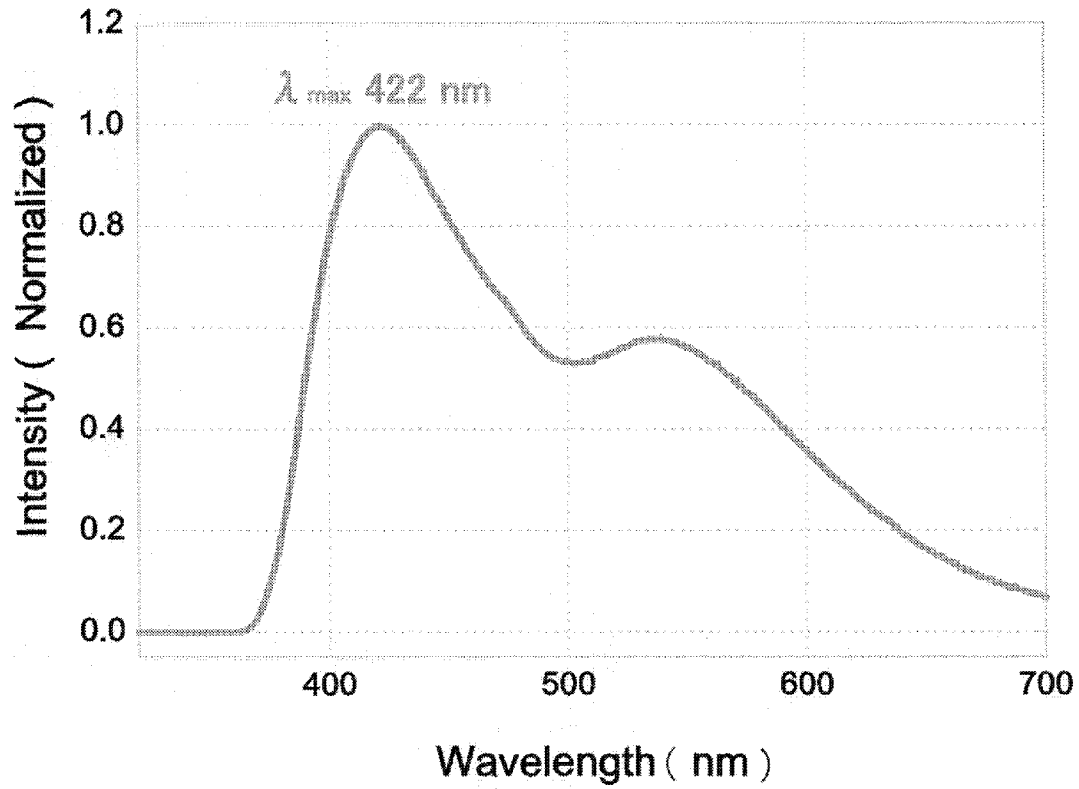
[圖4]



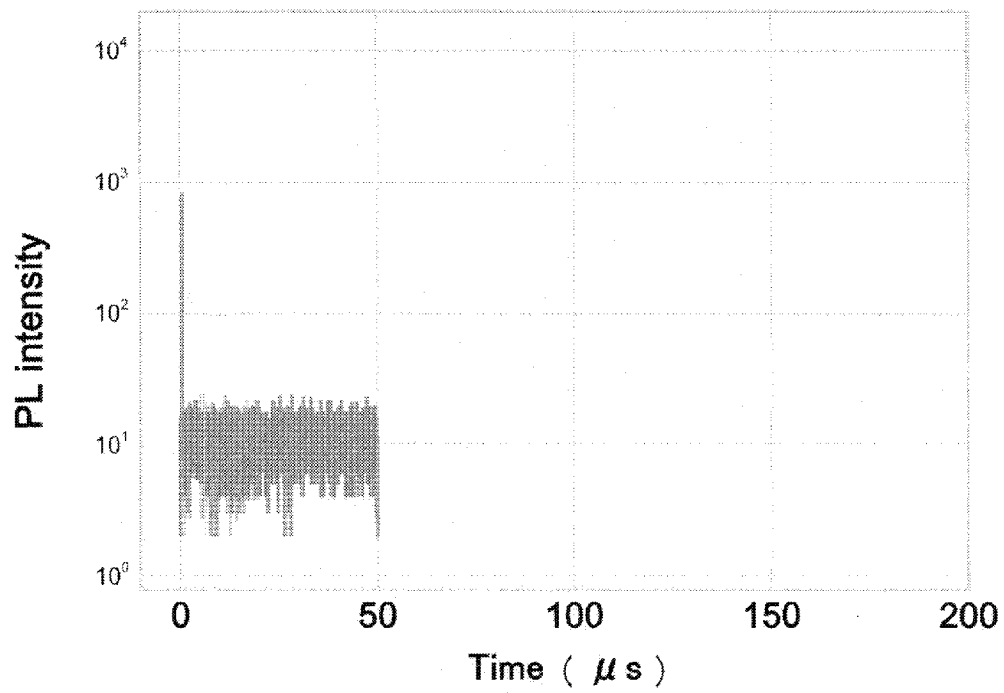
[図5]



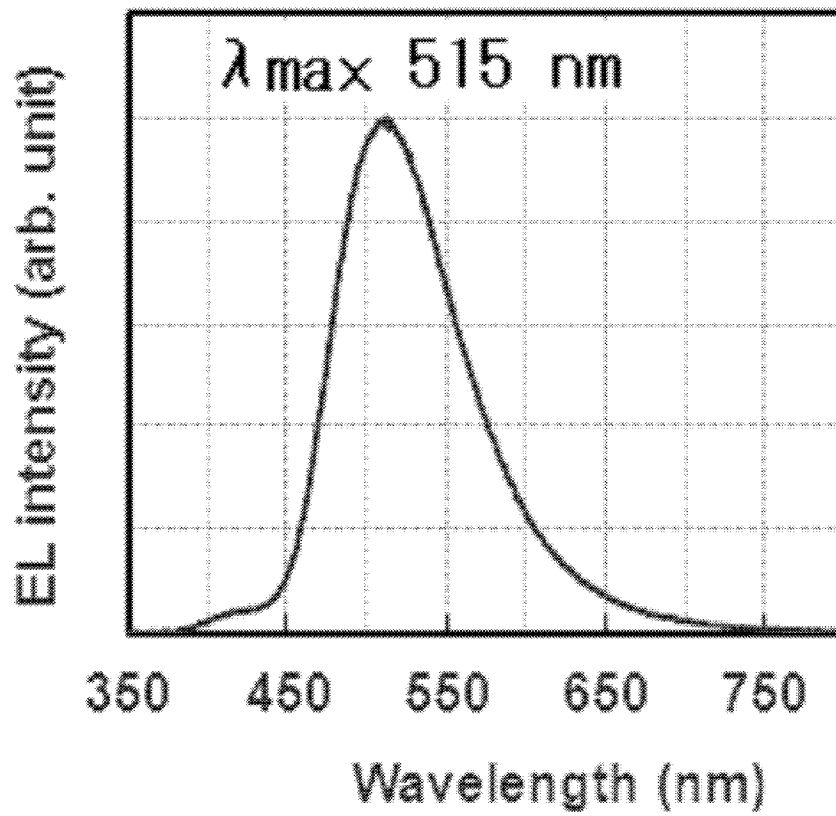
[図6]



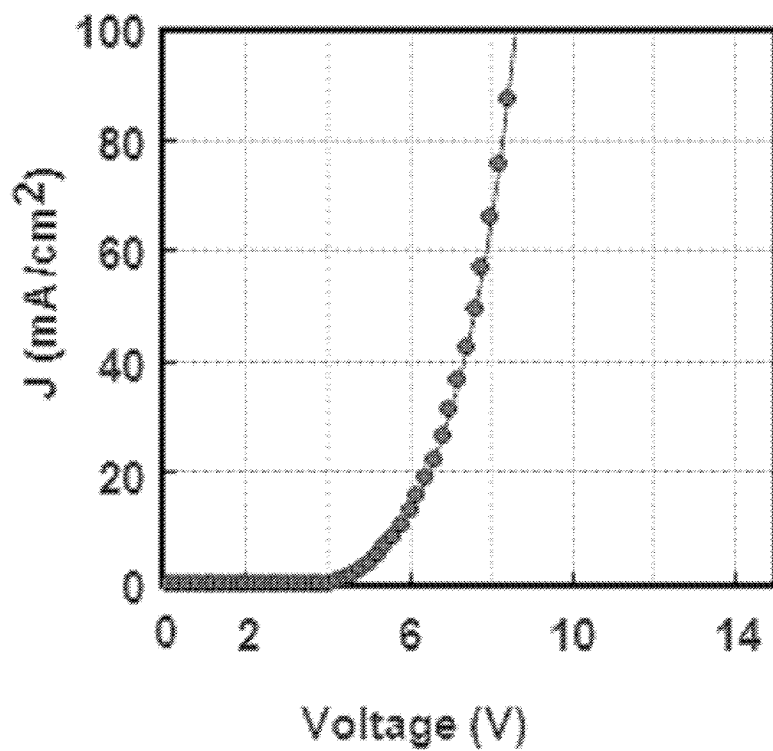
[図7]



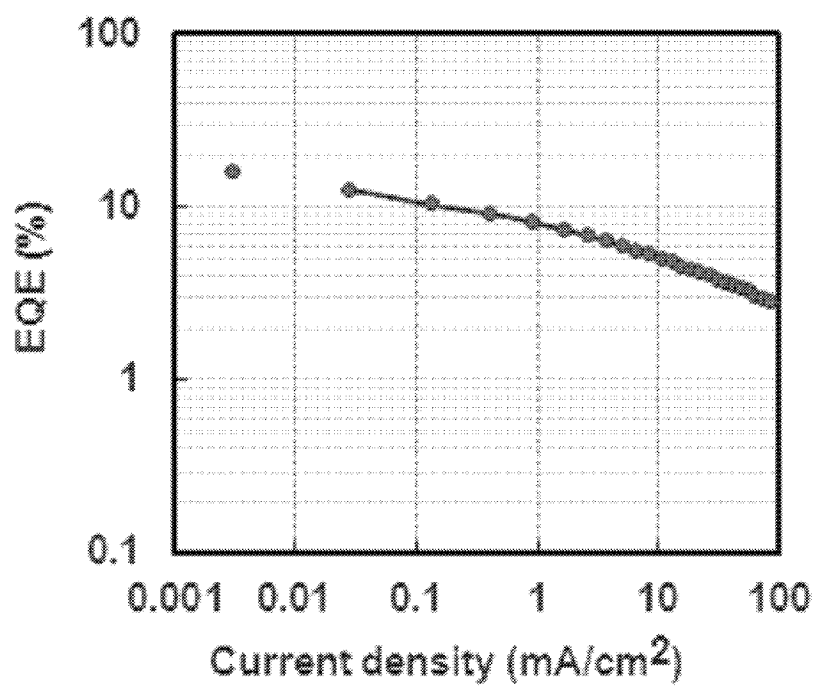
[図8]



[Fig 9]



[Fig 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/050722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)n,
C07D413/14(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K11/06, H01L51/50, C07D401/14, C07D413/14

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	G. Valchanov, et al., Tuning the optical absorption of potential blue emitters, Organic Electronics, 2013.08.02, Volume 14, Issue 11, Pages 2727-2736	1-13
A	WO 2012/149999 A1 (MERCK PATENT GMBH), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; Beispiel Verbindung 23 & JP 2014-527022 A & US 2014/0070146 A1 & EP 2705550 A1 & CN 103503188 A & KR 10-2014-0045368 A	1-13
A	WO 2011/071255 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims; examples 1 to 2; compounds 16 to 20 & KR 10-2011-0066494 A & TW 201130805 A	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 March 2015 (02.03.15)	Date of mailing of the international search report 10 March 2015 (10.03.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D. Hanss and O. S. Wenger, Variation of charge transfer kinetics in structurally closely related dyads with rhenium photosensitizers, <i>Inorganica Chimica Acta</i> , 2009.02.08, Volume 362, Issue 10, Pages 3415-3420	1-13
A	L. D. Ciana, et al., Synthesis of Side-Chain Derivatives of 2,2'-Bipyridine, <i>The Journal of Organic Chemistry</i> , 1989.03.01, Volume 54, Issue 7, Pages 1731-1735	1-13
A	JP 2009-170815 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims; examples 1 to 11 (Family: none)	1-13
A	JP 4060802 B2 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 December 2007 (28.12.2007), claims; examples 1 to 7 & US 2005/0127823 A1 & EP 1486550 A1 & WO 2003/078541 A1 & KR 10-0957288 B1 & CN 1643105 A & TW 200305353 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)n, C07D413/14(2006.01)n

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, H01L51/50, C07D401/14, C07D413/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	G. Valchanov, et al., Tuning the optical absorption of potential blue emitters, Organic Electronics, 2013. 08. 02, Volume 14, Issue 11, Pages 2727-2736	1-13
A	WO 2012/149999 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2012. 11. 08, Claims, Beispiel Verbindung 23 & JP 2014-527022 A & US 2014/0070146 A1 & EP 2705550 A1 & CN 103503188 A & KR 10-2014-0045368 A	1-13

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.03.2015	国際調査報告の発送日 10.03.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 内藤 康彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V	4864
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/071255 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2011.06.16, Claims, Examples 1-2, Compounds 16-20 & KR 10-2011-0066494 A & TW 201130805 A	1-13
A	D. Hanss and O. S. Wenger, Variation of charge transfer kinetics in structurally closely related dyads with rhenium photosensitizers, Inorganica Chimica Acta, 2009.02.08, Volume 362, Issue 10, Pages 3415-3420	1-13
A	L. D. Ciana, et al., Synthesis of Side-Chain Derivatives of 2,2'-Bipyridine, The Journal of Organic Chemistry, 1989.03.01, Volume 54, Issue 7, Pages 1731-1735	1-13
A	JP 2009-170815 A (三井化学株式会社) 2009.07.30, 特許請求の範 囲及び実施例 1 - 1 1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 4060802 B2 (出光興産株式会社) 2007.12.28, 特許請求の範囲及 び実施例 1 - 7 & US 2005/0127823 A1 & EP 1486550 A1 & WO 2003/078541 A1 & KR 10-0957288 B1 & CN 1643105 A & TW 200305353 A	1-13