

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5605720号
(P5605720)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

C O 7 D 401/14 (2006. 01)

C O 7 D 209/86 (2006. 01)

C O 9 K 11/06

H O 5 B 33/14

H O 5 B 33/22

H O 5 B 33/22

C O 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 8 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-40308 (P2012-40308)
 (22) 出願日 平成24年2月27日 (2012. 2. 27)
 (65) 公開番号 特開2012-193352 (P2012-193352A)
 (43) 公開日 平成24年10月11日 (2012. 10. 11)
 審査請求日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 13/220319
 (32) 優先日 平成23年8月29日 (2011. 8. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-42965 (P2011-42965)
 (32) 優先日 平成23年2月28日 (2011. 2. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504145342
 国立大学法人九州大学
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 安達 千波矢
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 国立大学法人九州大学内
 (72) 発明者 合志 憲一
 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 吉田 巧
 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】 遅延蛍光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 (1) ~ (4) で表される条件を満たすアクセプター化合物とドナー化合物の混合物を含むことを特徴とする遅延蛍光材料。

$$\text{式 (1)} \quad T_1^A - S_1 > 0.2 \text{ eV}$$

$$\text{式 (2)} \quad T_1^D - S_1 \geq 0.2 \text{ eV}$$

$$\text{式 (3)} \quad |LUMO^A| > 2.0 \text{ eV}$$

$$\text{式 (4)} \quad |HOMO^D| \leq 5.3 \text{ eV}$$

[上式において、 T_1^A はアクセプター化合物のリン光スペクトルにおける短波長側のピーク波長で規定される励起三重項エネルギーを表し、 T_1^D はドナー化合物のリン光スペクトルにおける短波長側のピーク波長で規定される励起三重項エネルギーを表し、 S_1 は発光層で観測されるエキサイプレックス発光のピーク波長で規定されるエキサイプレックスの励起一重項エネルギーを表し、 $LUMO^A$ はアクセプター化合物のLUMOのエネルギー準位を表し、 $HOMO^D$ はドナー化合物のHOMOのエネルギー準位を表す。]

【請求項 2】

前記ドナー化合物のモル含有率が下記式 (5) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の遅延蛍光材料。

$$\text{式 (5)} \quad 0.2 < D / (A + D) < 0.6$$

[上式において、 D はドナー化合物の含有量 (単位モル) を表し、 A はアクセプター化合物の含有量 (単位モル) を表す。]

【請求項 3】

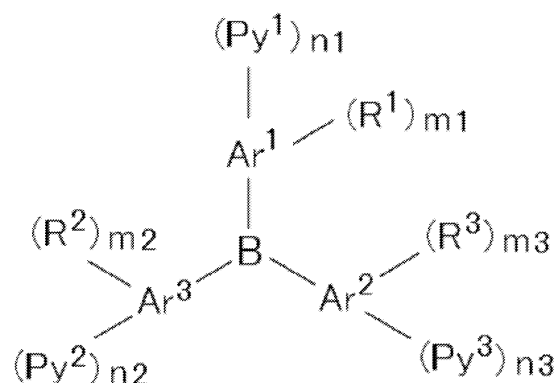
前記アクセプター化合物がホウ素原子またはリン原子を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の遅延蛍光材料。

【請求項 4】

前記アクセプター化合物が下記の一般式 [1] ～ [4] のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 3 に記載の遅延蛍光材料。

【化 1】

一般式 [1]



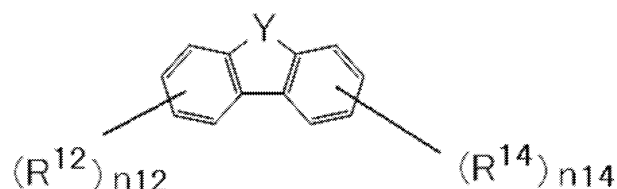
10

[一般式 [1] において、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、各々独立に芳香族炭化水素環を表し； R^1 、 R^2 および R^3 は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； Py^1 、 Py^2 および Py^3 は、各々独立に、置換もしくは無置換ピリジル基を表し； m_1 、 m_2 および m_3 は、各々独立に、0 ～ 4 のいずれかの整数を表し； n_1 、 n_2 および n_3 は、各々独立に、1 ～ 3 のいずれかの整数を表す。]

20

【化 2】

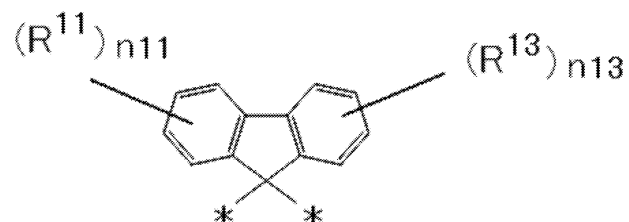
一般式 [2]



30

[一般式 [2] において、Y は

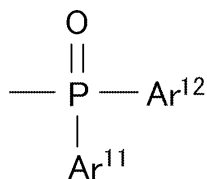
【化 3】



40

S または SO_2 を表す。*印は結合位置を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、

【化 4】

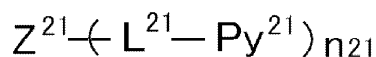


を表し； Ar^{11} および Ar^{12} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基を表し； n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} および n_{14} は、各々独立に、0～2のいずれかの整数を表し、 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} および n_{14} の総和は1以上である。]

10

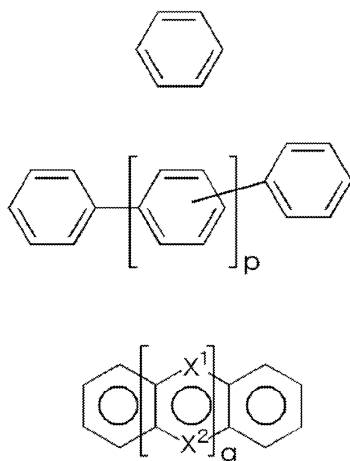
【化 5】

一般式 [3]



[一般式 [3] において、 Z^{21} は下記のいずれかの構造：

【化 6】



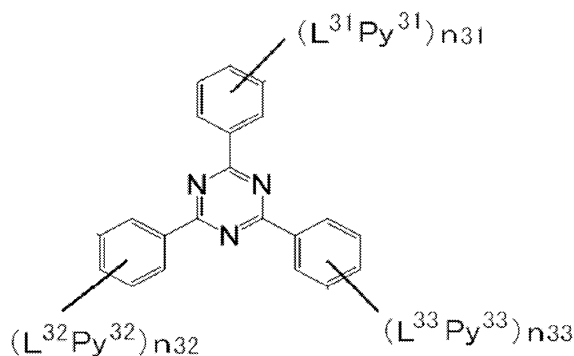
20

を表し； X^1 および X^2 は、ともに ---CH--- であるか、 X^1 が単結合で X^2 が ---CH=CH--- であるか、 X^1 が ---CH=CH--- で X^2 が単結合であり； p は0～3のいずれかの整数を表し； q は0～3のいずれかの整数を表し； L^{21} は置換もしくは無置換のアリーレン基を表し； Py^{21} は置換もしくは無置換ピリジル基を表し； n_{21} は2～6のいずれかの整数を表す。]

30

【化 7】

一般式 [4]



40

[一般式 [4] において、 L^{31} 、 L^{32} および L^{33} は、各々独立に、単結合または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し； Py^{31} 、 Py^{32} および Py^{33} は、各々独立に、置換もしくは無置換ピリジル基を表し； n_{31} 、 n_{32} および n_{33} は、各々独立に、1～3の

50

いずれかの整数を表す。]

【請求項 5】

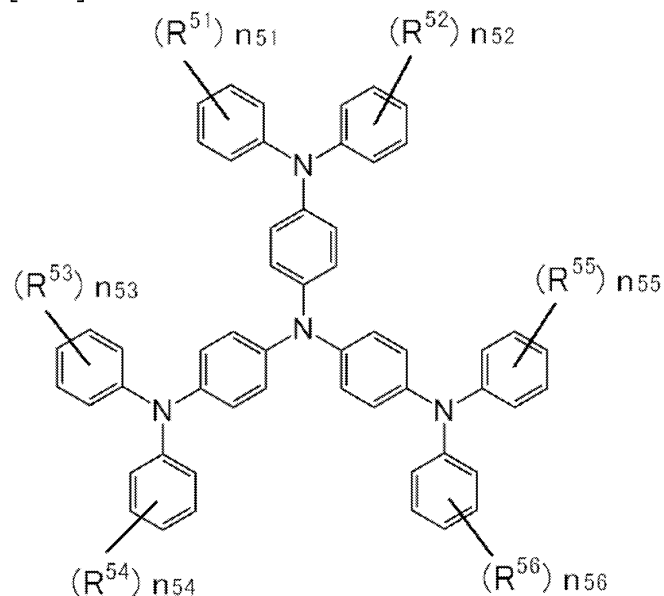
前記ドナー化合物が窒素原子を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の遅延蛍光材料。

【請求項 6】

前記ドナー化合物が下記の一般式 [11]～[15] のいずれかで表される構造を有することを特徴とする請求項 5 に記載の遅延蛍光材料。

【化 8】

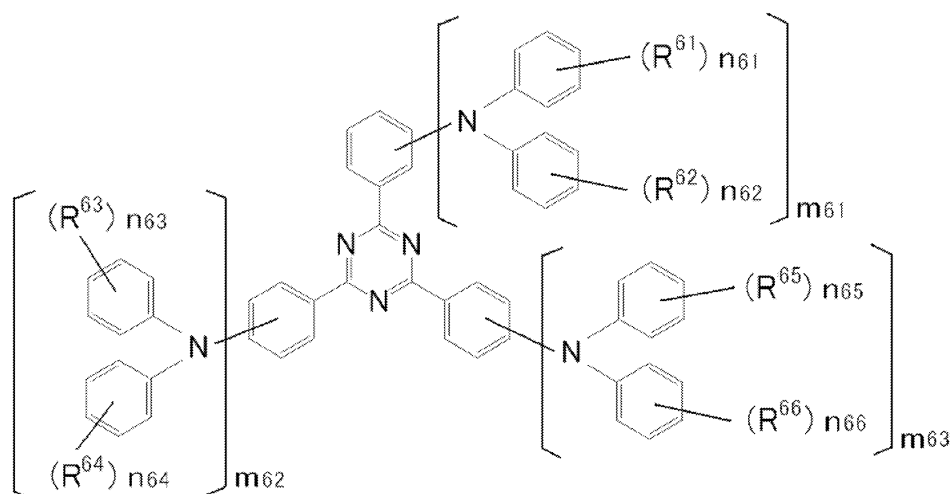
一般式 [11]



〔一般式 [11] において、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； n_{51} 、 n_{52} 、 n_{53} 、 n_{54} 、 n_{55} および n_{56} は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{51} が結合しているとき、当該2つの R^{51} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{52} が結合しているとき、当該2つの R^{52} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{53} が結合しているとき、当該2つの R^{53} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{54} が結合しているとき、当該2つの R^{54} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{55} が結合しているとき、当該2つの R^{55} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{56} が結合しているとき、当該2つの R^{56} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。]

【化 9】

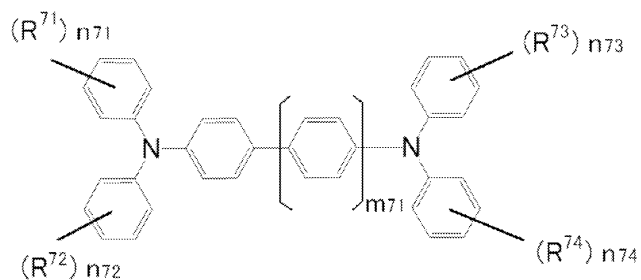
一般式 [12]



〔一般式 [12] において、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； m_{61} 、 m_{62} および m_{63} は、各々独立に、1 または 2 のいずれかを表し； n_{61} 、 n_{62} 、 n_{63} 、 n_{64} 、 n_{65} および n_{66} は、各々独立に、0 ～ 5 のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{61} が結合しているとき、当該 2 つの R^{61} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{62} が結合しているとき、当該 2 つの R^{62} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{63} が結合しているとき、当該 2 つの R^{63} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{64} が結合しているとき、当該 2 つの R^{64} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{65} が結合しているとき、当該 2 つの R^{65} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{66} が結合しているとき、当該 2 つの R^{66} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。〕

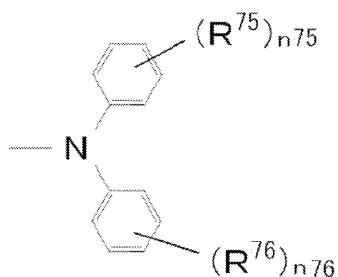
【化 10】

一般式 [13]



〔一般式 [13] において、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} および R^{74} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、または

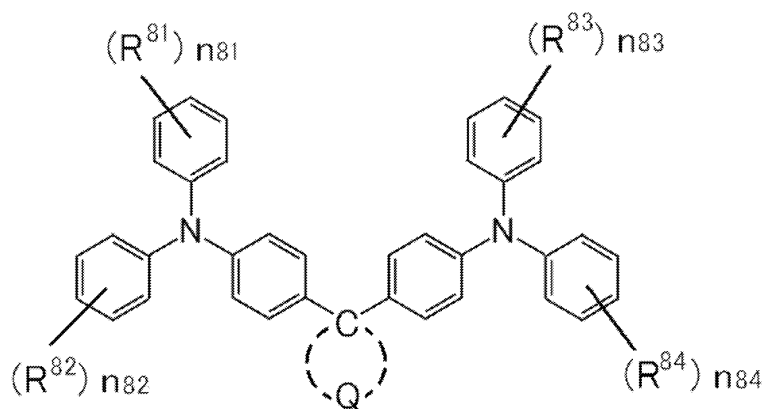
【化 1 1】



を表し； R^{75} および R^{76} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； m_{71} は、0または1を表し； n_{71} 、 n_{72} 、 n_{73} 、 n_{74} 、 n_{75} および n_{76} は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{71} が結合しているとき、当該2つの R^{71} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{72} が結合しているとき、当該2つの R^{72} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{73} が結合しているとき、当該2つの R^{73} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{74} が結合しているとき、当該2つの R^{74} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{75} が結合しているとき、当該2つの R^{75} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{76} が結合しているとき、当該2つの R^{76} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。

【化 1 2】

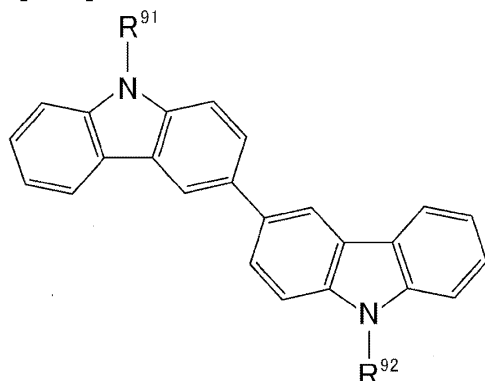
一般式 [1 4]



〔一般式 [1 4] において、 Q は、環状構造を形成するために必要な原子団を表し； R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} および R^{84} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； n_{81} 、 n_{82} 、 n_{83} および n_{84} は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{81} が結合しているとき、当該2つの R^{81} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{82} が結合しているとき、当該2つの R^{82} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{83} が結合しているとき、当該2つの R^{83} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{84} が結合しているとき、当該2つの R^{84} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。〕

【化 1 3】

一般式 [15]



10

[一般式 [15] における R^{91} および R^{92} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表す。]

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の遅延蛍光材料を発光層に用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記発光層を、前記アクセプター化合物を含む層と前記ドナー化合物を含む層の間に積層した構造を有することを特徴とする請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な遅延蛍光材料とその遅延蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 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、新しい発光材料を開発することにより効率良く発光させる研究が種々行われている。その中で、遅延発光を行う遅延蛍光材料は、発光効率を飛躍的に高めうる可能性を秘めた材料として期待されている。これまでに、Cu、Pt、In、Pd、Sn、Zn などの金属を含む遅延蛍光化合物が幾つか提案されている（例えば特許文献 1～3 参照）。

30

【0003】

他方、アクセプター化合物とドナー化合物を組み合わせたエキサイプレックスを用いた遅延蛍光材料については、研究報告がわずかしかなされていない。非特許文献 1 には、N, N'-ジフェニル-N, N'-(2-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (NPB) と 2, 5-ジ(3-ビフェニル)-1, 1'-ジメチル-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン (PPSP) からなるエキサイプレックスを用いて、外部量子効率 3.4% を達成したことが記載されている。その一方で、特許文献 4 および特許文献 5 には、エキサイプレックスを形成すると発光効率の低下を引き起こすことが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004-241374 号公報

【特許文献 2】特開 2006-24830 号公報

【特許文献 3】特開 2010-114425 号公報

【特許文献 4】特開 2008-247810 号公報（段落番号 0059）

50

【特許文献5】特開2010-235708号公報（段落番号0078）

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】L.C.Palilis et.al., Applied Physics Letters, Vol.24, No.14, 2209 (2003)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このように、従来の研究ではエキサイプレックスを用いても高い発光効率を実現することはできず、エキサイプレックスは発光効率を低下させる要因になるという報告もなされていた。このような状況下において、本発明者らはエキサイプレックスを用いた新たな遅延蛍光材料を開発して、発光効率を改善することを課題として鋭意検討を進めた。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の条件を満たすアクセプター化合物とドナー化合物の混合物が優れた遅延蛍光材料となることを見出した。本発明者らは、この知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【0008】

〔1〕 下記の式（1）～（4）で表される条件を満たすアクセプター化合物とドナー化合物の混合物を含むことを特徴とする遅延蛍光材料。

20

$$\text{式（1）} \quad T_1^A - S_1 > 0.2 \text{ eV}$$

$$\text{式（2）} \quad T_1^D - S_1 \geq 0.2 \text{ eV}$$

$$\text{式（3）} \quad |LUMO^A| > 2.0 \text{ eV}$$

$$\text{式（4）} \quad |HOMO^D| \leq 5.3 \text{ eV}$$

〔上式において、 T_1^A はアクセプター化合物のリン光スペクトルにおける短波長側のピーク波長で規定される励起三重項エネルギーを表し、 T_1^D はドナー化合物のリン光スペクトルにおける短波長側のピーク波長で規定される励起三重項エネルギーを表し、 S_1 は発光層で観測されるエキサイプレックス発光のピーク波長で規定されるエキサイプレックスの励起一重項エネルギーを表し、 $LUMO^A$ はアクセプター化合物のLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) のエネルギー準位を表し、 $HOMO^D$ はドナー化合物のHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) のエネルギー準位を表す。〕

30

〔2〕 前記ドナー化合物のモル含有率が下記式（5）を満たすことを特徴とする請求項1に記載の遅延蛍光材料。

$$\text{式（5）} \quad 0.2 < D / (A + D) < 0.6$$

〔上式において、Dはドナー化合物の含有量（単位モル）を表し、Aはアクセプター化合物の含有量（単位モル）を表す。〕

〔3〕 前記アクセプター化合物がホウ素原子またはリン原子を含むことを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の遅延蛍光材料。

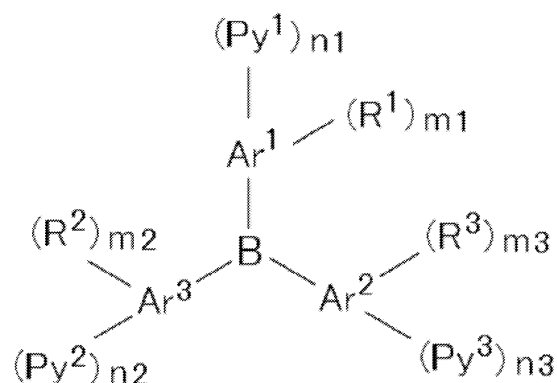
【0009】

40

〔4〕 前記アクセプター化合物が下記的一般式〔1〕～〔4〕のいずれかで表される構造を有することを特徴とする〔3〕に記載の遅延蛍光材料。

【化 1】

一般式 [1]

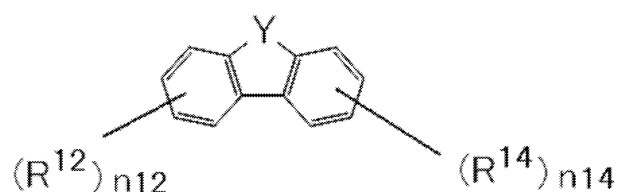


10

〔一般式〔1〕において、A r¹、A r²およびA r³は、各々独立に芳香族炭化水素環を表し；R¹、R²およびR³は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し；P y¹、P y²およびP y³は、各々独立に、置換もしくは無置換ピリジル基を表し；m 1、m 2およびm 3は、各々独立に、0～4のいずれかの整数を表し；n 1、n 2およびn 3は、各々独立に、1～3のいずれかの整数を表す。〕

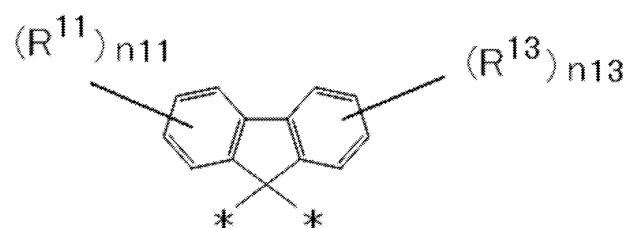
【化 2】

一般式 [2]



〔一般式〔2〕において、Yは

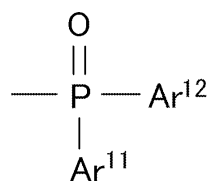
【化 3】



30

、SまたはS O₂を表す。*印は結合位置を表す。R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、各々独立に、

【化 4】

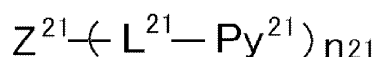


40

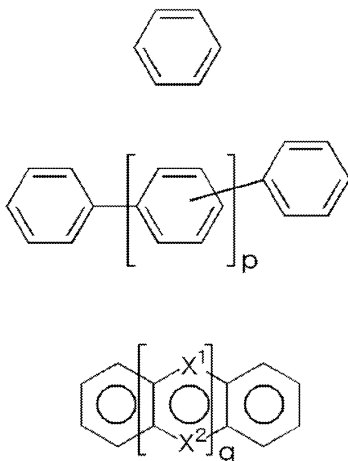
を表し；A r¹¹およびA r¹²は、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基を表し；n 1 1、n 1 2、n 1 3およびn 1 4は、各々独立に、0～2のいずれかの整数を表し、n 1 1、n 1 2、n 1 3およびn 1 4の総和は1以上である。〕

【化 5】

一般式 [3]

[一般式 [3] において、 Z^{21} は下記のいずれかの構造：

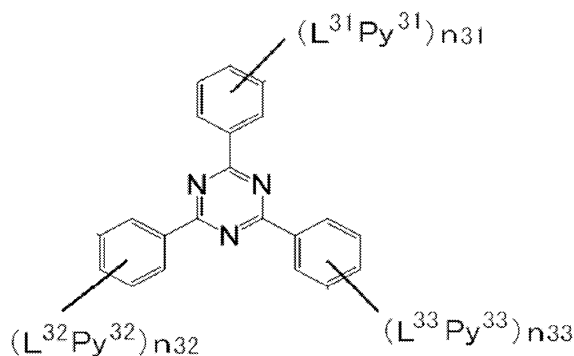
【化 6】



を表し； X^1 および X^2 は、ともに $-CH-$ であるか、 X^1 が単結合で X^2 が $-CH=CH-$ であるか、 X^1 が $-CH=CH-$ で X^2 が単結合であり； p は0～3のいずれかの整数を表し； q は0～3のいずれかの整数を表し； L^{21} は置換もしくは無置換のアリーレン基を表し； Py^{21} は置換もしくは無置換ピリジル基を表し； n_{21} は2～6のいずれかの整数を表す。]

【化 7】

一般式 [4]



[一般式 [4] において、 L^{31} 、 L^{32} および L^{33} は、各々独立に、単結合または置換もしくは無置換のアリーレン基を表し； Py^{31} 、 Py^{32} および Py^{33} は、各々独立に、置換もしくは無置換ピリジル基を表し； n_{31} 、 n_{32} および n_{33} は、各々独立に、1～3の

いずれかの整数を表す。]

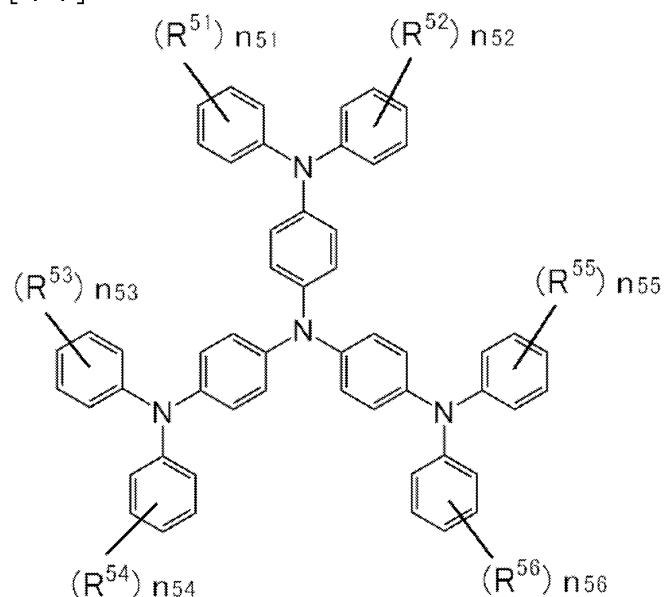
【5】 前記ドナー化合物が窒素素原子を含むことを特徴とする [1] ～ [4] のいずれか 1 項に記載の遅延蛍光材料。

【0010】

【6】 前記ドナー化合物が下記の一般式 [11] ～ [15] のいずれかで表される構造を有することを特徴とする [5] に記載の遅延蛍光材料。

【化 8】

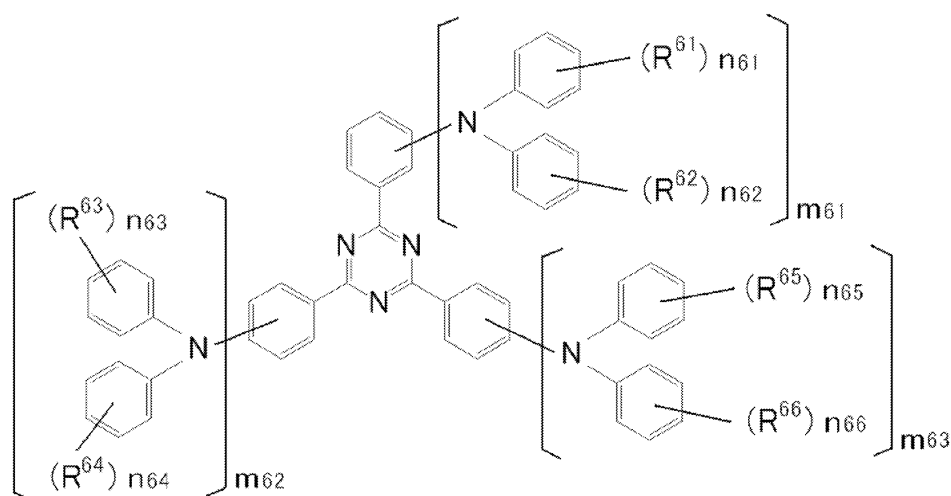
一般式 [11]



〔一般式 [11] において、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； $n51$ 、 $n52$ 、 $n53$ 、 $n54$ 、 $n55$ および $n56$ は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{51} が結合しているとき、当該2つの R^{51} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{52} が結合しているとき、当該2つの R^{52} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{53} が結合しているとき、当該2つの R^{53} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{54} が結合しているとき、当該2つの R^{54} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{55} が結合しているとき、当該2つの R^{55} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{56} が結合しているとき、当該2つの R^{56} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。〕

【化 9】

一般式 [12]



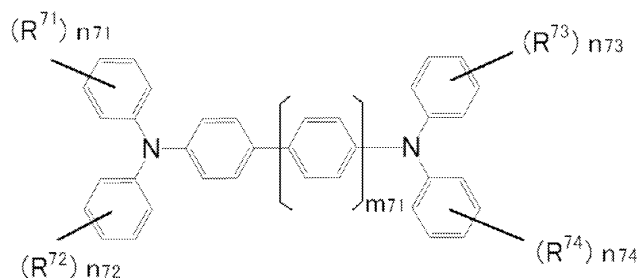
〔一般式 [12] において、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； $m61$ 、 $m62$ および $m63$ は、各々独立に、1または2のいずれかを表し； $n61$ 、 $n62$ および $n63$ は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。〕

2、 $n63$ 、 $n64$ 、 $n65$ および $n66$ は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{61} が結合しているとき、当該2つの R^{61} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{62} が結合しているとき、当該2つの R^{62} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{63} が結合しているとき、当該2つの R^{63} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{64} が結合しているとき、当該2つの R^{64} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{65} が結合しているとき、当該2つの R^{65} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{66} が結合しているとき、当該2つの R^{66} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。]

10

【化10】

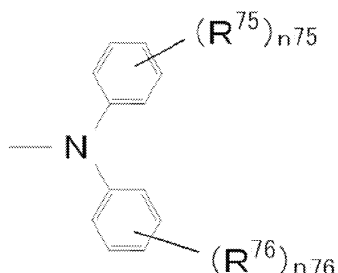
一般式 [13]



20

[一般式 [13] において、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} および R^{74} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、または

【化11】



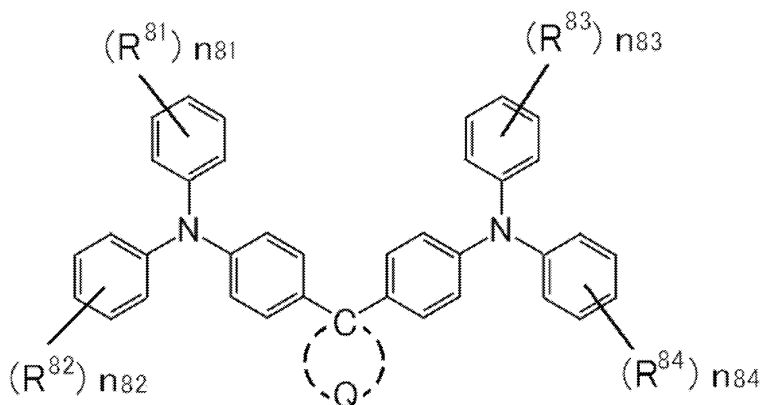
30

を表し； R^{75} および R^{76} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； $m71$ は、0または1を表し； $n71$ 、 $n72$ 、 $n73$ 、 $n74$ 、 $n75$ および $n76$ は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{71} が結合しているとき、当該2つの R^{71} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{72} が結合しているとき、当該2つの R^{72} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{73} が結合しているとき、当該2つの R^{73} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{74} が結合しているとき、当該2つの R^{74} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{75} が結合しているとき、当該2つの R^{75} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{76} が結合しているとき、当該2つの R^{76} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。]

40

【化 1 2】

一般式 [1 4]



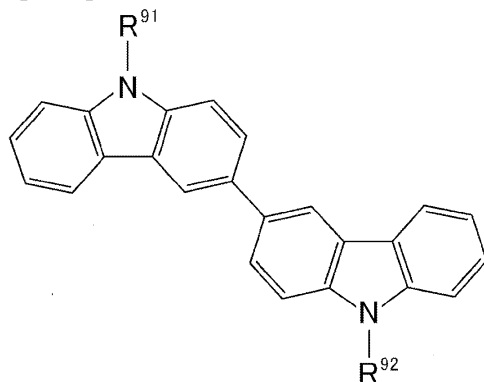
10

[一般式 [1 4] において、Qは、環状構造を形成するために必要な原子団を表し； R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} および R^{84} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表し； $n81$ 、 $n82$ 、 $n83$ および $n84$ は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{81} が結合しているとき、当該2つの R^{81} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{82} が結合しているとき、当該2つの R^{82} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{83} が結合しているとき、当該2つの R^{83} は互いに結合して連結基を形成していてもよく；ベンゼン環の隣り合う炭素原子にそれぞれ R^{84} が結合しているとき、当該2つの R^{84} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。]

20

【化 1 3】

一般式 [1 5]



30

[一般式 [1 5] における R^{91} および R^{92} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表す。]

【0 0 1 1】

[7] [1] ～ [6] のいずれか 1 項に記載の遅延蛍光材料を発光層に用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

[8] 前記発光層を、前記アクセプター化合物を含む層と前記ドナー化合物を含む層の間に積層した構造を有することを特徴とする [7] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0 0 1 2】

本発明の遅延蛍光材料は、特定の条件を満たすアクセプター化合物とドナー化合物を混合してエキサイプレックスを形成しているため、発光効率が極めて高いという特徴を有する。本発明の遅延蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、励起子生成効率や外部量子効率が高い。

【図面の簡単な説明】

50

【0013】

【図1】実施例1の試料3のPLスペクトルである。

【図2】実施例1の試料3の時間分解PLスペクトルである。

【図3】実施例2と比較例1の時間分解PLスペクトルである。

【図4】実施例3の時間分解PLスペクトルである。

【図5】実施例4の時間分解PLスペクトルである。

【図6】実施例5の時間分解PLスペクトルである。

【図7】実施例6の時間分解PLスペクトルである。

【図8】実施例7の有機EL素子の層構成を示す概略断面図である。

【図9】実施例7の有機EL素子の外部EL量子効率を示すグラフである。

10

【図10】実施例8の有機EL素子の外部EL量子効率と発光層の組成との関係を示すグラフである。

【図11】実施例9の有機EL素子の電力－光変換効率を示すグラフである。

【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。

20

【0015】

[アクセプター化合物]

本発明のエキサイプレックスを構成するアクセプター化合物は、式(1)と式(3)の条件を満たす化合物である。すなわち、アクセプター化合物のリン光スペクトルにおける短波長側のピーク波長で規定される励起三重項エネルギー(T_1^A)が、エキサイプレックス発光のピーク波長で規定されるエキサイプレックスの励起一重項エネルギー(S_1)よりも大きくて、その差が0.2 eV超であることが必要とされる。アクセプター化合物の励起三重項エネルギー(T_1^A)とエキサイプレックスの励起一重項エネルギー(S_1)の差は、0.3 eV超であることが好ましく、0.4 eV超であることがより好ましい。また、アクセプター化合物のLUMOのエネルギー準位($|LUMO^A|$)は2.0 eV超であることが必要であり、2.5 eV超であることが好ましく、3.0 eV超であることがより好ましい。

30

$$\text{式(1)} \quad T_1^A - S_1 > 0.2 \text{ eV}$$

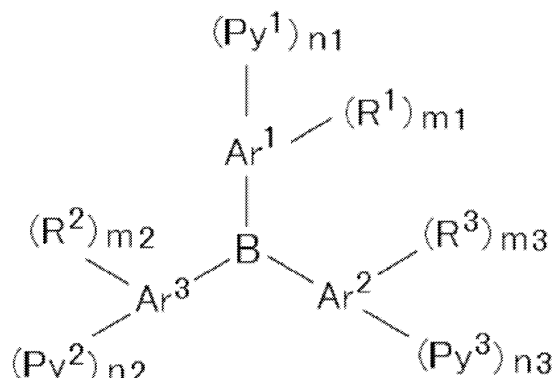
$$\text{式(3)} \quad |LUMO^A| > 1.9 \text{ eV}$$

【0016】

アクセプター化合物の構造は、上記の条件を満たす限り特に制限されないが、好ましいアクセプター化合物として以下の一般式[1]～[4]で表される化合物を例示することができる。

【化 1 4】

一般式 [1]



10

【0017】

一般式 [1] における Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、各々独立に芳香族炭化水素環を表す。 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は同一であっても異なってもよいが、好ましいのは同一である場合である。 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がとりうる芳香族炭化水素環は、炭素数 1～22 であることが好ましく、炭素数 1～14 であることがより好ましく、炭素数 1～10 であることがさらに好ましい。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環などを挙げることができ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

20

一般式 [1] における R^1 、 R^2 および R^3 は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表す。 R^1 、 R^2 および R^3 は同一であっても異なってもよいが、好ましいのは同一である場合である。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の芳香族炭化水素環の置換基として環に結合するものである。

R^1 、 R^2 および R^3 がとりうるアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、1～20 であることが好ましく、1～12 であることがより好ましく、1～6 であることがさらに好ましく、1～3 であること（すなわちメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基）がさらにより好ましい。環状のアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基を挙げることができる。 R^1 、 R^2 および R^3 がとりうるアルキル基は置換されていてもよく、その場合の置換基としてはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を挙げることができる。ここでいうアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、下記の R^1 、 R^2 および R^3 がとりうるアルコキシ基の記載を参照することができる。ここでいうアリール基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリール基の炭素数は、6～22 であることが好ましく、6～18 であることがより好ましく、6～14 であることがさらに好ましく、6～10 であること（すなわちフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基）がさらにより好ましい。また、ここでいうアリールオキシ基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリールオキシ基の炭素数は、6～22 であることが好ましく、6～18 であることがより好ましく、6～14 であることがさらに好ましく、6～10 であること（すなわちフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基）がさらにより好ましい。

30

40

【0018】

R^1 、 R^2 および R^3 がとりうるアルコキシ基は、直鎖状であっても、分枝状であっても、環状であってもよい。好ましいのは直鎖状または分枝状のアルコキシ基である。アルコキシ基の炭素数は、1～20 であることが好ましく、1～12 であることがより好ましく、1～6 であることがさらに好ましく、1～3 であること（すなわちメトキシ基、エトキ

50

シ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基)がさらにより好ましい。環状のアルコキシ基としては、例えばシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基を挙げることができる。 R^1 、 R^2 および R^3 がとりうるアルコキシ基は置換されていてもよく、その場合の置換基としてはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を挙げることができる。ここでいうアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基の説明と好ましい範囲については、上記の記載を参照することができる。

【0019】

一般式〔1〕における m_1 、 m_2 および m_3 は、各々独立に、0～4のいずれかの整数を表す。好ましくは、0～3のいずれかの整数である。例えば Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がベンゼン環であるとき、2，4，6位の3置換体、3，5位の2置換体、2位の1置換体、3位の1置換体、4位の1置換体を挙げることができる。 m_1 、 m_2 および m_3 は同一であっても異なっているいてもよいが、同一であることが好ましい。 m_1 が2以上であるとき、分子内に存在する複数の R^1 は互いに同一であっても異なっているいてもよい。 m_2 および m_3 についても同じである。

10

【0020】

一般式〔1〕における Py^1 、 Py^2 および Py^3 は、各々独立に、置換もしくは無置換ピリジル基を表す。 Py^1 、 Py^2 および Py^3 は同一であっても異なっているいてもよいが、同一であることが好ましい。 Py^1 、 Py^2 および Py^3 は、それぞれ Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の芳香族炭化水素環の置換基として環に結合するものである。 Py^1 、 Py^2 および Py^3 がとりうるピリジル基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル

20

【0021】

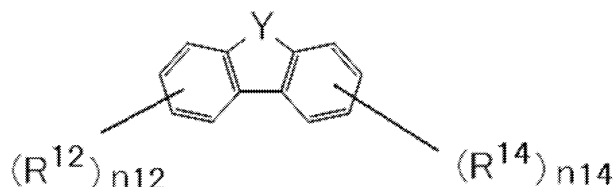
一般式〔1〕における n_1 、 n_2 および n_3 は、各々独立に、1～3のいずれかの整数を表す。好ましくは、1または2である、例えば Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 がベンゼン環であるとき、3位の1置換体や3，5位の2置換体を挙げることができる。 n_1 、 n_2 および n_3 は同一であっても異なっているいてもよいが、同一であることが好ましい。 n_1 が2

30

【0022】

【化15】

一般式〔2〕

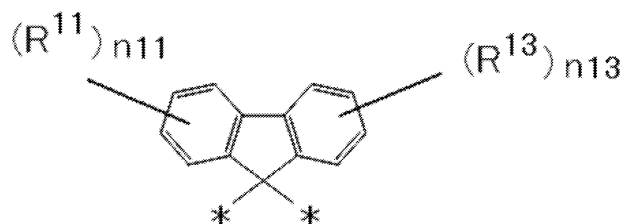


40

【0023】

一般式〔2〕におけるYは

【化 1 6】

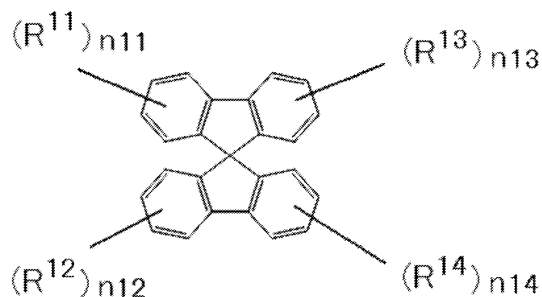


S（硫黄原子）または SO_2 （スルホニル基）を表す。＊印は結合位置を表す。すなわち、一般式〔2〕は以下の一般式〔2-1〕と一般式〔2-2〕と一般式〔2-3〕の3つの構造を包含するものである。好ましいのは一般式〔2-2〕で表される構造である。

10

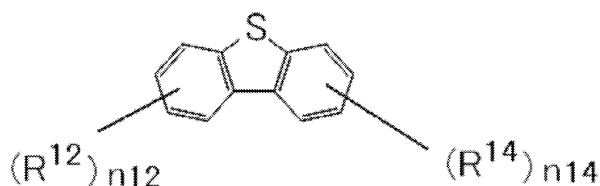
【化 1 7】

一般式〔2-1〕

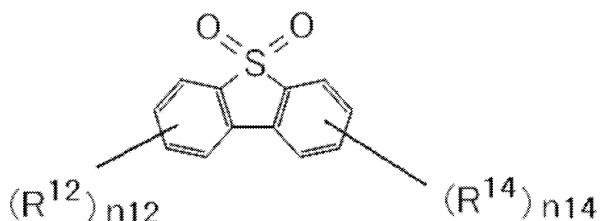


20

一般式〔2-2〕



一般式〔2-3〕

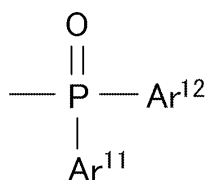


30

【0 0 2 4】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、

【化 1 8】



40

を表す。 Ar^{11} および Ar^{12} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar^{11} と Ar^{12} は同一であっても異なってもよいが、好ましいのは同一である場合である。ここでいう置換もしくは無置換のアリール基の説明と好ましい範囲については、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。 Ar^{11} および Ar^{12} として、例えばフェニル基を好ましい例として挙げることができる。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14}

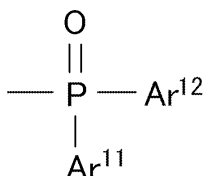
50

は同一であっても異なってもよいが、好ましいのは同一である場合である。

【0025】

一般式〔2〕における n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} および n_{14} は、各々独立に、0～2のいずれかの整数を表す。好ましいのは、0または1である。ただし、 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} および n_{14} の総和は1以上であり、好ましくは1～4であり、より好ましくは1または2である。総和が2以上であるとき、分子内に存在する複数の

【化19】



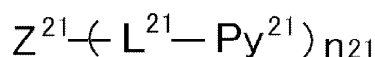
10

は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。

【0026】

【化20】

一般式〔3〕

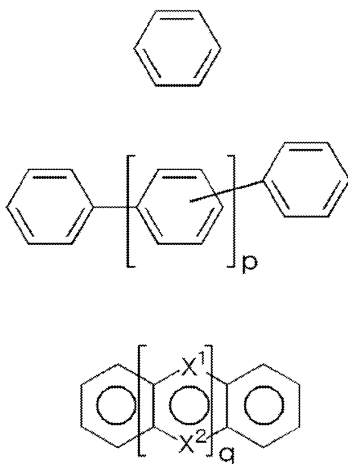


20

【0027】

一般式〔3〕における Z^{21} は下記のいずれかの構造：

【化21】



30

を表す。 X^1 および X^2 は、ともに $-\text{CH}=\text{}$ であるか、 X^1 が単結合で X^2 が $-\text{CH}=\text{CH}-$ であるか、 X^1 が $-\text{CH}=\text{CH}-$ で X^2 が単結合である。 X^1 および X^2 を含む環骨格はベンゼン環を構成する。 p は0～3のいずれかの整数を表し、例えば0または1とすることができる。 q は0～3のいずれかの整数を表し、例えば0または1とすることができる。

40

【0028】

一般式〔3〕における L^{21} は置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。ここでいうアリーレン基は、1つの芳香環からなるものであってもよいし、2以上の芳香環が融合した構造を有するものであってもよい。アリーレン基の炭素数は、6～22であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましく、6～10であることがさらに好ましく、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 5-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基がさらに好ましく、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が特に好ましい。アリーレン基が置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を挙げることができ、これらの説明と好ましい範囲については一般式〔1〕の対応する記載を参照するこ

50

とができる。

【0029】

一般式〔3〕における Py^{21} は置換もしくは無置換ピリジル基を表す。ここでいう置換もしくは無置換ピリジル基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。

【0030】

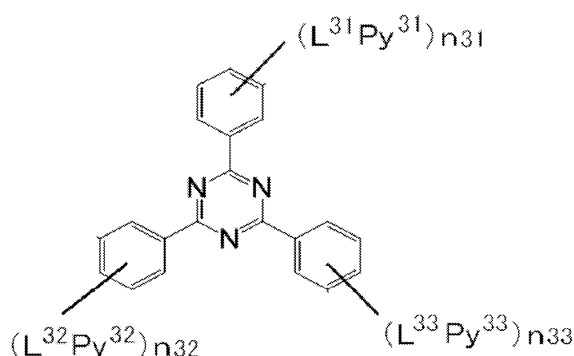
一般式〔3〕における n_{21} は2～6のいずれかの整数を表す。好ましくは2～4のいずれかの整数であり、より好ましくは3または4である。分子内に存在する複数の $(\text{L}^{21} - \text{Py}^{21})$ は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。

10

【0031】

【化22】

一般式〔4〕



20

【0032】

一般式〔4〕における L^{31} 、 L^{32} および L^{33} は、各々独立に、単結合または置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。 L^{31} 、 L^{32} および L^{33} は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。ここでいう置換もしくは無置換のアリーレン基の説明と好ましい範囲については、一般式〔3〕の対応する記載を参照することができる。例えば、1,3-フェニレン基を採用することができる。

一般式〔4〕における Py^{31} 、 Py^{32} および Py^{33} は、各々独立に、置換もしくは無置換ピリジル基を表す。 Py^{31} 、 Py^{32} および Py^{33} は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。ここでいう置換もしくは無置換ピリジル基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。

30

一般式〔4〕における n_{31} 、 n_{32} および n_{33} は、各々独立に、1～3のいずれかの整数を表し、1または2であることが好ましい。例えば2,4,6位の3置換体、3,5位の2置換体、3位の1置換体、4位の1置換体を挙げることができる。 n_{31} 、 n_{32} および n_{33} は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。 n_{31} が2以上であるとき、分子内に存在する複数の $(\text{L}^{31} - \text{Py}^{31})$ は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。 n_{32} および n_{33} についても同じである。

40

【0033】

本発明で用いるアクセプター化合物は、商業的に入手可能であるか、または既知の合成法を必要に応じて組み合わせることにより合成することができる。

【0034】

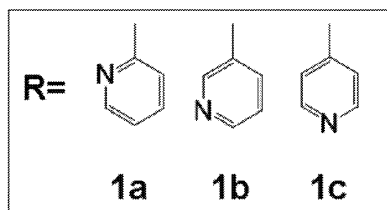
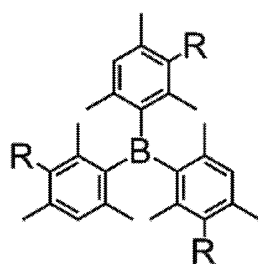
以下に、本発明のアクセプター化合物として用いることができる好ましい化合物の具体例を挙げる。以下の例示化合物の中では、化合物1、化合物2、化合物3、化合物4、化合物7および化合物8がより好ましく、化合物1、化合物2および化合物3がさらに好ましく、化合物1および化合物3がさらに好ましい。なお、本発明で用いることができるアクセプター化合物の範囲は、以下の具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

50

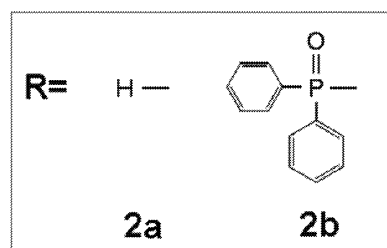
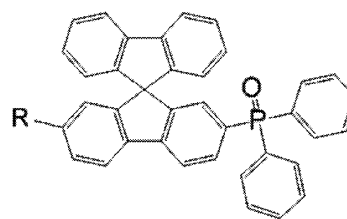
【 0 0 3 5 】

【 化 2 3 】

1.

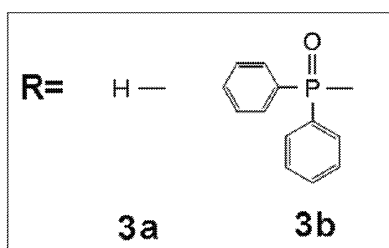
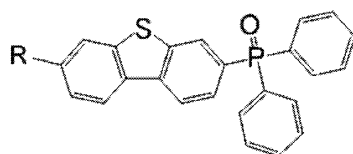


2.

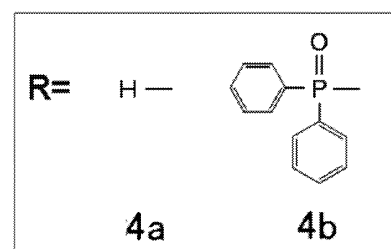
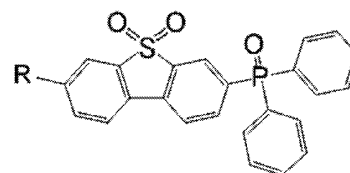


10

3.



4.



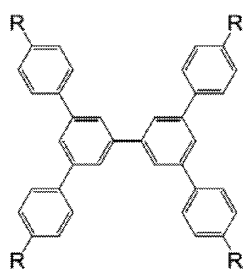
20

30

【 0 0 3 6 】

【化 2 4】

5.



R=



5a

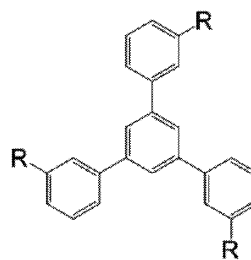


5b



5c

6.



R=



6a

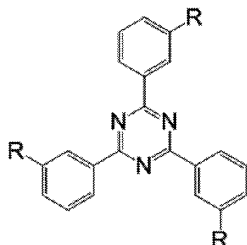


6b



6c

7.



R=



7a

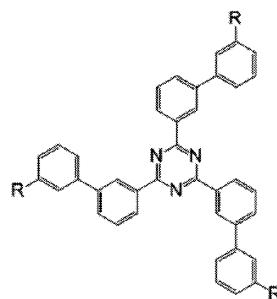


7b



7c

8.



R=



8a



8b



8c

【0037】

[ドナー化合物]

本発明のエキサイプレックスを構成するドナー化合物は、式(2)と式(4)の条件を満たす化合物である。すなわち、ドナー化合物のリン光スペクトルにおける短波長側のピーク波長で規定される励起三重項エネルギー(T_1^D)が、エキサイプレックス発光のピーク波長で規定されるエキサイプレックスの励起一重項エネルギー(S_1)よりも大きくて、その差が0.2 eV以上であることが必要とされる。ドナー化合物の励起三重項エネルギー(T_1^D)とエキサイプレックスの励起一重項エネルギー(S_1)の差は、0.3 eV超であることが好ましく、0.4 eV超であることがより好ましい。また、ドナー化合物のHOMOのエネルギー準位($|HOMO^D|$)は5.3 eV以下であることが必要であり、5.2 eV未満であることが好ましく、5.1 eV未満であることがより好ましい。

$$\text{式(2)} \quad T_1^D - S_1 \geq 0.2 \text{ eV}$$

$$\text{式(4)} \quad |HOMO^D| \leq 5.3 \text{ eV}$$

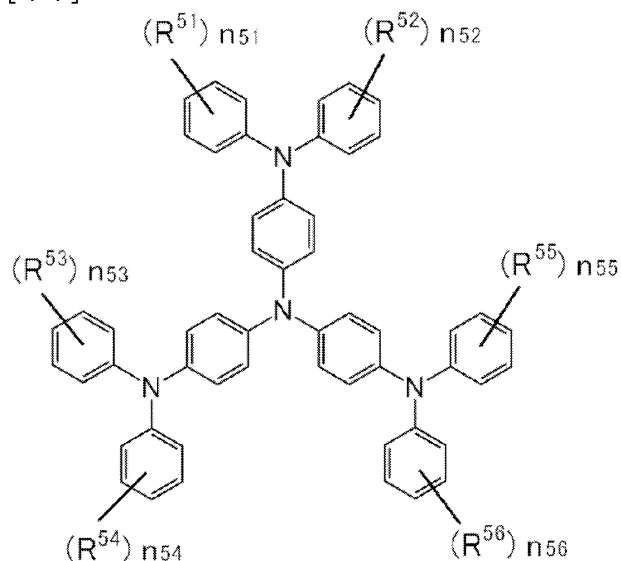
【0038】

ドナー化合物の構造は、上記の条件を満たす限り特に制限されないが、好ましいドナー化合物として以下の一般式[11]～[15]で表される化合物を例示することができる。

。

【化 2 5】

一般式 [1 1]



10

【0039】

一般式 [1 1] における R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は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。ここでいう置換もしくは無置換のアルキル基と置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式 [1] の対応する記載を参照することができる。

20

【0040】

一般式 [1 1] における $n51$ 、 $n52$ 、 $n53$ 、 $n54$ 、 $n55$ および $n56$ は、各々独立に、0～5 のいずれかの整数を表す。好ましくは 0～3 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0～2 のいずれかの整数である。 $n51$ 、 $n52$ 、 $n53$ 、 $n54$ 、 $n55$ および $n56$ は同一であっても異なってもよいが、 $n51$ 、 $n53$ および $n55$ は同一であって、 $n52$ 、 $n54$ および $n56$ は同一であることが好ましい。例えば $n51$ 、 $n53$ および $n55$ が 1 または 2 であって、 $n52$ 、 $n54$ および $n56$ が 0 である例を好ましく挙げることができる。置換形式については、例えば 2，4，6 位の 3 置換体、3，5 位の 2 置換体、2 位の 1 置換体、3 位の 1 置換体、4 位の 1 置換体を挙げることができる。 $n51$ が 2 以上であるとき、分子内に存在する複数の R^{51} は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。また、分子内に存在する複数の R^{51} のうちの 2 つの R^{51} がベンゼン環の隣り合う炭素原子に結合しているとき、当該 2 つの R^{51} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。当該 2 つの R^{51} が互いに結合して連結基を形成することにより、ベンゼン環に融合した環が形成される。2 つの R^{51} が互いに結合して形成する連結基の連結鎖原子数は 3～5 であることが好ましく、3 または 4 であることがより好ましい。連結基としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基を例示することができる。好ましい具体例として $-CH=CH-CH=CH-$ や、その 4 つの水素原子の少なくとも 1 つが置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基で置換された連結基を挙げることができる。ここでいう置換もしくは無置換のアルキル基と、置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式 [1] の対応する記載を参照することができる。 $n51$ に関する上記説明は、 $n52$ 、 $n53$ 、 $n54$ 、 $n55$ および $n56$ についても同じである。

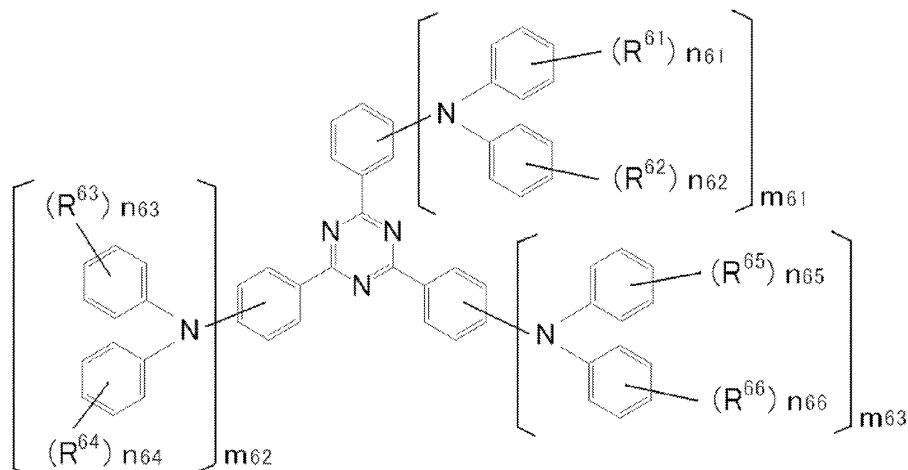
30

40

【0041】

【化 2 6】

一般式 [12]



10

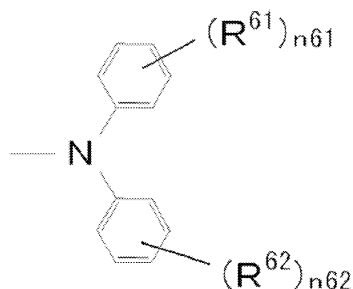
【0042】

一般式 [12] における R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表す。 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は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。ここでいう置換もしくは無置換のアルキル基と置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式 [1] の対応する記載を参照することができる。

20

一般式 [12] における m_{61} 、 m_{62} および m_{63} は、各々独立に、1 または 2 のいずれかを表す。例えば、3, 5 位の 2 置換体、3 位の 1 置換体、4 位の 1 置換体を挙げることができる。 m_{61} が 2 以上であるとき、分子内に存在する複数の

【化 2 7】



30

は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。 m_{62} および m_{63} についても同じである。 m_{61} 、 m_{62} および m_{63} は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。

一般式 [12] における n_{61} 、 n_{62} 、 n_{63} 、 n_{64} 、 n_{65} および n_{66} は、各々独立に、0～5 のいずれかの整数を表す。好ましいのは 0～3 のいずれかの整数であり、より好ましいのは 0～2 のいずれかの整数である。例えば、2, 4, 6 位の 3 置換体、3, 5 位の 2 置換体、2 位の 1 置換体、3 位の 1 置換体、4 位の 1 置換体を挙げることができる。 n_{61} が 2 以上であるとき、分子内に存在する複数の R^{61} は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。また、分子内に存在する複数の R^{61} のうちの 2 つの R^{61} がベンゼン環の隣り合う炭素原子に結合しているとき、当該 2 つの R^{61} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。当該 2 つの R^{61} が互いに結合して連結基を形成することにより、ベンゼン環に融合した環が形成される。2 つの R^{61} が互いに結合して形成する連結基の連結鎖原子数は 3～5 であることが好ましく、3 または 4 であることがより好ましい。連結基としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基を

40

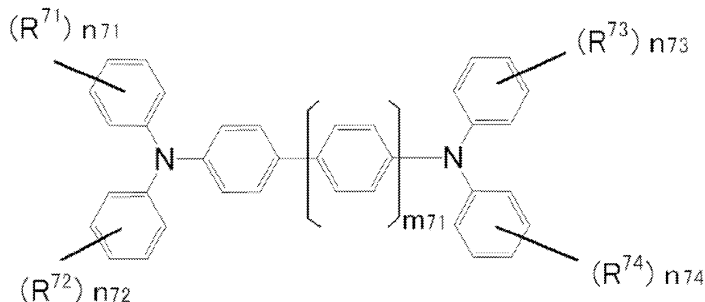
50

例示することができる。好ましい具体例として $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ や、その4つの水素原子の少なくとも1つが置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基で置換された連結基を挙げることができる。ここでいう置換もしくは無置換のアルキル基と、置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。n 6 1に関する上記説明は、n 6 2、n 6 3、n 6 4、n 6 5およびn 6 6についても同じである。n 6 1、n 6 2、n 6 3、n 6 4、n 6 5およびn 6 6は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。

【0043】

【化28】

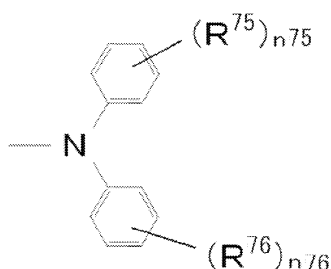
一般式〔13〕



【0044】

一般式〔13〕における R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} および R^{74} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、または

【化29】



を表す。 R^{75} および R^{76} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基を表す。 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} および R^{76} がとりうる置換もしくは無置換のアルキル基と置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} および R^{74} は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。

【0045】

一般式〔13〕におけるm 7 1は、0または1を表し、いずれも好ましい。

一般式〔13〕におけるn 7 1、n 7 2、n 7 3、n 7 4、n 7 5およびn 7 6は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。好ましくは0～3のいずれかの整数であり、より好ましくは0～2のいずれかの整数である。例えば、2，4，6位の3置換体、3，5位の2置換体、2位の1置換体、3位の1置換体、4位の1置換体を挙げることができる。n 7 1が2以上であるとき、分子内に存在する複数の R^{71} は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。また、分子内に存在する複数の R^{71} のうちの2つの R^{71} がベンゼン環の隣り合う炭素原子に結合しているとき、当該2つの R^{71} は互いに結合して連結基を形成していてもよい。当該2つの R^{71} が互いに結合して連結基を形成することにより、ベンゼン環に融合した環が形成される。2つの R^{71} が互いに結合して形成する連結基の連結鎖原子数は3～5であることが好ましく、3または4であることがより好ましい。連結基としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基を例示

10

20

30

40

50

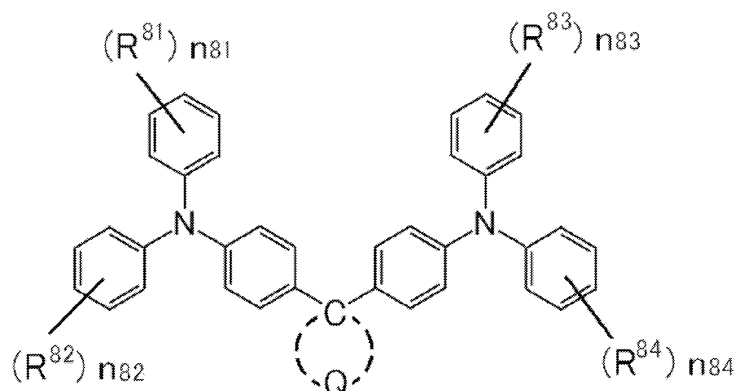
することができる。好ましい具体例として $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ や、その4つの水素原子の少なくとも1つが置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基で置換された連結基を挙げることができる。ここでいう置換もしくは無置換のアルキル基と、置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。n71に関する上記説明は、n72、n73、n74、n75およびn76についても同じである。n71、n72、n73およびn74は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。また、n75およびn76は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。

【0046】

10

【化30】

一般式〔14〕



20

【0047】

一般式〔14〕におけるQは、環状構造を形成するために必要な原子団を表す。Qは、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキニレン基であることが好ましく、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基であることがより好ましく、置換もしくは無置換のアルキレン基であることがさらに好ましい。Qの炭素数は4～10であることが好ましく、5～8であることがより好ましく、5～7であることがさらに好ましい。Qの具体例として、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ブタジエニレン基を例示することができる。Qがとりうるアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を挙げることができる。これらの置換基の説明と好ましい範囲については、上記のR¹、R²およびR³における対応する記載を参照することができる。Qがとりうるアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は無置換であることも好ましい。

30

【0048】

一般式〔14〕におけるR⁸¹、R⁸²、R⁸³およびR⁸⁴は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基を表す。R⁸¹、R⁸²、R⁸³およびR⁸⁴がとりうる置換もしくは無置換のアルキル基と置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。

40

【0049】

一般式〔14〕におけるn81、n82、n83およびn84は、各々独立に、0～5のいずれかの整数を表す。好ましくは0～3のいずれかの整数であり、より好ましくは0～2のいずれかの整数である。例えば、2，4，6位の3置換体、3，5位の2置換体、2位の1置換体、3位の1置換体、4位の1置換体を挙げることができる。n81が2以上であるとき、分子内に存在する複数のR⁸¹は互いに同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。また、分子内に存在する複数のR⁸¹のうちの2つのR⁸¹がベンゼン環の隣合う炭素原子に結合しているとき、当該2つのR⁸¹は互いに結合して連結基を形成していてもよい。当該2つのR⁸¹が互いに結合して連結基を形成する

50

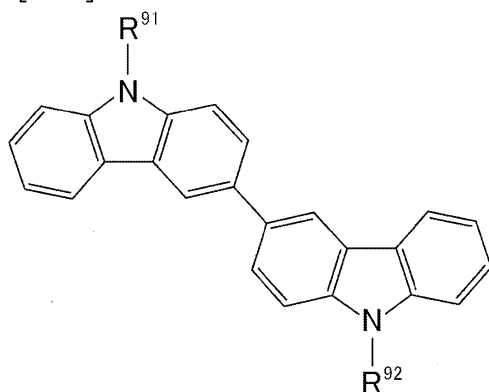
ことにより、ベンゼン環に融合した環が形成される。2つの R^{71} が互いに結合して形成する連結基の連結鎖原子数は3～5であることが好ましく、3または4であることがより好ましい。連結基としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基を例示することができる。好ましい具体例として $-CH=CH-CH=CH-$ や、その4つの水素原子の少なくとも1つが置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアルコキシ基で置換された連結基を挙げることができる。ここでいう置換もしくは無置換のアルキル基と、置換もしくは無置換のアルコキシ基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。n 8 1に関する上記説明は、n 8 2、n 8 3およびn 8 4についても同じである。n 8 1、n 8 2、n 8 3およびn 8 4は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。

10

【0050】

【化31】

一般式〔15〕



20

【0051】

一般式〔15〕における R^{91} および R^{92} は、各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 R^{91} および R^{92} がとりうるアルキル基およびアリール基の説明と好ましい範囲については、一般式〔1〕の対応する記載を参照することができる。

【0052】

30

本発明で用いるドナー化合物は、商業的に入手可能であるか、または既知の合成法を必要に応じて組み合わせることにより合成することができる。

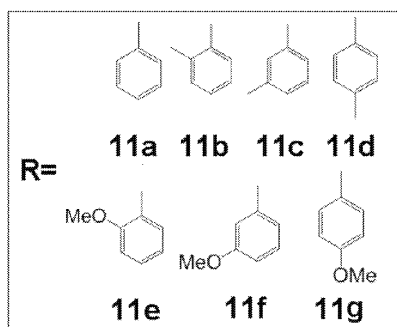
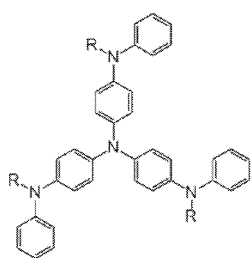
【0053】

以下に、本発明のドナー化合物として用いることができる化合物の具体例を挙げる（Meはメチル基、Etはエチル基を表す）。以下の例示化合物の中では、化合物11、化合物12および化合物13がより好ましく、化合物11および化合物12がより好ましく、化合物11がさらにより好ましい。なお、本発明で用いることができるドナー化合物の範囲は、以下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。

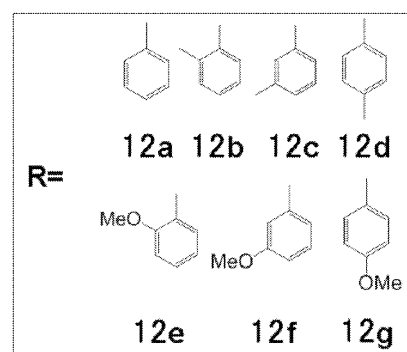
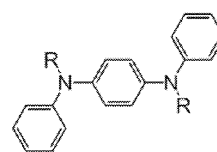
【0054】

【化 3 2】

11.

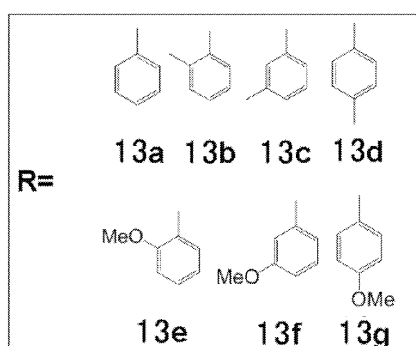
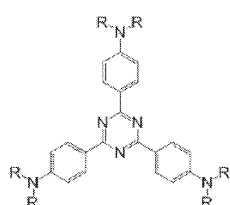


12.

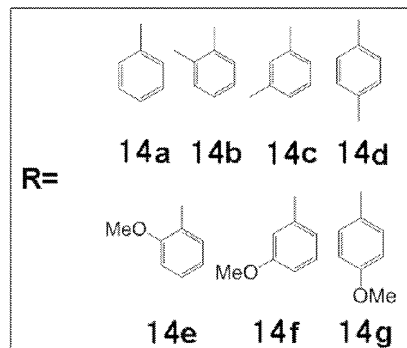
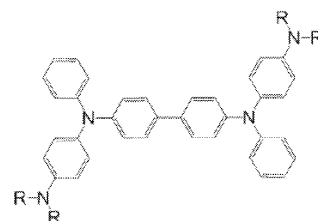


10

13.



14.

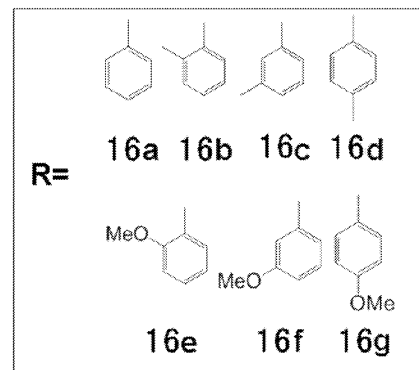
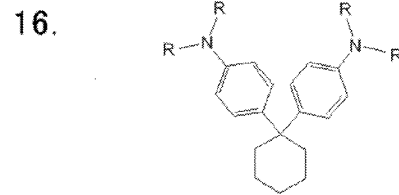
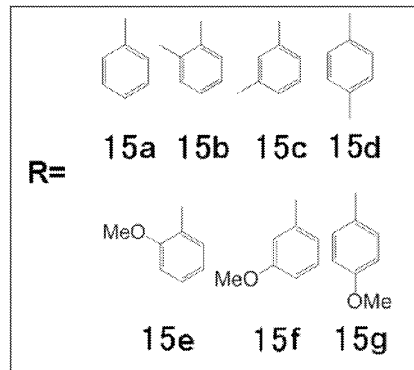
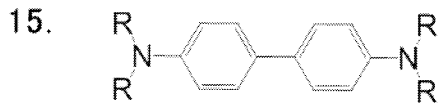


20

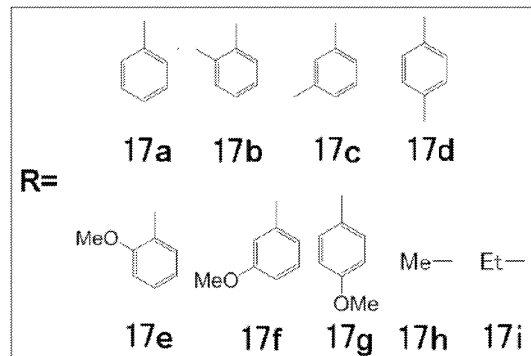
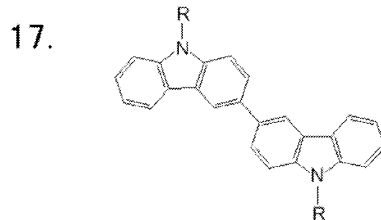
30

【 0 0 5 5】

【化 3 3】



10



20

30

【0056】

[アクセプター化合物とドナー化合物の混合物]

本発明では、アクセプター化合物とドナー化合物を混合して混合物とする。混合物中のドナー化合物のモル含有率（ドナー化合物／アクセプター化合物とドナー化合物の和）は、0.2超0.6未満であることが好ましく、0.3超0.6未満であることがより好ましく、0.4超0.6未満であることがさらに好ましい。

40

アクセプター化合物とドナー化合物の組み合わせは、エキサイプレックスを形成することができるものであって式（1）～（4）の条件を満たすものであれば特に制限されない。以下の表にアクセプター化合物とドナー化合物の好ましい組み合わせを例示する。特に好ましい組み合わせ例として、下記の1、3、8、11、18を挙げることができる。

【0057】

【表 1】

エキサイプレックス 番号	アクセプター 化合物	ドナー 化合物
1	1b	11a
2	1b	11b
3	1b	11c
4	1b	11d
5	1b	11e
6	1b	11f
7	1b	12a
8	1b	12c
9	1b	12d
10	1b	12f
11	1b	12g
12	1b	14c
13	1b	15g
14	1a	11c
15	1c	11c
16	2a	11a
17	2a	11b
18	2a	11c
19	2a	11d
20	2a	11e
21	2a	12c
22	2a	14c
23	2a	15g
24	3b	11a
25	3b	11b
26	3b	11c
27	3b	11d
28	3b	11e
29	3b	11f
30	3b	12a
31	3b	12c
32	3b	12d
33	3b	12f
34	3b	12g
35	3b	14c
36	3b	15g

【0058】

アクセプター化合物とドナー化合物の混合物は、混合物の用途や使用態様を考慮した形状にすることができる。典型的な形状は膜状である。遅延蛍光材料（発光層）として用い

10

20

30

40

50

る場合の厚みは、通常は20～200nmの範囲内とし、好ましくは20～100nmの範囲内とし、より好ましくは20～80nmの範囲内とする。形成方法は特に制限されないが、例えば共蒸着法などを挙げることができる。

【0059】

本発明の条件を満たすアクセプター化合物とドナー化合物の混合物は、遅延蛍光材料として有用である。上記の式(1)～(4)の条件を満たすために、エキサイプレックスからの遅延蛍光が強く観測される。本発明の遅延蛍光材料は、逆項間交差過程を用いて効率良く遅延蛍光を発生させることができるため、励起子生成効率25～100%で、外部量子効率5%超を可能にするものである。

【0060】

[有機エレクトロルミネッセンス素子]

本発明のアクセプター化合物とドナー化合物の混合物は、遅延蛍光材料として有用であることから、本発明のアクセプター化合物とドナー化合物の混合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に効果的に用いることができる。

典型的な有機エレクトロルミネッセンス素子は、ガラスなどの透明基板上にITOなどの陽極、

ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極が積層された構造を有する。電極と発光層を除く層の一部については形成されないことがある。発光層以外の各層や電極に用いる材料は、既知のものの中から適宜選択して最適化することができる。また本発明では、発光層を、発光層に用いるアクセプター化合物を含む層と発光層に用いるドナー化合物を含む層の間に積層することが好ましい。有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各層や電極の製造方法は、既知の方法を適宜選択して採用することができる。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子には、公知の技術や公知の技術から容易に想到しうる様々な改変を必要に応じて加えることができる。

【実施例】

【0061】

以下に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。以下の実施例に示す材料、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。

【0062】

(実施例1)

(1) 試料1～3の作製

試料1～3を以下の方法にしたがって作製した。

[試料1]

シリコン基板上に4, 4', 4"-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA:化合物8c)を100nm真空蒸着して試料1とした。

[試料2]

シリコン基板上にトリス(2, 4, 6-トリメチルー3-(ピリジン-3-イル)フェニル)ボラン(3TPYMB:化合物1b)を100nm真空蒸着して試料2とした。

[試料3]

シリコン基板上にm-MTDATAを50mol%ドーブした3TPYMBを100nm共蒸着して試料3とした。

【0063】

(2) 試料1および試料2の測定

[励起三重項エネルギーの測定]

ストリークカメラを用いて試料1と試料2のリン光スペクトルを測定した。励起光源として波長337nmの窒素ガスレーザーを用い、試料をクライオスタットを用いて温度10Kまで冷却して測定した。測定したリン光スペクトルにおいて、最も短波長に観測され

10

20

30

40

50

たピーク波長のエネルギーをその試料の三重項エネルギーとした。

[HOMOのエネルギー準位の測定]

光電子分光装置を用いて試料1と試料2のHOMOのエネルギー準位を測定した。

[LUMOのエネルギー準位の測定]

分光光度計を用いて試料1と試料2の吸収端エネルギーを測定し、これをエネルギーギャップと規定した。測定されたエネルギーギャップだけHOMOのエネルギー準位より高い位置をLUMOのエネルギー準位とした。

[測定結果]

表2に各測定結果を示す。

【0064】

10

【表2】

	励起三重項 エネルギー	HOMO エネルギー準位	LUMO エネルギー準位
試料1 (m-MTDATA)	2.6 eV	5.1 eV	2.0 eV
試料2 (3TPYMB)	2.8 eV	6.8 eV	3.4 eV

【0065】

(3) 試料3の測定

[エキサイプレックスの励起一重項エネルギーの測定と結果]

20

蛍光スペクトルメーターを用いて試料3の発光スペクトルを測定した。

図1に結果を示す。試料3の共蒸着膜においては、試料1や試料2の各単層膜とは異なる長波長側の発光が観測された。m-MTDATAと3TPYMB間のエキサイプレックス形成により観測された発光のピーク波長は537 nmを示したことから、エキサイプレックスの励起一重項エネルギーは2.3 eVと見積られる。

[遅延蛍光の確認と結果]

試料3の遅延蛍光の確認を、ストリークカメラを用いて時間分解フォトルミネッセンス(PL)スペクトルより行った。励起光源としては波長337 nmの窒素ガスレーザーを用いた。

図2に結果を示す。時間0 μ s付近においてエキサイプレックスの蛍光成分である強い発光が認められるとともに、励起三重項状態から励起一重項状態へのアップコンバージョンによる遅延蛍光が遅れて発光している成分として観測された。

30

【0066】

(実施例2)

3TPYMB(化合物1b)の代わりにアクセプター化合物としてSPPO1(化合物2a)を用いた点を変更して、実施例1と同じ工程にしたがって試料を作製して測定を行った。試料2(SPPO1)の励起三重項エネルギーは2.9 eV、HOMOのエネルギー準位は6.5 eV、LUMOのエネルギー準位は2.7 eVであった。試料3のエキサイプレックスの励起一重項エネルギーは2.4 eVであった。図3に時間分解PLスペクトルを示す。

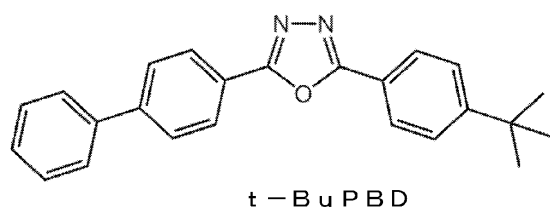
40

【0067】

(比較例1)

3TPYMB(化合物1b)の代わりにアクセプター化合物として下記のt-BuPBDを用いた点を変更して、実施例1と同じ工程にしたがって試料を作製して測定を行った。試料2(t-BuPBD)の励起三重項エネルギーは2.4 eV、HOMOのエネルギー準位は6.1 eV、LUMOのエネルギー準位は2.4 eVであった。試料3のエキサイプレックスの励起一重項エネルギーは2.3 eVであった。図3に時間分解PLスペクトルを示す。

【化 3 4】



【0068】

(実施例 3～6)

表 3 に示すアクセプター化合物とドナー化合物を用いて、実施例 1 と同じ工程にしたが 10
って試料を作製して測定を行った。結果を表 3 と図 4～7 に示す。

【0069】

【表 3】

	化合物番号		測定結果						時間分解 PL スペクトル	
	アクセプター	ドナー	T ₁ ^A	T ₁ ^D	LUMO ^A	HOMO ^D	S ₁	T ₁ ^A →S ₁		T ₁ ^D →S ₁
実施例1	1b	8c	2.8	2.6	3.4	5.1	2.3	0.5	0.3	図2
実施例2	2a	8c	2.9	2.6	2.7	5.1	2.4	0.5	0.2	図3
比較例1	t-BuPBD	8c	2.4	2.6	2.4	5.1	2.3	0.1	0.3	図3
実施例3	1b	9g	2.8	2.7	3.4	5.3	2.4	0.4	0.3	図4
実施例4	1b	8a	2.8	2.6	3.4	5.2	2.3	0.5	0.3	図5
実施例5	1b	9c	2.8	2.7	3.4	5.3	2.5	0.3	0.2	図6
実施例6	3b	8c	3.0	2.6	3.0	5.0	2.4	0.6	0.2	図7

【0070】

(実施例7)

10

20

30

40

50

本実施例において、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して発光効率を測定した。

(1) 有機エレクトロルミネッセンス素子の作製

インジウム・スズ酸化物 (ITO) をおよそ 100 nm の厚さで製膜したガラス 1 に、ホール注入層 2 として m-MTDATA を 20 nm 真空蒸着した。次いで、発光層 3 として 50 mol % m-MTDATA をドーブした 3TPYMB を 60 nm 共蒸着した。さらに、電子輸送層 4 として 3TPYMB を 20 nm 真空蒸着した。最後に、金属電極 5 としてフッ化リチウム (LiF) を 0.5 nm 真空蒸着し、次いでアルミニウム 6 を 50 nm の厚さに蒸着して、図 8 に示す層構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

10

【0071】

(2) 発光効率の評価

半導体パラメーターアナライザーおよびパワーメータを用いて、電流-電圧-輝度 (J-V-L) 特性を測定した。EL スペクトルはマルチチャンネル分光器を用いて測定した。これらの結果より、外部 EL 量子効率の算出を行った。

図 9 にその結果を示す。蛍光材料を発光層として用いた素子における外部 EL 量子効率の理論限界値 5 % に比べて、本実施例の有機エレクトロルミネッセンス素子は約 7 % の高い発光効率を示した。

【0072】

(実施例 8)

20

本実施例において、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層の組成と発光効率の関係を調べた。

実施例 7 の発光層 3 の m-MTDATA のドーブ量を 10 mol %、30 mol %、70 mol %、90 mol % に変更して、実施例 7 と同じ工程にしたがって有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して外部 EL 量子効率を測定した。結果を図 10 に示す。

【0073】

(実施例 9)

実施例 7 の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と電子輸送層に用いた 3TPYMB の代わりに PPT (化合物 3b) を用いた点を変更して、実施例 7 と同じ工程にしたがって試料を作成して、外部 EL 量子効率と電力-光変換効率を測定した結果を図 11 に示す。本実施例の有機エレクトロルミネッセンス素子は約 10 % の高い発光効率を示し、約 46 % の高い電力-光変換効率を示した。

30

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の遅延蛍光材料は、発光効率が高いことから様々な工業製品に応用することが可能である。例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子などの表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリアの分野への応用が期待される。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

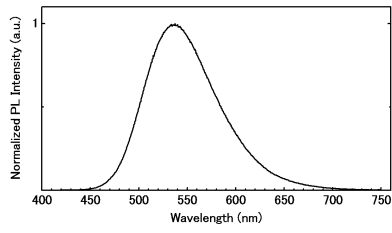
【符号の説明】

【0075】

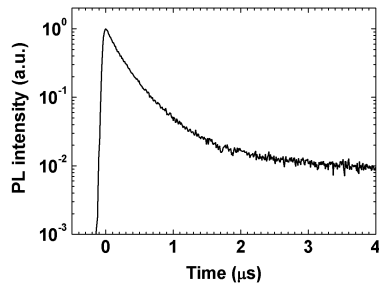
40

- 1 ガラス
- 2 ホール注入層
- 3 発光層
- 4 電子輸送層
- 5 金属電極
- 6 アルミニウム

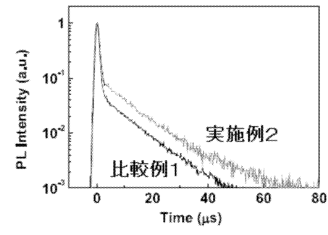
【図 1】



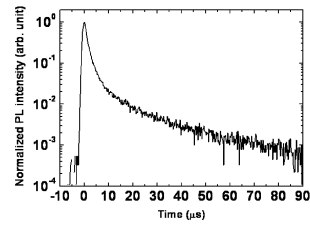
【図 2】



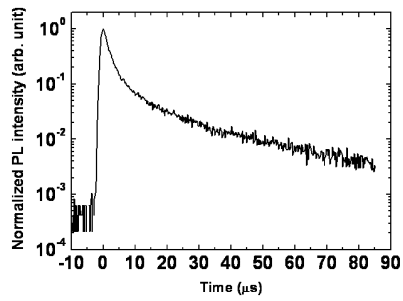
【図 3】



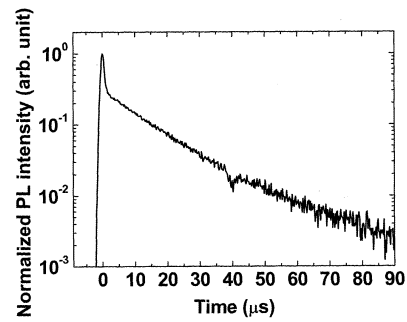
【図 4】



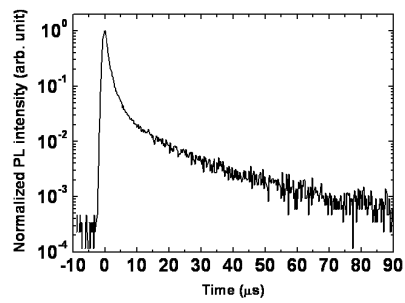
【図 5】



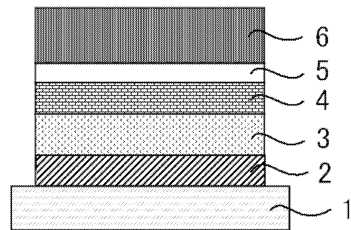
【図 7】



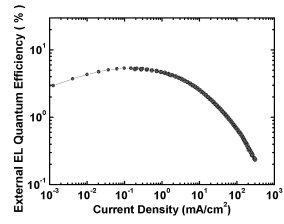
【図 6】



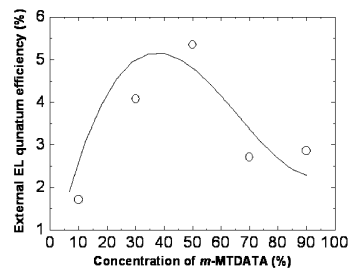
【図 8】



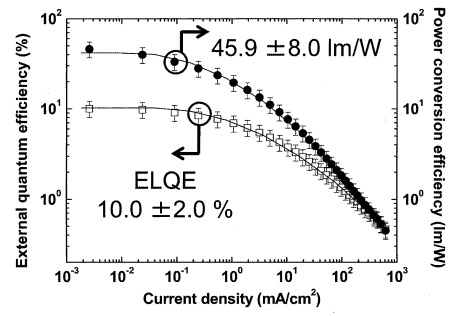
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 11/06 6 2 0

C 0 9 K 11/06 6 4 0

C 0 9 K 11/06 6 4 5

C 0 7 D 401/14

C 0 7 D 209/86

特許法第30条第1項適用 「2010年秋季 第71回応用物理学会学術講演会「講演予稿集」」のCD-ROMのラベル面のコピー及び該当箇所「エキサイプレックス状態の高い逆項間交差確率の検証」(17p-ZK-8)のコピー

審査官 内藤 康彰

(56)参考文献 特開2006-128632(JP, A)

特開2005-353288(JP, A)

特開2004-214180(JP, A)

特開2004-199875(JP, A)

M. Cocchi, et al, Efficient exciplex emitting organic electroluminescent devices, APPLIED PHYSICS LETTERS, 米国, American Institute of Physics, 2002年 4月 1日, Vol. 80, Pages 2401-2403

J. J. Benson-Smith, et al, Long-Lived Exciplex Formation and Delayed Exciton Emission in Bulk Heterojunction Blends of Silole Derivative and Polyfluorene Copolymer: The Role of Morphology on Exciplex Formation and Charge Separation, The Journal of Physical Chemistry B, 米国, American Chemical Society, 2009年 5月12日, Vol. 113, Pages 7794-7799

B. Frederichs, et al, Energy splitting between triplet and singlet exciplex states determined with E-type delayed fluorescence, Chemical Physics Letters, Elsevier B.V., 2008年 6月17日, Vol. 460, Pages 116-118

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 11/00-11/89

H 0 5 B 33/00-33/28

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	延迟荧光材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP5605720B2	公开(公告)日	2014-10-15
申请号	JP2012040308	申请日	2012-02-27
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
[标]发明人	安達千波矢 合志憲一 吉田巧		
发明人	安達 千波矢 合志 憲一 吉田 巧		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D401/14 C07D209/86		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1059 H01L51/0059 H01L51/5012 H01L2251/308 H01L2251/552 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.690 C09K11/06.620 C09K11/06.640 C09K11/06.645 C07D401/14 C07D209/86		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 4C063/AA05 4C063/BB06 4C063/CC43 4C063/DD12 4C063/EE10 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB03 4C204/FB08 4C204/GB01		
优先权	13/220319 2011-08-29 US 2011042965 2011-02-28 JP		
其他公开文献	JP2012193352A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供包含具有高发光效率的激基复合物的延迟荧光材料。溶液：延迟荧光材料含有受体化合物和供体化合物的混合物，其满足下式 (1) - (4)：(1) $T1A-S1 > 0.2\text{eV}$ ；(2) $T1D-S1 \geq 0.2\text{eV}$ ；(3) $\frac{LUMO A}{HOMO A} > 2.0$ ；(4) $\frac{HOMO D}{HOMO A} \leq 5.3$ (其中T1A是受体化合物的激发三重态能量；T1D是供体化合物的激发三重态能量；S1是激基复合物的激发单重态能量；LUMO A是LUMO的能级。受体化合物和HOMOD是供体化合物的HOMO的能级。

