

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-129240

(P2015-129240A)

(43) 公開日 平成27年7月16日 (2015.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	3K107
C07D 417/14 (2006.01)	C07D 417/14	4C063
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	B
	C09K 11/06	690
	C09K 11/06	655
	審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 45 頁)	

(21) 出願番号 特願2014-1852 (P2014-1852)
 (22) 出願日 平成26年1月8日 (2014.1.8)

(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
 (71) 出願人 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 桑原 博一
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 研究開発本部研究企画部内
 (72) 発明者 平田 修造
 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

最終頁に続く

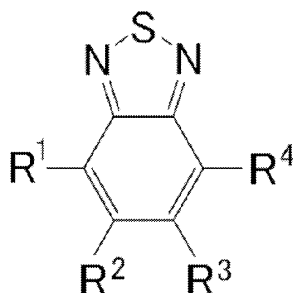
(54) 【発明の名称】 発光材料、有機発光素子および化合物

(57) 【要約】 (修正有)

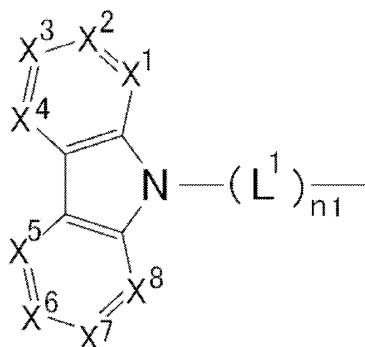
【課題】 発光材料として有用な化合物を提供すること。

【解決手段】 式 (1) で表される化合物からなる発光材料。[R¹~R⁴の少なくとも2つは式 (2) で表される基；その他のR¹~R⁴はH又は式 (2) で表される基以外の置換基 {X¹~X⁸はN又は置換基を有していてもよいC、X¹~X⁸の少なくとも1つは置換基を有するC；L¹は置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基；n1は0又は1}]

一般式 (1)



一般式 (2)



10

【選択図】 なし

20

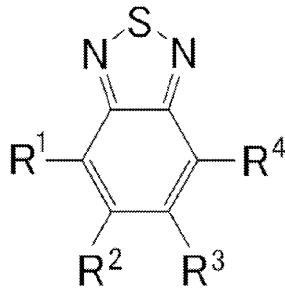
【特許請求の範囲】

【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）

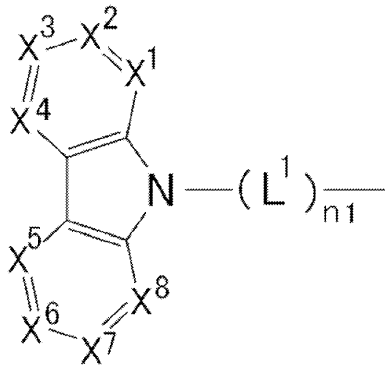


10

〔一般式（１）において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも２つは各々独立に下記一般式（２）で表される基を表し、その他の $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または下記一般式（２）で表される基以外の置換基を表す。〕

【化 2】

一般式（２）



20

〔一般式（２）において、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に窒素原子または置換基を有していてもよい炭素原子を表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも１つは置換基を有する炭素原子を表す。 L^1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。 n_1 は０または１を表す。〕

30

【請求項 2】

前記一般式（１）の R^1 および R^4 が前記一般式（２）で表される基であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

前記一般式（２）の $X^1 \sim X^8$ が各々独立に置換基を有していてもよい炭素原子を表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも１つが置換基を有する炭素原子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

前記一般式（２）の X^3 および X^6 の少なくとも一方が置換基を有する炭素原子であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

40

【請求項 5】

前記一般式（２）の $X^1 \sim X^8$ の少なくとも１つが置換アミノ基を有する炭素原子であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 6】

前記置換アミノ基は、置換もしくは無置換のアリール置換アミノ基である請求項 5 に記載の発光材料。

【請求項 7】

前記アリール置換アミノ基は、アリール基に炭素数 1 ～ 15 のアルキル基が置換したも

50

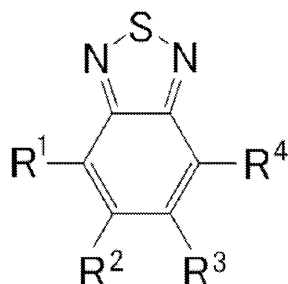
のである請求項 6 に記載の発光材料。

【請求項 8】

下記一般式 (1) で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【化 3】

一般式 (1)

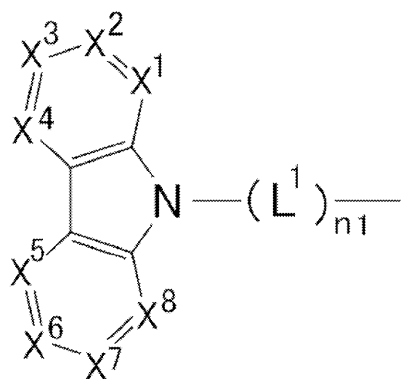


10

[一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも 2 つは各々独立に下記一般式 (2) で表される基を表し、その他の $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または一般式 (2) で表される基以外の置換基を表す。]

【化 4】

一般式 (2)



20

[一般式 (2) において、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に窒素原子または置換基を有していてもよい炭素原子を表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも 1 つは置換基を有する炭素原子を表す。 L^1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。 n_1 は 0 または 1 を表す。]

30

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 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。

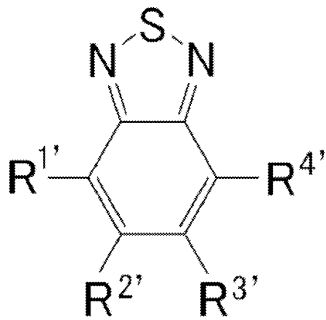
40

【請求項 12】

下記一般式 (1') で表される化合物。

【化 5】

一般式 (1')

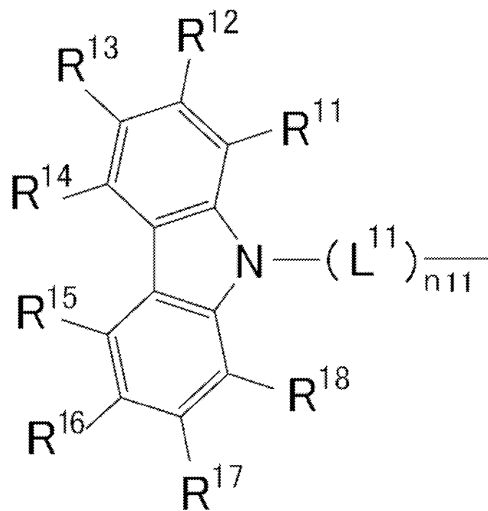


10

[一般式 (1') において、 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ の少なくとも 2 つは各々独立に下記一般式 (2') で表される基を表し、その他の $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は各々独立に水素原子または一般式 (2') で表される基以外の置換基を表す。]

【化 6】

一般式 (2')



20

30

[一般式 (2') において、 R^{11} ~ R^{18} は各々独立に水素原子または置換基を表す。 L^{11} は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。 n_{11} は 0 または 1 を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光材料として有用な化合物とそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

40

【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材料として有用な化合物を開発するための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、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光特性（発光波長や発光寿命等）を改良する工夫が種々なされてきている。その中には、ベンゾチアゾール骨格とカルバゾール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る。

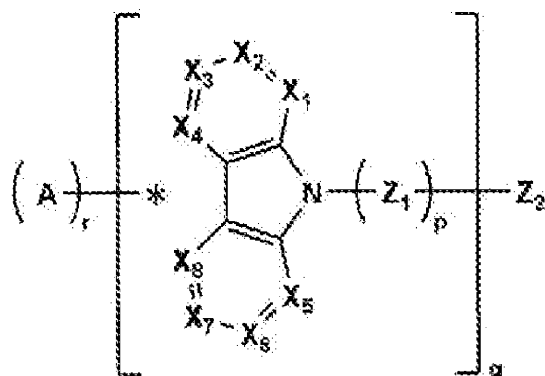
【0003】

特許文献 1 には、有機エレクトロルミネッセンス素子のキャリア輸送層の材料として下

50

記一般式で表される化合物が提案され、下記一般式における $X^1 \sim X^8$ は、N 原子または置換または無置換の C 原子を表し、 Z^1 、 Z^2 は、置換または無置換の芳香族環または複素芳香族環を表し、A は反応性基を表すものと規定されている。ここでは、 Z^2 がベンゾチアゾール環である化合物を電子輸送層の材料として用いた具体例が記載されている。しかしながら、特許文献 1 には、この一般式で表される化合物の発光材料としての有用性については示唆されていない。

【化 1】



10

また、非特許文献 1～5 には、無置換のカルバゾリル基が結合したベンゾチアゾール誘導体が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】WO 2011/093309 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Synthetic Metals 161 (2011) 718-723

【非特許文献 2】Journal of Chemical Physics (2011), 134(20), 204508/1-204508/9.

【非特許文献 3】Chemical Physics 404 (2012) 82-87

【非特許文献 4】Thin Solid Films (2013), 527, 232-238.

30

【非特許文献 5】Journal of Coordination Chemistry (2013), 66(6), 958-965.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、非特許文献 1～5 には、無置換のカルバゾリル基が結合したベンゾチアゾール誘導体が開示されている。しかしながら、本発明者らが無置換のカルバゾリル基が結合したベンゾチアゾール誘導体の発光特性を実際に評価したところ、このベンゾチアゾール誘導体は遅延蛍光を放射するものではなく、発光材料として有用性が低いことが判明した。

そこで本発明者らは、カルバゾール骨格とベンゾチアゾール骨格とを有する化合物群について種々の検討を始めたところ、この化合物群のうちカルバゾール骨格に置換基が導入された化合物群に発光材料として有用性があることを初めて見出し、さらに検討を進めることにした。上記のように、置換基が導入されたカルバゾール骨格とベンゾチアゾール骨格を有する化合物（上記の一般式で表される化合物のうち Z^2 がベンゾチアゾール環である化合物）については、特許文献 1 において有機エレクトロルミネッセンス素子のキャリア輸送層材料として有用であることが記載されている。しかしながら、特許文献 1 では、一般式で表される化合物が、発光材料として機能しうるものであるか否かについては検討がなされていない。発光材料は、キャリア輸送材料とは要求される性質や機能が異なるため、特許文献 1 からは置換基が導入されたカルバゾール骨格とベンゾチアゾール骨格を有する化合物の発光材料としての有用性は予測がつかない。

40

50

【 0 0 0 7 】

このような状況下において本発明者らは、置換基が導入されたカルバゾール骨格とベンゾチアゾール骨格を有する化合物の発光材料としての有用性についてさらに検討を進め、発光材料として有用性が高い化合物を見出すことを目指して研究を重ねた。そして、発光材料として有用性の高い化合物の一般式を導きだし、有用な発光特性が得られる有機発光素子の構成を一般化することを目的として鋭意検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

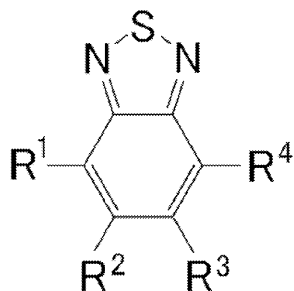
鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、置換基が導入されたカルバゾール骨格とベンゾチアゾール骨格を有する化合物のうち特定の構造を有する化合物が発光材料としての有用性が高いことを見出した。また、そのような化合物群の中に、遅延蛍光材料として有用なものがあることを見出し、良好な発光特性が得られる有機発光素子を安価に提供しうることを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【 0 0 0 9 】

〔 1 〕 下記一般式（ 1 ）で表される化合物からなる発光材料。

【化 2 】

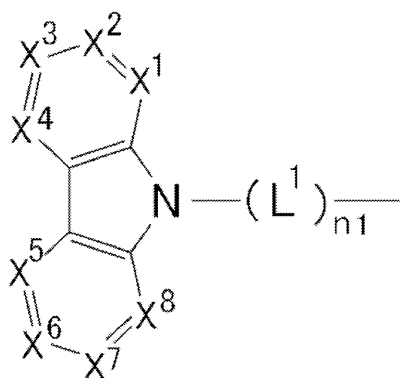
一般式（ 1 ）



〔一般式（ 1 ）において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも2つは各々独立に下記一般式（ 2 ）で表される基を表し、その他の $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または下記一般式（ 2 ）で表される基以外の置換基を表す。〕

【化 3 】

一般式（ 2 ）



〔一般式（ 2 ）において、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に窒素原子または置換基を有していてもよい炭素原子を表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも1つは置換基を有する炭素原子を表す。 L^1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。 $n1$ は0または1を表す。〕

〔 2 〕 前記一般式（ 1 ）の R^1 および R^4 が前記一般式（ 2 ）で表される基であることを特徴とする〔 1 〕に記載の発光材料。

〔 3 〕 前記一般式（ 2 ）の $X^1 \sim X^8$ が各々独立に置換基を有していてもよい炭素原子を

表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも1つが置換基を有する炭素原子であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の発光材料。

〔4〕 前記一般式（2）の X^3 および X^6 の少なくとも一方が置換基を有する炭素原子であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の発光材料。

〔5〕 前記一般式（2）の $X^1 \sim X^8$ の少なくとも1つが置換アミノ基を有する炭素原子であることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の発光材料。

〔6〕 前記置換アミノ基は、置換もしくは無置換のアリール置換アミノ基である〔5〕に記載の発光材料。

〔7〕 前記アリール置換アミノ基は、アリール基に炭素数1～15のアルキル基が置換したものである〔6〕に記載の発光材料。

〔8〕 上記一般式（1）で表される化合物からなる遅延蛍光体。

【0010】

〔9〕 〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

〔10〕 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。

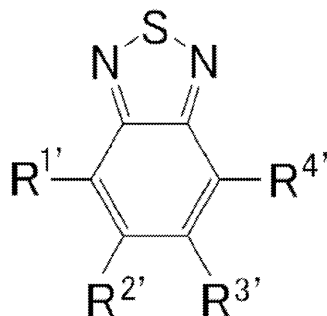
〔11〕 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする〔9〕または〔10〕に記載の有機発光素子。

【0011】

〔12〕 下記一般式（1'）で表される化合物。

【化4】

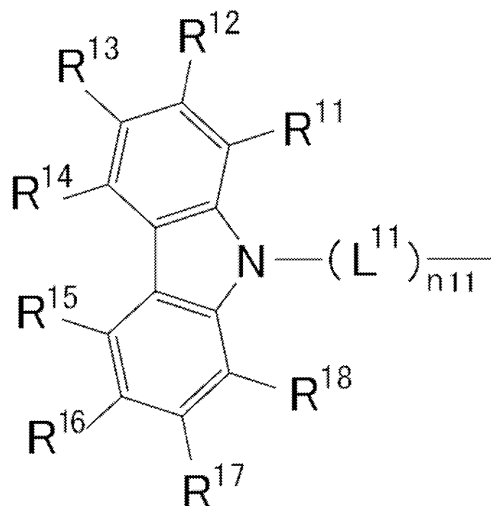
一般式（1'）



〔一般式（1'）において、 $R^{1'} \sim R^{4'}$ の少なくとも2つは各々独立に下記一般式（2'）で表される基を表し、その他の $R^{1'} \sim R^{4'}$ は各々独立に水素原子または一般式（2'）で表される基以外の置換基を表す。〕

【化5】

一般式（2'）



〔一般式（2'）において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 L^{11}

10

20

30

40

50

は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。 n 1 1 は 0 または 1 を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【発明の効果】

【0012】

本発明の化合物は、発光材料として有用である。また、本発明の化合物の中には遅延蛍光を放射するものが含まれている。そのような化合物は、発光材料として特に有用性が高い。本発明の化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、良好な発光特性を実現する。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【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、2の化合物1、2の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線である。

【図3】実施例1の化合物1の薄膜型有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

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

【図5】実施例3、4、5の化合物2、3、4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

20

【図6】実施例3、4、5の化合物2、3、4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧－電流密度特性を示すグラフである。

【図7】実施例3、4、5の化合物2、3、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。

【図8】比較例1の比較化合物1のトルエン溶液の過渡減衰曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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

30

【0015】

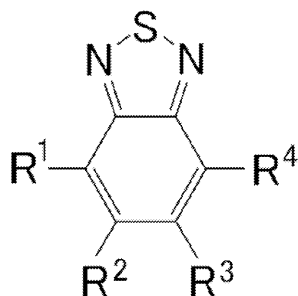
[一般式(1)で表される化合物]

本発明の発光材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする。

【化6】

一般式(1)

40



【0016】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも2つは各々独立に下記一般式(2)で表

50

される基を表し、その他の $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または下記一般式 (2) で表される基以外の置換基を表す。下記一般式 (2) で表される基は、 $R^1 \sim R^4$ のうちの 2 つのみであってもよいし、3 または 4 つであってもよい。

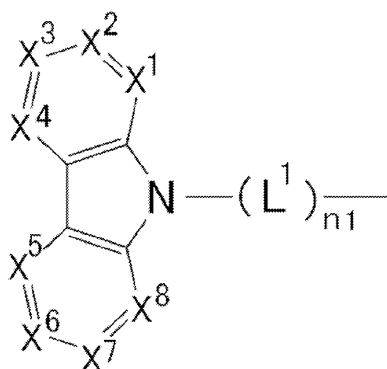
下記一般式 (2) で表される基が $R^1 \sim R^4$ のうちの 2 つであるときは、 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 が下記一般式 (2) で表される基であることが好ましく、 R^1 と R^4 が下記一般式 (2) で表される基であることがより好ましい。下記一般式 (2) で表される基が $R^1 \sim R^4$ のうちの 3 つであるときは、 R^1 と R^2 と R^4 、または R^1 と R^3 と R^4 が下記一般式 (2) で表される基であることが好ましい。一般式 (1) 中に存在する複数の一般式 (2) で表される基は、同一であっても異なっていることもよいが、同一であることが好ましい。また、一般式 (1) で表される基は対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、 R^1 と R^4 、 R^2 と R^3 は、それぞれ同一であることが好ましい。

10

【0017】

【化7】

一般式 (2)



20

【0018】

一般式 (2) において、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に窒素原子または置換基を有していてもよい炭素原子を表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも 1 つは置換基を有する炭素原子を表す。 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に置換基を有していてもよい炭素原子を表し、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも 1 つが置換基を有する炭素原子であることが好ましく、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも 1 つが置換アミノ基を有する炭素原子であることが好ましい。

30

置換基を有する炭素原子は、 $X^1 \sim X^8$ のうちの 1 つのみであってもよいし、2 つ以上であってもよい。

【0019】

置換基を有する炭素原子が $X^1 \sim X^8$ のうちの 1 つのみであるときは、 X^3 または X^6 が置換基を有する炭素原子であることが好ましく、 X^6 が置換基を有する炭素原子であることがより好ましい。

一方、 $X^1 \sim X^8$ のうちの 2 つ以上が置換基を有する炭素原子であるときは、置換基を有する炭素原子は、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも 1 つと、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも 1 つであることが好ましい。このとき、置換基を有する炭素原子は、 $X^1 \sim X^4$ のうちの 1 ～ 3 つ、 $X^5 \sim X^8$ のうちの 1 ～ 3 つであることが好ましく、 $X^1 \sim X^4$ のうちの 1 または 2 つ、 $X^5 \sim X^8$ のうちの 1 または 2 つであることがより好ましい。 $X^1 \sim X^4$ のうち置換基を有する炭素原子の数と、 $X^5 \sim X^8$ のうち置換基を有する炭素原子の数は同じであっても異なっていることもよいが、同じであることが好ましい。 $X^1 \sim X^4$ のうちでは、 X^2 または X^3 が置換基を有する炭素原子であることが好ましく、少なくとも X^3 が置換基を有する炭素原子であることがより好ましい。また、 $X^5 \sim X^8$ のうちでは、 X^6 または X^7 が置換基を有する炭素原子であることが好ましく、少なくとも X^6 が置換基を有する炭素原子であることがより好ましい。一般式 (2) 中に存在する複数の置換基を有する炭素原子の置換基は、同一であっても異なっていることもよいが、同一であることが好ましい。また、一般式 (2) で表される基は対称構造をとっていることも好ましい。すなわち、 X^1 と X^8 、 X^2 と X^7 、 X^3 と X^6 、 X^4 と

40

50

X^5 は、それぞれ同一であることが好ましい。

好ましい化合物は、 R^1 と R^4 が下記一般式(2)で表される基である化合物であり、より好ましい化合物は、一般式(1)の R^1 と R^4 が一般式(2)で表される基であり、 X^3 および X^6 の少なくとも一方が一般式(2)で表される化合物であり、さらに好ましい化合物は、一般式(1)の R^1 と R^4 が一般式(2)で表される基であり、 X^6 が置換基を有する炭素原子または X^3 と X^6 が置換基を有する炭素原子である化合物である。

【0020】

$X^1 \sim X^8$ のうち、置換基を有する炭素原子以外は、窒素原子または置換基を有しない炭素原子である。窒素原子の数は特に制限されず、上記のように $X^1 \sim X^8$ のうちの置換基を有する炭素原子以外の全てが置換基を有しない炭素原子であってもよい。すなわち、一般式(2)における $X^1 \sim X^8$ は各々独立に置換基を有していてもよい炭素原子であって、 $X^1 \sim X^8$ の少なくとも1つが置換基を有する炭素原子であることが好ましい。

10

【0021】

$X^1 \sim X^8$ が置換基を有する炭素原子であるときの置換基、 $R^1 \sim R^4$ がとりうる置換基として、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキル置換アミノ基、炭素数6～40のアリール置換アミノ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のアルキルスルホニル基、炭素数1～10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2～10のアルキルアミド基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～40の置換もしくは無置換のヘテロアリール基、炭素数1～20のジアルキル置換アミノ基である。さらに好ましい置換基は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6～15の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数3～12の置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。

20

30

【0022】

このうち、 $X^1 \sim X^8$ が置換基を有する炭素原子であるときの置換基は、置換アミノ基であることが好ましく、置換もしくは無置換のアリール置換アミノ基であることがより好ましく、置換もしくは無置換のフェニル置換アミノ基であることがさらに好ましい。また、このアリール置換アミノ基のアリール基が置換基を有するときの置換基は、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましい。

【0023】

$X^1 \sim X^8$ が置換基を有する炭素原子であるときの置換基同士は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、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。

40

【0024】

一般式(2)において、 L^1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは

50

は無置換のヘテロアリーレン基を表す。L¹がアリーレン基であるとき、アリーレン基としては、炭素数6～18の芳香族炭化水素環基であることが好ましい。炭素数6～18の芳香族炭化水素環基として、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、トリフェニレン基などを挙げることができる。L¹がヘテロアリーレン基であるとき、ヘテロアリーレン基としては、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、チアゾール環等を有する二価の基を挙げることができる。このうち、L¹が表すより好ましい基はフェニレン基である。L¹がフェニレン基であるとき、フェニレン基は1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基のいずれでもよいが、1, 4-フェニレン基であることが好ましい。また、L¹は置換基により置換されていてもよい。L¹に置換しうる置換基の説明と好ましい範囲については、上記のR¹～R⁴がとりうる置換基の説明と好ましい範囲を参照することができる。

10

【0025】

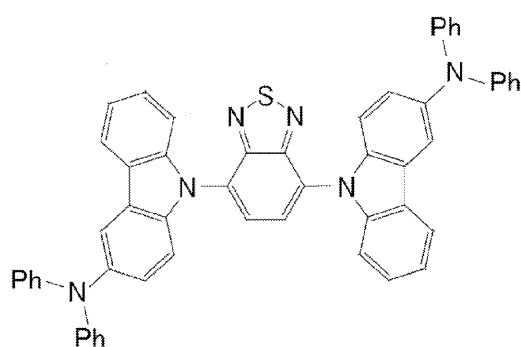
n₁は0または1を表す。ここで、n₁が0であるとき、すなわち、一般式(1)におけるベンゾチアゾール骨格と一般式(2)におけるカルバゾール骨格が単結合によって連結しているとき、一般式(1)で表される化合物は、赤色付近の、長波長側の可視光を発光する傾向がある。一方、n₁が1であるとき、すなわち、一般式(1)におけるベンゾチアゾール骨格と一般式(2)におけるカルバゾール骨格が、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を介して連結しているときには、一般式(1)で表される化合物の発光波長は、n₁が0である場合に比べて短波長側にシフトする傾向がある。このような点を考慮して、n₁は所望の発光波長に応じて適宜選択することが好ましい。

20

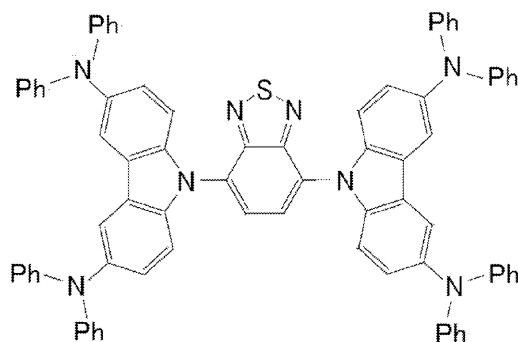
【0026】

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。下記化合物においてPhはフェニル基を表し、p-Tolylはp-トリル基を表す。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。

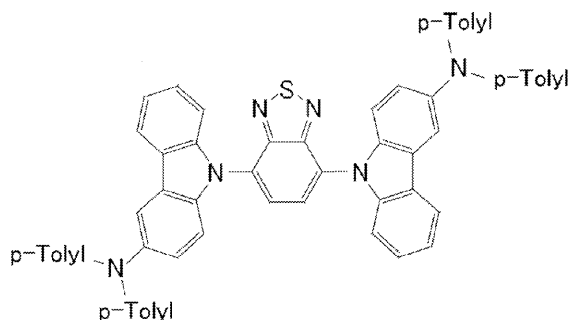
【化8】



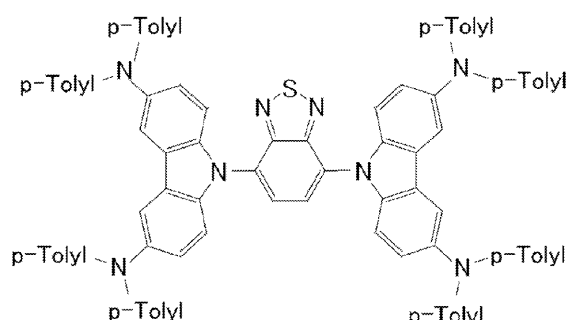
化合物 1



化合物 2



化合物 3



化合物 4

30

40

50

【0027】

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

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

【0028】

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

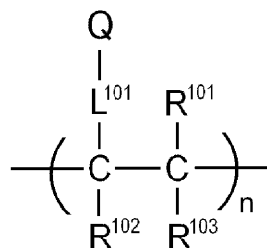
例えば、一般式(1)で表される構造中にあらかじめ重合性基を存在させておいて、その重合性基を重合させることによって得られる重合体を、発光材料として用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ のいずれかに重合性官能基を含むモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を発光材料として用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される構造を有する化合物どうしを反応させることにより、二量体や三量体を得て、それらを発光材料として用いることも考えられる。

【0029】

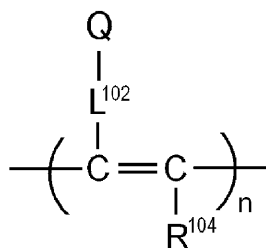
一般式(1)で表される構造を含む繰り返し単位を有する重合体の例として、下記一般式(3)または(4)で表される構造を含む重合体を挙げるができる。

【化9】

一般式(3)



一般式(4)



【0030】

一般式(3)または(4)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^{101} および L^{102} 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 $-X^{101}-L^{103}-$ 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^{101} 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^{103} 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(3)または(4)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。

L^{101} および L^{102} で表される連結基は、Qを構成する一般式(1)の構造の $R^1 \sim R^4$ のいずれか、一般式(2)の $X^1 \sim X^8$ 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。

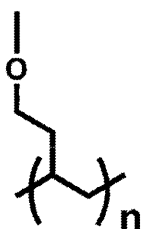
【0031】

繰り返し単位具体的な構造例として、下記式(5)~(8)で表される構造を挙げる

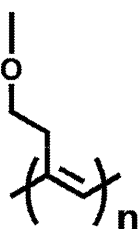
ことができる。

【化 1 0】

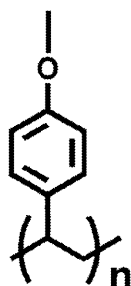
式(5)



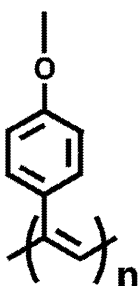
式(6)



式(7)



式(8)



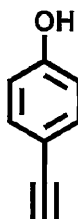
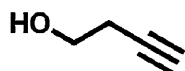
10

20

【0 0 3 2】

これらの式(5)～(8)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の構造の $R^1 \sim R^4$ のいずれかにヒドロキシ基を導入しておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

【化 1 1】



30

【0 0 3 3】

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

40

【0 0 3 4】

[一般式(1')で表される化合物の合成方法]

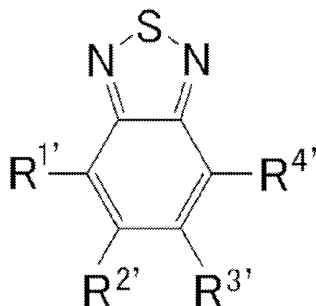
一般式(1)で表される化合物のうち、下記一般式(1')で表される化合物は新規化

50

合物である。

【化 1 2】

一般式 (1')

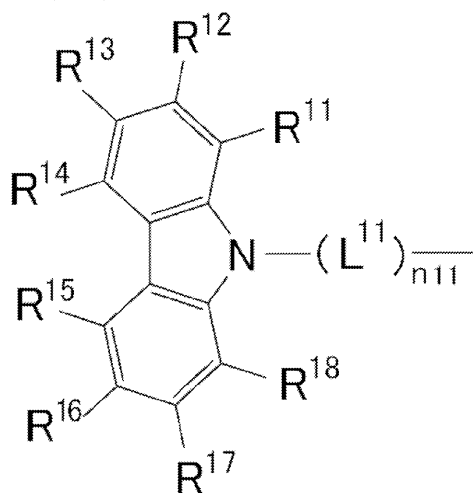


10

一般式 (1') において、 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ の少なくとも 2 つは各々独立に下記一般式 (2') で表される基を表し、その他の $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は各々独立に水素原子または一般式 (2') で表される基以外の置換基を表す。

【化 1 3】

一般式 (2')



20

一般式 (2') において、 R^{11} ~ R^{18} は各々独立に水素原子または置換基を表す。 L^{11} は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基を表す。 n_{11} は 0 または 1 を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

30

一般式 (1') における $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ の説明と好ましい範囲については、一般式 (1) で表される化合物の説明を参照することができる。ただし、 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ の少なくとも 2 つは各々独立に上記一般式 (2') で表される基を表す。一般式 (2') における R^{11} ~ R^{18} の説明と好ましい範囲については、一般式 (2) の X^1 ~ X^8 が置換基を有する炭素原子であるときの置換基の説明と好ましい範囲を参照することができ、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{17} と R^{18} が互いに結合して形成する環状構造の説明と好ましい例については、 X^1 ~ X^8 が置換基を有する炭素原子であるときの置換基同士が互いに結合して形成する環状構造の説明と好ましい例を参照することができ、 L^{11} 、 n_{11} の説明と好ましい範囲については、一般式 (2) の L^1 、 n_1 の説明と好ましい範囲を参照することができる。

40

【0035】

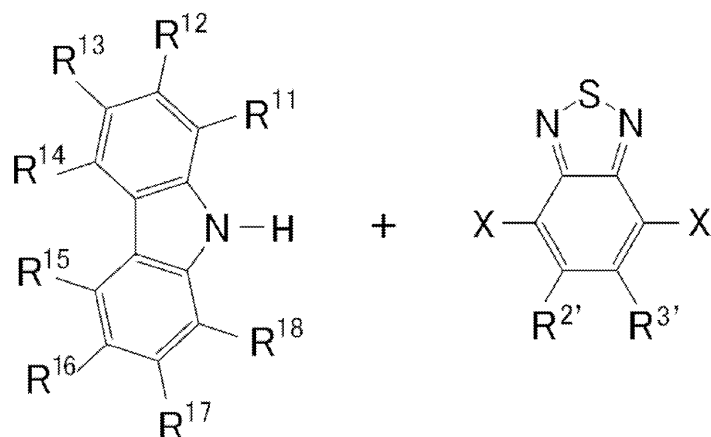
[一般式 (1') で表される化合物の合成方法]

一般式 (1') で表される化合物は、既知の反応を組み合わせることによって合成することができる。例えば、一般式 (1') の $R^{1'}$ と $R^{4'}$ が一般式 (2') で表される基であり、 n_{11} が 0 である化合物は、Synthetic Metals 161 (2011) 718-723 に記載の Ullma

50

nm反応の条件を用い、以下の2つの化合物を反応させることにより合成することが可能である。

【化14】



10

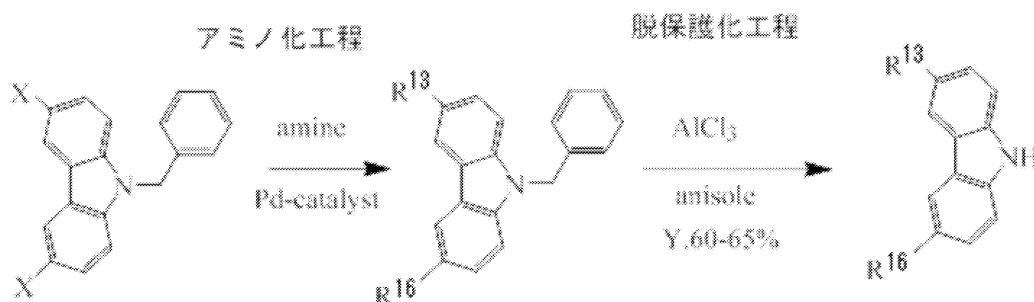
【0036】

ここで、カルバゾール誘導体は、Advanced Functional Materials (2003), 13(6), 445-452に記載の方法で合成することができる。例えば、 R^{13} と R^{16} が置換アミノ基であるカルバゾール誘導体は、市販の3, 6-ジブロモカルバゾールをベンジル基で保護した後、アミノ化を行い、ついでアニソール中、塩化アルミニウムで脱保護することにより、合成することができる。

20

【0037】

【化15】



30

上記の反応式における $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{11} \sim R^{18}$ の説明については、一般式(1')における対応する記載を参照することができる。Xはハロゲン原子を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

上記のカルバゾール誘導体とベンゾチアゾール誘導体との反応は、公知の反応を応用したものであり、公知の反応条件を適宜選択して用いることができる。上記の反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式(1')で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

【0038】

[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、発光材料として有用性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。

40

50

【0039】

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、三重項一三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、項間交差が生じない場合に比べて発光効率を飛躍的に向上させることができる。

【0040】

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

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

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

【0041】

(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。

【0042】

(陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IDIXO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 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。

【0043】

(陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 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。

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。

【0044】

(発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いる

ことができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくても、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

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

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

【0045】

(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。

【0046】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷（電子もしくは正孔）および／または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が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。

【0047】

(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。

【0048】

(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。

【0049】

(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。

【0050】

(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ズロン誘導体、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。

【0051】

(電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

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

【0052】

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

【0053】

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、R₁～R₁₀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。

【0054】

10

20

30

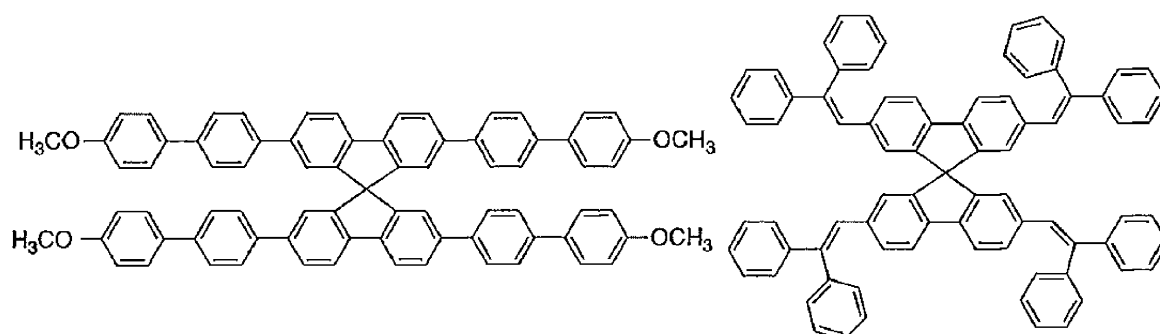
40

50

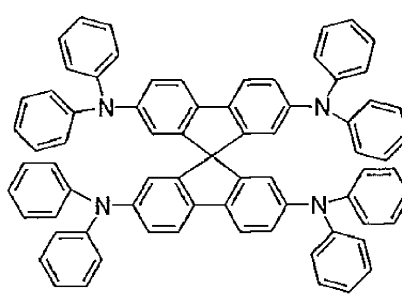
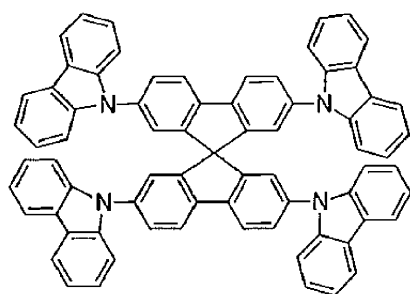
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【0055】

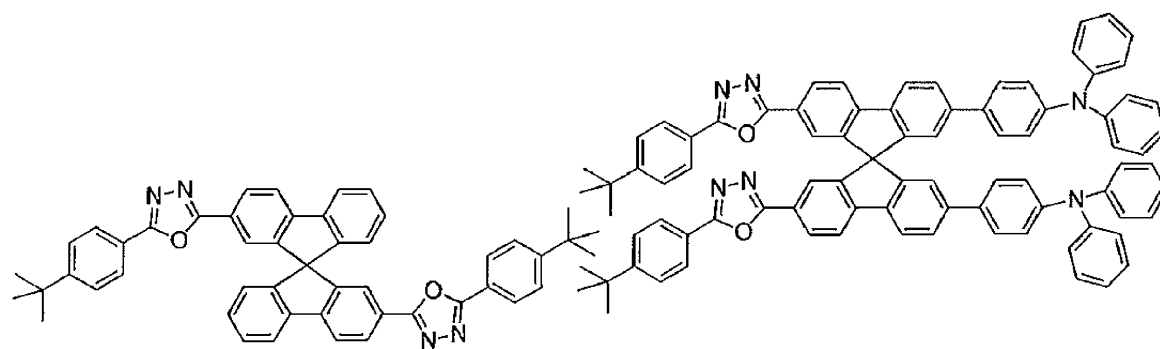
【化16】



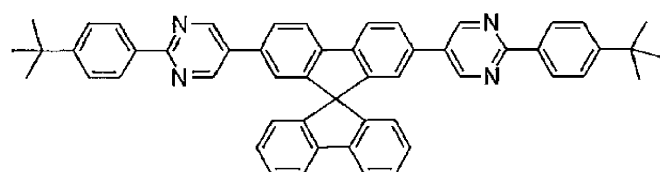
10



20



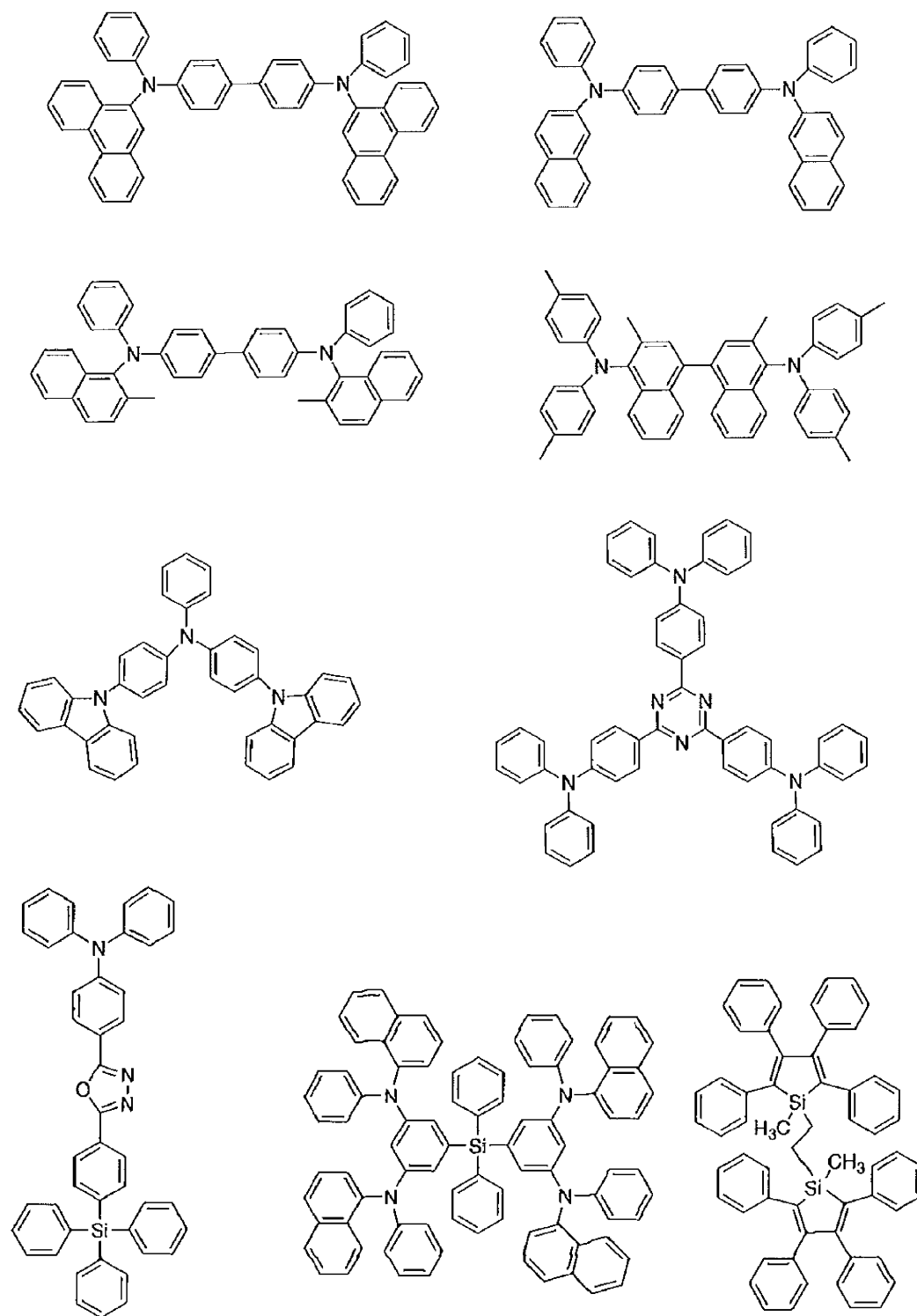
30



40

【0056】

【化 17】

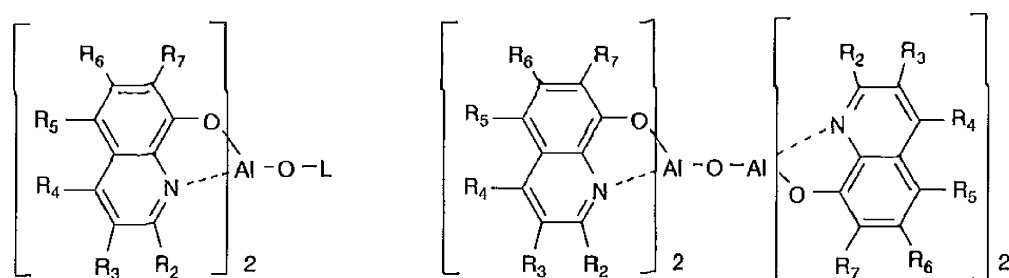


10

20

30

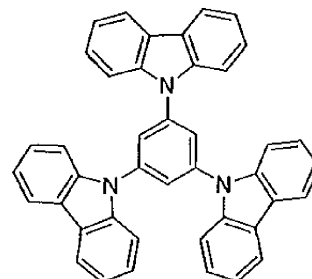
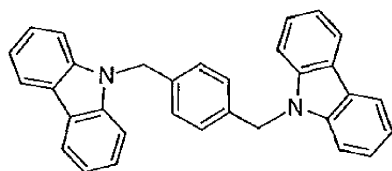
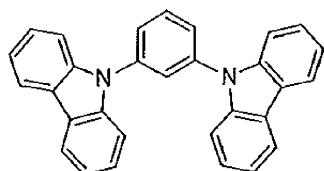
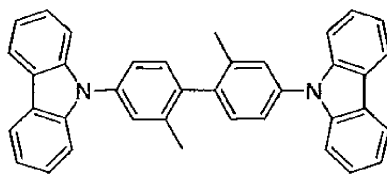
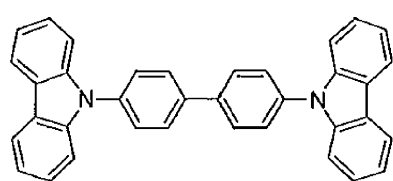
40



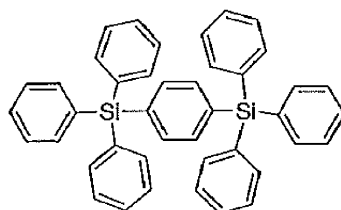
【0057】

50

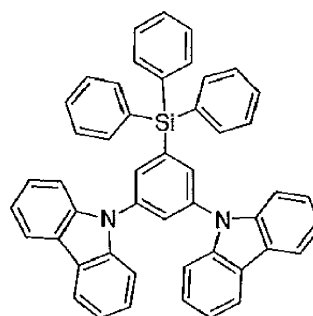
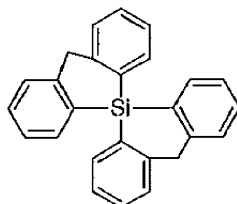
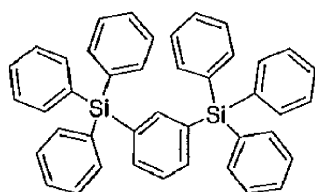
【化 1 8】



10



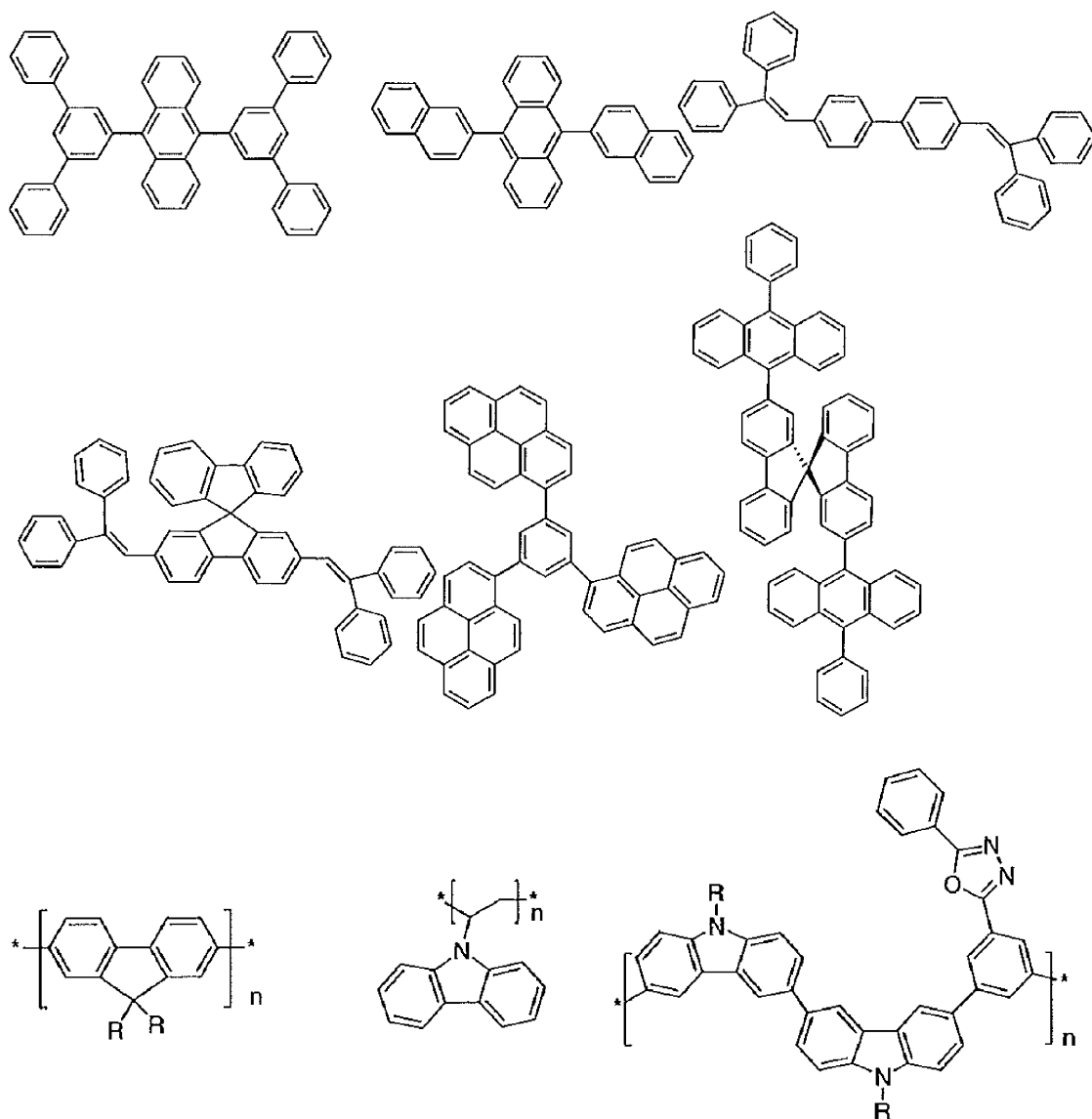
20



30

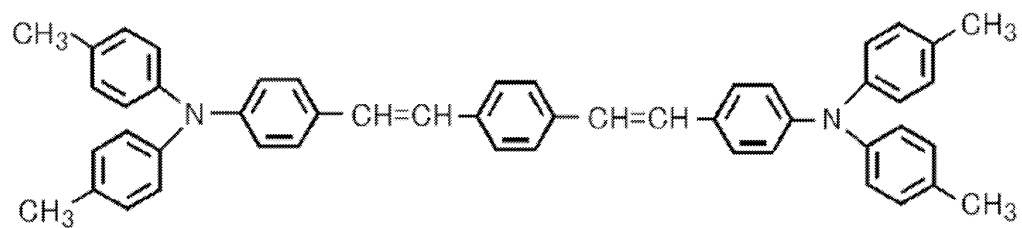
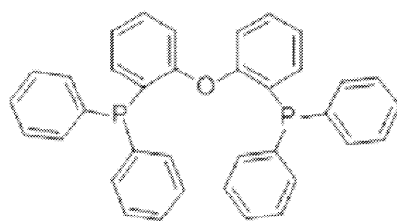
【 0 0 5 8】

【化 1 9】

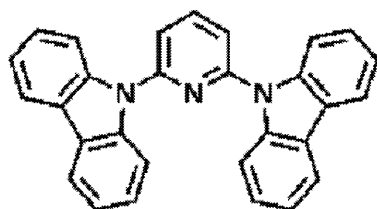


【 0 0 5 9】

【化 2 0】



10



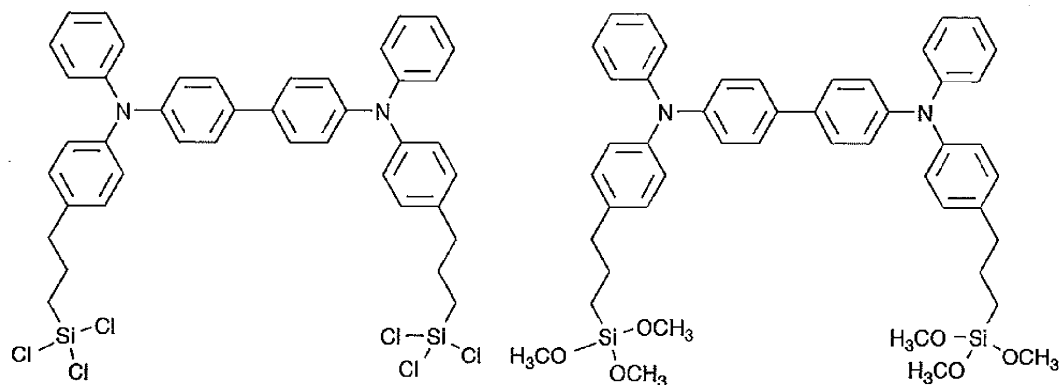
20

【 0 0 6 0】

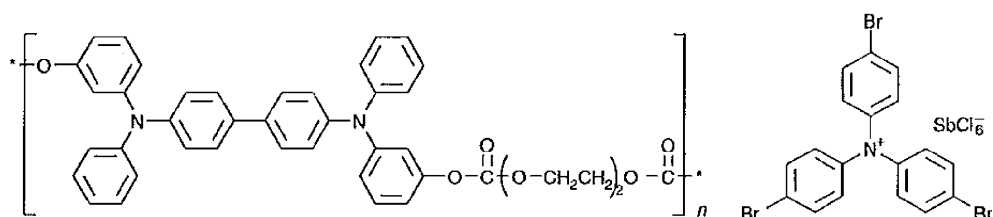
次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 6 1】

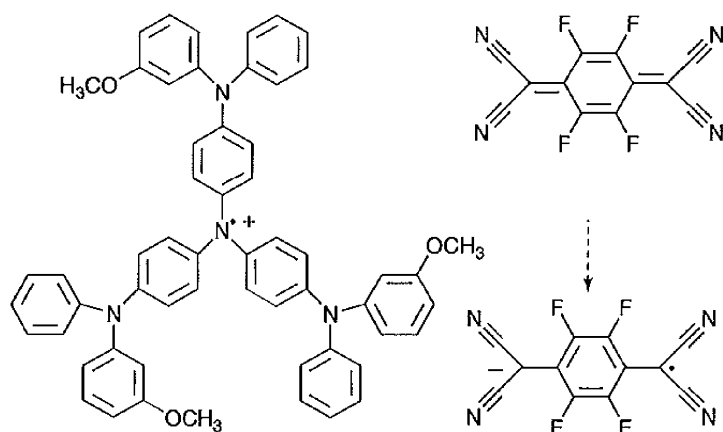
【化 2 1】



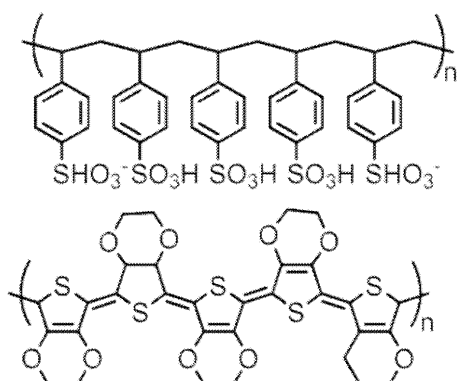
10



20



30



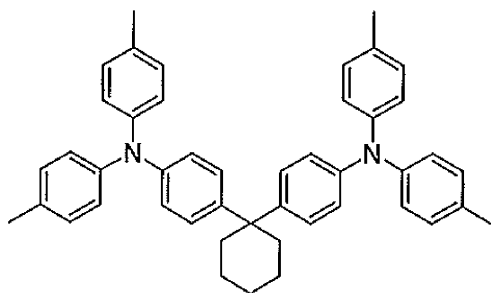
40

【0062】

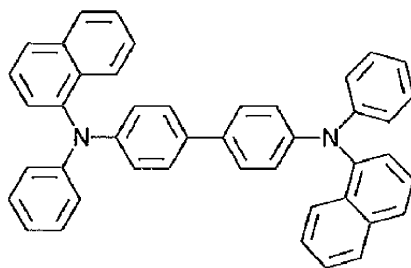
次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0063】

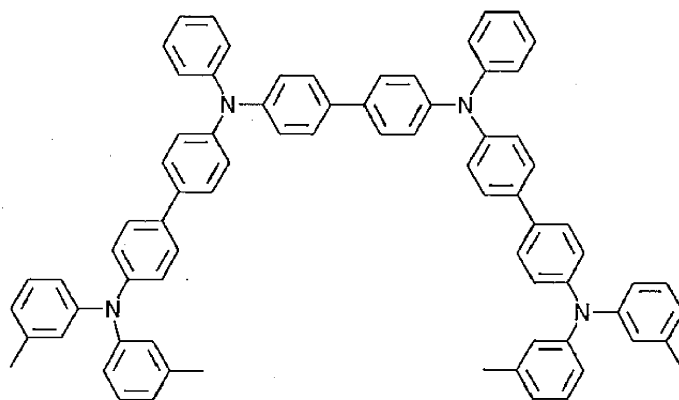
【化 2 2】



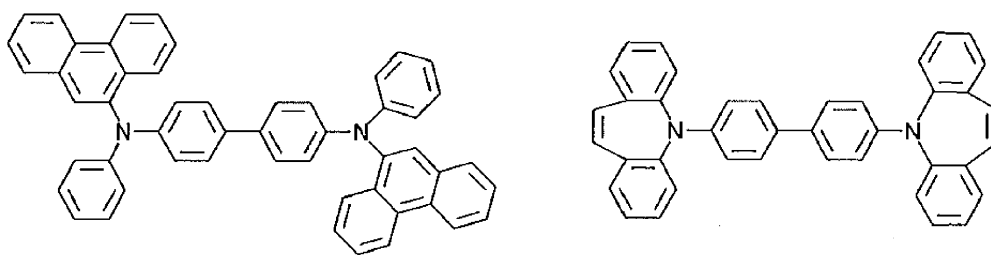
10



20

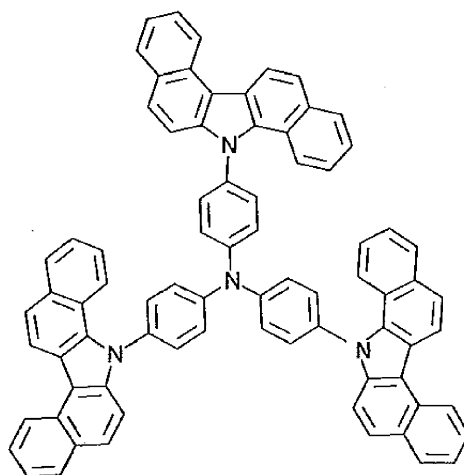
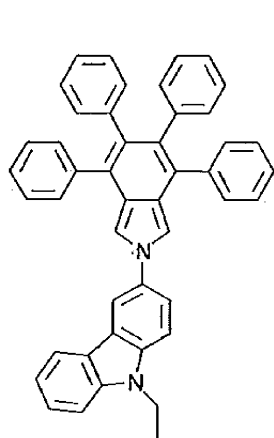


30



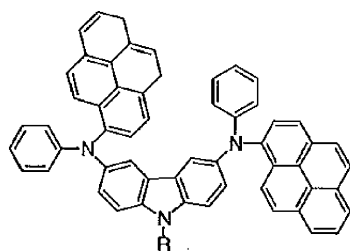
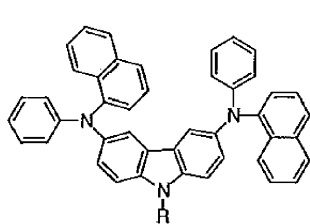
【 0 0 6 4】

【化 2 3】



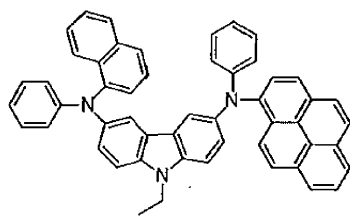
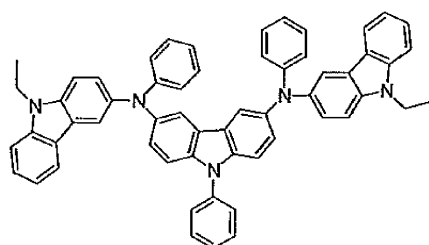
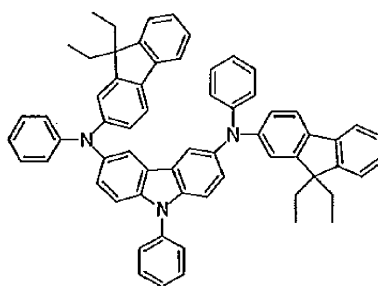
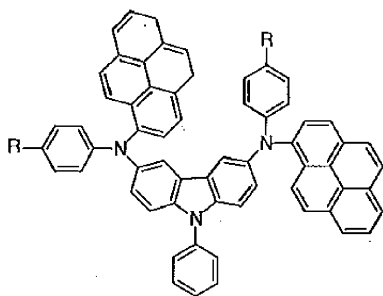
10

20



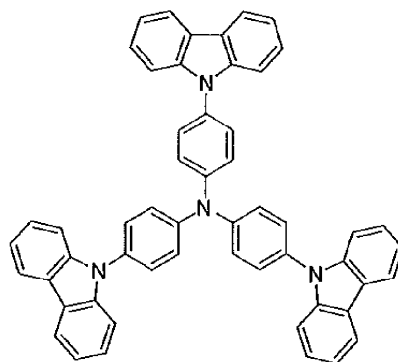
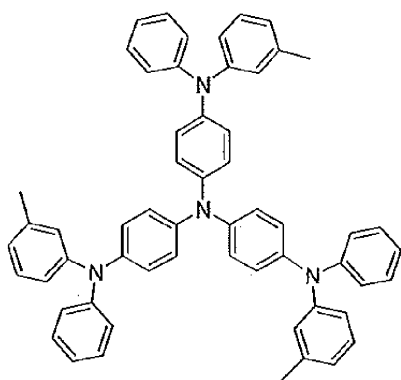
30

40

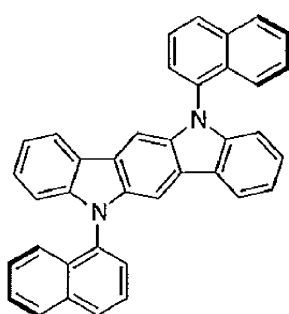
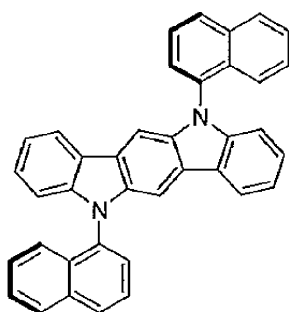


【 0 0 6 5 】

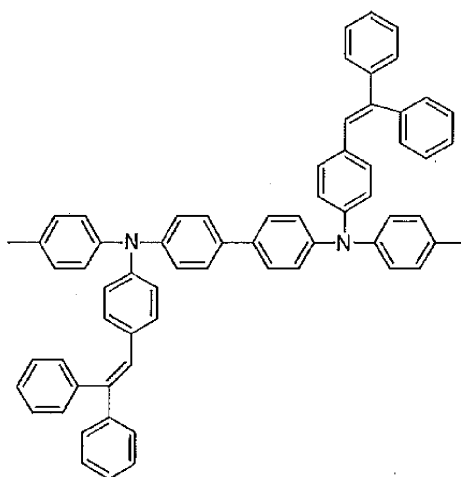
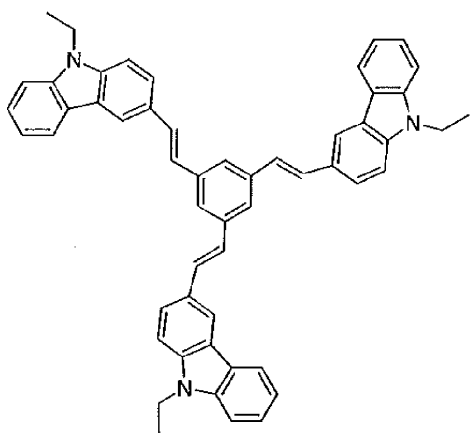
【化 2 4】



10



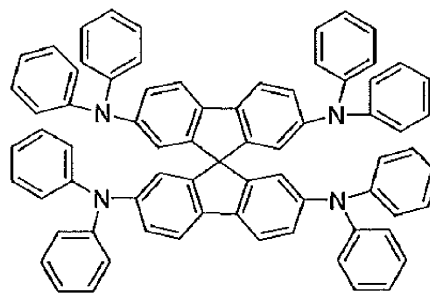
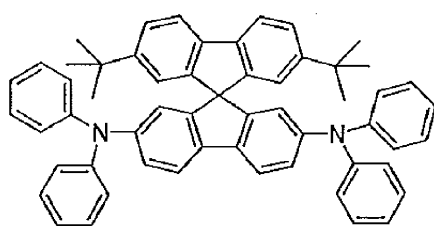
20



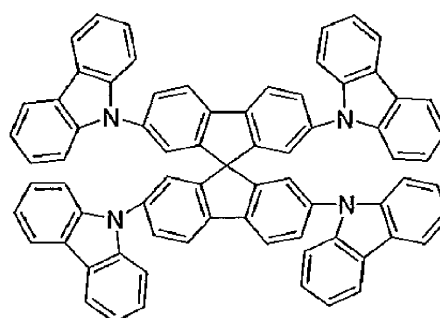
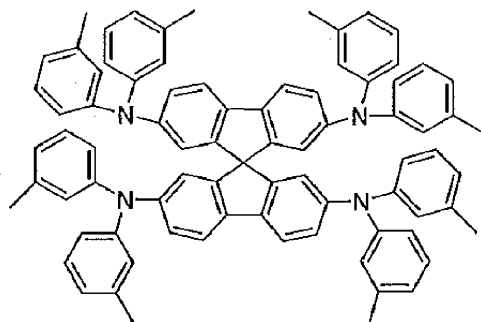
30

【0066】

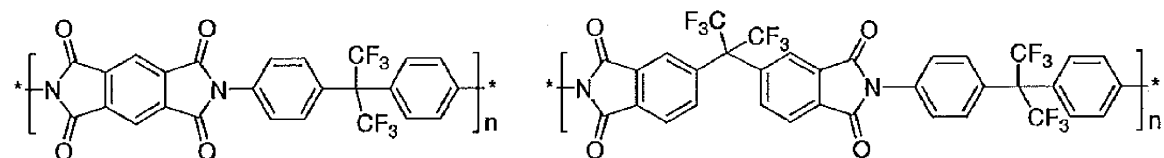
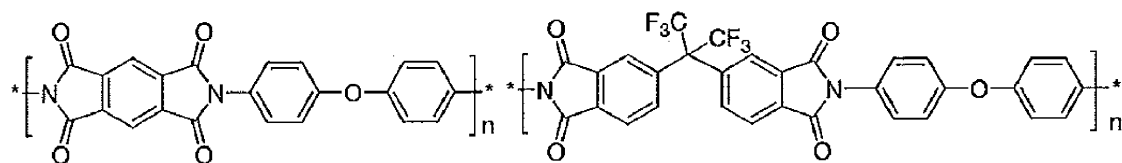
【化 2 5】



10



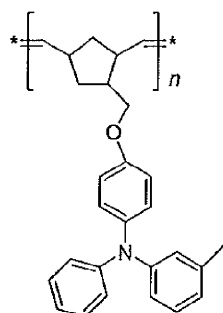
20



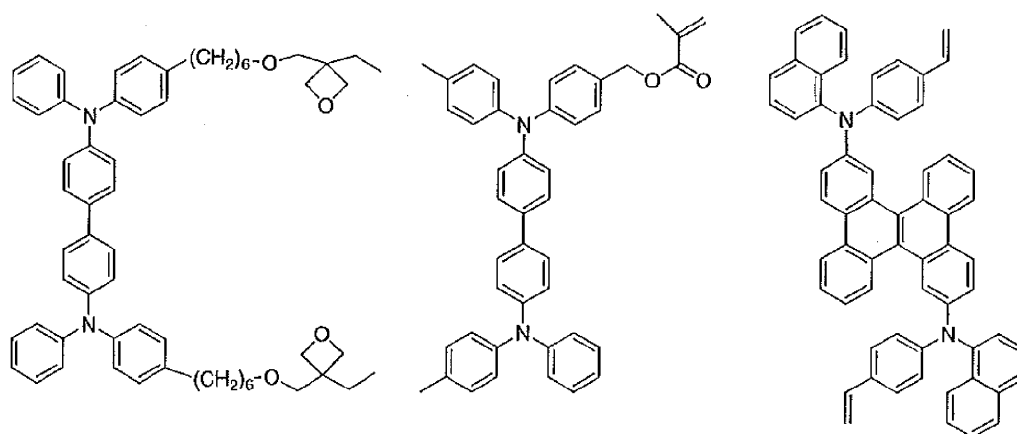
30

【 0 0 6 7 】

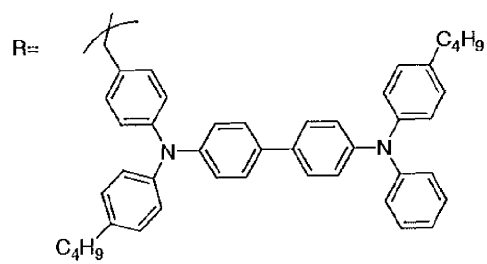
【化 2 6】



10



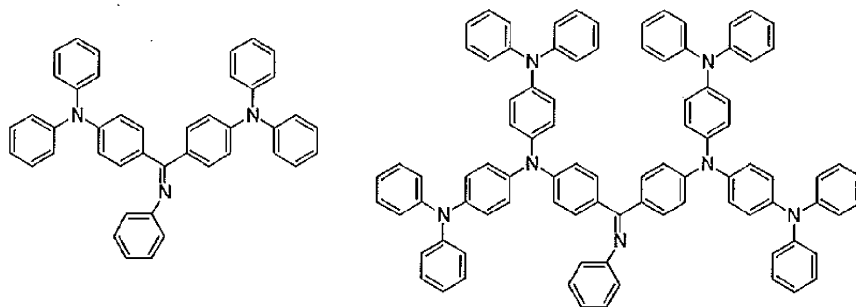
20



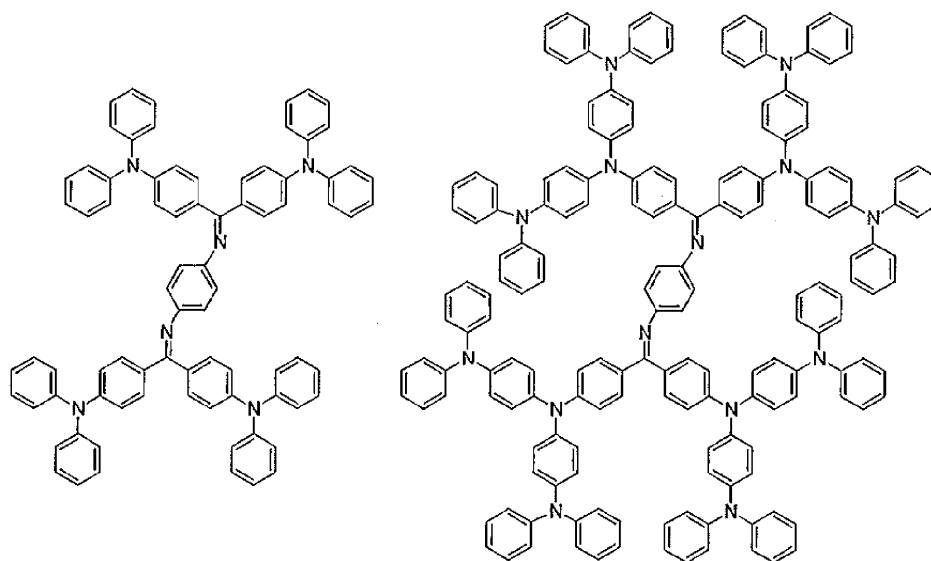
30

【 0 0 6 8】

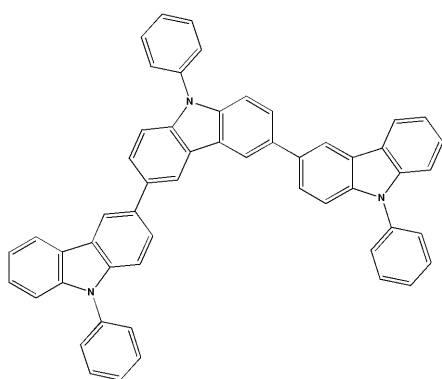
【化 2 7】



10



20



30

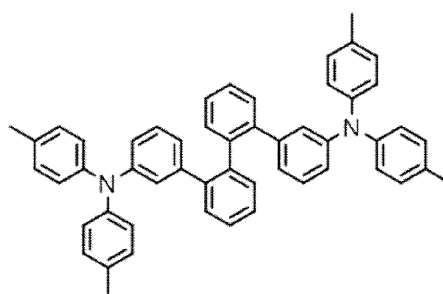
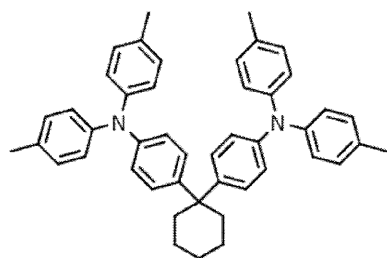
【0069】

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。

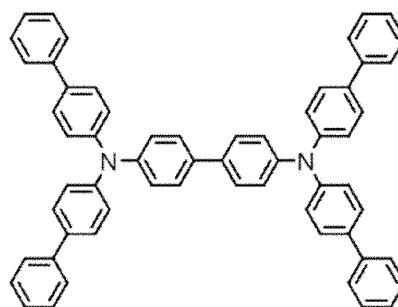
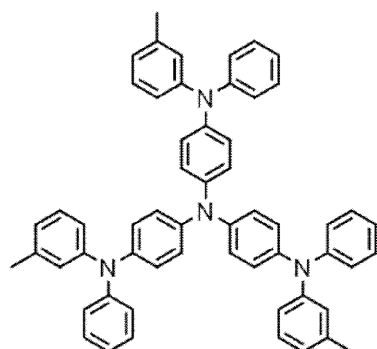
【0070】

40

【化 2 8】



10



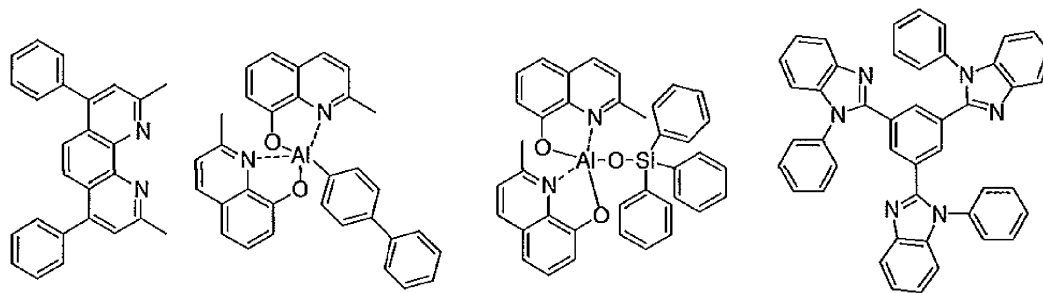
20

【 0 0 7 1】

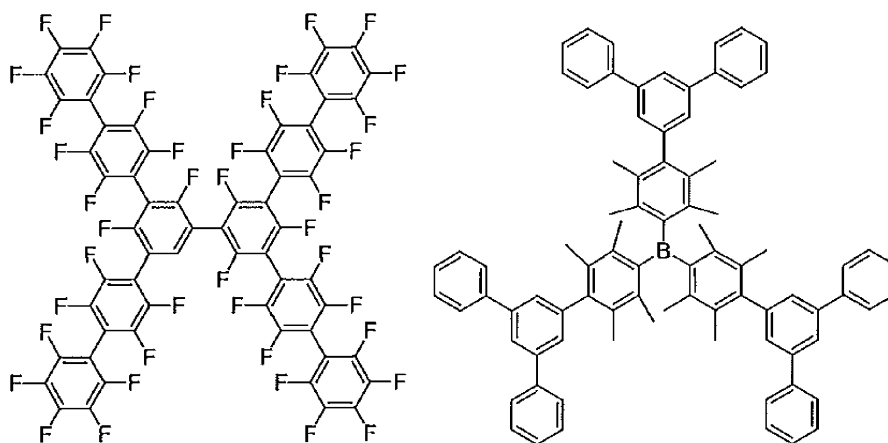
次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 7 2】

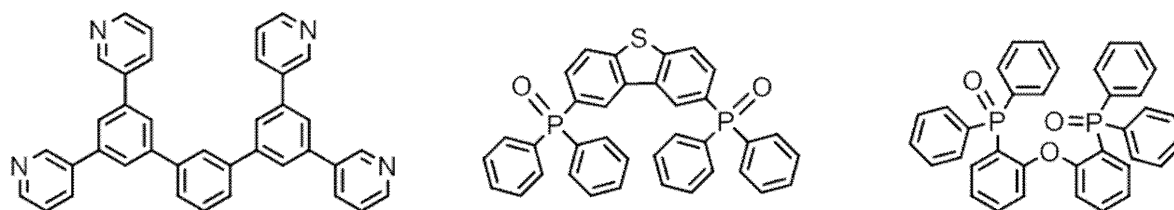
【化 2 9】



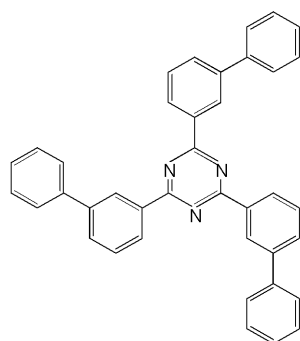
10



20



30



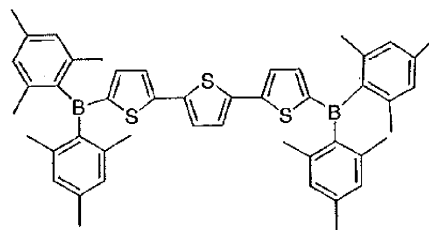
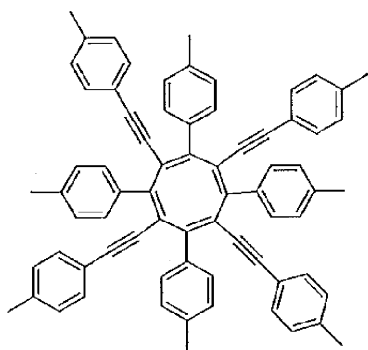
40

【0073】

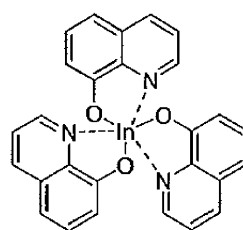
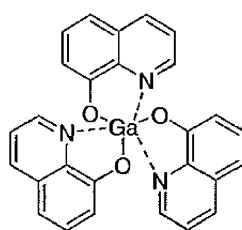
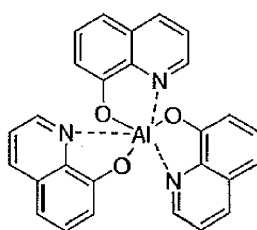
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0074】

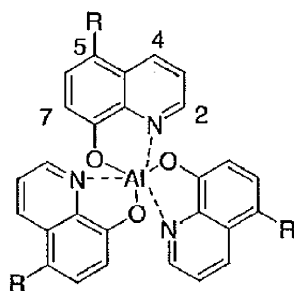
【化 3 0】



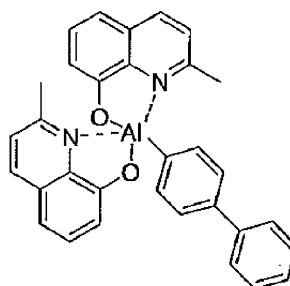
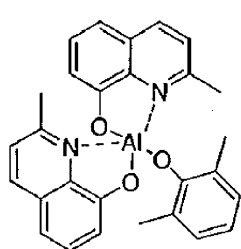
10



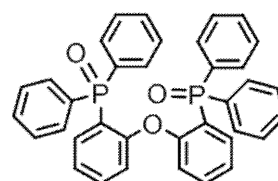
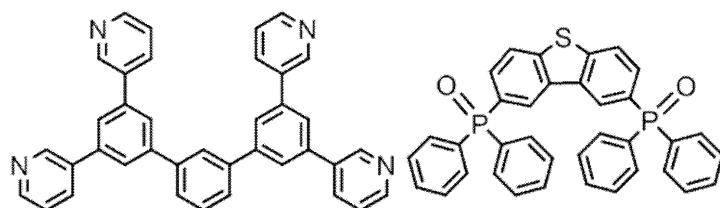
20



30

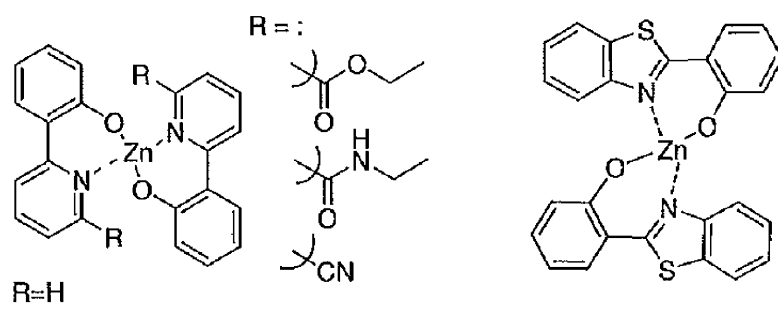


40

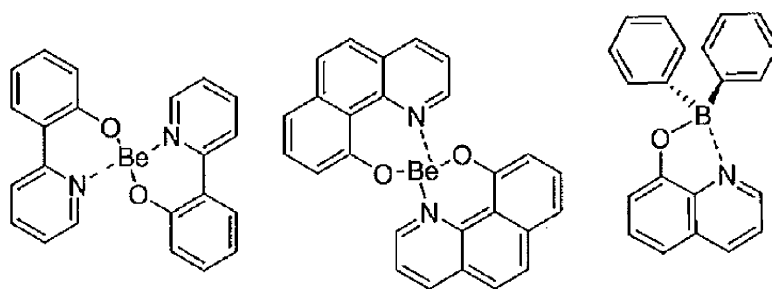


【0 0 7 5】

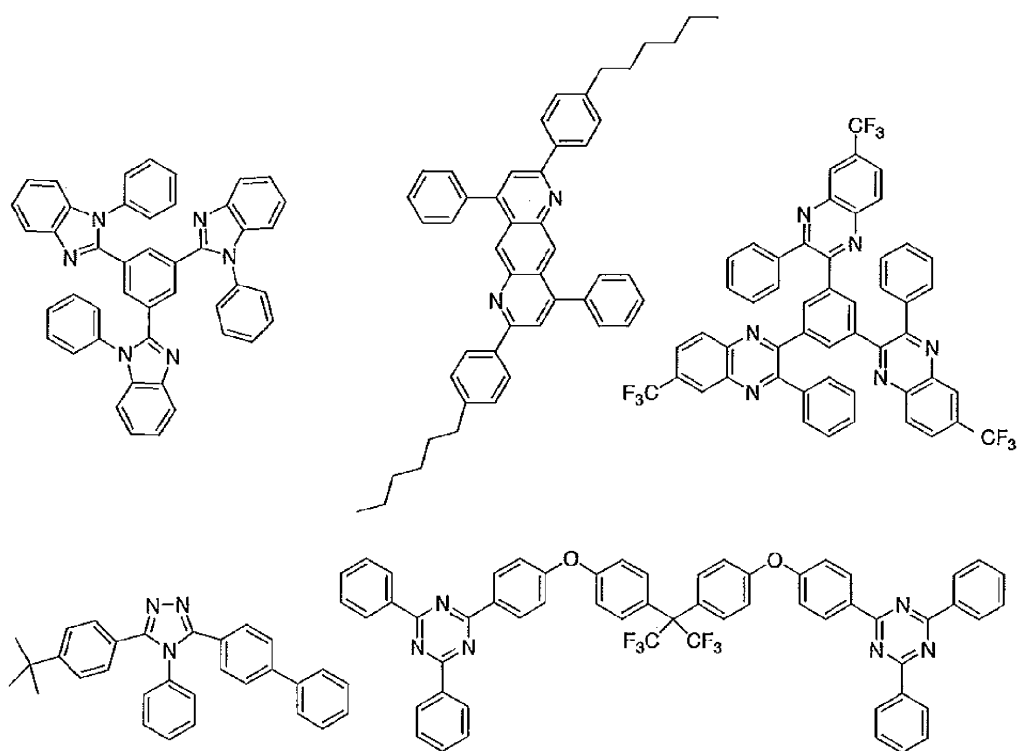
【化 3 1】



10



20

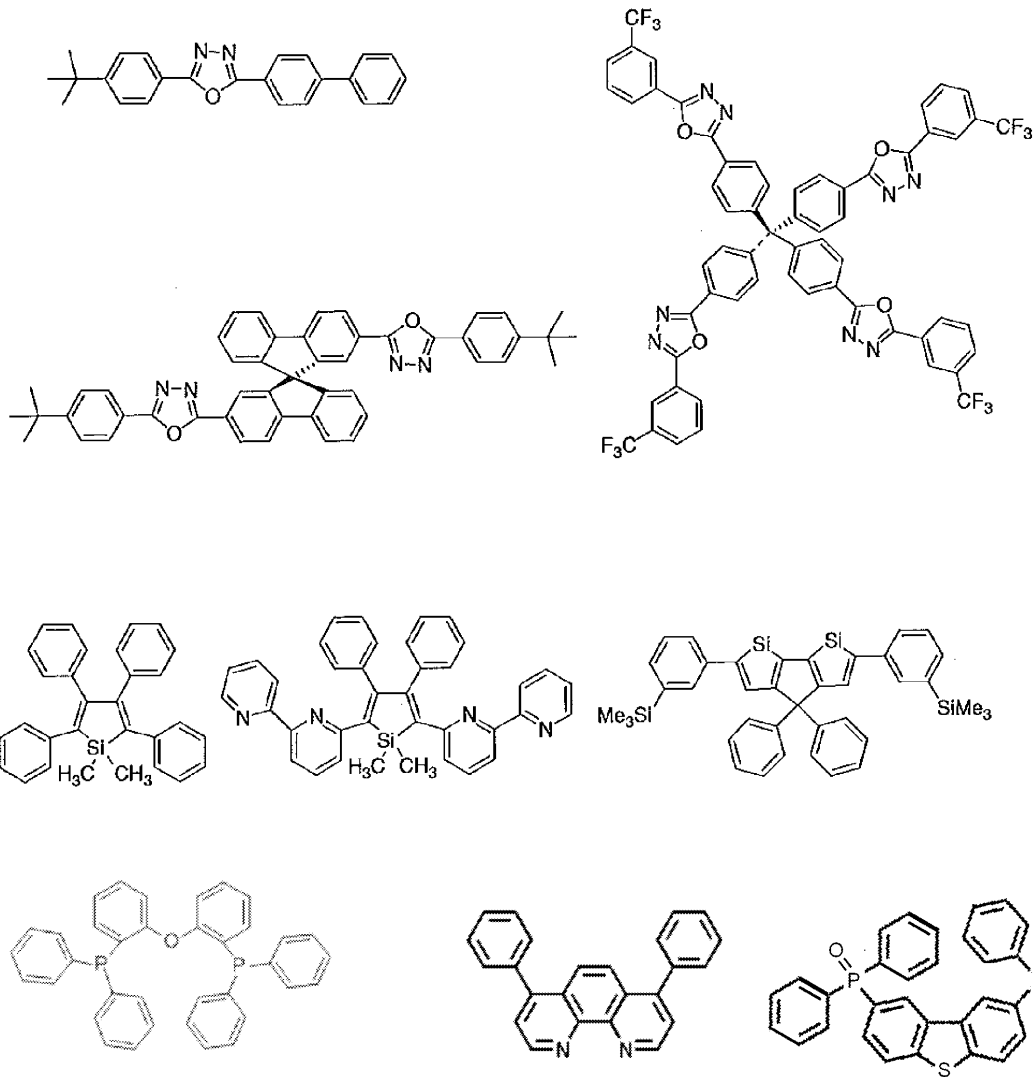


30

40

【0076】

【化 3 2】



10

20

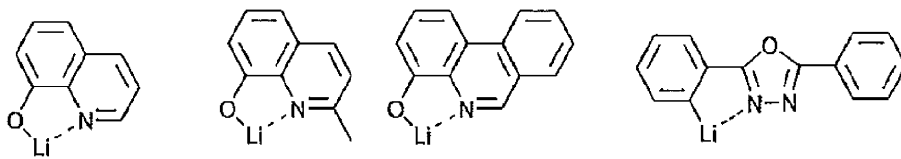
30

【0077】

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。

【0078】

【化 3 3】



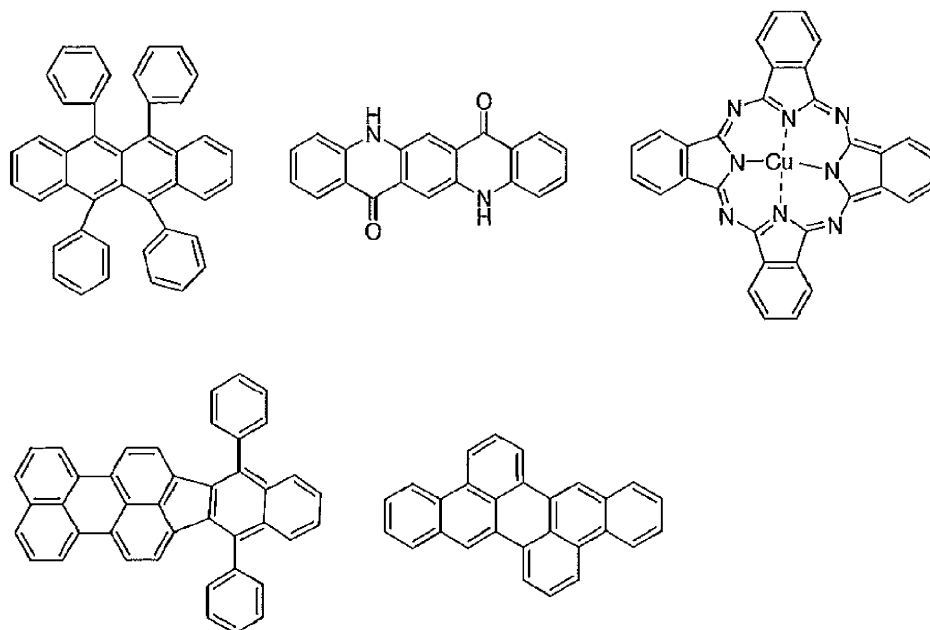
【0079】

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。

【0080】

40

【化 3 4】



10

【0081】

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。

20

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

【0082】

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、有用性が高い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レクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

30

40

【実施例】

【0083】

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。なお、光励起下の発光量子収率の計測には、絶対PL量子収率測定装置(浜松ホトニクス(株)製:Quantaurus-QY)を用いた。PLスペクトルおよび発光寿命特性の評価は、ストリークカメラ(浜松ホトニクス(株)製C4334型)を検出器に、窒素レーザー(Lasertechnik Berlin社製:MNL200)を励起光源に用いて測定した。EL素子のELスペクトルや電流-電圧-発光特性の評価に

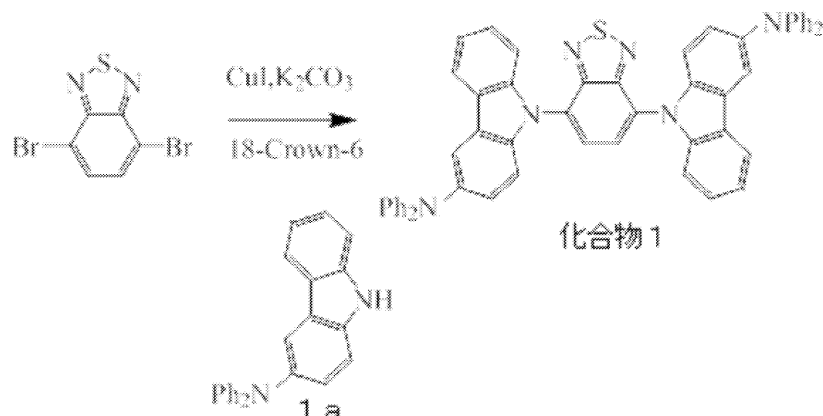
50

は外部量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製：C 9 9 2 0 - 1 2）を用いて行った。

【0084】

（合成例 1） 化合物 1 の合成

【化 3 5】



10

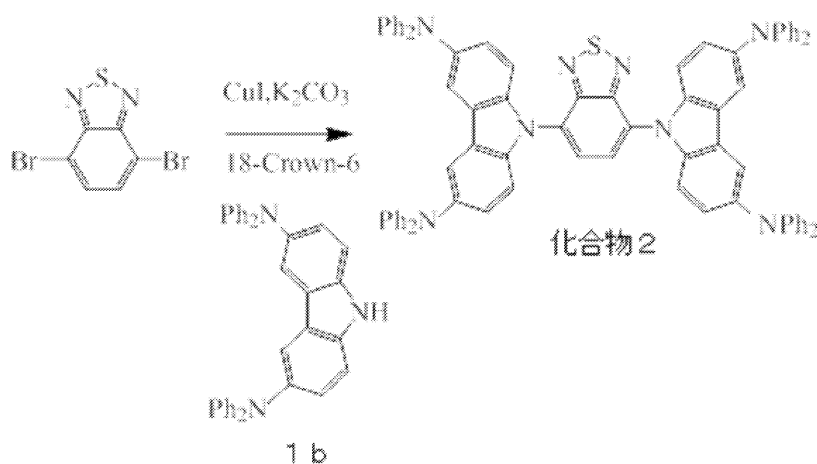
ジブロモベンゾチアゾール（2.94 g, 10 mmol）、カルバゾール誘導体 1 a（9.36 g, 28 mmol）、ヨウ化銅（0.57 g, 3 mmol）、および 18-クラウン-6（0.26 g, 1 mmol）をドデシルベンゼン 88 ml に加え、内温を 220℃ に保ちながら 96 時間加熱した。放冷後、この混合物にヘキサン 200 ml 加えてろ過し、水、メタノール、水、メタノールの順で洗浄した。次に、洗浄後の混合物を、乾燥機で乾燥した後、SiO₂ のカラムクロマトグラフィーにより、クロロホルム：ヘキサン = 1：1 の混合溶媒を展開溶媒に用いて精製し、化合物 1 を収量 2.0 g、収率 25% で得た。更に、得られた化合物 1 の精製物を、430℃、1 Pa 以下の条件で昇華精製した。¹H NMR（600 MHz, CDCl₃）δ 8.6–8.4（2H）、8.1–7.8（4H）、7.6–7.3（8H）、7.3–6.8（22H）；MS（70 eV, EI）m/z = 800（M⁺）

20

【0085】

（合成例 2） 化合物 2 の合成

【化 3 6】



30

40

ジブロモベンゾチアゾール（2.94 g, 10 mmol）とカルバゾール誘導体 1 a（9.36 g, 28 mmol）の代わりに、ジブロモベンゾチアゾール（0.88 g, 3 mmol）とカルバゾール誘導体 1 b（4.21 g, 8.4 mmol）を出発物質として用いる以外は、合成例 2 と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物 2 を収量 1.37 g、収率 40% で得た。その後、得られた化合物 2 の精製物を、～430℃、1 Pa 以下の条件で昇華精製した。

¹H NMR（600 MHz, CDCl₃）δ 8.2–7.8（6H）、7.6–7.3（

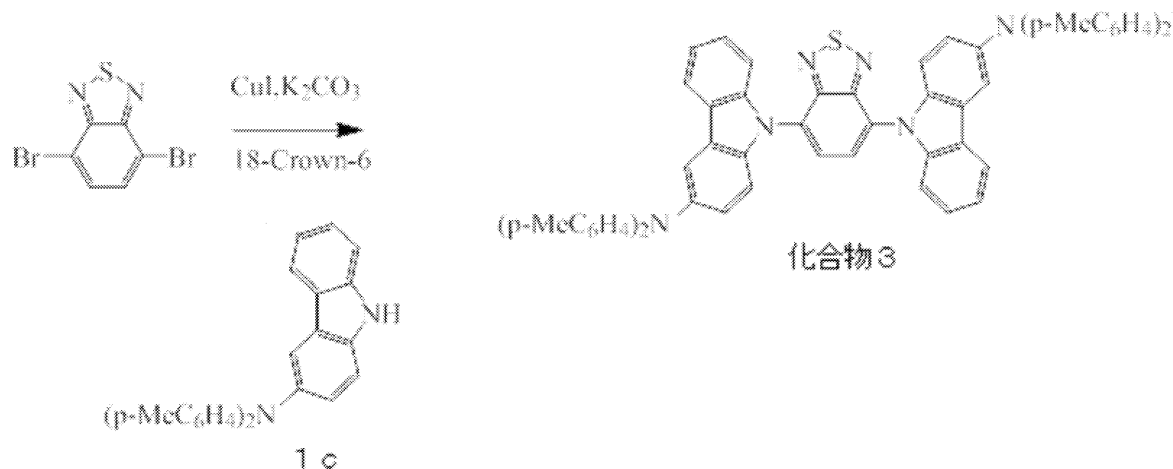
50

6 H)、7. 3-6. 8 (42 H) ; MS (MALDI) $m/z = 1135 (M^+)$

【0086】

(合成例3) 化合物3の合成

【化37】



10

ジプロモベンゾチアゾール (2.94 g, 10 mmol) とカルバゾール誘導体 1a (9.36 g, 28 mmol) の代わりに、ジプロモベンゾチアゾール (1.47 g, 5 mmol) とカルバゾール誘導体 1c (5.07 g, 14 mmol) を出発物質として用いる以外は、合成例1と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物3を収量0.86 g、収率20%で得た。その後、化合物3の精製物を、430℃、1 Pa以下の条件で昇華精製した。

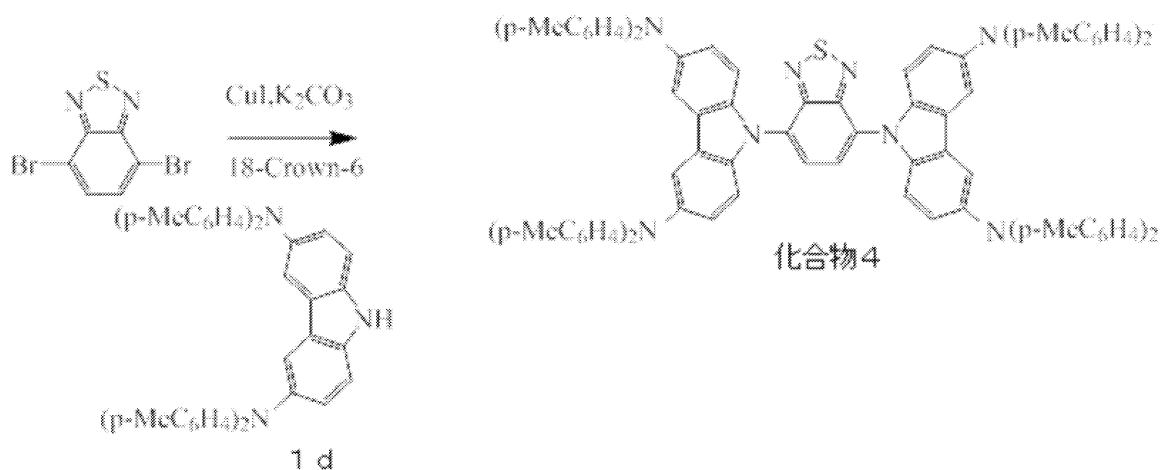
20

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.6-8.4 (2H), 8.1-7.8 (4H)、7.6-7.3 (8H)、7.3-6.8 (18H)、2.5-2.3 (12H) ; MS (70 eV, EI) $m/z = 857 (M^+)$

【0087】

(合成例4) 化合物4の合成

【化38】



30

ジプロモベンゾチアゾール (2.94 g, 10 mmol) とカルバゾール誘導体 1a (9.36 g, 28 mmol) の代わりに、ジプロモベンゾチアゾール (0.88 g, 5 mmol) とカルバゾール誘導体 1d (4.69 g, 8.4 mmol) を出発物質として用いる以外は、合成例1と同様の合成工程およびカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、化合物4を収量1.42 g、収率38%で得た。その後、得られた化合物4の精製物を、430℃、1 Pa以下の条件で昇華精製した。

40

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.3-7.8 (6H), 7.7-7.3 (

50

6 H)、7. 3-6. 8 (3 4 H)、2. 5-2. 3 (2 4 H) ; MS (MALDI) m/z = 1 2 4 7 (M+)

【0088】

(実施例1) 化合物1を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

石英基板上に真空蒸着法にて、真空度 10^{-3} Pa 以下の条件にて化合物1とmCPとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物1の濃度が1重量%である薄膜を30nmの厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。

この有機フォトルミネッセンス素子の過渡減衰曲線を図2に示す。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2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。図2から、化合物1の即時蛍光の発光寿命は4.9ns、遅延蛍光の発光寿命は103 μ sと520 μ sの2成分を含むものであった。

有機フォトルミネッセンス素子の337nm励起光による即時蛍光の発光スペクトルを測定した結果と、337nm励起光による遅延蛍光の発光スペクトルを測定した結果を図3に併せて示す。また、図3から、化合物1の有機フォトルミネッセンス素子の最大蛍光波長PLmaxは633nmであった。また、即時蛍光と遅延蛍光を合わせたフォトルミネッセンス量子効率7.9%であり、このうち即時蛍光のフォトルミネッセンス量子効率は6.6%であった。

【0089】

(実施例2) 化合物2を用いた有機フォトルミネッセンス素子の作製と評価

化合物1のかわりに化合物2を用いた点を変更して、実施例1と同じ方法により有機フォトルミネッセンス素子を作製し、過渡減衰曲線と、即時蛍光および遅延蛍光の発光スペクトルを測定した。過渡減衰曲線を測定した結果を上記の図2に示し、337nm励起光による即時蛍光の発光スペクトルを測定した結果と、337nm励起光による遅延蛍光の発光スペクトルを測定した結果を図4に併せて示す。

図2から、化合物2の有機フォトルミネッセンス素子で遅延蛍光を確認することができた。即時蛍光の発光寿命は5.4ns、遅延蛍光の発光寿命は103 μ sと343 μ sの2成分を含むものであった。また、図4から、化合物2の有機フォトルミネッセンス素子の最大蛍光波長PLmaxは640nmであった。また、即時蛍光と遅延蛍光を合わせたフォトルミネッセンス量子効率は9.7%であり、このうち即時蛍光のフォトルミネッセンス量子効率は8.8%であった。

【0090】

(実施例3) 化合物2を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

膜厚100nm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 10^{-3} Pa 以下で積層した。まず、ITO上に α -NPDを35nmの厚さに形成した。次に、化合物2とCBPを異なる蒸着源から共蒸着し、30nmの厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物2の濃度は6.0重量%とした。

次に、TPBiを60nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を80nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図5に示し、電圧-電流密度特性を図6に示し、電流密度-外部量子効率特性を図7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0.1mA/cm²の電流密度下で

2. 3%の外部量子効率が得られた。

【0091】

(実施例4) 化合物3を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

化合物2のかわりに化合物3を用いて、実施例3と同じ方法により有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを上記の図5に示し、電圧－電流密度特性を上記の図6に示し、電流密度－外部量子効率特性を上記の図7に示す。

【0092】

(実施例5) 化合物4を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

化合物2のかわりに化合物4を用いて、実施例3と同じ方法により有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを上記の図5に示し、電圧－電流密度特性を上記の図6に示し、電流密度－外部量子効率特性を上記の図7に示す。

【0093】

(比較例1) 比較化合物を用いた検討

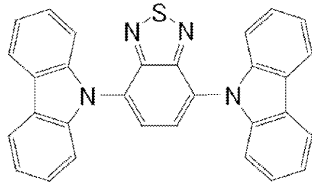
下記の比較化合物1のトルエン溶液(濃度: 10^{-5} M)を調製して、窒素バブリングを行った場合と行わなかった場合のそれぞれについて過渡減衰曲線を測定した。結果を図8に示す。即時蛍光の発光寿命は窒素バブリングを行った場合が19.7 nsで、窒素バブリングを行わなかった場合が16.9 nsであり、いずれの場合においても遅延蛍光は観測されなかった。

【0094】

10

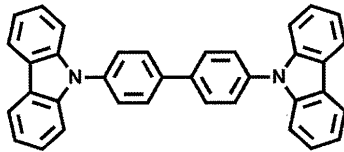
20

【化 3 9】

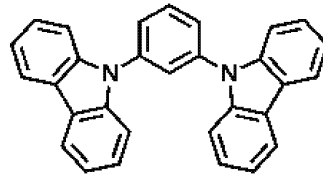


比較化合物 1

10

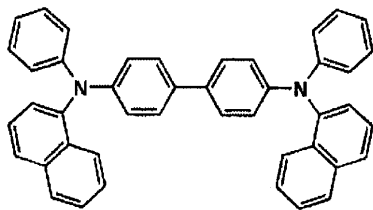


CBP

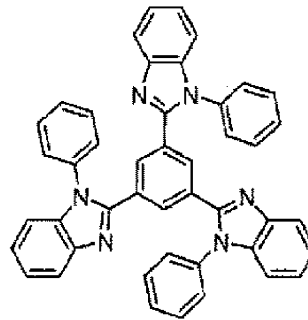


mCP

20



α-NPD



TPBi

【産業上の利用可能性】

30

【0095】

本発明の化合物は発光材料として有用である。このため本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子用の発光材料として効果的に用いられる。本発明の化合物の中には、遅延蛍光が放射するものも含まれているため、発光材料として有用性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。

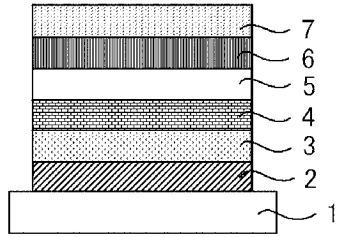
【符号の説明】

【0096】

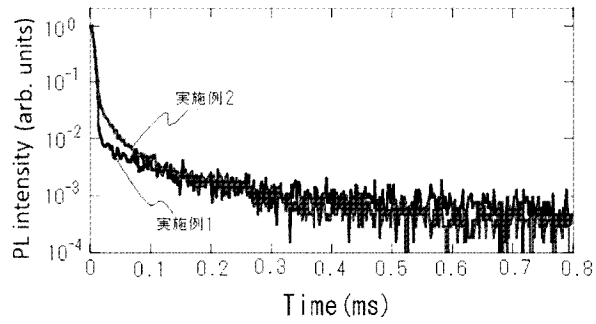
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

40

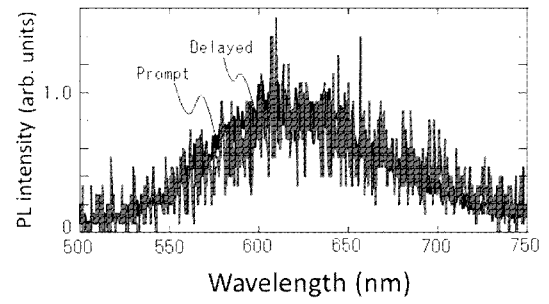
【図 1】



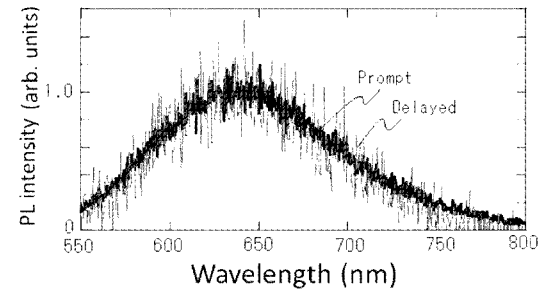
【図 2】



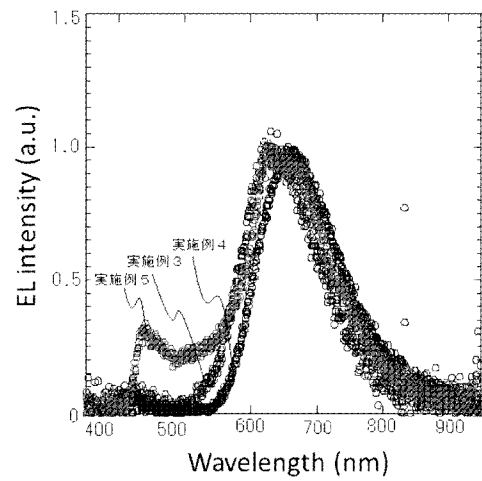
【図 3】



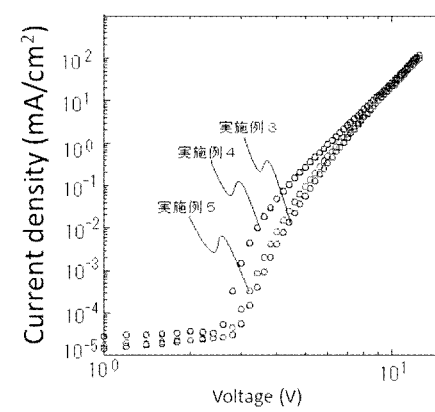
【図 4】



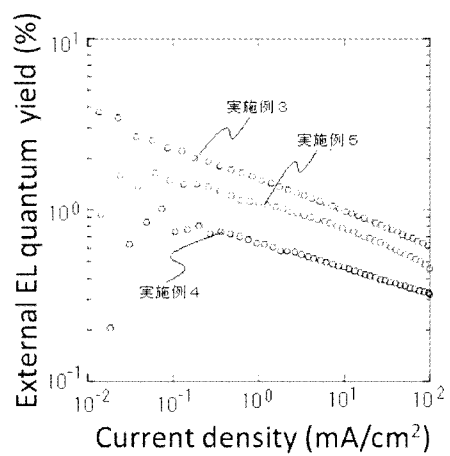
【図 5】



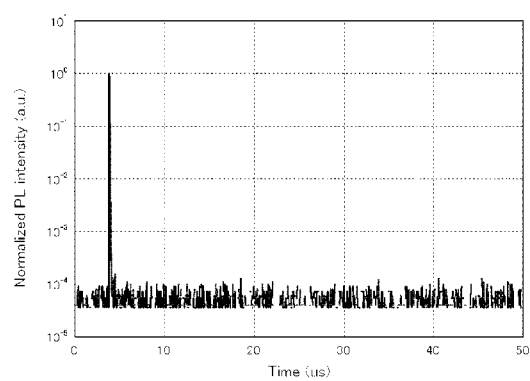
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 志津 功將

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

(72)発明者 安達 千波矢

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 BB01 BB02 BB03 CC04 DD59 DD66 DD69

4C063 AA03 BB02 CC67 DD08 EE10

专利名称(译)	发光材料，有机发光元件和化合物		
公开(公告)号	JP2015129240A	公开(公告)日	2015-07-16
申请号	JP2014001852	申请日	2014-01-08
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 日本化药有限公司		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 日本化药有限公司		
[标]发明人	桑原博一 平田修造 志津功将 安達千波矢		
发明人	桑原 博一 平田 修造 志津 功将 安達 千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 C07D417/14 H01L51/50		
CPC分类号	C07D417/14 C07D417/04 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1051 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012		
FI分类号	C09K11/06 C07D417/14.CSP H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.655 C09K11/06.630		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD69 4C063/AA03 4C063/BB02 4C063/CC67 4C063/DD08 4C063/EE10		
其他公开文献	JP6383538B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-1852 (P2014-1852) 平成26年1月8日 (2014.1.8)	(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 (71) 出願人 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 (74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス (72) 発明者 桑原 博一 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 研究開発本部研究企画部内 (72) 発明者 平田 修造 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
要解决的问题：提供一种可用作发光材料的化合物。包含式(1)表示的化合物的发光材料。[R1至R4中的至少两个是由式(2)表示的基团；其他R1至R4是除H以外的基团或由式(2)表示的基团。取代基(X1〜X8是可能具有取代基的N或C，X1〜X8至少一个C具有取代基；L1是取代或未取代的亚芳基，或取代或未取代的亚杂芳基；n1为0或1)] [选择图] 无	最終頁に続く		