

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/152605

発行日 平成30年1月18日(2018.1.18)

(43) 国際公開日 平成28年9月29日(2016.9.29)

|                             |            |             |
|-----------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I        | テーマコード (参考) |
| <b>C09K 11/06 (2006.01)</b> | C09K 11/06 | 645 3K107   |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b> | H05B 33/14 | B           |
|                             | H05B 33/22 | B           |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 61 頁)

|              |                              |          |                    |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------|
| 出願番号         | 特願2017-508233 (P2017-508233) | (71) 出願人 | 000005315          |
| (21) 国際出願番号  | PCT/JP2016/057918            |          | 保土谷化学工業株式会社        |
| (22) 国際出願日   | 平成28年3月14日(2016.3.14)        |          | 東京都中央区八重洲二丁目4番1号   |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2015-59492 (P2015-59492)   | (71) 出願人 | 391032358          |
| (32) 優先日     | 平成27年3月23日(2015.3.23)        |          | 平田機工株式会社           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                      |          | 熊本県熊本市北区植木町一木111番地 |
|              |                              | (71) 出願人 | 504145342          |
|              |                              |          | 国立大学法人九州大学         |
|              |                              |          | 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 |
|              |                              | (74) 代理人 | 100087745          |
|              |                              |          | 弁理士 清水 善廣          |
|              |                              | (74) 代理人 | 100098545          |
|              |                              |          | 弁理士 阿部 伸一          |
|              |                              | (74) 代理人 | 100106611          |
|              |                              |          | 弁理士 辻田 幸史          |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、発光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】

## 【課題】

高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、発光層の発光材料、特に遅延蛍光を放射する発光層のドーパント材料およびホスト材料、もしくは正孔阻止層に好適な材料を提供し、さらにこれらの材料を用いて、有機フォトルミネッセンス素子、または高効率、高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子、特に、ロールオフ現象が抑制された有機EL素子を提供すること。

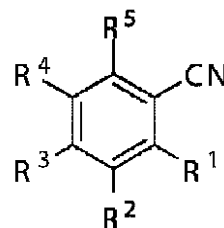
## 【解決手段】

下記一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料であり、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層を含む一層、または複数層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該材料が用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

## 【化1】



(1)



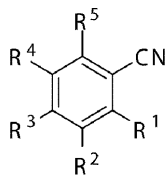
(1)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体からなる発光材料。

## 【化 1】



(1)

10

(式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> のうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であるものとする。)

20

## 【請求項 2】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、請求項 1 記載の発光材料。

30

## 【請求項 3】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の芳香族複素環基である、請求項 2 記載の発光材料。

## 【請求項 4】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の含窒素芳香族複素環基である、請求項 3 記載の発光材料。

## 【請求項 5】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換のフェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基から選ばれる 1 価基である、請求項 4 記載の発光材料。

40

## 【請求項 6】

前記一般式(1)において、R<sup>2</sup> が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、請求項 1 記載の発光材料。

## 【請求項 7】

前記一般式(1)において、R<sup>3</sup> が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、請求項 1 記載の発光材料。

50

## 【請求項 8】

前記一般式(1)において、 $R^2$  および  $R^3$  が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、請求項 1 記載の発光材料。

## 【請求項 9】

前記一般式(1)において、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、請求項 1 記載の発光材料。

10

## 【請求項 10】

遅延蛍光を放射することを特徴とする、請求項 1 記載の発光材料。

## 【請求項 11】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層を含む一層、または複数層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 12】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層のドーパント材料として用いられていることを特徴とする、請求項 11 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

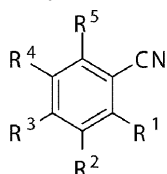
## 【請求項 13】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層のホスト材料として用いられていることを特徴とする、請求項 11 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 14】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層と正孔阻止層を含む複数層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体が、該正孔阻止層の構成材料として用いられていることを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 2】



30

## (1)

(式中、 $R^1 \sim R^5$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。但し、 $R^1 \sim R^5$  のうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であるものとする。)

40

50

## 【請求項 15】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする、請求項 14 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 16】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層のホスト材料として用いられていることを特徴とする、請求項 14 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 17】

遅延蛍光を放射することを特徴とする、請求項 11 または請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自己発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に適した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、特に発光材料、そして該素子に関するものであり、詳しくはベンゾニトリル構造を有する化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と、該材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と呼ぶことがある。）に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機 EL 素子は自己発光性素子であるので、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

20

## 【0003】

近年、素子の発光効率を上げる試みとして、燐光発光体を用いて燐光を発生させる、すなわち三重項励起状態からの発光を利用する素子が開発されている。励起状態の理論によれば、燐光発光を用いた場合には、従来の蛍光発光の約 4 倍の発光効率が可能になるという、顕著な発光効率の向上が期待される。

1993 年にプリンストン大学の M. A. Baldoらは、イリジウム錯体を用いた燐光発光素子によって 8 % の外部量子効率を実現させた。

また、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発されている。2011 年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって 5.3 % の外部量子効率を実現させた（例えば、非特許文献 1 参照）。

30

## 【0004】

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物質にキャリアを注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機 EL 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と言われている。従って、励起三重項状態からの発光である燐光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高いことが考えられる。しかしながら、燐光は、励起三重項状態の寿命が長いため、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るため、一般に量子収率が低い場合が多い。

40

そこで、遅延蛍光を示す材料を利用する有機エレクトロルミネッセンス素子が考えられる。ある種の蛍光物質は、系間交差など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系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、後者の熱活性化型の遅延蛍光を示す材料が特に有用であると考えられる。ここで、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系間交差され蛍光を放射する。この場合、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系間交差により、生じる光の寿命、すなわち発光寿命は通常の蛍光や燐光よりも長くなるため、これらよりも

50

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ること、すなわち、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三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系間交差が生じ、遅延蛍光を放射することから、発光効率が飛躍的に向上する（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

【0005】

また、従来のTADF発光材料を用いた有機EL素子で高輝度を得るためには、高い電流密度で素子を発光させる必要があるが、電流密度の上昇とともに効率が低下するロールオフ現象が問題となることが多い。ロールオフ現象を抑えるには、キャリアバランスを整え、三重項-三重項励起子消滅、および一重項-三重項励起子消滅を抑える必要がある。しかし、従来材料ではロールオフ現象を有効に抑えることができていない。

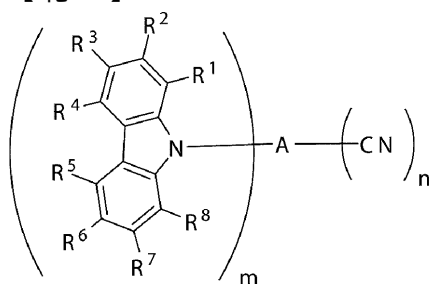
10

【0006】

ニトリル構造を有する化合物として、下記一般式(X)で表される化合物が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

【0007】

【化1】



20

(X)

【0008】

しかしながら、これらの化合物は、燐光発光素子におけるホスト材料としての使用が開示されているのみであり、化合物自体が発光する（ドープント材料）という開示、示唆はない。また、遅延蛍光に関する開示も示唆もなく、さらには、ロールオフ現象の抑制に係る開示も示唆もない。

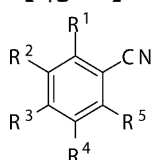
30

【0009】

また、ジシアノベンゼン誘導体として下記一般式(Y)で表される化合物が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0010】

【化2】



40

(Y)

【0011】

しかしながら、これらの化合物をホスト材料として利用することに係る開示はなく、また、これらの化合物をドープント材料として用いた場合においても、ロールオフ現象の効果的な抑制ができていない。

【0012】

有機EL素子の素子特性を改善させるために、電子の注入・輸送性能と正孔阻止能力に優れ、薄膜状態での安定性が高く、かつ遅延蛍光を放射する有機EL素子用の材料（有機化合物）が求められている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】特開2004-241374号公報

【特許文献2】特開2006-024830号公報

【特許文献3】特開2009-094486号公報

【特許文献4】特開2014-135466号公報

## 【非特許文献】

## 【0014】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011)

10

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., 101, 093306 (2012)

【非特許文献3】Chem. Commun., 48, 11392 (2012)

【非特許文献4】NATURE 492, 235 (2012)

【非特許文献5】有機EL討論会第1回例会予稿集、19 (2005)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

本発明の目的は、高効率の有機EL素子用の材料として、発光層の発光材料、特に遅延蛍光を放射する発光層のドーパント材料およびホスト材料、もしくは正孔阻止層に好適な材料を提供し、さらにこれらの材料を用いて、有機フォトルミネッセンス素子（以下、有機PL素子と呼ぶことがある。）、または高効率、高輝度の有機EL素子、特に、ロールオフ現象が抑制された有機EL素子を提供することにある。本発明が提供しようとする材料が具備すべき物理的な特性としては、（1） $T_1$ レベルが高く、HOMO-LUMO間のバンドギャップが広く、深いHOMOレベルを有し、バイポーラ輸送性を有する化合物からなること、（2）薄膜状態が安定であること、（3）耐熱性に優れていること、をあげることができる。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、ベンゾニトリル構造にカルバゾール環、アクリダン環などの複素環構造を有する化合物に着目し、理論計算より得られる励起三重項エネルギーと励起一重項エネルギーの差（ $\Delta E_{ST}$ ）および振動子強度（ $f$ ）、そしてHOMOレベルとLUMOレベルの差（バンドギャップ）を指標に化合物を設計して化学合成し、実際に発光（PL）スペクトルを測定することによって遅延蛍光を放射するベンゾニトリル構造を有する化合物を見出した。そして、該化合物を用いた種々の有機エレクトロルミネッセンス素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行った結果、本発明を完成するに至った。

30

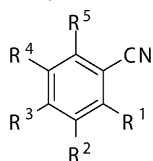
## 【0017】

1) すなわち本発明は、下記一般式（1）で表されるベンゾニトリル誘導体からなる発光材料である。

## 【0018】

40

## 【化3】



(1)

## 【0019】

（式中、 $R^1 \sim R^5$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロア

50

ルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。但し、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であるものとする。)

10

【0020】

2) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、上記 1) 記載の発光材料である。

【0021】

3) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の芳香族複素環基である、上記 2) 記載の発光材料である。

20

【0022】

4) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の含窒素芳香族複素環基である、上記 3) 記載の発光材料である。

【0023】

5) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換のフェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基から選ばれる 1 価基である、上記 4) 記載の発光材料である。

【0024】

6) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^2$ が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、上記 1) 記載の発光材料である。

30

【0025】

7) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^3$ が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、上記 1) 記載の発光材料である。

40

【0026】

8) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^2$ および $R^3$ が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、上記 1) 記載の発光材料である。

【0027】

9) また本発明は、前記一般式(1)において、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族

50

基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、上記 1 ) 記載の発光材料である。

【 0 0 2 8 】

1 0 ) また本発明は、遅延蛍光を放射することを特徴とする、上記 1 ) 記載の発光材料である。

【 0 0 2 9 】

1 1 ) また本発明は、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層を含む一層、または複数層からなる有機 E L 素子において、上記 1 ) ~ 9 ) のいずれかに記載の発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機 E L 素子である。

【 0 0 3 0 】

1 2 ) また本発明は、上記 1 ) ~ 9 ) のいずれかに記載の発光材料が、該発光層のドーパント材料として用いられていることを特徴とする、上記 1 1 ) 記載の有機 E L 素子である。

【 0 0 3 1 】

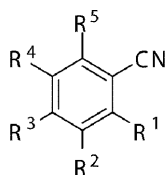
1 3 ) また本発明は、上記 1 ) ~ 9 ) のいずれかに記載の発光材料が、該発光層のホスト材料として用いられていることを特徴とする、上記 1 1 ) 記載の有機 E L 素子である。

【 0 0 3 2 】

1 4 ) また本発明は、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層と正孔阻止層を含む複数層からなる有機 E L 素子において、下記一般式 ( 1 ) で表されるベンゾニトリル誘導体が、該正孔阻止層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機 E L 素子である。

【 0 0 3 3 】

【 化 4 】



( 1 )

【 0 0 3 4 】

( 式中、 $R^1 \sim R^5$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。但し、 $R^1 \sim R^5$  のうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であるものとする。 )

【 0 0 3 5 】

1 5 ) また本発明は、上記 1 ) ~ 9 ) のいずれかに記載の発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする、上記 1 4 ) 記載の有機 E L 素子である。

【 0 0 3 6 】

1 6 ) また本発明は、上記 1 ) ~ 9 ) のいずれかに記載の発光材料が、該発光層のホス

ト材料として用いられていることを特徴とする、上記 1 4 ) 記載の有機 E L 素子である。

【 0 0 3 7 】

1 7 ) また本発明は、遅延蛍光を放射することを特徴とする、上記 1 1 ) または 1 4 ) に記載の有機 E L 素子である。

【 0 0 3 8 】

一般式 ( 1 ) 中の  $R^1 \sim R^5$  で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基」または「炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

【 0 0 3 9 】

一般式 ( 1 ) 中の  $R^1 \sim R^5$  で表される「置換基を有する炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基をあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

20

30

【 0 0 4 0 】

一般式 ( 1 ) 中の  $R^1 \sim R^5$  で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘブチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

40

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、前記一般式 ( 1 ) 中の  $R^1 \sim R^5$  で表される「置換基を有する炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状

50

のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0041】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾアゼピニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノキサジニル基、フェノセレナジニル基、フェノチアジニル基、フェノテルラジニル基、フェノホスフィナジニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などをあげることができる。

10

【0042】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などの炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。

20

30

40

また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0043】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」に

50

おける「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、トリフェニレニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

10

#### 【0044】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様のものをあげることができる。

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

20

一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ で表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」は、これらの基( $R^1 \sim R^5$ )同士が、これらの基( $R^1 \sim R^5$ )が有する「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」を介しつつ、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0045】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つが、より好ましくは少なくとも2つが、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であることが好ましく、芳香族複素環基であることがより好ましく、含窒素芳香族複素環基であることが特に好ましい。

30

含窒素芳香族複素環基としては、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基が好ましく、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基がより好ましく、カルバゾリル基、カルボリニル基が特に好ましい。

また、これらの基が有する置換基としては、シアノ基、炭素原子数1ないし4のアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、芳香族炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基が好ましく、シアノ基、メチル基、フェニル基、カルバゾリル基、ジフェニルアミノ基がより好ましい。

40

ここで、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つがカルバゾリル基である場合、カルバゾリル基の9位(窒素原子)でベンゾニトリル誘導体のベンゼン環と結合する態様が好ましく、この場合、カルバゾリル基の置換基としては、メチル基、もしくはフェニル基が好ましく、置換位置としてカルバゾリル基の3位、もしくは7および6位が好ましい。

#### 【0046】

一般式(1)において、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうちのいずれかが、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であることが好ましく、 $R^2$

50

と  $R^3$ 、もしくは  $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  が、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であることがより好ましい。

すなわち、一般式 (1) において、少なくとも  $R^3$  が、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基であることが好ましい。

また、 $R^1$  もしくは  $R^5$  は水素原子、もしくは重水素原子であることが好ましく、 $R^1$  および  $R^5$  が水素原子、もしくは重水素原子であることがより好ましく、特に、 $R^1$  および  $R^5$  が水素原子であることがより好ましい。

#### 【0047】

本発明に好ましく用いられる、一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体は、理論計算より得られる励起三重項エネルギーと励起一重項エネルギーの差 ( $\Delta E_{ST}$ ) が小さく、かつ、振動子強度 ( $f$ ) が比較的大きいため、発光効率が高く、かつ、遅延蛍光を放射することができ、また、薄膜状態が安定である。

#### 【0048】

本発明に好ましく用いられる、一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体は、理論計算より得られる、 $T_1$  レベルが高く、HOMO-LUMO間のバンドギャップが広く、深いHOMOレベルを有しているため、発光層のホスト材料として、また正孔阻止層の材料として高い性能を有している。そして、青色の遅延蛍光を放射する発光層のドーパント材料として高い性能を有している。

#### 【0049】

本発明の一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体からなる発光材料は、有機EL素子の発光層の構成材料として有用である。遅延蛍光、特に青色の遅延蛍光を放射する該材料を発光層の発光材料 (ドーパント材料) として用いることにより、発光効率が飛躍的に向上するという作用を有する。

#### 【0050】

本発明の一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体からなる発光材料は、有機EL素子の発光層のホスト材料として有用である。該材料を用いて有機EL素子を作製することにより、高発光効率、低駆動電圧の有機EL素子を得ることができる。

#### 【0051】

本発明に好ましく用いられる、一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体は、有機EL素子の電子輸送層の構成材料として使用することができる。従来の材料に比べて電子の注入・移動速度の高い材料を用いることにより、電子輸送層から発光層への電子輸送効率が向上して、発光効率が向上するとともに、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性が向上するという作用を有する。

#### 【0052】

本発明に好ましく用いられる、一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体は、有機EL素子の正孔阻止層の構成材料として有用である。優れた正孔の阻止能力とともに従来の材料に比べて電子輸送性に優れ、かつ薄膜状態の安定性の高い材料を用いることにより、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、有機EL素子の最大発光輝度が向上するという作用を有する。

#### 【発明の効果】

#### 【0053】

本発明に好ましく用いられる、一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体は、有機EL素子の発光層の発光材料 (ドーパント材料もしくはホスト材料) あるいは正孔阻止層の構成材料として有用であり、遅延蛍光を放射することができ、薄膜状態が安定で、耐熱性に優れている。該化合物を用いて有機EL素子を作製することにより、高効率、高輝度、低駆動電圧であって、発光効率 (外部量子効率) のロールオフ現象が大きく抑制された

10

20

30

40

50

有機ＥＬ素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００５４】

【図１】本発明実施例１の化合物（化合物５）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

【図２】本発明実施例２の化合物（化合物１１）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

【図３】本発明実施例３の化合物（化合物１８）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

【図４】実施例７、比較例１のＥＬ素子構成を示した図である。

【図５】実施例８のＥＬ素子構成を示した図である。

【図６】実施例９のＥＬ素子構成を示した図である。

【発明を実施するための形態】

10

【００５５】

一般式（１）で表されるベンゾニトリル誘導体は、例えば、以下のように合成できる。塩基存在下、フッ素などのハロゲンで置換されたベンゾニトリルと含窒素複素環などのアミン類とのブッフバルド・ハートウィッグ反応などの縮合反応を行うことによって、合成することができる。

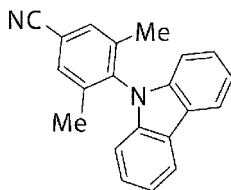
【００５６】

一般式（１）で表されるベンゾニトリル誘導体の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【００５７】

【化５】

20

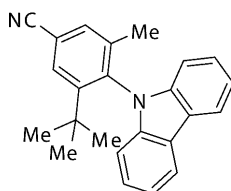


（化合物１）

【００５８】

【化６】

30

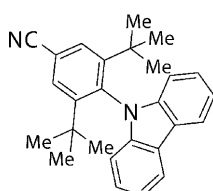


（化合物２）

【００５９】

【化７】

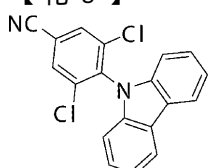
40



（化合物３）

【００６０】

【化８】

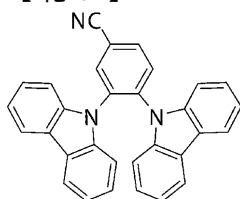


（化合物４）

50

【 0 0 6 1 】

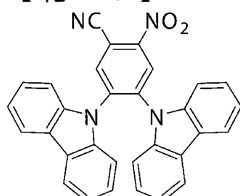
【 化 9 】



( 化 合 物 5 )

【 0 0 6 2 】

【 化 1 0 】

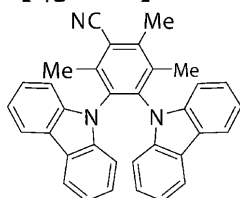


10

( 化 合 物 6 )

【 0 0 6 3 】

【 化 1 1 】

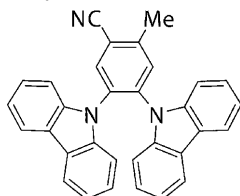


20

( 化 合 物 7 )

【 0 0 6 4 】

【 化 1 2 】

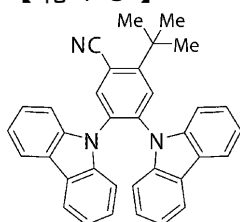


30

( 化 合 物 8 )

【 0 0 6 5 】

【 化 1 3 】

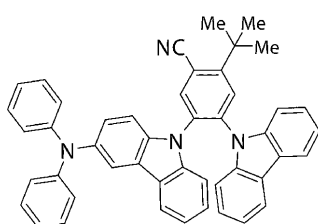


40

( 化 合 物 9 )

【 0 0 6 6 】

【 化 1 4 】

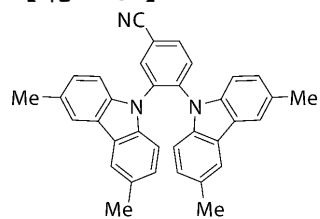


( 化 合 物 1 0 )

50

【 0 0 6 7 】

【 化 1 5 】

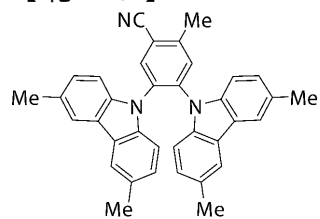


( 化 合 物 1 1 )

10

【 0 0 6 8 】

【 化 1 6 】

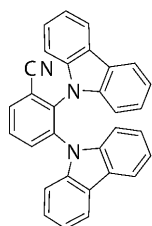


( 化 合 物 1 2 )

20

【 0 0 6 9 】

【 化 1 7 】

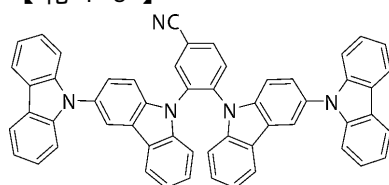


( 化 合 物 1 3 )

30

【 0 0 7 0 】

【 化 1 8 】

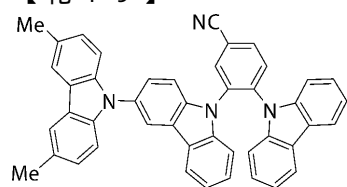


( 化 合 物 1 4 )

40

【 0 0 7 1 】

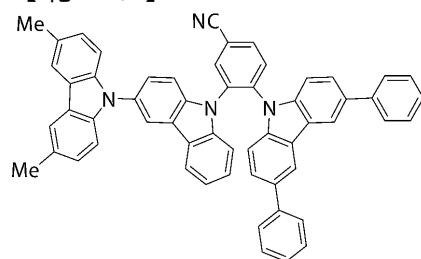
【 化 1 9 】



( 化 合 物 1 5 )

【 0 0 7 2 】

【化 2 0】

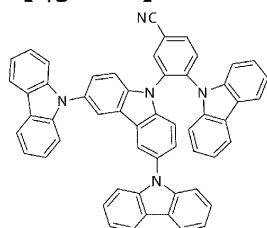


( 化合物 1 6 )

10

【 0 0 7 3】

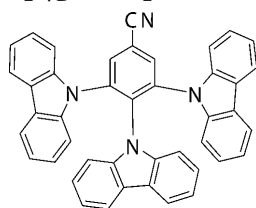
【化 2 1】



( 化合物 1 7 )

【 0 0 7 4】

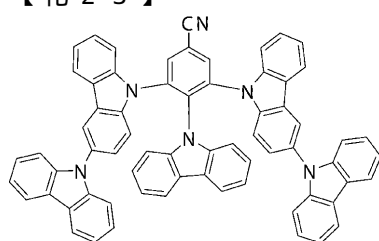
【化 2 2】



( 化合物 1 8 )

【 0 0 7 5】

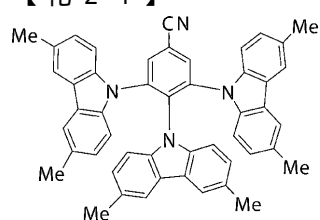
【化 2 3】



( 化合物 1 9 )

【 0 0 7 6】

【化 2 4】

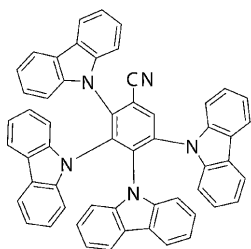


( 化合物 2 0 )

【 0 0 7 7】

40

【化 2 5】

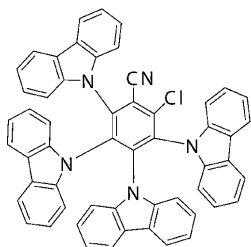


(化合物 2 1)

10

【0 0 7 8】

【化 2 6】

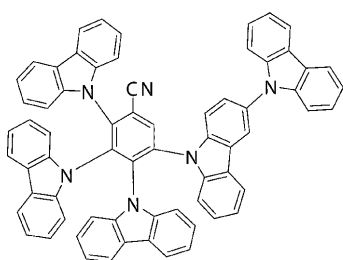


(化合物 2 2)

20

【0 0 7 9】

【化 2 7】

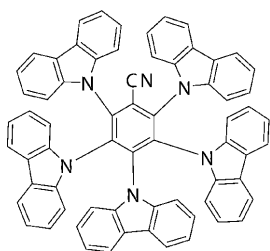


(化合物 2 3)

30

【0 0 8 0】

【化 2 8】

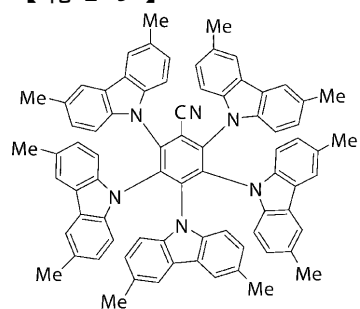


(化合物 2 4)

40

【0 0 8 1】

【化 2 9】

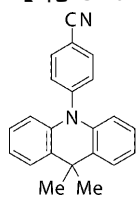


(化合物 2 5)

50

【 0 0 8 2 】

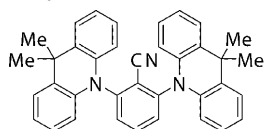
【 化 3 0 】



( 化 合 物 2 6 )

【 0 0 8 3 】

【 化 3 1 】

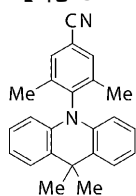


10

( 化 合 物 2 7 )

【 0 0 8 4 】

【 化 3 2 】

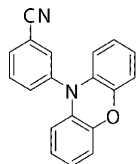


20

( 化 合 物 2 8 )

【 0 0 8 5 】

【 化 3 3 】

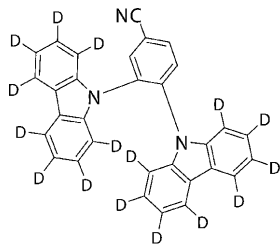


30

( 化 合 物 2 9 )

【 0 0 8 6 】

【 化 3 4 】

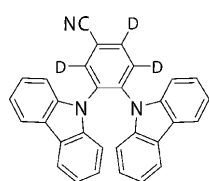


40

( 化 合 物 3 0 )

【 0 0 8 7 】

【 化 3 5 】

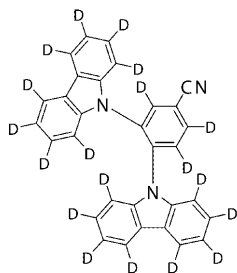


( 化 合 物 3 1 )

【 0 0 8 8 】

50

【化 3 6】

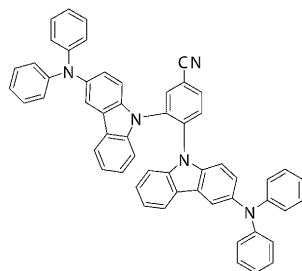


(化合物 3 2)

10

【0 0 8 9】

【化 3 7】

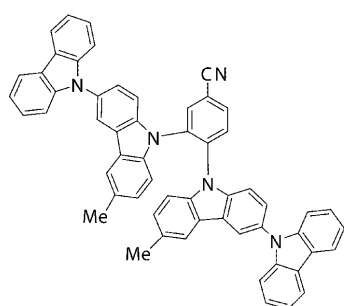


(化合物 3 3)

20

【0 0 9 0】

【化 3 8】

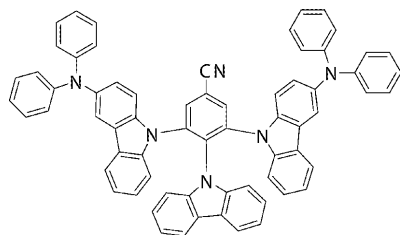


(化合物 3 4)

30

【0 0 9 1】

【化 3 9】

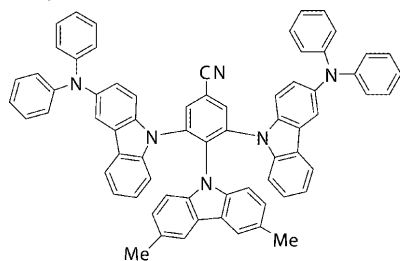


(化合物 3 5)

40

【0 0 9 2】

【化 4 0】

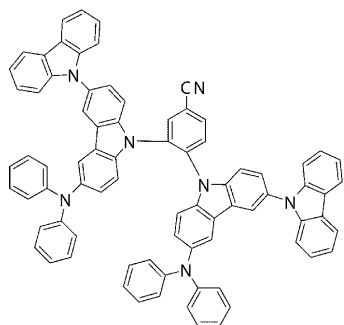


(化合物 3 6)

50

【0 0 9 3】

【化 4 1】

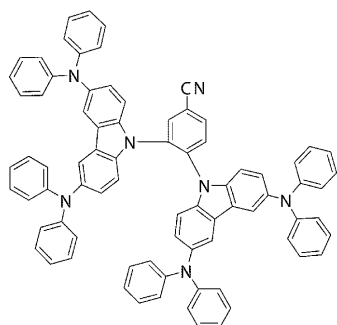


10

( 化合物 3 7 )

【 0 0 9 4】

【化 4 2】

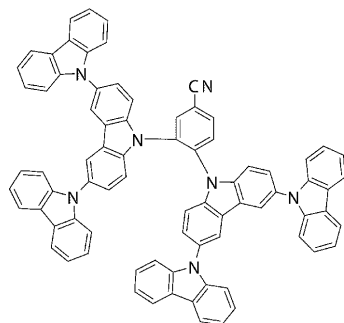


20

( 化合物 3 8 )

【 0 0 9 5】

【化 4 3】

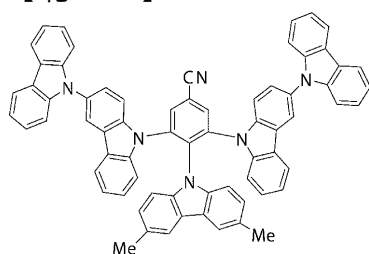


30

( 化合物 3 9 )

【 0 0 9 6】

【化 4 4】

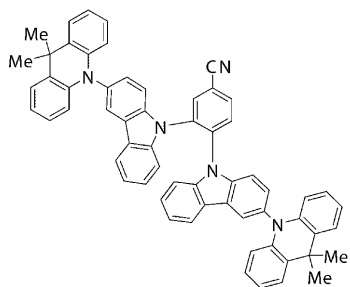


40

( 化合物 4 0 )

【 0 0 9 7】

【化 4 5】

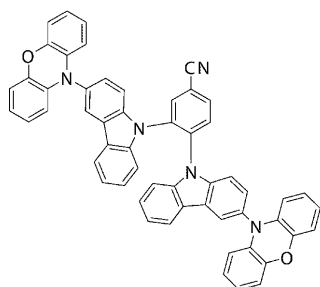


( 化合物 4 1 )

10

【 0 0 9 8】

【化 4 6】

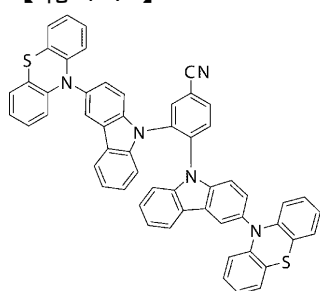


( 化合物 4 2 )

20

【 0 0 9 9】

【化 4 7】

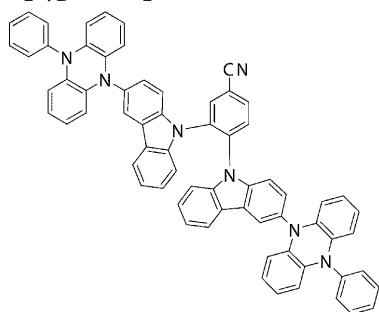


( 化合物 4 3 )

30

【 0 1 0 0】

【化 4 8】

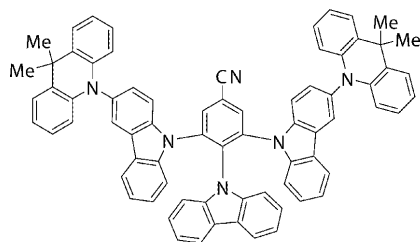


( 化合物 4 4 )

40

【 0 1 0 1】

【化 4 9】

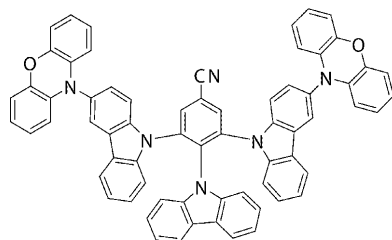


( 化合物 4 5 )

10

【 0 1 0 2】

【化 5 0】

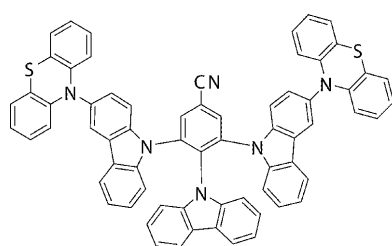


( 化合物 4 6 )

20

【 0 1 0 3】

【化 5 1】

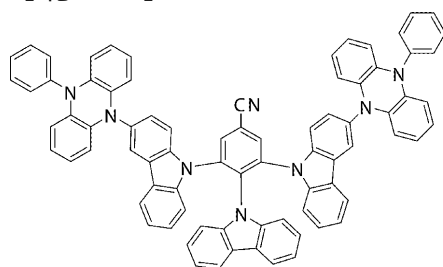


( 化合物 4 7 )

30

【 0 1 0 4】

【化 5 2】

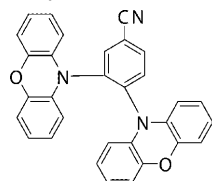


( 化合物 4 8 )

40

【 0 1 0 5】

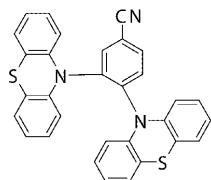
【化 5 3】



( 化合物 4 9 )

【 0 1 0 6】

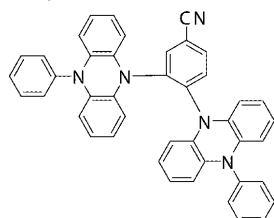
【化 5 4】



( 化合物 5 0 )

【 0 1 0 7】

【化 5 5】

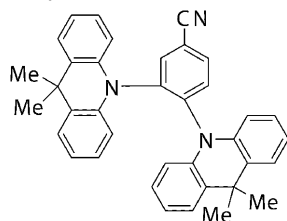


10

( 化合物 5 1 )

【 0 1 0 8】

【化 5 6】

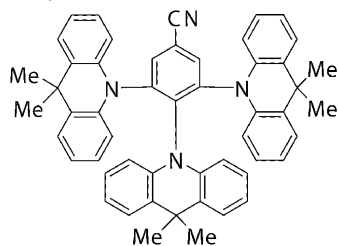


20

( 化合物 5 2 )

【 0 1 0 9】

【化 5 7】

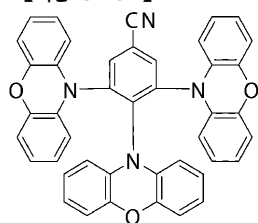


30

( 化合物 5 3 )

【 0 1 1 0】

【化 5 8】

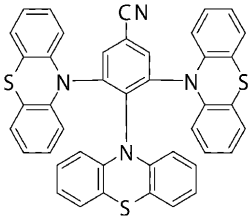


40

( 化合物 5 4 )

【 0 1 1 1】

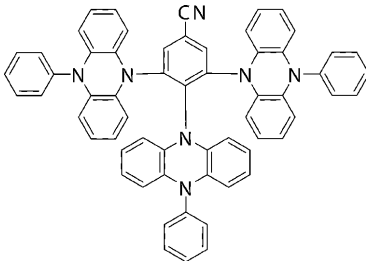
## 【化 5 9】



(化合物 5 5)

## 【0 1 1 2】

## 【化 6 0】



(化合物 5 6)

## 【0 1 1 3】

これらの化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって行った。化合物の同定は、NMR 分析によって行った。

物性値として、仕事関数の測定を行った。仕事関数は発光層の材料としてのエネルギー準位の指標、あるいは、正孔阻止能力の指標となるものである。

## 【0 1 1 4】

また、仕事関数は、ITO 基板の上に 100 nm の薄膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3 型）を用いて測定した。

## 【0 1 1 5】

本発明の有機 EL 素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるもの、また、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を有するもの、発光層と正孔輸送層の間に電子阻止層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するもの、さらに、発光層の陽極側および/または陰極側に励起子ブロッキング層を有するものがあげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略することが可能であり、例えば電子輸送層と電子注入層を兼ねた構成とすること、すなわち基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極を有する構成とすることもできる。

また、同一の機能を有する有機層を 2 層以上積層した構成とすることが可能であり、正孔輸送層を 2 層積層した構成、発光層を 2 層積層した構成、電子輸送層を 2 層積層した構成、などもできる。

## 【0 1 1 6】

本発明の有機 EL 素子の陽極としては、ITO や金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。本発明の有機 EL 素子の正孔注入層としては、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物の他、ナフタレンジアミン誘導体、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、分子中にトリフェニルアミン構造を 3 個以上、単結合またはヘテロ原子を含まない 2 価基で連結した構造を有するアリールアミン化合物などのトリフェニルアミン 3 量体および 4 量体、ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物や塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

## 【0 1 1 7】

。

本発明の有機EL素子の正孔輸送層としては、m-カルbazolリルフェニル基を含有する化合物の他、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α-ナフチル)-ベンジジン(NPD)、N, N', N'-テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1, 1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、種々のトリフェニルアミン3量体および4量体やカルbazol誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。また、正孔の注入・輸送層として、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)/ポリ(スチレンスルフォネート)(PSS)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法の手、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

10

#### 【0118】

また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレシ誘導体(例えば、国際公開第2014/009310号参照)などをドープしたものの、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

#### 【0119】

本発明の有機EL素子の電子阻止層としては、4, 4', 4''-トリ(N-カルbazolリル)トリフェニルアミン(TCTA)、9, 9-ビス[4-(カルbazol-9-イル)フェニル]フルオレン、1, 3-ビス(カルbazol-9-イル)ベンゼン(mCP)、2, 2-ビス(4-カルbazol-9-イルフェニル)アダマシタン(Ad-Cz)などのカルbazol誘導体、9-[4-(カルbazol-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物、電子阻止性の高いモノアミン化合物や種々のトリフェニルアミン2量体、などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法の手、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

20

30

#### 【0120】

本発明の有機EL素子の発光層としては、一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体、PIC-TRZ(例えば、非特許文献1参照)、CC2TA(例えば、非特許文献2参照)、PXZ-TRZ(例えば、非特許文献3参照)、4CzIPNなどのCDCB誘導体(例えば、非特許文献4参照)、などの遅延蛍光を放射する材料、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体などの各種金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、この場合、ホスト材料として、一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体、mCP、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体、などの遅延蛍光を放射する材料、キナクリドン、クマリン、ルブレン、アントラセン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

40

50

## 【0121】

また、発光材料として燐光性の発光材料を使用することも可能である。燐光性の発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。Ir(ppy)<sub>3</sub>などの緑色の燐光発光体、F Irpic、F Ir6などの青色の燐光発光体、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)、Ir(piq)<sub>3</sub>などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては、一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体が好ましく用いられ、その他、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、正孔注入・輸送性のホスト材料として4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(CBP)やTCCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(TPBI)などを用いることができ、高性能の有機EL素子を作製することができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

10

## 【0122】

燐光性の発光材料のホスト材料へのドーブは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーブすることが好ましい。

## 【0123】

これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

20

## 【0124】

また、本発明の化合物を用いて作製した発光層に、仕事関数の異なる化合物をホスト材料として用いて作製した発光層を隣接させて積層した構造の素子を作製することができる(例えば、非特許文献5参照)。

## 【0125】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層としては、一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体その他、バソクプロイン(BCP)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(BAlq)などのキノリノール誘導体の金属錯体、2,8-ビス(ジフェニルホスホリル)ジベンゾ[b,d]チオフェン(PPT)などのジベンゾチオフェン誘導体、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

30

## 【0126】

本発明の有機EL素子の電子輸送層としては、一般式(1)で表されるベンゾニトリル誘導体その他、Alq<sub>3</sub>、BAlqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体などの各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、ピリドインドール誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、アントラセン環構造を有する化合物、TPBIなどのベンズイミダゾール誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

40

## 【0127】

50

本発明の有機EL素子の電子注入層としては、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などを用いることができるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。

【0128】

さらに、電子注入層あるいは電子輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにセシウムなどの金属、トリアリールホスフィンオキシド誘導体（例えば、国際公開第2014/195482号参照）などをNドーピングしたものをを用いることができる。

【0129】

本発明の有機EL素子の陰極としては、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

10

【0130】

以下に、本発明の有機EL素子に用いることの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のできる材料は以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式における $R$ 、 $R_2 \sim R_7$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 $n$ は3～5の整数を表す。

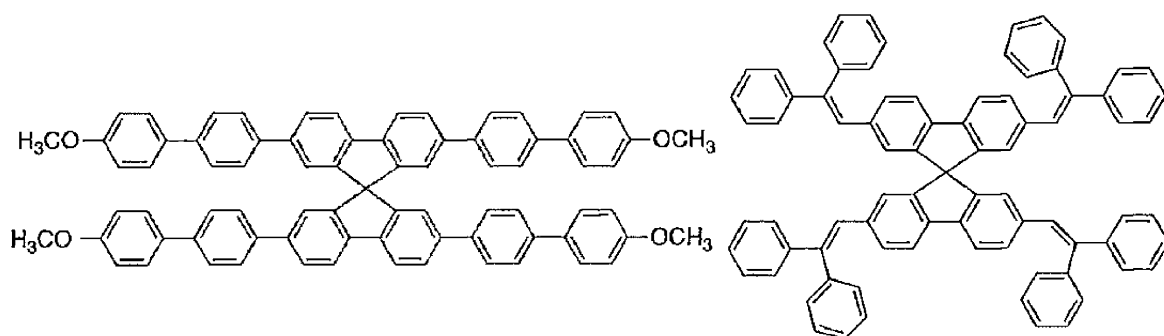
【0131】

20

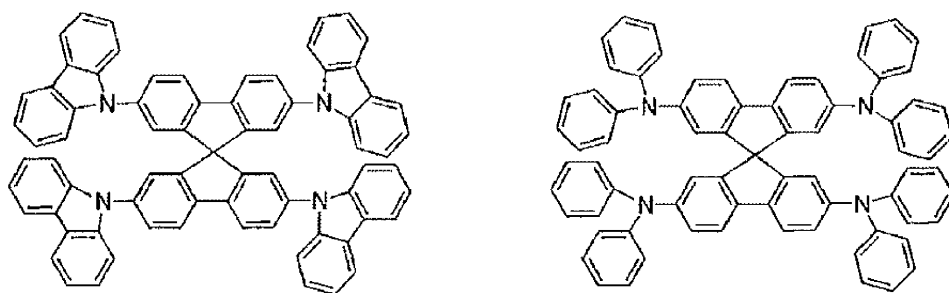
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【0132】

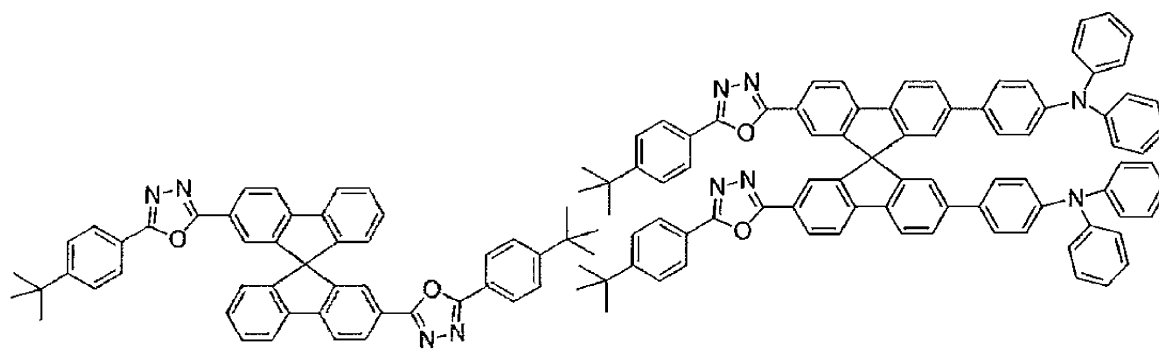
【化 6 1】



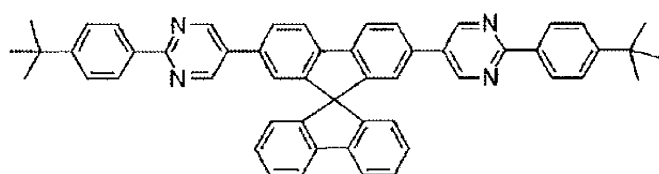
10



20

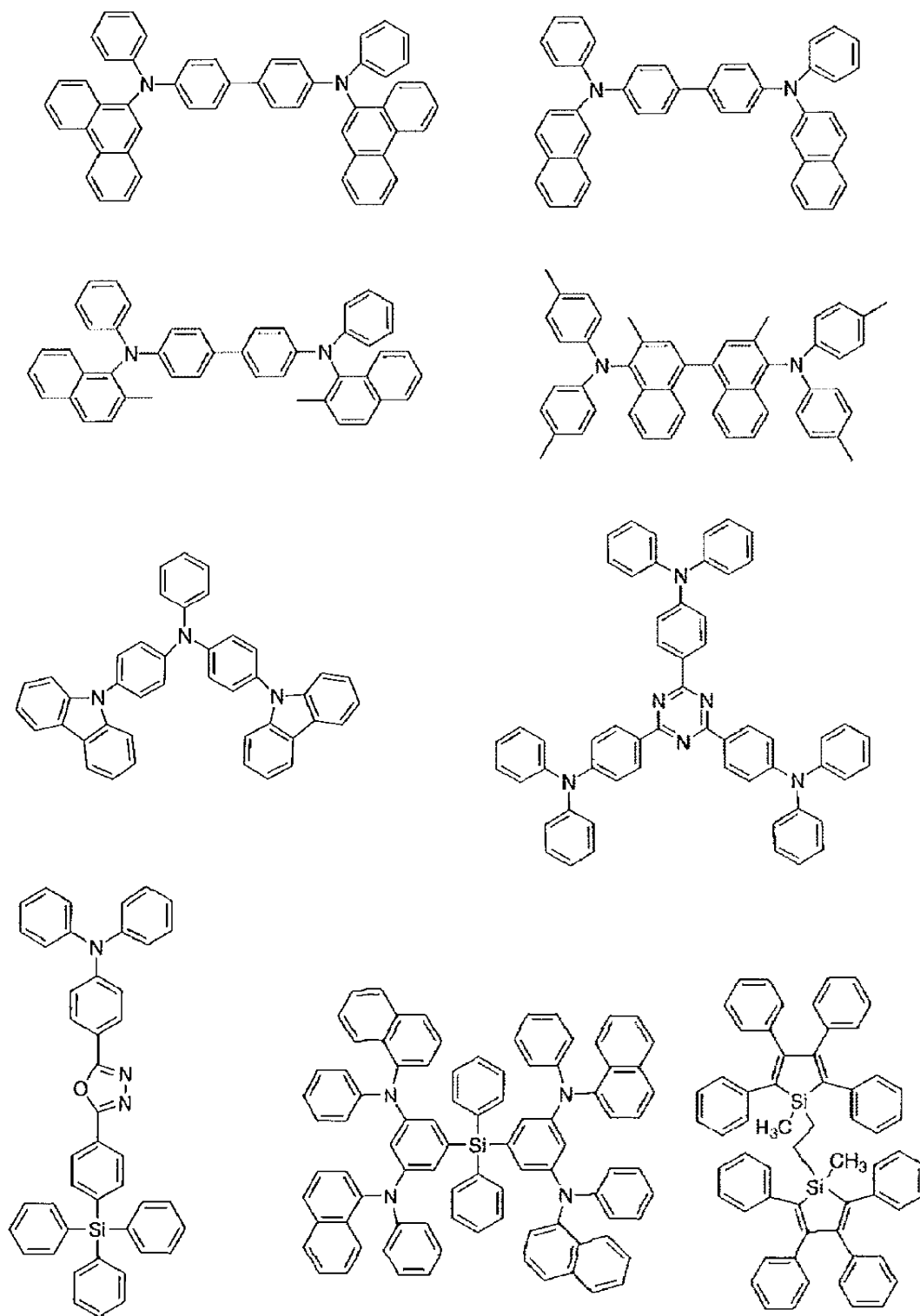


30



【 0 1 3 3】

## 【化 6 2】

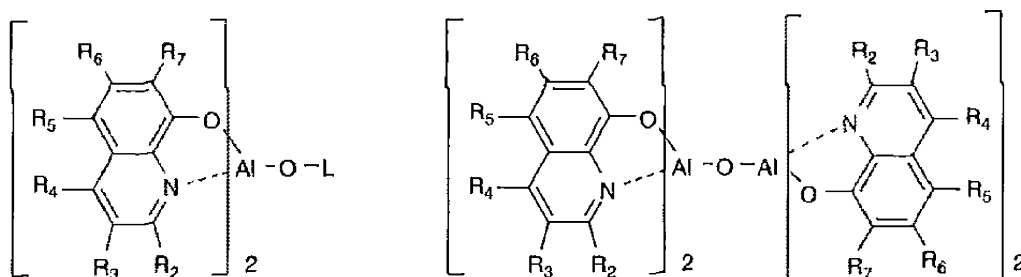


10

20

30

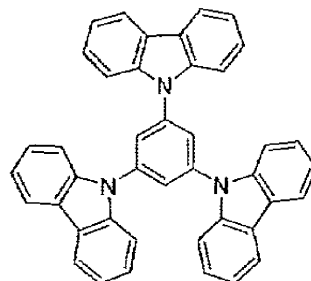
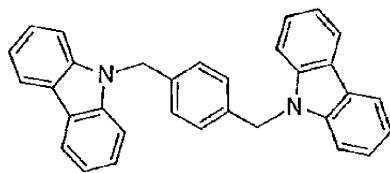
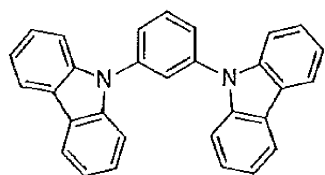
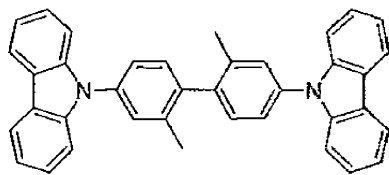
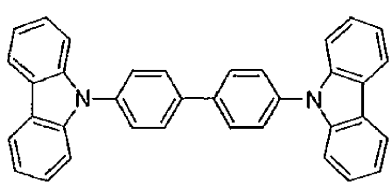
40



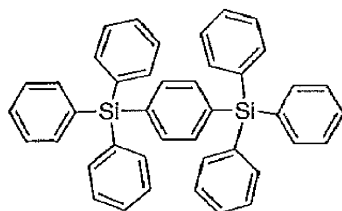
## 【 0 1 3 4】

50

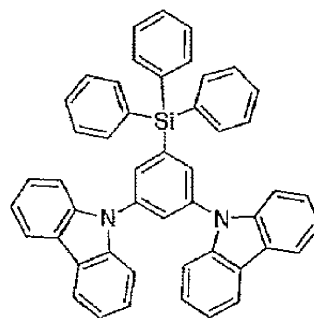
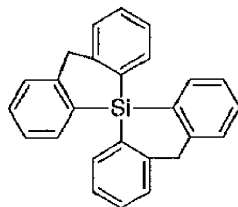
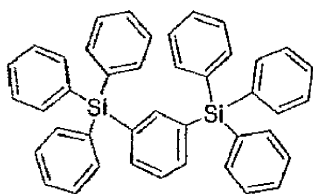
## 【化 6 3】



10



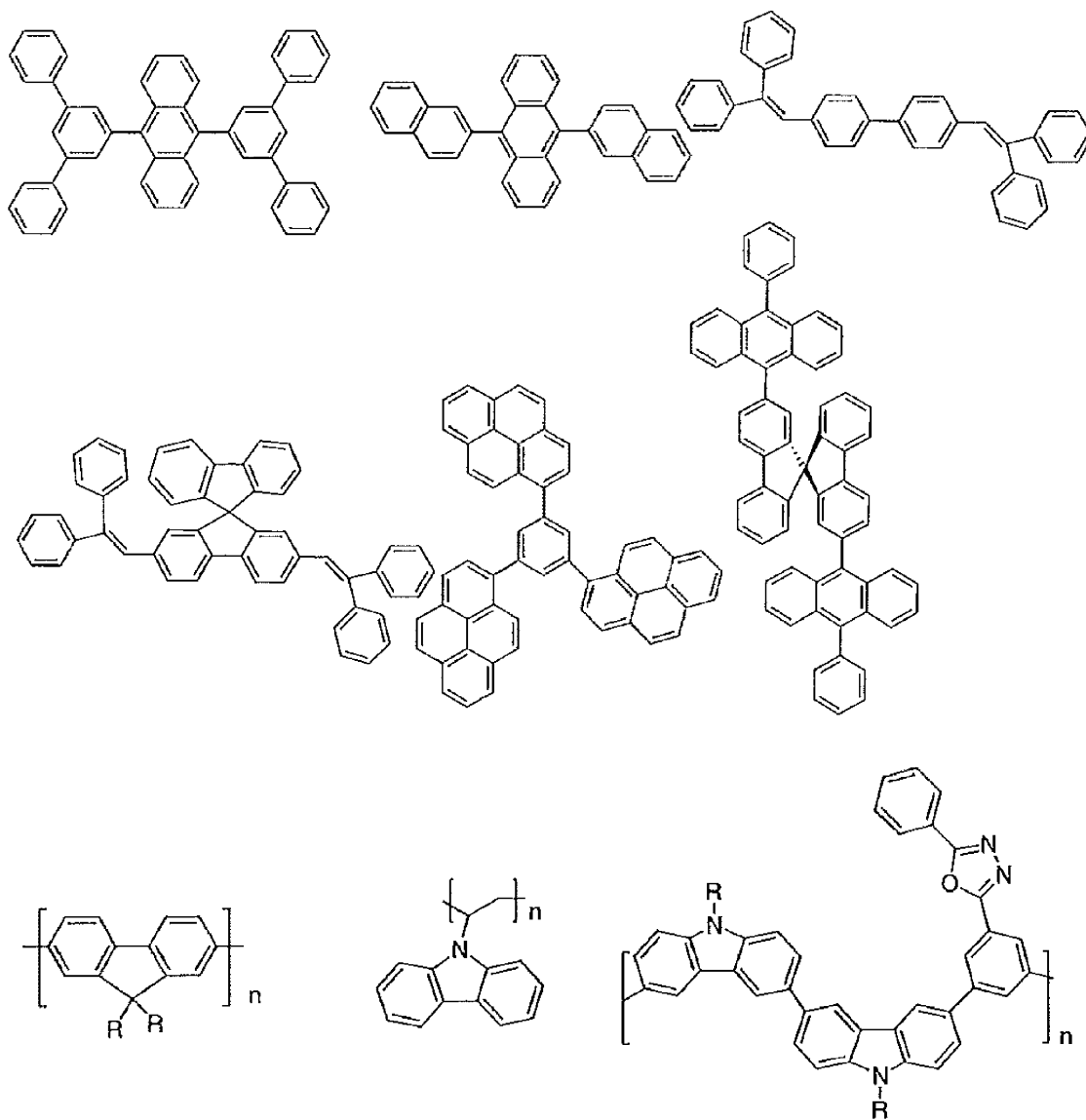
20



30

## 【 0 1 3 5 】

## 【化 6 4】



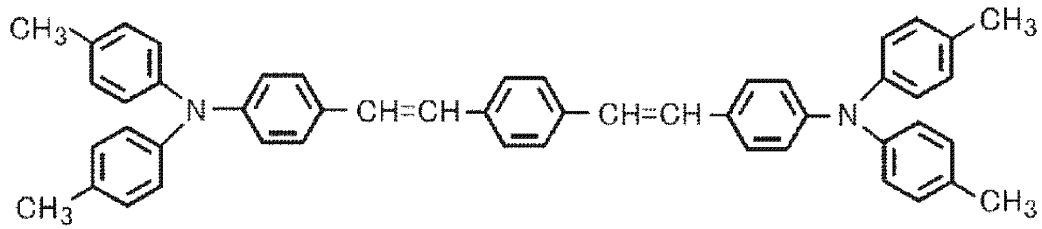
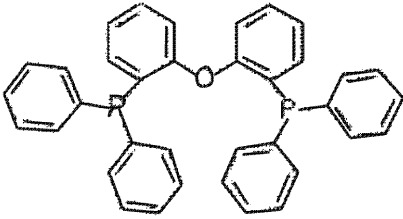
10

20

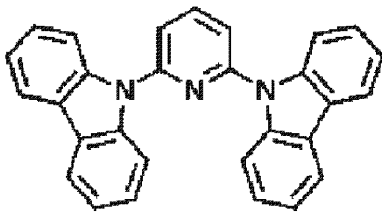
30

## 【 0 1 3 6 】

## 【化 6 5】



10



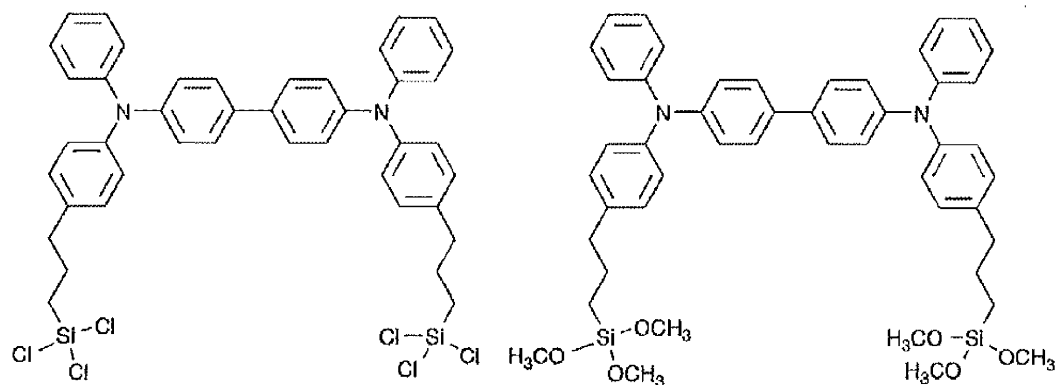
20

## 【 0 1 3 7 】

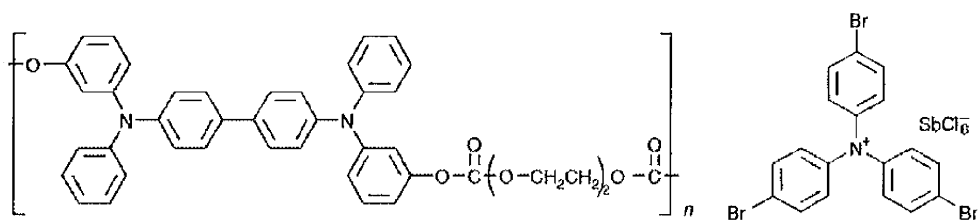
次に、正孔注入層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

## 【 0 1 3 8 】

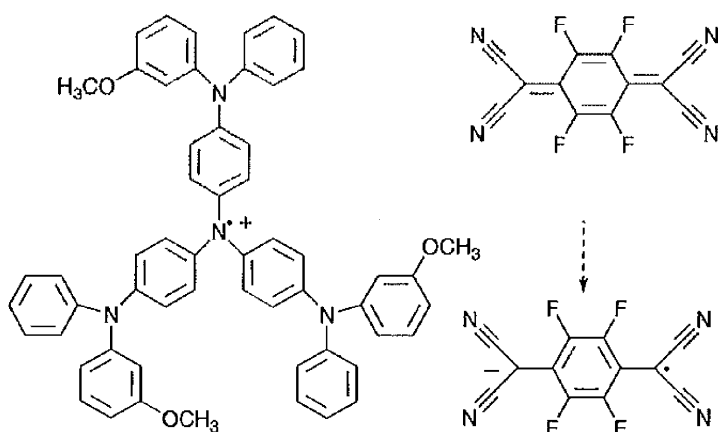
## 【化 6 6】



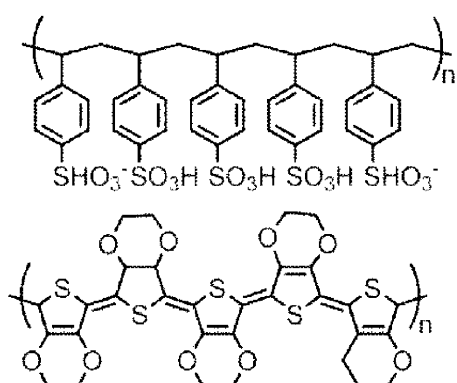
10



20



30



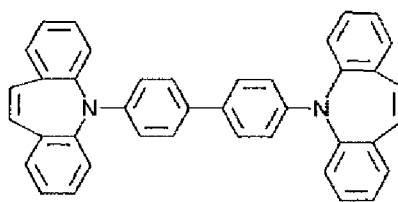
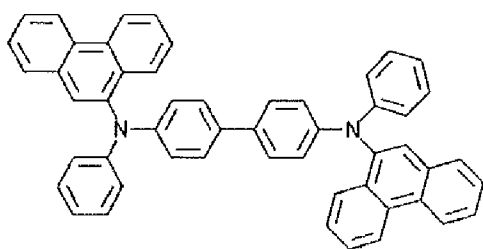
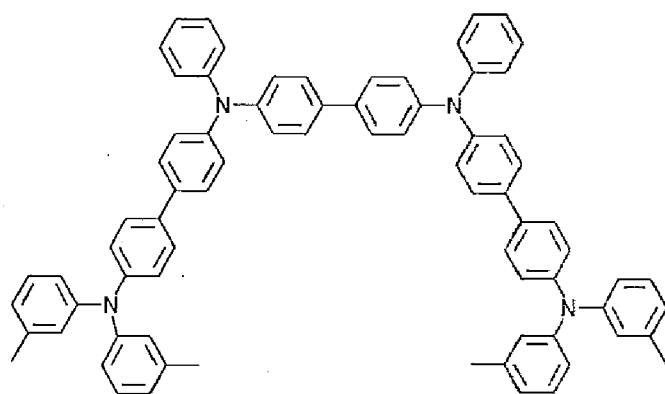
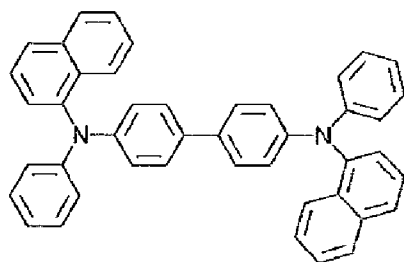
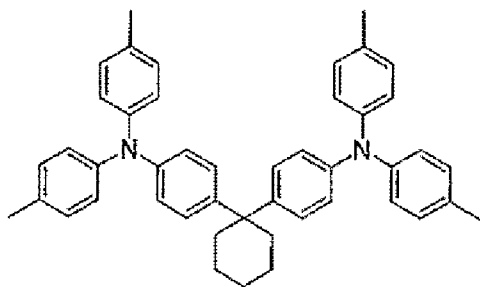
40

## 【 0 1 3 9 】

次に、正孔輸送層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

## 【 0 1 4 0 】

【化 6 7】



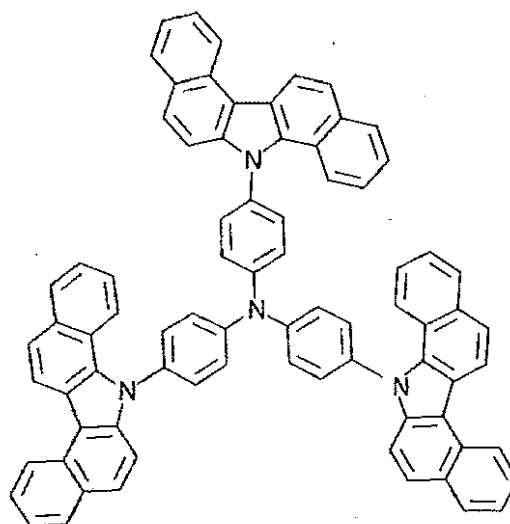
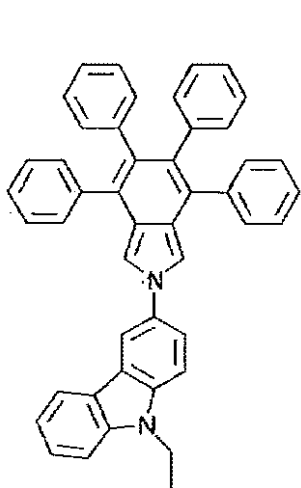
【 0 1 4 1】

10

20

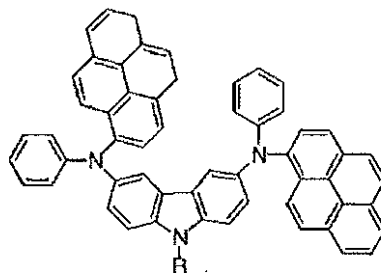
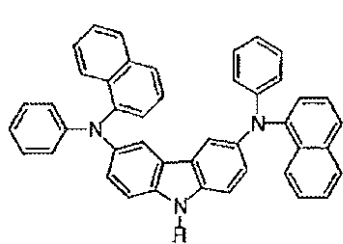
30

【化 6 8】

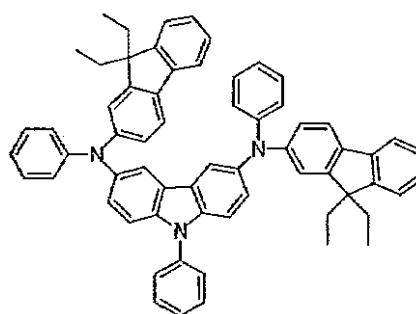
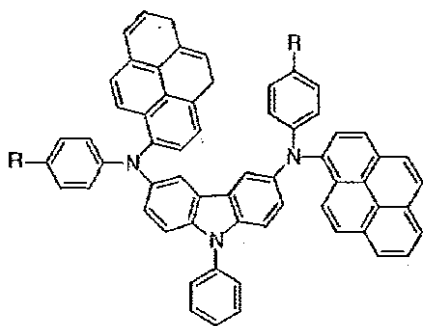


10

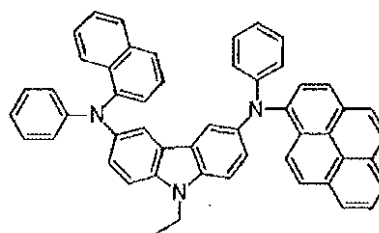
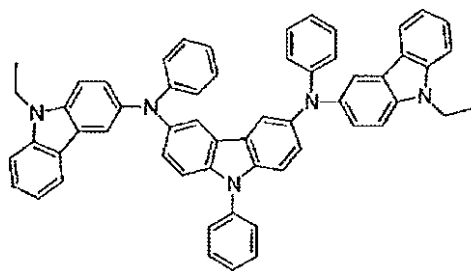
20



30

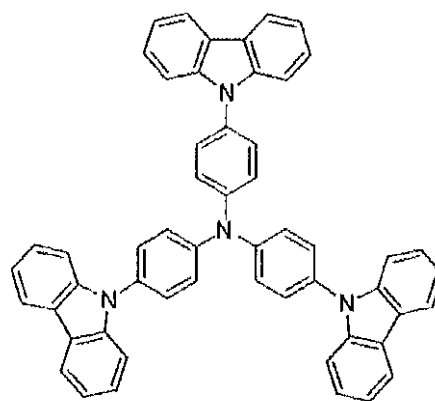
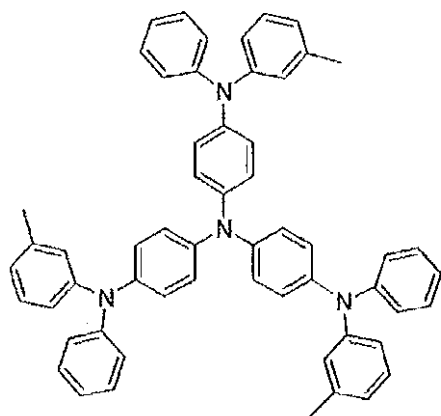


40

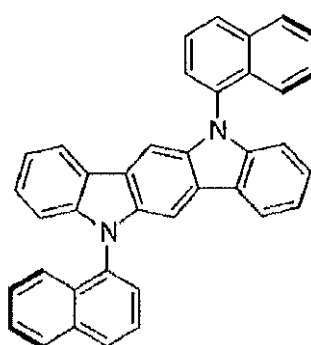
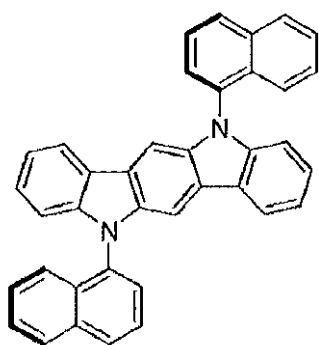


【 0 1 4 2】

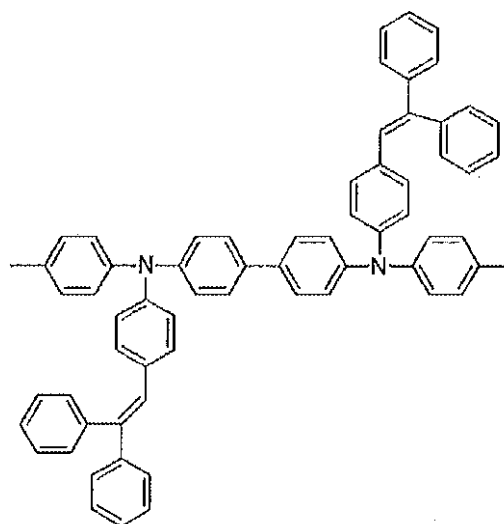
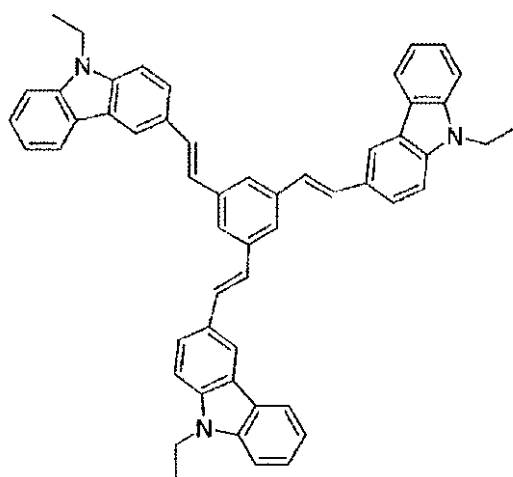
【化 6 9】



10



20

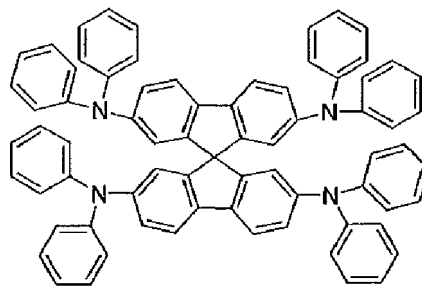
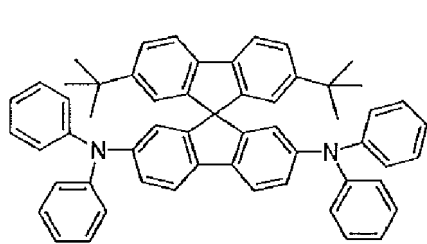


30

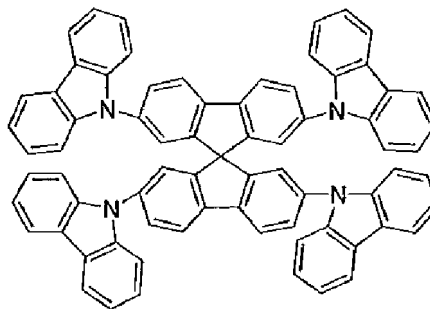
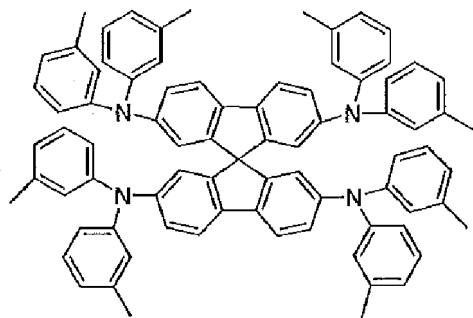
【 0 1 4 3 】

40

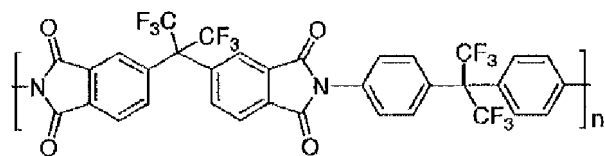
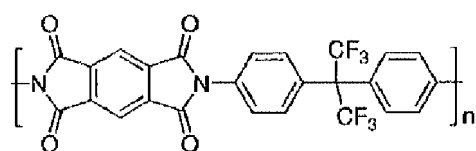
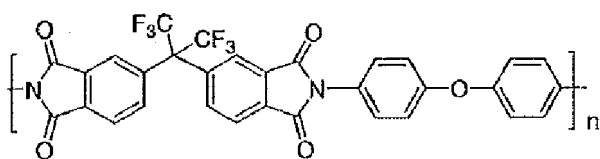
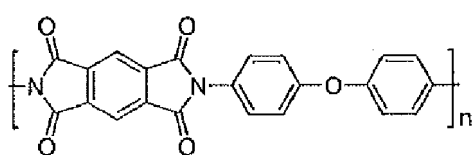
【化 7 0】



10



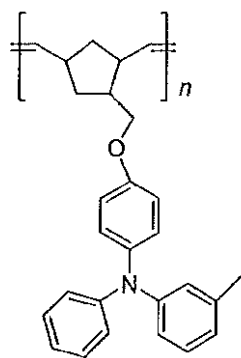
20



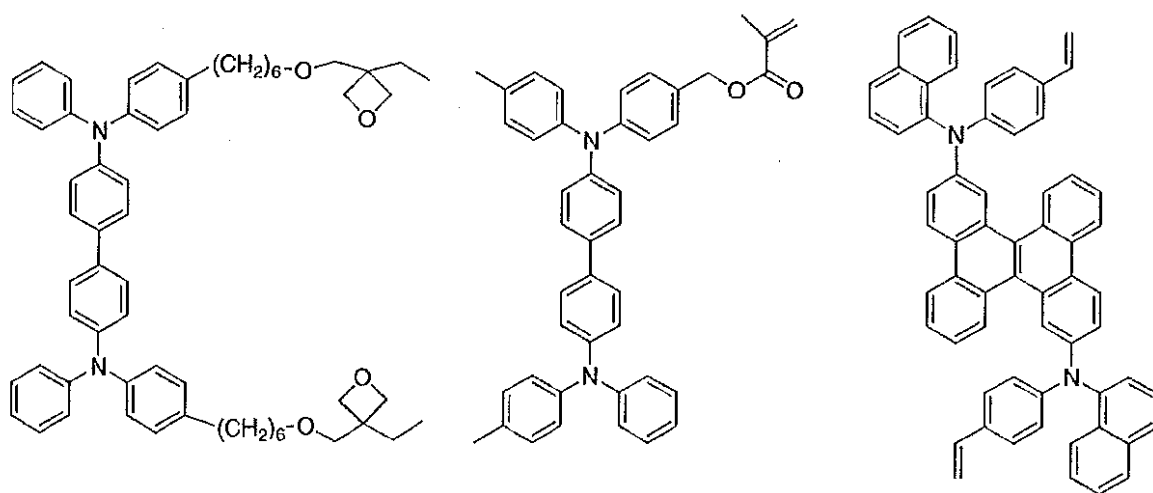
30

【 0 1 4 4 】

【化 7 1】

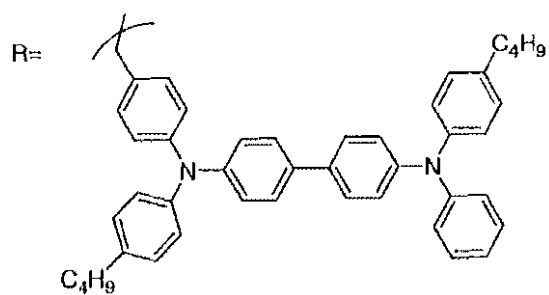


10



20

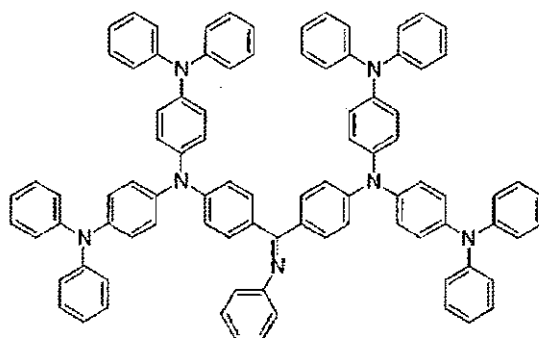
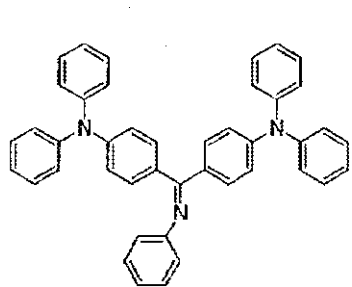
30



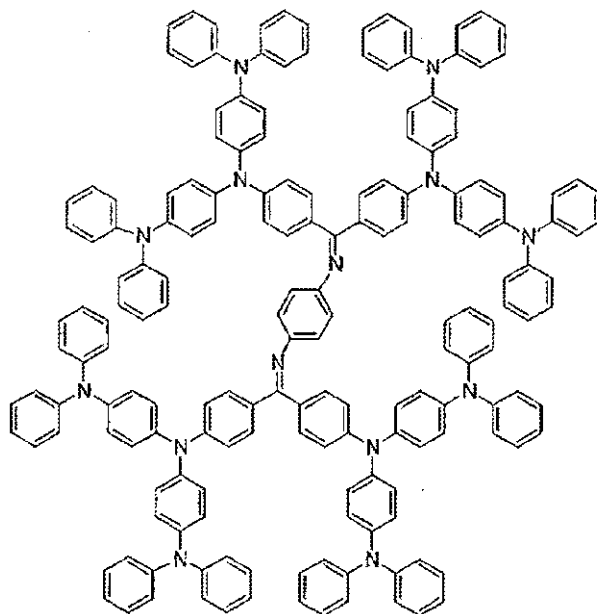
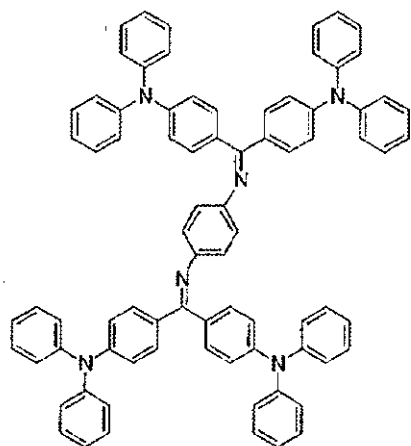
40

【 0 1 4 5】

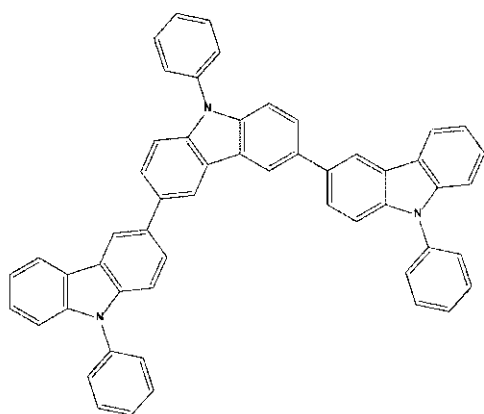
## 【化 7 2】



10



20



30

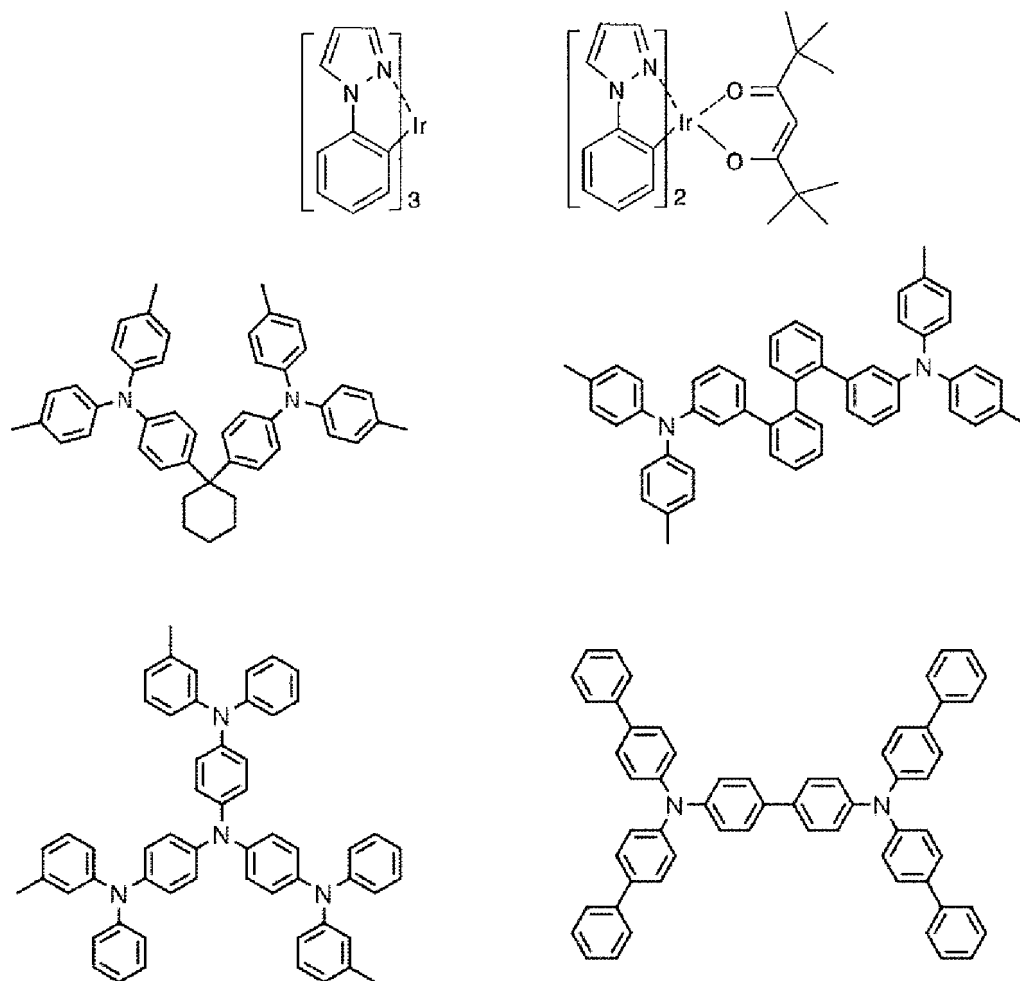
40

## 【 0 1 4 6 】

次に、電子阻止層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

## 【 0 1 4 7 】

## 【化 7 3】



10

20

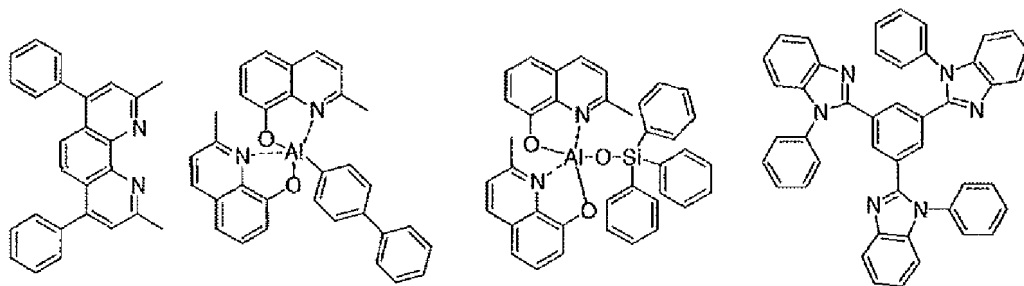
## 【 0 1 4 8 】

次に、正孔阻止層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

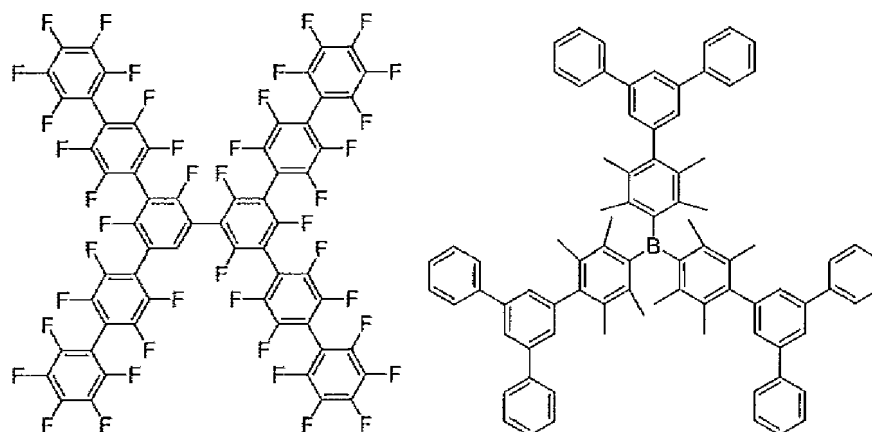
## 【 0 1 4 9 】

30

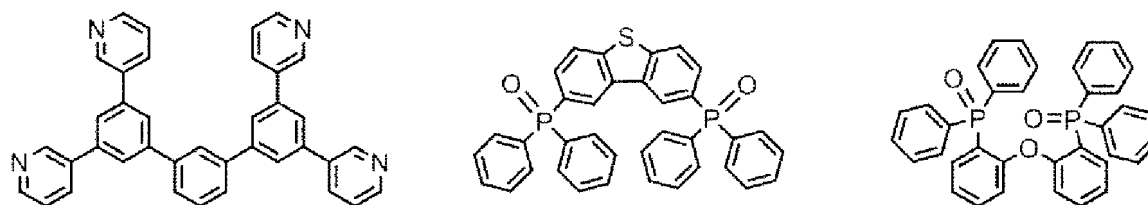
## 【化 7 4】



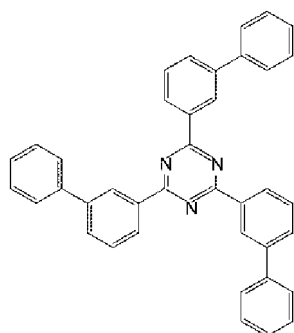
10



20



30



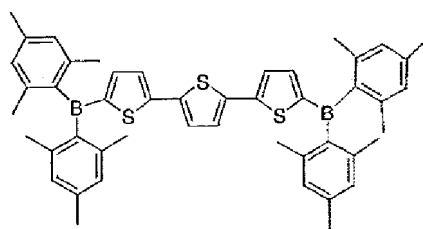
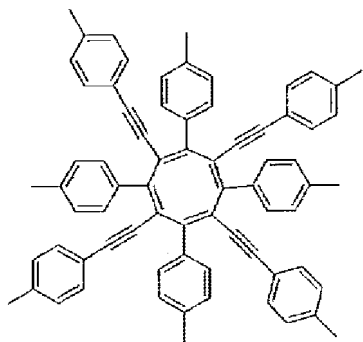
## 【 0 1 5 0】

40

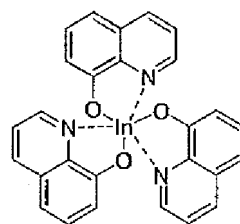
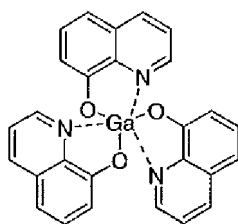
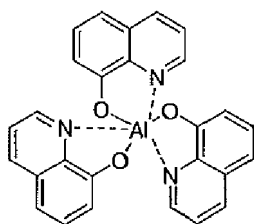
次に、電子輸送層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

## 【 0 1 5 1】

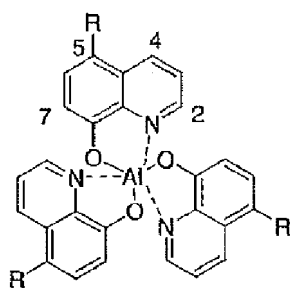
【化 7 5】



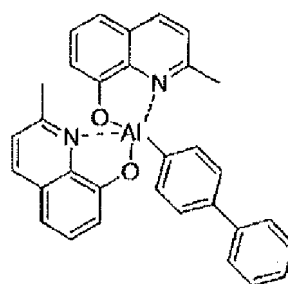
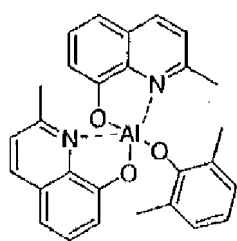
10



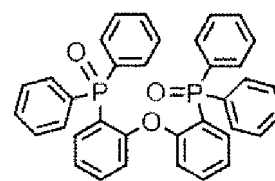
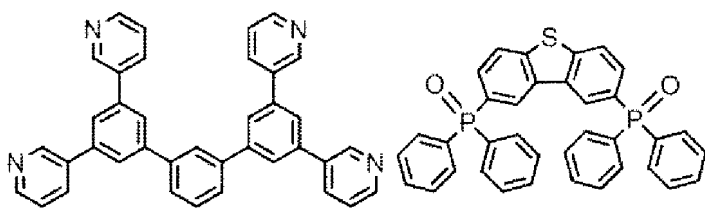
20



30

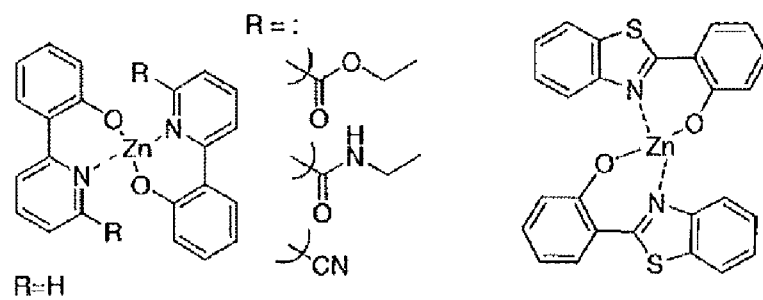


40

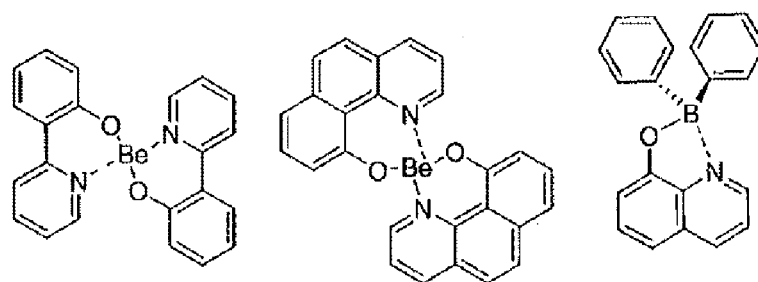


【 0 1 5 2 】

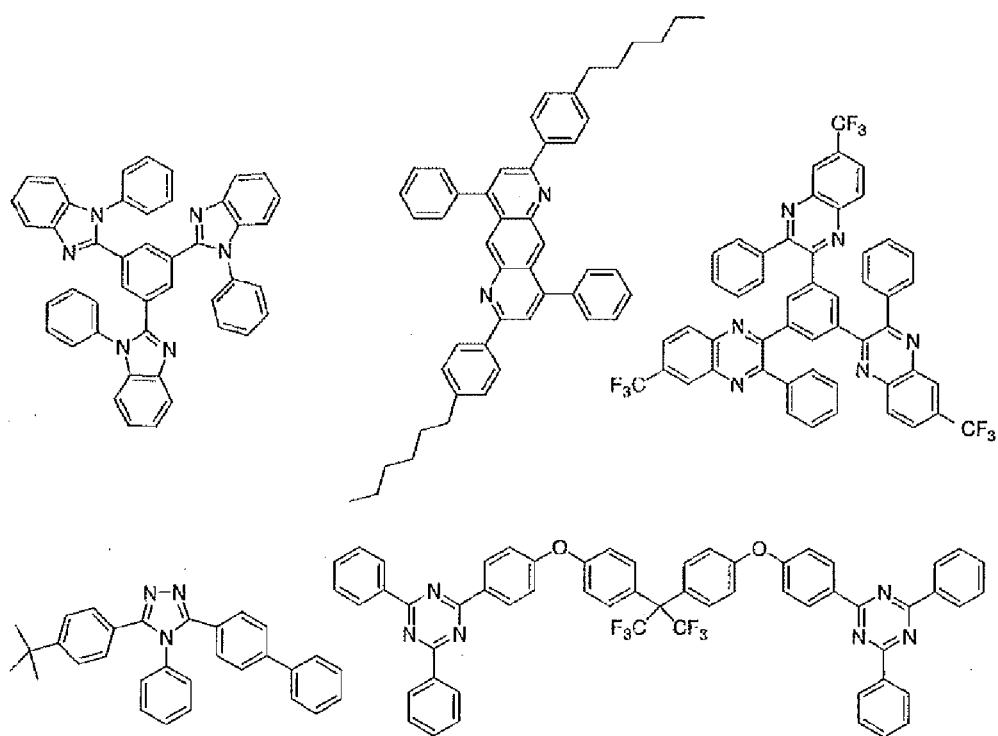
【化 7 6】



10



20

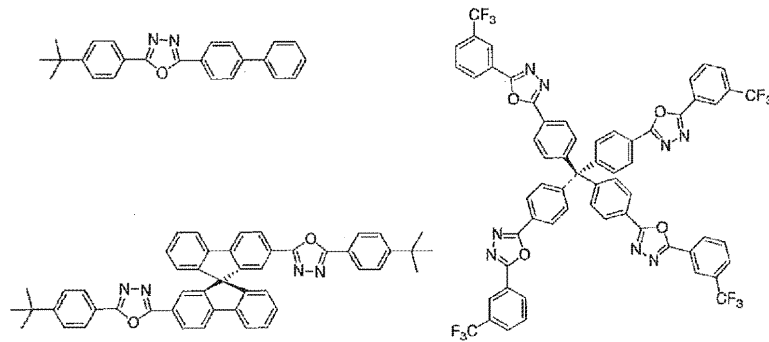


30

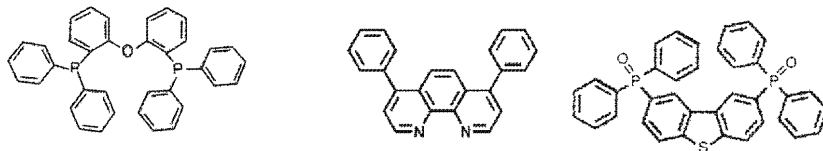
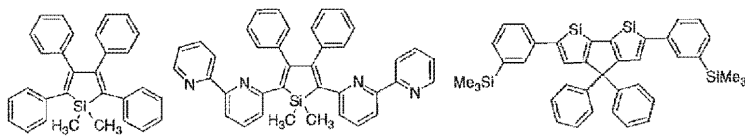
【 0 1 5 3】

40

## 【化 7 7】



10



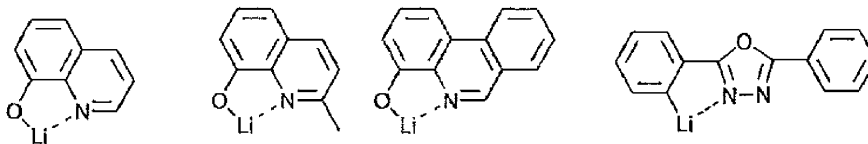
20

## 【 0 1 5 4】

次に、電子注入層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

## 【 0 1 5 5】

## 【化 7 8】



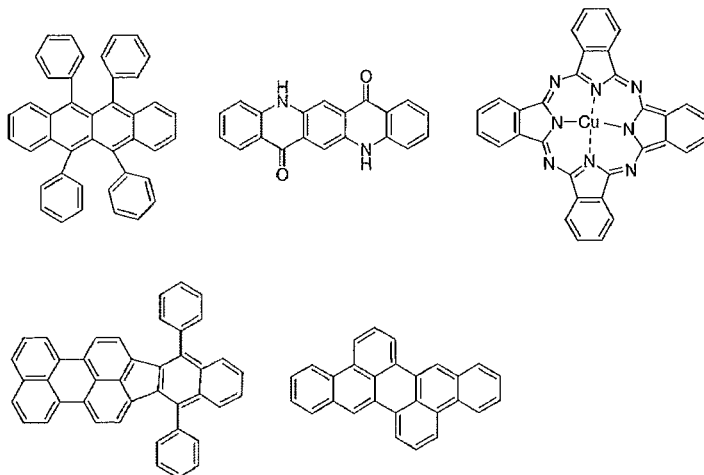
30

## 【 0 1 5 6】

さらに添加可能な材料として好ましい化合物例をあげる。例えば、安定化材料として添加することなどが考えられる。

## 【 0 1 5 7】

## 【化 7 9】



40

## 【 0 1 5 8】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は、以

50

下の実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0159】

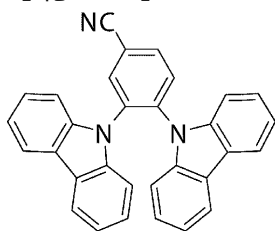
< 3, 4 - ビス (カルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル (化合物 5) の合成 >

窒素置換した反応容器に、N - メチルピロリドン (100 mL)、水素化ナトリウム (60% オイル懸濁、2.1 g)、カルバゾール (9.1 g)、3, 4 - ジフルオロベンゾニトリル (3.0 g) を加えて加熱し、120 で 18 時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加え、トルエンを用いた抽出操作を行った。有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いた精製を行うことによって、3, 4 - ビス (カルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル (化合物 5) の白色固体 (収率 25%) を得た。

10

【0160】

【化 80】



(化合物 5)

【0161】

20

得られた白色固体について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H - NMR 測定結果を図 1 に示した。

【0162】

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 19 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.00 - 7.16 (12H)、7.74 - 7.85 (4H)、7.95 (1H)、7.98 (1H)、8.16 (1H)。

【実施例 2】

【0163】

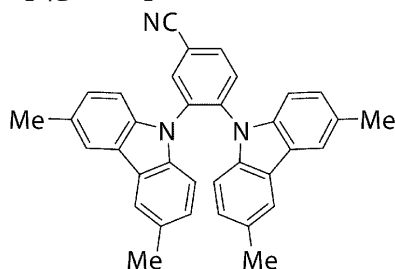
< 3, 4 - ビス (3, 6 - ジメチルカルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル (化合物 11) の合成 >

30

窒素置換した反応容器に、N - メチルピロリドン (100 mL)、水素化ナトリウム (60% オイル懸濁、2.1 g)、3, 6 - ジメチルカルバゾール (9.9 g)、3, 4 - ジフルオロベンゾニトリル (3.0 g) を加えて加熱し、120 で 24 時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加え、トルエンを用いた抽出操作を行った。有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いた精製を行うことによって、3, 4 - ビス (3, 6 - ジメチルカルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル (化合物 11) の白色固体 (収率 53%) を得た。

【0164】

【化 81】



40

(化合物 11)

【0165】

得られた白色固体について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H - NMR 測定結果を図 2 に示した。

50

## 【 0 1 6 6 】

$^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) で以下の 27 個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  ( ppm ) = 2 . 3 6 ( 12 H )、6 . 9 1 ( 4 H )、7 . 0 1 ( 2 H )、7 . 0 3 ( 2 H )、7 . 5 7 ( 4 H )、7 . 8 1 ( 1 H )、7 . 8 5 ( 1 H )、8 . 0 6 ( 1 H )。

## 【 実施例 3 】

## 【 0 1 6 7 】

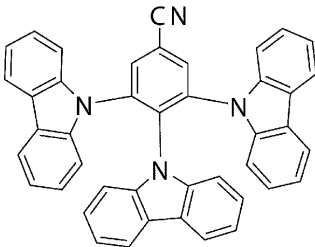
< 3 , 4 , 5 - トリス ( カルバゾール - 9 - イル ) ベンゾニトリル ( 化合物 18 ) の合成 >

窒素置換した反応容器に、N - メチルピロリドン ( 50 mL )、炭酸カリウム ( 3 . 8 g )、カルバゾール ( 4 . 8 g )、3 , 4 , 5 - トリフルオロベンゾニトリル ( 1 . 0 g ) を加えて加熱し、120 で30時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加え、トルエンを用いた抽出操作を行った。有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いた精製を行うことによって、3 , 4 , 5 - トリス ( カルバゾール - 9 - イル ) ベンゾニトリル ( 化合物 18 ) の白色固体 ( 収率 60 % ) を得た。

10

## 【 0 1 6 8 】

## 【 化 8 2 】



20

( 化合物 18 )

## 【 0 1 6 9 】

得られた白色固体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H}$ -NMR測定結果を図3に示した。

## 【 0 1 7 0 】

$^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) で以下の 26 個の水素のシグナルを検出した。

30

$\delta$  ( ppm ) = 6 . 6 3 ( 2 H )、6 . 7 9 ( 2 H )、6 . 8 5 ( 2 H )、6 . 9 8 - 7 . 1 2 ( 8 H )、7 . 1 4 ( 4 H )、7 . 3 6 ( 2 H )、7 . 7 7 ( 4 H )、8 . 2 2 ( 2 H )。

## 【 実施例 4 】

## 【 0 1 7 1 】

実施例 1 の化合物 ( 化合物 5 ) を用いて、ITO基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置 ( 理研計器製、AC - 3 型 ) で仕事関数を測定した。

仕事関数

実施例 1 の化合物

6 . 10 eV

## 【 0 1 7 2 】

40

このように一般式 ( 1 ) で表されるベンゾニトリル誘導体はNPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5 . 4 eV より深い値を有しており、大きな正孔阻止能力を有している。

## 【 実施例 5 】

## 【 0 1 7 3 】

実施例 1 の化合物 ( 化合物 5 ) について、 $10^{-5}$  mol / L のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について、窒素を通気しながら 300 K で紫外光を照射したところ、ピーク波長が 406 nm の蛍光を観測した。

また、このトルエン溶液について、窒素の通気前後における小型蛍光寿命測定装置 ( 浜松ホトニクス ( 株 ) 製、Quantaurus - tau 型 ) を用いた時間分解スペクトル

50

を測定したところ、発光寿命が  $0.01 \mu s$  の蛍光、そして発光寿命が  $0.23 \mu s$  の遅延蛍光を観測した。

また、このトルエン溶液について、窒素の通気前後におけるフォトルミネッセンス（以後、PLと略称する。）量子効率を絶対PL量子収率測定装置（浜松ホトニクス（株）製、Quantaurus-QY型）を用いて、 $300 K$ で測定したところ、窒素通気前で25%、窒素通気後で58%であった。

#### 【実施例6】

##### 【0174】

実施例5において、実施例1の化合物（化合物5）に代えて実施例3の化合物（化合物18）の  $10^{-5} mol/L$  のトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が  $438 nm$  の蛍光を観測し、発光寿命が  $0.02 \mu s$  の蛍光と、発光寿命が  $1.2 \mu s$  の遅延蛍光を観測した。

また、PL量子効率は、窒素通気前で22%、窒素通気後で36%であった。

#### 【実施例7】

##### 【0175】

有機EL素子は、図4に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層6、正孔阻止層7、電子輸送層8、電子注入層9、陰極（アルミニウム電極）10の順に蒸着して作製した。

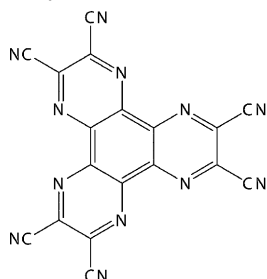
##### 【0176】

具体的には、膜厚  $100 nm$  のITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、UVオゾン処理にて表面を洗浄した。その後、このITO電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け  $0.001 Pa$  以下まで減圧した。

続いて、透明陽極2を覆うように正孔注入層3として、下記構造式の化合物HATCNを膜厚  $10 nm$  となるように形成した。この正孔注入層3の上に、正孔輸送層4として、下記構造式の化合物Tris-PCzを膜厚  $35 nm$  となるように形成した。この正孔輸送層4の上に、発光層6として下記構造式の化合物CzIPNと実施例1の化合物（化合物5）を、蒸着速度比がCzIPN：実施例1の化合物（化合物5） =  $10 : 90$  となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚  $30 nm$  となるように形成した。この発光層6の上に、正孔阻止層7として下記構造式の化合物T2Tを膜厚  $10 nm$  となるように形成した。この正孔阻止層7の上に、電子輸送層8として下記構造式の化合物BPY-TP2を膜厚  $40 nm$  となるように形成した。この電子輸送層8の上に、電子注入層9としてフッ化リチウムを膜厚  $0.8 nm$  となるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚  $100 nm$  となるように蒸着して陰極10を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

##### 【0177】

##### 【化83】



(HATCN)

##### 【0178】

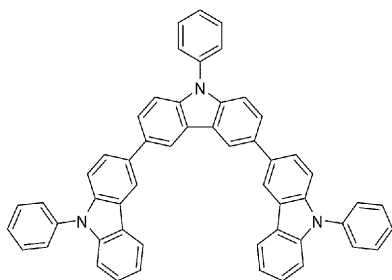
10

20

30

40

【化 8 4】

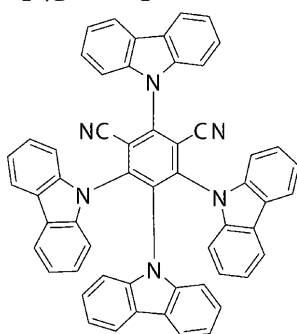


( T r i s - P C z )

10

【 0 1 7 9 】

【化 8 5】

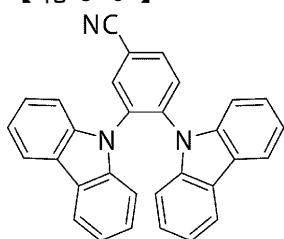


20

( 4 C z I P N )

【 0 1 8 0 】

【化 8 6】

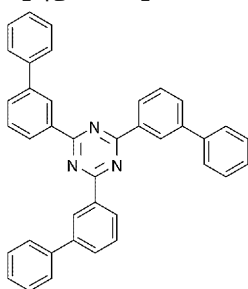


30

( 化 合 物 5 )

【 0 1 8 1 】

【化 8 7】

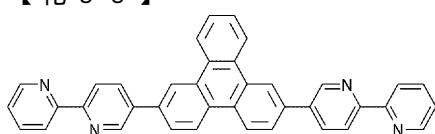


40

( T 2 T )

【 0 1 8 2 】

【化 8 8】



( B P y - T P 2 )

【 0 1 8 3 】

50

実施例 1 の化合物（化合物 5）を使用して作製した有機 E L 素子に、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の直流電圧を印加したときの発光効率は  $41.0 \text{ cd} / \text{A}$  であった。

【0184】

実施例 1 の化合物（化合物 5）を使用して作製した有機 E L 素子を用いて、ロールオフ現象の程度を測定した。ロールオフ現象の程度は、電流密度  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流を流した時の外部量子効率を 100 とした場合の、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流を流した時の外部量子効率の比（相対量子効率、%）として測定した。その結果、相対量子効率は 108 % であった。

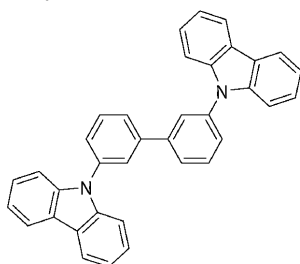
【0185】

[ 比較例 1 ]

比較のために、実施例 7 において、発光層 6 の材料として実施例 1 の化合物（化合物 5）に代えて下記構造式の化合物 m C B P を用い、前記構造式の化合物 4 C z I P N と m C B P を、蒸着速度比が 4 C z I P N : m C B P = 10 : 90 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 30 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の直流電圧を印加したときの発光効率は  $30.6 \text{ cd} / \text{A}$  であった。また、相対量子効率は 42 % であった。

【0186】

【化 89】



( m C B P )

【0187】

以上のように、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流を流したときの発光効率は m C B P を用いた比較例 1 の有機 E L 素子の  $30.6 \text{ cd} / \text{A}$  に対して、実施例 1 の化合物（化合物 5）を用いた実施例 7 の有機 E L 素子では  $41.0 \text{ cd} / \text{m}^2$  と大きく向上した。また、相対量子効率において、実施例 7 の有機 E L 素子では 108 % とロールオフ現象は見られないのに対し、比較例 1 の有機 E L 素子では 42 % と量子効率が半分以下に減少し、大きなロールオフ現象が見られた。

【実施例 8】

【0188】

有機 E L 素子は、図 5 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として I T O 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、電子阻止層 5、発光層 6、正孔阻止層 7、電子輸送層 8、電子注入層 9、陰極（アルミニウム電極）10 の順に蒸着して作製した。

【0189】

具体的には、膜厚 100 nm の I T O を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒で洗浄した後に、UV オゾン処理にて表面を洗浄した。その後、この I T O 電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け  $0.001 \text{ Pa}$  以下まで減圧した。

続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔注入層 3 として、前記構造式の化合物 H A T C N を膜厚 10 nm となるように形成した。この正孔注入層 3 の上に、正孔輸送層 4 として、前記構造式の化合物 T r i s - P C z を膜厚 35 nm となるように形成した。この正孔輸送層 4 の上に、電子阻止層 5 として下記構造式の化合物 m C P を膜厚 10 nm となるように形成した。この電子阻止層 5 の上に、発光層 6 として下記構造式の化合物 3 C z T R Z と実施例 1 の化合物（化合物 5）を、蒸着速度比が 3 C z T R Z : 実施例 1 の化合物（化

10

20

30

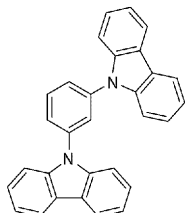
40

50

合物 5) = 10 : 90 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 30 nm となるように形成した。この発光層 6 の上に、正孔阻止層 7 として実施例 1 の化合物 (化合物 5) を膜厚 10 nm となるように形成した。この正孔阻止層 7 の上に、電子輸送層 8 として前記構造式の化合物 BPy-TP2 を膜厚 40 nm となるように形成した。この電子輸送層 8 の上に、電子注入層 9 としてフッ化リチウムを膜厚 0.8 nm となるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚 100 nm となるように蒸着して陰極 10 を形成した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

【0190】

【化 90】

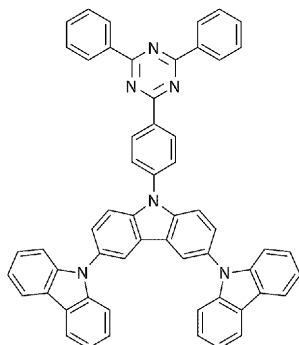


10

(mCP)

【0191】

【化 91】



20

(3CzTRZ)

【0192】

実施例 1 の化合物 (化合物 5) を使用して作製した有機 EL 素子の相対量子効率は 87 % であった。

30

【0193】

以上のように、実施例 8 の有機 EL 素子の相対量子効率は 87 % であり、比較例 1 の有機 EL 素子の相対量子効率 42 % に対し、ロールオフ現象が大きく抑制されていることがわかる。

【実施例 9】

【0194】

有機 EL 素子は、図 6 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層 4、電子阻止層 5、発光層 6、電子輸送層 8、電子注入層 9、陰極 (アルミニウム電極) 10 の順に蒸着して作製した。

40

【0195】

具体的には、膜厚 100 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒で洗浄した後に、UV オゾン処理にて表面を洗浄した。その後、この ITO 電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。

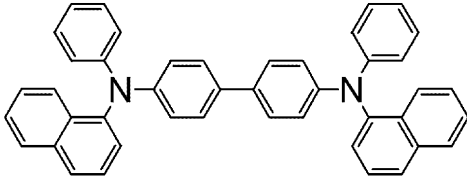
続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔輸送層 4 として、下記構造式の化合物 NPD を膜厚 35 nm となるように形成した。この正孔輸送層 4 の上に、電子阻止層 5 として前記構造式の化合物 mCP を膜厚 10 nm となるように形成した。この電子阻止層 5 の上に、発光層 6 として実施例 3 の化合物 (化合物 18) と下記構造式の化合物 PPT を、蒸着速度比が実施例 3 の化合物 (化合物 18) : PPT = 5 : 95 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 15 nm となるように形成した。この発光層 6 の上に、電子輸送層 8 として下記

50

構造式の化合物 P P T を膜厚 40 nm となるように形成した。この電子輸送層 8 の上に、電子注入層 9 としてフッ化リチウムを膜厚 0.8 nm となるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚 100 nm となるように蒸着して陰極 10 を形成した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

【0196】

【化92】

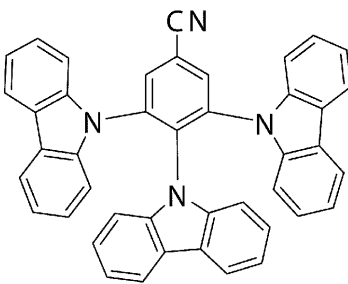


10

(NPD)

【0197】

【化93】

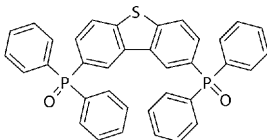


20

(化合物18)

【0198】

【化94】



(PPT)

30

【0199】

実施例 3 の化合物 (化合物 18) を使用して作製した有機 EL 素子に、直流電圧を印加したときの外部量子効率の最大値は 13.0 % であった。

【0200】

以上のように、本発明のベンゾニトリル構造を有する化合物は、遅延蛍光を放射することができ、大きな外部量子効率を有することが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0201】

一般式 (1) で表されるベンゾニトリル誘導体は、遅延蛍光を放射することができ、薄膜安定性も良好なため、発光層の材料、特に発光層のドーパント材料として優れている。また、好適なエネルギー準位を有しており、好適な三重項エネルギーを閉じ込める能力を有しているため、発光層の材料、特に発光層のホスト材料、そして正孔阻止層の材料として優れている。そして、該化合物を有機 EL 素子の材料として用いることにより、従来の有機 EL 素子の輝度と発光効率を格段に改良することができる。そして、電流密度が上昇しても発光効率 (外部量子効率) の低下を抑えることができ、発光効率 (外部量子効率) のロールオフ現象を効果的に抑制することができる。

40

【符号の説明】

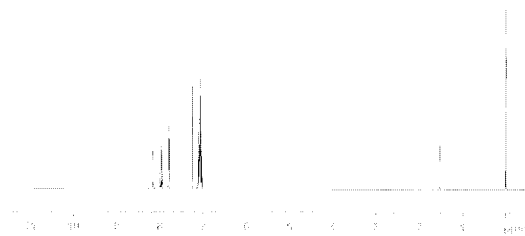
【0202】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極

50

- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子阻止層
- 6 発光層
- 7 正孔阻止層
- 8 電子輸送層
- 9 電子注入層
- 10 陰極

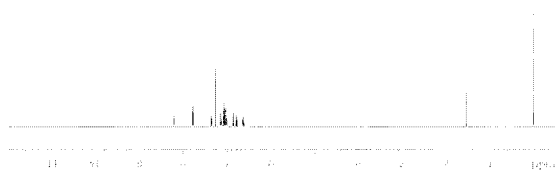
【図 1】



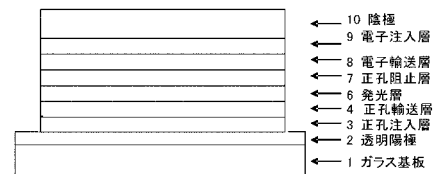
【図 2】



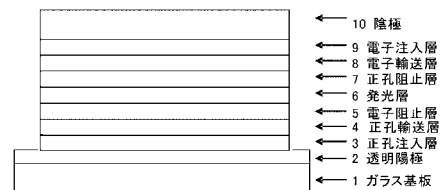
【図 3】



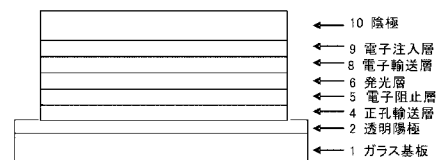
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | International application No.<br>PCT/JP2016/057918                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>C09K11/06(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C09K11/06, C07D209/86, H01L51/50<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>Caplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | JP 2014-135466 A (Kyushu University),<br>24 July 2014 (24.07.2014),<br>claims; paragraph [0029], table 1 to [0034],<br>table 6; paragraph [0122], table 7; paragraph<br>[0125] (example 3) to paragraph [0132] (example<br>10)<br>& US 2015/0105564 A1<br>paragraph [0071], table 1; paragraph [0173],<br>table 7; paragraph [0177], example 3 to<br>paragraph [0192], example 10<br>& WO 2013/154064 A1 & EP 2851408 A1<br>& TW 201402776 A & CN 104204132 A<br>& KR 10-2015-0005583 A                                                                                                                                                                                                  | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <table border="0"> <tr> <td>           * Special categories of cited documents:<br/>           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>           "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br/>           "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)<br/>           "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>           "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td>           "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<br/>           "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<br/>           "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<br/>           "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                               | * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Date of the actual completion of the international search<br>03 June 2016 (03.06.16)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br>14 June 2016 (14.06.16) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057918

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                           |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No.     |
| X<br>A                                                | JP 2015-53476 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>19 March 2015 (19.03.2015),<br>claims; paragraph [0222], EM-1; paragraph<br>[0229], table 5; paragraph [0231] (example 1) to<br>paragraph [0234] (examples 6 to 8); paragraph<br>[0245], table 6<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16 |
| X<br>A                                                | WO 2014/194971 A1 (MERCK PATENT GMBH),<br>11 December 2014 (11.12.2014),<br>page 80, Tabelle 1: Aufbau der OLEDs V1 to E13;<br>page 82, Tabelle 2: Daten der OLEDs V1 to E13;<br>page 83, Tabelle 3: Strukturformeln der<br>Materialien fuer die OLEDs D1, D2<br>& CN 105283976 A & TW 201510172 A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16 |
| X<br>A                                                | WO 2014/157619 A1 (Kyushu University, Fujifilm<br>Corp.),<br>02 October 2014 (02.10.2014),<br>paragraph [0024], table 1-1 to paragraph [0029],<br>table 6-2; paragraph [0172], table 22, $\Delta E_{ST}$ ;<br>paragraph [0173] (example 1) to paragraph [0175]<br>(example 5); paragraph [0176], table 23;<br>paragraph [0179], [chemical formula 104-1],<br>2CzPN, 4CzTPN-Ph, 4CzIPN, 4CzPN<br>& EP 2980877 A1<br>paragraph [0023], tables 1-1 to 6-2; paragraph<br>[0094], table 22, $\Delta E_{ST}$ ; paragraph [0095],<br>example 1 to paragraph [0102], example 5;<br>paragraph [0103], table 23; paragraph [0111],<br>2CzPN, 4CzTPN-Ph, 4CzIPN, 4CzPN<br>& CN 105074951 A & TW 201503445 A<br>& KR 10-2015-0135511 A | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16 |
| X<br>A                                                | WO 2014/157610 A1 (Konica Minolta, Inc.),<br>02 October 2014 (02.10.2014),<br>paragraph [0282], table 6, organic EL element<br>3-1; paragraph [0293], table 7, organic EL<br>element 4-1; paragraph [0314], table 9, organic<br>EL element 6-1; paragraph [0327], table 11,<br>organic EL element 8-1<br>& EP 2980876 A1<br>paragraph [0341], Organic EL element 3-1;<br>paragraph [0361], Organic EL element 4-1;<br>paragraph [0401], Organic EL element 6-1;<br>paragraph [0414], Organic EL element 8-1<br>& KR 10-2015-0122754 A                                                                                                                                                                                      | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16 |
| X<br>A                                                | LEE Chil Won et al, "Systematic Control of<br>Photophysical Properties of Host Materials for<br>High Quantum Efficiency above 25% in Green<br>Thermally Activated Delayed Fluorescent<br>Devices", Appl.Mater.Interfaces 2015.01.22, 7,<br>2899-2904                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-13, 15-17<br>14         |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057918

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.           |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| X<br>A    | NISHIDE Jun-ichi et al, "High-efficiency white organic light-emitting diodes using thermally activated delayed fluorescence", APPLIED PHYSICS LETTERS 104, 233304(2014)                                                                                  | 1-12,15,17<br>13-14,16          |
| X<br>A    | KIM Bo Seong et al, "Interlayer free hybrid white organic light-emitting diodes with red/blue phosphorescent emitters and a green thermally activated delayed fluorescent emitter", Organic Electronics 21 (2015.02.26), 100-105                         | 1-12,15,17<br>13-14,16          |
| X<br>A    | JP 2011-71459 A (Fujifilm Corp.),<br>07 April 2011 (07.04.2011),<br>paragraph [0109], table 4, A-88; paragraph [0471], table 21, device 1-18, host A-88<br>& US 2010/0171418 A1<br>page 23, table 1, A-88; page 118, table 5, device 1-18                | 1-9,13,16<br>10-12,14-15,<br>17 |
| X<br>A    | JP 2010-245063 A (Fujifilm Corp.),<br>28 October 2010 (28.10.2010),<br>paragraph [0058], A-2; paragraph [0195], table 1, device 1-2, host A-2<br>& US 2010/0244676 A1<br>paragraph [0065], A-2; paragraph [0221], table 1, device 1-2, host material A-2 | 1-9,13,16<br>10-12,14-15,<br>17 |
| X<br>A    | JP 2011-100943 A (Fujifilm Corp.),<br>19 May 2011 (19.05.2011),<br>paragraph [0186], table 1, compound I;<br>paragraph [0188], compound I; paragraph [0190],<br>table 2, example 5<br>(Family: none)                                                     | 1-9,14,17<br>10-13,15-16        |
| X<br>A    | JP 2010-278390 A (Fujifilm Corp.),<br>09 December 2010 (09.12.2010),<br>paragraph [0075], 4-15; paragraph [0128],<br>table 1-1, examples 1 to 5; table 1-2,<br>examples 6 to 7<br>& WO 2010/140482 A1 & TW 201103969 A                                   | 1-9,14,17<br>10-13,15-16        |
| A         | SANDANAYAKA Atula S.D. et al, "Exciton Quenching Behavior of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules by Charge Carriers", J.Phys.Chem.C 2015.03.24, 119, 7631-7636                                                                            | 1-17                            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057918

General formula (1) in the invention of claims 1-17 includes a very wide range of compound group.

However, in view of exemplified compounds disclosed in paragraphs [0057]-[0112] of the description of this international application, compound synthesis examples disclosed in paragraphs [0158]-[0166] (examples 1-3) of the description, and the work function measurement, fluorescence observation, element production examples and the like set forth in paragraphs after [0169] of the description, only compounds represented by formula (1) wherein at least two moieties among the  $R^1$ - $R^5$  moieties have carbazole ring structures among the claimed compounds are disclosed within the meaning of PCT Article 5; and the group of compounds other than those compounds is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this international search has been carried out only on those disclosed and supported by the description, namely on compounds represented by formula (1) wherein at least two moieties among the  $R^1$ - $R^5$  moieties have carbazole ring structures.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------|
| 国際調査報告                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 7 9 1 8                   |          |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))<br>Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))<br>Int.Cl. C09K11/06, C07D209/86, H01L51/50                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><br>日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年<br>日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 6 年<br>日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年<br>日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 6 年                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                         |          |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 2014-135466 A(国立大学法人九州大学)2014.07.24<br>【特許請求の範囲】、【0029】【表1】～【0034】【表6】、【0122】【表7】、<br>【0125】(実施例3)～【0132】(実施例10)<br>& US 2015/0105564 A1 【0071】Table 1, 【0173】Table 7, 【0177】Example<br>3～【0192】Example 10<br>& WO 2013/154064 A1 & EP 2851408 A1 & TW 201402776 A<br>& CN 104204132 A & KR 10-2015-0005583 A | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16                              |          |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 2015-63476 A(出光興産株式会社)2015.03.19<br>【特許請求の範囲】、【0222】EM-1, 【0229】【表5】、【0231】(実施例1)                                                                                                                                                                                                                             | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16                              |          |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                        |          |
| 国際調査を完了した日<br>0 3 . 0 6 . 2 0 1 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 国際調査報告の発送日<br>1 4 . 0 6 . 2 0 1 6                      |          |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (I S A / J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>磯貝 香苗<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3483 | 4 V 9607 |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2016/057918

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                    |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                     |
|                       | ～【0234】(実施例6～8), 【0245】【表6】(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                    |
| X<br>A                | WO 2014/194971 A1(MERCK PATENT GMBH)2014.12.11<br>page.80 Tabelle 1 : Aufbau der OLEDs V1～E13, page.82 Tabelle 2 : Daten<br>der OLEDs V1～E13, page.83 Tabelle 3 : Strukturformeln der Materialien<br>fuer die OLEDs D1&D2<br>& CN 105283976 A & TW 201510172 A                                                                                                                                                                                         | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16          |
| X<br>A                | WO 2014/167619 A1(国立大学法人九州大学, 富士フイルム株式会社)<br>2014.10.02, 【0024】[表1-1]～【0029】[表6-2], 【0172】[表22] $\Delta E_{ST}$ ,<br>【0173】(実施例1)～【0175】(実施例5), 【0176】[表23], 【0179】[化<br>104-1]2CzPN, 4CzTPN-Ph, 4CzIPN, 4CzPN<br>& EP 2980877 A1 【0023】Table 1-1～Table 6-2, 【0094】Table 22 $\Delta E_{ST}$ ,<br>【0095】Example 1～【0102】Example 5, 【0103】Tabel 23,<br>【0111】2CzPN, 4CzTPN-Ph, 4CzIPN, 4CzPN<br>& CN 105074951 A & TW 201503445 A & KR 10-2015-0135511 A | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16          |
| X<br>A                | WO 2014/167610 A1(コニカミノルタ株式会社)2014.10.02<br>【0282】[表6]有機EL素子3-1, 【0293】[表7]有機EL素子4-1, 【0314】<br>[表9]有機EL素子6-1, 【0327】[表11]有機EL素子8-1<br>& EP 2980876 A1 【0341】OrganicEL element 3-1, 【0361】OrganicEL element<br>4-1, 【0401】OrganicEL element 6-1, 【0414】OrganicEL element 8-1<br>& KR 10-2015-0122754 A                                                                                                                                                 | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16          |
| X<br>A                | LEE Chil Won et al, "Systematic Control of Photophysical Properties<br>of Host Materials for High Quantum Efficiency above 25% in Green<br>Thermally Activated Delayed Fluorescent Devices",<br>Appl.Mater.Interfaces 2015.01.22, 7, 2899-2904                                                                                                                                                                                                         | 1-13, 15-17<br>14                  |
| X<br>A                | NISHIDE Jun-ichi et al, "High-efficiency white organic light-emitting<br>diodes using thermally activated delayed fluorescence",<br>APPLIED PHYSICS LETTERS 104, 233304(2014)                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16          |
| X<br>A                | KIM Bo Seong et al, "Interlayer free hybrid white organic<br>light-emitting diodes with red/blue phosphorescent emitters and a<br>green thermally activated delayed fluorescent<br>emitter", Organic Electronics 21(2015.02.26), 100-105                                                                                                                                                                                                               | 1-12, 15, 17<br>13-14, 16          |
| X<br>A                | JP 2011-71459 A(富士フイルム株式会社)2011.04.07<br>【0109】【表4】A-88, 【0471】【表21】素子1-18, ホストA-88<br>& US 2010/0171418 A1 page.23 Table 1 A-88, page.118 Table 5 Device 1-18                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1-9, 13, 16<br>10-12, 14-15,<br>17 |
| X<br>A                | JP 2010-245063 A(富士フイルム株式会社)2010.10.28<br>【0058】A-2, 【0195】【表1】素子1-2 ホストA-2<br>& US 2010/0244676 A1 【0065】A-2,<br>【0221】TABLE 1 Device 1-2 HostMaterial A-2                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1-9, 13, 16<br>10-12, 14-15,<br>17 |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 7 9 1 8

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                          |                             |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号              |
| X<br>A                | JP 2011-100943 A(富士フイルム株式会社)2011.05.19<br>【0186】【表1】化合物I, 【0188】化合物I, 【0190】【表2】実施例5<br>(ファミリーなし)                                                                                        | 1-9, 14, 17<br>10-13, 15-16 |
| X<br>A                | JP 2010-278390 A(富士フイルム株式会社)2010.12.09<br>【0075】4-15, 【0128】【表1-1】実施例1～5, 【表1-2】実施例6～7<br>& WO 2010/140482 A1 & TW 201103969 A                                                           | 1-9, 14, 17<br>10-13, 15-16 |
| A                     | SANDANAYAKA Atula S.D. et al, "Exciton Quenching Behavior of<br>Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules by Charge<br>Carriers", J. Phys. Chem. C 2015. 03. 24, 119, 7631-7636 | 1-17                        |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 7 9 1 8

請求項1～17に係る発明における一般式(1)は、非常に広範な化合物群を包含するものである。しかしながら、本願明細書【0057】～【0112】に開示されている例示化合物及び本願明細書【0158】【実施例1】～【0166】【実施例3】に開示されている化合物合成例、及び本願明細書【0169】以降に記載されている仕事関数測定、蛍光観察、素子製造例等を参酌すると、PCT5条の意味において開示されているものは、クレームされた一般式(1)化合物のうち、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも2つがカルバゾール環構造を有するものに止まっており、それ以外の化合物群についてはPCT6条の意味において十分に裏付けられていない。よって、本調査は本願明細書に開示され裏付けられている部分、即ち、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも2つがカルバゾール環構造を有している化合物群に限定して行った。

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(出願人による申告)平成25年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、センター・オブ・イノベーション事業「共進化社会システム創成拠点」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(74)代理人 100150968

弁理士 小松 悠有子

(72)発明者 安達 千波矢

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

(72)発明者 西出 順一

熊本県熊本市北区植木町一木111番地 平田機工株式会社内

(72)発明者 平賀 靖英

熊本県熊本市北区植木町一木111番地 平田機工株式会社内

(72)発明者 高橋 岳洋

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 DD53 DD59 DD66 DD68 DD69 DD74

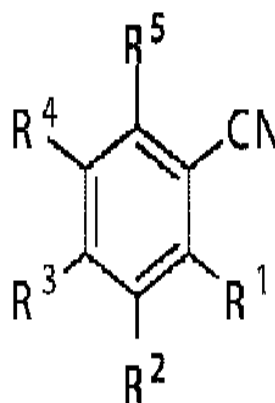
DD78

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

|                |                                                                                                                          |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 用于有机电致发光器件，发光材料和有机电致发光器件的材料                                                                                              |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JPWO2016152605A1</a>                                                                                         | 公开(公告)日 | 2018-01-18 |
| 申请号            | JP2017508233                                                                                                             | 申请日     | 2016-03-14 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 保土谷化学工业株式会社<br>平田机工株式会社<br>国立大学法人九州大学                                                                                    |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 保土谷化学工业株式会社<br>平田机工株式会社<br>国立大学法人九州大学                                                                                    |         |            |
| [标]发明人         | 安達千波矢<br>西出順一<br>平賀靖英<br>高橋岳洋                                                                                            |         |            |
| 发明人            | 安達 千波矢<br>西出 順一<br>平賀 靖英<br>高橋 岳洋                                                                                        |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/50                                                                                                      |         |            |
| CPC分类号         | C09K11/06 C07D209/86 H01L51/50 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092                                                       |         |            |
| FI分类号          | C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.B                                                                                    |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78 |         |            |
| 代理人(译)         | 阿部真一                                                                                                                     |         |            |
| 优先权            | 2015059492 2015-03-23 JP                                                                                                 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                |         |            |

#### 摘要(译)

[问题] 作为用于高效有机电致发光器件的材料，提供了一种用于发光层的发光材料，特别是掺杂材料和用于发射延迟荧光的发光层的主体材料，或者提供了一种适合于空穴阻挡层的材料，并且进一步提供了这些材料。通过使用以上内容，提供了有机光致发光器件或高效，高亮度的有机电致发光器件，特别是其中抑制了滚落现象的有机EL器件。[解决方案] 用于有机电致发光器件的材料包括以下通式(1)表示的苯甲腈衍生物，至少包括夹在一对电极之间的发光层的层，或包括多层的有机电致发光器件。一种有机电致发光器件，其特征在于使用该材料。[化学1]



(1)