

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/011956

発行日 平成27年2月23日 (2015. 2. 23)

(43) 国際公開日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 635	4C072
C07F 9/53 (2006.01)	C09K 11/06 640	4C204
C07D 209/86 (2006.01)	C09K 11/06 655	4H050
C07D 519/00 (2006.01)	C09K 11/06 660	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 66 頁) 最終頁に続く

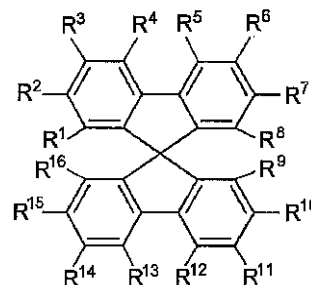
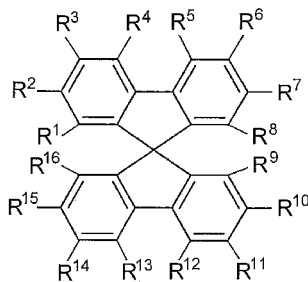
出願番号	特願2013-525670 (P2013-525670)	(71) 出願人	504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/067972	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(22) 国際出願日	平成24年7月13日 (2012. 7. 13)	(72) 発明者	中川 哲也 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内
(11) 特許番号	特許第5565743号 (P5565743)	(72) 発明者	キン シュウラン 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内
(45) 特許公報発行日	平成26年8月6日 (2014. 8. 6)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2011-157030 (P2011-157030)		
(32) 優先日	平成23年7月15日 (2011. 7. 15)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

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およびそれに用いる化合物

(57) 【要約】

下記一般式で表されるモノスピロピフルオレン化合物を発光層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は発光効率が高い [$R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは電子供与基で、他は水素原子を表し、 $R^9 \sim R^{16}$ の少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基で、他は水素原子を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ のうちの11～14個は水素原子を表す。]。



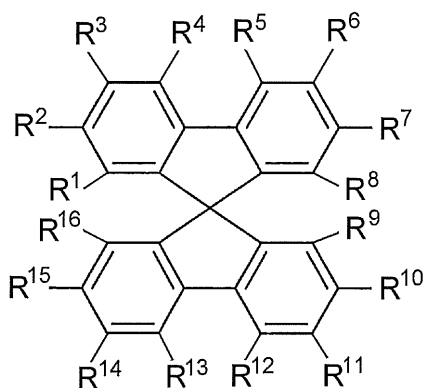
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも 1 層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に下記一般式 (1) で表されるモノスピロピフルオレン化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式 (1)



10

[一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも 1 つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの 11 ~ 14 個は水素原子である。]

20

【請求項 2】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

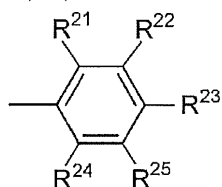
30

【請求項 3】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (2) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 2】

一般式 (2)



40

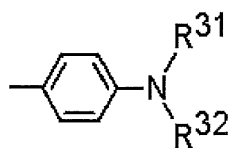
[一般式 (2) において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。]

【請求項 4】

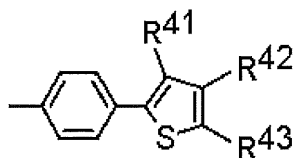
一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 3】

一般式 (3)

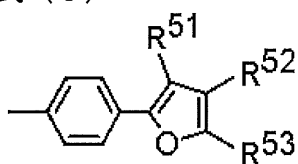


一般式 (4)



10

一般式 (5)



20

[上式において、 $R^{3\ 1}$ および $R^{3\ 2}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{3\ 1}$ が表すアリール基と $R^{3\ 2}$ が表すアリール基は連結していてもよい。 $R^{4\ 1}$ 、 $R^{4\ 2}$ および $R^{4\ 3}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{4\ 1}$ および $R^{4\ 2}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{4\ 2}$ および $R^{4\ 3}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{5\ 1}$ 、 $R^{5\ 2}$ および $R^{5\ 3}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{5\ 1}$ および $R^{5\ 2}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{5\ 2}$ および $R^{5\ 3}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

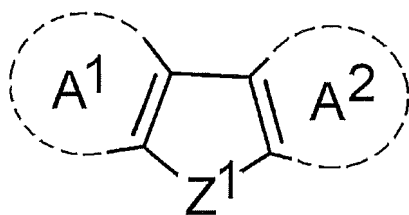
【請求項 5】

30

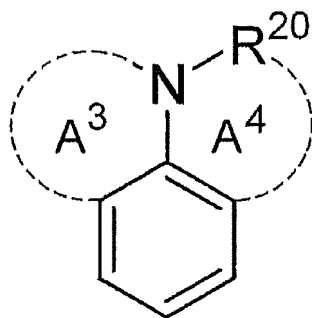
一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (A) ~ (C) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 4】

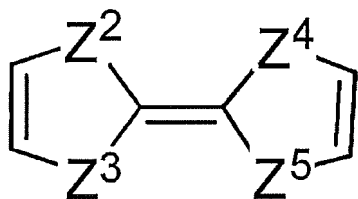
一般式 (A)



一般式 (B)



一般式 (C)



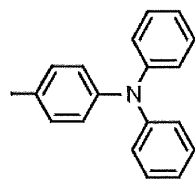
[一般式 (A) において、 Z^1 は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表し、 A^1 および A^2 として各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式 (B) において、 R^{20} は水素原子、アリール基または A^4 で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表し、 A^3 および A^4 として各々独立に、ヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式 (C) において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。]

30

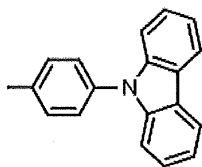
【請求項 6】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記 D1 ~ D13 のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

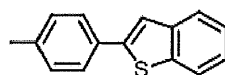
【化 5】



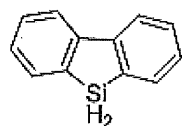
D1



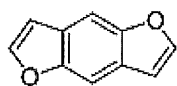
D2



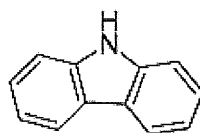
D3



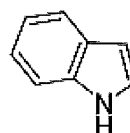
D4



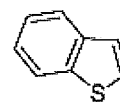
D5



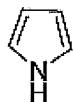
D6



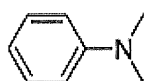
D7



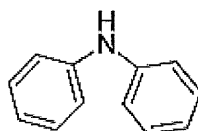
D8



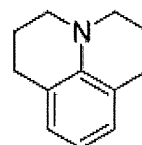
D9



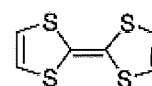
D10



D11



D12



D13

10

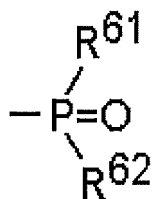
20

【請求項 7】

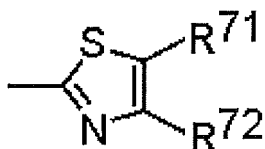
一般式(1)の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つが、下記一般式(6)～(9)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 6】

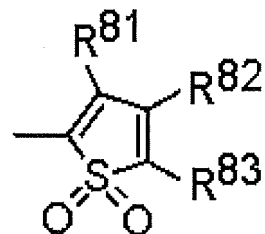
一般式 (6)



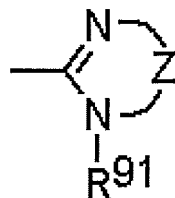
一般式 (7)



一般式 (8)



一般式 (9)



[上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Z はトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

【請求項 8】

一般式 (1) の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

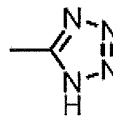
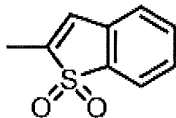
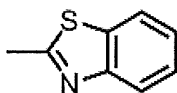
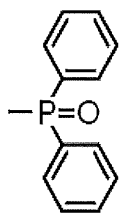
10

20

30

40

【化 7】



【請求項 9】

前記一般式(1)で表される化合物のみからなる発光層を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 10】

前記一般式(1)で表される化合物を発光層のドーパントとして用いたことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

有機層として発光層のみを有することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

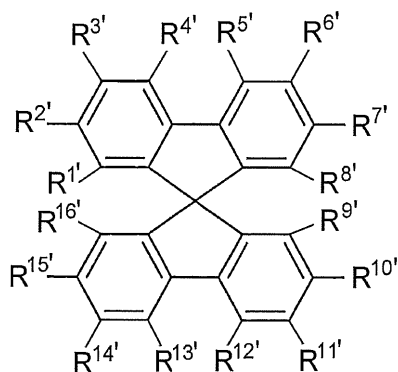
【請求項 12】

下記一般式(1')で表されるモノスピロピフルオレン化合物。

【化 8】

一般式(1')

20



30

[一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基で置換されたアリール基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ のうちの11～14個は水素原子である。]

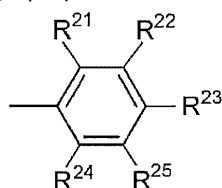
【請求項 13】

40

一般式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする請求項12に記載の化合物。

【化 9】

一般式 (2)



[一般式 (2) において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。]

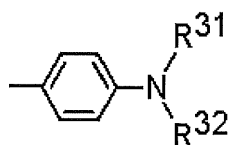
10

【請求項 14】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 12 に記載の化合物。

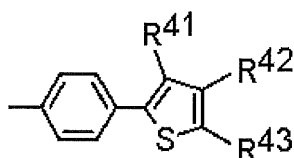
【化 10】

一般式 (3)

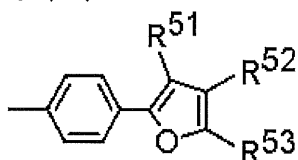


20

一般式 (4)



一般式 (5)



30

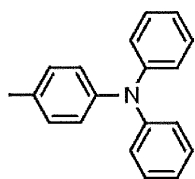
[上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

40

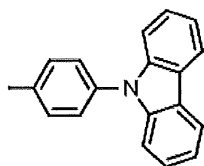
【請求項 15】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 12 に記載の化合物。

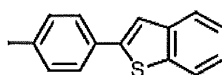
【化 1 1】



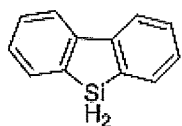
D1



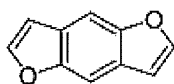
D2



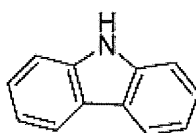
D3



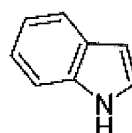
D4



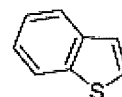
D5



D6



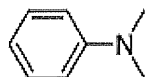
D7



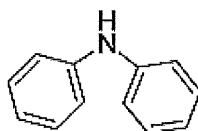
D8



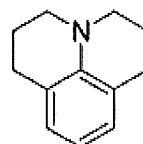
D9



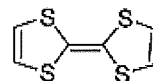
D10



D11



D12



D13

10

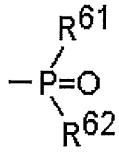
20

【請求項 1 6】

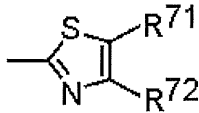
一般式(1)の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つが、下記一般式(6)~(9)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項12~15のいずれか一項に記載の化合物。

【化 1 2】

一般式 (6)

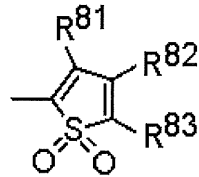


一般式 (7)



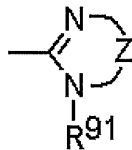
10

一般式 (8)



20

一般式 (9)



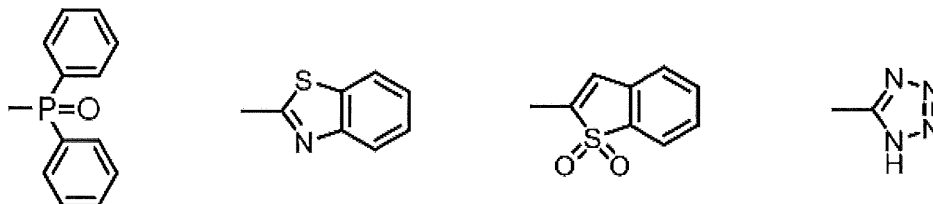
[上式において、 $R^{6\ 1}$ および $R^{6\ 2}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $R^{7\ 1}$ および $R^{7\ 2}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{7\ 1}$ および $R^{7\ 2}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{8\ 1}$ 、 $R^{8\ 2}$ および $R^{8\ 3}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{8\ 1}$ および $R^{8\ 2}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{8\ 2}$ および $R^{8\ 3}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{9\ 1}$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 Z はトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

30

【請求項 1 7】

一般式 (1) の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 1 3】



40

【請求項 1 8】

請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の化合物からなる発光材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 E L 素子）とそれに用いる発光材料に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、ホール輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、スピロビフルオレン骨格を有する化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられ、これまでにいくつかの提案がなされてきている。

10

【 0 0 0 3 】

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

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特表 2 0 0 6 - 5 2 8 8 3 6 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 2 7 6 8 1 号 公 報

30

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 3 0 7 8 7 9 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開平 7 - 2 7 8 5 3 7 号 公 報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 2 - 1 2 1 5 4 7 号 公 報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 6 - 2 5 6 9 8 2 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

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

40

50

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

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、スピロピフルオレン骨格を有する特定の化合物に、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として優れた性質があることを見出した。本発明者らは、この知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

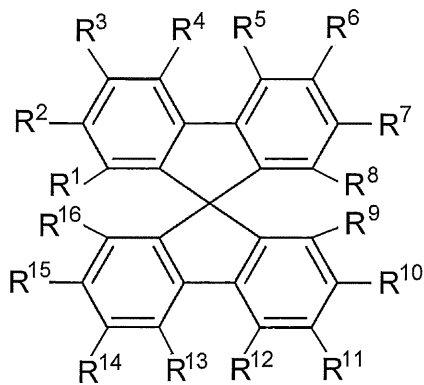
【0007】

[1] 陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも1層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に下記一般式(1)で表されるモノスピロピフルオレン化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【化1】

一般式(1)



20

[一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの11~14個は水素原子である。]

30

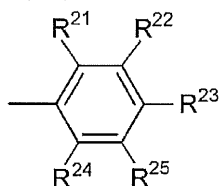
[2] 一般式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[3] 一般式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】

40

一般式(2)



[一般式(2)において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。]

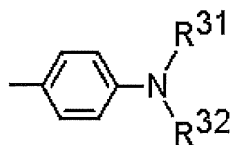
[4] 一般式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なく

50

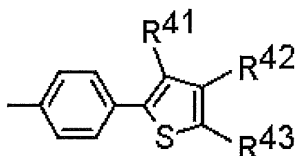
とも 1 つが、下記一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする [1] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 3】

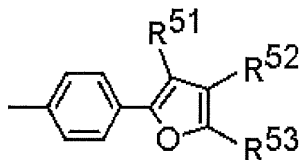
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



[上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

[5] 一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (A) ~ (C) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする [1] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

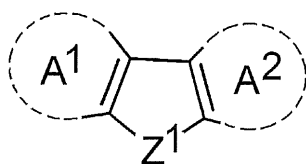
10

20

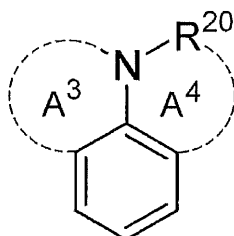
30

【化 4】

一般式 (A)

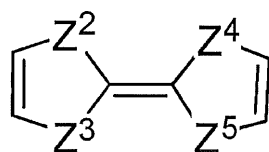


一般式 (B)



10

一般式 (C)



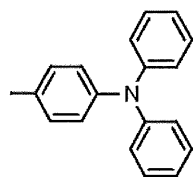
20

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

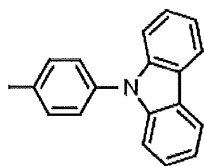
[6] 一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記 D1 ~ D13 のいずれかの構造を有することを特徴とする [1] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

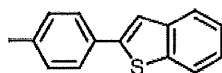
【化 5】



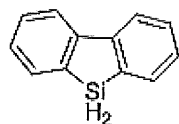
D1



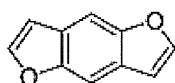
D2



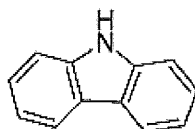
D3



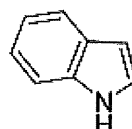
D4



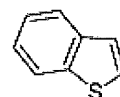
D5



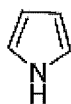
D6



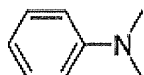
D7



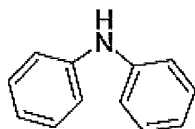
D8



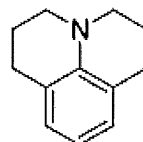
D9



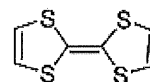
D10



D11



D12



D13

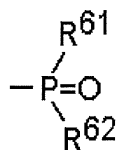
10

20

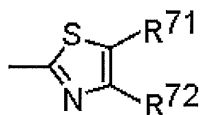
【 7 】 一般式 (1) の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも 1 つが、下記一般式 (6) ~ (9) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【化 6】

一般式 (6)

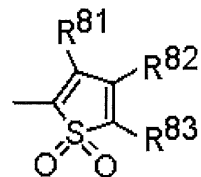


一般式 (7)



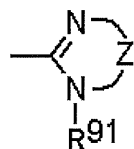
10

一般式 (8)



20

一般式 (9)

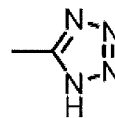
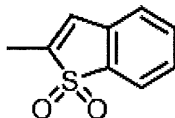
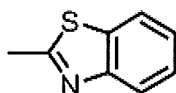
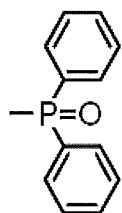


[上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 Z はトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

30

[8] 一般式 (1) の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 7】



40

[9] 前記一般式 (1) で表される化合物のみからなる発光層を有することを特徴とする [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[10] 前記一般式 (1) で表される化合物を発光層のドーバントとして用いたことを特徴とする [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[11] 有機層として発光層のみを有することを特徴とする [1] ~ [10] のいずれ

50

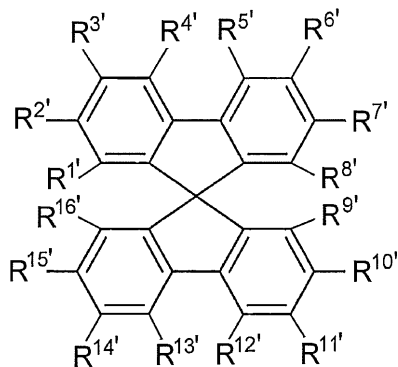
か一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 0 8 】

[1 2] 下記一般式 (1 ') で表されるモノスピロピフルオレン化合物。

【 化 8 】

一般式 (1 ')



10

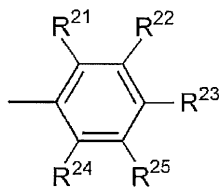
[一般式 (1 ') において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基で置換されたアリール基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ のうちの11 ~ 14個は水素原子である。]

20

[1 3] 一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記一般式 (2) で表される構造を有することを特徴とする [1 2] に記載の化合物。

【 化 9 】

一般式 (2)



30

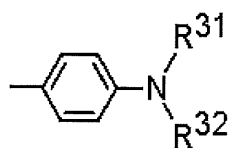
[一般式 (2) において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。]

[1 4] 一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする [1 2] に記載の化合物。

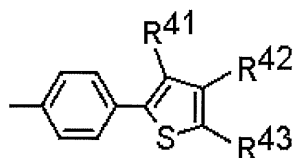
40

【化 1 0】

一般式 (3)

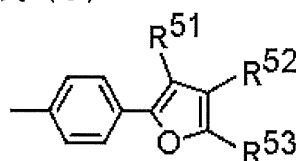


一般式 (4)



10

一般式 (5)



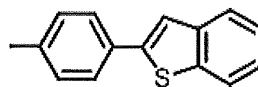
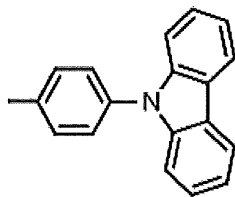
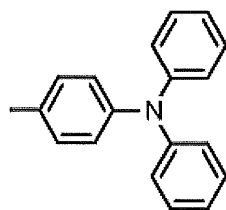
[上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

20

[1 5] 一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする [1 2] に記載の化合物

30

【化 1 1】

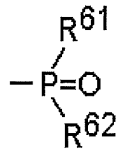


[1 6] 一般式 (1) の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つが、下記一般式 (6) ~ (9) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする [1 2] ~ [1 5] のいずれか一項に記載の化合物。

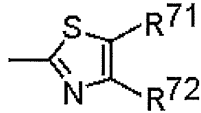
40

【化 1 2】

一般式 (6)

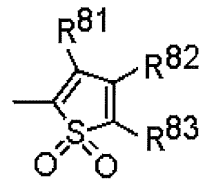


一般式 (7)



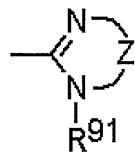
10

一般式 (8)



20

一般式 (9)

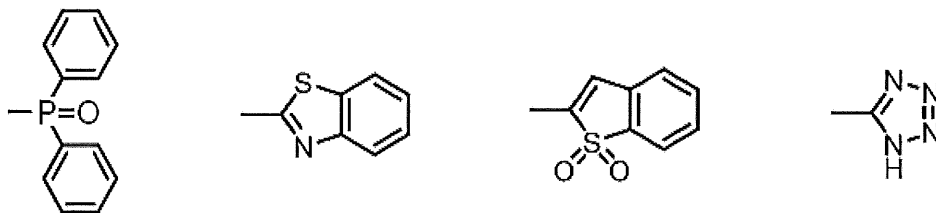


[上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 Z はトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

30

[1 7] 一般式 (1) の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする [1 2] ~ [1 6] のいずれか一項に記載の化合物。

【化 1 3】



40

[1 8] [1 2] ~ [1 7] のいずれか一項に記載の化合物からなる発光材料。

【発明の効果】

【0009】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率が極めて高く、薄膜の発光層を形

50

成しやすいという特徴を有する。また、本発明の化合物は、そのような有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

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

【図2】実施例1における電流密度 - 電圧 - 輝度特性を示すグラフである。

【図3】実施例1における電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図4】実施例1における発光スペクトルである。

【図5】実施例1におけるエネルギー準位図である。

【図6】実施例51における溶液の発光スペクトルである。

10

【図7】実施例51におけるPL過渡減衰を示すグラフである。

【図8】実施例58におけるPL過渡減衰を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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

【0012】

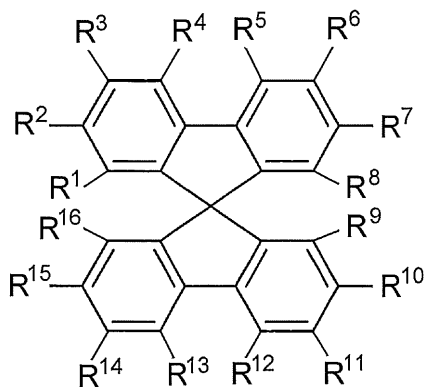
20

〔一般式(1)で表される化合物〕

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、下記一般式(1)で表されるモノスピロピフルオレン化合物を発光層に含むことを特徴とする。そこで、一般式(1)で表されるモノスピロピフルオレン化合物について、まず説明する。

【化14】

一般式(1)



30

【0013】

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

40

【0014】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 が表す電子供与基は、スピロピフルオレン環に結合したときに電子をスピロピフルオレン環に対して供与する性質を有す

50

る基である。電子供与基は、芳香族基、ヘテロ芳香族基、脂肪族基のいずれであってもよく、これらの2つ以上が複合した基であってもよい。電子供与基の例として、アルキル基（直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1～6であり、より好ましくは炭素数1～3であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる）、アルコキシ基（直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1～6であり、より好ましくは炭素数1～3であり、具体例としてメトキシ基を挙げることができる）、アミノ基または置換アミノ基（好ましくは芳香族基で置換されたアミノ基であり、具体例としてジフェニルアミノ基、アニリル基、トリルアミノ基を挙げることができる）、アリール基（単環でも融合環でもよいし、さらにアリール基で置換されていてもよく、具体例としてフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基を挙げることができる）、複素環構造を含む電子供与基（好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子供与基であり、具体例として、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジュロリジル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基を挙げることができる）等を挙げることができる。電子供与基は、例えば σp 値が -0.06 以下であるものが好ましく、 -0.14 以下であるものがより好ましく、 -0.28 以下であるものがさらに好ましい。

10

【0015】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つは、電子供与基で置換されたアリール基であることが好ましい。ここでいうアリール基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリール基の炭素数は、6～22であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましく、6～10であること（すなわちフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基）がさらにより好ましく、フェニル基が最も好ましい。また、アリール基に置換する電子供与基は、上記の σp 値を有するものであることが好ましい。

20

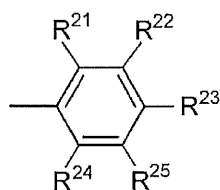
【0016】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つは、下記一般式(2)で表される基であることがより好ましい。

【化15】

一般式(2)

30



【0017】

一般式(2)において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基を表す。ただし、これらの少なくとも1つは電子供与基を表す。ここでいう電子供与基は、上記の σp 値を有するものであることが好ましい。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} の中では、 R^{22} および R^{24} が電子供与基であるか、 R^{23} が電子供与基であることが好ましく、 R^{23} が電子供与基であることがより好ましい。

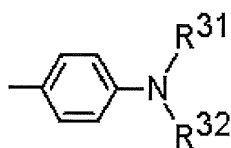
40

【0018】

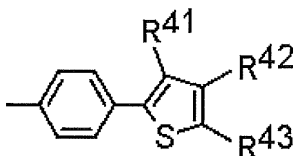
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つは、下記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造を有するものであることがさらに好ましい。

【化 1 6】

一般式 (3)

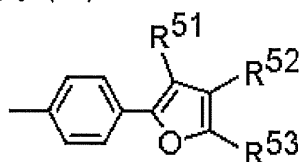


一般式 (4)



10

一般式 (5)



20

【0019】

上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。

30

R^{41} および R^{42} 、 R^{42} および R^{43} 、 R^{51} および R^{52} 、ならびに R^{52} および R^{53} が一緒になって形成する環構造は、芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環のいずれであってもよいが、芳香環またはヘテロ芳香環であることが好ましく、芳香環であることがより好ましい。環構造の具体例として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環などを挙げるができる。

【0020】

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

40

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

アリール基やアルキル基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基を挙げるができる。置換基として採用しうるアルキル基とアリール基の説明と好まし範囲は、上記と同じである。また、置換基として採用しうるアルコキシ

50

基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルコキシ基である。アルコキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～3であること（すなわちメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基）がさらにより好ましい。環状のアルコキシ基としては、例えばシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基を挙げることができる。また、置換基として採用しうるアリールオキシ基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリールオキシ基の炭素数は、6～22であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましく、6～10であること（すなわちフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基）がさらにより好ましい。

10

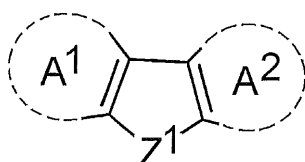
一般式(3)～(5)中のアルキル基とアリール基の置換基としては、電子供与性を示す基も挙げることができる。

【0021】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つが表す電子供与基として、上記以外に下記一般式(A)～(C)のいずれかで表される骨格を含む電子供与基も挙げることができる。

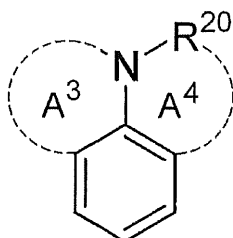
【化17】

一般式(A)



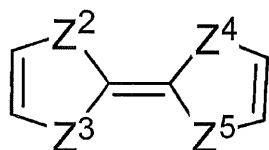
20

一般式(B)



30

一般式(C)



【0022】

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

40

50

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

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

10

【0023】

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

20

【0024】

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

30

【0025】

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

40

【0026】

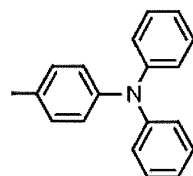
一般式 (C) において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。これらの原子は同一であっても異なっているてもよいが、好ましいのは同一である場合である。

【0027】

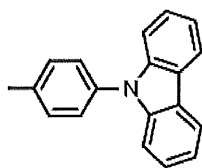
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つが表す電子供与基の好ましい具体例を以下に列挙する。ただし、一般式 (1) において採用することができる電子供与基は、これらの具体例によって限定的に解釈されることはない。

50

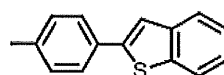
【化 18】



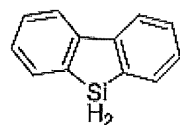
D1



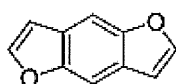
D2



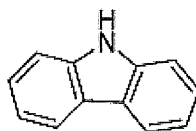
D3



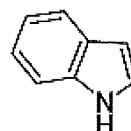
D4



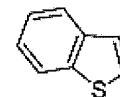
D5



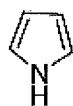
D6



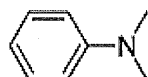
D7



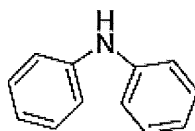
D8



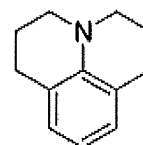
D9



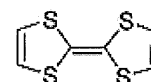
D10



D11



D12



D13

【0028】

一般式(1)の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、これらの少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。これらの2つ以上が電子吸引基を表すとき、2つ以上の電子吸引基は同一であっても異なってもよい。好ましいのは、同一である場合である。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうち、電子吸引基を表すものは R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} のいずれかであることが好ましく、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} のいずれかであることがより好ましい。さらに好ましくは、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} のいずれか1つまたは2つであり、2つである場合は R^{10} および R^{11} のいずれか1つと、 R^{14} および R^{15} のいずれか1つであることが好ましい。

【0029】

一般式(1)の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} が表す電子吸引基は、スピロピフルオレン環に結合したときに電子をスピロピフルオレン環から吸引する性質を有する基である。電子吸引基は、芳香族基、ヘテロ芳香族基、脂肪族基のいずれであってもよく、これらの2つ以上が複合した基であってもよい。電子吸引基の例として、ニトロ基、パーフルオロアルキル基(好ましくは炭素数1~6であり、より好ましくは炭素数1~3であり、具体例としてトリフルオロメチル基を挙げることができる)、スルホニル基、複素環構造を含む電子吸引基(好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子吸引基であり、具体例として、オキサジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基等を挙げることができるが、トリアジノ基は除かれる。)、フォスフィンオキシド構造を含む基、シアノ基等を挙げることができる。電子吸引基の群として、例えば上記の電子吸引基の具体例からシアノ基を除いた群を挙げることができる。電子吸引基は、例えば σ_p 値が0.02以上であるものが好ましく、0.34以上であるものがより好ましく、0.62以上であるものがさらに好ましい。

10

20

30

40

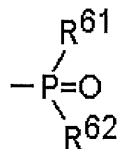
50

【 0 0 3 0 】

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの少なくとも1つは、下記一般式(6)～(9)のいずれかで表される構造を有することが好ましい。

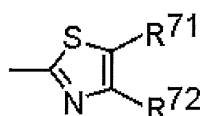
【化19】

一般式(6)

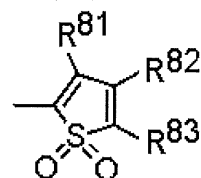


10

一般式(7)

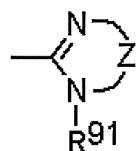


一般式(8)



20

一般式(9)



30

【 0 0 3 1 】

上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Zはトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。Zの連結鎖は炭素原子のみからなるものであってもよいし、ヘテロ原子のみからなるものであってもよいし、炭素原子とヘテロ原子が混在しているものであってもよい。ヘテロ原子としては、窒素原子が好ましい。また、連結鎖は2～4原子長であることが好ましく、2または3原子長であることがより好ましい。連結鎖を構成する元素として、例えば炭素原子のみからなるもの、窒素原子のみからなるもの、炭素原子と硫黄原子の組み合わせからなるものを例示することができる。

40

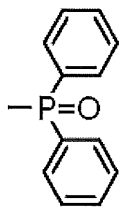
ここでいうアリール基とアルキル基の説明と好ましい範囲については、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} が採りうるアリール基とアルキル基の説明と好ましい範囲を参照することができる。ただし、一般式(6)～(9)におけるアリール基やアルキル基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基の他に、電子吸引力を示す基も挙げることができる。

50

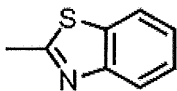
【 0 0 3 2 】

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの少なくとも1つが表す電子吸引基の好ましい具体例を以下に列挙する。ただし、一般式(1)において採用することができる電子吸引基は、これらの具体例によって限定的に解釈されることはない。

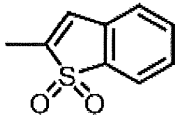
【化20】



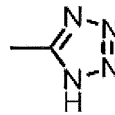
A1



A2



A3



A4

10

【 0 0 3 3 】

一般式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの11~14個は水素原子である。このとき、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの4~7個が水素原子であることが好ましく、6または7個が水素原子であることがより好ましい。また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの4~7個が水素原子であることが好ましく、6または7個が水素原子であることがより好ましい。好ましい例として、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの7個が水素原子であって、なおかつ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの7個が水素原子である化合物や、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの6個が水素原子であって、なおかつ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの6個が水素原子である化合物を挙げることができる。

20

また、本発明の一般式(1)で表される化合物は、モノスピロビフルオレン化合物である。このため、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} が、スピロビフルオレン環を含む基であることはない。

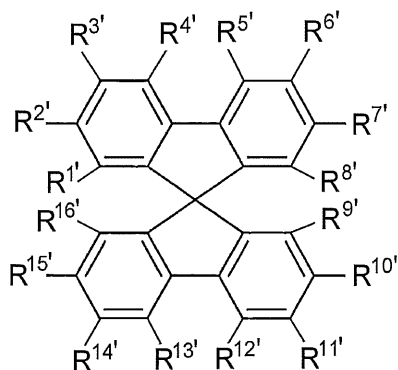
30

【 0 0 3 4 】

上記の一般式(1)で表される化合物のうち、以下の一般式(1')で表される化合物は新規化合物である。

【化21】

一般式(1')



40

【 0 0 3 5 】

一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$

50

および R^8 は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基で置換されたアリール基を表す。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの11～14個は水素原子である。

一般式(1)における電子供与基、電子供与基で置換されたアリール基、電子吸引基の説明と好ましい範囲については、上記一般式(1)における対応する記載を参照することができる。

10

【0036】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば該化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限値については、例えば350以上とすることができる。

【0037】

以下において、一般式(1)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式(1)で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。なお、表中において、D1～D3は上記の電子供与基で置換されたアリール基を表し、A1～A4は上記の電子吸引基を表し、Hは水素原子を表す。

20

【0038】

【表1】

化合物番号	R^2	R^7	R^{10}	R^{15}	その他のR
1	H	D1	H	A1	H
2	H	D2	H	A1	H
3	H	D3	H	A1	H
4	H	D1	H	A2	H
5	H	D2	H	A2	H
6	H	D3	H	A2	H
7	H	D1	H	A3	H
8	H	D2	H	A3	H
9	H	D3	H	A3	H
10	H	D1	H	A4	H
11	H	D2	H	A4	H
12	H	D3	H	A4	H
13	D1	D1	A1	A1	H
14	D2	D2	A1	A1	H
15	D3	D3	A1	A1	H
16	D1	D1	A2	A2	H
17	D2	D2	A2	A2	H
18	D3	D3	A2	A2	H
19	D1	D1	A3	A3	H
20	D2	D2	A3	A3	H
21	D3	D3	A3	A3	H
22	D1	D1	A4	A4	H
23	D2	D2	A4	A4	H
24	D3	D3	A4	A4	H

30

40

50

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

化合物番号	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	その他のR
25	H	D1	H	A1	H
26	H	D2	H	A1	H
27	H	D3	H	A1	H
28	H	D1	H	A2	H
29	H	D2	H	A2	H
30	H	D3	H	A2	H
31	H	D1	H	A3	H
32	H	D2	H	A3	H
33	H	D3	H	A3	H
34	H	D1	H	A4	H
35	H	D2	H	A4	H
36	H	D3	H	A4	H
37	D1	D1	A1	A1	H
38	D2	D2	A1	A1	H
39	D3	D3	A1	A1	H
40	D1	D1	A2	A2	H
41	D2	D2	A2	A2	H
42	D3	D3	A2	A2	H
43	D1	D1	A3	A3	H
44	D2	D2	A3	A3	H
45	D3	D3	A3	A3	H
46	D1	D1	A4	A4	H
47	D2	D2	A4	A4	H
48	D3	D3	A4	A4	H

10

20

【 0 0 4 0 】

30

【表 3】

化合物番号	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	その他のR
49	D4	D4	CN	CN	H
50	D5	D5	CN	CN	H
51	D6	D6	CN	CN	H
52	D7	D7	CN	CN	H
53	D8	D8	CN	CN	H
54	D9	D9	CN	CN	H
55	D10	D10	CN	CN	H
56	D11	D11	CN	CN	H
57	D12	D12	CN	CN	H
58	D13	D13	CN	CN	H
59	H	D4	H	CN	H
60	H	D5	H	CN	H
61	H	D6	H	CN	H
62	H	D7	H	CN	H
63	H	D8	H	CN	H
64	H	D9	H	CN	H
65	H	D10	H	CN	H
66	H	D11	H	CN	H
67	H	D12	H	CN	H
68	H	D13	H	CN	H

10

20

【0041】

【表 4】

化合物番号	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	その他のR
69	D4	D4	CN	CN	H
70	D5	D5	CN	CN	H
71	D6	D6	CN	CN	H
72	D7	D7	CN	CN	H
73	D8	D8	CN	CN	H
74	D9	D9	CN	CN	H
75	D10	D10	CN	CN	H
76	D11	D11	CN	CN	H
77	D12	D12	CN	CN	H
78	D13	D13	CN	CN	H
79	H	D4	H	CN	H
80	H	D5	H	CN	H
81	H	D6	H	CN	H
82	H	D7	H	CN	H
83	H	D8	H	CN	H
84	H	D9	H	CN	H
85	H	D10	H	CN	H
86	H	D11	H	CN	H
87	H	D12	H	CN	H
88	H	D13	H	CN	H

30

40

【0042】

50

〔一般式(1)で表される化合物の合成法〕

一般式(1)で表される化合物の合成法は特に制限されない。一般式(1)で表される化合物の合成は、既知の合成法や条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。

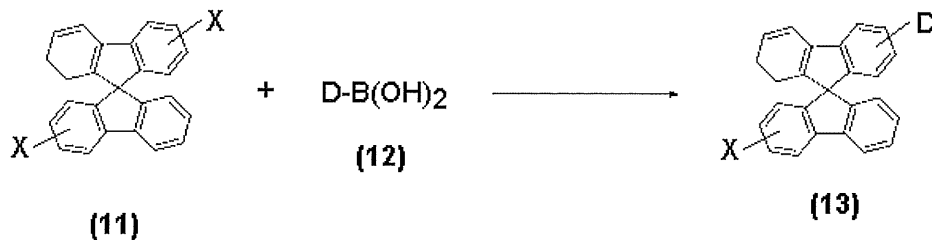
例えば、好ましい合成法として、下記のスキームで表される合成法を挙げることができる。ここでは、一方のフルオレン骨格に電子供与基で置換されたアリール基が1つ置換し、他方のフルオレン骨格に電子吸引基が置換した一般式(15)の化合物の合成法を典型例として挙げている。

【0043】

〔化22〕

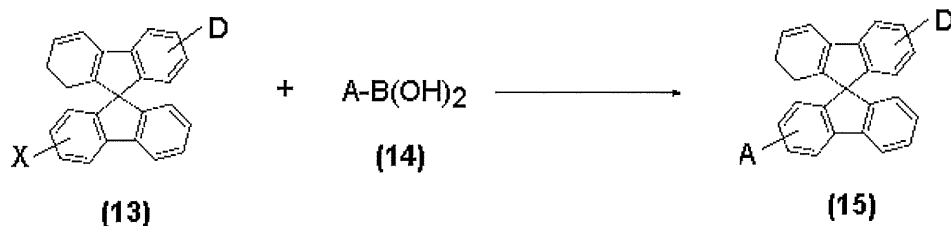
第1ステップ

10



第2ステップ

20



【0044】

上記のスキームでは、まず一般式(11)で表されるジハロゲノスピロピフルオレンに対して一般式(12)で表されるボロン酸を反応させる。一般式(11)におけるXはハロゲン原子を表す。具体的にはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。一般式(12)におけるDは、電子供与基を表す。この反応では、一般式(12)で表される化合物が一般式(11)の一方のXに対してだけ反応するように条件を制御する。例えば、一般式(12)で表される化合物の使用量を少量に抑えることにより、二置換体の生成を抑えることができる。この反応により得られた一般式(13)で表される化合物を、さらに一般式(14)で表されるボロン酸と反応させる。一般式(14)におけるAは電子吸引基を表す。この反応によって、一般式(15)で表される目的生成物を得ることができる。第1ステップと第2ステップにおけるハロゲノスピロピフルオレンとボロン酸との反応には、通常用いられている反応条件を採用することができる。

30

40

【0045】

上記のスキームの第1ステップと第2ステップで用いるボロン酸は、入れ替えてもよい。すなわち、第1ステップにおいて一般式(14)で表されるボロン酸を反応させ、第2ステップにおいて一般式(12)で表されるボロン酸を反応させてもよい。

【0046】

一般式(15)以外の一般式(1)で表される化合物の合成法は、上記のスキームの方法に準じて合成することができる。また、ハロゲノスピロピフルオレンに導入しようとしている置換基の種類によっては、その置換基に特有の反応を利用することも可能である。例えば、ジフェニルホスフィニル基を導入しようとする場合は、ハロゲノスピロピフルオレンとクロロジフェニルホスフィンとを反応させてまずジフェニルホスフィノ基を導入し、

50

次いで過酸化水素などを用いて酸化することによってジフェニルホスフィノ基をジフェニルホスフィニル基へ変換することができる。

これらの反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式(1)で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

【0047】

[有機エレクトロルミネッセンス素子]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を有する構造を備えている。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層に一般式(1)で表される化合物を含むものである。

発光層において、一般式(1)で表される化合物はホスト材料として含まれていて、他の構造を有するドーパント材料とともに発光層を構成していてもよいし、一般式(1)で表される化合物はドーパント材料として含まれていて、他の構造を有するホスト材料とともに発光層を構成していてもよい。また、発光層は一般式(1)で表される化合物だけで構成されていてもよい。

【0048】

一般式(1)で表される化合物は、薄膜形成能が高く、ニート薄膜状態で安定であるとともに、ニート薄膜状態で優れた発光効率を実現することができる。また、一般式(1)で表される化合物のHOMOは、一般に用いられている陽極に対して比較的好ましいエネルギー準位を有しており、一般式(1)で表される化合物のLUMOは、一般に用いられている陰極に対して比較的好ましいエネルギー準位を有している。例えば、化合物1のエネルギー準位図は図5に示す通りとなっており、電極として多用されているITOやLiFと好ましく組み合わせることができる。このため、陽極の上に、一般式(1)で表される化合物のニート薄膜層を発光層として形成し、その上に陰極を形成しただけの簡単な構造を有する単層型有機エレクトロルミネッセンス素子であっても、比較的高い発光効率を実現することができる。したがって、一般式(1)で表される化合物を用いれば、従来よりも簡単な構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を容易に製造することができ、コストも安く抑えることができる可能性がある。

【0049】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極と有機層と陰極を積層した構造を有するものである。単層型有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、陽極と陰極の間に発光層だけを備えているが、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子には複数の有機層を備えているものも包含される。発光層以外の有機層は、その機能に応じて、ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロック層、発光層、ホールブロック層、電子輸送層、電子注入層などと呼ばれ、既知の材料を適宜組み合わせ用いることができる。陽極と陰極を含めた具体的な構成例として、陽極\発光層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\発光層\電子注入層\陰極、陽極\発光層\電子注入層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\ホール阻止層\電子注入層\陰極を挙げることができる。これらの陽極\有機層\陰極の構造は、基板の上に形成することができる。なお、本発明で採用することができる構成はこれらに限定されるものではない。また、一般式(1)で表される化合物は発光層に用いることが特に好ましいが、一般式(1)で表される化合物を電荷輸送材料等として発光層以外の有機層に用いることを排除するものではない。

【0050】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各有機層や電極を製造する際に

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

【0051】

(基板)

基板は、陽極、有機層、陰極の構造を支える支持体として機能するとともに、陽極、有機層、陰極の構造を製造する際の基板として機能するものである。基板は、透明材料で構成されていても、半透明ないし不透明な材料で構成されていてもよい。陽極側から発光を取り出す場合は、透明な基板を用いることが好ましい。基板を構成する材料として、ガラス、石英、金属、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリスルホンを挙げることができる。可撓性を有する基板を用いれば、フレキシブルな有機エレクトロルミネッセンス素子とすることができる。

【0052】

(陽極)

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

【0053】

(ホール注入層およびホール輸送層)

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

ホール注入層およびホール輸送層には、ホール移動度が高くイオン化エネルギーが小さいホール輸送材料を用いる。イオン化エネルギーは、例えば4.5~6.0 eVのものを好ましく選択することができる。ホール輸送材料としては、有機エレクトロルミネッセンス素子のホール注入層またはホール輸送層に用いることができるとされている種々の材料を適宜選択して用いることができる。ホール輸送材料は、繰り返し単位を有するポリマー材料であってもよいし、低分子化合物であってもよい。

【0054】

10

20

30

40

50

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

【0055】

好ましいホール輸送材料として芳香族第三級アミン化合物を挙げることができ、具体的には、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - ビフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジ(1 - ナフチル)ベンジジン、N, N' - ビス(4' - フェニル(1 - ナフチル)アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス(4' - フェニル(1 - ナフチル)アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジ(1 - ナフチル)ベンジジン等を挙げることができる。また、好ましいホール輸送材料としてフタロシアニン系化合物を挙げることができ、具体的には、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO₂Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPcを挙げることができる[Pcはフタロシアニンを表す]。さらに、ポリ(エチレンジオキシ)チオフェン(PEDOT)、酸化モリブデン等の金属酸化物、公知のアニリン誘導体も好ましく用いることができる。

【0056】

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

【0057】

(発光層)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、ホスト材料とドーパント材料を含むものであってもよいし、単一材料のみからなるものであってもよい。本発明の一般式(1)で表される化合物は、ホスト材料としても、ドーパント材料としても、発光層を構成する単一材料としても用いることが可能である。

発光層がホスト材料とドーパント材料を含むとき、濃度消光を防ぐために、ドーパント材料はホスト材料に対して10重量%以下で用いることが好ましく、2重量%以下で用いることがより好ましい。ドーパント材料およびホスト材料は、いずれも1種の材料を単独で用いてもよいし、2種以上の材料を組み合わせ用いてもよい。ドーピングは、ホスト材料とドーパント材料を共蒸着することにより行うことができるが、このときホスト材料とドーパント材料はあらかじめ混合しておいてから同時に蒸着してもよい。

【0058】

発光層に用いられるホスト材料として、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾー

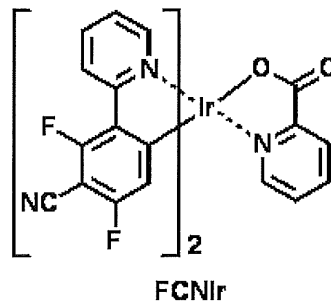
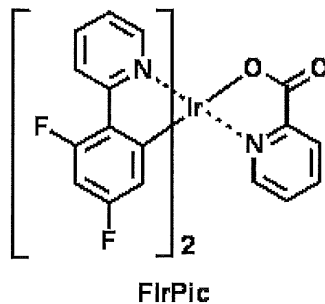
ル誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ジフェニルアントラセン誘導体等が挙げられる。これら以外にも、発光層のホスト材料として提案されているものを適宜選択して用いることができる。

ドーパント材料として、発光させたい波長などを考慮して選択することができる。例えば、イソベンゾフラン誘導体、ペリレン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、カルバゾール誘導体など広範な材料を用いることができる。また、リン光発光材料、熱活性化型遅延蛍光材料、エキサイプレックス型発光材料などを適宜選択して用いることができる。

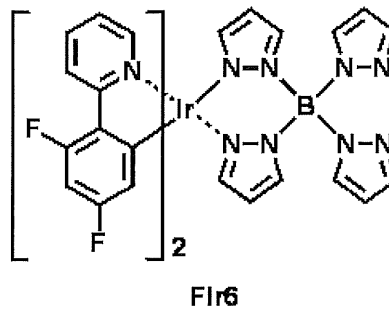
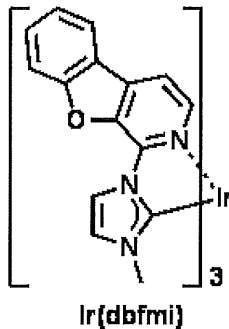
【 0 0 5 9 】

リン光発光材料としては、従来公知の種々の金属錯体を挙げるることができる。リン光発光材料としては、例えば、 Flrpic 、 FCNIr 、 $\text{Ir}(\text{dbfmi})$ 、 FIr6 、 $\text{Ir}(\text{fbppz})_2(\text{dfbdp})$ 、 FIrN4 などのIr錯体や、後掲の $[\text{Cu}(\text{dnbp})(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$ や、 $[\text{Cu}(\text{dppb})(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Cu}(\mu\text{-l})\text{dppb}]_2$ 、 $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\text{DPEphos}]_2$ 、 $\text{Cu}(2\text{-tzq})(\text{DPEPhos})$ 、 $[\text{Cu}(\text{PNP})]_2$ 、compound 1001、 $\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{DPEPhos})$ などのCu錯体、 FPt 、 Pt-4 などのPt錯体を好ましい例として挙げるることができる。これらの構造を以下に示す。

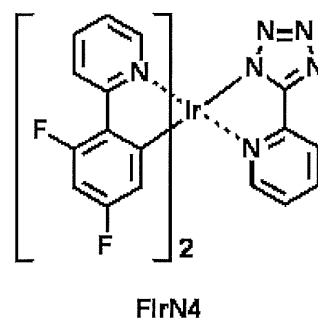
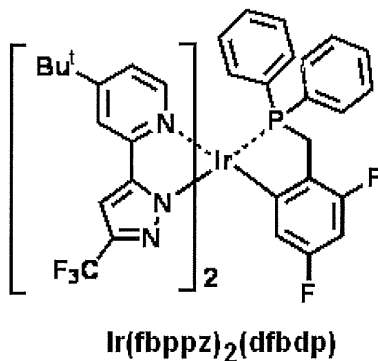
10



20



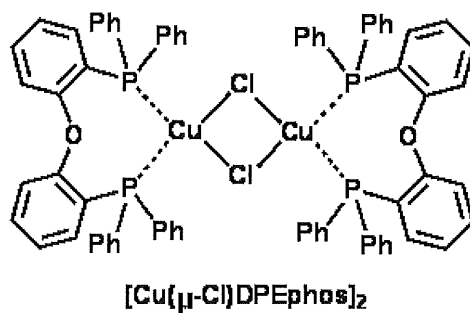
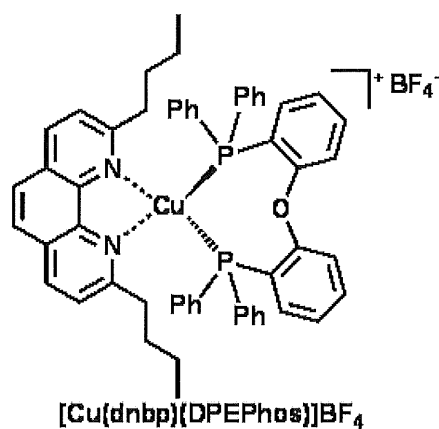
30



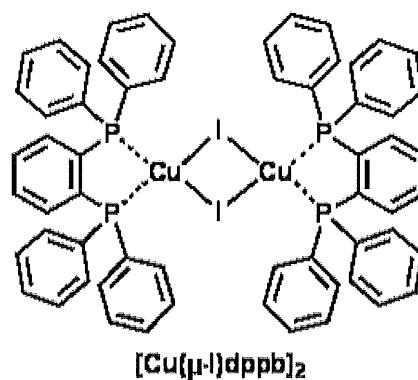
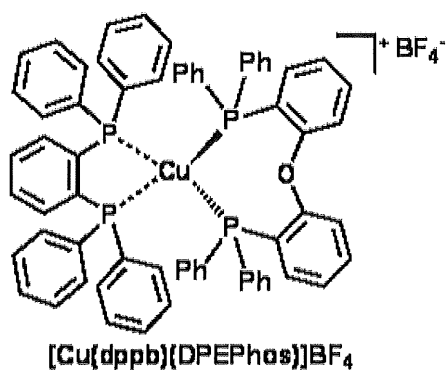
40

【 0 0 6 1 】

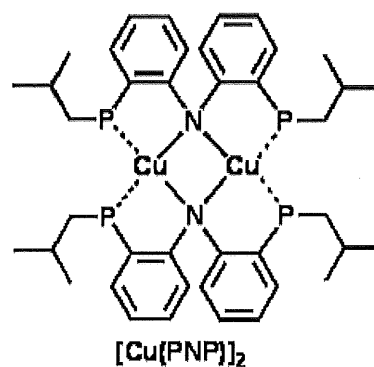
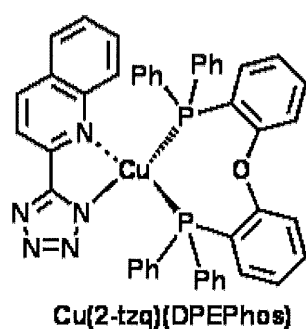
【化 2 4】



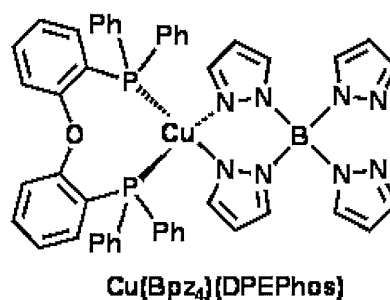
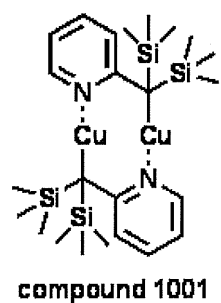
10



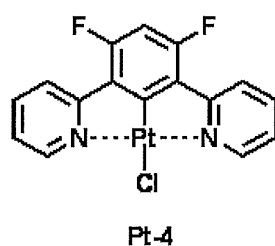
20



30



40



【 0 0 6 2】

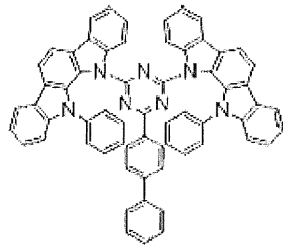
50

上に代表的なリン光発光材料を記載したが、本発明に用いることができるリン光発光材料はこれらに限定されるものではなく、式(A)と式(B)を満たす限り、公知の発光材料も用いることができる。主な発光材料は、例えば、シーエムシー出版、「有機ELのデバイス物理・材料化学・デバイス応用」の第9章に記載されている。

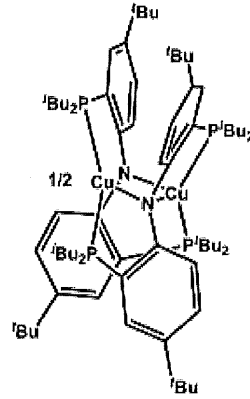
【0063】

熱活性化型遅延蛍光材料としては、例えば下記のPIC-TRZ、 $[\text{Cu}(\text{PNP}-t\text{Bu})]_2$ を好ましい例として挙げるることができる。

【化25】



PIC-TRZ



$[\text{Cu}(\text{PNP}-t\text{Bu})]_2$

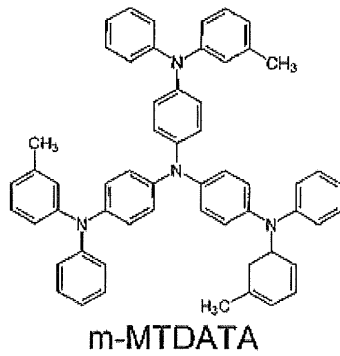
10

20

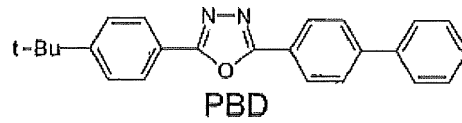
【0064】

エキサイプレックス型発光材料としては、例えば下記のm-MTDATAとPBD、PyPySPyPyとNPB、PPSPとNPBを好ましい例として挙げるることができる。

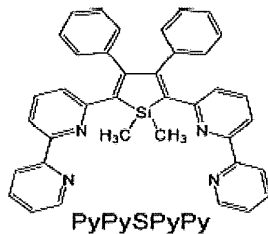
【化 2 6】



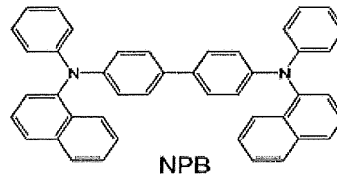
+



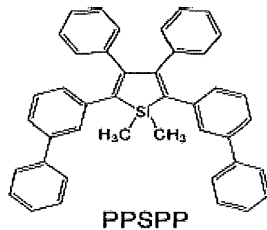
10



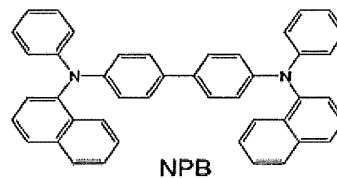
+



20



+



30

【0065】

(ホールブロック層)

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

40

【0066】

(電子注入層および電子輸送層)

電子注入層は、電子を陰極から発光層側へ輸送する機能を有する。電子注入層は、一般に陰極に接するように形成されることから、陰極表面との密着性に優れた層であることが

50

好ましい。電子輸送層は、電子を発光層側へ輸送する機能を有している。電子輸送層には、電子輸送性に優れた材料から構成される。

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

【0067】

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

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

【0068】

(陰極)

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

。陰極の上には、陰極を保護するために保護層を形成することが好ましい。そのような保護層は、仕事関数が高くて安定な金属からなる層であることが好ましく、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属層を形成することができる。

【 0 0 6 9 】

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

10

【 実施例 】

【 0 0 7 0 】

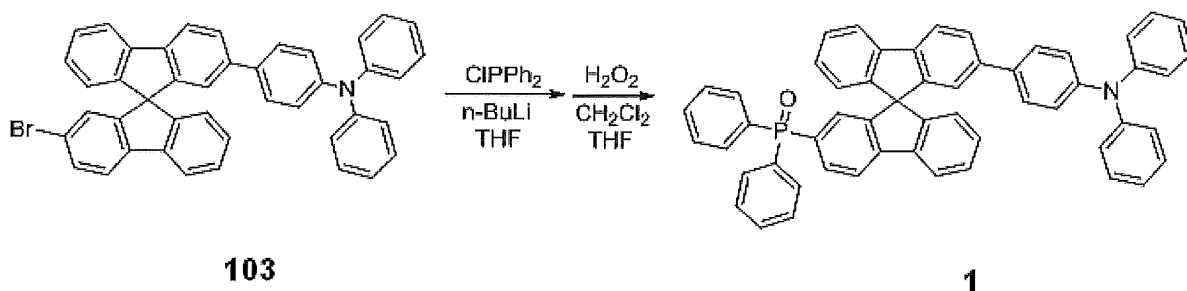
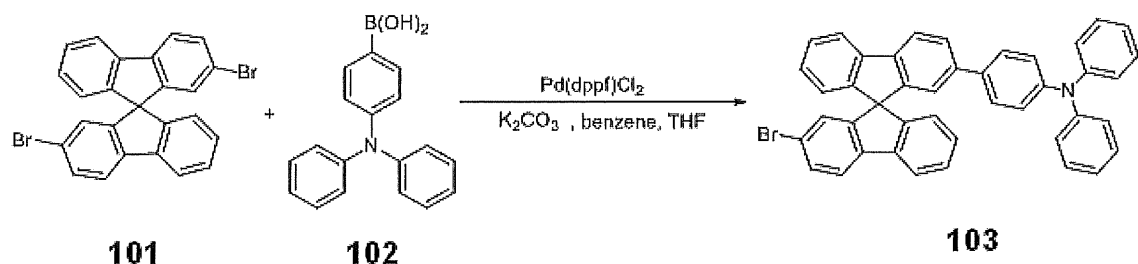
以下に合成例、試験例および製造例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【 0 0 7 1 】

(合成例 1)

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物 1 を合成した。

20



30

【 0 0 7 2 】

アルゴン雰囲気下で、反応容器に化合物 101 を 1.9 g (4.0 mmol)、Pd (dppf) Cl₂ を 234 mg (0.32 mmol) 加え、さらにベンゼンを 48 ml、2 mol / L の炭酸カリウムを 24 ml、テトラヒドロフラン (THF) を 12 ml、化合物 102 を 0.87 g (3 mmol) 加え、75 で 72 時間攪拌した。攪拌後、反応系中に塩化アンモニウム水溶液を加え、反応を停止させた。トルエンで抽出を行い、有機層を食塩水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をヘキサン / クロロホルムを溶媒とするカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物である化合物 103 を 960 mg 得た (収率 50 %)。

40

NMR (in CDCl₃) : δ 8.17-8.07 (m, 4H), 7.79 (d, J = 8.0, 1H), 7.68 (d, J = 8.5, 1H), 7.52-7.44 (m, 4H), 7.35-7.32 (m, 4H), 7.26-7.20 (m, 2H), 7.10-7.03 (m, 6H), 6.98 (d, J = 8.5, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.71 (dd, J = 8.0, 7.5, 2H).

50

【 0 0 7 3 】

アルゴン雰囲気下で、反応容器に化合物 1 0 3 を 9 5 8 m g (1 . 5 m m o l)、テトラヒドロフラン (T H F) 2 0 m l 入れて - 7 8 ° に冷却した。n - ブチリチウムを 2 m l (3 . 2 m m o l) を反応系中に滴下し、3 時間撹拌した後、クロロジフェニルホスフィン を 4 4 8 μ l (2 . 5 m m o l) 加え、1 時間撹拌し、室温に戻し後一晩撹拌した。反応終了後、水を加え反応を停止し、酢酸エチルで抽出した後、濃縮し、得られた粗生成物を精製せずに次の反応に用いた。

得られた生成物に塩化メチレンを 3 0 m l、過酸化水素水 9 m l を加え、室温で一晩撹拌した。その後、反応系に水を入れ、反応を停止させた。塩化メチレンで抽出した後、有機層を二重硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。ヘキサン / 酢酸エチルを溶媒とするカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、目的物である化合物 1 を 5 5 0 m g 得た (収率 4 8 %)。

NMR (in CDCl₃): δ 8.18(d, J = 7.5, 1H), 8.12 (d, J = 7.5, 1H), 8.08 (d, J = 10.5, 1H)、8.04 (d, J = 7.5, 1H)、7.70 (d, J = 8.0, 1H)、7.57-7.42 (m, 3H), 7.37 (d, J = 8.5, 2H)、7.30-7.27 (m, 3H), 7.23 (t, J = 7.5, 1H), 7.14(t, J = 7.5, 1H), 7.05-6.98 (m, 7H), 6.93 (d, J = 8.5, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.72 (d, J = 8.0, 6H), 6.64-6.63 (d, J = 8.0, 1H)。

【 0 0 7 4 】

(合成例 2 ~ 5 6 および 5 8 ~ 8 8)

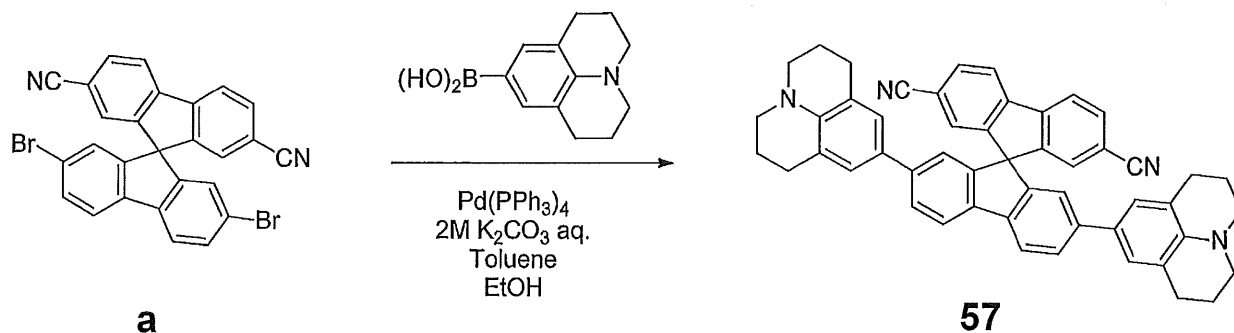
合成例 1 や下記合成例 5 7 と同様にして、化合物 2 ~ 5 6 および 5 8 ~ 8 8 を合成することができる。

【 0 0 7 5 】

(合成例 5 7)

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物 5 7 を合成した。

【 化 2 8 】



【 0 0 7 6 】

2 , 7 - ジブロモ - 2 ' , 7 ' - ジシアノ - 9 , 9 ' - スピロビフルオレン 0 . 5 2 g (0 . 9 9 m m o l、化合物 a)、(2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H , 5 H - ベンゾ [i j] キノリジン - 9 - イル) ボロン酸 0 . 6 2 g (2 . 9 m m o l) を 1 0 0 m l 三つ口フラスコに入れ、この混合物へ、トルエン 1 0 m l、エタノール 2 m l、2 M 炭酸カリウム水溶液 3 m l を加えた。この混合物を、窒素を用いて 2 0 分間バブリングした。バブリング後、この混合物へ、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0 . 0 9 0 g (0 . 0 7 8 m m o l) を加えた。この混合物を窒素気流下、7 0 ° で 2 1 時間撹拌した。撹拌後、この混合物をトルエン 2 0 0 m l と水 2 0 0 m l に加えて撹拌した。撹拌後、有機層と水層を分離し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて、乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮して得た固体をメタノールで洗浄した。洗浄後、この固体をクロロホルムに溶解した後、ヘキサンを加えて再沈殿し、固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した (展開溶媒 : クロロホルム)。精製後、得られたフラクションを濃縮し、固体を回収したところ、黄色粉末状固体 (化合物 5 7) を収

量 0.23 g、収率 33% で得た。

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

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

【0077】

(実施例1)

本製造例において、化合物1を用いて図1に示す構造の有機エレクトロルミネッセンス素子とニート薄膜を作製して、その発光効率を評価した。

(1) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

ガラス1上にインジウム・スズ酸化物(ITO)2をおよそ30~100nmの厚さで製膜し、さらにその上に化合物1を真空蒸着することにより80nmの厚さで製膜した。製膜表面の平均二乗粗さ(RMS)は1.34nmであった。次いで、フッ化リチウム(LiF)4を0.7nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)5を90nmの厚さに蒸着して、図1に示す層構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

半導体パラメータ・アナライザおよびパワーメータを用いて、製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度-電圧-輝度(J-V-L)特性を測定した結果を図2に示す。本実施例の素子は、駆動電圧15.0Vにおいて1550mA/cm²を達成し、駆動電圧13.0Vにおいて850cd/m²を達成した。また、電流密度-外部量子効率特性を測定した結果を図3に示す。本実施例の素子は、0.47%の外部量子効率を実現した。

【0078】

(2) ニート薄膜の作製と評価

石英基板上に化合物1を蒸着することによりニート薄膜を作製し、発光スペクトルを測定した。結果を図4に示す。432nmをピークとするシャープな発光が認められ、発光量子収率は57%であった。また、化合物1のニート薄膜について、光電子分光装置を用いてHOMOのエネルギー準位を測定した。また、分光光度計を用いて吸収端エネルギーを測定し、これをエネルギーギャップと規定した。測定されたエネルギーギャップだけHOMOのエネルギー準位より高い位置をLUMOのエネルギー準位とした。結果として、HOMOのエネルギー準位は5.3eV、LUMOのエネルギー準位は2.3eVと測定された。図5に本実施例の有機エレクトロルミネッセンス素子のエネルギー準位図を示す。

以上より、化合物1は良好な薄膜形成能を有しており、ニート薄膜において高い発光量子収率を示すことが確認され、単層型有機エレクトロルミネッセンス素子の製造に適していることが明らかになった。

【0079】

(実施例2~50、52~57および59~88)

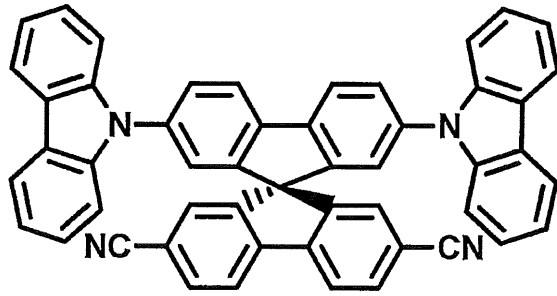
実施例1と同様にして、化合物2~50、52~57および59~88についても有用性を確認することができる。

【0080】

(実施例51)

本実施例において、化合物51のトルエン溶液を調製して発光スペクトルを測定した(図6)。ストリークカメラを用いてPL過渡減衰を300Kで測定したところ、11.55nsの短寿命成分と124.9μsの長寿命成分が観測された(図7)。すなわち、化合物51によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。

【化 2 9】



51

10

【 0 0 8 1】

(実施例 5 7)

合成例 5 7 で合成した化合物 5 7 を用いて、実施例 5 1 と同様に溶液の発光スペクトルを測定したところ 5 5 0 n m をピークとする発光が認められた。また、P L 過渡減衰を測定したところ、1 0 . 6 1 n s の短寿命成分と 4 3 4 . 3 8 μ s の長寿命成分が観測された (図 8) 。すなわち、化合物 1 0 によって、短寿命の蛍光に加え、長寿命成分に由来する熱活性化遅延蛍光が観測された。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 2】

20

本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として有用な化合物である。特にニート薄膜において高い発光量子収率を示し、薄膜形成能が高いことから、単層型有機エレクトロルミネッセンス素子を始めとする種々の有機エレクトロルミネッセンス素子への工業的な応用が期待される。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

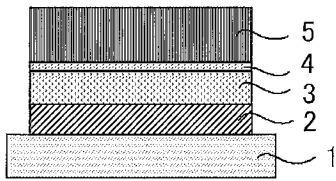
【符号の説明】

【 0 0 8 3】

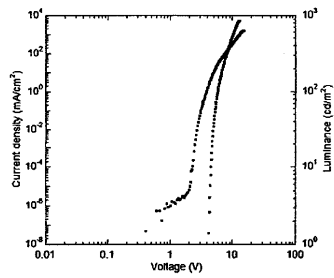
- 1 ガラス
- 2 I T O
- 3 化合物 1
- 4 L i F
- 5 A l

30

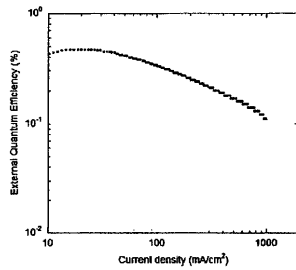
【図 1】



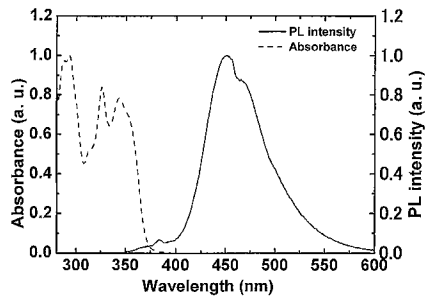
【図 2】



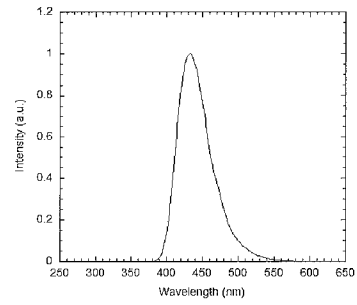
【図 3】



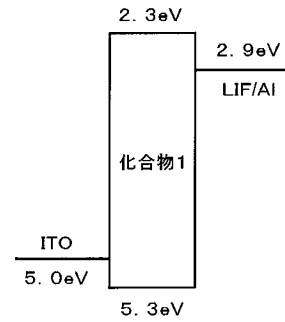
【図 6】



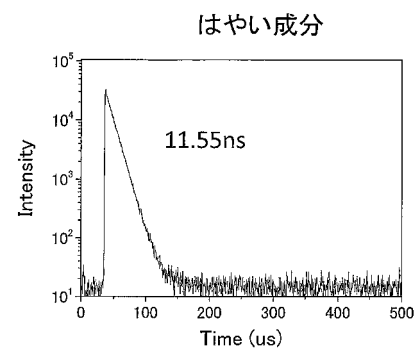
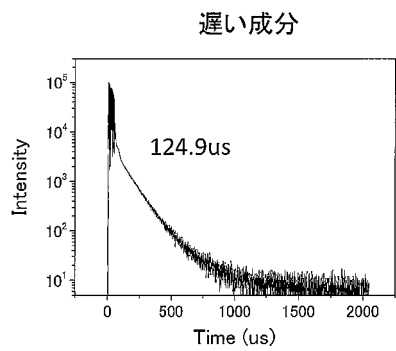
【図 4】



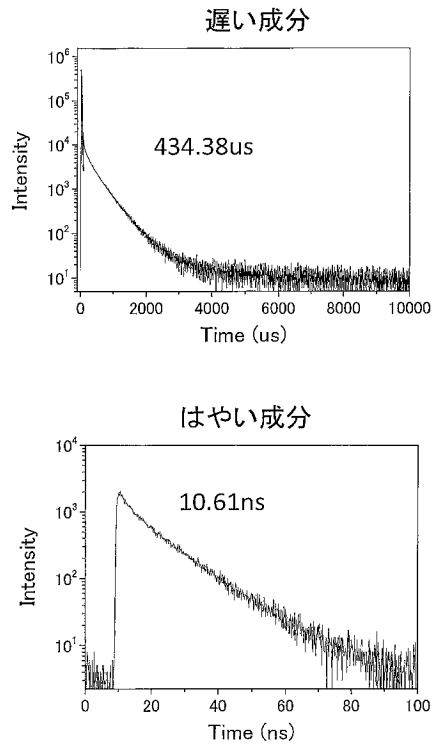
【図 5】



【図 7】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成24年12月28日(2012.12.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

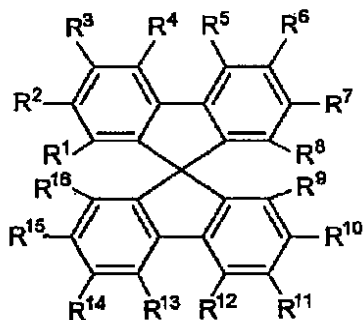
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に発光層を含む少なくとも 1 層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に下記一般式 (1) で表されるモノスピロピフルオレン化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式 (1)

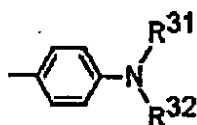


〔一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、各

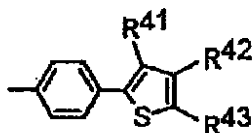
々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基を表す。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの11～14個は水素原子である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つは下記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造を有する電子供与基を表すか、または、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうちの少なくとも1つはジフェニルホスフィノ基か下記一般式(7)～(9)のいずれかの構造を有する電子吸引基を表す。]

【化2】

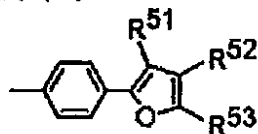
一般式(3)



一般式(4)



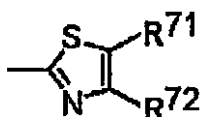
一般式(5)



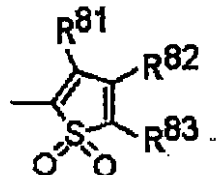
[上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

【化 3】

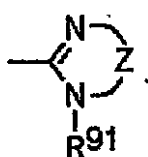
一般式 (7)



一般式 (8)



一般式 (9)



[上式において、 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Z はトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

【請求項 2】

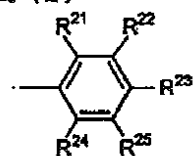
一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、電子供与基で置換されたアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (2) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 4】

一般式 (2)



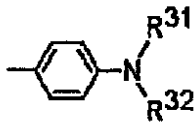
[一般式 (2) において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。]

【請求項 4】

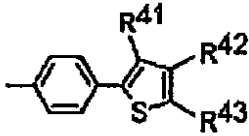
一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 5】

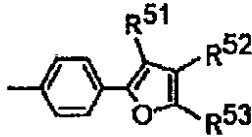
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



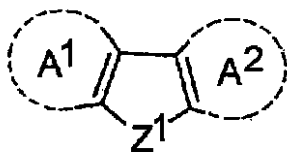
[上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

【請求項 5】

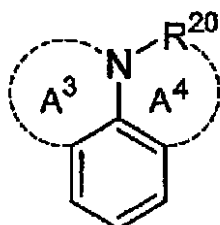
一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記一般式 (A) ~ (C) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 6】

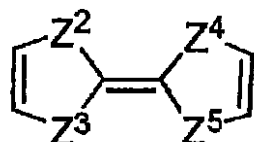
一般式 (A)



一般式 (B)



一般式 (C)

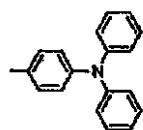


[一般式 (A) において、 Z^1 は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表し、 A^1 および A^2 として各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式 (B) において、 R^{20} は水素原子、アリール基または A^4 で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表し、 A^3 および A^4 として各々独立に、ヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式 (C) において、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 および Z^5 は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。]

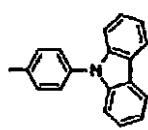
【請求項 6】

一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも 1 つが、下記 D1 ~ D13 のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

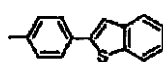
【化 7】



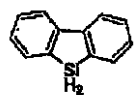
D1



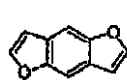
D2



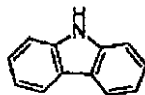
D3



D4



D5



D6



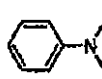
D7



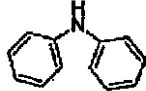
D8



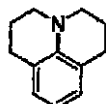
D9



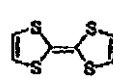
D10



D11



D12



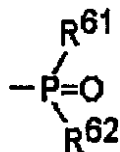
D13

【請求項 7】

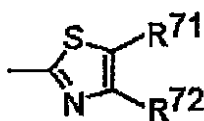
一般式(1)の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つが、下記一般式(6)～(9)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 8】

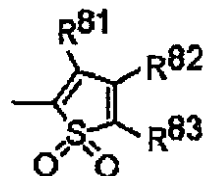
一般式(6)



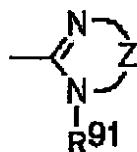
一般式(7)



一般式(8)



一般式(9)

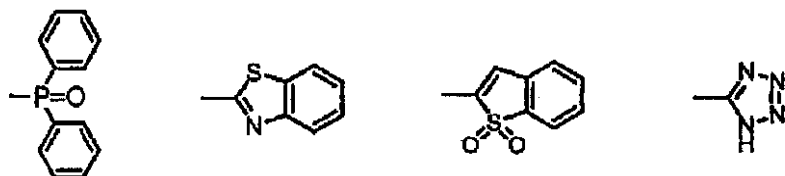


[上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Zはトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

【請求項 8】

一般式(1)の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 9】



【請求項 9】

前記一般式(1)で表される化合物のみからなる発光層を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

前記一般式(1)で表される化合物を発光層のドープントとして用いたことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

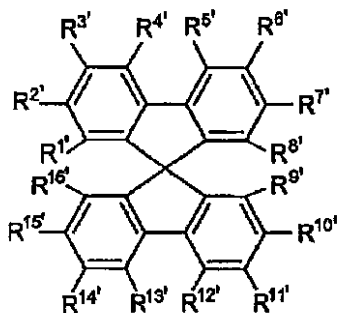
有機層として発光層のみを有することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

下記一般式(1')で表されるモノスピロピフルオレン化合物。

【化 10】

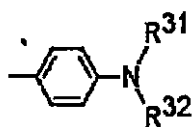
一般式(1')



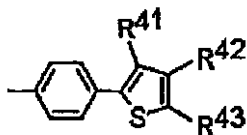
[一般式(1')において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも1つは電子供与基で置換されたアリール基を表す。 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ は、各々独立に水素原子またはトリアジノ基以外の電子吸引基であって、少なくとも1つはトリアジノ基以外の電子吸引基を表す。ただし、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ のうちの11～14個は水素原子である。また、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ のうちの少なくとも1つは下記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造を有する電子供与基を表すか、または、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ のうちの少なくとも1つは下記一般式(6)～(9)のいずれかの構造を有する電子吸引基を表す。]

【化 1 1】

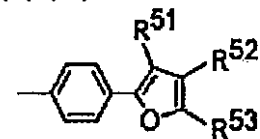
一般式 (3)



一般式 (4)



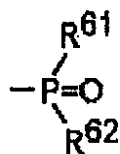
一般式 (5)



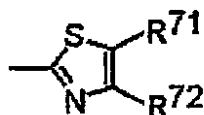
[上式において、 $R^{3\ 1}$ および $R^{3\ 2}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{3\ 1}$ が表すアリール基と $R^{3\ 2}$ が表すアリール基は連結していてもよい。 $R^{4\ 1}$ 、 $R^{4\ 2}$ および $R^{4\ 3}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{4\ 1}$ および $R^{4\ 2}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{4\ 2}$ および $R^{4\ 3}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。 $R^{5\ 1}$ 、 $R^{5\ 2}$ および $R^{5\ 3}$ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^{5\ 1}$ および $R^{5\ 2}$ は一緒になって環構造を形成していてもよく、 $R^{5\ 2}$ および $R^{5\ 3}$ は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

【化 1 2】

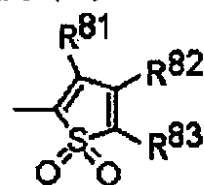
一般式 (6)



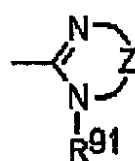
一般式 (7)



一般式 (8)



一般式 (9)



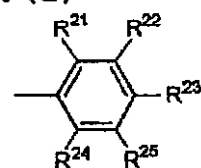
[上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 Z はトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

【請求項 1 3】

一般式 (1') の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ の少なくとも 1 つが、下記一般式 (2) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 2 に記載の化合物。

【化 1 3】

一般式 (2)



[一般式 (2) において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は、各々独立に水素原子または電子供与基であって、少なくとも 1 つは電子供与基を表す。]

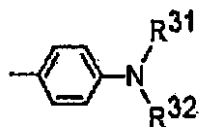
【請求項 1 4】

一般式 (1') の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$

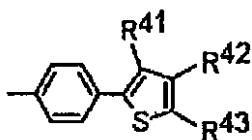
⁸ ' の少なくとも 1 つが、下記一般式 (3) ~ (5) のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 12 に記載の化合物。

【化 14】

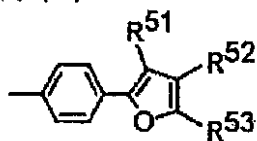
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)

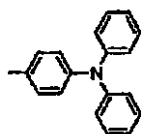


[上式において、 R^{31} および R^{32} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{31} が表すアリール基と R^{32} が表すアリール基は連結していてもよい。 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{41} および R^{42} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{42} および R^{43} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{51} および R^{52} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{52} および R^{53} は一緒になって環構造を形成していてもよい。]

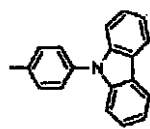
【請求項 15】

一般式 (1') の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および R^8 ' の少なくとも 1 つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 12 に記載の化合物。

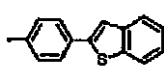
【化 15】



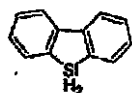
D1



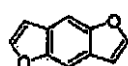
D2



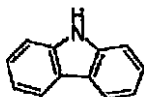
D3



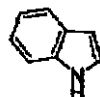
D4



D5



D6



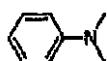
D7



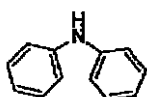
D8



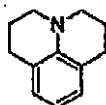
D9



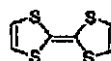
D10



D11



D12



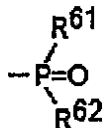
D13

【請求項 16】

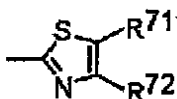
一般式(1')の $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ の少なくとも1つが、下記一般式(6)～(9)のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項12～15のいずれか一項に記載の化合物。

【化16】

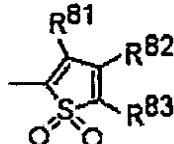
一般式(6)



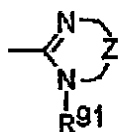
一般式(7)



一般式(8)



一般式(9)

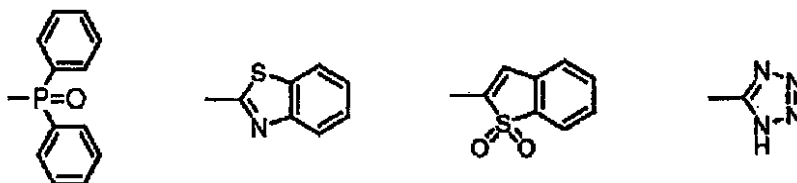


[上式において、 R^{61} および R^{62} は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{71} および R^{72} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{71} および R^{72} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^{81} および R^{82} は一緒になって環構造を形成していてもよく、 R^{82} および R^{83} は一緒になって環構造を形成していてもよい。 R^{91} は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Zはトリアジン環以外のヘテロ芳香環を形成するのに必要な連結基を表す。]

【請求項 17】

一般式(1')の $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ および $R^{16'}$ の少なくとも1つが、下記のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項12～16のいずれか一項に記載の化合物。

【化17】



【請求項 18】

請求項12～17のいずれか一項に記載の化合物からなる発光材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 6

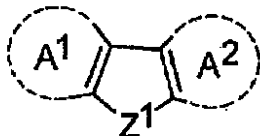
【補正方法】 変更

【補正の内容】

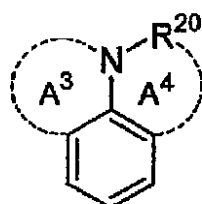
【 0 0 0 6 】

[化 4]

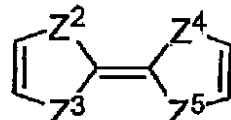
一般式 (A)



一般式 (B)



一般式 (C)



[一般式 (A) において、 Z^1 は窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を表し、 A^1 および A^2 として各々独立に芳香環、ヘテロ芳香環、脂肪環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式 (B) において、 R^{20} は水素原子、アリール基または A^4 で表される環構造を形成するのに必要な原子群を表し、 A^3 および A^4 として各々独立に、ヘテロ芳香環または非芳香族ヘテロ環を形成していてもよい。一般式 (C) において、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 および Z^5 は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。]

[6] 一般式 (1) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも1つが、下記 D1 ~ D13 のいずれかの構造を有することを特徴とする [1] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 1 】

環、イソキノリン環、シンノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、キサンテン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナジン環、フェナントロリン環等を挙げることができる。

[0 0 2 4]

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

あることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましく、6～10であること（すなわちベンゼン環、ナフタレン環）がさらにより好ましく、フェニル基が最も好ましい。

[0 0 2 5]

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

[0 0 2 6]

一般式（C）において、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 および Z^5 は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。これらの原子は同一であっても異なってもよいが、好ましいのは同一である場合である。

[0 0 2 7]

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つが表す電子供与基の好ましい具体例を以下に列挙する。ただし、一般式（1）において採用することができる電子供与基は、これらの具体例によって限定

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C07D209/86, C07D519/00, C07F9/53, C09K11/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-203176 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraphs [0047], [0050], [0061], [0068], [0100] to [0102], [0105], [0106]; example 55 (Family: none)	1, 5, 6, 9-11 2-4, 7, 8, 12-18
X A	JP 7-278537 A (Hoechst AG.), 24 October 1995 (24.10.1995), paragraph [0010], Spiro 76, 77, 81, 87, 88, 92; paragraphs [0021], [0049] & US 5840217 A & EP 676461 A2 & DE 4442063 A & CN 1112951 A	1-3, 9, 11-13, 18 4-8, 10, 14-17

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 October, 2012 (03.10.12)Date of mailing of the international search report
16 October, 2012 (16.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-538841 A (Merck Patent GmbH), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0031], compounds (82), (84), (86), (89), (96), (101), (104), (108); paragraphs [0042], [0068], [0082] to [0087] & US 2009/0167166 A1 & EP 2024465 A & WO 2007/137725 A1 & DE 102006025777 A & KR 10-2009-0029752 A & CN 101460588 A & TW 200813187 A	1-3, 5-7, 11-13 4, 8-10, 14-18
X A	HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825	1, 5, 6 2-4, 7-18
P, X	KU et al., Spiro-Configured Bipolar Host Materials for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices, CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL, 2011.10.13, 7, pp133-142	1, 5, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067972

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067972

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

The document 1 (JP 2009-203176 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraphs [0047], [0050], [0061], [0068], [0100] to [0102], [0105], [0106]; example 55) discloses the matter to define the inventions of claims 1, 5, 6 and 10 of the present application, the document 2 (JP 7-278537 A (Hoechst AG.), 24 October 1995 (24.10.1995), paragraph [0010], Spiro 76, 77, 81, 87, 88, 92; paragraphs [0021], [0049]) discloses the matter to define the inventions of claims 12, 13 and 18 of the present application, the document 3 (JP 2009-538841 A (Merck Patent GmbH), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0031], compounds (82), (84), (86), (89), (96), (101), (104), (108); paragraphs [0042], [0068], [0082] to [0087]) discloses the matter to define the inventions of claims 1, 5, 6, 12 and 13 of the present application, and the document 4 (HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825) discloses the matter to define the inventions of claims 1, 5 and 6 of the present application.

Consequently, since the inventions of claims 1, 5, 6, 10, 12, 13 and 18 of the present application cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1, 2, 3 or 4 and have no special technical feature, the inventions of claims 1-18 of the present application are lack in unity of invention.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 7 9 7 2	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07D209/86, C07D519/00, C07F9/53, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	J P 2 0 0 9 - 2 0 3 1 7 6 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.09.10, 【0047】, 【0050】, 【0061】, 【0068】, 【0100】-【0102】, 【0105】, 【0106】, 実施例55 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 9-11 2-4, 7, 8, 12-18	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 03.10.2012		国際調査報告の発送日 16.10.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本田 博幸	20 2905 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 7 9 7 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 7-278537 A (ヘキスト・アクチエングゼルシャフト) 1995. 10. 24, 【0010】スピロ-76, 77, 81, 87, 88, 92, 【0021】, 【0049】	1-3, 9, 11-13, 18
A	& US 5840217 A & EP 676461 A2 & DE 4442063 A & CN 1112951 A	4-8, 10, 14-17
X	J P 2009-538841 A (メルク パテント ゲーエム ベーハー) 2009. 11. 12, 【0031】化合物 (82), (84), (86), (89), (96), (101), (104), (108), A 【0042】, 【0068】, 【0082】 - 【0087】	1-3, 5-7, 11-13
	& US 2009/0167166 A1 & EP 2024465 A & WO 2007/137725 A1 & DE 102006025777 A & KR 10-2009-0029752 A & CN 101460588 A & TW 200813187 A	4, 8-10, 14-18
X	HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures,	1, 5, 6
A	Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp. 5822-5825	2-4, 7-18
P, X	KU et al., Spiro-Configured Bipolar Host Materials for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices, CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL, 2011.10.13, 7, pp133-142	1, 5, 6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 7 9 7 2

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2012/067972

文献1 (JP 2009-203176 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.09.10, 【0047】, 【0050】, 【0061】, 【0068】, 【0100】 - 【0102】, 【0105】, 【0106】, 実施例55) には、本願の請求項1, 5, 6, 10に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献2 (JP 7-278537 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1995.10.24, 【0010】スピロ-76, 77, 81, 87, 88, 92, 【0021】, 【0049】) には、本願の請求項12, 13, 18に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献3 (JP 2009-538841 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2009.11.12, 【0031】化合物 (82), (84), (86), (89), (96), (101), (104), (108), 【0042】, 【0068】, 【0082】 - 【0087】) には、本願の請求項1, 5, 6, 12, 13に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献4 (HUNG et al., An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures, Physical Chemistry Chemical Physics, 2008.08.13, 10, pp.5822-5825) には、本願の請求項1, 5, 6に係る発明の発明特定事項が記載されている。

したがって、本願の請求項1, 5, 6, 10, 12, 13, 18に係る発明は、文献1-4のいずれかに記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないので、本願の請求項1-18に係る発明は、発明の単一性が欠如している。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	C 0 9 K 11/06 6 4 5	
	C 0 7 F 9/53	
	C 0 7 D 209/86	
	C 0 7 D 519/00 3 1 1	

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

(72) 発明者 相良 雄太

福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC45 DD53 DD59 DD69
 4C072 AA10
 4C204 BB09 CB25 DB01 EB01 FB25 GB01
 4H050 AA01 AA03 AB78 AB92

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) 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 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 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)	有机电致发光装置及其使用的化合物		
公开(公告)号	JPWO2013011956A1	公开(公告)日	2015-02-23
申请号	JP2013525670	申请日	2012-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
[标]发明人	中川 哲也 キンシュウラン 安達 千波矢 相良 雄太		
发明人	中川 哲也 キン シュウラン 安達 千波矢 相良 雄太		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F9/53 C07D209/86 C07D519/00		
CPC分类号	C07F15/0033 C07D209/86 C07D519/00 C07F9/5045 C07F9/5325 C07F15/0086 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1044 C09K2211/1088 C09K2211/185 C09K2211/188 H01L51/005 H01L51/0059 H01L51/5012 H01L51/5016 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.635 C09K11/06.640 C09K11/06.655 C09K11/06.660 C09K11/06.645 C07F9/53 C07D209/86 C07D519/00.311		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD69 4C072/AA10 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB25 4C204/GB01 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB78 4H050/AB92		
优先权	2011157030 2011-07-15 JP		
其他公开文献	JP5565743B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在发光层中使用由以下通式表示的单螺并双芴化合物的有机电致发光装置具有高的发射效率[R1至R8，其中至少一个是供电子基团，另一个是氢。R9至R16中的至少一个表示原子，是三嗪基以外的吸电子基团，另一个是氢原子。R1至R16的11至14表示氢原子。]。

