(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
2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/011955 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C07D 519/00* (2006.01)
C07C 255/58 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067970

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 13 日(13.07.2012)

(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 2011-157032 2011 年 7 月 15 日(15.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川　哲也 **(NAKAGAWA Tetsuya)** [JP/JP]; 〒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)** [JP/JP]; 〒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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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

[続葉有]

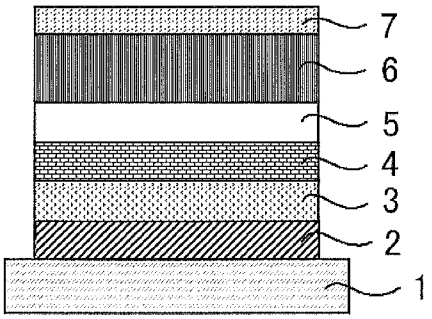
(54) **Title**: DELAYED-FLUORESCENCE MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING SAME

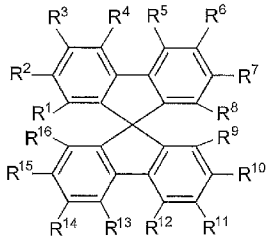
(54) 発明の名称 : 遅延蛍光材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) **Abstract**: A delayed-fluorescence material comprising a compound represented by general formula. At least one of R^1 through R^8 represents an electron-donating group, with the rest representing hydrogen atoms, and at least one of R^9 through R^{16} represents an electron-withdrawing group, with the rest representing hydrogen atoms.

(57) 要約: 下記一般式で表される化合物からなる遅延蛍光材料［R^1～R^8の少なくとも１つは電子供与基で、他は水素原子を表し、R^9～R^{16}の少なくとも１つは電子吸引基で、他は水素原子を表す。］。

［図1］





WO 2013/011955 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

遅延蛍光材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001]　本発明は、発光効率が高い新規遅延蛍光材料とそれを発光層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ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、ホール輸送材料、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、スピロビフルオレン骨格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、これまでにも幾つかの提案がなされてきている。

[0003]　例えば特許文献１には、スピロビフルオレン骨格を有する化合物を正孔遮蔽層に用いたリン光有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。また、特許文献２には、カルバゾール基が２つ結合したスピロビフルオレン骨格を有する化合物を発光層のホスト材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。さらに、特許文献３には、フェニルビニル基やフェニル基で置換されたスピロビフルオレン骨格を有する化合物を発光層のホスト材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。また、特許文献４には、ビフェニル基で置換されたスピロビフルオレン骨格を有する化合物だけで構成される発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。また、特許文献５には、１～３個のスピロビフルオレン環で置換されたベンゼンまたはナフタレン化合物だけで構成される発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。また、特許文献６には、３～６個のスピロビフルオレン環で置換され

たベンゼン化合物だけで構成される発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００６－５２８８３６号公報

特許文献2：特開２０１０－２７６８１号公報

特許文献3：特開２００１－３０７８７９号公報

特許文献4：特開平７－２７８５３７号公報

特許文献5：特開２００２－１２１５４７号公報

特許文献6：特開２００６－２５６９８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このようにスピロビフルオレン骨格を有する化合物については、これまで種々の検討がなされており、有機エレクトロルミネッセンス素子への応用に関する幾つかの提案がなされている。しかしながら、スピロビフルオレン骨格を有する化合物のすべてについて網羅的な研究がされ尽くされているとは言えない。特に、スピロビフルオレン骨格を有する化合物の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料としての用途については、ほんの一部の化合物について有用性が確認されているに過ぎない。また、スピロビフルオレン骨格を有する化合物の化学構造とその化合物の発光材料としての有用性の間には、明確な関係が見出されるに至っておらず、化学構造に基づいて発光材料としての有用性を予測することは困難な状況にある。さらに、スピロビフルオレン骨格を有する化合物は、合成が必ずしも容易ではないことから、化合物を提供すること自体に困難が伴うこともある。本発明者らはこれらの課題を考慮して、スピロビフルオレン骨格を有する種々の化合物を合成して、その有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料としての有用性を詳細に評価することを目的として検討を進めた。また、発光材料として有用な化合

物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を一般化することも目的として鋭意検討を進めた。

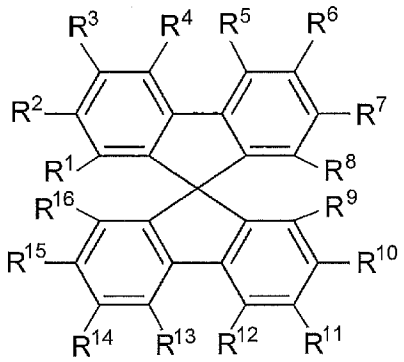
課題を解決するための手段

[0006] 上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、スピロビフルオレン骨格を有する特定の化合物に、有機エレクトロルミネッセンス素子の遅延蛍光材料として優れた性質があることを見出した。本発明者らは、この知見に基づいて、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。

[0007] [１] 下記一般式（１）で表される化合物からなる遅延蛍光材料。

[化1]

一般式（１）



[一般式（１）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも１つは電子供与基を表す。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は、各々独立に水素原子または電子吸引基であって、少なくとも１つは電子吸引基を表す。]

[２] 一般式（１）のR^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも２つが電子供与基であることを特徴とする[１]に記載の遅延蛍光材料。

[３] 一般式（１）のR^1、R^2、R^3およびR^4の少なくとも１つが電子供与基であって、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つが電子供与基であることを特徴とする[１]に記載の遅延蛍光材料。

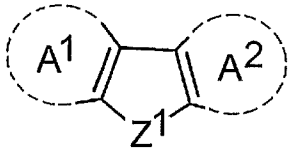
［４］　一般式（１）のＲ^{2}およびＲ^{3}の少なくとも１つが電子供与基であって、Ｒ^{6}およびＲ^{7}の少なくとも１つが電子供与基であることを特徴とする［１］に記載の遅延蛍光材料。

［５］　一般式（１）のＲ^{2}またはＲ^{3}が電子供与基であって、Ｒ^{6}またはＲ^{7}が電子供与基であることを特徴とする［１］に記載の遅延蛍光材料。

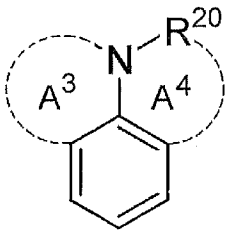
［６］　Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の少なくとも１つは、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする［１］～［５］のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［化2］

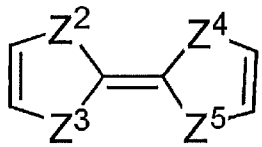
一般式（２）



一般式（３）



一般式（４）

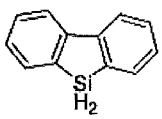


［一般式（２）において、Ｚ^{1}は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表し、Ａ^{1}およびＡ^{2}として各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式（３）において、Ｒ^{20}は水素原子、アリール基またはＡ^{4}で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表し、Ａ^{3}およびＡ^{4}として各々独立に、ヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式（４）において、Ｚ^{1}、Ｚ^{2}、Ｚ^{3}およ

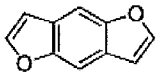
びＺ^{4}は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。］

［７］　Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の少なくとも１つは、下記Ｄ１～Ｄ１０のいずれかの骨格を含む電子供与基であることを特徴とする［１］～［５］のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

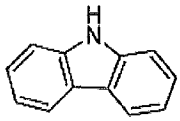
［化3］



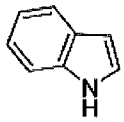
D1



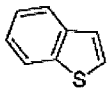
D2



D3



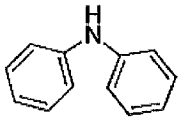
D4



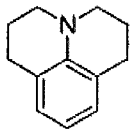
D5

D6

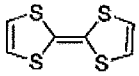
D7



D8



D9



D10

［８］　Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の少なくとも１つが前記Ｄ３またはＤ９で表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする［７］に記載の遅延蛍光材料。

［９］　一般式（１）のＲ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}およびＲ^{16}の少なくとも２つが電子吸引基であることを特徴とする［１］～［８］のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［１０］　一般式（１）のＲ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}およびＲ^{12}の少なくとも１つが電子吸引基であって、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}およびＲ^{16}の少なくとも１つが電子吸引基であることを特徴とする［１］～［８］のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［１１］　一般式（１）のＲ^{10}またはＲ^{11}が電子吸引基であって、Ｒ^{14}またはＲ^{15}が電子吸引基であることを特徴とする［１］～［８］のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［１２］　一般式（１）のＲ^{10}またはＲ^{11}がシアノ基であって、Ｒ^{14}またはＲ^{15}がシアノ基であることを特徴とする［１］～［８］のいずれか一項に記

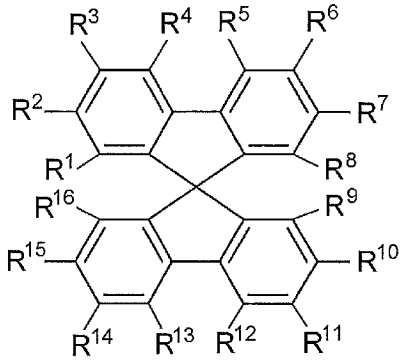
載の遅延蛍光材料。

[0008] ［１３］　陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも１層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、［１］～［１２］のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料を前記発光層に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

［１４］　下記一般式（１’）で表される化合物。

[化4]

一般式（１’）



［一般式（１’）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも１つは上記一般式（２）～（４）のいずれかで表される骨格を含む電子供与基を表す。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は、各々独立に水素原子または電子吸引基であって、少なくとも１つは電子吸引基を表す。］

［１５］　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つは上記Ｄ１～Ｄ８のいずれかで表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする［１４］に記載の化合物。

［１６］　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つが前記Ｄ９で表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする［１５］に記載の化合物。

発明の効果

[0009]　本発明の遅延蛍光材料は、スピロビフルオレン骨格を有する初めての遅延蛍光材料である。本発明の遅延蛍光材料を発光材料として用いれば、発光効

率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例の有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成を示す概略断面図である。

[図2]実施例１における共蒸着膜の発光スペクトルである。

[図3]実施例１におけるＰＬ過渡減衰を示すグラフである。

[図4]実施例１における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5]実施例１における温度と発光効率の関係を示すグラフである。

[図6]実施例１における長寿命発光の単寿命発光に対する強度比と温度の逆数との関係を示すグラフある。

[図7]実施例１における電流密度と外部量子効率の関係を示すグラフである。

[図8]実施例１における電流密度－電圧－輝度（J-V-L）特性を示すグラフである。

[図9]実施例４２における溶液の発光スペクトルである。

[図10]実施例４２におけるＰＬ過渡減衰を示すグラフである。

[図11]実施例４３におけるＰＬ過渡減衰を示すグラフである。

発明を実施するための形態

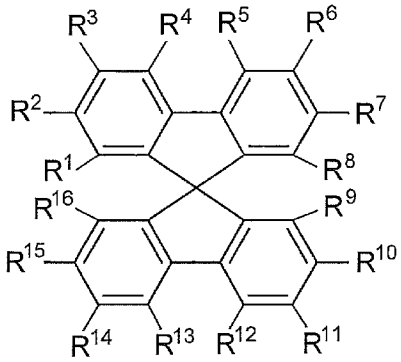
[0011] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0012] ［一般式（１）で表される化合物］

本発明の遅延蛍光材料は、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。そこで、一般式（１）で表される化合物について、まず説明する。

[化5]

一般式（１）



[0013] 一般式（１）のＲ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}は、各々独立に水素原子または電子供与基を表す。ただし、これらの少なくとも１つは電子供与基を表す。これらの２つ以上が電子供与基を表すとき、２つ以上の電子供与基は同一であっても異なっていてもよい。好ましいのは、同一である場合である。Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}のうち、電子供与基を表すものはＲ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}およびＲ^{7}のいずれか１つ以上、望ましくは２つ以上であることが好ましく、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{6}およびＲ^{7}のいずれか１つ以上、望ましくは２つ以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{6}およびＲ^{7}のいずれか１つ以上、望ましくは２つ以上であり、２つである場合はＲ^{2}およびＲ^{3}のいずれか１つと、Ｒ^{6}およびＲ^{7}のいずれか１つであることが好ましい。

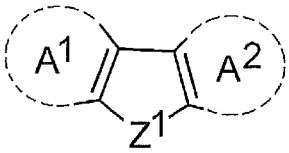
[0014] Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}が表す電子供与基は、スピロビフルオレン環に結合したときに電子をスピロビフルオレン環に対して供与する性質を有する基である。電子供与基は、芳香族基、ヘテロ芳香族基、脂肪族基のいずれであってもよく、これらの２つ以上が複合した基であってもよい。電子供与基の例として、アルキル基（直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数１～６であり、より好ましくは炭素数１～３であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる）、アルコキシ基（直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数１～６であ

り、より好ましくは炭素数１～３であり、具体例としてメトキシ基を挙げることができる）、アミノ基または置換アミノ基（好ましくは芳香族基で置換されたアミノ基であり、具体例としてジフェニルアミノ基、アニリル基、トリルアミノ基を挙げることができる）、アリール基（単環でも融合環でもよいし、さらにアリール基で置換されていてもよく、具体例としてフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基を挙げることができる）、複素環構造を含む電子供与基（好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子供与基である。具体例として、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジュロリジル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基を挙げることができる。）等を挙げることができる。電子供与基は、例えばσｐ値が－０．０６以下であるものが好ましく、－０．１４以下であるものがより好ましく、－０．２８以下であるものがさらに好ましい。

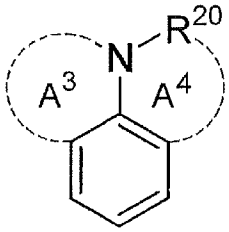
[0015] R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8のうちの少なくとも１つは、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される骨格を含む電子供与基であることが好ましい。

[化6]

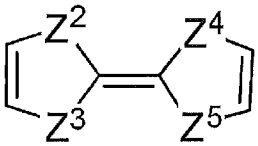
一般式（２）



一般式（３）



一般式（４）



[0016] 一般式（２）において、Ｚ^{1}は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表す。また、一般式（２）におけるＡ^{1}およびＡ^{2}は、各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよいし、これらの環を形成していなくてもよい。例えば、Ｚ^{1}が窒素原子であるとき、Ａ^{1}およびＡ^{2}が両方ともベンゼン環を形成している場合は、一般式（２）はカルバゾール骨格を表す。また、Ａ^{1}がベンゼン環を形成していて、Ａ^{2}が環構造を形成していない場合は、一般式（２）はインドール骨格を表す。さらに、Ａ^{1}およびＡ^{2}が両方とも環構造を形成していない場合は、一般式（２）はピロール骨格を表す。他の例として、Ｚ^{1}が珪素原子であるとき、Ａ^{1}およびＡ^{2}が両方ともベンゼン環を形成している場合は、一般式（２）はシラフロオレン骨格を表す。また、Ｚ^{1}が硫黄原子であるとき、Ａ^{1}がベンゼン環を形成していて、Ａ^{2}が環構造を形成していない場合は、一般式（２）はベンゾチオフェン骨格を表す。

一般式（２）のＡ^{1}およびＡ^{2}が環構造を形成しているとき、その環構造は複数の環が融合した融合環構造であってもい。そのような融合環は、芳香環どうしが融合したものであってもよいし、ヘテロ芳香環どうしが融合したものであってもよいし、脂肪環どおりが融合したものであってもよいし、さらには芳香環とヘテロ芳香環のように異なる種類の環が融合したものであってもよく、特に制限されない。また、融合する環どうしは同一であっても異なっていてもよい。例えば、Ｚ^{1}が硫黄原子であるとき、Ａ^{1}がフラン環がベンゼン環に融合した環構造を形成していて、Ａ^{2}が環構造を形成していない場合は、一般式（２）はベンゾジフラン骨格を表す。

一般式（２）のＡ^{1}およびＡ^{2}が形成しうる環構造は、芳香環または複素芳香環であることが好ましく、芳香環であることがより好ましい。

[0017] Ａ^{1}およびＡ^{2}が形成しうる芳香環はベンゼン環である。Ａ^{1}およびＡ^{2}が形成しうるヘテロ芳香環としては、例えばフラン環、チオフェン環、ピロール環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、ピリジン環、ピリダジン

環、ピリミジン環、ピラジン環を挙げることができる。A^1およびA^2が形成しうる脂肪環として、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキサジエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタトリエン環を挙げることができる。A^1およびA^2が形成しうる非芳香族ヘテロ環として、例えば、ピロリン環、イミダゾリン環、ピラゾリン環を挙げることができる。A^1およびA^2が形成しうる融合環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、キサンテン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナジン環、フェナントロリン環等を挙げることができる。

[0018] 一般式（３）において、R^{20}は水素原子、アリール基またはA^4で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表す。また、一般式（３）におけるA^3およびA^4は、各々独立にヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよいし、これらの環を形成していなくてもよい。A^3およびA^4が形成しうるヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環の具体例については、上記のA^1およびA^2が形成しうるヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環の具体例を参照することができる。また、R^{20}が採りうるアリール基は、１つの芳香環からなるものであってもよいし、２以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリール基の環構成炭素数は、６～２２であることが好ましく、６～１８であることがより好ましく、６～１４であることがさらに好ましく、６～１０であること（すなわちベンゼン環、ナフタレン環）がさらにより好ましく、フェニル基が最も好ましい。

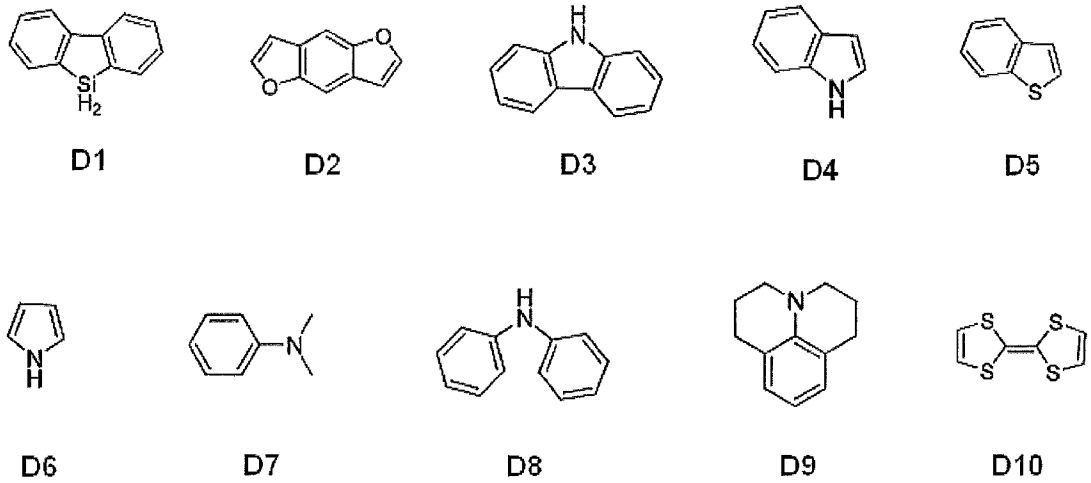
[0019] 一般式（３）で表される構造の例として、例えば、R^{20}が水素原子で、A^3が環構造を形成していない場合は、一般式（３）はアニリン骨格を表す。また、R^{20}がベンゼン環で、A^3が環構造を形成していない場合は、一般式（３）はジフェニルアミン骨格を表す。さらに、R^{20}がピペリジン環を形成する

のに必要な原子群であり、A^3がピペリジン環を形成している場合は、一般式（３）はジュロリジン骨格を表す。

[0020] 一般式（４）において、Z^1、Z^2、Z^3およびZ^4は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。これらの原子は同一であっても異なっていてもよいが、好ましいのは同一である場合である。

[0021] 以下に一般式（２）～（４）で表される環構造の好ましい具体例を例示する。ただし、本発明において採用することができる環構造は、これらの具体例によって限定的に解釈されることはない。

[化7]



[0022] 一般式（２）～（４）で表される骨格に結合する原子または原子群は、置換基全体が電子供与性を示すように選択することができる。これらの骨格に結合することができる典型的な置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を挙げることができる。また、電子供与基を置換基として採用することも好ましい。

本明細書でいうアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、１～２０であることが好ましく、１～１２であることがより好ましく、１～６であることがさらに好ましく、１～３であること（すなわちメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基）がさらにより好ましい。環状のアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シ

クロヘキシル基、シクロヘプチル基を挙げることができる。

本明細書でいうアリール基は、１つの芳香環からなるものであってもよいし、２以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリール基の環構成炭素数は、６～２２であることが好ましく、６～１８であることがより好ましく、６～１４であることがさらに好ましく、６～１０であること（すなわちフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基）がさらにより好ましく、フェニル基が最も好ましい。

本明細書でいうアルコキシ基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルコキシ基である。アルコキシ基の炭素数は、１～２０であることが好ましく、１～１２であることがより好ましく、１～６であることがさらに好ましく、１～３であること（すなわちメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基）がさらにより好ましい。環状のアルコキシ基としては、例えばシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基を挙げることができる。

本明細書でいうアリールオキシ基は、１つの芳香環からなるものであってもよいし、２以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリールオキシ基の炭素数は、６～２２であることが好ましく、６～１８であることがより好ましく、６～１４であることがさらに好ましく、６～１０であること（すなわちフェニルオキシ基、１－ナフチルオキシ基、２－ナフチルオキシ基）がさらにより好ましい。

[0023] 一般式（１）のR^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は、各々独立に水素原子または電子吸引基を表す。ただし、これらの少なくとも１つは電子吸引基を表す。これらの２つ以上が電子吸引基を表すとき、２つ以上の電子吸引基は同一であっても異なっていてもよい。好ましいのは、同一である場合である。R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}のうち、電子吸引基を表すものはR^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}およびR^{15}のいずれか１つ以上、望ましくは２つ以上であることが好ましく、R^{1}

^{0}、Ｒ^{11}、Ｒ^{14}およびＲ^{15}のいずれか１つ以上、望ましくは２つ以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{14}およびＲ^{15}のいずれか１つ以上、望ましくは２つ以上であり、２つである場合はＲ^{10}およびＲ^{11}のいずれか１つと、Ｒ^{14}およびＲ^{15}のいずれか１つであることが好ましい。

[0024] 一般式（１）のＲ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}およびＲ^{16}が表す電子吸引基は、スピロビフルオレン環に結合したときに電子をスピロビフルオレン環から吸引する性質を有する基である。電子吸引基は、芳香族基、ヘテロ芳香族基、脂肪族基のいずれであってもよく、これらの２つ以上が複合した基であってもよい。電子吸引基の例として、ニトロ基、パーフルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～６であり、より好ましくは炭素数１～３であり、具体例としてトリフルオロメチル基を挙げることができる）、スルホニル基、複素環構造を含む電子吸引基（そのような電子吸引基群として例えばトリアジノ基以外の電子吸引基群を挙げることができ、好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子吸引基であり、具体例として、オキサジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基等を挙げることができる）、フォスフィンオキシド構造を含む基、シアノ基等を挙げることができる。電子吸引基は、例えばσp値が０．０２以上であるものが好ましく、０．３４以上であるものがより好ましく、０．６２以上であるものがさらに好ましい。また、好ましい電子吸引基として、シアノ基またはシアノ基よりも電子吸引性が大きな基（例えばニトロ基）を挙げることができる。

[0025] 一般式（１）で表される化合物の集合体として、種々の化合物群を規定することが可能である。例えば、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の少なくとも１つが電子供与基で置換されていてもよいジアリールアミノ基であって、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}およびＲ^{16}の少なくとも１つがシアノ基である化合物群や、一般式（１）からその化合物群を除いた化合物群などを挙げることができる。

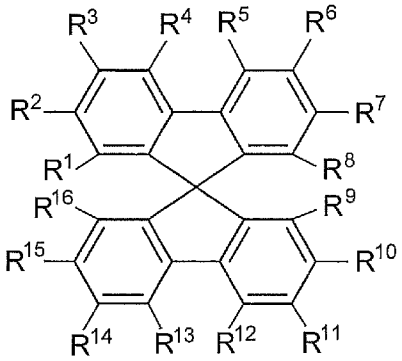
一般式（１）で表される化合物の別の集合体として、例えば、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}のうちの１１～１４個が水素原子である化合物群を挙げることもできる。このとき、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8のうちの４～７個が水素原子であることが好ましく、６または７個が水素原子であることがより好ましい。また、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}のうちの４～７個が水素原子であることが好ましく、６または７個が水素原子であることがより好ましい。好ましい例として、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8のうちの７個が水素原子であって、なおかつR^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}のうちの７個が水素原子である化合物や、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8のうちの６個が水素原子であって、なおかつR^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}のうちの６個が水素原子である化合物を挙げることができる。

一般式（１）で表される化合物のさらに別の集合体として、例えば、モノスピロビフルオレン化合物群を挙げることもできる。この化合物群では、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}が、スピロビフルオレン環を含む基であることはない。

[0026] 一般式（１）で表される化合物のさらに別の集合体として、下記一般式（１’）で表される化合物群を挙げることもできる。一般式（１’）は新規化合物を包含するものである。

[化8]

一般式（1’）



［一般式（1’）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも１つは上記一般式（２）～（４）のいずれかで表される骨格を含む電子供与基を表す。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は、各々独立に水素原子または電子吸引基であって、少なくとも１つは電子吸引基を表す。］

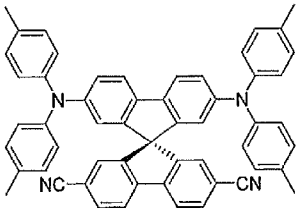
[0027] 一般式（1’）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つは上記Ｄ１～Ｄ８のいずれかで表される骨格を含む電子供与基である化合物群を好ましく例示することができる。また、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つが前記Ｄ９で表される骨格を含む電子供与基である化合物群も好ましく例示することができ、その中でも、さらに前記電子吸引基がシアノ基である化合物群や、２つ以上の電子供与基と２つ以上の電子吸引基を有する化合物群や、後掲の合成例１で合成される化合物１０やその誘導体を挙げることができる。

[0028] 一般式（１）で表される化合物の分子量は、例えば該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より好ましい。分子量の下限値については、例えば３５０以上とすることができる。

[0029] 以下において、一般式（１）で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式（１）で表される化合物はこれらの

具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。なお、表中において、Ｄ１～Ｄ１０は上記の骨格を有する無置換の電子供与基を表し、ＣＮはシアノ基を表し、Ｈは水素原子を表す。

[0030] [化9]



1

[0031] [表1]

化合物番号	R^2	R^7	R^{10}	R^{15}	その他のR
2	D１	D１	CN	CN	H
3	D２	D２	CN	CN	H
4	D３	D３	CN	CN	H
5	D４	D４	CN	CN	H
6	D５	D５	CN	CN	H
7	D６	D６	CN	CN	H
8	D７	D７	CN	CN	H
9	D８	D８	CN	CN	H
１０	D９	D９	CN	CN	H
１１	D10	D10	CN	CN	H
１２	H	D１	H	CN	H
１３	H	D２	H	CN	H
１４	H	D３	H	CN	H
１５	H	D４	H	CN	H
１６	H	D５	H	CN	H
１７	H	D６	H	CN	H
１８	H	D７	H	CN	H
１９	H	D８	H	CN	H
２０	H	D９	H	CN	H
２１	H	D10	H	CN	H

[0032]

［表2］

化合物番号	R^3	R^6	R^{11}	R^{14}	その他のR
２２	Ｄ１	Ｄ１	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２３	Ｄ２	Ｄ２	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２４	Ｄ３	Ｄ３	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２５	Ｄ４	Ｄ４	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２６	Ｄ５	Ｄ５	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２７	Ｄ６	Ｄ６	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２８	Ｄ７	Ｄ７	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
２９	Ｄ８	Ｄ８	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
３０	Ｄ９	Ｄ９	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
３１	D10	D10	ＣＮ	ＣＮ	Ｈ
３２	Ｈ	Ｄ１	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３３	Ｈ	Ｄ２	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３４	Ｈ	Ｄ３	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３５	Ｈ	Ｄ４	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３６	Ｈ	Ｄ５	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３７	Ｈ	Ｄ６	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３８	Ｈ	Ｄ７	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
３９	Ｈ	Ｄ８	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
４０	Ｈ	Ｄ９	Ｈ	ＣＮ	Ｈ
４１	Ｈ	D10	Ｈ	ＣＮ	Ｈ

［0033］　９－カルバゾリル基を２つ有する上記化合物４は公知化合物であり、既知の化合物合成法を組み合わせることにより合成することが可能である。例えば、化合物１は、２，７－ジシアノスピロビフルオレンをヨウ化剤でジヨード化することにより、２’、７’－ジヨウ化－２，７－ジシアノスピロビフルオレンとし、さらにジフェニルアミンと反応させることによって合成することができる。また、本発明の化合物は、置換スピロビフルオレンをジブロミド化して、例えばＤ１～Ｄ１０の構造を有するボロン酸と反応させることによって合成することもできる。本発明の他の化合物もこれらの方法を必要に応じて改変したり、既知の合成法と組み合わせたりすることにより合成することができる。なお、各ステップの反応条件は、公知の反応条件を選択して採用することができる。

［0034］［有機エレクトロルミネッセンス素子］

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極、および陽極

と陰極の間に有機層を有する構造を備えている。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。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層に一般式（１）で表される化合物を含むものである。

一般式（１）で表される化合物を、熱活性化遅延蛍光材料として有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いれば、高い発光効率を従来よりも安価に達成しうる。従来は、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するために、励起子生成効率が高いリン光材料を用いた研究が活発に行われてきた。しかしながら、リン光材料を用いる場合は、ＩｒやＰｔといった希少金属を利用する必要があるため、コストが高くなるという問題があった。遅延蛍光材料を用いれば、このような高価な材料を必要としないため、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を安価に提供することが可能になる。特に一般式（１）で表される化合物は、Ｔ１レベルとＳ１レベルのエネルギー差（ΔE_{ST}）が従来の遅延蛍光材料と比べて極めて小さい。そして、一般式（１）で表される化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、従来は低かった外部量子効率を飛躍的に高めることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、電流効率、電力効率、輝度のいずれも極めて高く、現時点における世界最高水準に達するものであり、極めて有用である。

[0035] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極と有機層と陰極を積層した構造を有するものである。単層型有機エレクトロルミネッセンス素子の場合は、陽極と陰極の間に発光層だけを備えているが、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子には複数の有機層を備えていることが好ましい。発光層以外の有機層は、その機能に応じて、ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロック層、発光層、ホールブロック層、電子輸送層、電子注入層などと呼ばれ、既知の材料を適宜組み合わせて用いることができる。陽極と陰極を含めた具体的な構成例として、陽極＼発光層＼陰極、陽極＼ホ

ール注入層＼発光層＼陰極、陽極＼ホール注入層＼ホール輸送層＼発光層＼陰極、陽極＼ホール注入層＼発光層＼電子注入層＼陰極、陽極＼ホール注入層＼ホール輸送層＼発光層＼電子注入層＼陰極、陽極＼ホール注入層＼発光層＼電子輸送層＼電子注入層＼陰極、陽極＼ホール注入層＼ホール輸送層＼発光層＼電子輸送層＼電子注入層＼陰極、陽極＼発光層＼電子注入層＼陰極、陽極＼発光層＼電子注入層＼電子輸送層＼陰極、陽極＼ホール注入層＼発光層＼ホール阻止層＼電子注入層＼陰極を挙げることができる。これらの陽極＼有機層＼陰極の構造は、基板の上に形成することができる。なお、本発明で採用することができる構成はこれらに限定されるものではない。また、一般式（１）で表される化合物は発光層に用いることが特に好ましいが、一般式（１）で表される化合物を電荷輸送材料等として発光層以外の有機層に用いることを排除するものではない。

[0036] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各有機層や電極を製造する際には、既知の製造方法を適宜選択して採用することができる。また、各有機層や電極には、既知の有機エレクトロルミネッセンス素子に採用されている種々の材料を選択して用いることができる。さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子には、公知の技術や公知の技術から容易に想到しうる様々な改変を必要に応じて加えることができる。以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する代表的な材料について説明するが、本発明の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材料は以下の記載によって制限的に解釈されることはない。

[0037] （基板）

基板は、陽極＼有機層＼陰極の構造を支える支持体として機能するとともに、陽極＼有機層＼陰極の構造を製造する際の基板として機能するものである。基板は、透明材料で構成されていても、半透明ないし不透明な材料で構成されていてもよい。陽極側から発光を取り出す場合は、透明な基板を用いることが好ましい。基板を構成する材料として、ガラス、石英、金属、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリスルホンを挙げる

ことができる。可撓性を有する基板を用いれば、フレキシブルな有機エレクトロルミネッセンス素子とすることができる。

[0038] （陽極）

陽極は、有機層へ向けてホールを注入する機能を有する。そのような陽極としては、仕事関数が高い材料を用いることが好ましく、例えば４ｅＶ以上の材料を用いることが好ましい。具体的には、金属（例えば、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金）、金属酸化物（例えば、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウムと酸化スズの混合物［ＩＴＯ］、酸化亜鉛と酸化インジウムの混合物［ＩＺＯ］）、ハロゲン化金属（例えば、ヨウ化銅）、カーボンブラックを挙げることができる。また、ポリアニリン、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリピロール等の導電性ポリマーを用いることも可能である。陽極側から発光を取り出す場合は、ＩＴＯやＩＺＯなどの発光に対する透過率が高い材料を用いることが好ましい。透過率は、１０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましく、８０％以上であることがさらに好ましい。また、陽極の厚みは、通常は３ｎｍ以上であり、１０ｎｍ以上であることが好ましい。上限値は、例えば１μｍ以下とすることができるが、陽極に透明性が要求されない場合はさらに厚くてもよく、例えば、上記の基板としての機能を陽極が兼ね備えるようにすることもできる。陽極は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。導電性ポリマーを陽極に用いる場合は、電解重合法を用いて基板上に陽極を形成することも可能である。陽極の形成後は、ホール注入機能を向上させること等を目的として表面処理を行うことができる。表面処理の具体例として、プラズマ処理（例えば、アルゴンプラズマ処理、酸素プラズマ処理）、ＵＶ処理、オゾン処理などが挙げられる。

[0039] （ホール注入層およびホール輸送層）

ホール注入層は、ホールを陽極から発光層側へ輸送する機能を有する。ホール注入層は、一般に陽極の上に形成されることから、陽極表面との密着性に優れた層であることが好ましい。このため、薄膜形成能が高い材料で構成

されることが好ましい。ホール輸送層は、ホールを発光層側へ輸送する機能を有している。ホール輸送層には、ホール輸送性に優れた材料から構成される。

ホール注入層およびホール輸送層には、ホール移動度が高くてイオン化エネルギーが小さいホール輸送材料を用いる。イオン化エネルギーは、例えば４．５～６．０ｅＶのものを好ましく選択することができる。ホール輸送材料としては、有機エレクトロルミネッセンス素子のホール注入層またはホール輸送層に用いることができるとされている種々の材料を適宜選択して用いることができる。ホール輸送材料は、繰り返し単位を有するポリマー材料であってもよいし、低分子化合物であってもよい。

[0040] ホール輸送材料として、例えば、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、シラン系重合体、アニリン系共重合体、チオフェン系重合体、ポルフィリン化合物を挙げることができる。

[0041] 好ましいホール輸送材料として芳香族第三級アミン化合物を挙げることができ、具体的には、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－（３－メチルフェニル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－（４－メチルフェニル）－１，１’－フェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－（４－メチルフェニル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－（メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ’－（４－ｎ－ブチルフェニル）－フェナントレン－９，１０－ジアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（４－ジ－４－トリルアミノフェニル）－４－フェニル－シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４

’－ジフェニルアミノ－４－ビフェニリル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４’－ジフェニルアミノ－４－フェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４’－ジフェニルアミノ－４－フェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）ベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４’－フェニル（１－ナフチル）アミノ－４－フェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４’－フェニル（１－ナフチル）アミノ－４－フェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）ベンジジン等を挙げることができる。また、好ましいホール輸送材料としてフタロシアニン系化合物を挙げることもでき、具体的には、H_2Ｐｃ、ＣｕＰｃ、ＣｏＰｃ、ＮｉＰｃ、ＺｎＰｃ、ＰｄＰｃ、ＦｅＰｃ、ＭｎＰｃ、ＣｌＡｌＰｃ、ＣｌＧａＰｃ、ＣｌＩｎＰｃ、ＣｌＳｎＰｃ、Cl_2ＳｉＰｃ、（ＨＯ）ＡｌＰｃ、（ＨＯ）ＧａＰｃ、ＶＯＰｃ、ＴｉＯＰｃ、ＭｏＯＰｃ、ＧａＰｃ－Ｏ－ＧａＰｃを挙げることができる［Ｐｃはフタロシアニンを表す］。さらに、ポリ（エチレンジオキシ）チオフェン（ＰＥＤＯＴ）、酸化モリブデン等の金属酸化物、公知のアニリン誘導体も好ましく用いることができる。

[0042] 本発明で用いるホール輸送材料は、１層に１種のみを選択して用いてもよいし、１層に２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ホール注入層やホール輸送層は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。ホール注入層やホール輸送層の厚みは、通常は３ｎｍ以上であり、１０ｎｍ以上であることが好ましい。上限値は、例えば５μｍ以下とすることができる。

[0043] （発光層）

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、ホスト材料とドーパント材料を含むものであってもよいし、単一材料のみからなるものであってもよい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、一般式（１）で表される化合物を含む。

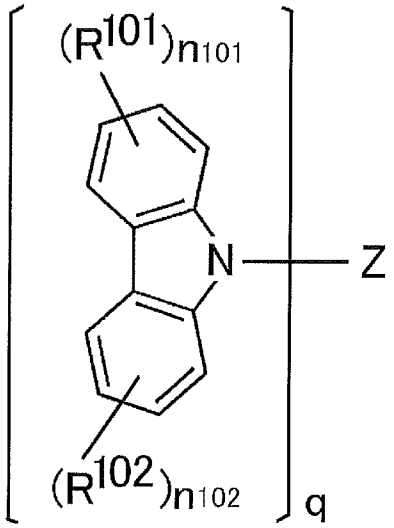
発光層がホスト材料とドーパント材料を含むとき、濃度消光を防ぐために、ドーパント材料はホスト材料に対して１０重量％以下で用いることが好ま

しく、６重量%以下で用いることがより好ましい。ドーパント材料およびホスト材料は、いずれも１種の材料を単独で用いてもよいし、２種以上の材料を組み合わせて用いてもよい。ドーピングは、ホスト材料とドーパント材料を共蒸着することにより行うことができるが、このときホスト材料とドーパント材料はあらかじめ混合しておいてから同時に蒸着してもよい。

[0044] 発光層に用いられるホスト材料として、カルバゾール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ジフェニルアントラセン誘導体等が挙げられる。これら以外にも、発光層のホスト材料として提案されているものを適宜選択して用いることができる。好ましいホスト材料として、例えば下記一般式（１０）で表される化合物を挙げることができる。

[化10]

一般式（１０）



[0045] 一般式（１０）において、Ｚはｑ価の連結基を表し、ｑは２～４のいずれかの整数を表す。R^{101}およびR^{102}は各々独立に置換基を表し、ｎ１０１およびｎ１０２は各々独立に０～４のいずれかの整数を表す。ｎ１０１が２～４のいずれかの整数であるとき、ｎ１０１個のR^{101}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ１０２が２～４のいずれかの整数であるとき、ｎ１０２個のR^{102}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。さらに、ｑ個の各構造単位におけるR^{101}、R^{102}、ｎ１０１およびｎ１０

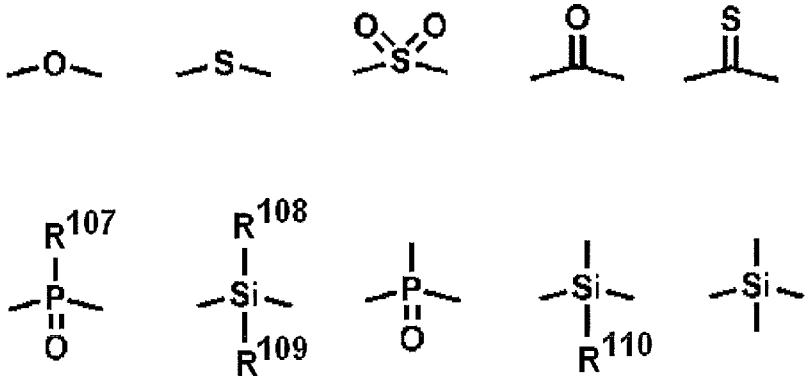
２は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0046] 一般式（１０）におけるＲ^{101}およびＲ^{102}が表す置換基として、例えば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ルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基を挙げることができる。好ましいのは、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、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基であり、より好ましいのは、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。

ｎ１０１およびｎ１０２は、各々独立に０～３のいずれかの整数であることが好ましく、０～２のいずれかの整数であることがより好ましい。また、ｎ１０１およびｎ１０２がいずれも０であるものも好ましい。

[0047] 一般式（１０）におけるＺは、芳香環または複素環を含む連結基であることが好ましい。芳香環は、単環であっても、２以上の芳香環が融合した融合環であってもよい。芳香環の炭素数は、６～２２であることが好ましく、６～１８であることがより好ましく、６～１４であることがさらに好ましく、６～１０であることがさらにより好ましい。芳香環の具体例として、ベンゼン環、ナフタレン環を挙げることができる。複素環は、単環であっても、１以上の複素環と芳香環または複素環が融合した融合環であってもよい。複素環の炭素数は５～２２であることが好ましく、５～１８であることがより好ましく、５～１４であることがさらに好ましく、５～１０であることがさらにより好ましい。複素環を構成する複素原子は窒素原子であることが好ましい。複素環の具体例として、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環を挙げることができる。一般式（１０）におけるＺは、芳香環または複素環を含むとともに、非芳香族連結基を含んでいてもよい。そのような非芳香族連結基として、以下の構造を有するものを挙げることができる。

[化11]

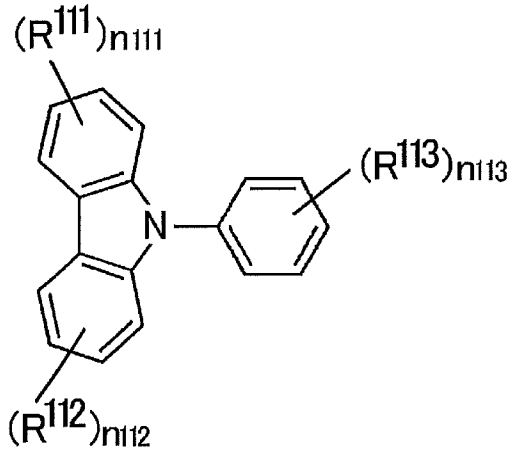


[0048] 上記の非芳香族連結基におけるＲ^{107}、Ｒ^{108}、Ｒ^{109}およびＲ^{110}は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基であることが好ましい。

[0049] 好ましいホスト材料として、例えば下記一般式（１１）で表される化合物も挙げることができる。

[化12]

一般式（１１）



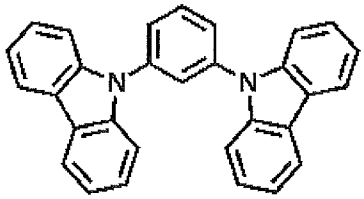
[0050] 一般式（１１）において、Ｒ^{111}、Ｒ^{112}およびＲ^{113}は各々独立に置換基を表し、ｎ１１１およびｎ１１２は各々独立に１～４のいずれかの整数を表し、ｎ１１３は１～５のいずれかの整数を表す。少なくとも１つのＲ^{111}、少なくとも１つのＲ^{112}、および少なくとも１つのＲ^{113}は、アリール基である

。ｎ１１１が２～４のいずれかの整数であるとき、ｎ１１１個のＲ^{111}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ１１２が２～４のいずれかの整数であるとき、ｎ１１２個のＲ^{112}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ１１３が２～５のいずれかの整数であるとき、ｎ１１３個のＲ^{113}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。

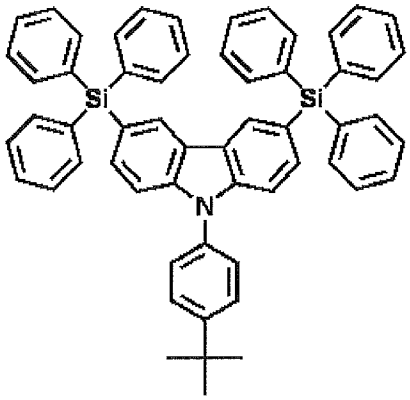
一般式（１１）におけるｎ１１１、ｎ１１２およびｎ１１３は１～３であることが好ましく、１または２であることがより好ましい。

[0051] 以下において、一般式（１０）または一般式（１１）で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式（１０）または一般式（１１）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。

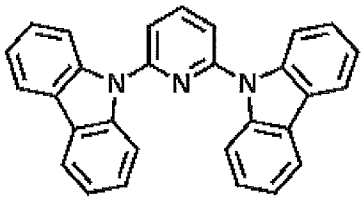
[化13]



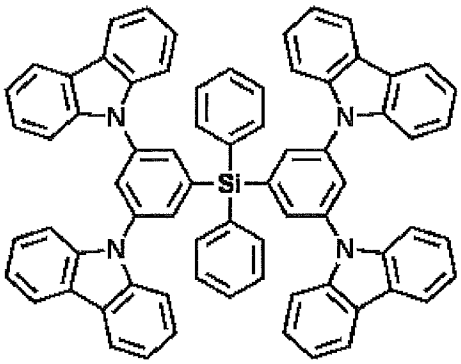
mCP



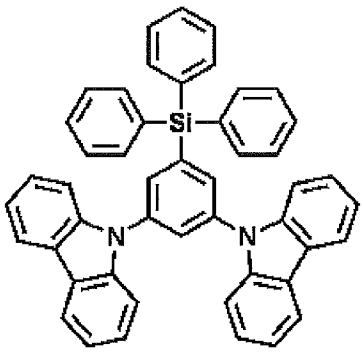
CzSi



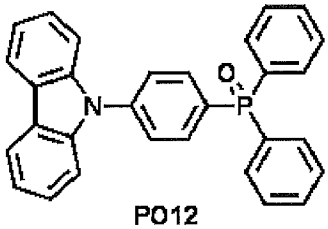
PYD2



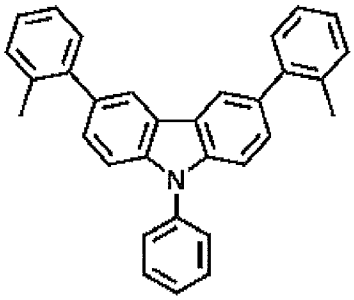
SimCP2



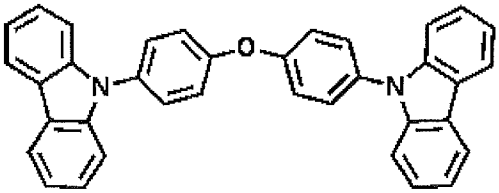
SimCP



PO12



CBZ



CBPE

[0052] （ホールブロック層）

ホールブロック層は、発光層を経由したホールが陰極側へ移動するのを防げる機能を有する。発光層と陰極側の有機層との間に形成されることが好ま

しい。ホールブロック層を形成する有機材料としては、アルミニウム錯体化合物、ガリウム錯体化合物、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体を挙げることができる。具体的には、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）（４－フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（２－メチル－８－ヒドロキシキノリナート）（４－フェニルフェノラート）ガリウム、２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＢＣＰ）等を挙げることができる。ホールブロック層には、１種の有機材料を選択して単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ホールブロック層は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。ホールブロック層の厚みは、通常は３ｎｍ以上であり、１０ｎｍ以上であることが好ましい。上限値は、例えば５μｍ以下とすることができる。

[0053]（電子注入層および電子輸送層）

電子注入層は、電子を陰極から発光層側へ輸送する機能を有する。電子注入層は、一般に陰極に接するように形成されることから、陰極表面との密着性に優れた層であることが好ましい。電子輸送層は、電子を発光層側へ輸送する機能を有している。電子輸送層には、電子輸送性に優れた材料から構成される。

電子注入層および電子輸送層には、電子移動度が高くてイオン化エネルギーが大きい電子輸送材料を用いる。電子輸送材料としては、有機エレクトロルミネッセンス素子の電子注入層または電子輸送層に用いることができるとされている種々の材料を適宜選択して用いることができる。電子輸送材料は、繰り返し単位を有するポリマー材料であってもよいし、低分子化合物であってもよい。

[0054] 電子輸送材料として、例えば、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘

導体、イミダゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、キノキサリン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体等を挙げることができる。好ましい電子輸送材料の具体例として、２，５－ビス（１－フェニル）－１，３，４－オキサゾール、２，５－ビス（１－フェニル）－１，３，４－チアゾール、２，５－ビス（１－フェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－(４”－ビフェニル)１，３，４－オキサジアゾール、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、１，４－ビス［２－(５－フェニルオキサジアゾリル)］ベンゼン、１，４－ビス［２－(５－フェニルオキサジアゾリル)－４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン］、２－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－(４”－ビフェニル)－１，３，４－チアジアゾール、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－チアジアゾール、１，４－ビス［２－(５－フェニルチアジアゾリル)］ベンゼン、２－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－(４”－ビフェニル)－１，３，４－トリアゾール、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－トリアゾール、１，４－ビス［２－(５－フェニルトリアゾリル)］ベンゼン、８－ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）亜鉛、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）銅、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）ガリウム、ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナート）ベリリウム、ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナート）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリナート）クロロガリウム、ビス（２－メチル－８－キノリナート）（ｏ－クレゾラート）ガリウム、ビス（２－メチル－８－キノリナート）（１－ナフトラート）アルミニウム、ビス（２－メチル－８－キノリナート）（２－ナフトラート）ガリウム等が挙げられる。

［0055］　本発明で用いる電子輸送材料は、１層に１種のみを選択して用いてもよい

し、１層に２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、電子注入層や電子輸送層は、例えば蒸着法、スパッタリング法、塗布法により形成することができる。電子注入層や電子輸送層の厚みは、通常は３ｎｍ以上であり、１０ｎｍ以上であることが好ましい。上限値は、例えば５μｍ以下とすることができる。

[0056] （陰極）

陰極は、有機層へ向けて電子を注入する機能を有する。そのような陰極としては、仕事関数が低い材料を用いることが好ましく、例えば４ｅＶ以下の材料を用いることが好ましい。具体的には、金属（例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀）、合金（例えば、アルミニウムーリチウム合金、マグネシウムー銀合金、マグネシウムーインジウム合金）を挙げることができる。陰極側から発光を取り出す場合は、透過率が高い材料を用いることが好ましい。透過率は、１０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましく、８０％以上であることがさらに好ましい。また、陰極の厚みは、通常は３ｎｍ以上であり、１０ｎｍ以上であることが好ましい。上限値は、例えば１μｍ以下とすることができるが、陰極に透明性が要求されない場合はさらに厚くてもよい。陰極は、例えば蒸着法、スパッタリング法により形成することができる。陰極の上には、陰極を保護するために保護層を形成することが好ましい。そのような保護層は、仕事関数が高くて安定な金属からなる層であることが好ましく、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属層を形成することができる。

[0057] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ＥＬディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネ

ッセンス照明に応用することができる。

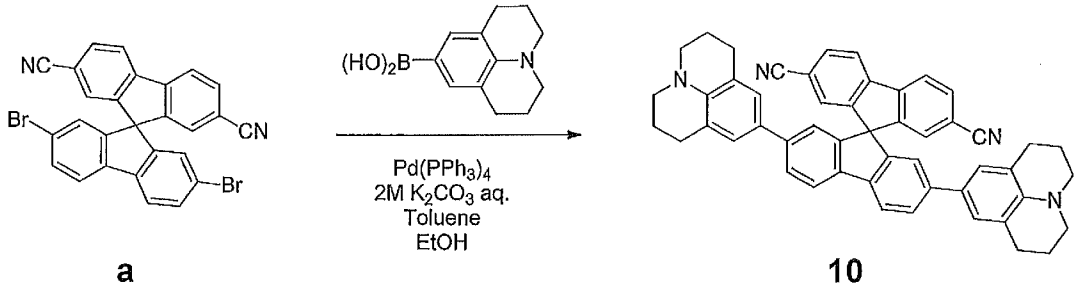
実施例

[0058] 以下に合成例、試験例および製造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。

[0059] （合成例１）

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物１０を合成した。

[化14]



[0060] ２，７－ジブロモ－２’，７’－ジシアノ－９，９’－スピロビフルオレン０．５２ｇ（０．９９ｍｍｏｌ、化合物ａ）、（２，３，６，７－テトラヒドロ－１Ｈ，５Ｈ－ベンゾ［ｉｊ］キノリジン－９－イル）ボロン酸０．６２ｇ（２．９ｍｍｏｌ）を１００ｍＬ三つ口フラスコに入れ、この混合物へ、トルエン１０ｍＬ、エタノール２ｍＬ、２Ｍ　炭酸カリウム水溶液３ｍＬを加えた。この混合物を、窒素を用いて２０分間バブリングした。バブリング後、この混合物へ、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．０９０ｇ（０．０７８ｍｍｏｌ）を加えた。この混合物を窒素気流下、７０℃で２１時間攪拌した。攪拌後、この混合物をトルエン２００ｍＬと水２００ｍＬに加えて攪拌した。攪拌後、有機層と水層を分離し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて、乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮して得た固体をメタノールで洗浄した。洗浄後、この固体をクロロホルムに溶解した後、ヘキサンを加えて再沈殿し、固体を得た。得られた固体を

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した（展開溶媒：クロロホルム）。精製後、得られたフラクションを濃縮し、固体を回収したところ、黄色粉末状固体（化合物１０）を収量０．２３ｇ、収率３３％で得た。

^{1}H NMR (500MHz, $CDCl_3$): 7.98 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.83 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.71 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.57 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 6.84 (s, 4H), 6.67 (s, 2H), 3.12 (d, J=11Hz, 8H), 2.72 (t, J=6.4Hz, 8H), 1.93 (d, J=11Hz, 8H).

MS(MALDI): m/z calcd: 708.33 $[M+H]^+$; found: 708.29.

[0061] （実施例１）

本実施例において、化合物１を用いて試験を行うとともに、図１に示す構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

（１）遅延蛍光の観測

６重量％の化合物１とｍＣＰを共蒸着することにより石英基板上に製膜し、発光スペクトルを測定した（図２）。共蒸着膜は黄色発光を示し、ＰＬ量子収率は２７％と高い値を示した。次に化合物１の熱活性化遅延蛍光特性を検討するために、ストリークカメラを用いて共蒸着膜のＰＬ過渡減衰を３００Ｋで測定した（図３）。ＰＬ過渡減衰曲線は２成分のフィッティングによく一致し、２４ｎｓの短寿命成分と２４μｓの長寿命成分が観測された。すなわち、化合物１によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。

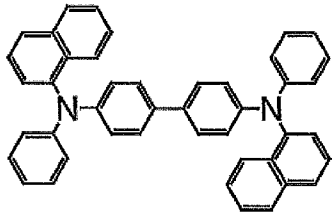
[0062] （２）有機エレクトロルミネッセンス素子の作製

ガラス１上にインジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）２をおよそ３０～１００ｎｍの厚さで製膜し、さらにその上にＮ，Ｎ’－ジ（ナフタレン－１－イル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン（α－ＮＰＤ）３を６０ｎｍの厚さで製膜した。次いで、６重量％の化合物１と４，４－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニル（ｍＣＰ）を共蒸着することによって発光層４を２０ｎｍの厚さで製膜した。さらにその上に、４，７－ジフェニル－１，１０－フェノアントロリン（Ｂｐｈｅｎ）５を厚さ４０ｎｍで

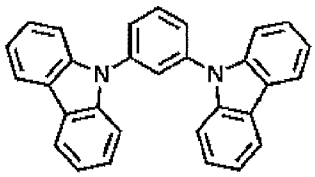
製膜した。次いで、マグネシウム－銀（ＭｇＡｇ）６を１００ｎｍ真空蒸着し、次いで銀（Ａｇ）７を２０ｎｍの厚さに蒸着して、図１に示す層構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

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測定した結果を図４に示す。最大電流で黄色発光を示した。温度と発光効率の関係を測定したところ図５に示すグラフが得られた。図５において、ΦTOTALは全発光、ΦTADF長寿命発光（遅延蛍光）、ΦPromptは単寿命発光を示す。温度上昇に伴ってΦTADFが大きくなっていることが確認され、Ｔ１からＳ１へ効率良く変換されていることが示された。図６は、温度の逆数と長寿命発光の単寿命発光に対する強度比との関係を示すグラフである（Berberan-Santos Plot）。Ｔ１レベルとＳ１レベルのエネルギー差（ΔE_{ST}）は０．０５７ｅＶであり、従来の遅延蛍光材料と比べて極めて小さいことが確認された。図８は、電流密度と外部量子効率の関係を示すグラフである。従来１．４％程度であった外部量子効率は、本実施例では４．４％に達した。図９は、半導体パラメーターアナライザーおよびパワーメータを用いて電流密度－電圧－輝度（J-V-L）特性を測定した結果を示すグラフである。電流効率１３．５ｃｄ／Ａ、電力効率１３．０ lm／W、駆動電圧１５Ｖにおいて１２０００ｃｄ／m^2を達成した。

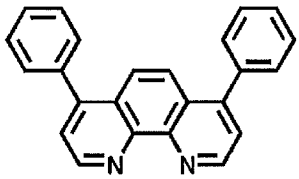
[0063] [化15]



α-NPD



mCP



BPhen

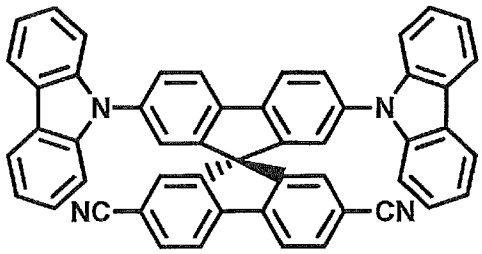
[0064] （実施例２～４１）

実施例１と同様にして、化合物２～４１についても有用性を確認することができる。

[0065] （実施例４２）

本実施例において、化合物４のトルエン溶液を調製して発光スペクトルを測定した（図９）。実施例１と同様にしてＰＬ過渡減衰を測定したところ、１１．５５ｎｓの短寿命成分と１２４．９μｓの長寿命成分が観測された（図１０）。すなわち、化合物４によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。

[化16]



4

[0066] （実施例４３）

合成例１で合成した化合物１０を用いて、実施例４２と同様に溶液の発光スペクトルを測定したところ５５０ｎｍをピークとする発光が認められた。また、ＰＬ過渡減衰を測定したところ、１０．６１ｎｓの短寿命成分と４３４．３８μｓの長寿命成分が観測された（図１１）。すなわち、化合物１０によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、低コストで製造することが可能であり、高い発光効率で高輝度を実現しうるものである。また、本発明の遅延蛍光材料は、そのような有機エレクトロルミネッセンス素子用の発光材料として有用である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0068] １　ガラス

２　ＩＴＯ

３　ｍＣＰ

４　発光層

５　Ｂｐｈｅｎ

６　ＭｇＡｇ

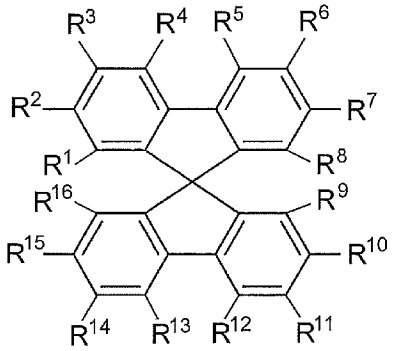
７　Ａｇ

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遅延蛍光材料。

［化1］

一般式（１）



［一般式（１）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも１つは電子供与基を表す。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は、各々独立に水素原子または電子吸引基であって、少なくとも１つは電子吸引基を表す。］

［請求項2］　一般式（１）のR^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも２つが電子供与基であることを特徴とする請求項１に記載の遅延蛍光材料。

［請求項3］　一般式（１）のR^1、R^2、R^3およびR^4の少なくとも１つが電子供与基であって、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つが電子供与基であることを特徴とする請求項１に記載の遅延蛍光材料。

［請求項4］　一般式（１）のR^2およびR^3の少なくとも１つが電子供与基であって、R^6およびR^7の少なくとも１つが電子供与基であることを特徴とする請求項１に記載の遅延蛍光材料。

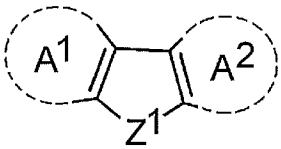
［請求項5］　一般式（１）のR^2またはR^3が電子供与基であって、R^6またはR^7が電子供与基であることを特徴とする請求項１に記載の遅延蛍光材料。

［請求項6］　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つ

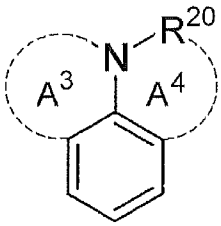
は、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［化2］

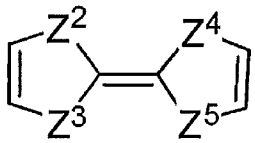
一般式（２）



一般式（３）



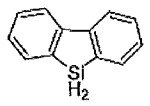
一般式（４）

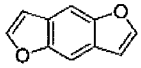


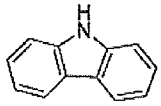
［一般式（２）において、Z^1は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表し、A^1およびA^2として各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式（３）において、R^{20}は水素原子、アリール基またはA^4で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表し、A^3およびA^4として各々独立に、ヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式（４）において、Z^1、Z^2、Z^3およびZ^4は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。］

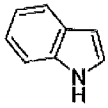
［請求項7］　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8の少なくとも１つは、下記Ｄ１～Ｄ１０のいずれかの骨格を含む電子供与基であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［化3］


D1

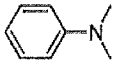

D2

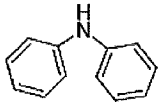

D3

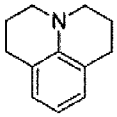

D4

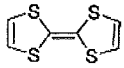
D5

D6


D7


D8


D9


D10

［請求項8］　Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]、Ｒ[7]およびＲ[8]の少なくとも１つが前記Ｄ３またはＤ９で表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする請求項７に記載の遅延蛍光材料。

［請求項9］　一般式（１）のＲ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]およびＲ[16]の少なくとも２つが電子吸引基であることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［請求項10］　一般式（１）のＲ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]およびＲ[12]の少なくとも１つが電子吸引基であって、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]およびＲ[16]の少なくとも１つが電子吸引基であることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［請求項11］　一般式（１）のＲ[10]またはＲ[11]が電子吸引基であって、Ｒ[14]またはＲ[15]が電子吸引基であることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

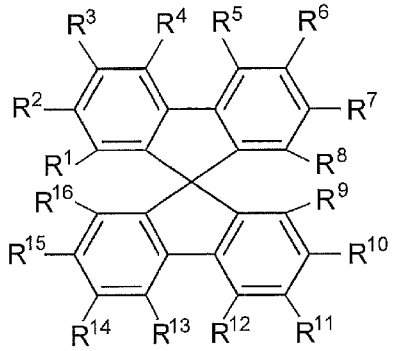
［請求項12］　一般式（１）のＲ[10]またはＲ[11]がシアノ基であって、Ｒ[14]またはＲ[15]がシアノ基であることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料。

［請求項13］　陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも１層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、請求項１～１２のいずれか一項に記載の遅延蛍光材料を前記発光層に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

［請求項14］　下記一般式（１’）で表される化合物。

［化4］

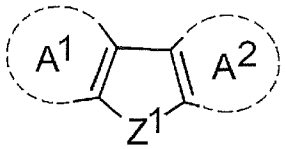
一般式（１’）



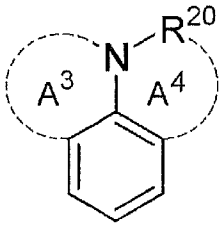
［一般式（１’）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7およびR^8は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも１つは下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される骨格を含む電子供与基を表す。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は、各々独立に水素原子または電子吸引基であって、少なくとも１つは電子吸引基を表す。］

［化5］

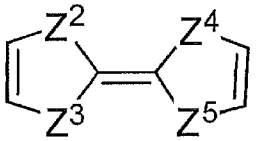
一般式（２）



一般式（３）



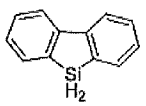
一般式（４）

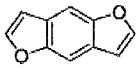


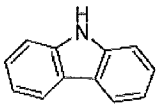
［一般式（２）において、Ｚ^{1}は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表し、Ａ^{1}およびＡ^{2}として各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式（３）において、Ｒ^{20}は水素原子、アリール基またはＡ^{4}で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表し、Ａ^{3}およびＡ^{4}として各々独立に、ヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式（４）において、Ｚ^{1}、Ｚ^{2}、Ｚ^{3}およびＺ^{4}は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。］

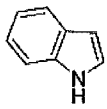
［請求項15］　Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の少なくとも１つは下記Ｄ１～Ｄ８のいずれかで表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする請求項１４に記載の化合物。

［化6］


D1

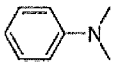

D2

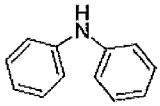

D3

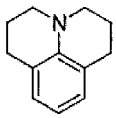

D4

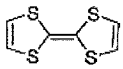
D5

D6


D7

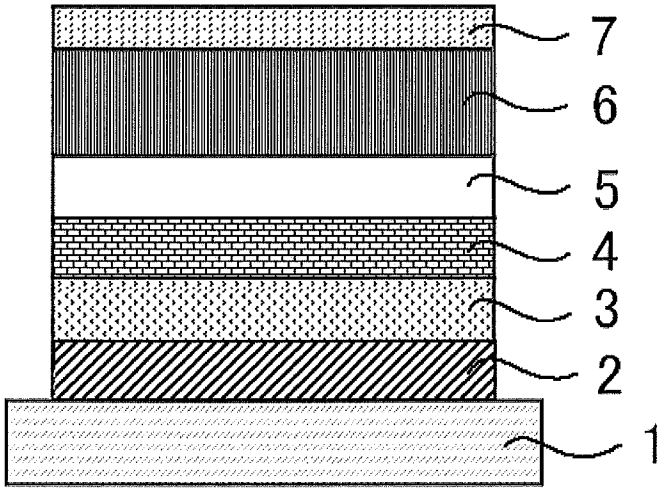

D8


D9

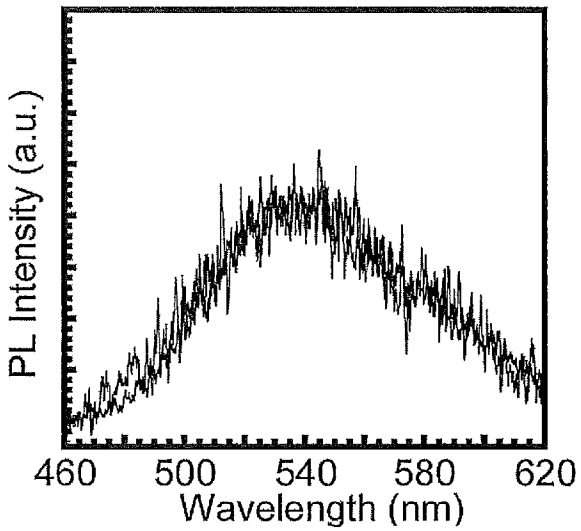

D10

［請求項16］　Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の少なくとも１つが前記Ｄ９で表される骨格を含む電子供与基であることを特徴とする請求項１５に記載の化合物。

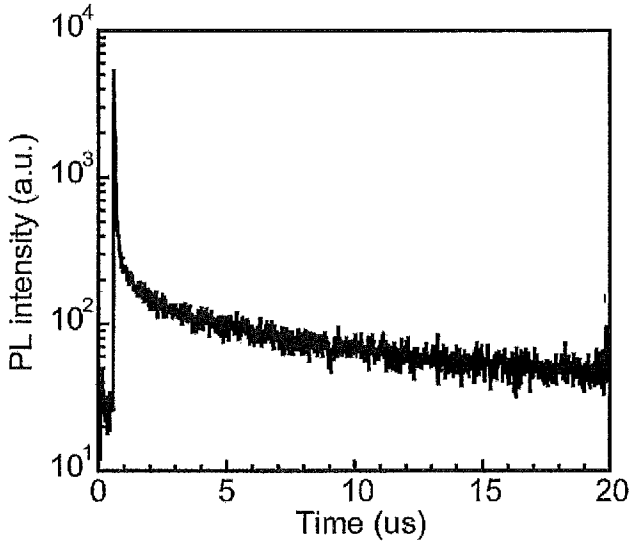
[図1]


7
6
5
4
3
2
1

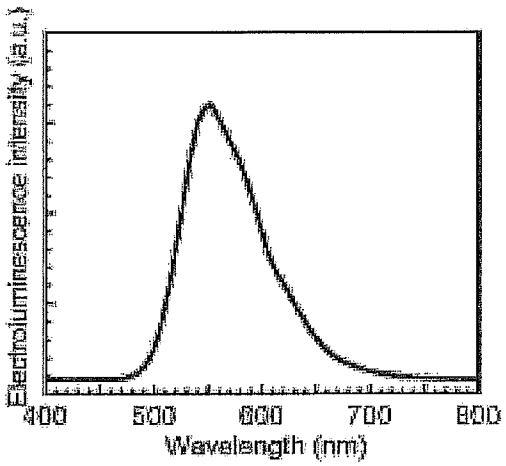
[図2]


PL Intensity (a.u.)
460
500
540
580
620
Wavelength (nm)

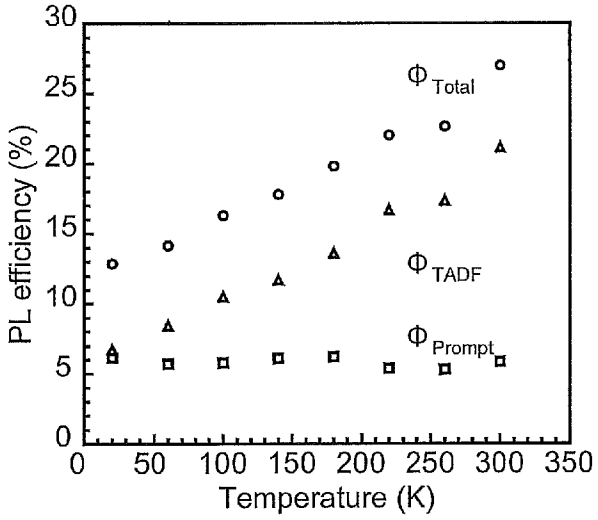
[図3]


10^4
10^3
10^2
10^1
PL intensity (a.u.)
0
5
10
15
20
Time (us)

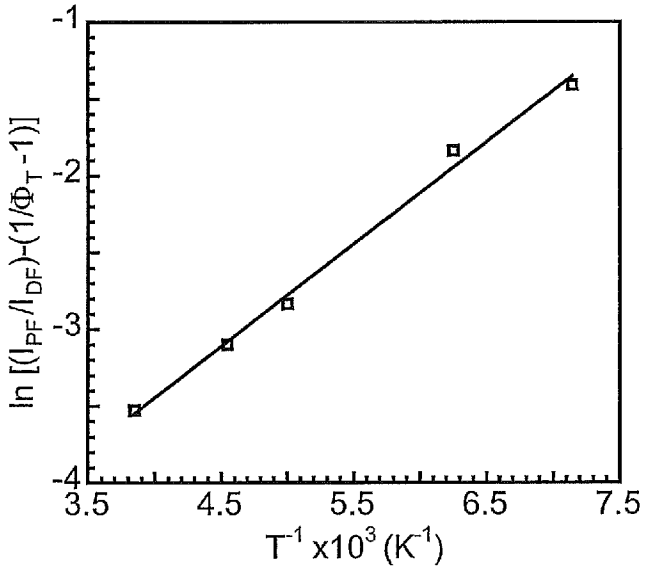
[図4]


Electroluminescence intensity (a.u.)
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

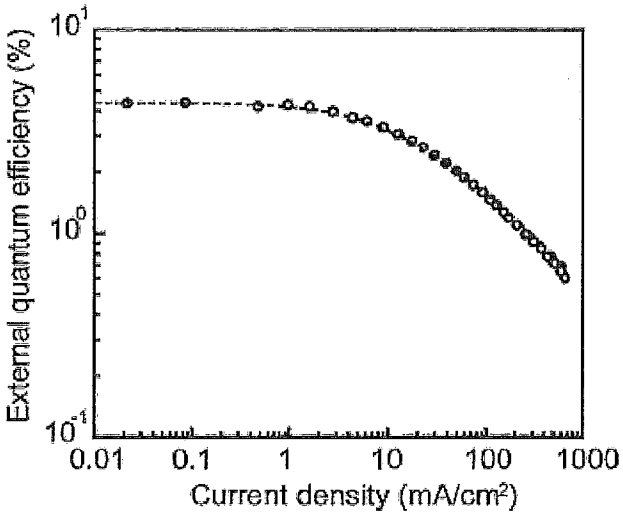
[図5]


30
25
20
15
10
5
0
PL efficiency (%)
Φ Total
Φ TADF
Φ Prompt
0
50
100
150
200
250
300
350
Temperature (K)

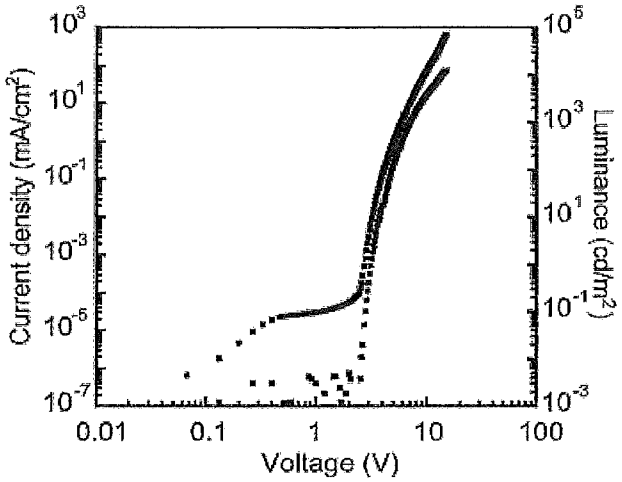
[図6]


-1
-2
-3
-4
ln [(I_PF/I_DF)-(1/Φ_T -1)]
3.5
4.5
5.5
6.5
7.5
T^-1 x10^3 (K^-1)

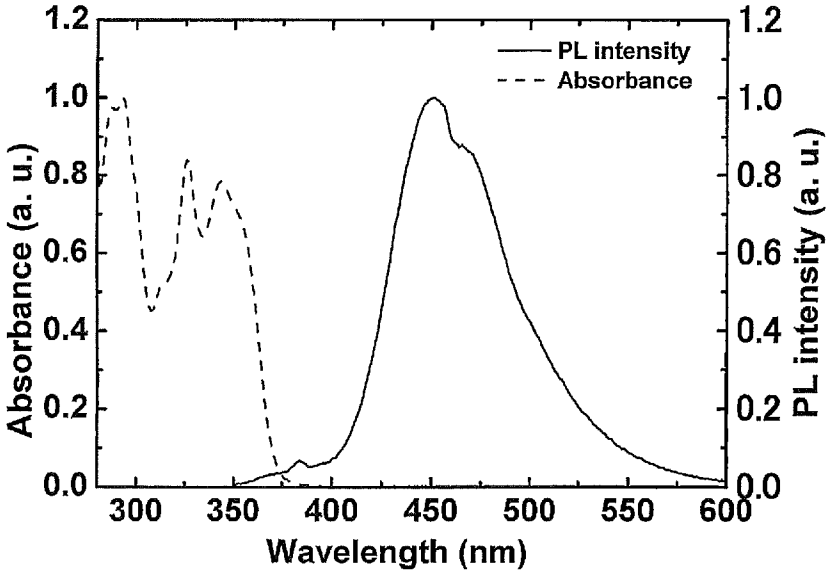
[図7]


External quantum efficiency (%)
10^1
10^0
10^{-1}
0.01
0.1
1
10
100
1000
Current density (mA/cm²)

[図8]

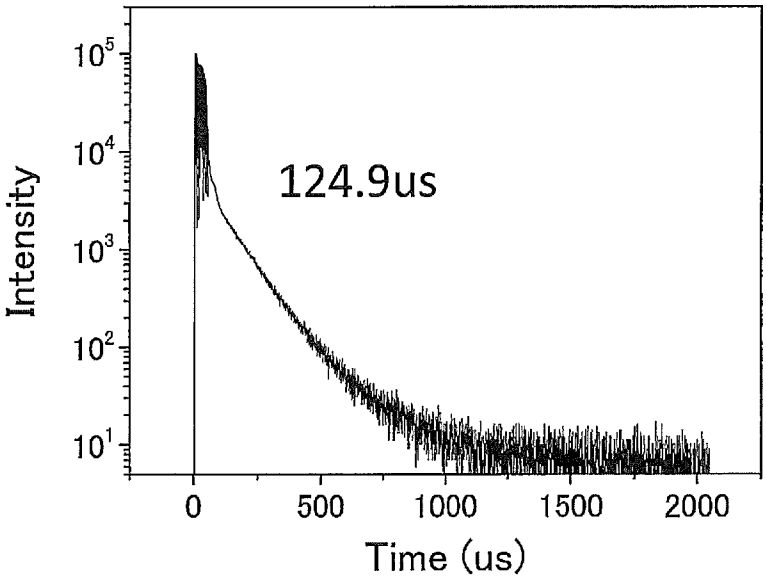

Current density (mA/cm²)
10^3
10^1
10^{-1}
10^{-3}
10^{-5}
10^{-7}
Luminance (cd/m²)
10^5
10^3
10^1
10^{-1}
10^{-3}
0.01
0.1
1
10
100
Voltage (V)

[図9]

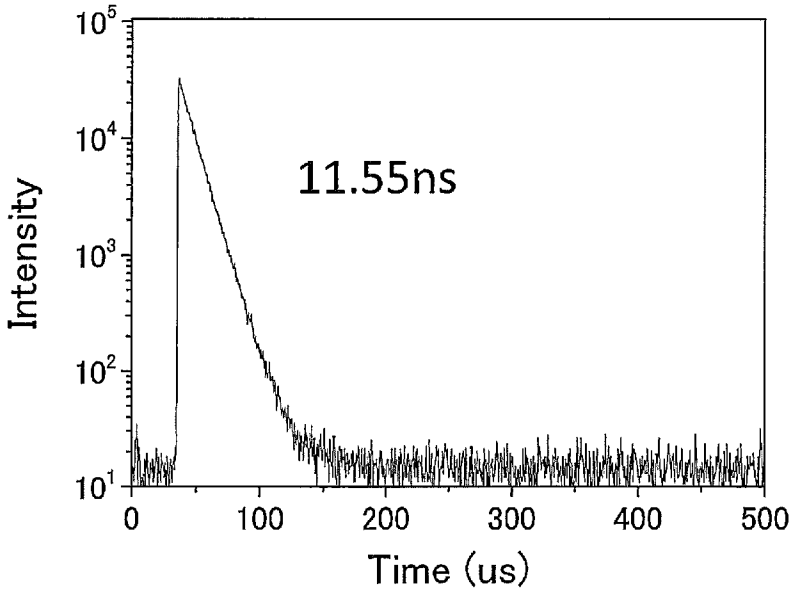

PL intensity
Absorbance
Absorbance (a. u.)
PL intensity (a. u.)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
350
400
450
500
550
600
Wavelength (nm)

[図10]

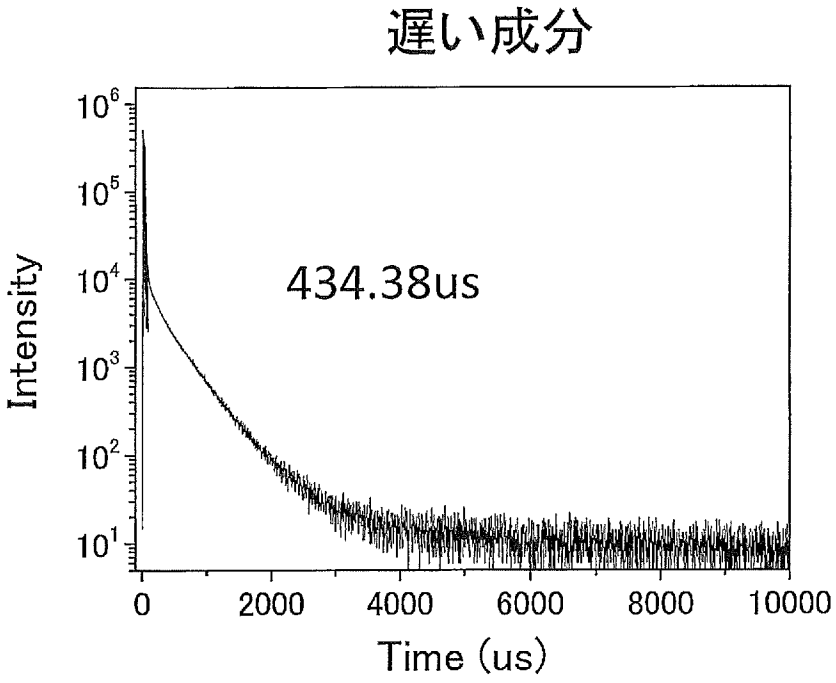
遅い成分

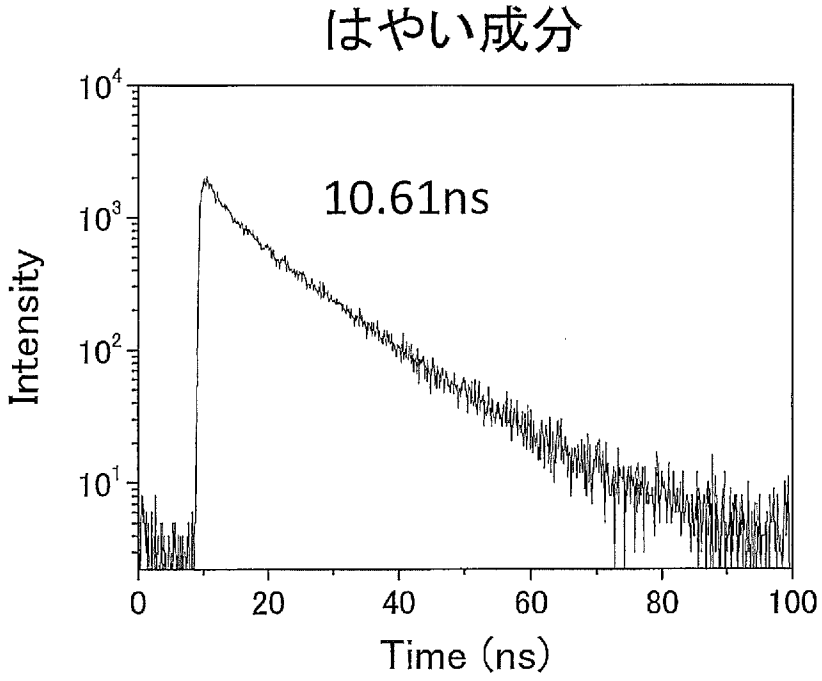


はやい成分



[図11]


遅い成分
434.38us
Intensity
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0
2000
4000
6000
8000
10000
Time (us)


はやい成分
10.61ns
Intensity
10^4
10^3
10^2
10^1
0
20
40
60
80
100
Time (ns)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/067970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, *C07C255/58*(2006.01)i, *C07D209/86*(2006.01)i, *C07D519/00*(2006.01)i, *C09K11/06*(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)
H01L51/50, C07C255/58, C07D209/86, C07D519/00, C09K11/06

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-203176 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraphs [0047], [0105], [0106]; example 55 (Family: none)	1-7,9-11, 13-15 8,12,16
X A	JP 7-278537 A (Hoechst AG.), 24 October 1995 (24.10.1995), paragraph [0010], Spiro 65, 66, 70, 76, 77, 81, 87, 88, 92; paragraph [0021] & US 5840217 A & EP 676461 A2 & DE 4442063 A & CN 1112951 A	1-5,9-11,13 6-8,12,14-16

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

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

Date of the actual completion of the international search 03 October, 2012 (03.10.12)	Date of mailing of the international search report 16 October, 2012 (16.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/067970

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-538841 A (Merck Patent GmbH), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0031], compounds (93), (96), (119), (121), (122); paragraphs [0068], [0082] to [0087] & US 2009/0167166 A1 & EP 2024465 A & WO 2007/137725 A1 & DE 102006025777 A & KR 10-2009-0029752 A & CN 101460588 A & TW 200813187 A	1-11,13-15 12,16
X A	HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825	1-7,9-15 8,16
P,X	KU et al., Spiro-Configured Bipolar Host Materials for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices, CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL, 2011.10.13, 7, pp133-142	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/067970

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The document 1 (JP 2009-203176 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraphs [0047], [0105], [0106]; example 55) discloses the matter to define the inventions of claims 1-7, 9-11 and 13-15 of the present application, the document 2 (JP 7-278537 A (Hoechst AG.), 24 October 1995 (24.10.1995), paragraph [0010], Spiro 65, 66, 70, 76, 77, 81, 87, 88, 92; paragraph [0021]) discloses the matter to define the inventions of claims 1-5 and 9-11 of the present application, the document 3 (JP 2009-538841 A (Merck Patent GmbH), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0031], compounds (93), (96), (119), (121), (122); paragraphs [0068], [0082] to [0087]) discloses the matter to define the inventions of claims 1-11 and 13-15 of the present application, and the document 4 (HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825) discloses the matter to define the inventions of claims 1-7 and 9-15 of the present application.

Consequently, since the inventions of claims 1-15 of the present application cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1, 2, 3 or 4 and have no special technical feature, the inventions of claims 1-16 of the present application are lack in unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６７９７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/50(2006.01)i, C07C255/58(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C09K11/06(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.　H01L51/50, C07C255/58, C07D209/86, C07D519/00, C09K11/06

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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(STN), 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
X	ＪＰ　２００９－２０３１７６　Ａ（東洋インキ製造株式会社）２００９．０９．１０，【００４７】，【０１０５】，【０１０６】，実施例５５	1-7,9-11, 13-15
A	（ファミリーなし）	8,12,16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．１０．２０１２	国際調査報告の発送日 １６．１０．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　２９０５ 本田　博幸 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

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
Ｘ Ａ	ＪＰ　７－２７８５３７　Ａ（ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト）１９９５．１０．２４，【００１０】スピロ－６５，６６，７０，７６，７７，８１，８７，８８，９２，【００２１】 ＆　ＵＳ　５８４０２１７　Ａ ＆　ＥＰ　６７６４６１　Ａ２ ＆　ＤＥ　４４４２０６３　Ａ ＆　ＣＮ　１１１２９５１　Ａ	1-5,9-11,13 6-8,12,14-16
Ｘ Ａ	ＪＰ　２００９－５３８８４１　Ａ（メルク　パテント　ゲーエムベーハー）２００９．１１．１２，【００３１】化合物（９３），（９６），（１１９），（１２１），（１２２），【００６８】，【００８２】－【００８７】 ＆　ＵＳ　２００９／０１６７１６６　Ａ１ ＆　ＥＰ　２０２４４６５　Ａ ＆　ＷＯ　２００７／１３７７２５　Ａ１ ＆　ＤＥ　１０２００６０２５７７７　Ａ ＆　ＫＲ　１０－２００９－００２９７５２　Ａ ＆　ＣＮ　１０１４６０５８８　Ａ ＆　ＴＷ　２００８１３１８７　Ａ	1-11,13-15 12,16
Ｘ Ａ	HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825	1-7,9-15 8,16
Ｐ，Ｘ	KU et al., Spiro-Configured Bipolar Host Materials for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices, CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL, 2011.10.13, 7, pp133-142	1-15

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献１（ＪＰ　２００９－２０３１７６　Ａ（東洋インキ製造株式会社）２００９．０９．１０,【００４７】,【０１０５】,【０１０６】, 実施例５５）には、本願の請求項１－７，９－１１，１３－１５に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献２（ＪＰ　７－２７８５３７　Ａ（ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト）１９９５．１０．２４,【００１０】スピロ－６５，６６，７０，７６，７７，８１，８７，８８，９２,【００２１】）には、本願の請求項１－５，９－１１に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献３（ＪＰ　２００９－５３８８４１　Ａ（メルク　パテント　ゲーエムベーハー）２００９．１１．１２,【００３１】化合物（９３），（９６），（１１９），（１２１），（１２２）,【００６８】,【００８２】－【００８７】）には、本願の請求項１－１１，１３－１５に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献４（HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825）には、本願の請求項１－７，９－１５に係る発明の発明特定事項が記載されている。

したがって、本願の請求項１－１５に係る発明は、文献１－４のいずれかに記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないので、本願の請求項１－１６に係る発明は、発明の単一性が欠如している。