

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02015/072470

発行日 平成29年3月16日 (2017.3.16)

(43) 国際公開日 平成27年5月21日 (2015.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06	6 4 O 3 K 1 0 7
H01L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14	B 4 C O 6 3
C07D 403/14 (2006.01)	C O 7 D 403/14	C S P

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 71 頁)

出願番号	特願2015-547765 (P2015-547765)	(71) 出願人	516003621
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/079914		株式会社 K y u l u x
(22) 国際出願日	平成26年11月12日 (2014.11.12)		福岡県福岡市西区九大新町 4 番地 1
(31) 優先権主張番号	特願2013-234434 (P2013-234434)	(74) 代理人	110000109
(32) 優先日	平成25年11月12日 (2013.11.12)		特許業務法人特許事務所サイクス
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	田中 啓之
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号
			国立大学法人九州大学内
		(72) 発明者	野田 大貴
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号
			国立大学法人九州大学内
		(72) 発明者	志津 功将
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号
			国立大学法人九州大学内

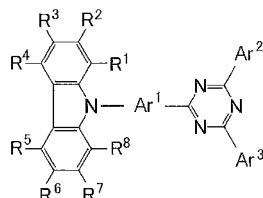
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料、並びに、これを用いた遅延蛍光体および有機発光素子

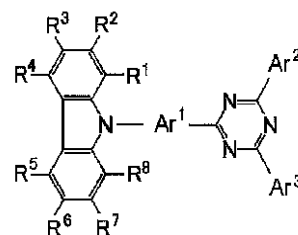
(57) 【要約】

一般式 (1) で表される化合物からなる発光材料は、有機発光素子に用いた際に優れた外部量子効率を達成できる。 $R^1 \sim R^8$ は水素原子または置換基を表すが、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも 1 つは置換もしくは無置換のカルバゾリル基であり、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。

一般式 (1)



一般式 (1)



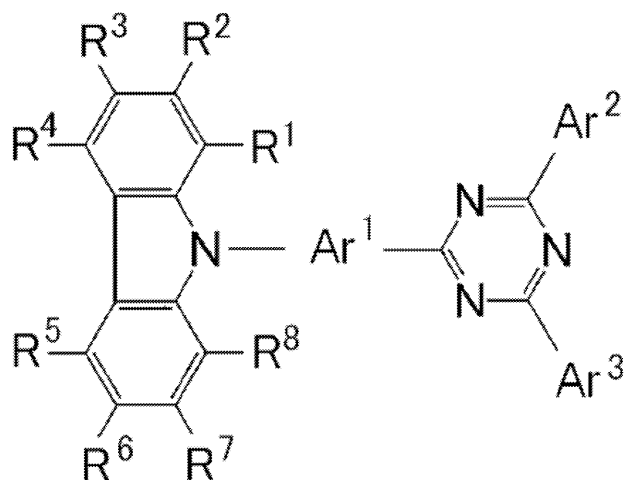
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される化合物からなる発光材料。

【化 1】

一般式（１）



10

（上式において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。 $Ar^1 \sim Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。）

20

【請求項 2】

前記一般式（１）の R^3 および R^6 の少なくとも一つが置換もしくは無置換のカルバゾリル基である請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

前記カルバゾリル基が、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基または4 - カルバゾリル基である請求項 1 または 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

前記カルバゾリル基が、カルバゾール環構造中の窒素原子に置換基を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。。

30

【請求項 5】

前記一般式（１）の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の少なくとも一つが、ベンゼン環またはナフタレン環である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 6】

前記一般式（１）の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 が同一の芳香環または複素芳香環である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 7】

前記一般式（１）の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がベンゼン環である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

40

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物からなる遅延蛍光体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 10】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項 9 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の有機発光素子。

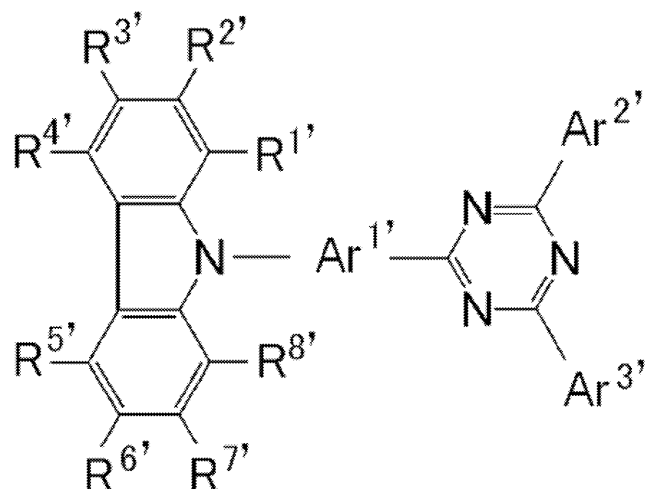
50

【請求項 12】

下記一般式(1')で表される化合物。

【化2】

一般式(1')



10

(上式において、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換の1-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の2-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の3-カルバゾリル基、または置換もしくは無置換の4-カルバゾリル基である。ただし、これらのカルバゾリル基の9位は無置換である。 $Ar^{1'}$ ~ $Ar^{3'}$ は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。)

20

【請求項 13】

前記一般式(1')の $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ の少なくとも1つが置換もしくは無置換の3-カルバゾリル基であることを特徴とする請求項12に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有用な発光材料を用いた遅延蛍光体および有機発光素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、トリアジン環とカルバゾール環とを含む化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられる。

【0003】

例えば特許文献1および特許文献2には、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する一対の電極間に存在する発光層の中に、リン光材料と共にカルバゾール環を含む化合物をリン光発光材料のホスト材料用いることが開示されている。前記文献中には、カルバゾール環を含む化合物として更にトリアジン環を含む化合物が例示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開W02011/132683号公報

【特許文献2】国際公開W02012/077902号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

このように、特許文献 1 および 2 にはトリアジン環とカルバゾール環とを含む化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層のホスト材料として用いることが記載されている。しかしながら、特許文献 1 および 2 に記載される化合物が、発光材料として機能するものであるか否かについては具体的に記載されていない。発光材料とホスト材料は機能が異なることから、特許文献 1 および 2 に記載される化合物の発光材料としての有用性は不明である。

【 0 0 0 6 】

このような状況下において本発明者らは、発光特性が優れた化合物を見出すことを目指して研究を重ねた。そして、発光材料又はとして有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構成を一般化することを目的として鋭意検討を進めた。

そこで本発明は、有機発光素子に用いた際に優れた外部量子効率を達成できる発光材料、並びにこれを用いた遅延蛍光体及び有機発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

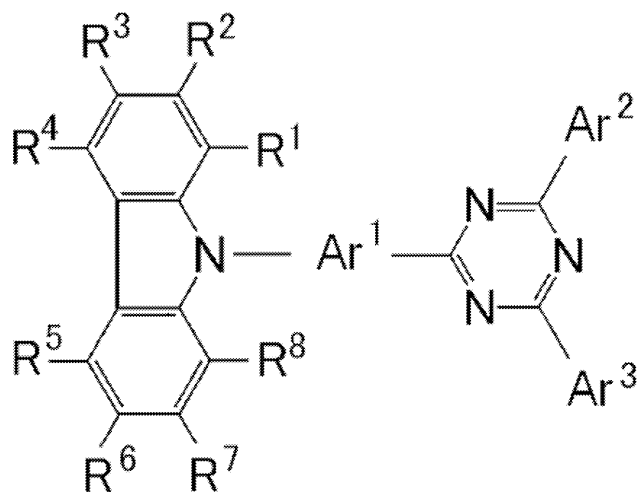
鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の構造を有する化合物群が発光材料として優れた性質を有することを見出した。また、そのような化合物群の中に、遅延蛍光材料として有用なものがあることを見出し、発光効率が高い有機発光素子を安価に提供しうることを明らかにした。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【 0 0 0 8 】

[1] 下記一般式 (1) で表される化合物からなる発光材料。

【化 1】

一般式 (1)



(上式において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも 1 つは置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。 $Ar^1 \sim Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。)

[2] 前記一般式 (1) の R^3 および R^6 の少なくとも一つが置換もしくは無置換のカルバゾリル基である [1] の発光材料。

[3] 前記カルバゾリル基が、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基または 4 - カルバゾリル基である [1] または [2] に記載の発光材料。

[4] 前記カルバゾリル基が、カルバゾール環構造中の窒素原子に置換基を有する [1] ~ [3] のいずれか一つの発光材料。。

[5] 前記一般式 (1) の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の少なくとも一つが、ベンゼン環またはナフタレン環である [1] ~ [4] のいずれか一つの発光材料。

【 0 0 0 9 】

[6] 前記一般式 (1) の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 が同一の芳香環または複素芳香環である [1] ~ [5] のいずれか一つの発光材料。

[7] 前記一般式 (1) の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がベンゼン環である [1] ~ [6] のいずれか一つの発光材料。

【 0 0 1 0 】

[8] [1] ~ [7] のいずれか一つの記載の化合物からなる遅延蛍光体。

[9] [8] に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

[1 0] 遅延蛍光を放射することを特徴とする [9] に記載の有機発光素子。

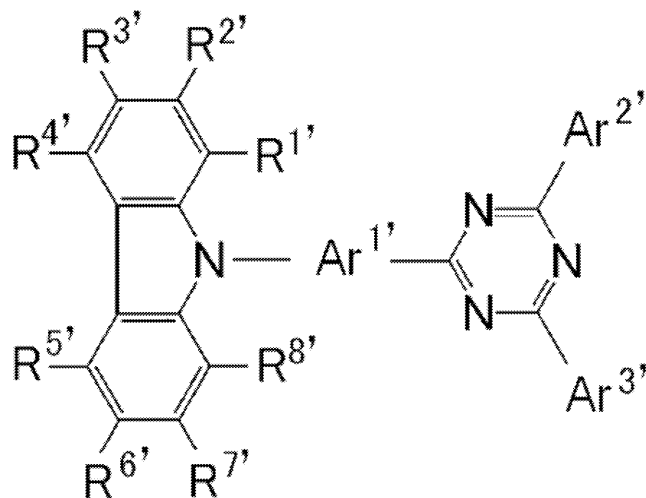
[1 1] 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする [9] または [1 0] に記載の有機発光素子。

10

[1 2] 下記一般式 (1') で表される化合物。

【化 2】

一般式 (1')



20

(上式において、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換の1 - カルバゾリル基、置換もしくは無置換の2 - カルバゾリル基、置換もしくは無置換の3 - カルバゾリル基、または置換もしくは無置換の4 - カルバゾリル基である。ただし、これらのカルバゾリル基の9位は無置換である。 $Ar^{1'}$ ~ $Ar^{3'}$ は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。)

30

[1 3] 前記一般式 (1') の $R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ の少なくとも1つが置換もしくは無置換の3 - カルバゾリル基であることを特徴とする [1 2] に記載の化合物。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明における化合物は、発光材料として有用である。また、本発明における化合物の中には遅延蛍光を放射するものが含まれている。本発明における化合物を発光材料または遅延蛍光体として用いた有機発光素子は、高い発光効率を実現しうる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

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

【図 2】実施例 1 のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図 3】実施例 1 のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図 4】実施例 2 のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図 5】比較例 1 のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図 6】比較例 1 のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【図 7】実施例 3 の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 8】実施例 3 の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

50

【図 9】実施例 4 の有機エレクトロミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 10】実施例 4 の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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

10

また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて ^1H であってもよいし、一部または全部が ^2H （デュテリウム D）であってもよい。

【0014】

[一般式 (1) で表される化合物]

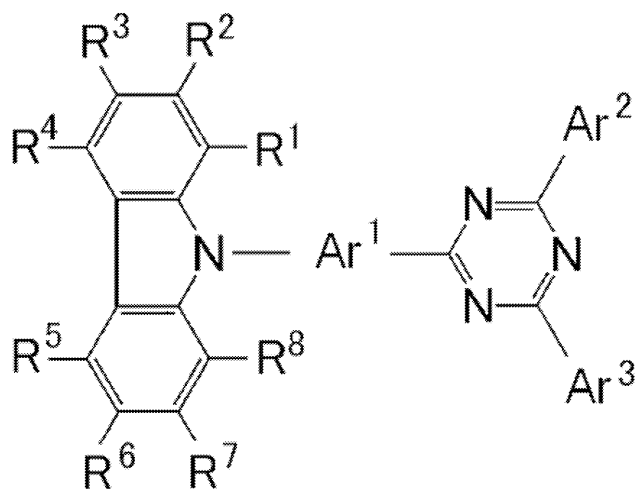
本発明における化合物は、下記一般式 (1) で表される構造を有する。

【0015】

【化 3】

一般式 (1)

20



30

【0016】

一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^8$ は各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも 1 つは置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。 $Ar^1 \sim Ar^3$ は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。

【0017】

一般式 (1) で表される化合物は、 $R^1 \sim R^8$ を含んで構成されるカルバゾール環部と、 Ar^1 を介して当該カルバゾール環部と結合する $Ar^1 \sim Ar^3$ を含んで構成されるトリアジン環部とで構成される。

40

$R^1 \sim R^8$ を含んで構成されるカルバゾール環部において、当該 $R^1 \sim R^8$ で表される置換基としては、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、炭素数 6 ～ 40 のアール基、炭素数 3 ～ 40 のヘテロアール基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 10 のアルキニル基、炭素数 1 ～ 10 のハロアルキル基、炭素数 3 ～ 20 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ～ 20 のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数 5 ～ 20 のトリアルキルシリルアルキニル基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、炭素数 1 ～ 20 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1

50

～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 40 の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数 3 ～ 40 の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。さらに好ましい置換基は、炭素数 1 ～ 10 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 15 の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数 3 ～ 12 の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

【0018】

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、各々互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタエン環などを挙げることができる。

10

【0019】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。一般式(1)で表される化合物は、 $R^1 \sim R^8$ の二以上がカルバゾリル基であってもよい。 $R^1 \sim R^8$ として一般式(1)で表される化合物に結合しているカルバゾリル基の数は、1～6であることが好ましく、1～4であることがより好ましく、例えば1または2を選択することができる。一般式(1)において $R^1 \sim R^8$ のいずれの部位がカルバゾリル基であってもよいが、 R^3 および R^6 の少なくとも一つがカルバゾリル基であることが好ましい。前記カルバゾリル基上において一般式(1)で表される化合物と結合する部位は特に限定はないが、前記カルバゾリル基としては、カルバゾール環の1～4位の位置で一般式(1)と結合する1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基または4-カルバゾリル基であることが好ましく、中でもカルバゾール環の3位の位置で一般式(1)と結合する3-カルバゾリル基であることがより好ましい。尚、カルバゾール環の6位の位置で一般式(1)で表される化合物と結合する6-カルバゾリル基は前記3-カルバゾリル基と同じとみなす。

20

30

【0020】

一般式(1)における $R^1 \sim R^8$ として結合するカルバゾリル基は置換基で置換されていてもよい。置換基の数は特に制限されず、置換基は存在していなくてもよい。また、2つ以上の置換基が存在するときは、それらの置換基は互いに同一であっても異なってもよい。前記置換基としては、上述の $R^1 \sim R^8$ で表される置換基と同様の例が挙げられ、好ましい例も同様であるが、例えば、フェニル基、または、2, 4, 6-トリフェニル-1, 3, 5-トリアジン環を有する基およびヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリフェニル-1, 3, 5-トリアジン環を有する基等のトリフェニルトリアジン環を有する基であってもよい。前記カルバゾリル基の置換基の結合されている部位は特に限定はないが、置換基を有する場合、前記カルバゾリル基はカルバゾール環構造中の窒素原子に置換基を有することが好ましい。

40

【0021】

一般式(1)において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ を含んで構成されるトリアジン環部において、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。前記芳香環または複素芳香環は、単環であっても縮合環であってもよい。前記芳香環または複素芳香環の、環構成炭素数は6～20であることが好ましく、6～12であることがより好ましく、6～10であることがさらに好ましい。 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 で表される芳香環または複素芳香環は、同一の前記芳香環または複素芳香環であってもよいし、異なる芳香環または複素芳香環であってもよい。また、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基で置換されていてもよい。置換基の数は特に制限されず、置換基は存在していなくてもよい

50

。また、2つ以上の置換基が存在するときは、それらの置換基は互いに同一であっても異なっているもよい。

一般式(1)において、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環、置換もしくは無置換の複素芳香環、またはこれらのいずれか2つが連結した連結基を表す。前記2つが連結した連結基には、2つの同じ芳香環が結合した基、2つの互いに異なる芳香環が結合した基、2つの同じ複素芳香環が結合した基、2つの互いに異なる複素芳香環が結合した基、芳香環と複素芳香環が結合した基が含まれる。

【0022】

Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がとりうる芳香環は、上述の通り、単環の芳香環であっても、縮合環の芳香環であってもよい。前記芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。具体例として、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基を挙げることができ、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましい。 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がとりうる複素芳香環も、単環の複素芳香環であっても、縮合環の複素芳香環であってもよい。前記複素芳香環としては、環骨格構成原子として窒素原子を含むものが好ましく、窒素原子の数は1~4個が好ましく、1~3個がより好ましい。縮合環の複素芳香環にはベンゼン環とヘテロ環の縮合環も含まれる。複素芳香環を構成する環構造の例として、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環を挙げることができ、ピリジン環が好ましい。

10

20

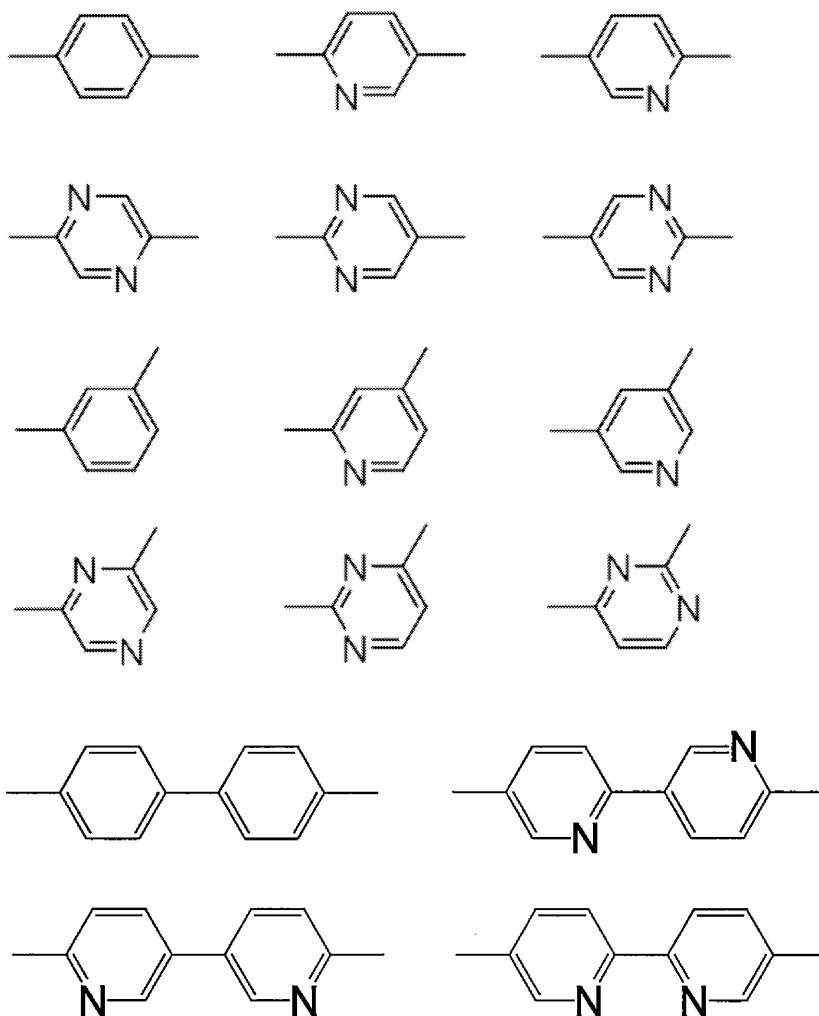
【0023】

Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がとりうる芳香環および複素芳香環の連結位置は特に限定はなく、例えば Ar^1 の場合、その連結位置はオルト、メタ、パラのいずれでもあってもよい。

以下に Ar^1 の具体例(群1)を挙げる。群1に記載される各構造中の水素原子は置換基で置換されていてもよい。

【化 4】

(群 1)



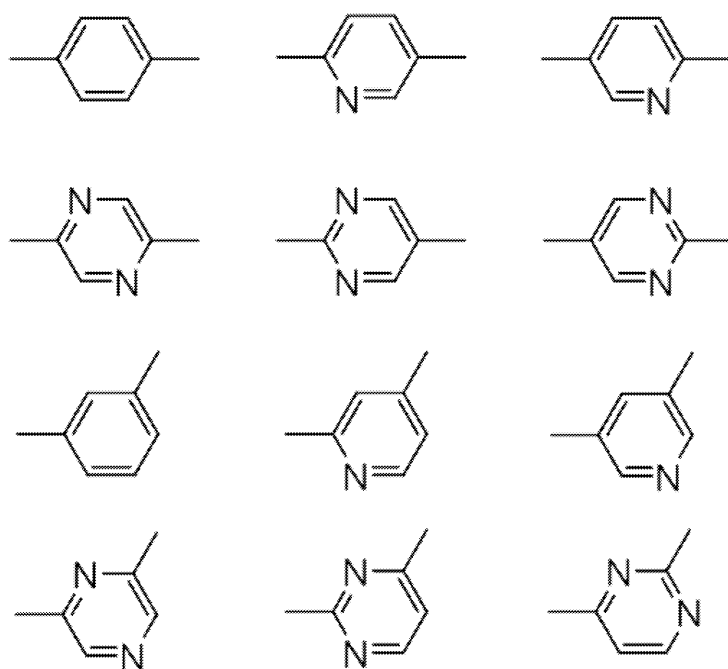
10

20

【 0 0 2 4 】

上記群 1 の中でも好ましいのは、下記の群である。

【化 5】



30

40

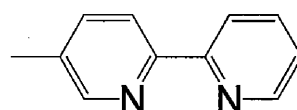
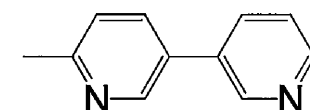
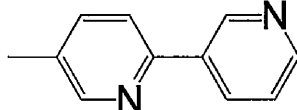
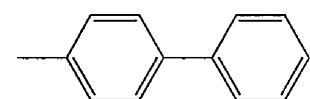
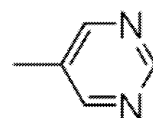
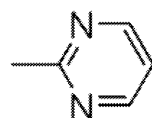
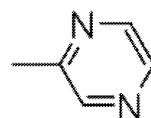
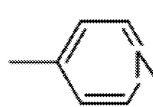
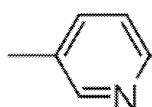
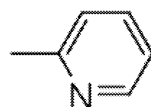
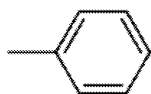
50

【 0 0 2 5 】

以下に Ar^2 および Ar^2 の具体例（群 2）を挙げる。群 2 に記載される各構造中の水素原子は置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】



10

20

【 0 0 2 7 】

前記芳香環または複素芳香環が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル置換アミノ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基、炭素数 6 ~ 40 のアリール基、炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基、炭素数 12 ~ 40 のジアリールアミノ基、炭素数 12 ~ 40 の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルスルホニル基、炭素数 1 ~ 10 のハロアルキル基、アミド基、炭素数 2 ~ 10 のアルキルアミド基、炭素数 3 ~ 20 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数 5 ~ 20 のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 40 の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数 3 ~ 40 の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数 12 ~ 40 の置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、炭素数 12 ~ 40 の置換もしくは無置換のカルバゾリル基である。さらに好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 15 の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数 3 ~ 12 の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

30

40

【 0 0 2 8 】

尚、本明細書でいうアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。

50

。アルコキシ基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソプロピポキシ基を挙げることができる。アリール基は、単環でも融合環でもよく、具体例としてフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。ヘテロアリール基も、単環でも融合環でもよく、具体例としてピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、トリアジル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。トリアルキルシリル基もしくはジアリールアミノ基などアルキル基もしくはアリール基を複数有する場合、2つのアルキル基もしくはアリール基は、互いに同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。一つの基がアルキル基を複数有する場合、当該アルキル基は、各々独立に直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、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。

10

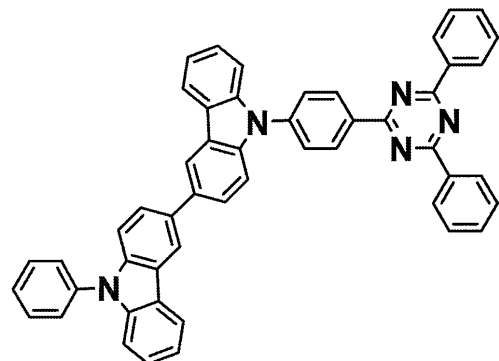
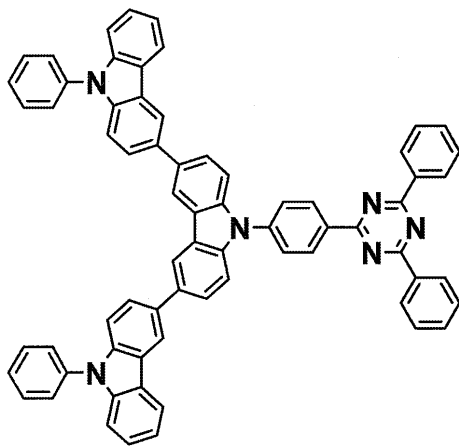
【0029】

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

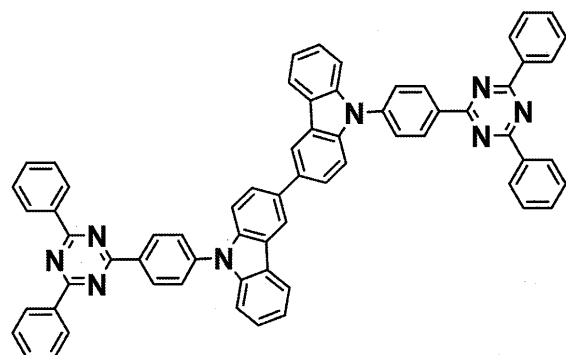
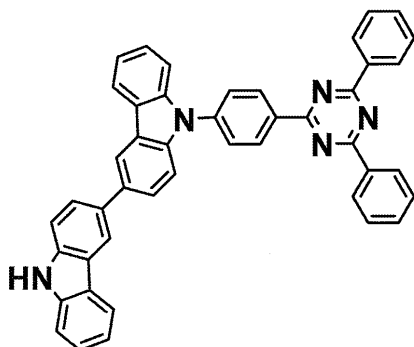
【0030】

【化7】

20



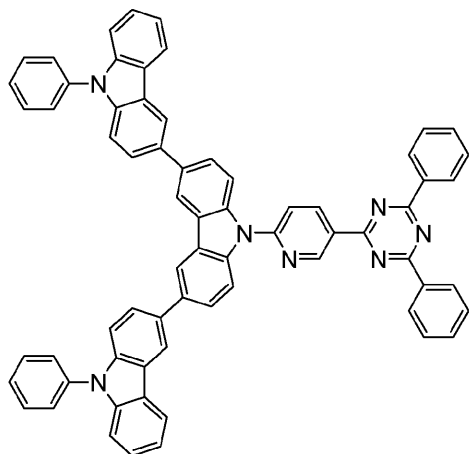
30



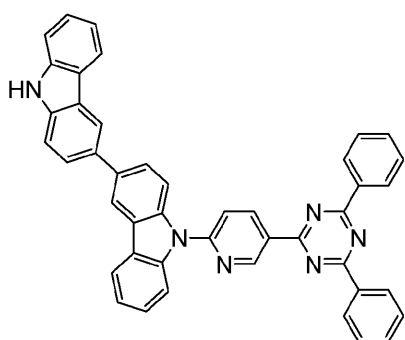
40

【0031】

【化 8】



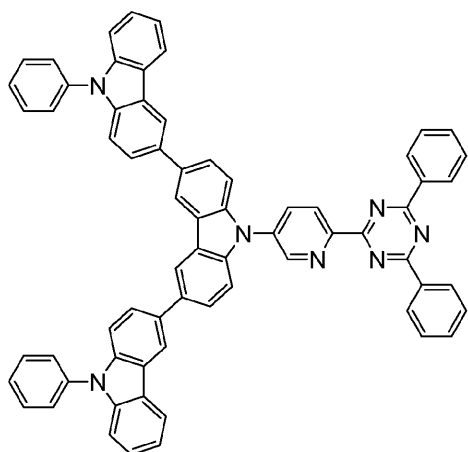
10



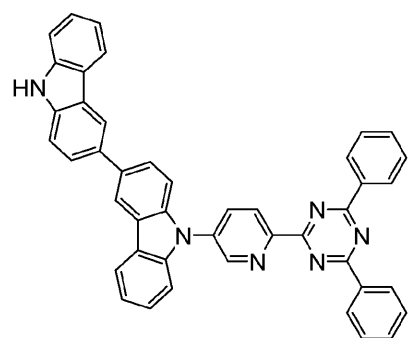
20

【 0 0 3 2 】

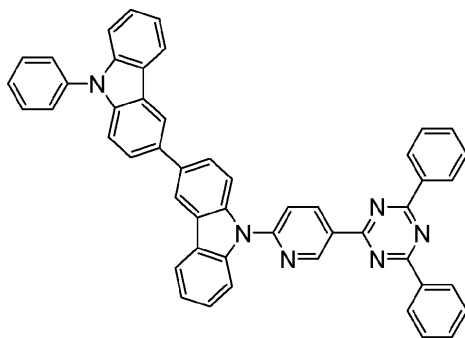
【化 9】



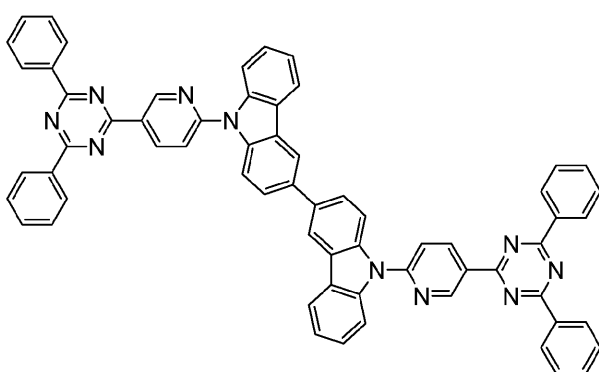
30



40

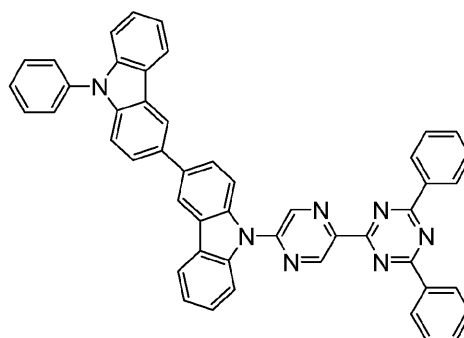
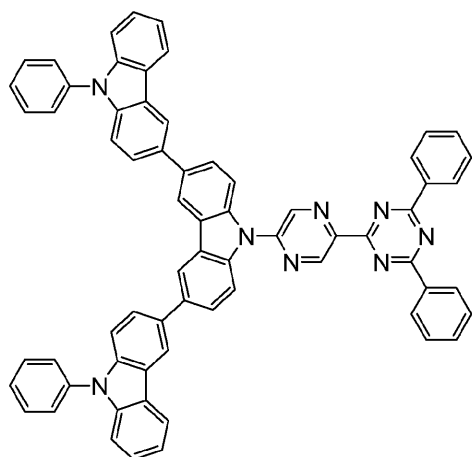


50

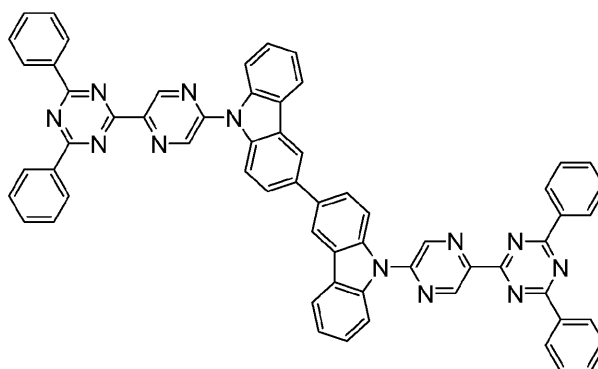
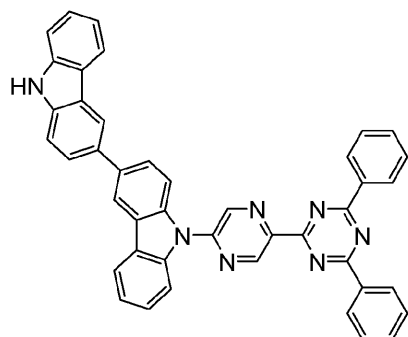


【 0 0 3 3 】

【 化 1 0 】



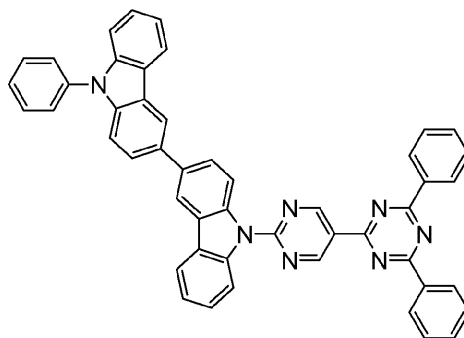
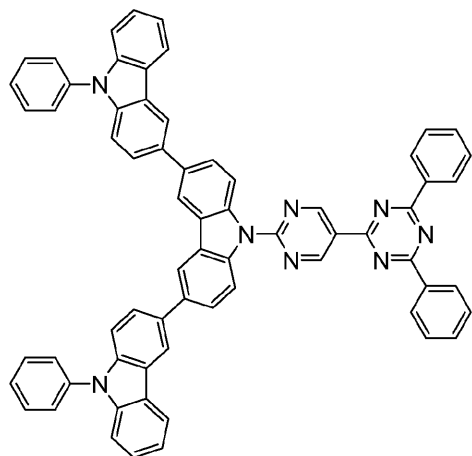
10



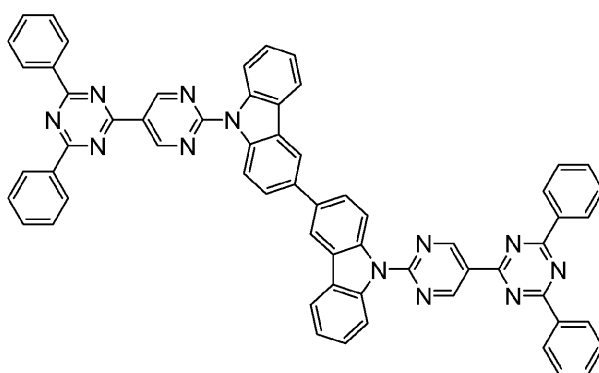
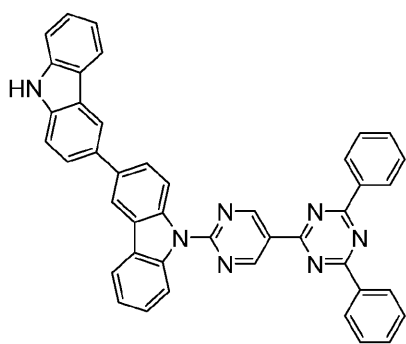
20

【 0 0 3 4 】

【化 1 1】



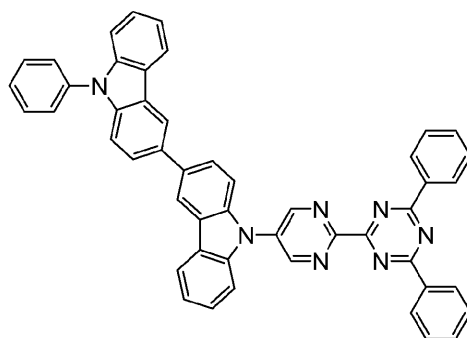
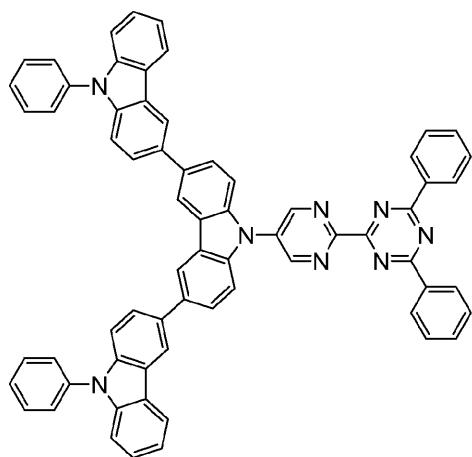
10



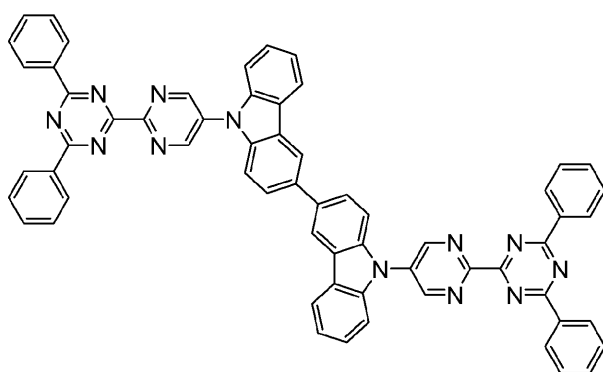
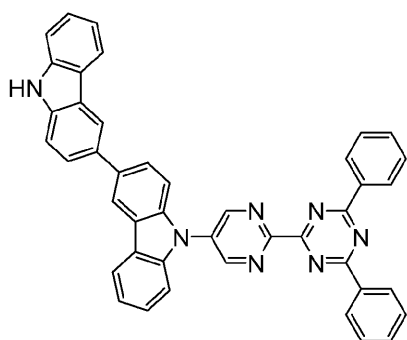
20

【 0 0 3 5 】

【化 1 2】



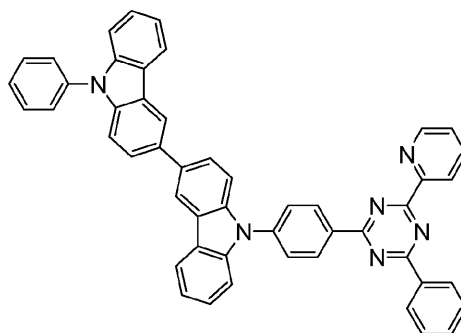
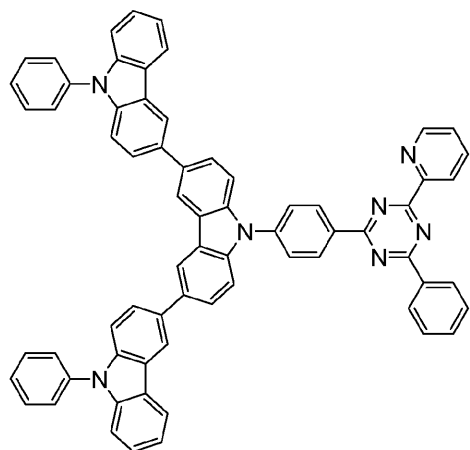
10



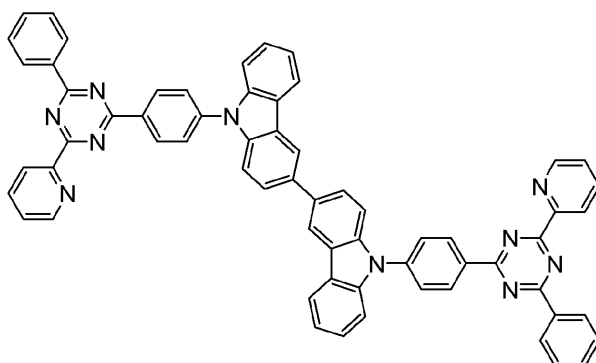
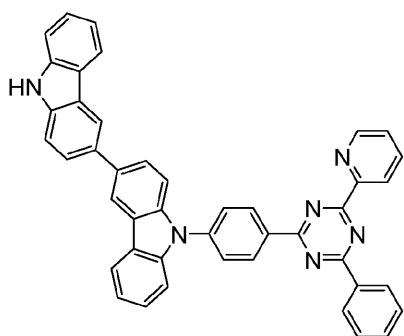
20

【 0 0 3 6 】

【化 1 3】



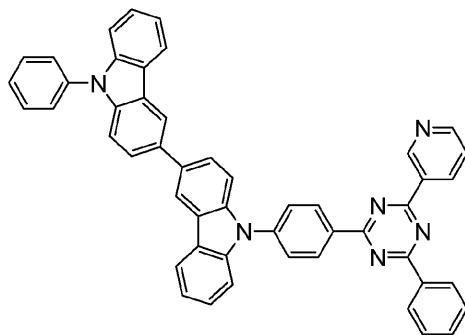
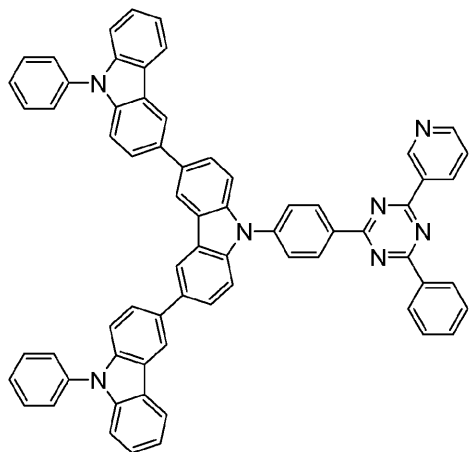
10



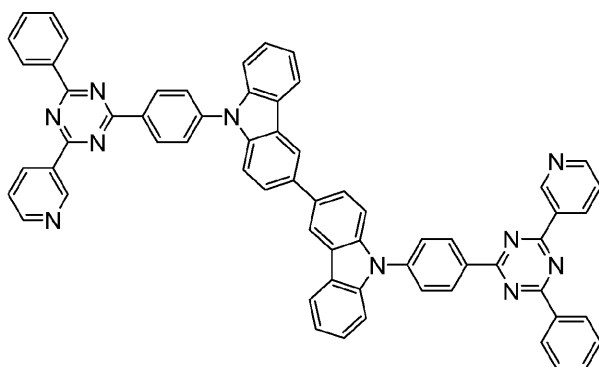
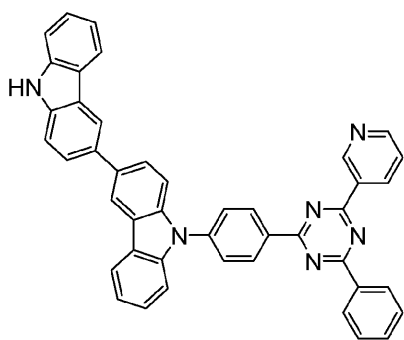
20

【 0 0 3 7 】

【化 1 4】



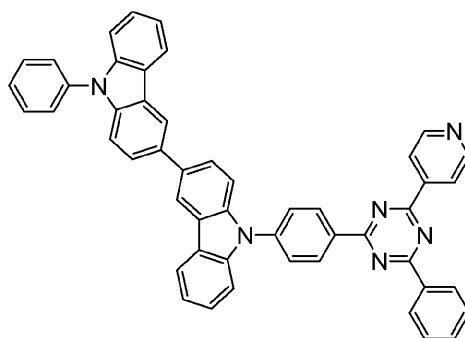
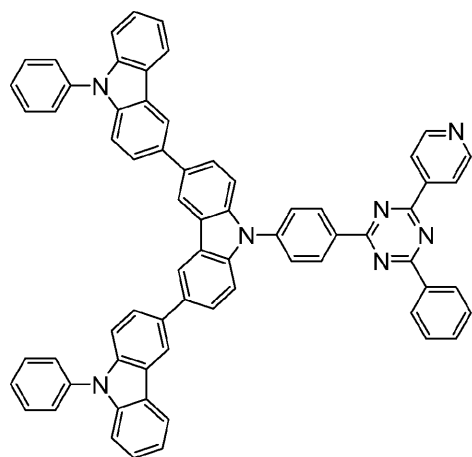
10



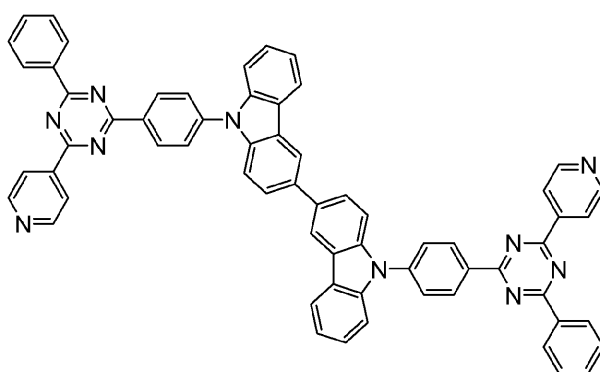
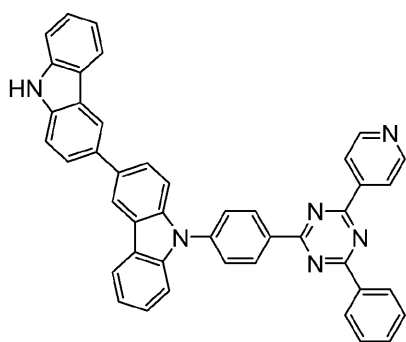
20

【 0 0 3 8】

【化 1 5】



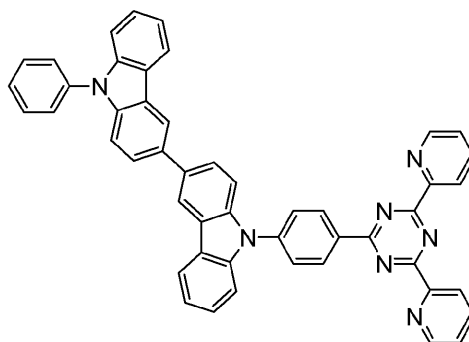
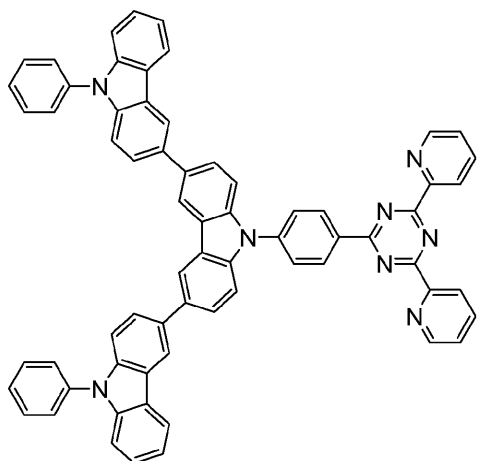
10



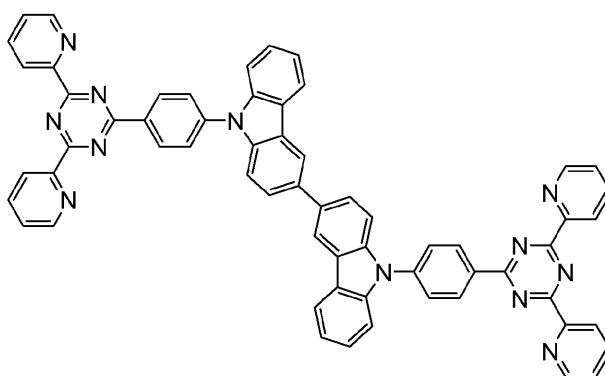
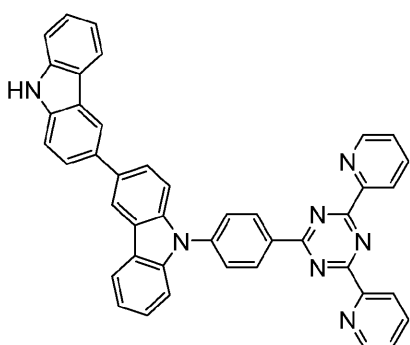
20

【 0 0 3 9 】

【化 1 6】



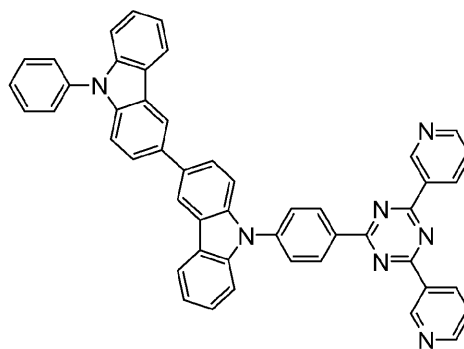
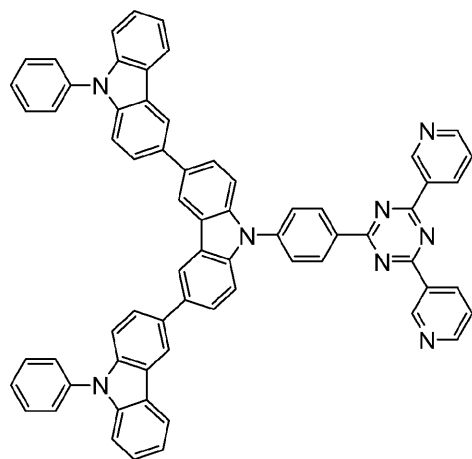
10



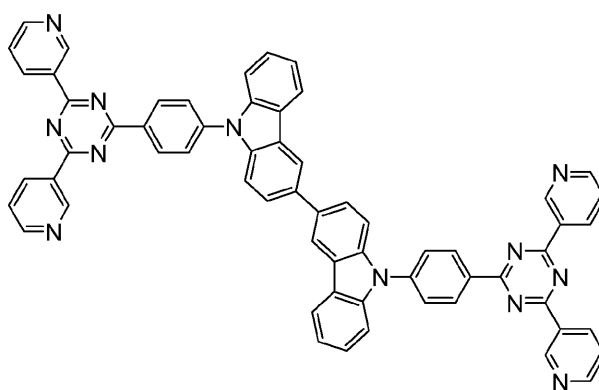
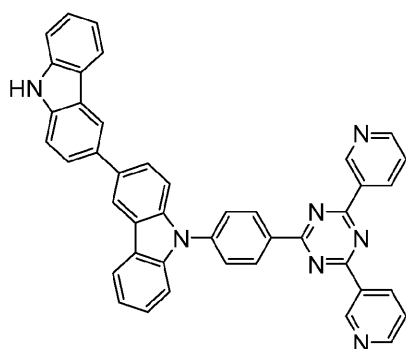
20

【 0 0 4 0 】

【化 1 7】



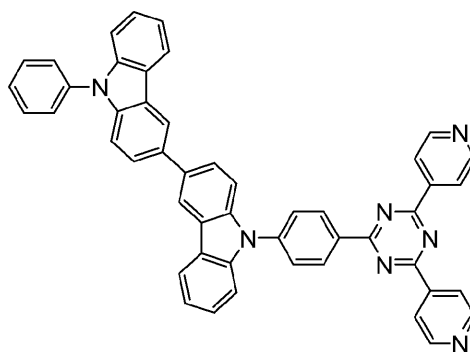
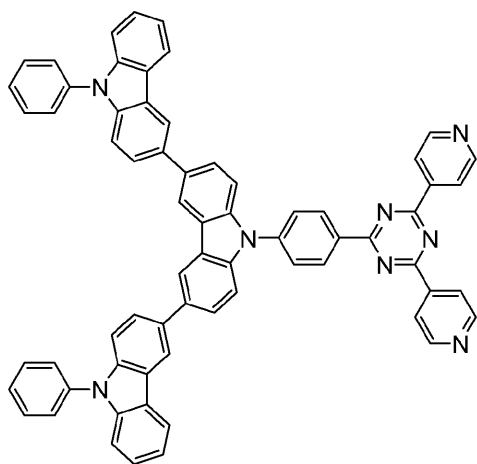
10



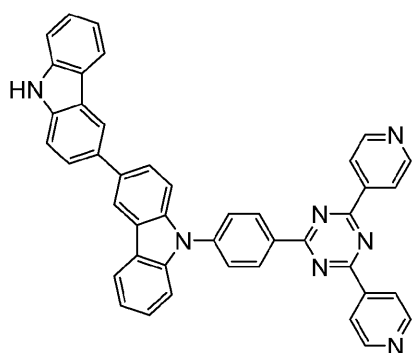
20

【 0 0 4 1 】

【化 1 8】

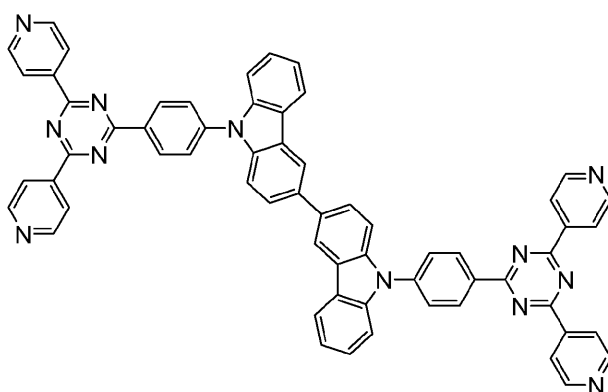


10

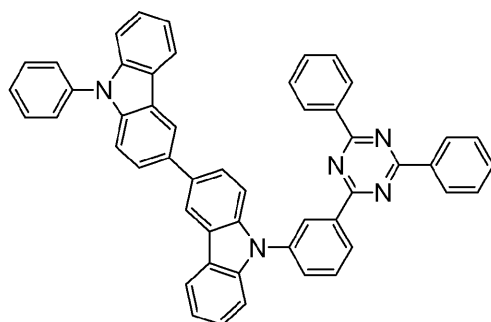
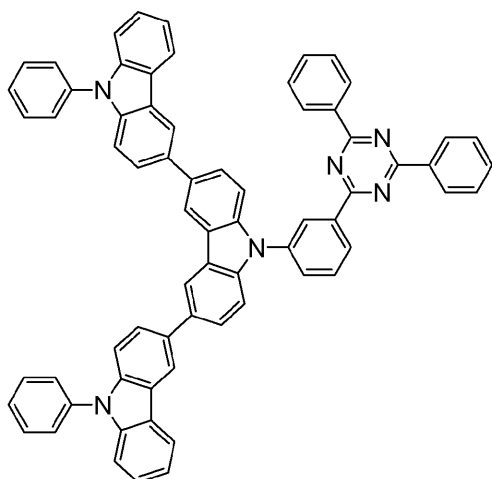


20

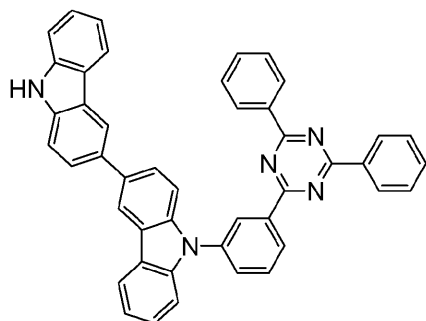
【 0 0 4 2 】



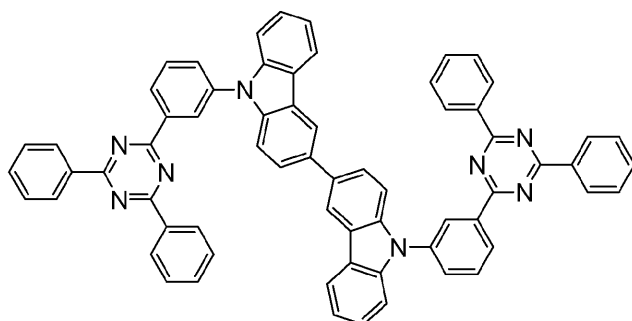
【化 1 9】



10

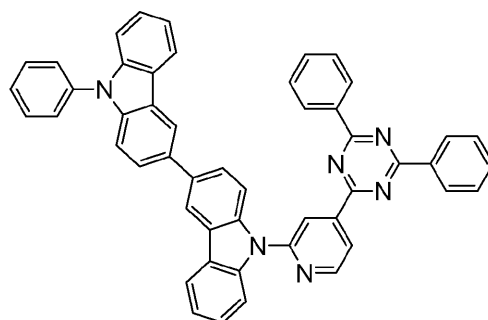
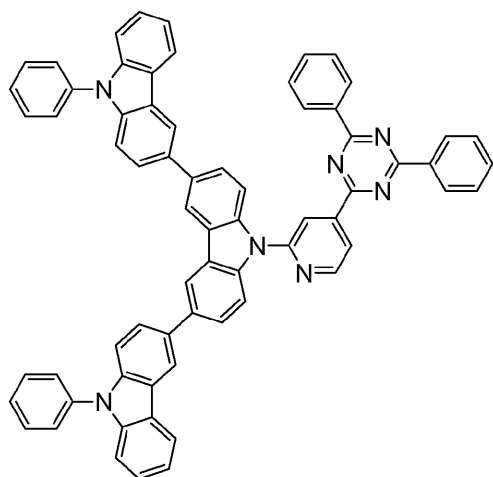


【 0 0 4 3】

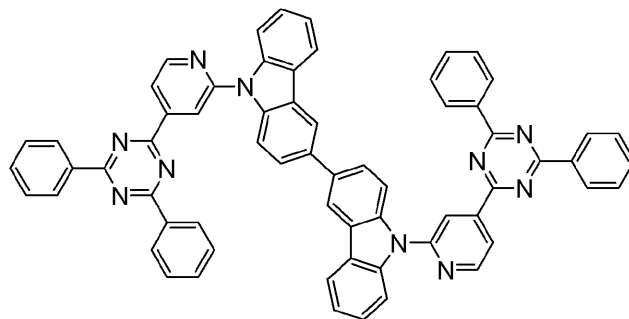
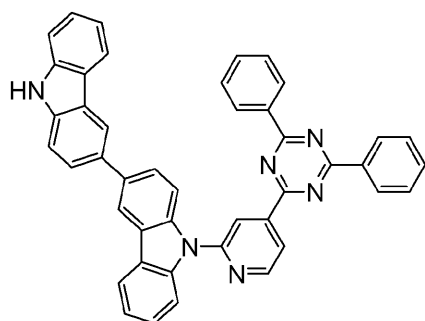


20

【化 2 0】



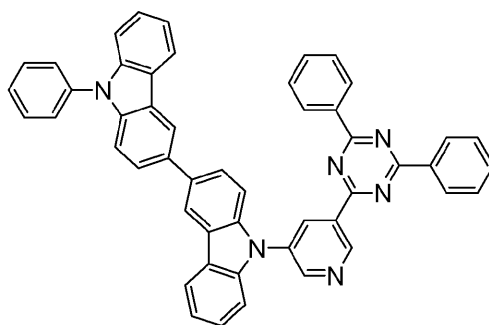
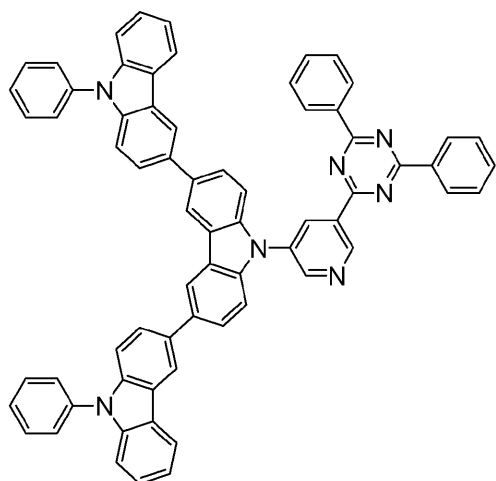
10



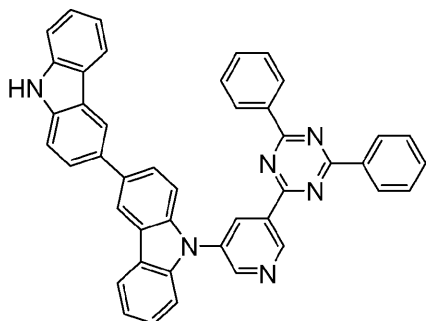
20

【 0 0 4 4】

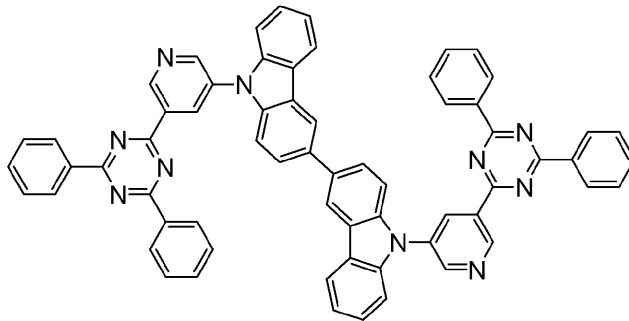
【化 2 1】



10

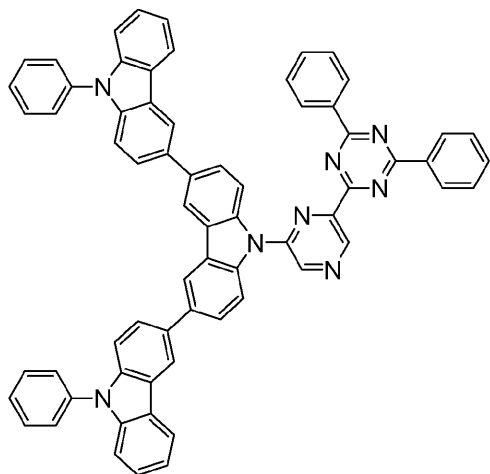


【 0 0 4 5 】

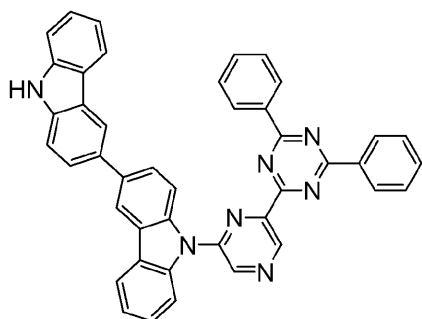


20

【化 2 2】



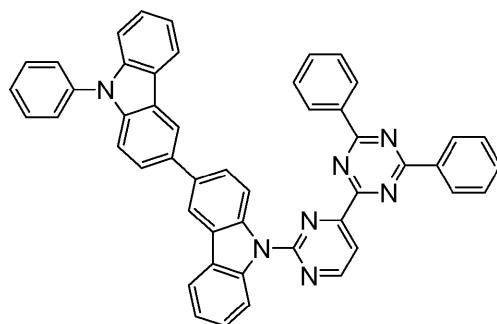
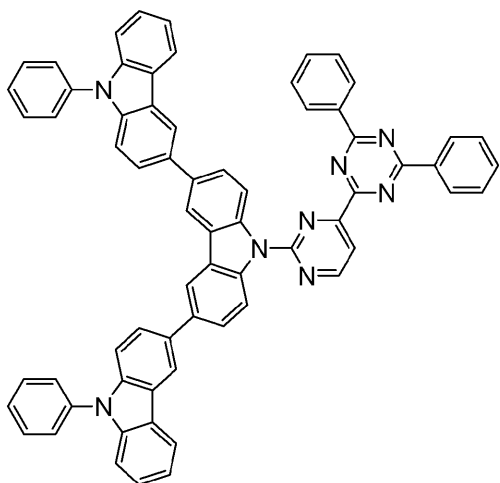
10



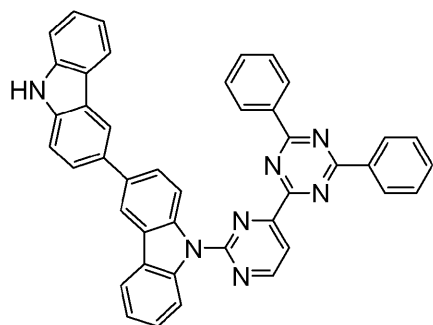
20

【 0 0 4 6 】

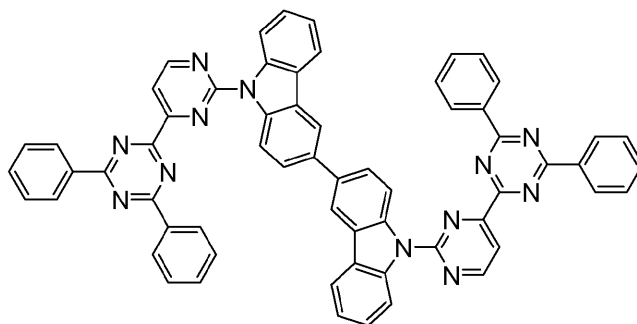
【化 2 3】



10

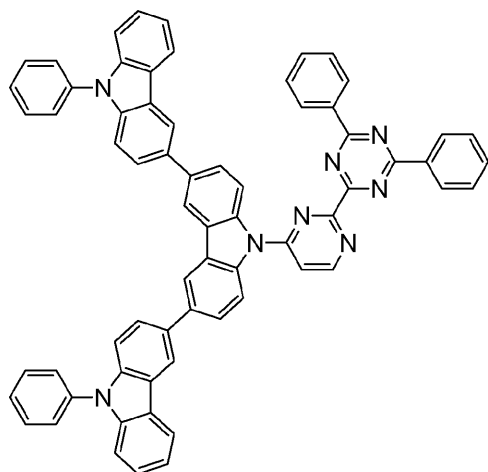


【 0 0 4 7 】

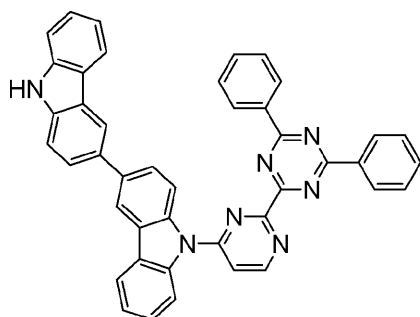


20

【化 2 4】

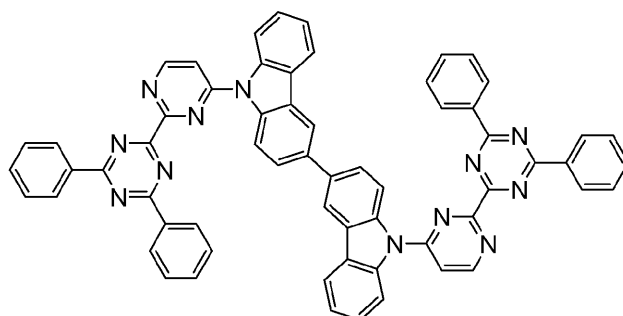


10

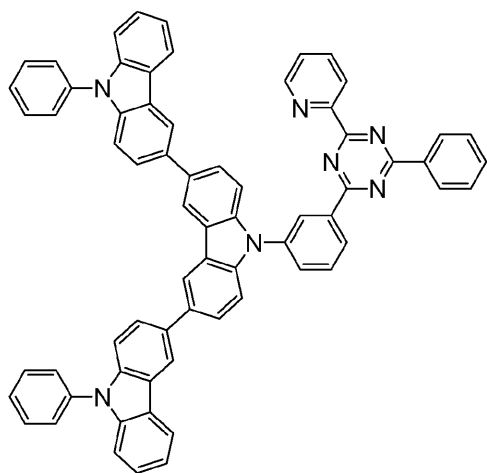


20

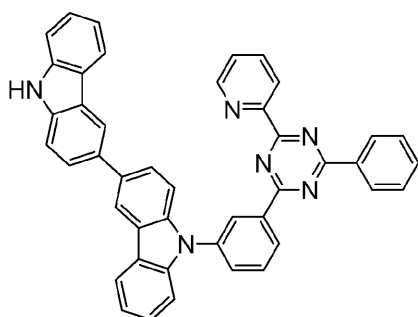
【 0 0 4 8】



【化 2 5】

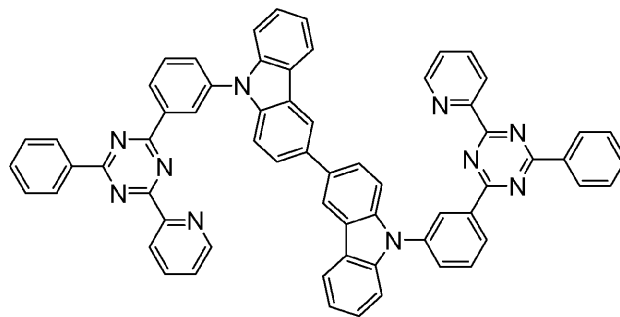


10

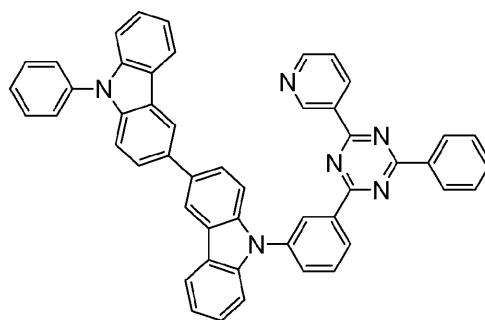
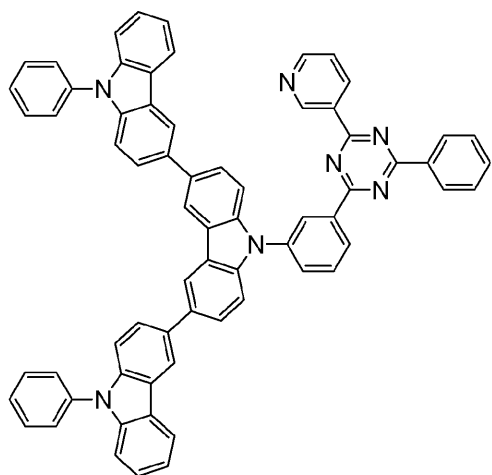


20

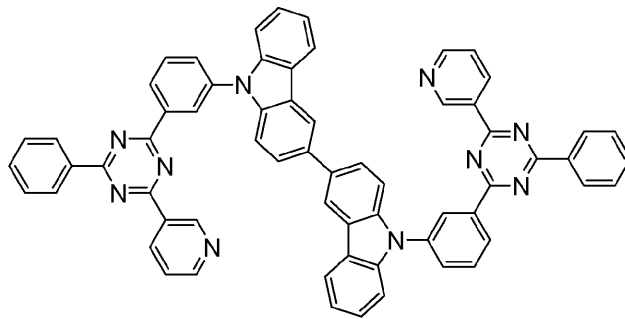
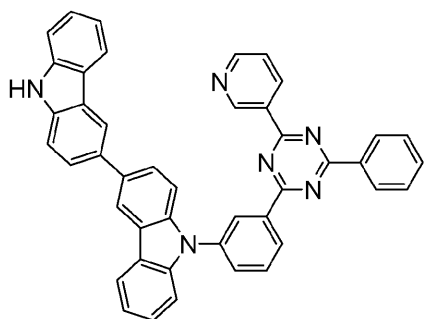
【 0 0 4 9 】



【化 2 6】



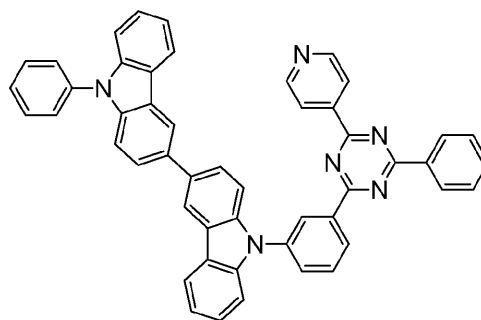
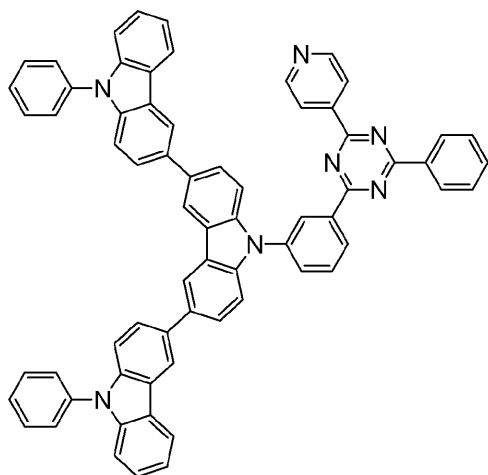
10



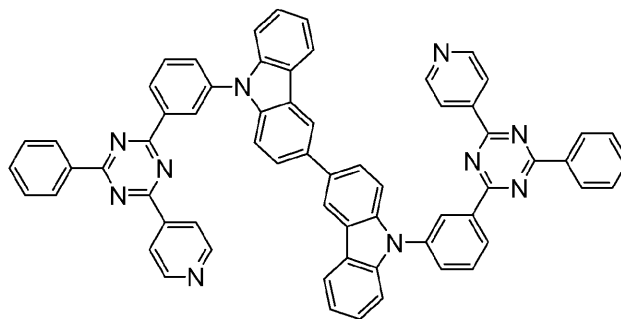
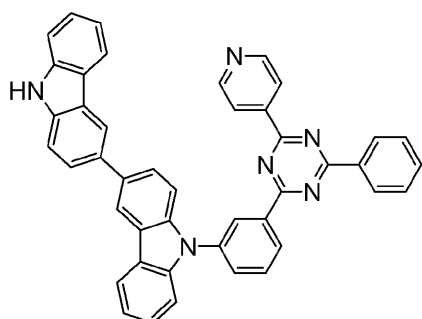
20

【 0 0 5 0 】

【化 2 7】



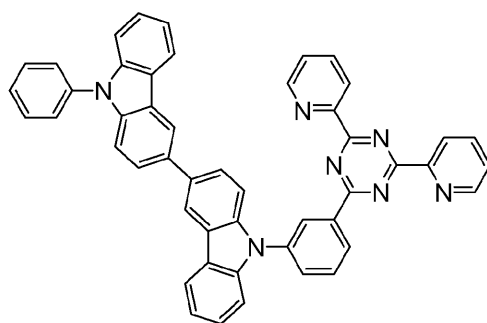
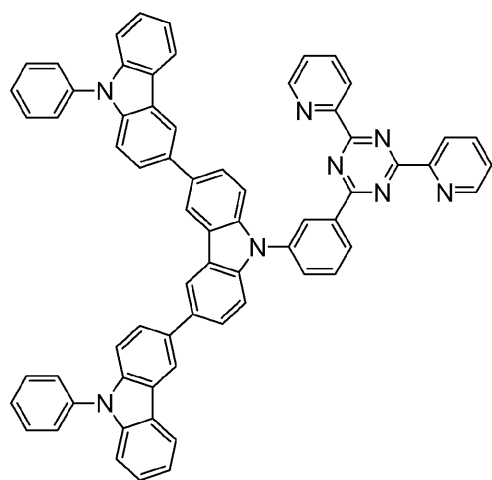
10



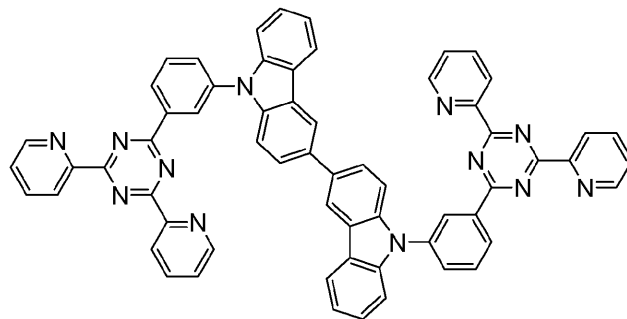
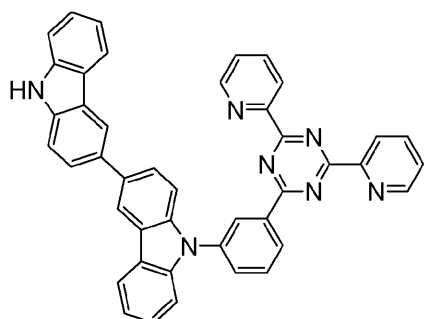
20

【 0 0 5 1】

【化 2 8】



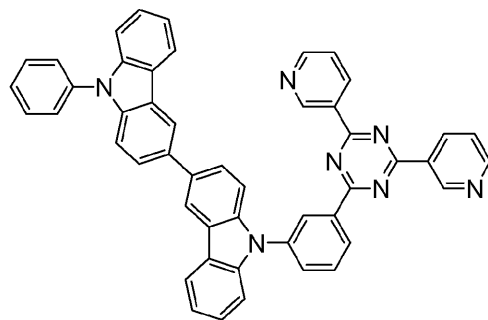
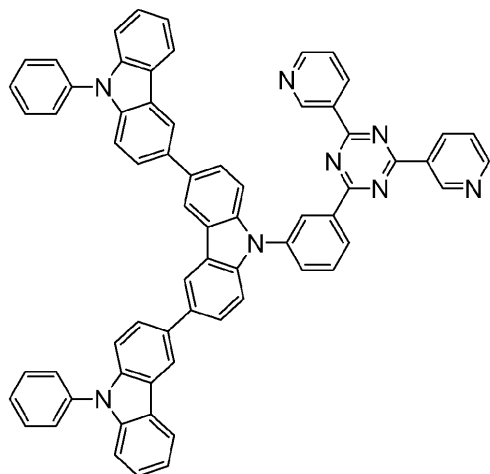
10



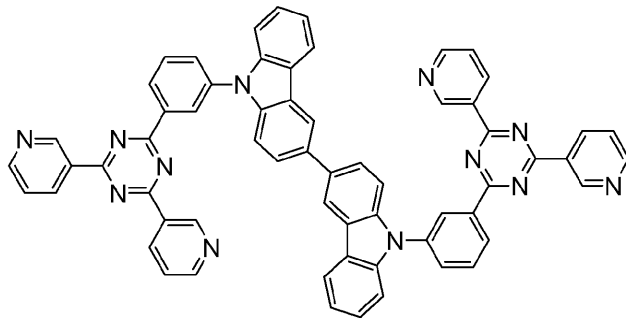
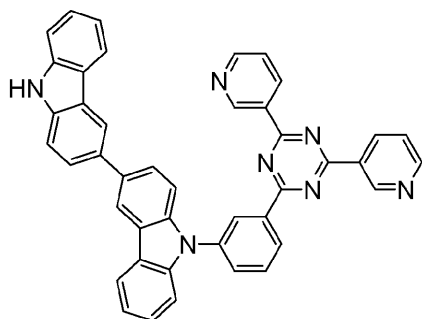
20

【 0 0 5 2 】

【化 2 9】



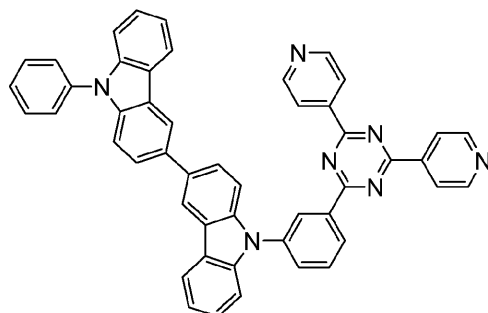
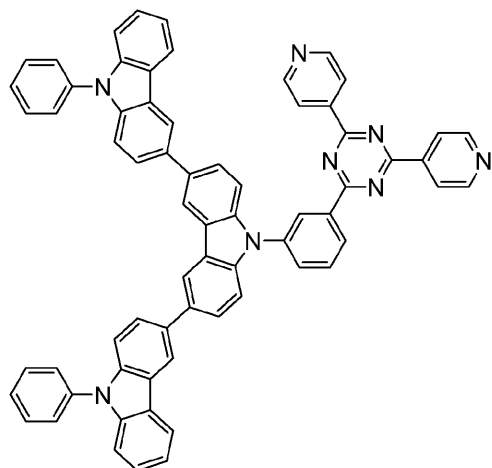
10



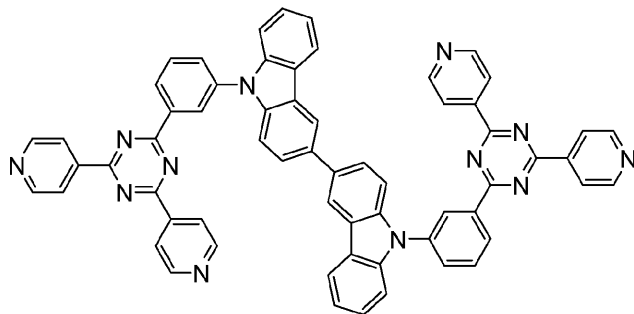
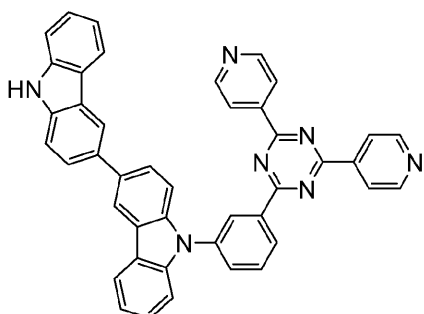
20

【 0 0 5 3】

【化 3 0】



10



20

【 0 0 5 4】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば一般式(1)で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限値は、一般式(1)で表される最小化合物の分子量である。

30

一般式(1)で表される化合物は、分子量にかかわらず塗布法で成膜してもよい。塗布法を用いれば、分子量が比較的大きな化合物であっても成膜することが可能である。

【 0 0 5 5】

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

例えば、一般式(1)で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)の Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を発光材料として用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される構造を有する化合物どうしを反応させることにより、二量体や三量体を得て、それらを発光材料として用いることも考えられる。

40

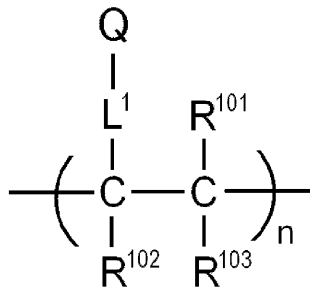
【 0 0 5 6】

一般式(1)で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式(2)または(3)で表される構造を含む重合体を挙げることができる。

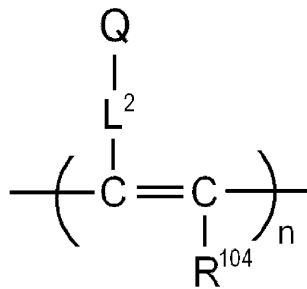
【 0 0 5 7】

【化 3 1】

一般式 (2)



一般式 (3)



10

【0058】

一般式 (2) および (3) において、Q は一般式 (1) で表される構造を含む基を表し、 L^1 および L^2 は連結基を表す。連結基の炭素数は、好ましくは 0 ~ 20 であり、より好ましくは 1 ~ 15 であり、さらに好ましくは 2 ~ 10 である。連結基は $-\text{X}^{11} - \text{L}^{11} -$ で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、 X^{11} は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。 L^{11} は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

一般式 (2) および (3) において、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} および R^{104} は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルコキシ基である。

20

L^1 および L^2 で表される連結基は、Q を構成する一般式 (1) の構造の Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ のいずれかに結合することができる。1 つの Q に対して連結基が 2 つ以上連結して架橋構造や網目構造を形成していてもよい。

【0059】

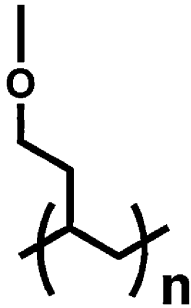
繰り返し単位の具体的な構造例として、下記式 (4) ~ (7) で表される構造を挙げる
ことができる。

30

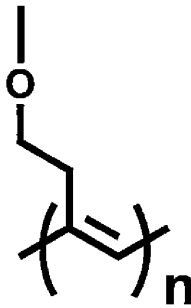
【0060】

【化 3 2】

式(4)

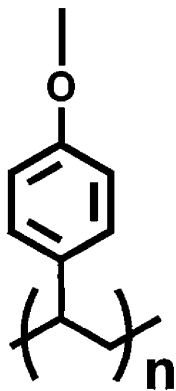


式(5)

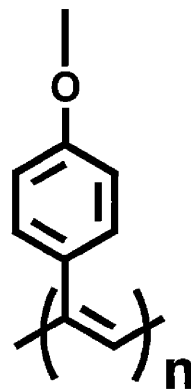


10

式(6)



式(7)



20

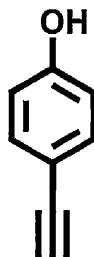
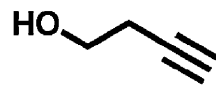
【0061】

これらの式(4)～(7)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにヒドロキシ基を導入しておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

30

【0062】

【化 3 3】



40

【0063】

分子内に一般式(1)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)で表さ

50

れる構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(1)で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げることができる。

【0064】

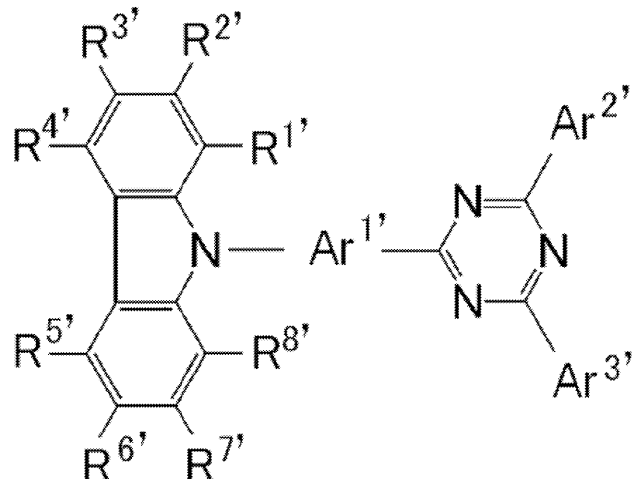
[一般式(1')で表される化合物]

一般式(1)で表される化合物のうち、下記一般式(1')で表される化合物は新規化合物である。

【化34】

10

一般式(1')



20

【0065】

一般式(1')において、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ は各々独立に水素原子または置換基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ の少なくとも1つは置換もしくは無置換の1-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の2-カルバゾリル基、置換もしくは無置換の3-カルバゾリル基、または置換もしくは無置換の4-カルバゾリル基である。ただし、これらのカルバゾリル基の9位は無置換である。 $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ は各々独立に置換もしくは無置換の芳香環または複素芳香環を表す。

30

一般式(1')における $R^{1'} \sim R^{8'}$ がとりうる置換基と、カルバゾリル基がとりうる置換基については、一般式(1)における $R^1 \sim R^8$ とカルバゾリル基がとりうる置換基の説明と好ましい範囲をそれぞれ参照することができる。また、一般式(1')における $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ の説明と好ましい範囲については、一般式(1)における $Ar^1 \sim Ar^3$ の説明と好ましい範囲を参照することができる。

一般式(1')の $R^{1'} \sim R^{8'}$ の少なくとも1つは、置換もしくは無置換の3-カルバゾリル基であることが好ましい。

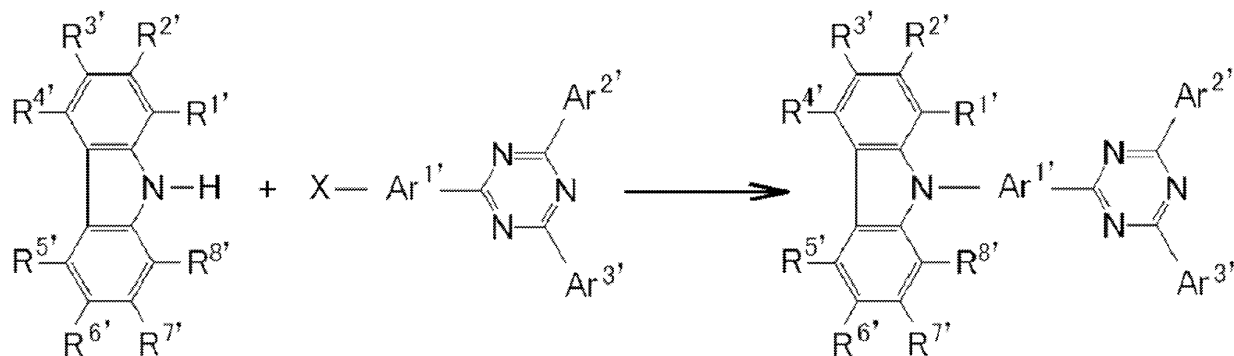
【0066】

一般式(1')で表される化合物は、既知の合成反応を組み合わせることによって合成することが可能である。例えば、以下の反応により一般式(1')の化合物を合成することが可能である。ここで、Xはハロゲン原子を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、例えば臭素原子を採用することができる。反応条件の詳細については、後述の合成例を参照することができる。

40

【0067】

【化 3 5】



10

【0068】

一般式(1')で表される化合物を包含する一般式(1)で表される化合物も、既知の方法を適宜組み合わせることによって合成することができ、上述の公知文献(国際公開W02011/132683号公報、国際公開W02012/077902号公報)に記載の方法等を適宜応用することによって合成することもできる。

【0069】

〔有機発光素子〕

本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。一般式(1)で表される化合物の中には、遅延蛍光を放射する遅延蛍光材料(遅延蛍光体)が含まれている。すなわち本発明は、一般式(1)で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、一般式(1)で表される化合物を遅延蛍光体として使用する発明と、一般式(1)で表される化合物を用いて遅延蛍光を発光させる方法の発明も提供する。そのような化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、遅延蛍光を放射し、発光効率が高いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にとって説明すると以下ようになる。

20

【0070】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリアを注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起される。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、項間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆項間交差され蛍光を放射する。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクトロルミネッセンス素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、デバイスが発する熱を吸収して励起一重項へ項間交差され蛍光を放射する。このとき、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差により、生じる光の寿命(発光寿命)は通常の蛍光やりん光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の励起子移動機構を用いれば、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は25%しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を25%以上に引き上げることが可能となる。100未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で十分に励起三重項状態から励起一重項状態への項間交差が生じて遅延蛍光を放射するため、発光効率を飛躍的に向上させることができる。

30

40

50

【 0 0 7 1 】

本発明の一般式(1)で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子(有機PL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)などの優れた有機発光素子を提供することができる。このとき、本発明の一般式(1)で表される化合物は、いわゆるアシストドーバントとして、発光層に含まれる他の発光材料の発光をアシストする機能を有するものであってもよい。すなわち、発光層に含まれる本発明の一般式(1)で表される化合物は、発光層に含まれるホスト材料の最低励起一重項エネルギー準位と発光層に含まれる他の発光材料の最低励起一重項エネルギー準位の間の最低励起一重項エネルギー準位を有するものであってもよい。

有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表す。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

【 0 0 7 2 】

(基板)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

【 0 0 7 3 】

(陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO})$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【 0 0 7 4 】

(陰極)

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

アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega / \square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 5 μm 、好ましくは 50 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

10

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0075】

(発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式 (1) で表される本発明における化合物群から選ばれる 1 種または 2 種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくても、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

20

30

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明における化合物が発光層中に含有される量は 0.1 重量% 以上であることが好ましく、1 重量% 以上であることがより好ましく、また、50 重量% 以下であることが好ましく、20 重量% 以下であることがより好ましく、10 重量% 以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

40

【0076】

(注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0077】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷 (電子もしくは正孔) および / または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層

50

の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

【0078】

(正孔阻止層)

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

10

【0079】

(電子阻止層)

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0080】

(励起子阻止層)

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

20

30

【0081】

(正孔輸送層)

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

40

【0082】

(電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複

50

数層設けることができる。

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

10

【0083】

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

【0084】

以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式における R 、 R' 、 $R_1 \sim R_{10}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。なお、以下の例示化合物の構造式における R 、 $R_1 \sim R_{10}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 n は３～５の整数を表す。

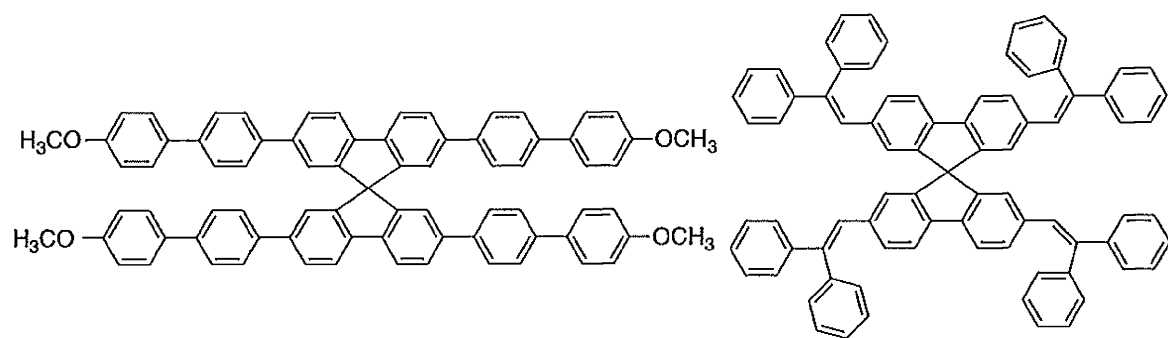
20

【0085】

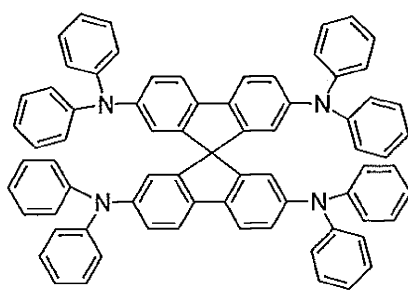
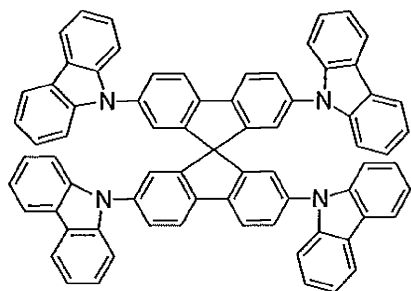
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【0086】

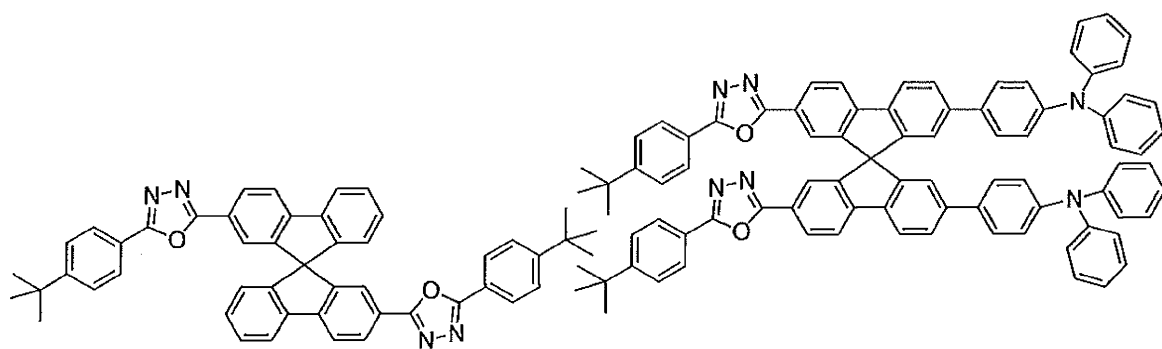
【化 3 6】



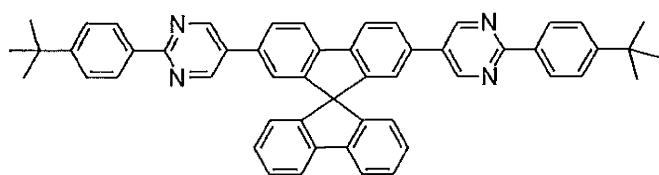
10



20

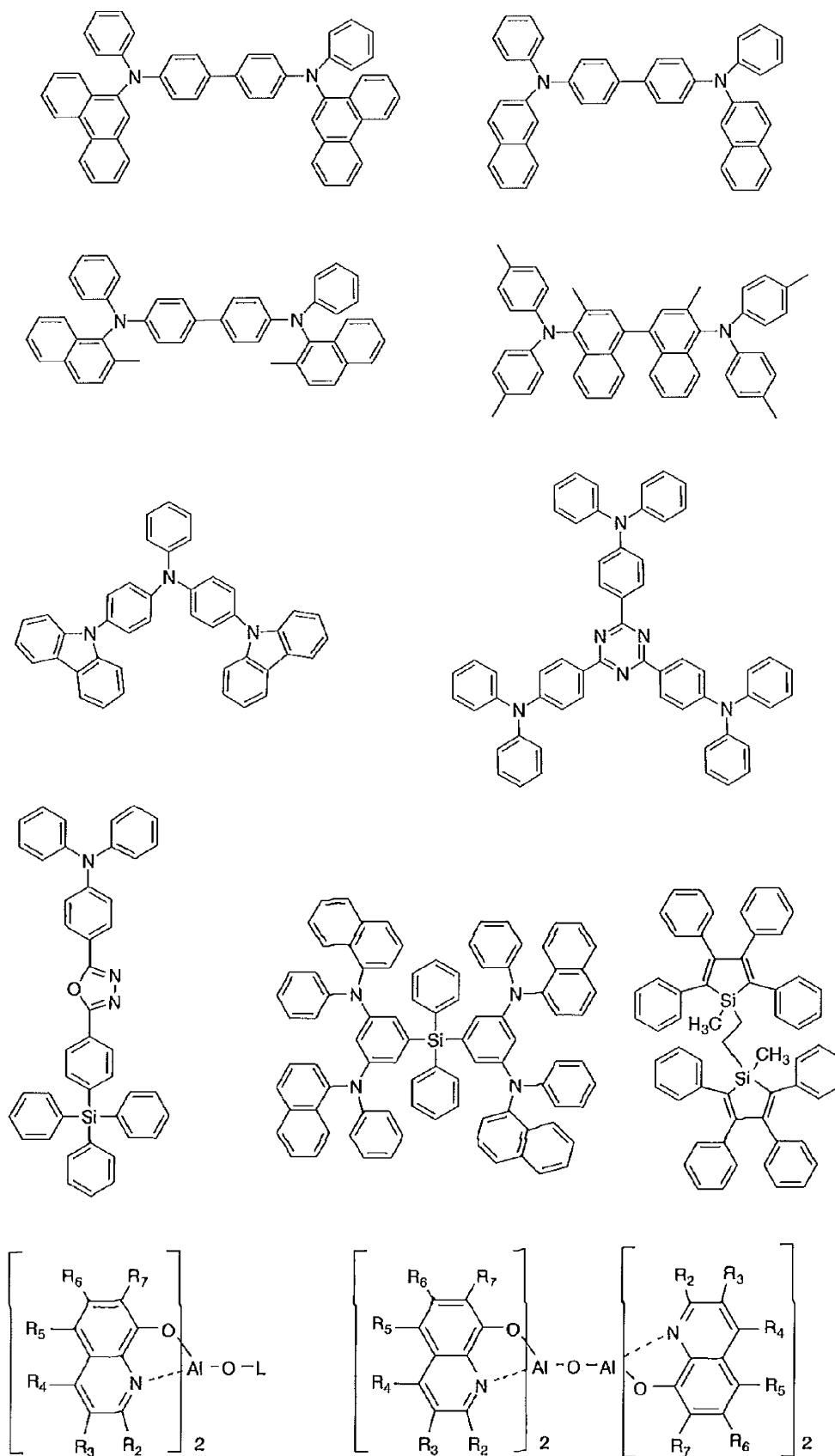


30



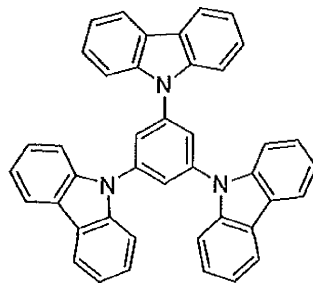
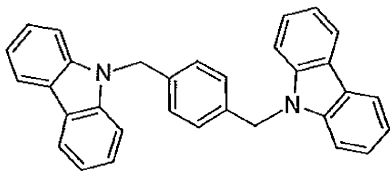
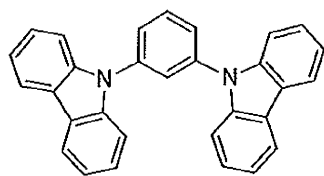
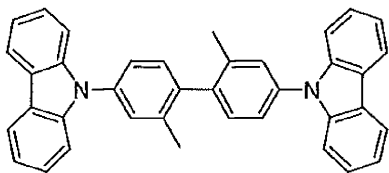
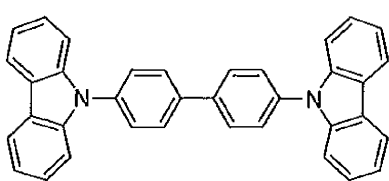
【 0 0 8 7 】

【化 3 7】

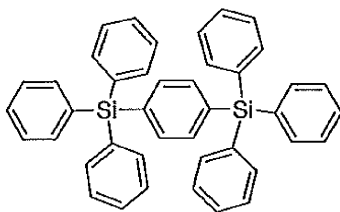


【 0 0 8 8 】

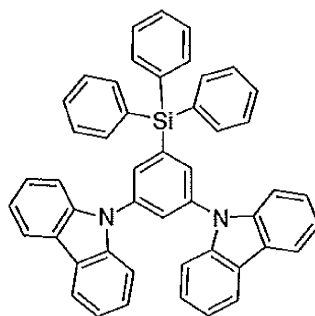
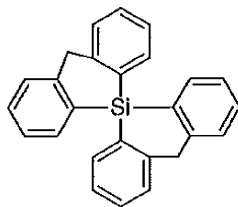
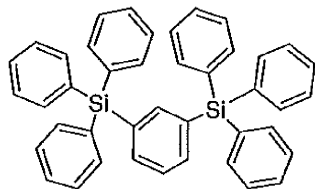
【化 3 8】



10



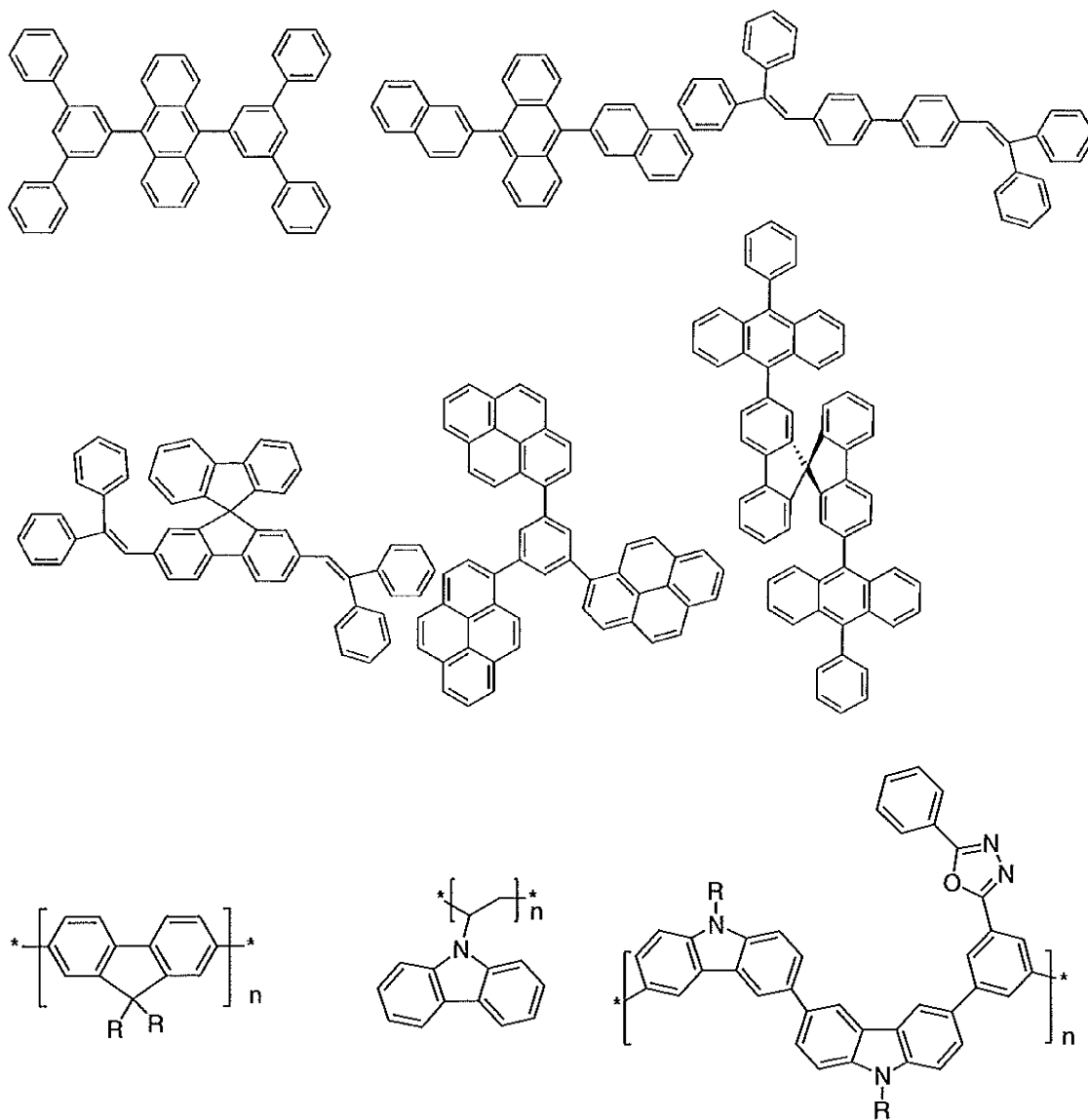
20



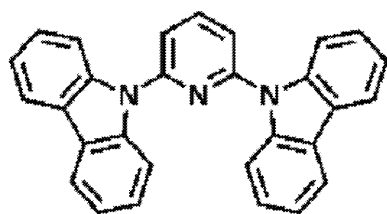
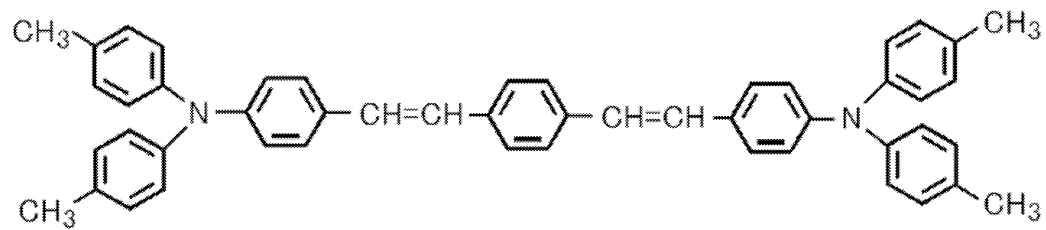
30

【 0 0 8 9 】

【化 3 9】



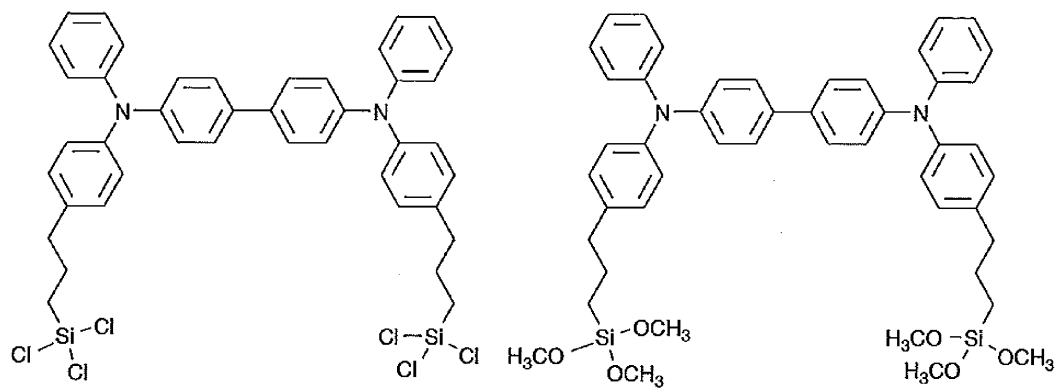
【 0 0 9 0 】



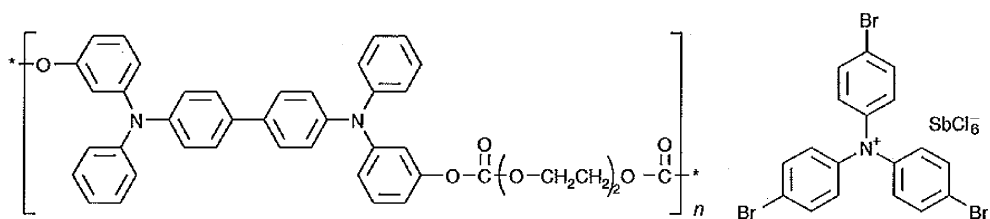
次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 9 2 】

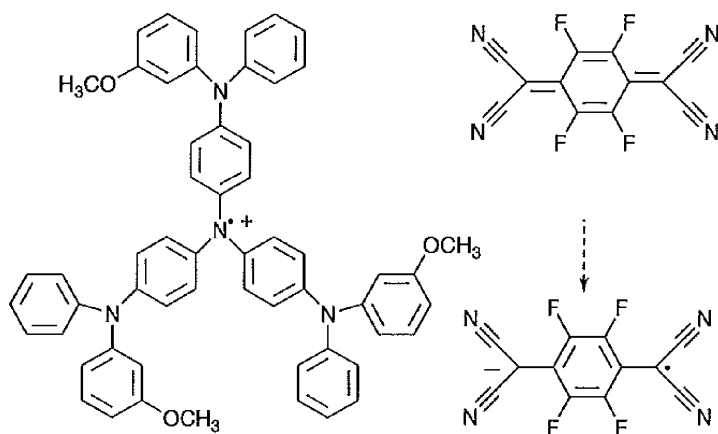
【化 4 1】



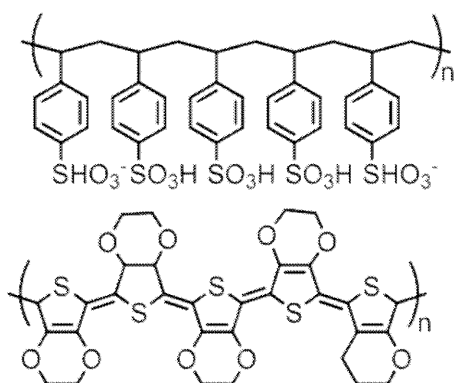
10



20



30



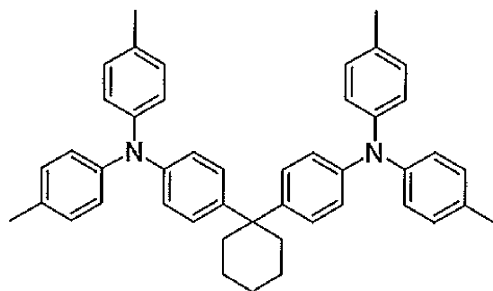
40

【 0 0 9 3】

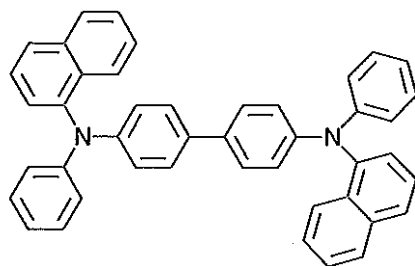
次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 9 4】

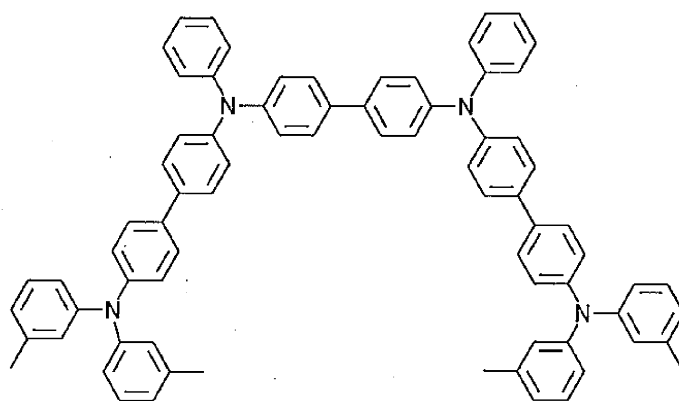
【化 4 2】



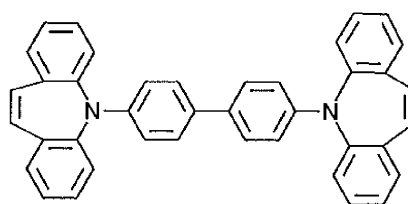
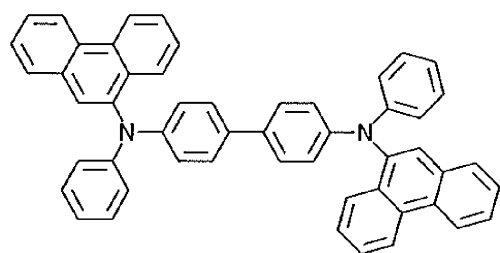
10



20

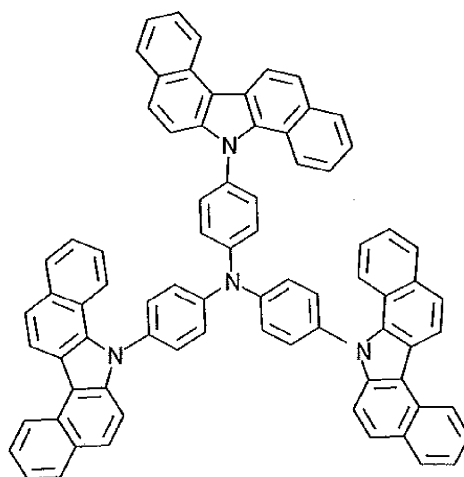
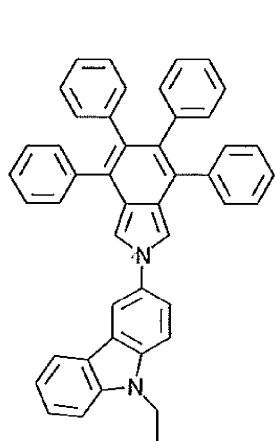


30

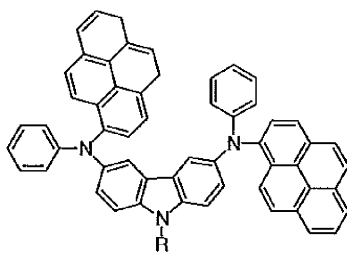
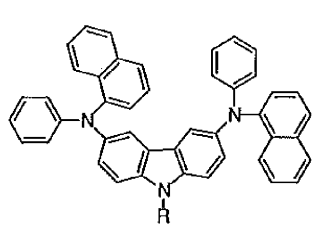


【 0 0 9 5 】

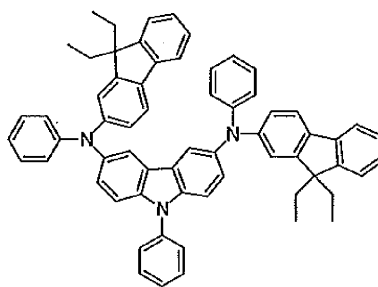
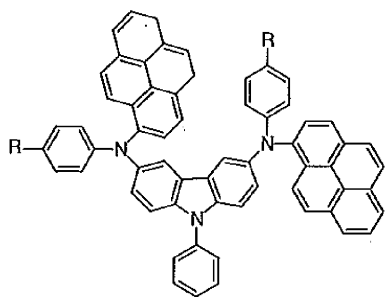
【化 4 3】



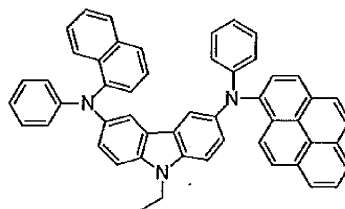
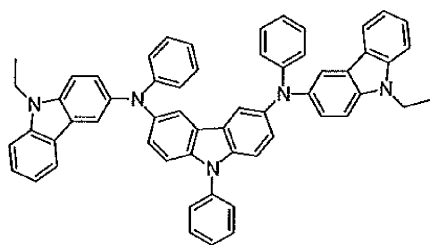
10



20



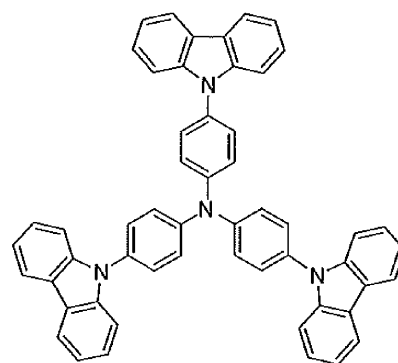
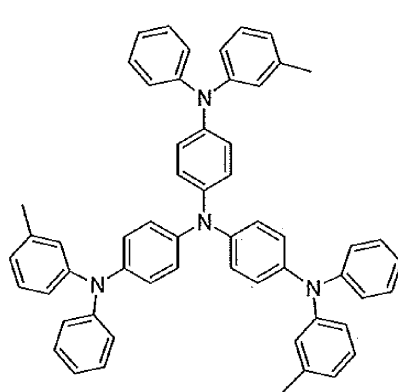
30



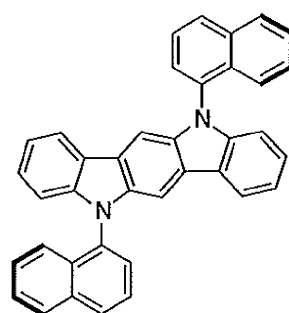
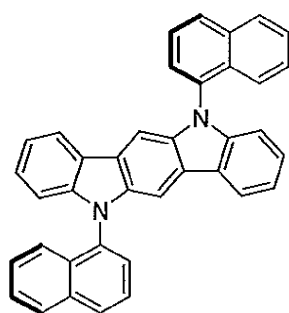
40

【 0 0 9 6 】

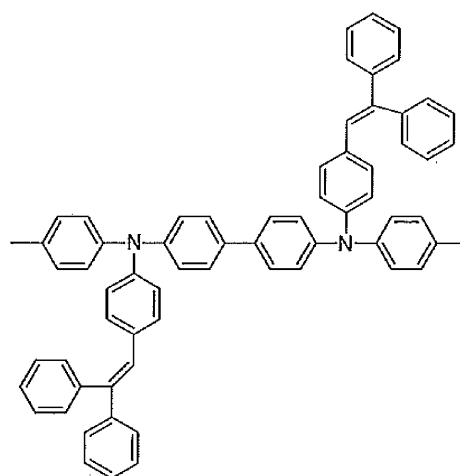
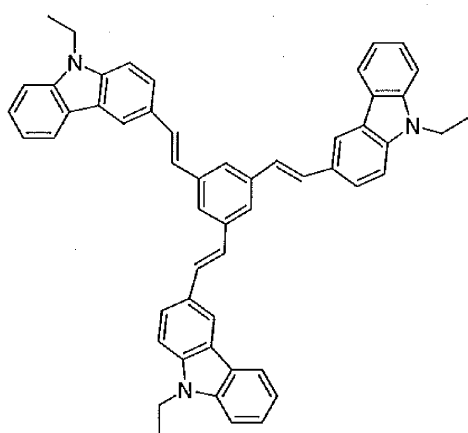
【化 4 4】



10



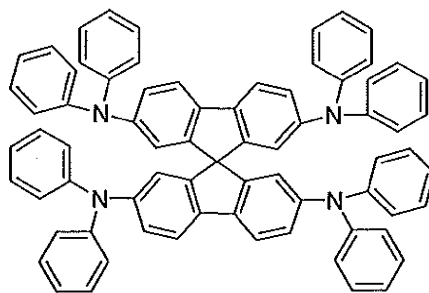
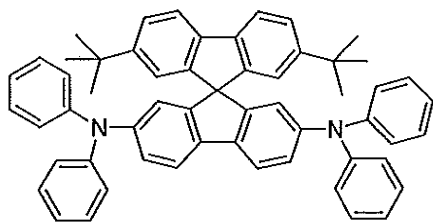
20



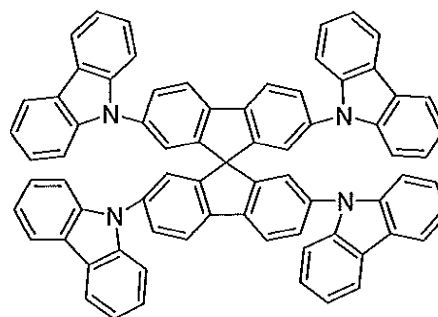
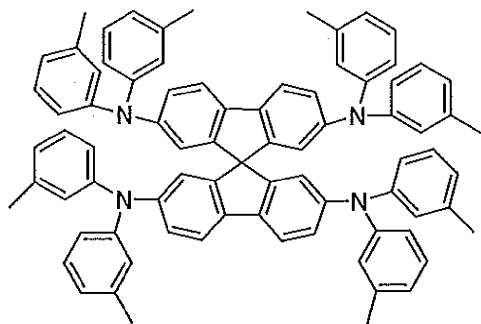
30

【 0 0 9 7 】

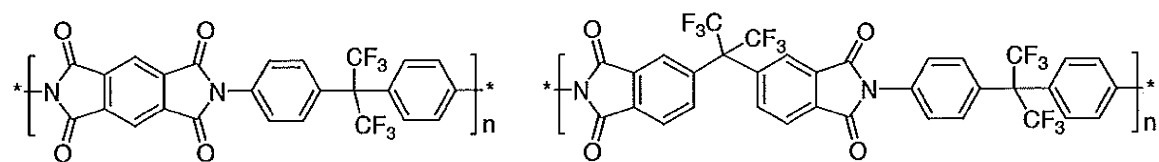
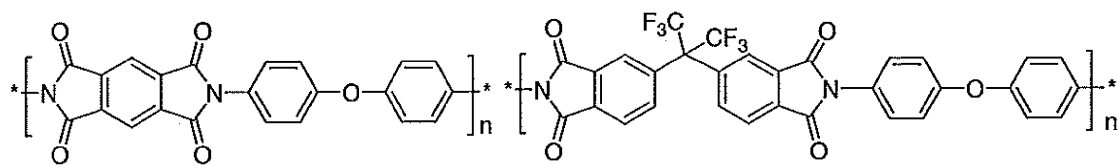
【化 4 5】



10



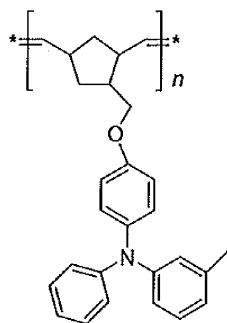
20



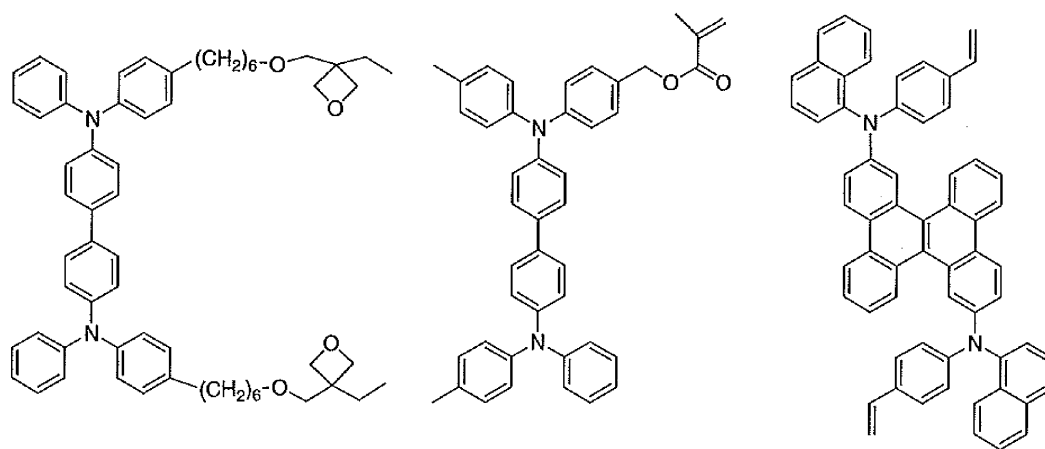
30

【 0 0 9 8 】

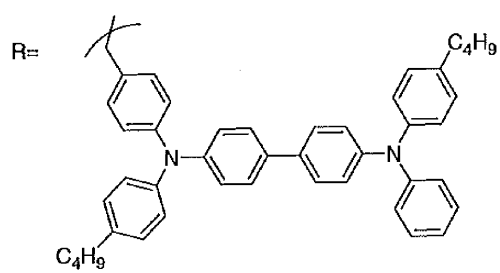
【化 4 6】



10



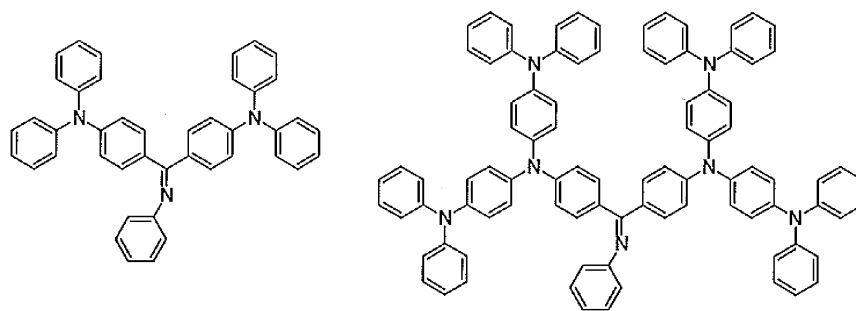
20



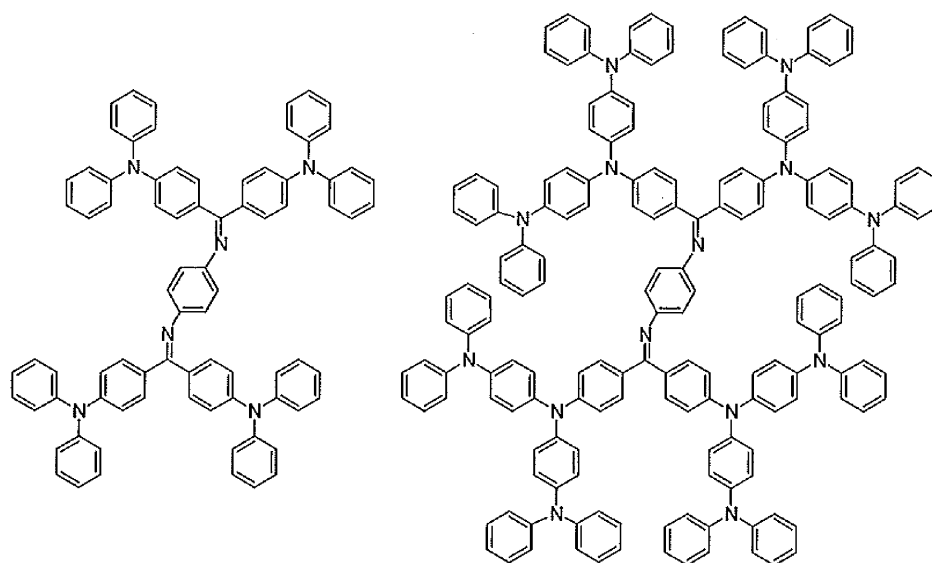
30

【 0 0 9 9 】

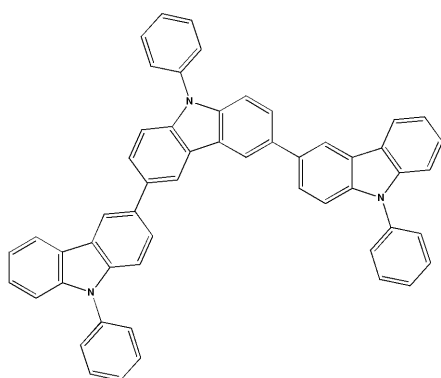
【化 4 7】



10



20



30

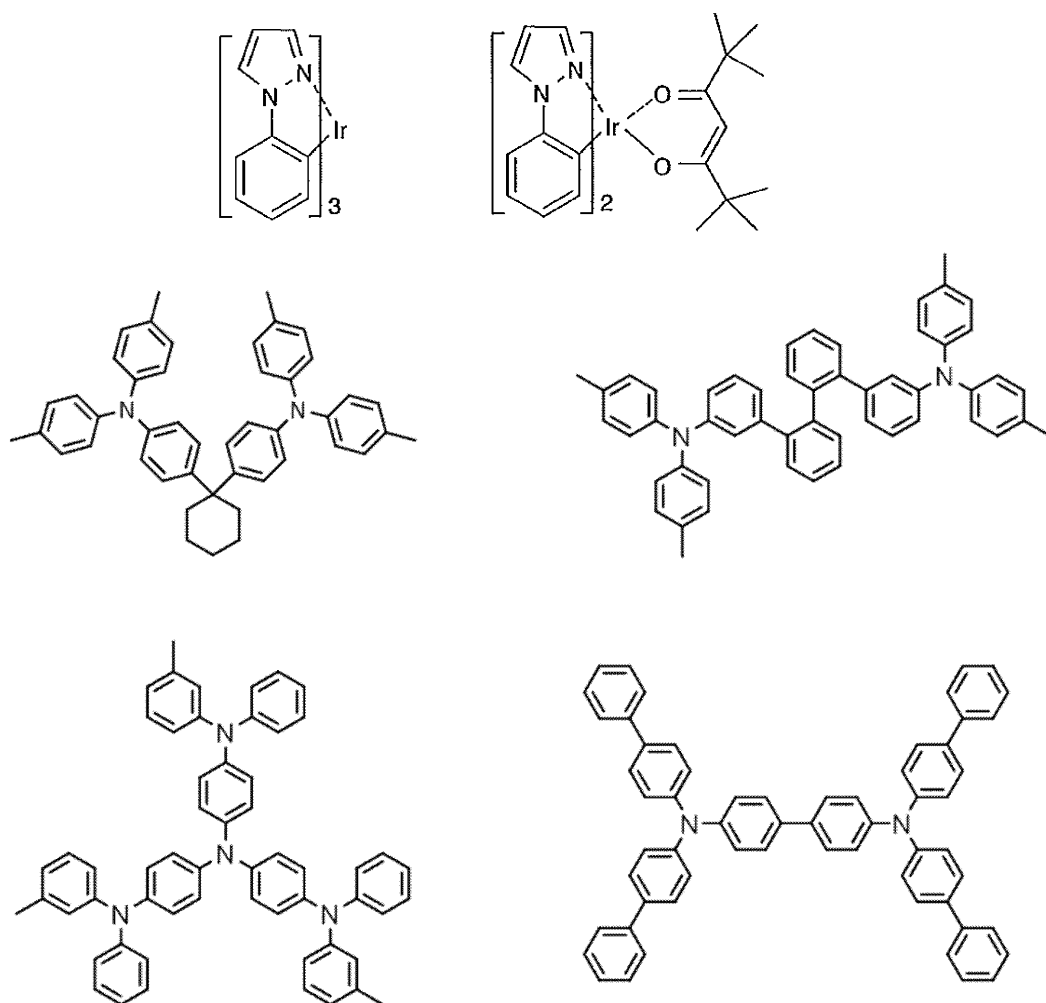
【 0 1 0 0 】

次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 1 0 1 】

40

【化 4 8】



10

20

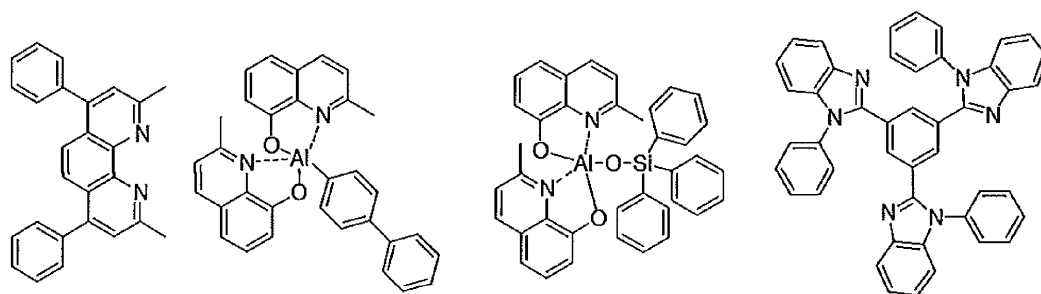
【 0 1 0 2】

次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

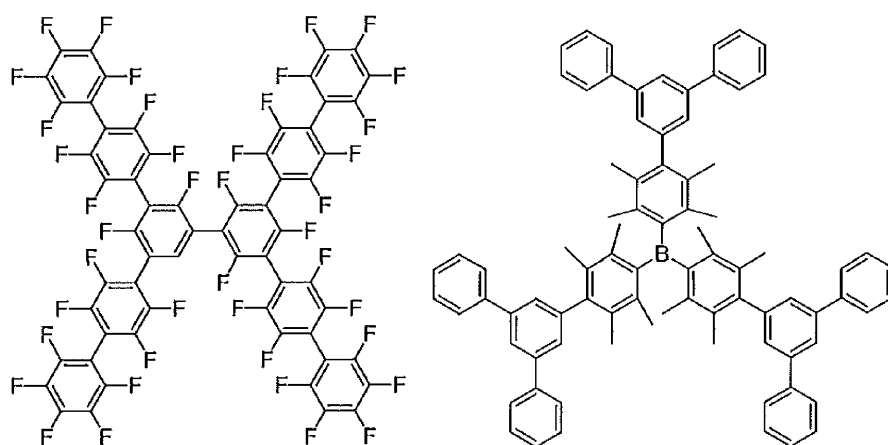
30

【 0 1 0 3】

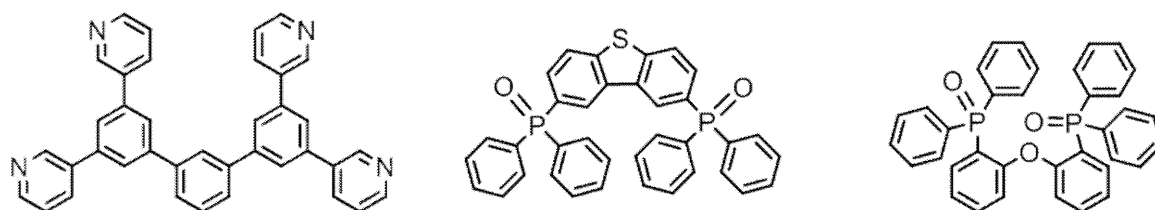
【化 4 9】



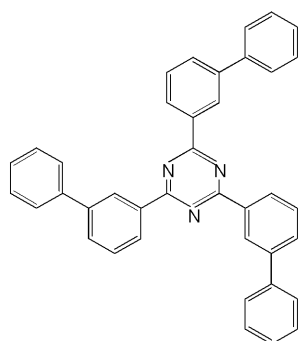
10



20



30



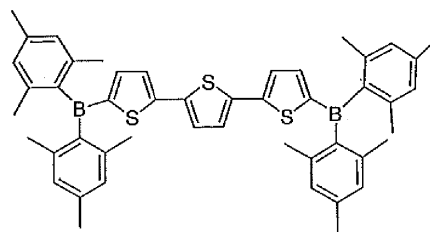
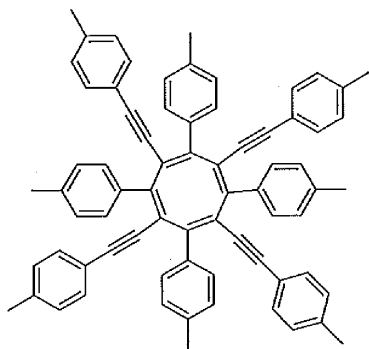
40

【 0 1 0 4】

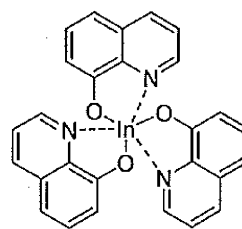
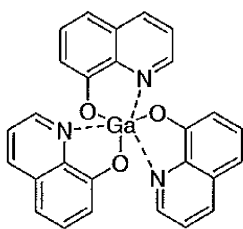
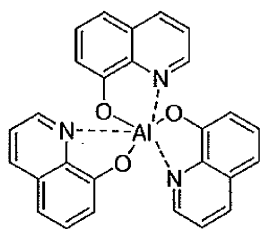
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 1 0 5】

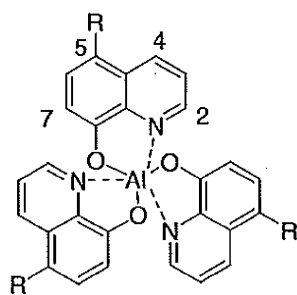
【化 5 0】



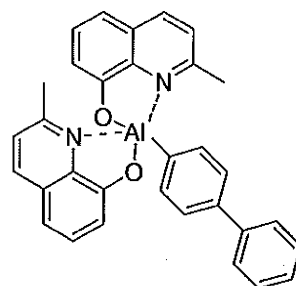
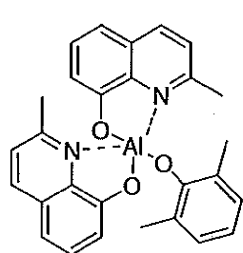
10



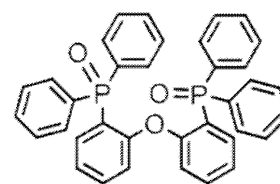
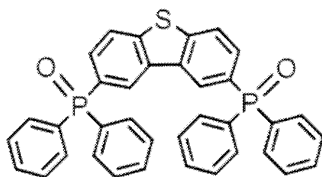
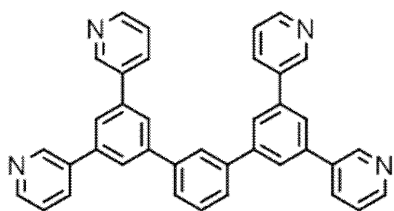
20



30

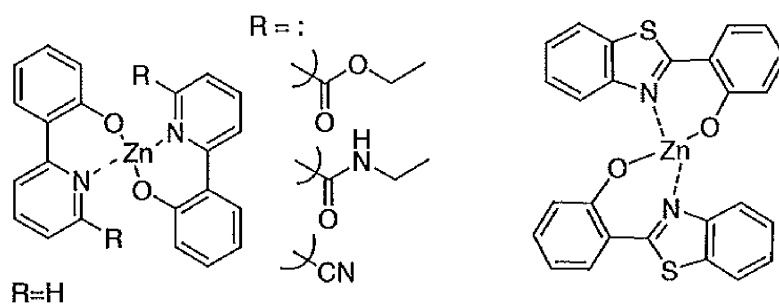


40

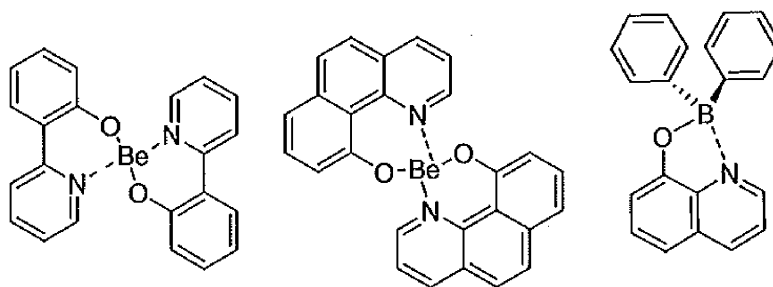


【 0 1 0 6】

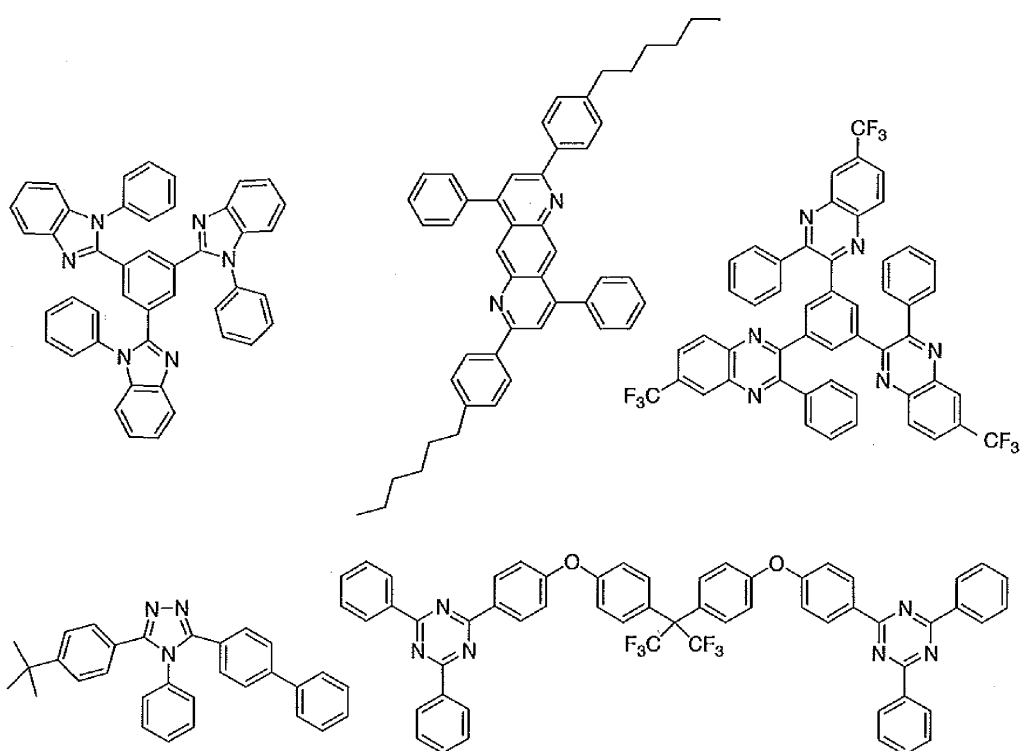
【化 5 1】



10



20

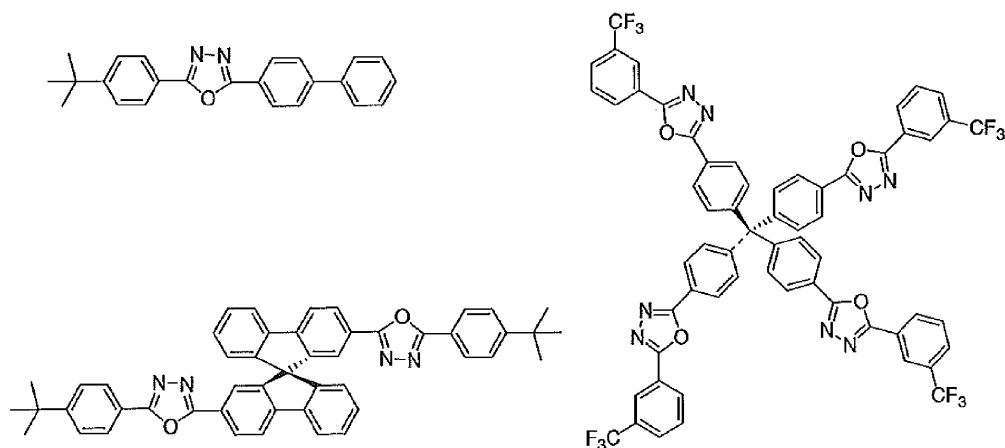


30

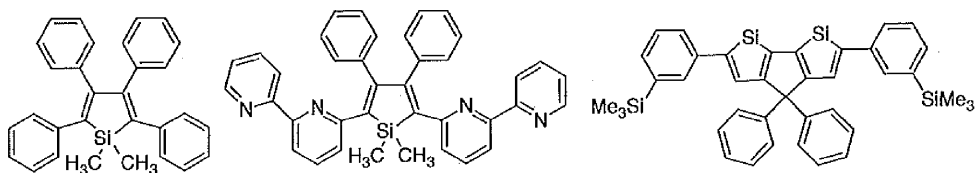
40

【 0 1 0 7 】

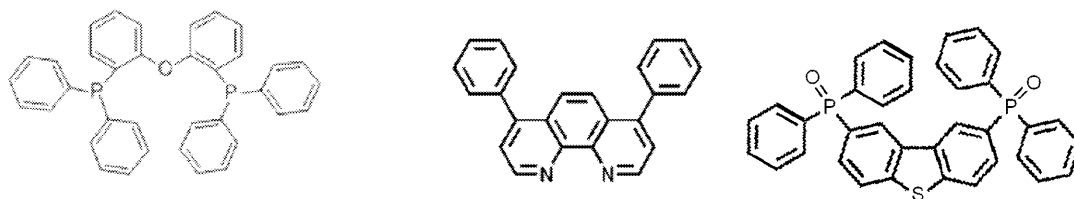
【化 5 2】



10



20



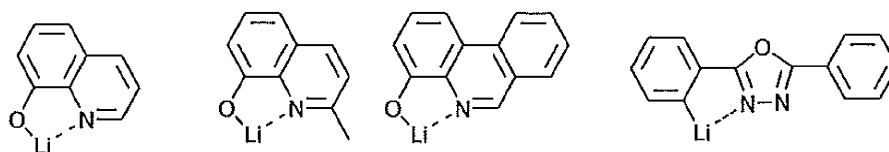
30

【0108】

次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0109】

【化 5 3】



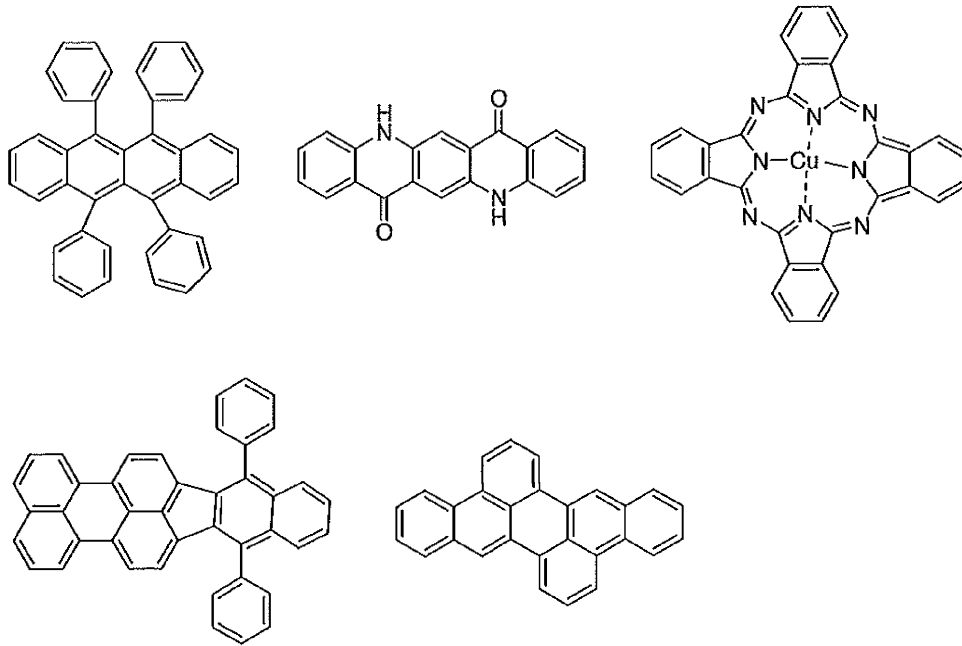
【0110】

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

40

【0111】

【化 5 4】



10

【0 1 1 2】

20

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光および遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

一方、りん光については、本発明における化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

30

【0 1 1 3】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極が X - Y マトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に一般式 (1) で表される化合物を含む有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、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

40

【実施例】

【0 1 1 4】

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

【0 1 1 5】

(合成例 1) 化合物 3 の合成

窒素置換した 2 つ口ナス型フラスコに、2 - (4 - ヨードフェニル) - 4 , 6 - ジフェ

50

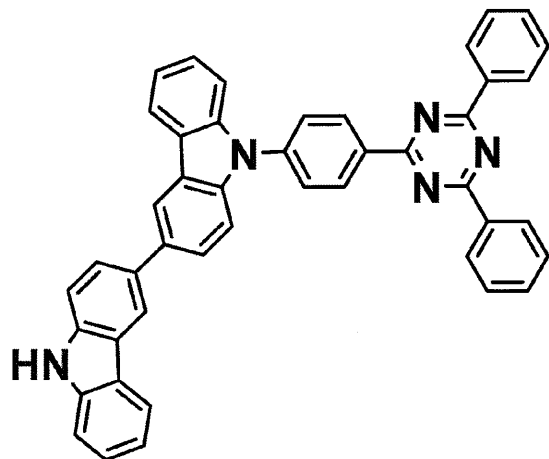
ニル - 1, 3, 5 - トリアジン (1.74 g, 4.0 mmol), 9H, 9H' - [3, 3'] ピカルバゾイル (665 g, 2.0 mmol), 炭酸カリウム (1.11 g, 8.0 mmol), 銅粉末 (25 mg, 0.4 mmol), およびニトロベンゼン 15 ml を加え, 170 で 24 時間加熱・還流した。室温まで放冷し, クロロホルム 50 ml と水 50 ml を加え、分離した有機層を抽出した。クロロホルムによる抽出を 3 回繰り返した。クロロホルムを減圧・加熱下留去し、クロロホルム : ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる単離・精製を行った。白黄色固体として化合物 3 を得た (703 mg, 収率 : 55%)。

【 0 1 1 6 】

【 化 5 5 】

化合物 3

10



20

【 0 1 1 7 】

[素子の作製と評価]

以下において、有機フォトルミネッセンス素子と有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して、評価した。

発光特性の評価は、ソースメータ (ケースレー社製 : 2400 シリーズ)、半導体パラメータ・アナライザ (アジレント・テクノロジー社製 : E5273A)、光パワーメータ測定装置 (ニューポート社製 : 1930C)、光学分光器 (オーシャン옵ティクス社製 : USB2000)、分光放射計 (トプコン社製 : SR-3) およびストリークカメラ (浜松ホトニクス (株) 製 C4334 型) を用いて行った。

30

【 0 1 1 8 】

また、各材料の一重項エネルギー (E_{S1}) と三重項エネルギー (E_{T1}) の差 (ΔE_{ST}) は、一重項エネルギー (E_{S1}) と三重項エネルギーを以下の方法で算出し、 $\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}$ により求めた。

(1) 一重項エネルギー E_{S1}

測定対象化合物と mCP とを、測定対象化合物が濃度 6 重量 % となるように共蒸着することで Si 基板上に厚さ 100 nm の試料を作製した。常温 (300 K) でこの試料の蛍光スペクトルを測定した。励起光入射直後から入射後 100 ナノ秒までの発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の蛍光スペクトルを得た。蛍光スペクトルは、縦軸を発光、横軸を波長とした。この蛍光スペクトルの短波側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [nm] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{S1} とした。

40

換算式 : E_{S1} [eV] = 1239.85 / λ_{edge}

発光スペクトルの測定には、励起光源に窒素レーザー (Lasertechnik Berlin 社製、MNL200) を検出器には、ストリークカメラ (浜松ホトニクス社製、C4334) を用いた。

(2) 三重項エネルギー E_{T1}

50

一重項エネルギー E_{S1} と同じ試料を 5 [K] に冷却し、励起光 (3 3 7 n m) を燐光測定用試料に照射し、ストリークカメラを用いて、燐光強度を測定した。励起光入射後 1 ミリ秒から入射後 1 0 ミリ秒の発光を積算することで、縦軸を発光強度、横軸を波長の燐光スペクトルを得た。この燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値 λ_{edge} [n m] を求めた。この波長値を次に示す換算式でエネルギー値に換算した値を E_{T1} とした。

$$\text{換算式： } E_{T1} [\text{e V}] = 1239.85 / \lambda_{edge}$$

燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線は以下のように引いた。燐光スペクトルの短波長側から、スペクトルの極大値のうち、最も短波長側の極大値までスペクトル曲線上を移動する際に、長波長側に向けて曲線上の各点における接線を考える。この接線は、曲線が立ち上がるにつれ（つまり縦軸が増加するにつれ）、傾きが増加する。この傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を、当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

なお、スペクトルの最大ピーク強度の 1 0 % 以下のピーク強度をもつ極大点は、上述の最も短波長側の極大値には含めず、最も短波長側の極大値に最も近い、傾きの値が極大値をとる点において引いた接線を当該燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対する接線とした。

【 0 1 1 9 】

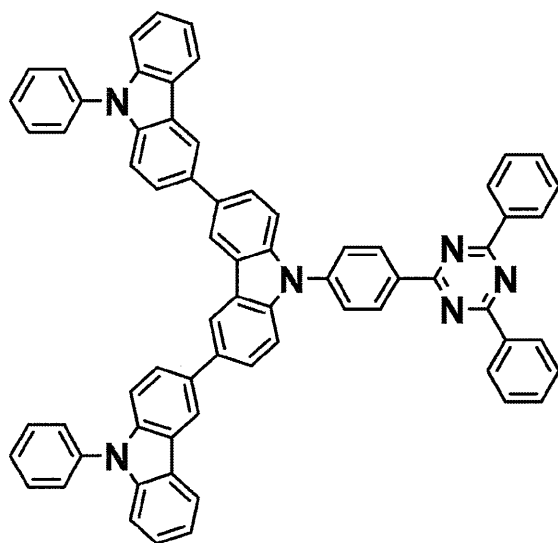
(実施例 1) 有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価 (溶液)

下記化合物 1 のトルエン溶液 (濃度 10^{-5} mol / L) を調製して、窒素をバブリングしながら 3 0 0 K で紫外光を照射したところ、図 2 に示すようにピーク波長が 4 6 5 n m の蛍光が観測された。化合物 1 のトルエン溶液中でのフォトルミネッセンス量子効率を絶対 P L 量子収率測定装置 (浜松ホトニクス (株) 製 Q u a n t a u r u s - Q Y) により 3 0 0 K で測定したところ、窒素バブル前が 5 8 . 6 % で窒素バブル後が 7 1 . 2 % となり、約 1 3 % の増加が見られた。図 3 に窒素バブル後の過渡減衰曲線を示す。この過渡減衰曲線は、化合物に励起光を当てて発光強度が失活してゆく過程を測定した発光寿命測定結果を示すものである。通常の一成分の発光 (蛍光もしくはリン光) では発光強度は単一指数関数的に減衰する。これは、グラフの縦軸がセミ log である場合には、直線的に減衰することを意味している。図 3 に示す化合物 1 の過渡減衰曲線では、観測初期にこのような直線的成分 (蛍光) が観測されているが、数 μ 秒以降には直線性から外れる成分が現れている。これは遅延成分の発光であり、初期の成分と加算される信号は、長時間側に裾をひくゆるい曲線になる。このように発光寿命を測定することによって、化合物 1 は蛍光成分のほかに遅延成分を含む発光体であることが確認された。

【 0 1 2 0 】

【化 5 6】

化合物 1



10

【 0 1 2 1】

(実施例 2) 有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価 (溶液)

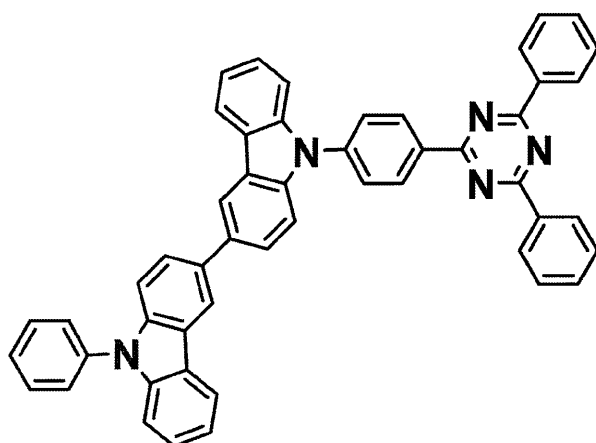
下記化合物 2 のトルエン溶液 (濃度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) を調製して、窒素をバブリングしながら 300 K で紫外光を照射したところ、図 4 に示すようにピーク波長が 459 nm の蛍光が観測された。化合物 1 のトルエン溶液中でのフォトルミネッセンス量子効率を絶対 PL 量子収率測定装置 (浜松ホトニクス (株) 製 Quantaurus-QY) により 300 K で測定したところ、窒素バブル前が 59.6% で窒素バブル後が 79.7% となり、約 20% の増加が見られた。また、実施例 1 の測定法により遅延蛍光が観測された ($\tau_1 = 0.007 \mu\text{s}$ 、 $\tau_2 = 0.170 \mu\text{s}$)。 ΔE_{ST} は 0.16 eV であった。

20

【 0 1 2 2】

【化 5 7】

化合物 2



30

40

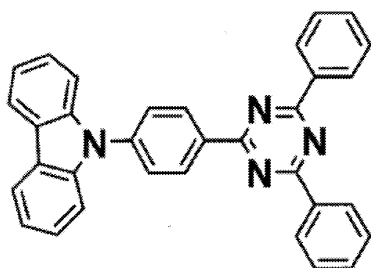
【 0 1 2 3】

(比較例 1) 有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価 (溶液)

下記比較化合物 1 のトルエン溶液 (濃度 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) を調製して、窒素をバブリングしながら 300 K で紫外光を照射したところ、図 5 に示すようにピーク波長が 459 nm の蛍光が観測された。また、窒素をバブリングしながら測定した過渡減衰曲線を図 6 に示す。遅延蛍光は観測されなかった。

【 0 1 2 4】

【化 5 8】



【 0 1 2 5 】

10

(実施例 3) 薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価 (薄膜)

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Pa の条件にて化合物 2 と DPEPO とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 2 の濃度が 6.0 重量%である薄膜を 0.3 nm/秒にて 100 nm の厚さで形成して薄膜型有機フォトルミネッセンス素子とした。実施例 1 と同じ測定装置を用いて得た発光スペクトルを図 7 に示す。また、300 K、250 K、200 K、150 K、100 K、50 K、15 K において小型蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニクス (株) 製 Quantaurus-tau) による測定を行って、図 8 に示す過渡減衰曲線を得た。図 8 より、温度低下に伴って遅延蛍光成分が減少する熱活性型の遅延蛍光であることが確認された。フォトルミネッセンス量子効率を室温下で 300 K にて 95.6 % であった。

20

【 0 1 2 6 】

(実施例 4) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

本実施例において前記化合物 2 と下記 DPEPO とからなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

膜厚 100 nm のインジウム・スズ酸化物 (ITO) からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Pa で積層した。まず、ITO 上に α -NPD を 30 nm の厚さに形成した。更に、 α -NPD 膜上に mCP を 10 nm の厚さで形成した。次に、化合物 2 と DPEPO とを異なる蒸着源から共蒸着し、15 nm の厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物 1 の濃度は 6.0 重量%とした。次に DPEPO を 10 nm の厚さで形成、さらに、TPBi を 40 nm の厚さに形成した。次に、フッ化リチウム (LiF) を 0.8 nm 真空蒸着し、次いでアルミニウム (Al) を 100 nm の厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

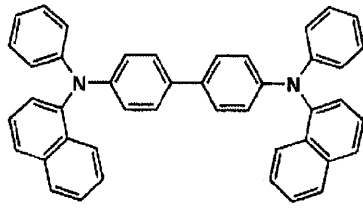
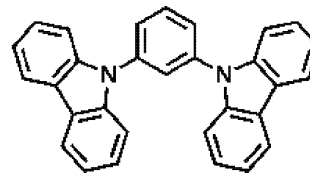
30

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子を、半導体パラメータ・アナライザ (アジレント・テクノロジー社製: E5273A)、光パワーメータ測定装置 (ニューポート社製: 1930C)、および光学分光器 (オーシャン光学社製: USB2000) を用いて測定した。図 9 に、エレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルを示す (ピーク波長: 489 nm)。電流密度 - 外部量子効率特性を図 10 に示す。化合物 2 を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は 9.3 % の高い外部量子効率を達成した。仮に発光量子効率が 100 % の蛍光材料を用いてバランスの取れた理想的な有機エレクトロルミネッセンス素子を試作したとすると、光取り出し効率が 20 ~ 30 % であれば、蛍光発光の外部量子効率は 5 ~ 7.5 % となる。この値が一般に、蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率の理論限界値とされている。化合物 2 を用いた本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、理論限界値を超える高い外部量子効率を実現している点で極めて優れている。

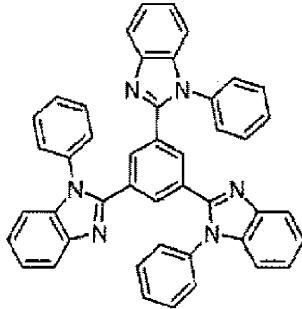
40

【 0 1 2 7 】

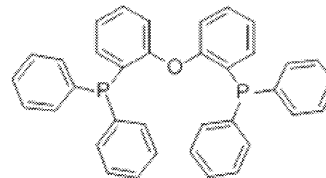
【化 5 9】

 α -NPD

mCP



TPBi



DPEPO

10

【産業上の利用可能性】

【0128】

20

本発明における化合物は発光材料として有用である。このため本発明における化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子用の発光材料として効果的に用いられる。本発明における化合物の中には、遅延蛍光が放射するものも含まれているため、発光効率が高い有機発光素子を提供することも可能である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

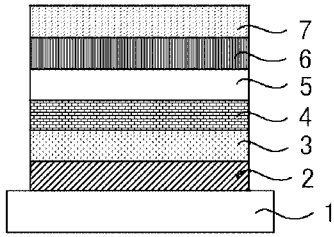
【符号の説明】

【0129】

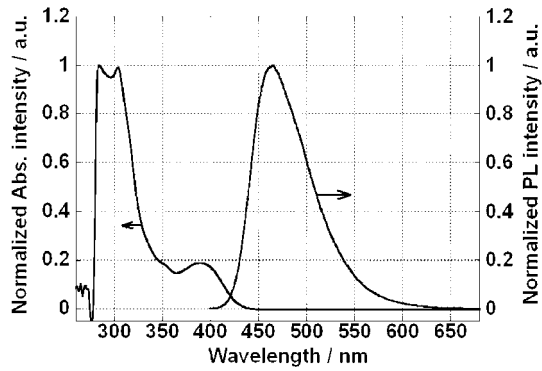
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

30

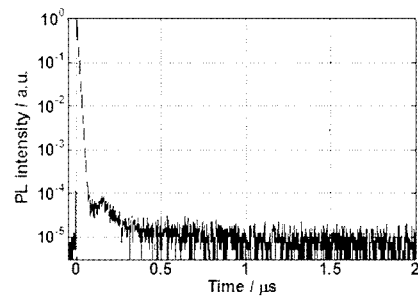
【図 1】



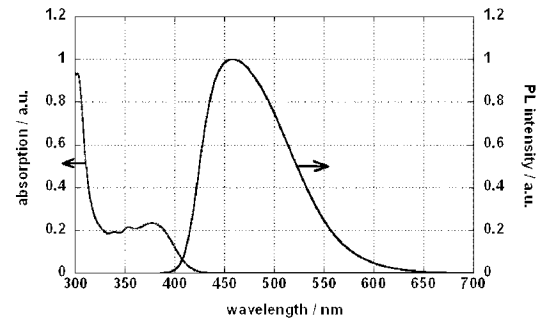
【図 2】



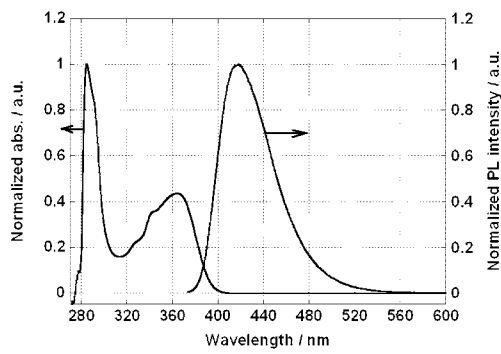
【図 3】



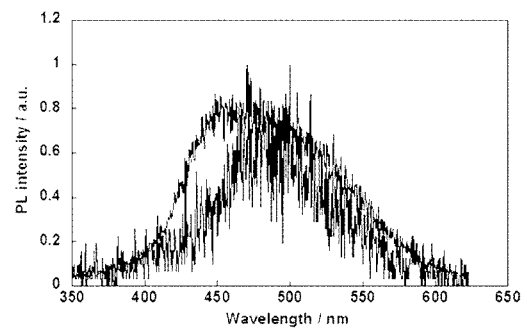
【図 4】



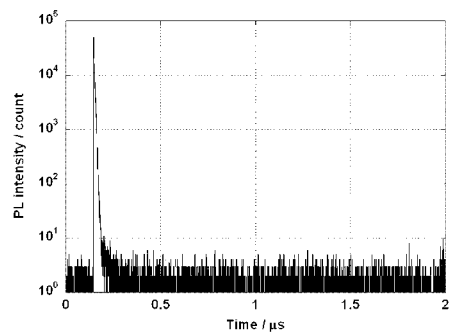
【図 5】



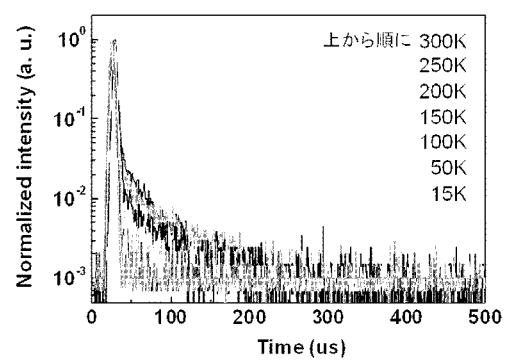
【図 7】



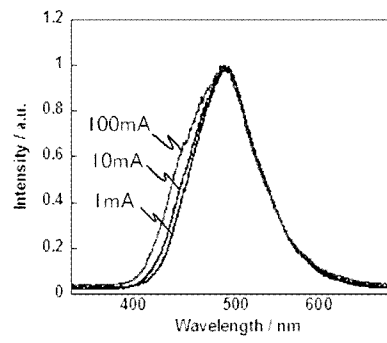
【図 6】



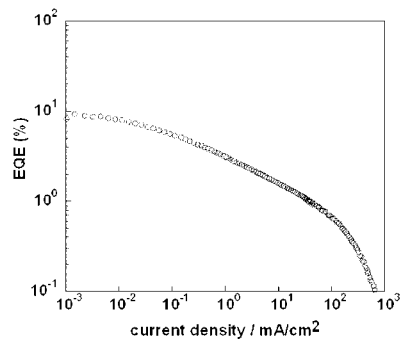
【図 8】



【 図 9 】



【 図 10 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, C07D403/14, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/081088 A1 (Kyushu University), 06 June 2013 (06.06.2013), claims; examples 1 to 7 & CN 103959502 A	1-13
A	S. Y. Lee, et al., High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine- based donor-acceptor hybrid molecules, Applied Physics Letters, 2012.08.30, Vol. 101, 093306-1-4	1-13

☒ 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
12 December 2014 (12.12.14)Date of mailing of the international search report
22 December 2014 (22.12.14)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/132684 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; examples 4 to 5 (compounds 4 to 5) & JP 5074627 B2 & US 2011/0278555 A1 & EP 2415769 A1 & CN 102421772 A & KR 10-2012-0127746 A & TW 201141989 A	1-13
A	WO 2012/157211 A1 (Sony Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; examples 23 to 30 (compounds 21 to 22) & US 2014/0159023 A1 & EP 2709183 A1 & CN 103534833 A & KR 10-2014-0034183 A & TW 201249961 A	1-13
A	WO 2012/099241 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; example 7 (compound SL-4) & US 2013/0292664 A1 & EP 2667688 A1 & CN 103329621 A & KR 10-2014-0032975 A	1-13
P,X	WO 2014/115743 A1 (Kyushu University), 31 July 2014 (31.07.2014), claims; examples 1 to 3 (compounds 1 to 4, 27 to 29) & JP 2014-141571 A & JP 2014-141572 A	1-2,4-11
P,X	WO 2014/157619 A1 (Kyushu University), 02 October 2014 (02.10.2014), claims; examples 6 to 8 (compound SHT02) (Family: none)	1-2,4-11
P,X	JP 2014-105209 A (Universal Display Corp.), 09 June 2014 (09.06.2014), claims; compounds 118, 694, 3446, 3510 & US 2014/0145149 A1 & KR 10-2014-0067910 A	1-5,8-11
P,X	WO 2014/092083 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims; examples 1, 4 to 7 (test compound 1; measured compounds 1 to 3, 9, 14 to 15; compound 4) (Family: none)	1-11
P,X	WO 2014/104315 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; examples 1 to 7 (compounds H1, H4) (Family: none)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 9 9 1 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06, C07D403/14, H01L51/50											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus/REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	WO 2013/081088 A1 (国立大学法人九州大学) 2013.06.06, 請求の範囲及び実施例 1-7 & CN 103959502 A	1-13									
A	S. Y. Lee, et al., High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules, Applied Physics Letters, 2012.08.30, Vol. 101, 093306-1-4	1-13									
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 12.12.2014		国際調査報告の発送日 22.12.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 康彰	<table border="1"> <tr> <td>4 V</td> <td>4 8 6 4</td> </tr> </table>	4 V	4 8 6 4						
4 V	4 8 6 4										
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 9 9 1 4
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/132684 A1 (出光興産株式会社) 2011. 10. 27, 請求の範囲及び実施例 4 - 5 (化合物 4 - 5) & JP 5074627 B2 & US 2011/0278555 A1 & EP 2415769 A1 & CN 102421772 A & KR 10-2012-0127746 A & TW 201141989 A	1-13
A	WO 2012/157211 A1 (ソニー株式会社) 2012. 11. 22, 請求の範囲及び実施例 2 3 - 3 0 (化合物 2 1 - 2 2) & US 2014/0159023 A1 & EP 2709183 A1 & CN 103534833 A & KR 10-2014-0034183 A & TW 201249961 A	1-13
A	WO 2012/099241 A1 (出光興産株式会社) 2012. 07. 26, 請求の範囲及び実施例 7 (化合物 S L - 4) & US 2013/0292664 A1 & EP 2667688 A1 & CN 103329621 A & KR 10-2014-0032975 A	1-13
P, X	WO 2014/115743 A1 (国立大学法人九州大学) 2014. 07. 31, 請求の範囲及び実施例 1 - 3 (化合物 1 - 4 及び 2 7 - 2 9) & JP 2014-141571 A & JP 2014-141572 A	1-2, 4-11
P, X	WO 2014/157619 A1 (国立大学法人九州大学) 2014. 10. 02, 請求の範囲及び実施例 6 - 8 (化合物 S H T O 2) (ファミリーなし)	1-2, 4-11
P, X	JP 2014-105209 A (ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション) 2014. 06. 09, 特許請求の範囲及び化合物 1 1 8、6 9 4、3 4 4 6、3 5 1 0 & US 2014/0145149 A1 & KR 10-2014-0067910 A	1-5, 8-11
P, X	WO 2014/092083 A1 (出光興産株式会社) 2014. 06. 19, 請求の範囲及び実施例 1、4 - 7 (実施化合物 1、測定化合物 1 - 3、9、1 4 - 1 5、化合物 4) (ファミリーなし)	1-11
P, X	WO 2014/104315 A1 (出光興産株式会社) 2014. 07. 03, 請求の範囲及び実施例 1 - 7 (化合物 H 1 及び H 4) (ファミリーなし)	1-11

フロントページの続き

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

(72)発明者 種田 将嗣

福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 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

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 DD53 DD59 DD66

4C063 AA03 BB06 CC43 DD08 EE10

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

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JPWO2015072470A5	公开(公告)日	2017-10-19
申请号	JP2015547765	申请日	2014-11-12
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX		
[标]发明人	田中啓之 野田大貴 志津功將 種田将嗣 安達千波矢		
发明人	田中 啓之 野田 大貴 志津 功將 種田 将嗣 安達 千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D403/14		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D403/10 C07D403/14 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/005 H01L51/0067 H01L51/5012		
FI分类号	C09K11/06.640 H05B33/14.B C07D403/14.CSP		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 4C063/AA03 4C063/BB06 4C063/CC43 4C063/DD08 4C063/EE10		
优先权	2013234434 2013-11-12 JP		
其他公开文献	JP6472383B2 JPWO2015072470A1		

摘要(译)

当用于有机发光器件中时，包含通式 (1) 表示的化合物的发光材料可以实现优异的外部量子效率。 R1～R8代表氢原子或取代基，但R1～R8中的至少一个是取代或未取代的咔唑基，Ar1～Ar3表示取代或未取代的芳族环或杂芳族环。