



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201416411 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102131112

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/30 日本

2012-190362

(71)申請人：國立大學法人九州大學 (日本) KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：安達千波矢 ADACHI, CHIHAYA (JP)；志津功將 SHIZU, KATSUYUKI (JP)；相良雄太 SAGARA, YUTA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：22 共 72 頁

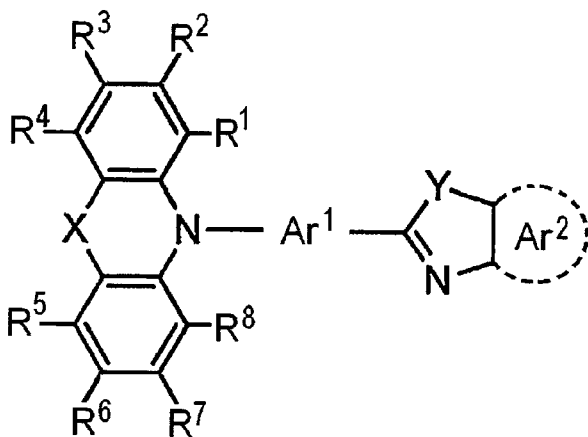
(54)名稱

發光材料、化合物、及使用其等之有機發光元件

LIGHT-EMITTING MATERIAL, COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THEM

(57)摘要

包含下述通式所表示之化合物之發光材料可使用作為有機發光元件之發光材料。X 表示 O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或 Si(R¹⁴)(R¹⁵)；Y 表示 O、S 或 N-R¹⁶；Ar¹ 表示經取代或未經取代之伸芳基；Ar² 表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸ 及 R¹¹~R¹⁶ 分別獨立地表示氫原子或取代基。



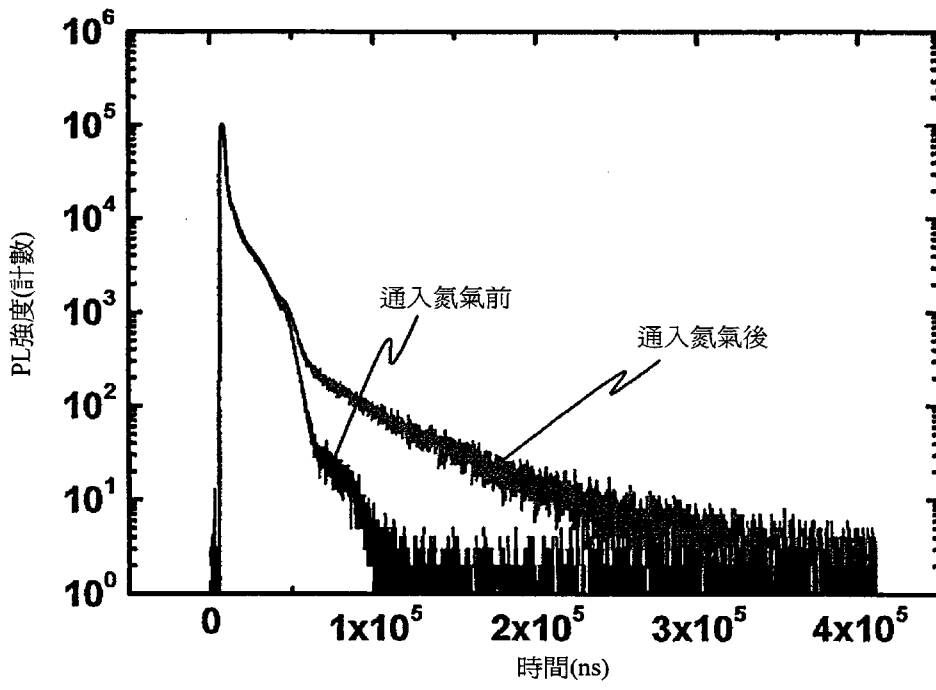


圖5



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201416411 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102131112

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/30 日本

2012-190362

(71)申請人：國立大學法人九州大學 (日本) KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：安達千波矢 ADACHI, CHIHAYA (JP)；志津功將 SHIZU, KATSUYUKI (JP)；相良雄太 SAGARA, YUTA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：22 共 72 頁

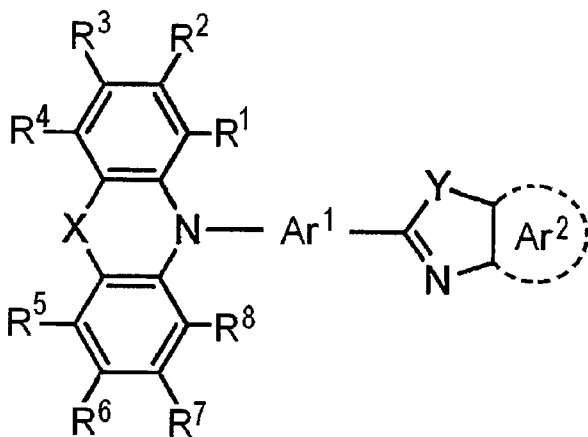
(54)名稱

發光材料、化合物、及使用其等之有機發光元件

LIGHT-EMITTING MATERIAL, COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THEM

(57)摘要

包含下述通式所表示之化合物之發光材料可使用作為有機發光元件之發光材料。X 表示 O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或 Si(R¹⁴)(R¹⁵)；Y 表示 O、S 或 N-R¹⁶；Ar¹ 表示經取代或未經取代之伸芳基；Ar² 表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸ 及 R¹¹~R¹⁶ 分別獨立地表示氫原子或取代基。



發明摘要

※ 申請案號：102131112

※ 申請日：102.8.29

※IPC 分類：G09K11/06 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

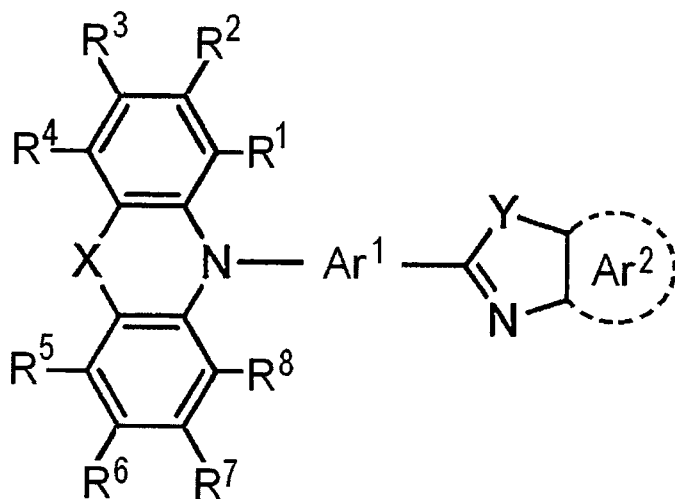
【發明名稱】

發光材料、化合物、及使用其等之有機發光元件

LIGHT-EMITTING MATERIAL, COMPOUND AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THEM

【中文】

包含下述通式所表示之化合物之發光材料可使用作為有機發光元件之發光材料。X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)；Y表示O、S或N-R¹⁶；Ar¹表示經取代或未經取代之伸芳基；Ar²表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁶分別獨立地表示氫原子或取代基。



【英文】

無

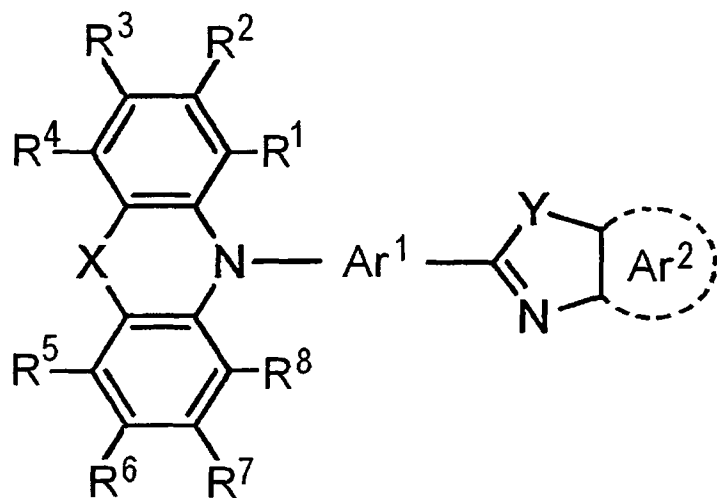
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（5）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

發光材料、化合物、及使用其等之有機發光元件

LIGHT-EMITTING MATERIAL, COMPOUND AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THEM

【技術領域】

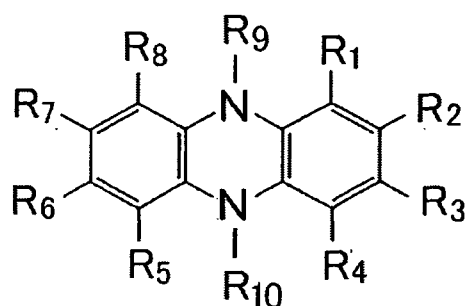
本發明係關於一種作為發光材料而有用之化合物及使用其之有機發光元件。

【先前技術】

提高有機電致發光元件(有機EL(electroluminescence)元件)等有機發光元件之發光效率的研究正在盛行。尤其正千方百計地新開發構成有機電致發光元件之電子傳輸材料、電洞傳輸材料、發光材料等並加以組合，藉此提高發光效率。

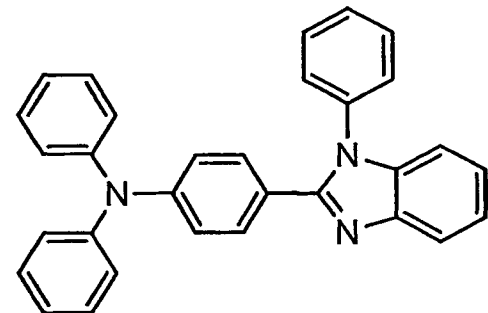
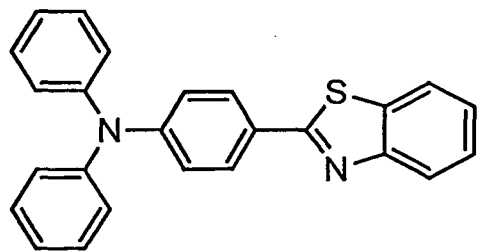
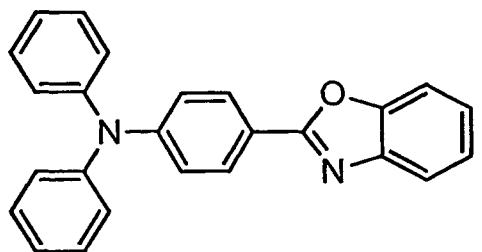
其中，亦可見與利用含有吩咩結構之化合物的有機電致發光元件相關之研究。例如，專利文獻1中記載有使用下述通式所表示之含有吩咩結構之化合物作為有機電致發光元件等之主體材料。於下述通式中，規定 $R_1 \sim R_8$ 為氫原子、烷基、芳基等， R_9 及 R_{10} 為氫原子、烷基、芳基、雜環基或烯基。然而，作為 R_9 及 R_{10} ，並未記載苯并呋啞基苯基、苯并噻啞基苯基、呋啞基苯基。

[化1]



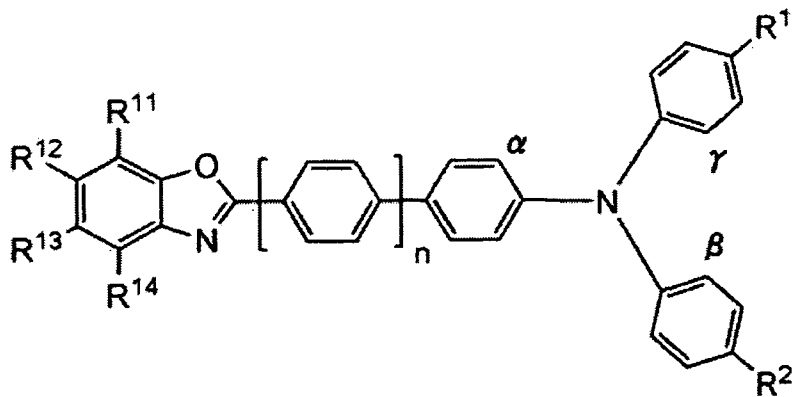
又，作為含有苯并呋唑基苯基、苯并噻唑基苯基或吡唑基苯基之化合物，具有以下結構之化合物已為人所知。然而，該等化合物之施體部位為二苯基胺基，關於設定為吩吡結構、吩呋吡結構、吩吩噻吡結構，並無任何暗示。

[化2]



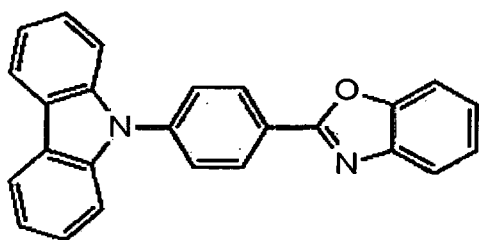
於專利文獻2中記載下述通式所表示之化合物作為主體材料而有用。

[化3]



於上述通式中，規定 R^1 、 R^2 為氫原子、碳數1~4之烷基、經取代或未經取代之碳數6~13之芳基的任一種， R^{11} ~ R^{14} 為氫原子、鹵素、碳數1~4之烷基、未經取代之碳數6~10之芳基的任一種，又， α 、 β 、 γ 之任意2個鍵結而形成1個鍵，形成吡啶骨架， n 為0~3。於專利文獻2中，亦記載有將作為上述通式中所包含之具體化合物的具有以下結構之化合物用作主體材料的發光元件，但明確記載並未觀測到來自該化合物之發光。

[化4]



[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]美國專利第6869699號公報

[專利文獻2]日本專利特開2010-83862號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

關於如此般含有吩吡結構之化合物或者含有苯并噁唑基苯基、苯并噻唑基苯基或吡啶基苯基之化合物，亦存在已知之化合物。然而，關於同時含有具有吩吡結構、吩吡結構或吩吩噻吡結構之基與苯并噁唑基苯基、苯并噻唑基苯基或吡啶基苯基的化合物，基本上未進行具體研究。因此，基本上連合成例亦未有報告。因此，準確地預測將該等基組合而成之化合物顯示出何種性質極為困難。尤其關於作為發光材料之有用性，找出可成為預測根據之文獻尚且困難。

本發明者等人考慮到該等先前技術之問題，以如下目的進行了

研究：合成分子中同時含有吩吡結構、吩喹吡結構、吩噻吡結構等與苯并喹啉基苯基、苯并噻啉基苯基、吲啉基苯基等之化合物，評價作為發光材料之有用性。又，亦以如下目的進行了努力研究：導出作為發光材料而有用之化合物之通式，將發光效率較高之有機發光元件之構成普遍化。

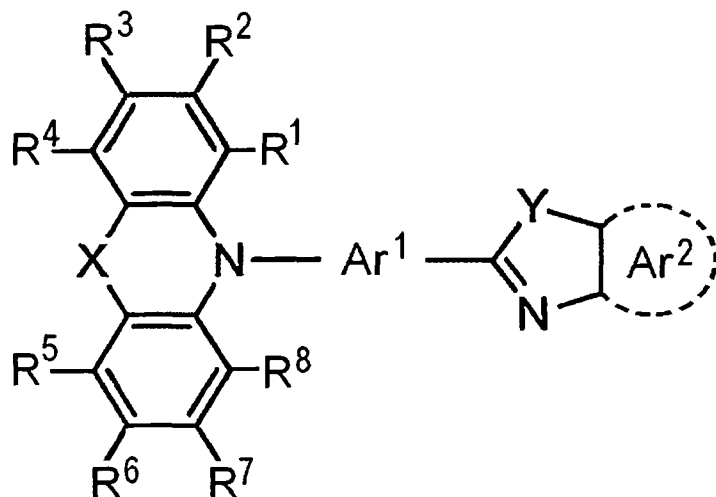
[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了達成上述目的而進行了努力討論，結果成功地合成了目標化合物，並且首次明確該等化合物作為發光材料而有用。又，發現此種化合物中存在作為延遲螢光材料而有用者，明確了可經濟地提供發光效率較高之有機發光元件。本發明者等人根據該等見解，終於提供了以下之本發明作為解決上述問題之手段。

[1]一種發光材料，其特徵在於包含下述通式(1)所表示之化合物，

[化5]

通式(1)



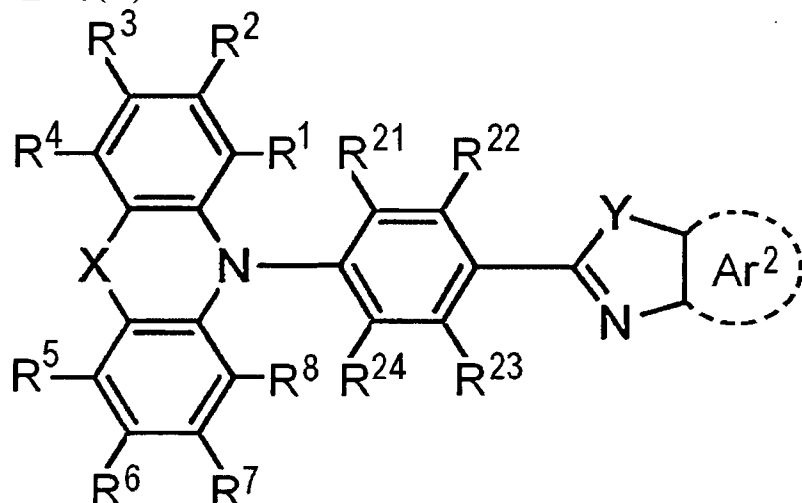
[於通式(1)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；Ar¹表示經取代或未經取代之伸芳基，Ar²表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁶分別獨立地表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸

亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

[2]如[1]之發光材料，其中上述通式(1)所表示之化合物為下述通式(2)所表示之化合物，

[化6]

通式(2)

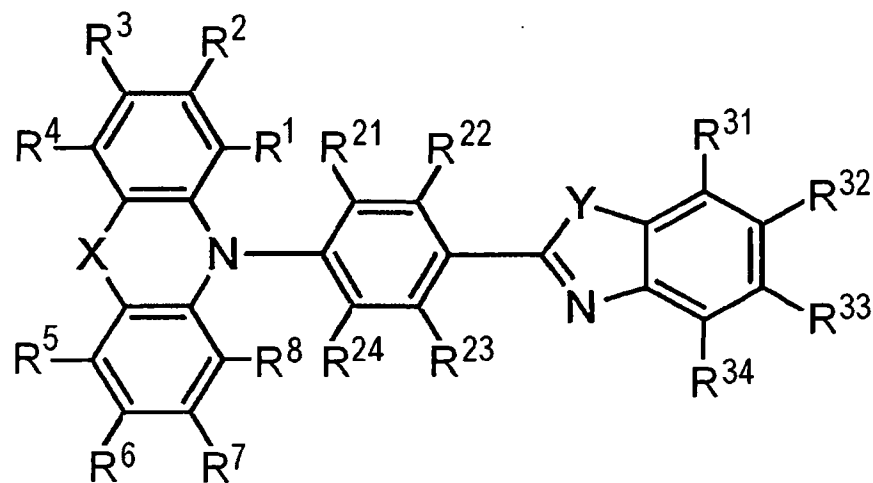


[於通式(2)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；Ar²表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸、R¹¹~R¹⁶及R²¹~R²⁴分別獨立地表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸、R²¹與R²²、R²³與R²⁴亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

[3]如[1]之發光材料，其中上述通式(1)所表示之化合物為下述通式(3)所表示之化合物，

[化7]

通式(3)



[於通式(3)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；R¹~R⁸、R¹¹~R¹⁶、R²¹~R²⁴及R³¹~R³⁴分別獨立地表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸、R²¹與R²²、R²³與R²⁴、R³¹與R³²、R³²與R³³、R³³與R³⁴亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

[4]如[1]至[3]中任一項之發光材料，其中X為O或S。

[5]如[1]至[4]中任一項之發光材料，其中Y為O、S或N-R¹⁶，R¹⁶為經取代或未經取代之芳基。

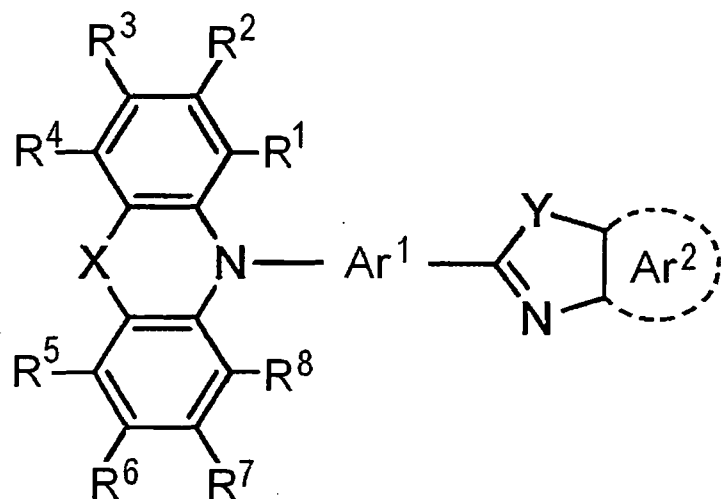
[6]如[1]至[5]中任一項之發光材料，其中R¹~R⁸分別獨立為氫原子、氟原子、氯原子、氫基、碳數1~10之經取代或未經取代之烷基、碳數1~10之經取代或未經取代之烷氧基、碳數1~10之經取代或未經取代之二烷基胺基、碳數12~40之經取代或未經取代之二芳基胺基、碳數6~15之經取代或未經取代之芳基、或者碳數3~12之經取代或未經取代之雜芳基。

[7]一種延遲螢光體，其包含如[1]至[6]中任一項之發光材料。

[8]一種化合物，其係由下述通式(1')所表示，

[化8]

通式(1')



[於通式(1')中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；Ar¹表示經取代或未經取代之伸芳基，Ar²表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁶分別獨立地表示氫原子或取代基，但於X為O時R¹⁶不為苯基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

[9]一種有機發光元件，其特徵在於：於基板上具有含有如[1]至[6]中任一項之發光材料之發光層。

[10]如[9]之有機發光元件，其放射出延遲螢光。

[11]如[9]或[10]之有機發光元件，其為有機電致發光元件。

[發明之效果]

通式(1)所表示之化合物作為發光材料而有用。又，通式(1)所表示之化合物中包含放射出延遲螢光者。進而，使用通式(1)所表示之化合物作為發光材料之有機發光元件可實現較高之發光效率。

【圖式簡單說明】

圖1為表示有機電致發光元件之層構成例之概略剖面圖。

圖2為合成例1中所合成之化合物1之¹H NMR光譜。

圖3為合成例2中所合成之化合物2之¹H NMR光譜。

圖4為實施例1之化合物1之甲苯溶液之發光光譜。

圖5為實施例1之化合物1之甲苯溶液之過渡衰減曲線。

圖6為實施例1之化合物2之甲苯溶液之發光光譜。

圖7為實施例1之化合物2之甲苯溶液之過渡衰減曲線。

圖8為實施例1之化合物3之甲苯溶液之發光光譜。

圖9為實施例1之化合物3之甲苯溶液之過渡衰減曲線。

圖10為比較例1之比較化合物之甲苯溶液之過渡衰減曲線。

圖11為使用實施例2之化合物1的薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖12為使用實施例2之化合物1的薄膜型有機光致發光元件之過渡衰減曲線。

圖13為使用實施例2之化合物2的薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖14為使用實施例2之化合物2的薄膜型有機光致發光元件之過渡衰減曲線。

圖15為使用實施例2之化合物3的薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖16為使用實施例2之化合物3的薄膜型有機光致發光元件之過渡衰減曲線。

圖17為使用實施例3之化合物1的有機電致發光元件之發光光譜。

圖18為表示使用實施例3之化合物1的有機電致發光元件之電流密度-電壓特性之圖表。

圖19為表示使用實施例3之化合物1的有機電致發光元件之外部量子效率-電流密度特性之圖表。

圖20為使用實施例3之化合物2的有機電致發光元件之發光光譜。

圖21為表示使用實施例3之化合物2的有機電致發光元件之電流

密度-電壓特性之圖表。

圖22為表示使用實施例3之化合物2的有機電致發光元件之外部量子效率-電流密度特性之圖表。

【實施方式】

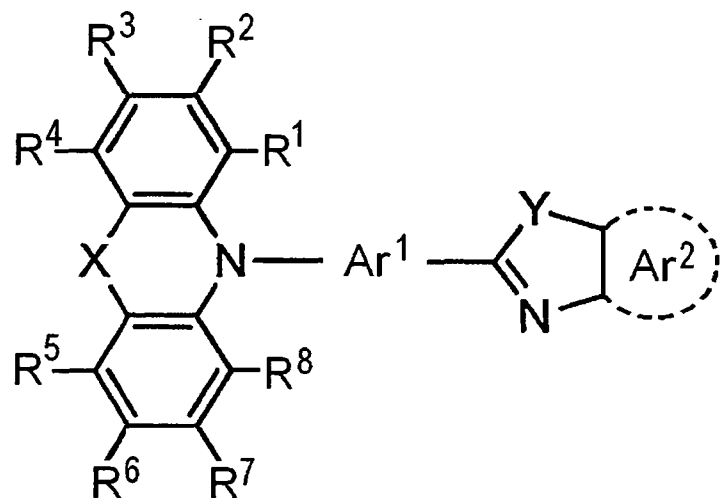
以下，對本發明之內容進行詳細說明。以下記載之構成要件之說明係根據本發明之具代表性之實施態樣或具體例而成者，但本發明並不限定於此種實施態樣或具體例。再者，於本說明書中，使用「～」所表示之數值範圍係指包括「～」之前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。又，本發明中所使用之化合物之分子內所存在之氫原子之同位素種類並無特別限定，例如分子內之氫原子可全部為 ^1H ，亦可一部分或全部為 ^2H (氘D)。

[通式(1)所表示之化合物]

本發明之發光材料之特徵在於包含具有下述通式(1)所表示之結構之化合物。

[化9]

通式(1)



於通式(1)中，X表示O、S、N- R^{11} 、C=O、C(R^{12})(R^{13})或Si(R^{14})(R^{15})，Y表示O、S或N- R^{16} 。Ar 1 表示經取代或未經取代之伸芳基，Ar 2 表示芳香環或雜芳香環。R 1 ~R 8 及R 11 ~R 16 分別獨立地表示氫^S

原子或取代基。R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸亦可分別相互鍵結而形成環狀結構。

通式(1)中之R¹~R⁸分別獨立地表示氫原子或取代基。R¹~R⁸亦可全部為氫原子。又，於2個以上為取代基之情形時，該等取代基可相同亦可不同。作為取代基，例如可列舉：羥基、鹵素原子、氰基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數1~20之烷硫基、碳數1~20之烷基取代胺基、碳數12~40之二芳基取代胺基、碳數2~20之醯基、碳數6~40之芳基、碳數3~40之雜芳基、碳數12~40之經取代或未經取代之咪唑基、碳數2~10之烯基、碳數2~10之炔基、碳數2~10之烷氧基羰基、碳數1~10之烷基磺醯基、碳數1~10之鹵烷基、醯胺基、碳數2~10之烷基醯胺基、碳數3~20之三烷基矽烷基、碳數4~20之三烷基矽烷基烷基、碳數5~20之三烷基矽烷基烯基、碳數5~20之三烷基矽烷基炔基及硝基等。該等具體例中，可進而藉由取代基進行取代者亦可經取代。更佳之取代基為鹵素原子、氰基、碳數1~20之經取代或未經取代之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~40之經取代或未經取代之芳基、碳數3~40之經取代或未經取代之雜芳基、碳數1~10之經取代或未經取代之二烷基胺基、碳數12~40之經取代或未經取代之二芳基胺基、碳數12~40之經取代或未經取代之咪唑基。進而較佳之取代基為氟原子、氯原子、氰基、碳數1~10之經取代或未經取代之烷基、碳數1~10之經取代或未經取代之烷氧基、碳數1~10之經取代或未經取代之二烷基胺基、碳數12~40之經取代或未經取代之二芳基胺基、碳數6~15之經取代或未經取代之芳基、碳數3~12之經取代或未經取代之雜芳基。

本說明書中所述之烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一種，更佳為碳數1~6，作為具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、異丙基。芳基可為單環亦可為稠環，作為具體

例，可列舉苯基、萘基。烷氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一種，更佳為碳數1~6，作為具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、異丙氧基。二烷基胺基之2個烷基可彼此相同亦可不同，較佳為相同。二烷基胺基之2個烷基可分別獨立為直鏈狀、分支狀、環狀之任一種，更佳為碳數1~6，作為具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、異丙基。二烷基胺基之2個烷基亦可相互鍵結而與胺基之氮原子一起形成環狀結構。作為取代基而可採用之芳基可為單環亦可為稠環，作為具體例，可列舉苯基、萘基。雜芳基亦是可為單環亦可為稠環，作為具體例，可列舉吡啶基、嗒吡基、嘧啶基、三吡基、三唑基、苯并三唑基。該等雜芳基可為經由雜原子而鍵結之基，亦可為經由構成雜芳基環之碳原子而鍵結之基。二芳基胺基之2個芳基可為單環亦可為稠環，作為具體例，可列舉苯基、萘基。二芳基胺基之2個芳基亦可相互鍵結而與胺基之氮原子一起形成環狀結構。例如可列舉9-呋唑基。

通式(1)中之 R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構。環狀結構可為芳香環亦可為脂肪環，又，亦可為含有雜原子者。作為此處所述之雜原子，較佳為選自由氮原子、氧原子及硫原子所組成之群中者。作為所形成之環狀結構之例，可列舉：苯環、萘環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、吡咯環、咪唑環、吡唑環、三唑環、咪唑啉環、呋唑環、異呋唑環、噻唑環、異噻唑環、環己二烯環、環己烯環、環戊烯環、環庚三烯環、環庚二烯環、環庚烯環等。

通式(1)中之X為O、S、 $N-R^{11}$ 、 $C=O$ 、 $C(R^{12})(R^{13})$ 或 $Si(R^{14})(R^{15})$ ，較佳為O、S、 $N-R^{11}$ 或 $C=O$ ，更佳為O或S。

於通式(1)中之X為 $N-R^{11}$ 時， R^{11} 表示氫原子或取代基，其中較佳為經取代或未經取代之烷基、或者經取代或未經取代之芳基。經取代

或未經取代之烷基較佳為碳數1~20，更佳為碳數1~10，進而較佳為碳數1~6，進而更佳為碳數1~3。經取代或未經取代之芳基較佳為碳數6~20，更佳為碳數6~14，進而較佳為碳數6~10。作為對烷基或芳基之取代基，可參照上述 $R^1 \sim R^8$ 可採用之取代基之說明及較佳範圍，較佳可列舉經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之雜芳基等。作為 R^{11} 之具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、苯基、對甲苯基、二苯基胺基苯基、二萘基胺基苯基、三吡基苯基、或者其等進一步經取代基(例如碳數1~6之烷基或碳數6~10之芳基)所取代之基等。

於通式(1)中之X為 $C(R^{12})(R^{13})$ 或 $Si(R^{14})(R^{15})$ 時， $R^{12} \sim R^{15}$ 表示氫原子或取代基。作為取代基，可參照上述 $R^1 \sim R^8$ 可採用之取代基之說明及較佳範圍，較佳為經取代或未經取代之烷基。經取代或未經取代之烷基較佳為碳數1~20，更佳為碳數1~10，進而較佳為碳數1~6，進而更佳為碳數1~3。 R^{12} 與 R^{13} 可相同亦可不同，又， R^{14} 與 R^{15} 亦是可相同亦可不同。較佳為相同之情形。作為 $C(R^{12})(R^{13})$ 或 $Si(R^{14})(R^{15})$ 之具體例，可列舉 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)_2$ 、 $C(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $C(C_3H_7)_2$ 、 $Si(CH_3)_2$ 、 $Si(C_2H_5)_2$ 、 $Si(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $Si(C_3H_7)_2$ 等，但 $C(R^{12})(R^{13})$ 或 $Si(R^{14})(R^{15})$ 之具體例並不限定於其等。

通式(1)中之Y表示O、S或 $N-R^{16}$ ，較佳為O或S。

於通式(1)中之Y為 $N-R^{16}$ 時， R^{16} 表示氫原子或取代基。關於較佳之 R^{16} ，可參照上述 R^1 之說明。

通式(1)中之 Ar^1 表示經取代或未經取代之伸芳基。經取代或未經取代之伸芳基較佳為碳數6~20，更佳為碳數6~14，進而較佳為碳數6~10。作為對伸芳基之取代基，可參照上述 $R^1 \sim R^8$ 可採用之取代基之說明及較佳範圍，較佳可列舉經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烷氧基。此處所述之經取代或未經取代之烷基及經取代或

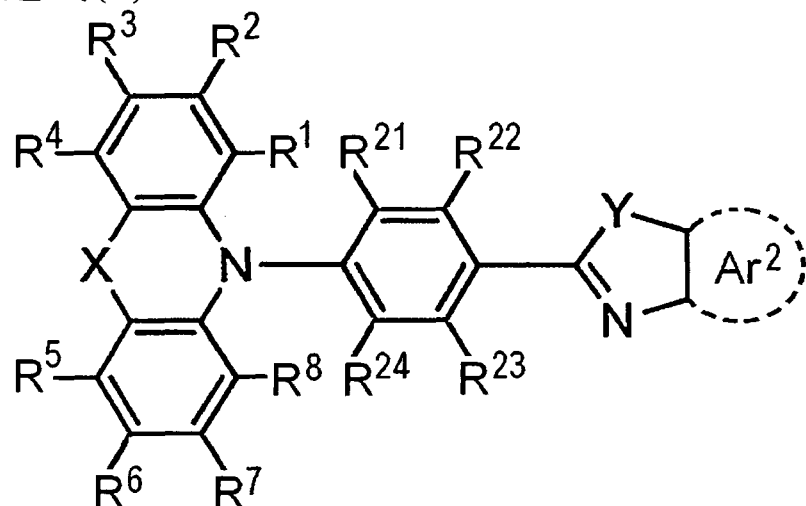
未經取代之烷氧基較佳為碳數1~10，更佳為碳數1~6，進而較佳為碳數1~3。作為Ar¹之具體例，可列舉1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸萘基、1,3-伸萘基，其中可較佳地列舉1,4-伸苯基、1,3-伸苯基。

通式(1)中之Ar²表示芳香環或雜芳香環。作為構成雜芳香環之環骨架之雜原子，可較佳地例示氮原子，構成環骨架之雜原子數更佳為1~3，進而較佳為1或2。作為構成Ar²之芳香環或雜芳香環之具體例，可列舉苯環、吡啶環、嗒吡環、嘍啶環、吡吡環等。構成Ar²之芳香環或雜芳香環上，亦可進而融合有其他環狀結構。作為此種稠環，可列舉芳香環、雜芳香環、脂肪族烴環、非芳香族雜環。作為構成該等稠環之環骨架原子，可較佳地列舉碳原子、氮原子、氧原子、硫原子。又，該等稠環較佳為5~7員環，更佳為5或6員環。

通式(1)所表示之化合物較佳為具有下述通式(2)所表示之結構者。

[化10]

通式(2)



於通式(2)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶。Ar²表示芳香環或雜芳香環。R¹~R⁸、R¹¹~R¹⁶及R²¹~R²⁴分別獨立地表示氫原子或取代基。R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸、R²¹與R²²、R²³與R²⁴亦

可分別相互鍵結而形成環狀結構。

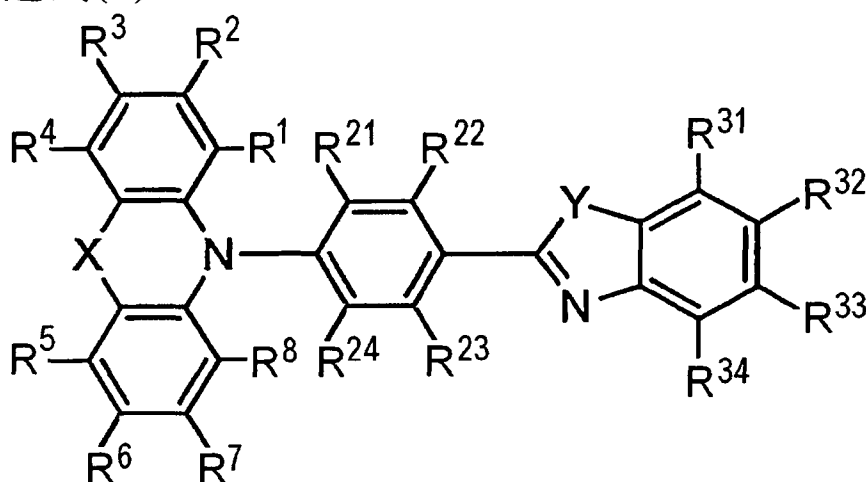
關於通式(2)中之 X 、 Y 、 Ar^2 、 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 之說明及較佳範圍，可參照通式(1)之對應說明及較佳範圍。又，關於通式(2)中之 $R^{21} \sim R^{24}$ 之說明及較佳範圍，可參照通式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 之說明及較佳範圍。

作為通式(2)中之 $R^{21} \sim R^{24}$ ，較佳為氫原子、碳數1~10之經取代或未經取代之烷基、或者碳數1~10之經取代或未經取代之烷氧基，較佳為氫原子、碳數1~6之經取代或未經取代之烷基、或者碳數1~6之經取代或未經取代之烷氧基，更佳為氫原子、碳數1~3之經取代或未經取代之烷基、或者碳數1~3之經取代或未經取代之烷氧基。 $R^{21} \sim R^{24}$ 可全部為氫原子，亦可全部為取代基。於2個以上為取代基之情形時，其等可彼此相同亦可不同。又，關於 R^{21} 與 R^{22} 、 R^{23} 與 R^{24} 相互鍵結而可形成之環狀結構，可參照 $R^1 \sim R^8$ 之對應說明及較佳範圍。

通式(1)所表示之化合物進而較佳為具有下述通式(3)所表示之結構者。

[化11]

通式(3)



於通式(3)中， X 表示 O 、 S 、 $N-R^{11}$ 、 $C=O$ 、 $C(R^{12})(R^{13})$ 或 $Si(R^{14})(R^{15})$ ， Y 表示 O 、 S 或 $N-R^{16}$ 。 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 及 R^{31}

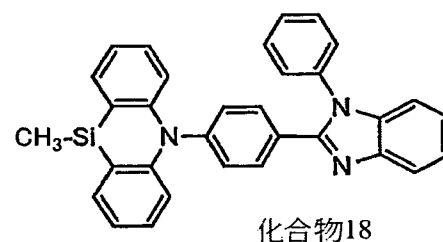
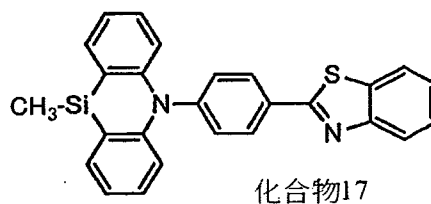
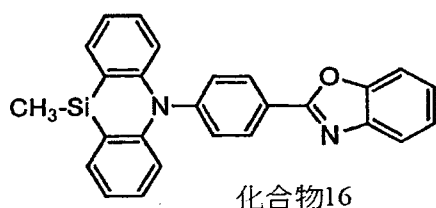
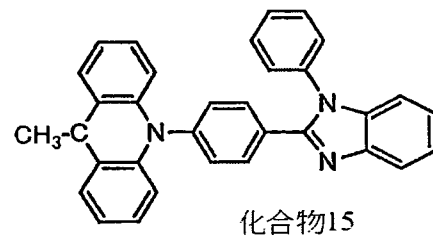
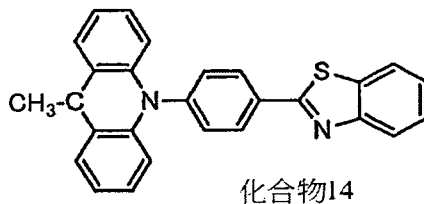
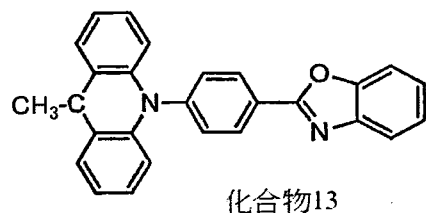
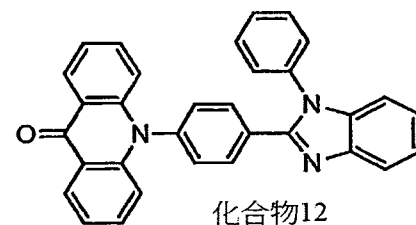
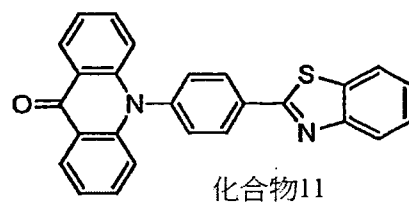
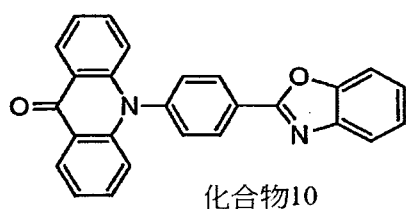
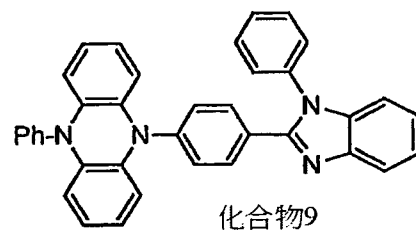
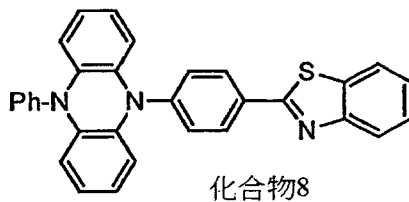
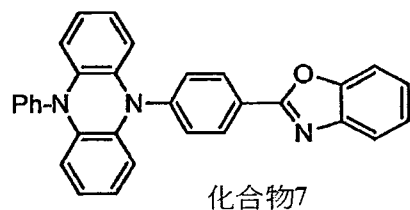
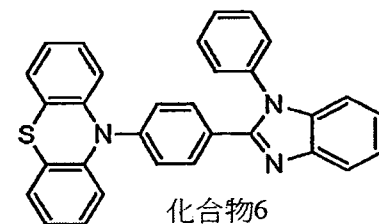
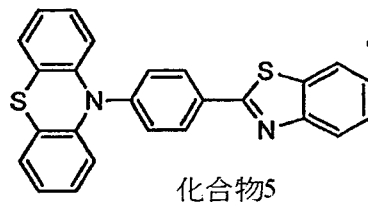
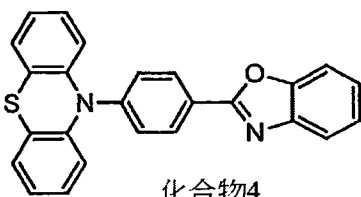
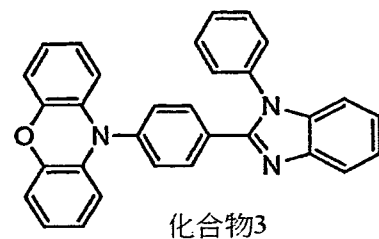
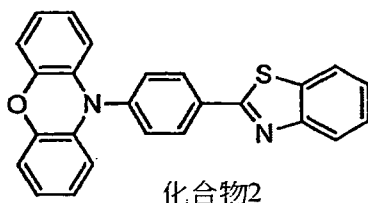
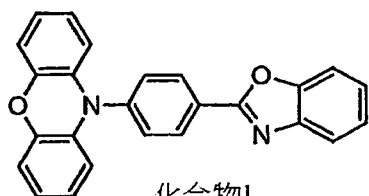
$\sim R^{34}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 、 R^{21} 與 R^{22} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構。

關於通式(3)中之 X 、 Y 、 Ar^2 、 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 之說明及較佳範圍，可參照通式(1)及通式(2)之對應說明及較佳範圍。

作為通式(3)中之 $R^{31} \sim R^{34}$ ，較佳為氫原子、碳數1~10之經取代或未經取代之烷基、或者碳數1~10之經取代或未經取代之烷氧基，較佳為氫原子、碳數1~6之經取代或未經取代之烷基、或者碳數1~6之經取代或未經取代之烷氧基。 $R^{31} \sim R^{34}$ 可全部為氫原子，亦可全部為取代基。於2個以上為取代基之情形時，其等可彼此相同亦可不同。又，關於 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 相互鍵結而可形成之環狀結構，可參照 $R^1 \sim R^8$ 之對應說明及較佳範圍。

以下，例示通式(1)所表示之化合物之具體例。但是，本發明中可使用之通式(1)所表示之化合物不應受到該等具體例之限定性解釋。

[化12]



關於通式(1)所表示之化合物之分子量，例如於意欲將含有通式(1)所表示之化合物之有機層藉由蒸鍍法進行製膜並加以利用之情形時，較佳為1500以下，更佳為1200以下，進而較佳為1000以下，進而更佳為800以下。分子量之下限值為通式(1)所表示之最小化合物之分子量。

不論分子量如何，通式(1)所表示之化合物均可利用塗佈法進行成膜。若使用塗佈法，則即便為分子量相對較大之化合物亦可進行成膜。

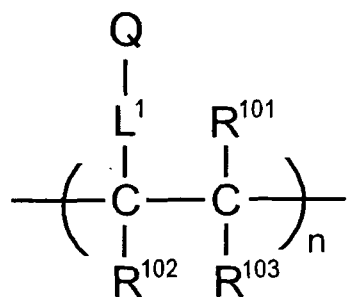
亦可想到應用本發明，而將分子內含有複數個通式(1)所表示之結構之化合物用作發光材料。

例如，可想到使通式(1)所表示之結構中預先存在聚合性基，使該聚合性基進行聚合，將由此所獲得之聚合物用作發光材料。具體而言，可想到準備通式(1)之 $R^1 \sim R^8$ 、 X 、 Y 、 Ar^1 、 Ar^2 之任一個中含有聚合性官能基之單體，使其單獨進行聚合，或者與其他單體一起進行共聚合，由此獲得具有重複單元之聚合物，將該聚合物用作發光材料。或者，亦可想到使具有通式(1)所表示之結構之化合物彼此進行偶合，由此獲得二聚物或三聚物，將其等用作發光材料。

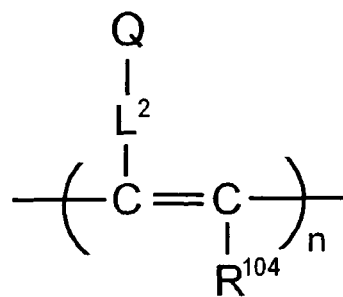
作為具有含有通式(1)所表示之結構之重複單元的聚合物之例，可列舉含有下述通式(4)或(5)所表示之結構之聚合物。

[化13]

通式(4)



通式(5)



於通式(4)及(5)中， Q 表示含有通式(1)所表示之結構之基， L^1 及 L^2 表示連結基。連結基之碳數較佳為 $0 \sim 20$ ，更佳為 $1 \sim 15$ ，進而較佳為 $2 \sim 10$ 。連結基較佳為具有由 $-X^{11}-L^{11}-$ 所表示之結構者。此處， X^{11} 表示氧原子或硫原子，較佳為氧原子。 L^{11} 表示連結基，較佳為經取代或未經取代之伸烷基、或者經取代或未經取代之伸芳基，更佳為碳

數1~10之經取代或未經取代之伸烷基、或者經取代或未經取代之伸苯基。

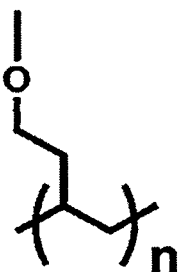
於通式(4)及(5)中， R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 分別獨立地表示取代基。較佳為碳數1~6之經取代或未經取代之烷基、碳數1~6之經取代或未經取代之烷氧基、鹵素原子，更佳為碳數1~3之未經取代之烷基、碳數1~3之未經取代之烷氧基、氟原子、氯原子，進而較佳為碳數1~3之未經取代之烷基、碳數1~3之未經取代之烷氧基。

L^1 及 L^2 所表示之連結基鍵結於構成Q之通式(1)之結構之任一個。亦可對1個Q連結有2個以上連結基而形成交聯結構或網狀結構。

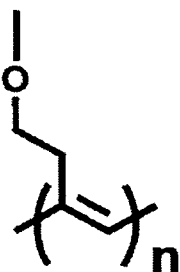
作為重複單元之具體結構例，可列舉下述式(6)~(9)所表示之結構。

[化14]

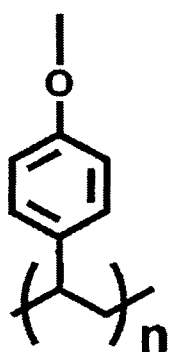
式(6)



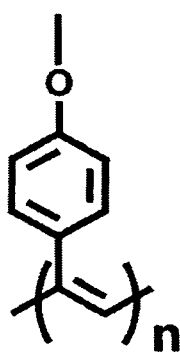
式(7)



式(8)



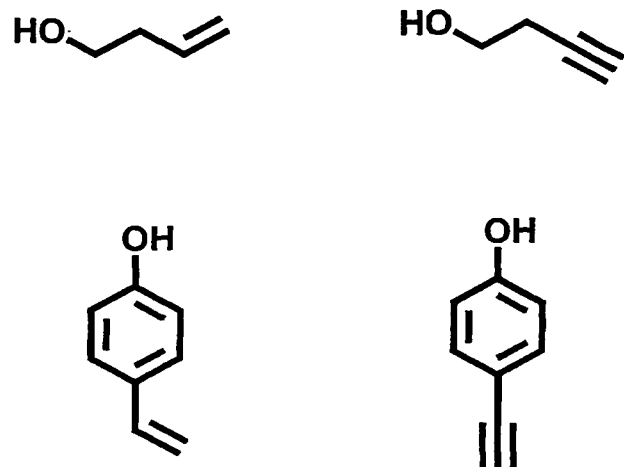
式(9)



具有含有該等式(6)~(9)之重複單元之聚合物可藉由以下方式合成：預先將通式(1)之結構之一部分設定為羥基，使其作為連接子與

下述化合物反應而導入聚合性基，使該聚合性基進行聚合。

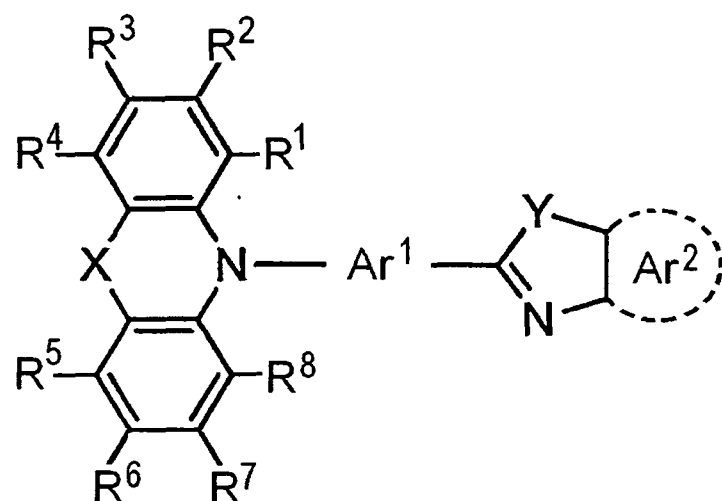
[化15]



分子內含有通式(1)所表示之結構之聚合物可為僅包含具有通式(1)所表示之結構之重複單元的聚合物，亦可為含有具有除此以外之結構之重複單元的聚合物。又，聚合物中所含之具有通式(1)所表示之結構之重複單元可為單獨一種，亦可為兩種以上。作為不具有通式(1)所表示之結構之重複單元，可列舉由通常之共聚合時使用之單體所衍生者。例如可列舉由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不飽和鍵之單體所衍生之重複單元，但不限定於所例示之重複單元。

於通式(1)所表示之化合物中，下述通式(1')所表示之化合物係新穎化合物。

[化16]



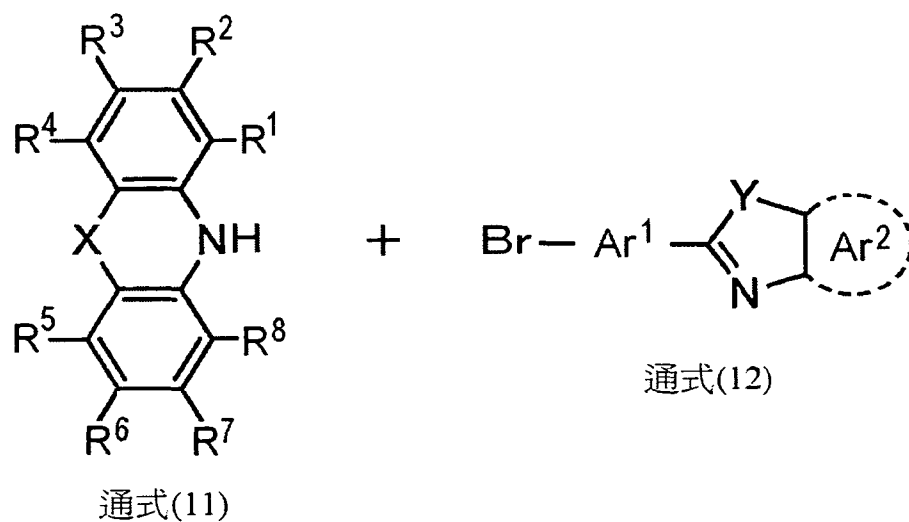
於通式(1')中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶。Ar¹表示經取代或未經取代之伸芳基，Ar²表示芳香環或雜芳香環。R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁶分別獨立地表示氫原子或取代基，於X為O時R¹⁶不為苯基。R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸亦可分別相互鍵結而形成環狀結構。

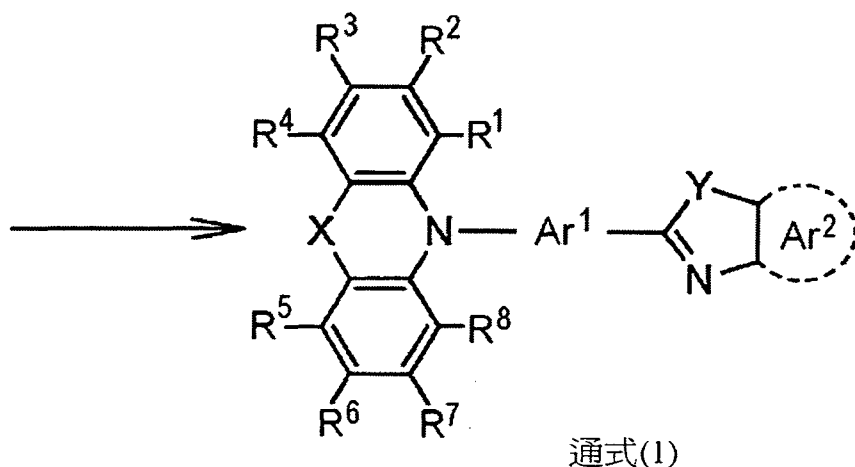
關於通式(1')中之X、Y、Ar¹、Ar²、R¹~R⁸、R¹¹~R¹⁶之說明及較佳範圍，可參照通式(1')之對應說明及較佳範圍。

[通式(1)所表示之化合物之合成方法]

通式(1)所表示之化合物可藉由將已知之反應組合而合成。例如，可藉由依據以下流程使通式(11)所表示之化合物與通式(12)所表示之化合物反應而進行合成。該反應本身係眾所周知之反應，可適當選擇使用眾所周知之反應條件。又，通式(12)所表示之化合物例如可藉由將對應之氯化物轉變為胺，進而轉變為溴化物而合成。

[化17]





關於上述流程中之X、Y、Ar¹、Ar²、R¹~R⁸之定義，可參照通式(1)之對應記載。

關於上述反應之詳細情況，可參考下述合成例。又，通式(1)所表示之化合物亦可藉由組合其他眾所周知之合成反應而合成。

[有機發光元件]

本發明之通式(1)所表示之化合物作為有機發光元件之發光材料而有用。因此，本發明之通式(1)所表示之化合物可作為發光材料而有效地用於有機發光元件之發光層。通式(1)所表示之化合物中，包含放射出延遲螢光之延遲螢光材料(延遲螢光體)。將此種化合物用作發光材料之有機發光元件具有放射出延遲螢光、且發光效率較高之特徵。若以有機電致發光元件為例對其原理進行說明，則如下所述。

於有機電致發光元件中，自正負兩電極向發光材料注入載子，生成激發狀態之發光材料，使其發光。通常，載子注入型之有機電致發光元件之情況下，在所生成之激子中，被激發成激發單重態者為25%，其餘75%被激發成激發三重態。因此，利用自激發三重態之發光即磷光之情況下，能量利用效率較高。然而，由於激發三重態之壽命較長，因此大多情況下引起由激發狀態之飽和或與激發三重態之激子之相互作用所致的能量失活，通常磷光之量子產率不高。另一方面，延遲螢光材料於藉由系間竄越等而能量過渡至激發三重態後，藉

5

由三重態-三重態消除或者熱能之吸收，而反向系間竄越至激發單重態，放射出螢光。可認為於有機電致發光元件中，其中利用熱能之吸收的熱活化型延遲螢光材料尤其有用。於將延遲螢光材料用於有機電致發光元件之情形時，激發單重態之激子如通常般放射出螢光。另一方面，激發三重態之激子吸收元件所發出之熱而系間竄越至激發單重態，放射出螢光。此時，由於為自激發單重態之發光，因此雖為與螢光相同波長之發光，但所產生光之壽命(發光壽命)藉由自激發三重態向激發單重態之反向系間竄越而變得較通常之螢光或磷光長，故作為與該等相比延遲之螢光而被觀察到。可將其定義為延遲螢光。若使用此種熱活化型之激子遷移機制，則藉由在載子注入後經過熱能之吸收，可將通常僅生成25%之激發單重態之化合物之比率提高至25%以上。若使用即便在未達100°C之低溫下亦發出較強之螢光及延遲螢光之化合物，則藉由元件之熱而充分產生自激發三重態向激發單重態之系間竄越，放射出延遲螢光，故可使發光效率飛躍性提高。

藉由將本發明之通式(1)所表示之化合物用作發光層之發光材料，可提供有機光致發光元件(有機PL(photoluminescence)元件)或有機電致發光元件(有機EL元件)等優異之有機發光元件。有機光致發光元件具有於基板上至少形成有發光層之結構。又，有機電致發光元件具有至少形成有陽極、陰極、及於陽極與陰極之間的有機層之結構。有機層係至少包含發光層者，可為僅包含發光層者，亦可為除發光層以外具有一層以上之有機層者。作為此種其他有機層，可列舉電洞傳輸層、電洞注入層、電子阻擋層、電洞阻擋層、電子注入層、電子傳輸層、激子阻擋層等。電洞傳輸層亦可為具有電洞注入功能之電洞注入傳輸層，電子傳輸層亦可為具有電子注入功能之電子注入傳輸層。將有機電致發光元件之具體結構例示於圖1中。於圖1中，1表示基板，2表示陽極，3表示電洞注入層，4表示電洞傳輸層，5表示發光

層，6表示電子傳輸層，7表示陰極。

以下，對有機電致發光元件之各構件及各層進行說明。再者，基板及發光層之說明亦相當於有機光致發光元件之基板及發光層。

(基板)

本發明之有機電致發光元件較佳為經基板支撐。對於該基板，並無特別限制，只要為先前以來慣用於有機電致發光元件中者即可，例如可使用包含玻璃、透明塑膠、石英、矽等者。

(陽極)

作為有機電致發光元件中之陽極，可較佳地使用以功函數較大(4 eV以上)之金屬、合金、導電性化合物及該等之混合物作為電極材料者。作為此種電極材料之具體例，可列舉：Au等金屬，CuI、氧化銦錫(ITO, Indium Tin Oxide)、 SnO_2 、 ZnO 等導電性透明材料。又，亦可使用可由IDIXO($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)等非晶質製作透明導電膜之材料。對陽極而言，可藉由蒸鍍或濺鍍等方法將該等電極材料形成薄膜，並利用光微影法而形成所需形狀之圖案，或者於不太需要圖案精度之情形時(100 μm 以上左右)，亦可於上述電極材料之蒸鍍或濺鍍時介隔所需形狀之遮罩而形成圖案。或者，於使用如有機導電性化合物般可塗佈之材料之情形時，亦可利用印刷方式、塗佈方式等濕式成膜法。於自該陽極取出發光之情形時，較理想的是使穿透率大於10%，又，陽極之薄片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下。進而，膜厚亦取決於材料，但通常於10~1000 nm、較佳為10~200 nm之範圍內選擇。

(陰極)

另一方面，作為陰極，可使用以功函數較小(4 eV以下)之金屬(稱作電子注入性金屬)、合金、導電性化合物及該等之混合物作為電極材料者。作為此種電極材料之具體例，可列舉：鈉、鈉-鉀合金、鎂、鋰、鎂/銅混合物、鎂/銀混合物、鎂/鋁混合物、鎂/銦混合物、

鋁/氧化鋁(Al_2O_3)混合物、銦、鋰/鋁混合物、稀土金屬等。該等中，就電子注入性及對氧化等之耐久性之方面而言，較佳為電子注入性金屬與功函數之值較其更大且更穩定之金屬的第二金屬之混合物，例如鎂/銀混合物、鎂/鋁混合物、鎂/銦混合物、鋁/氧化鋁(Al_2O_3)混合物、鋰/鋁混合物、鋁等。陰極可藉由利用蒸鍍或濺鍍等方法將該等電極材料形成薄膜而製作。又，陰極之薄片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下，膜厚通常於10 nm~5 μm 、較佳為50~200 nm之範圍內選擇。再者，為了使所發出之光穿透，有機電致發光元件之陽極或陰極之任一者若為透明或半透明，則發光亮度提高，故而合適。

又，藉由將於陽極之說明中列舉之導電性透明材料用於陰極，可製作透明或半透明之陰極，可藉由應用該材料來製作陽極及陰極兩者具有穿透性之元件。

(發光層)

發光層係藉由自陽極及陰極分別注入之電洞及電子再結合而生成激子後，進行發光之層，可於發光層中單獨使用發光材料，較佳為含有發光材料及主體材料。作為發光材料，可使用選自通式(1)所表示之本發明之化合物群中之1種或2種以上。為了使本發明之有機電致發光元件及有機光致發光元件表現出較高之發光效率，重要的是將發光材料中所生成之單重態激子及三重態激子封閉於發光材料中。因此，較佳為於發光層中除了發光材料以外使用主體材料。作為主體材料，可使用激發單重態能量、激發三重態能量中之至少任一者具有較本發明之發光材料更高之值的有機化合物。其結果，可將本發明之發光材料中所生成之單重態激子及三重態激子封閉於本發明之發光材料之分子中，可充分發揮其發光效率。但是，亦存在即便無法充分封閉單重態激子及三重態激子，亦可獲得較高之發光效率之情形，故而只要係可實現較高之發光效率之主體材料，便可無特別限制地用於本發

明中。於本發明之有機發光元件或有機電致發光元件中，發光係由發光層中所含之本發明之發光材料所產生。該發光包含螢光發光及延遲螢光發光兩者。但是，發光之一部分或局部亦可有來自主體材料之發光。

於使用主體材料之情形時，作為發光材料之本發明之化合物於發光層中含有之量較佳為0.1重量%以上，更佳為1重量%以上，又，較佳為50重量%以下，更佳為20重量%以下，進而較佳為10重量%以下。

作為發光層中之主體材料，較佳為具有電洞傳輸能力、電子傳輸能力，且防止發光之長波長化，而且具有較高之玻璃轉移溫度之有機化合物。

(注入層)

所謂注入層，係指為了降低驅動電壓或提高發光亮度而設置於電極與有機層之間的層，有電洞注入層與電子注入層，亦可存在於陽極與發光層或電洞傳輸層之間、及陰極與發光層或電子傳輸層之間。注入層可視需要而設置。

(阻擋層)

阻擋層係可阻擋存在於發光層中之電荷(電子或電洞)及/或激子向發光層外擴散之層。電子阻擋層可配置於發光層與電洞傳輸層之間，阻擋電子朝向電洞傳輸層而穿過發光層。同樣，電洞阻擋層可配置於發光層與電子傳輸層之間，阻擋電洞朝向電子傳輸層而穿過發光層。阻擋層還可用於阻擋激子向發光層之外側擴散。即，電子阻擋層、電洞阻擋層亦可分別兼具作為激子阻擋層之功能。本說明書中所述之電子阻擋層或激子阻擋層係以一層中包括具有電子阻擋層及激子阻擋層之功能之層的含意使用。

(電洞阻擋層)

所謂電洞阻擋層，廣義上是指具有電子傳輸層之功能。電洞阻擋層具有傳輸電子且阻擋電洞到達電子傳輸層之作用，由此可使發光層中之電子與電洞之再結合概率提高。作為電洞阻擋層之材料，可視需要而使用後述電子傳輸層之材料。

(電子阻擋層)

所謂電子阻擋層，廣義上是指具有傳輸電洞之功能。電子阻擋層具有傳輸電洞且阻擋電子到達電洞傳輸層之作用，由此可使發光層中之電子與電洞之再結合概率提高。

(激子阻擋層)

所謂激子阻擋層，係指用以阻擋於發光層內藉由電洞與電子再結合而產生之激子向電荷傳輸層擴散之層，可藉由插入該層將激子有效地封閉於發光層內，可使元件之發光效率提高。激子阻擋層可鄰接於發光層而插入至陽極側、陰極側之任一側，亦可於兩側同時插入。即，於陽極側具有激子阻擋層之情形時，可於電洞傳輸層與發光層之間鄰接於發光層而插入該層，於插入至陰極側之情形時，可於發光層與陰極之間鄰接於發光層而插入該層。又，可於陽極與鄰接於發光層之陽極側之激子阻擋層之間具有電洞注入層或電子阻擋層等，且可於陰極與鄰接於發光層之陰極側之激子阻擋層之間具有電子注入層、電子傳輸層、電洞阻擋層等。於配置阻擋層之情形時，較佳為用作阻擋層之材料之激發單重態能量及激發三重態能量中之至少任一者高於發光材料之激發單重態能量及激發三重態能量。

(電洞傳輸層)

所謂電洞傳輸層，包含具有傳輸電洞之功能之電洞傳輸材料，電洞傳輸層可設置單層或複數層。

作為電洞傳輸材料，為具有電洞之注入或傳輸、電子之障壁性之任一種者，可為有機物、無機物之任一種。作為可使用之眾所周知

之電洞傳輸材料，例如可列舉：三唑衍生物、喹二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡啶并呋唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、吡啶噻吩衍生物及吡啶噻吩酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查爾酮衍生物、喹唑衍生物、苯乙烯基噻吩衍生物、萘酮衍生物、腓衍生物、萘衍生物、矽氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及導電性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等，較佳為使用吡啶化合物、芳香族三級胺化合物及苯乙烯基胺化合物，更佳為使用芳香族三級胺化合物。

(電子傳輸層)

所謂電子傳輸層，包含具有傳輸電子之功能之材料，電子傳輸層可設置單層或複數層。

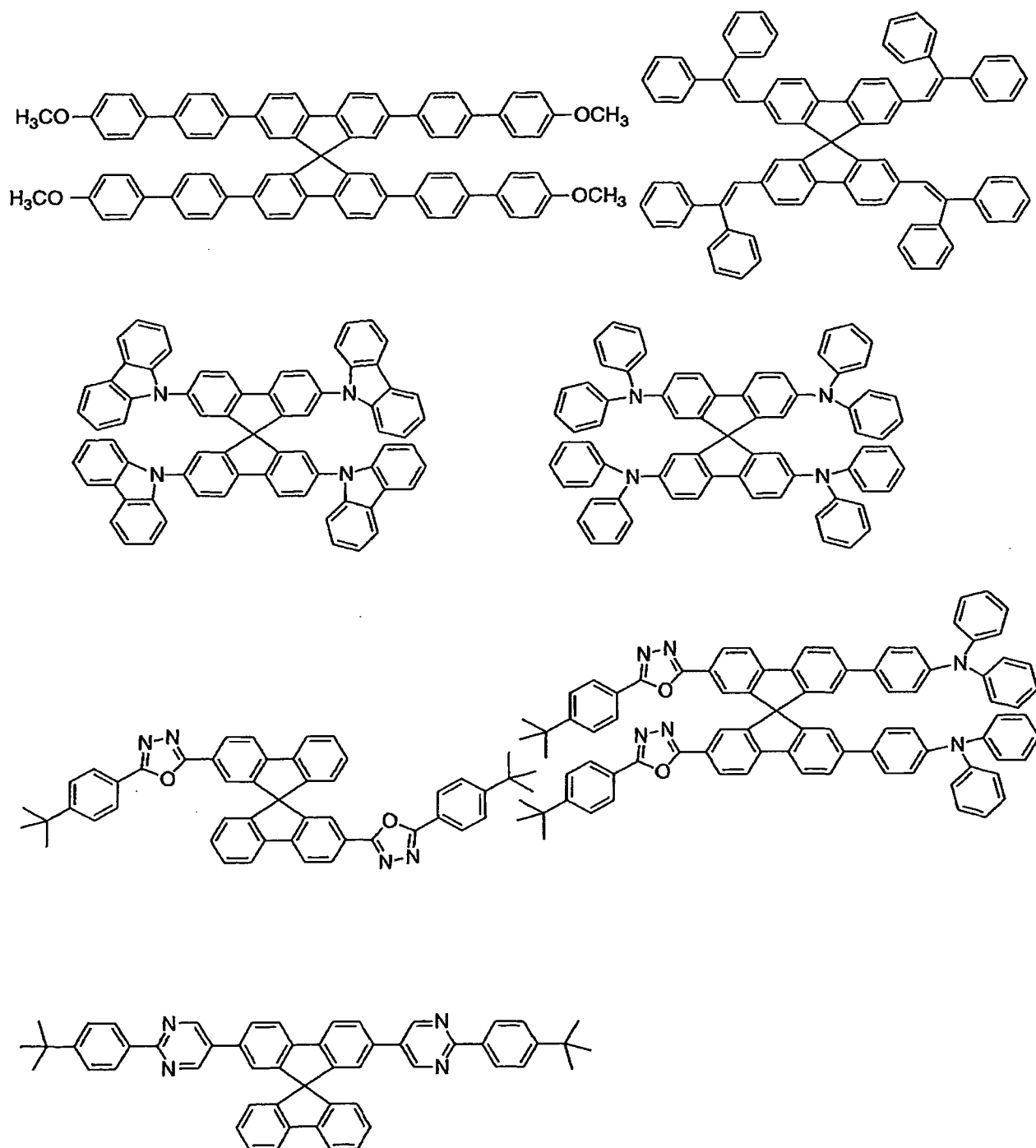
作為電子傳輸材料(亦存在兼作電洞阻擋材料之情形)，只要具有將自陰極注入之電子傳至發光層之功能即可。作為可使用之電子傳輸層，例如可列舉：硝基取代萘衍生物、二苯基醌衍生物、二氧化噻吩衍生物、碳二醯亞胺、亞萘基甲烷衍生物、噻吩二甲烷及噻吩酮衍生物、喹二唑衍生物等。進而，於上述喹二唑衍生物中，將喹二唑環之氧原子取代為硫原子而成之噻二唑衍生物、具有作為吸電子基而已知之噻吩噻吩環之噻吩噻吩衍生物亦可用作電子傳輸材料。進而，亦可使用將該等材料導入至高分子鏈中、或者以該等材料作為高分子主鏈之高分子材料。

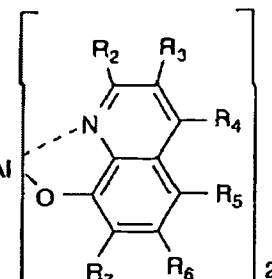
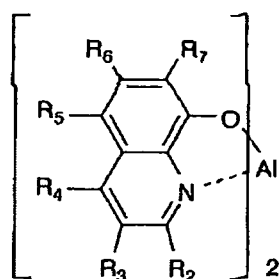
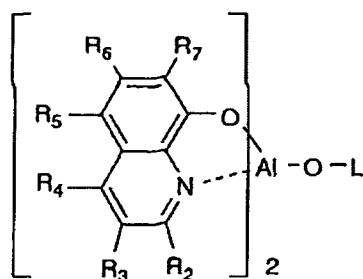
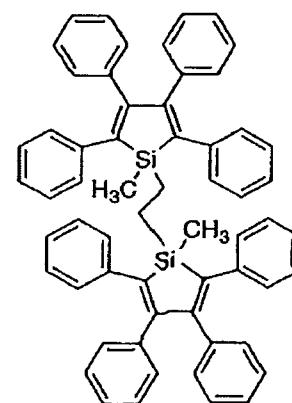
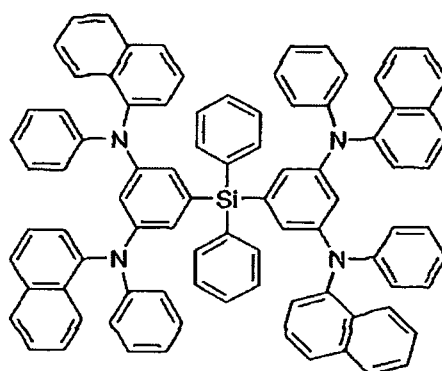
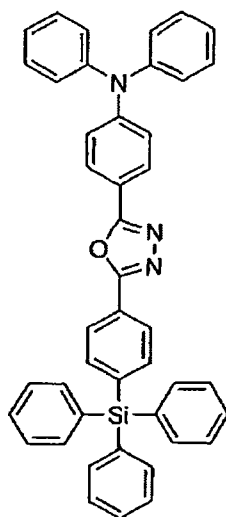
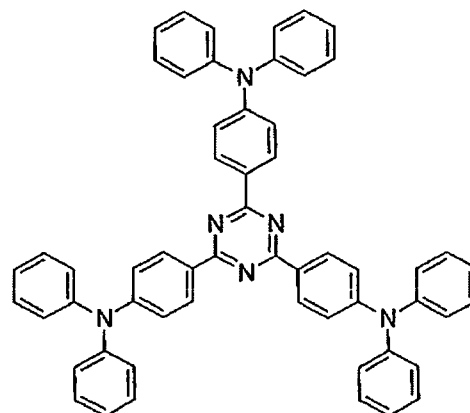
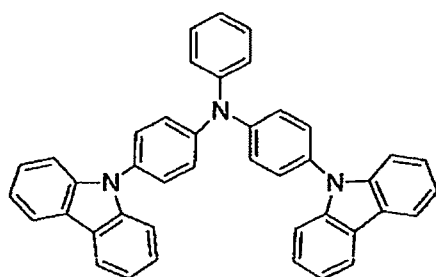
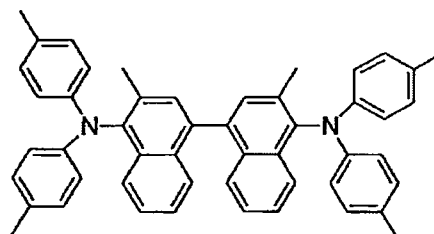
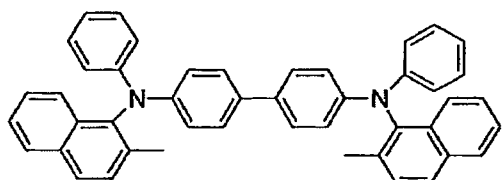
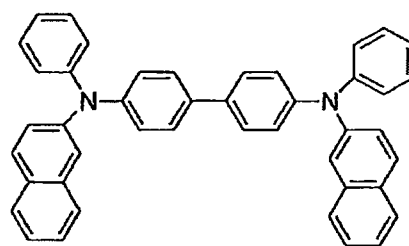
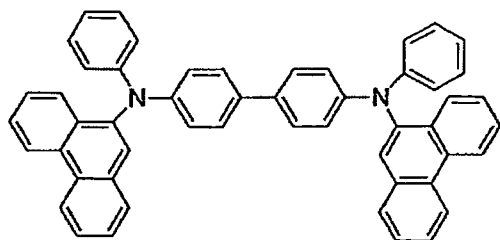
於製作有機電致發光元件時，亦可不僅將通式(1)所表示之化合物用於發光層中，而且用於除了發光層以外之層中。此時，發光層中所使用之通式(1)所表示之化合物、與除了發光層以外之層中所使用之通式(1)所表示之化合物可相同亦可不同。例如，亦可於上述注入層、阻擋層、電洞阻擋層、電子阻擋層、激子阻擋層、電洞傳輸層、電子傳輸層等中使用通式(1)所表示之化合物。該等層之製膜方法並無特別限定，亦可利用乾式製程、濕式製程之任一種進行製作。

以下，具體例示有機電致發光元件中可使用之較佳材料。但是，本發明中可使用之材料不受到以下之例示化合物之限定性解釋。又，即便係作為具有特定功能之材料而例示之化合物，亦可轉用作具有其他功能之材料。再者，以下之例示化合物之結構式中之R、R₁~R₁₀分別獨立地表示氫原子或取代基。n表示3~5之整數。

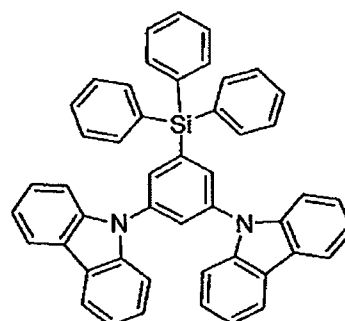
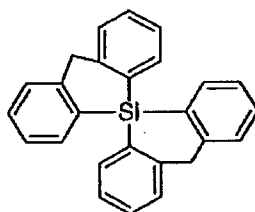
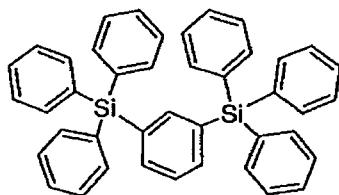
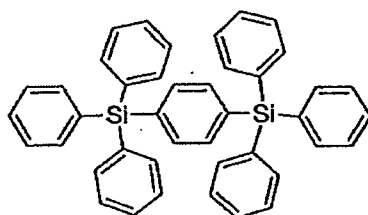
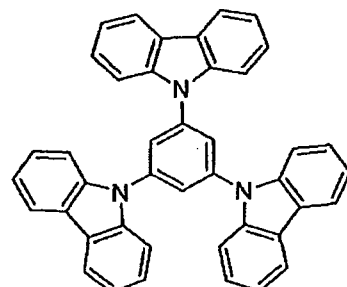
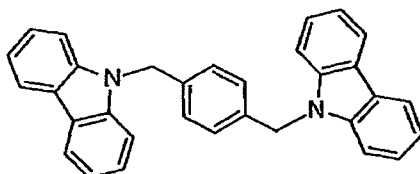
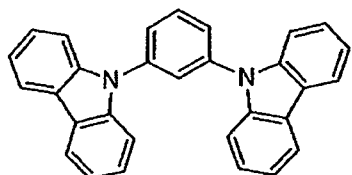
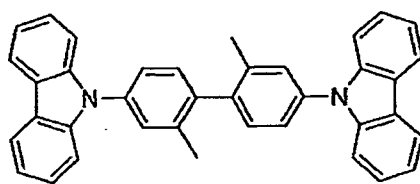
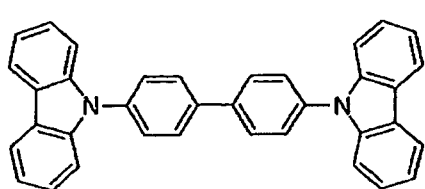
首先，列舉亦可用作發光層之主體材料之較佳化合物。

[化18]

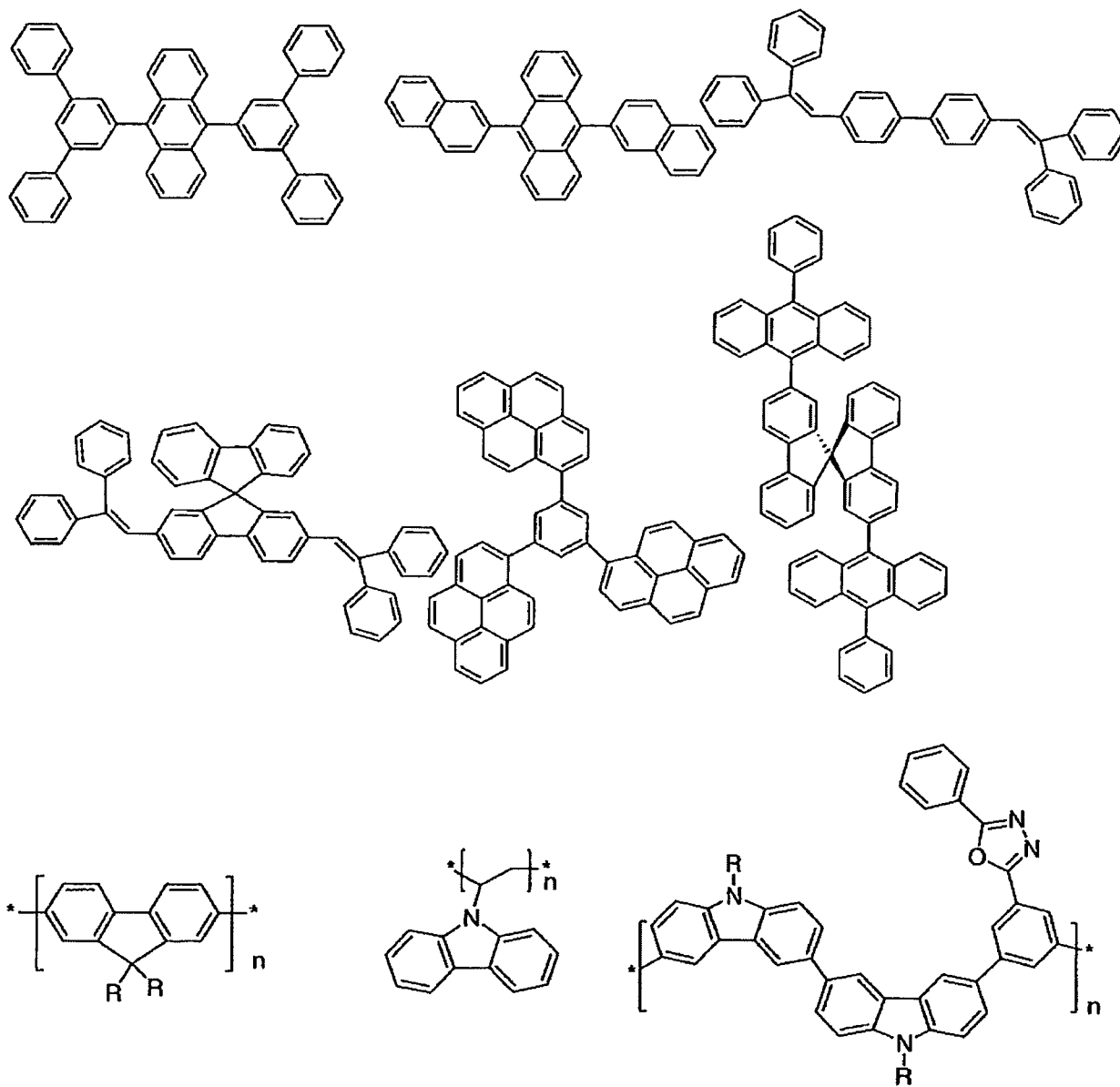




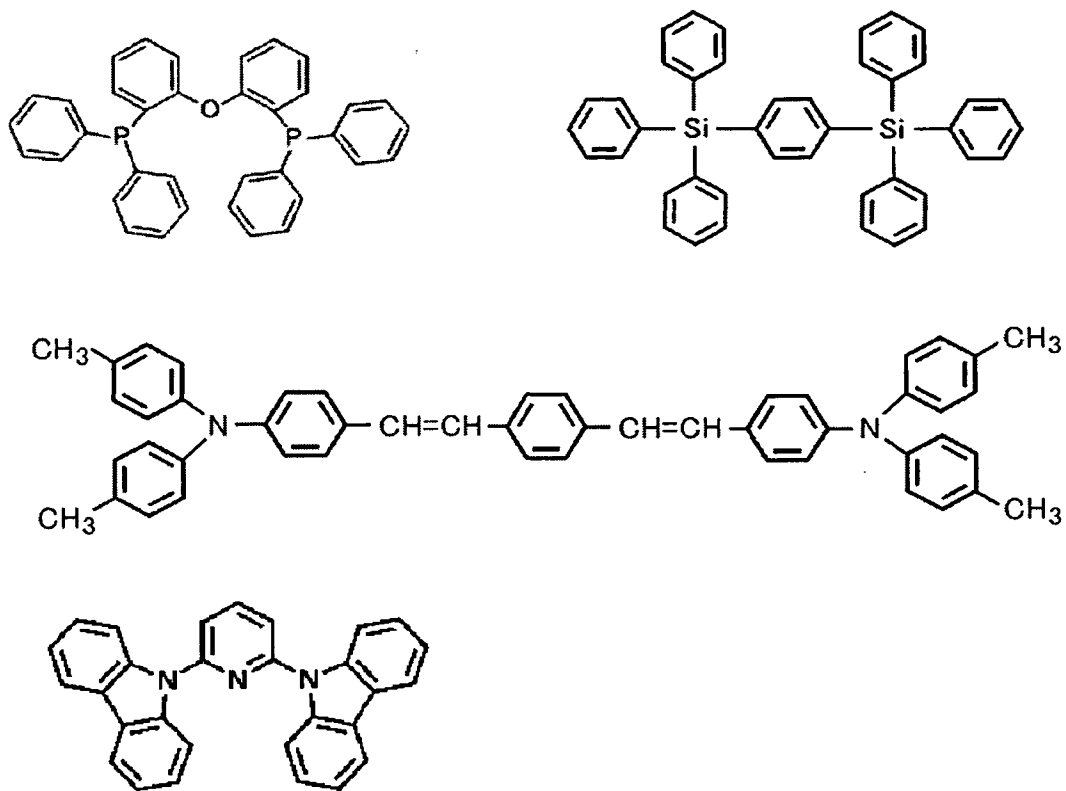
[化20]



[化21]

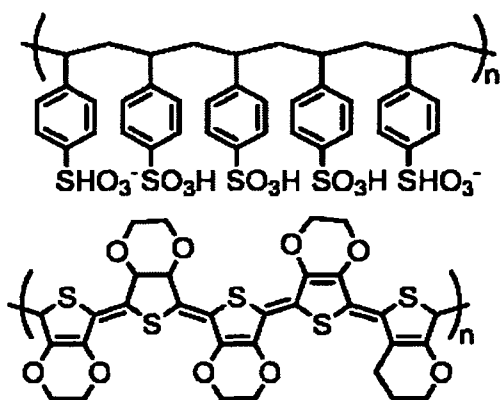
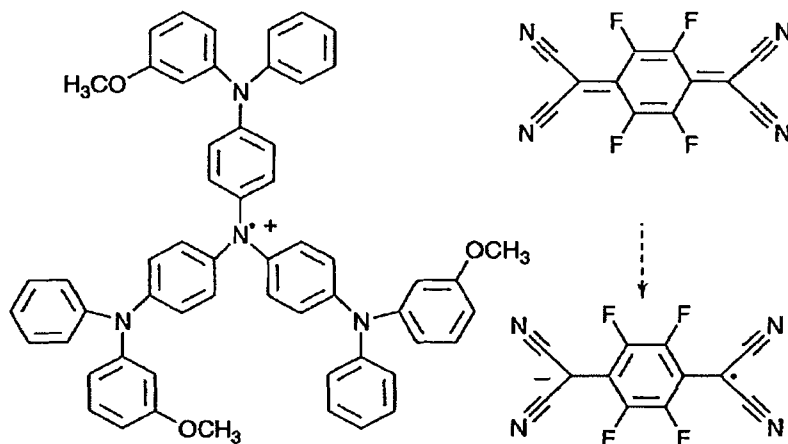
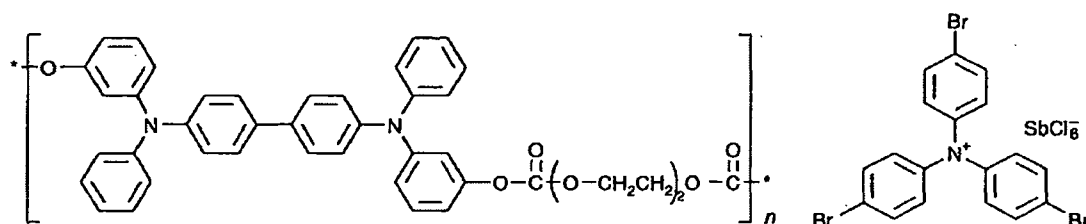
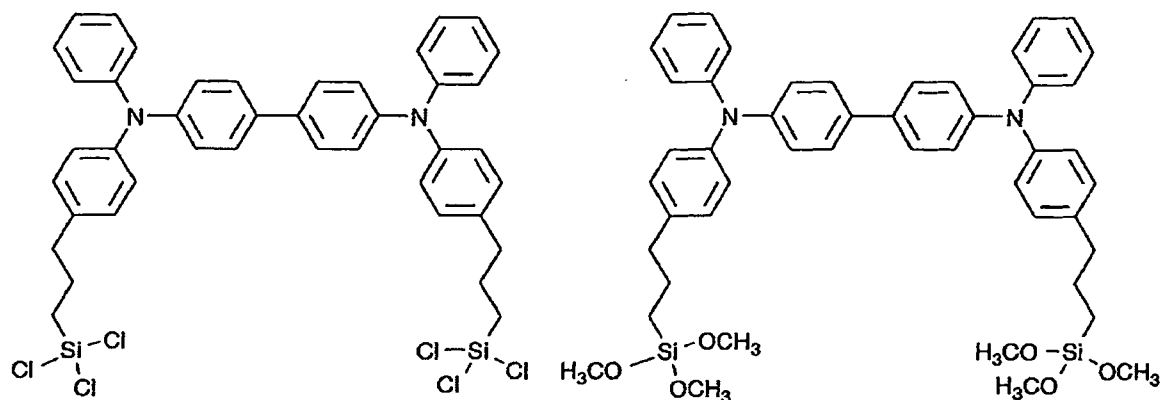


[化22]



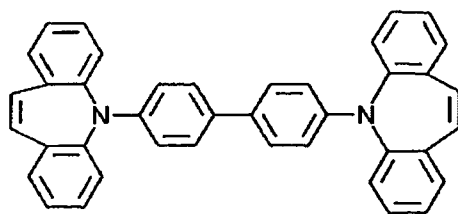
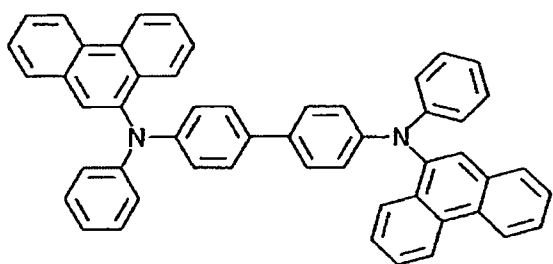
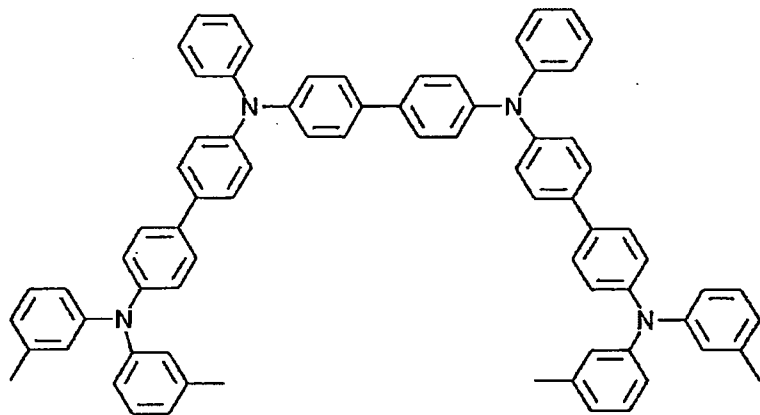
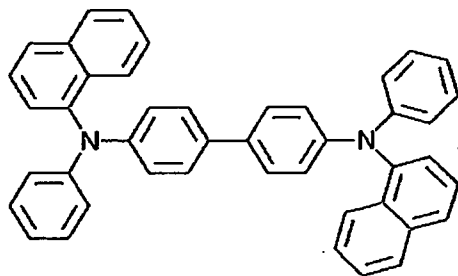
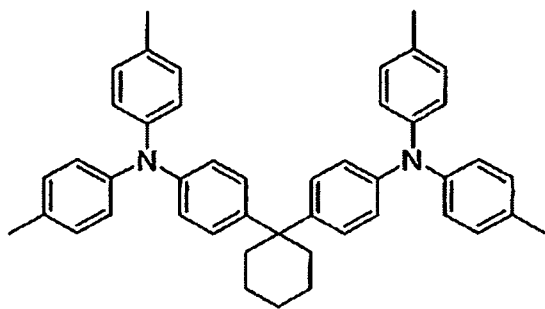
其次，列舉可用作電洞注入材料之較佳化合物例。

[化23]

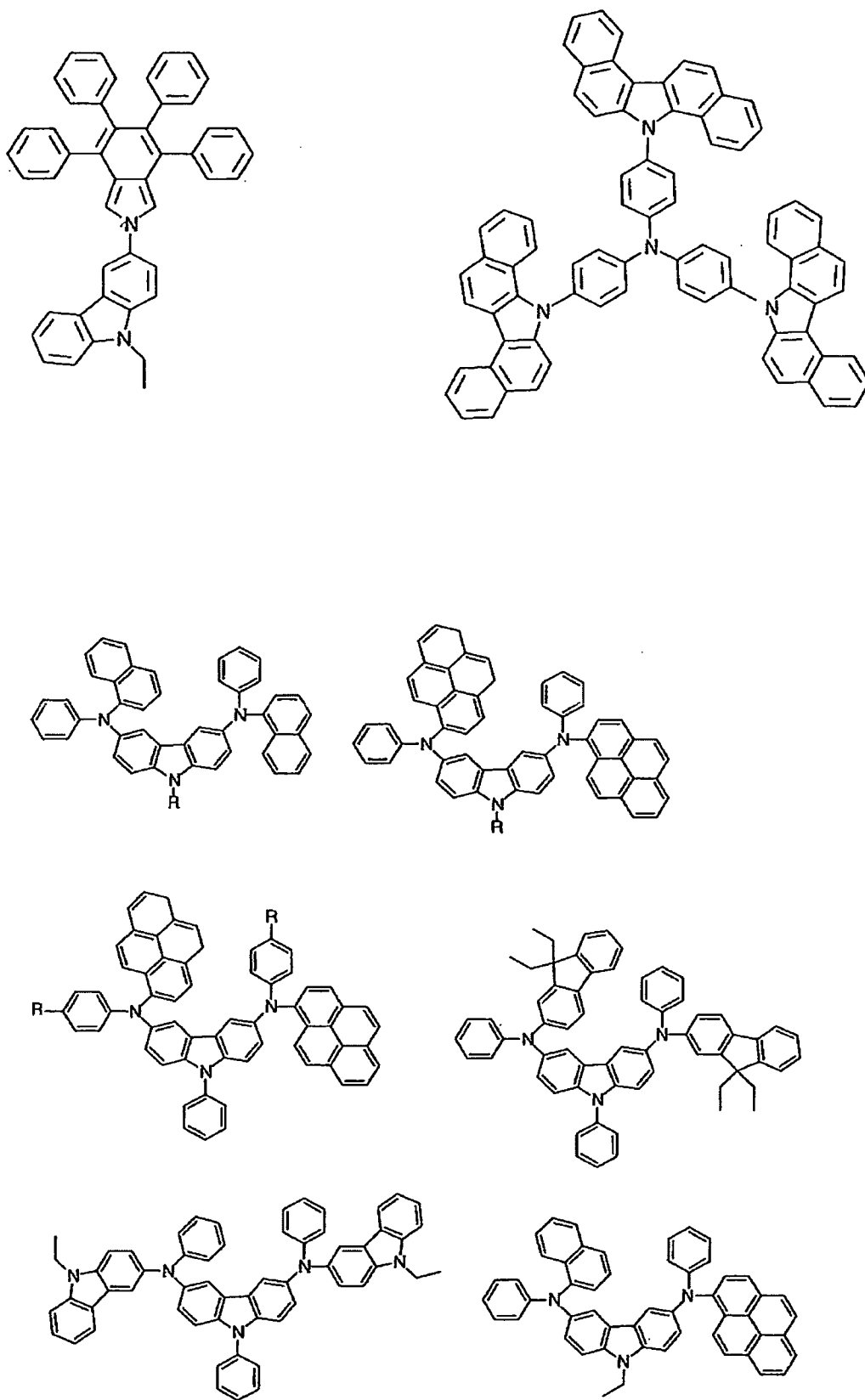


其次，列舉可用作電洞傳輸材料之較佳化合物例。

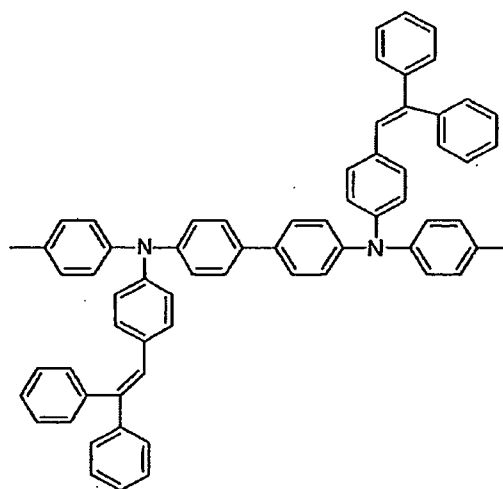
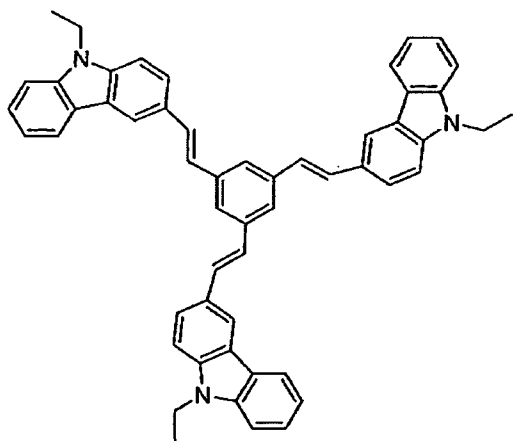
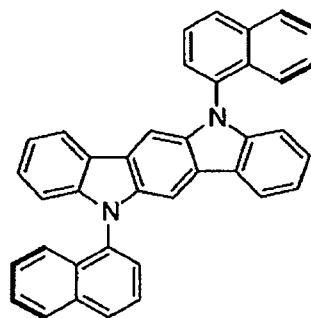
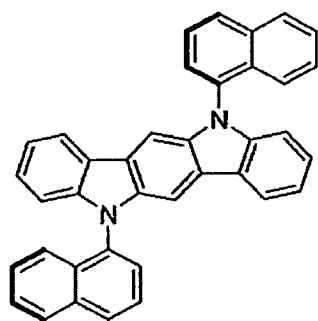
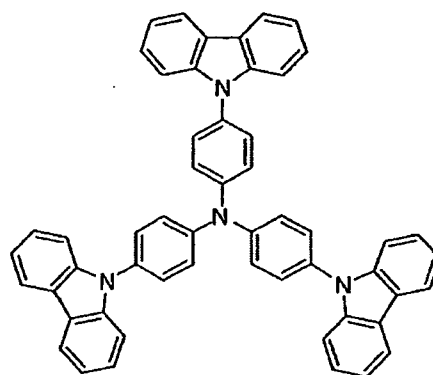
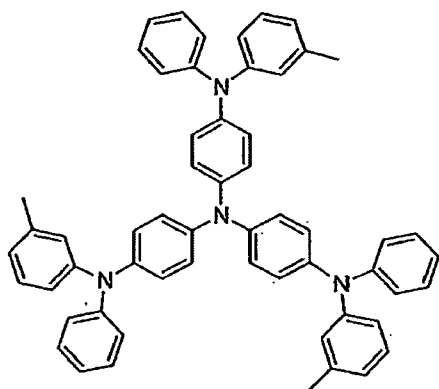
[化24]



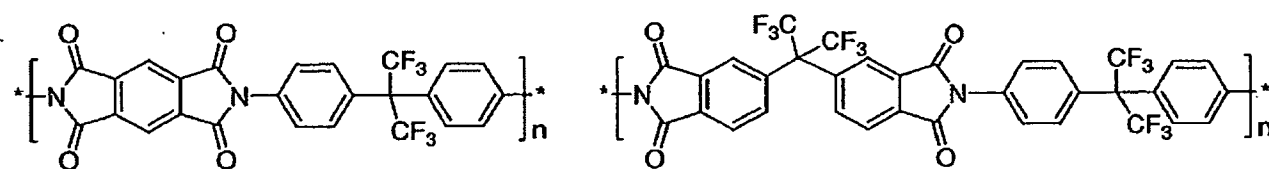
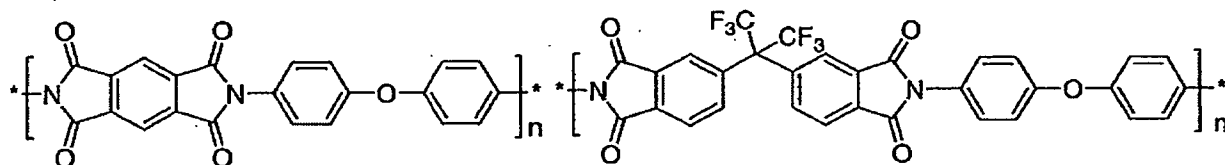
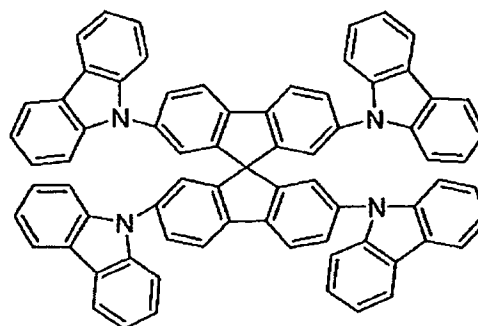
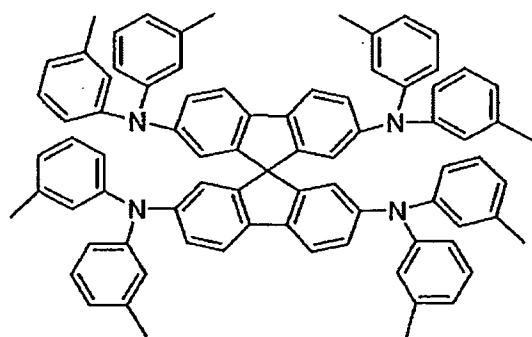
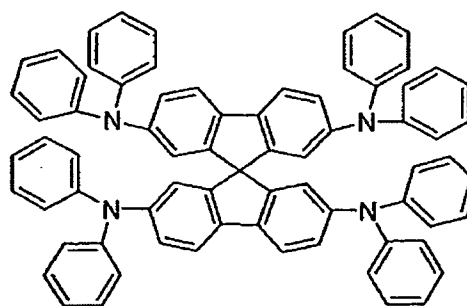
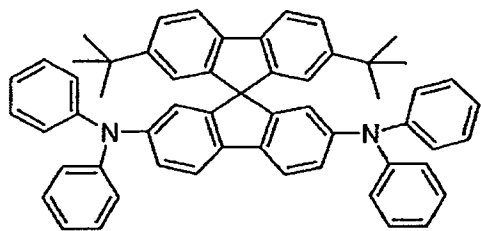
[化25]



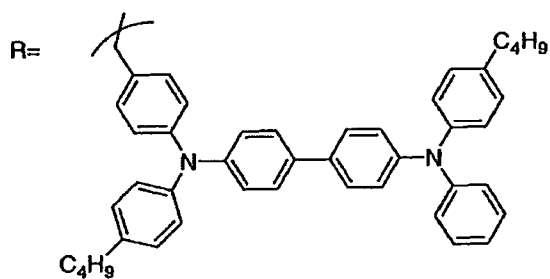
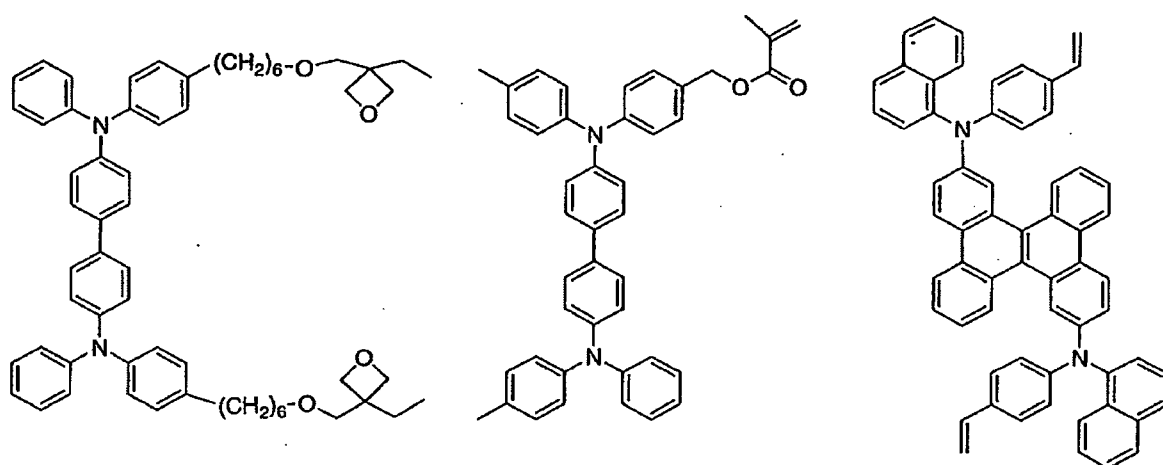
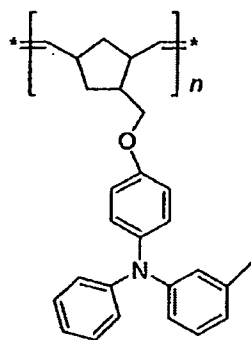
[化26]



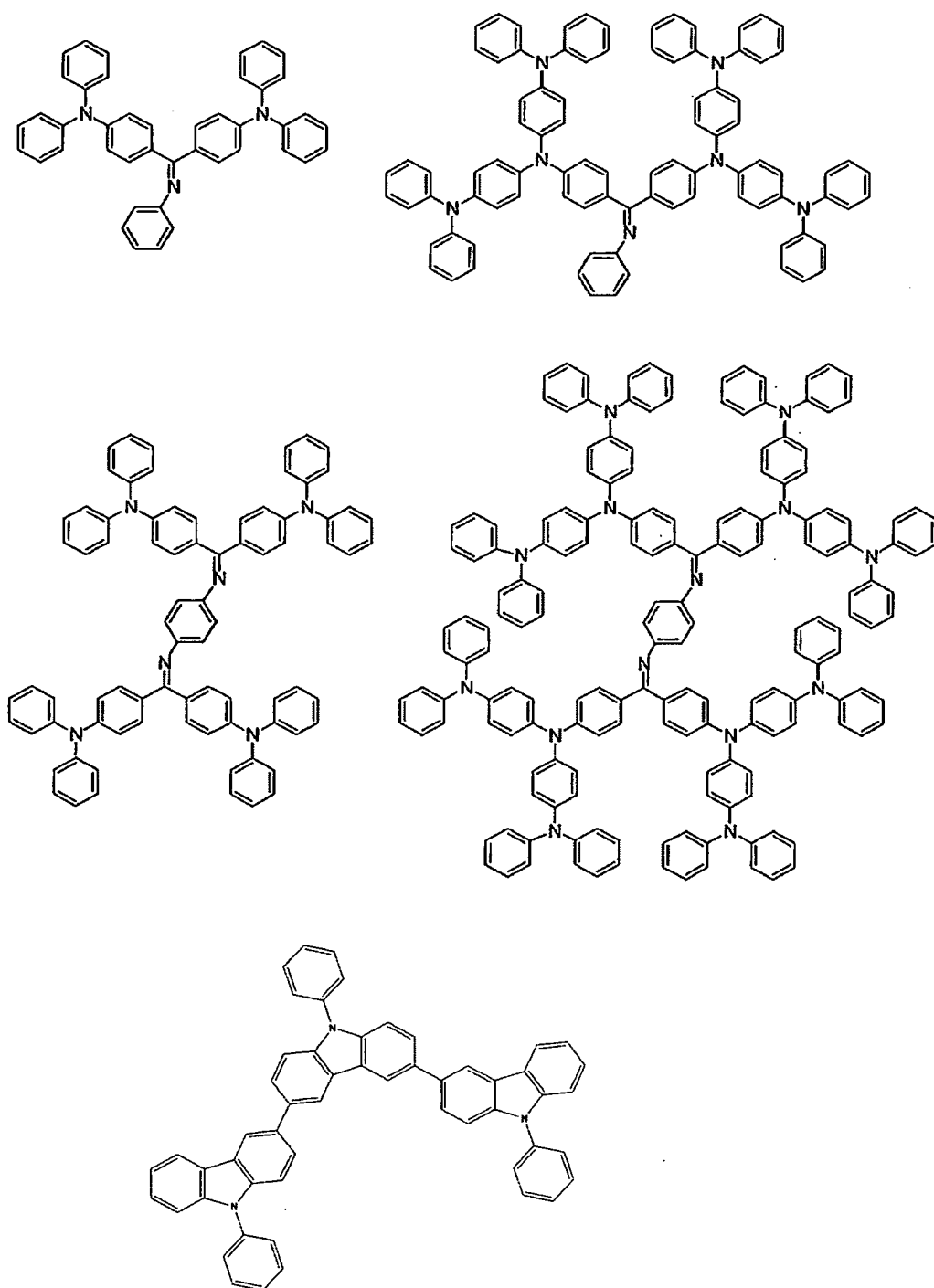
[化27]



[化28]

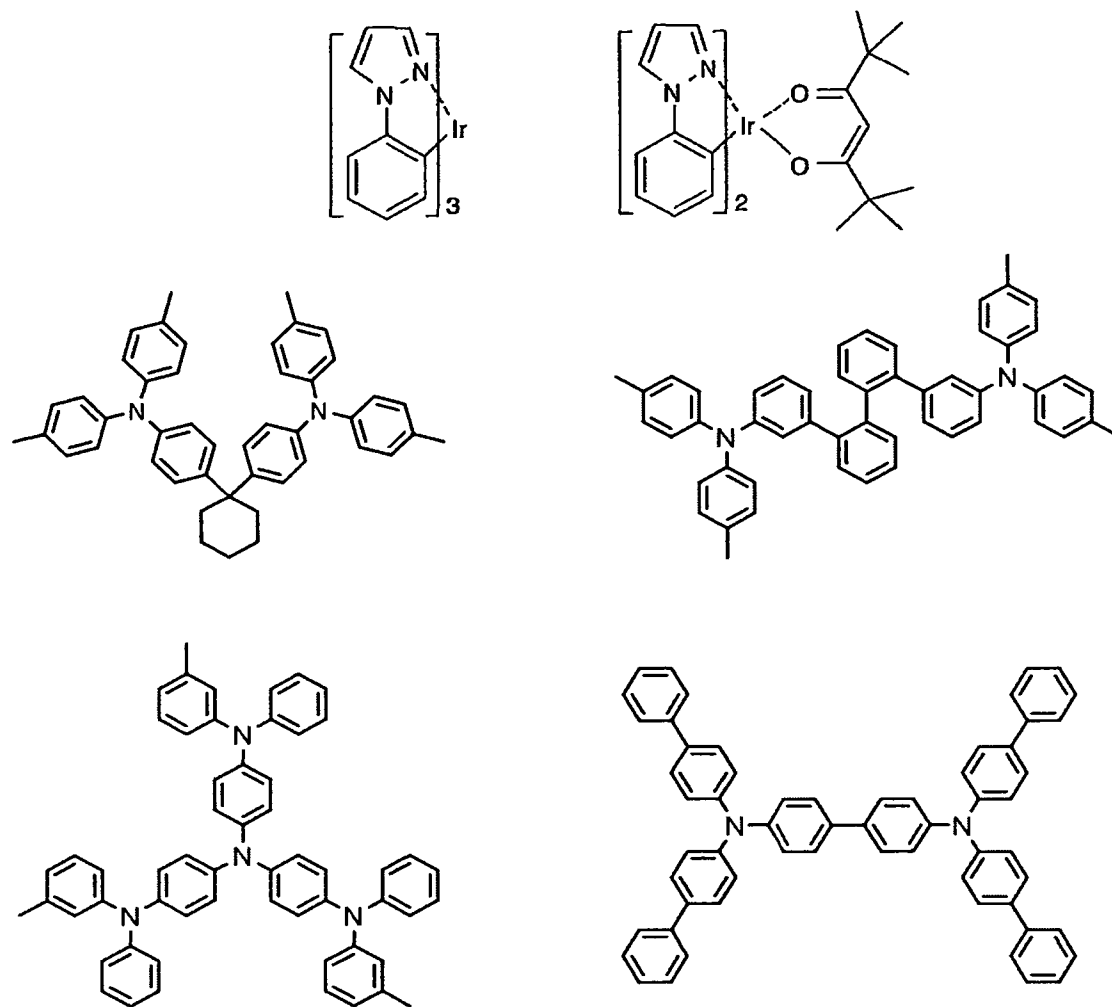


[化29]



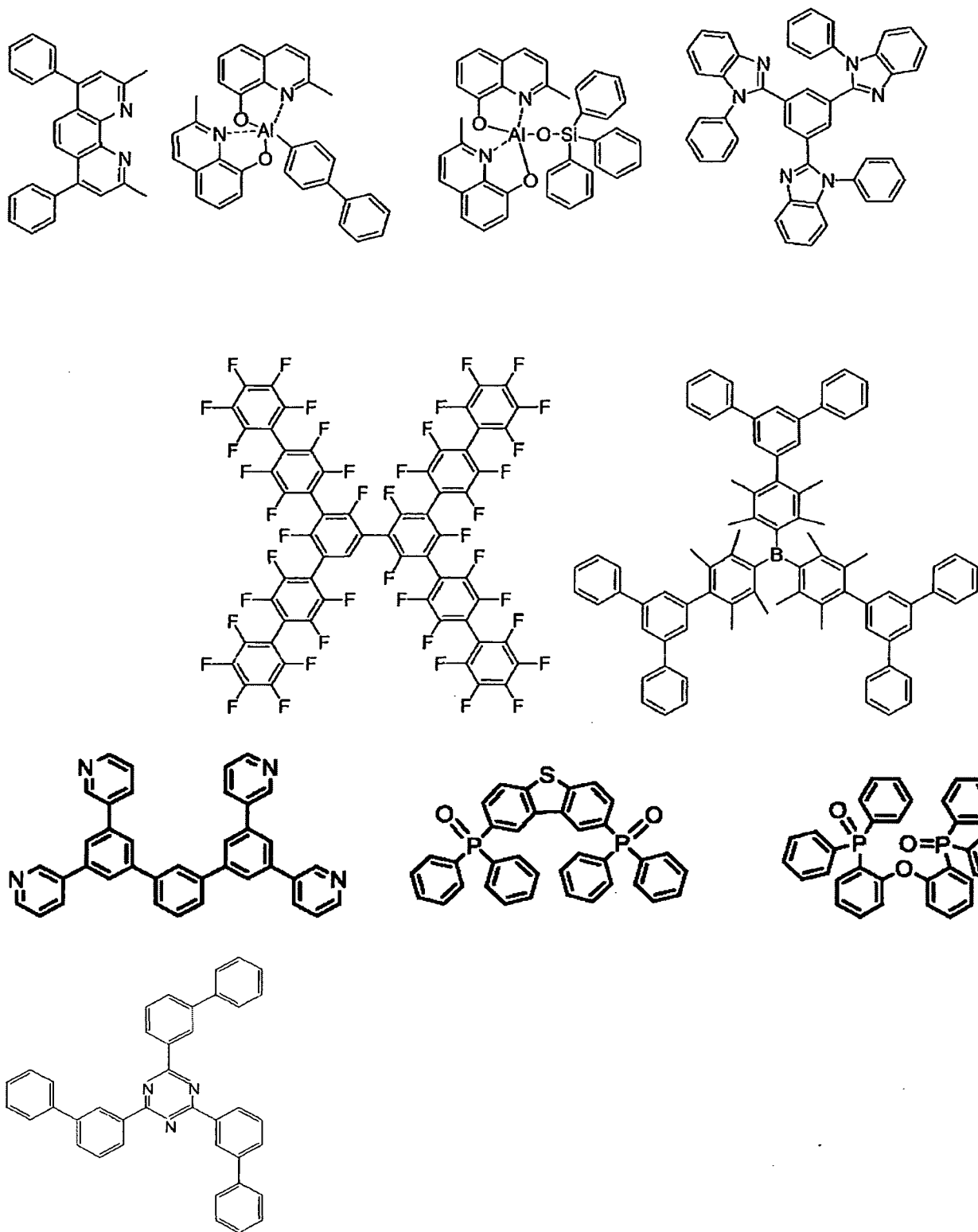
其次，列舉可用作電子阻擋材料之較佳化合物例。

[化30]



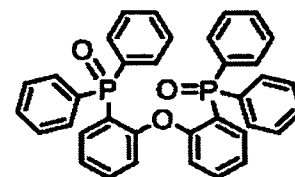
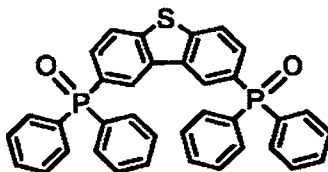
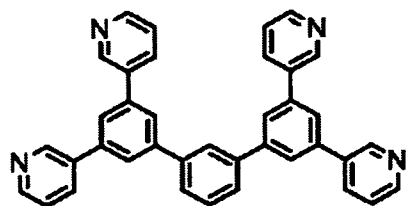
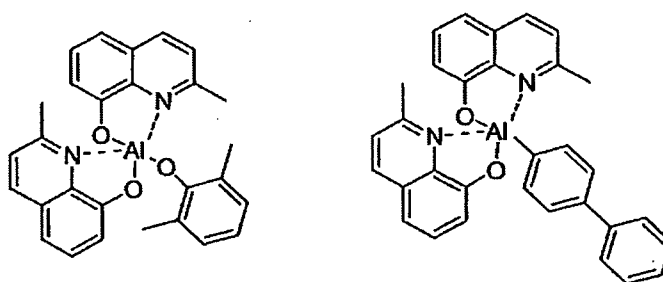
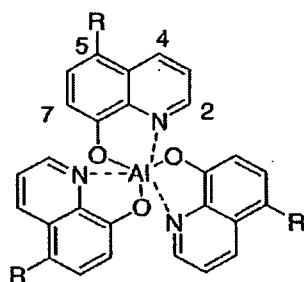
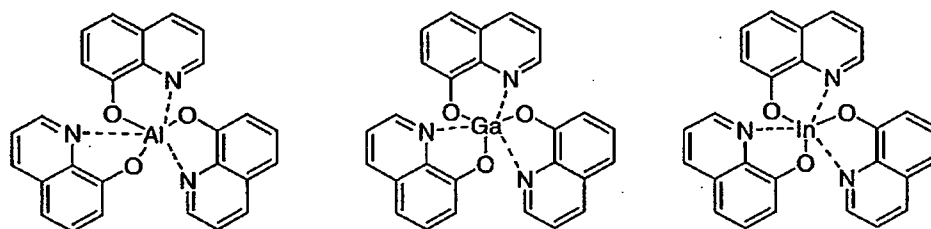
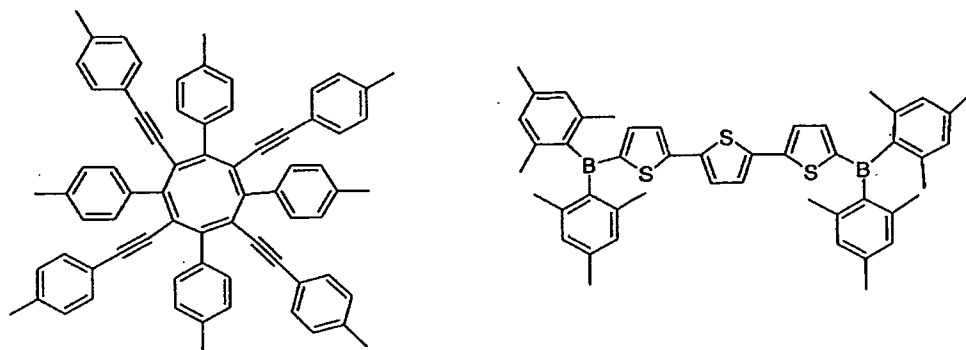
其次，列舉可用作電洞阻擋材料之較佳化合物例。

[化31]

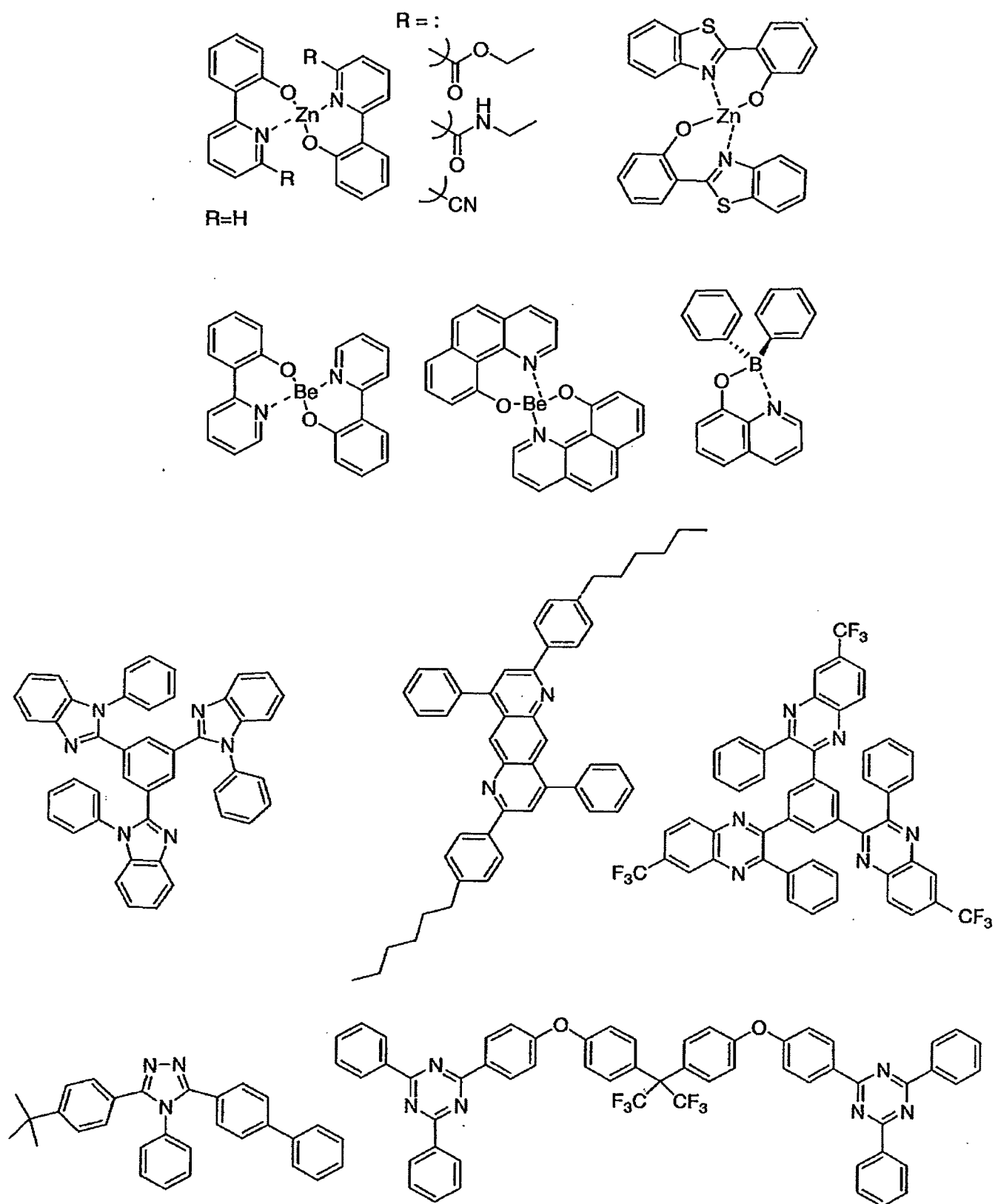


其次，列舉可用作電子傳輸材料之較佳化合物例。

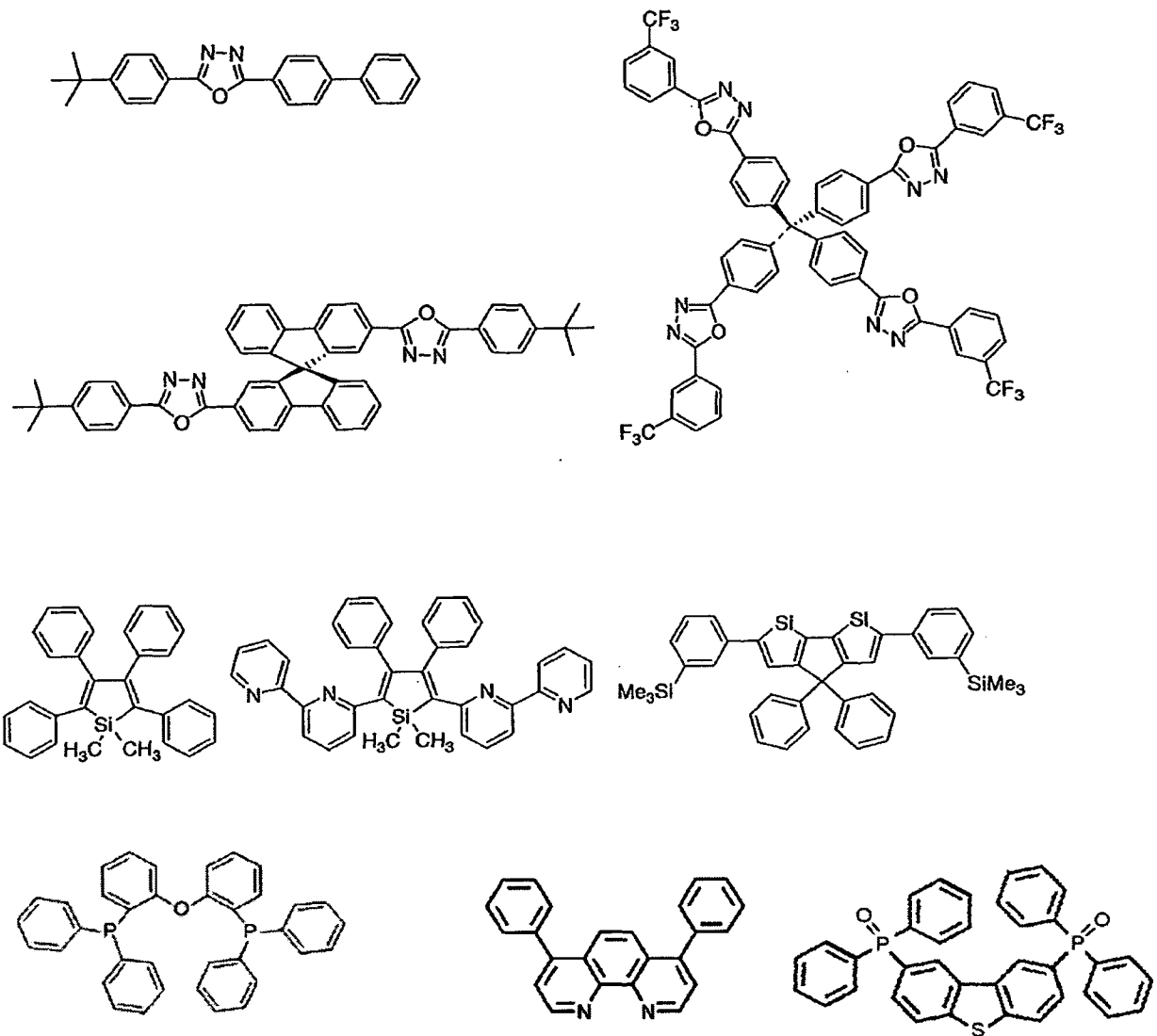
[化32]



[化33]

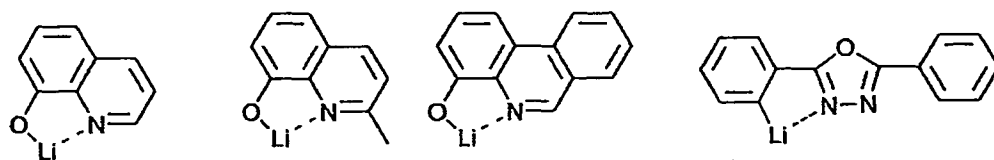


[化34]



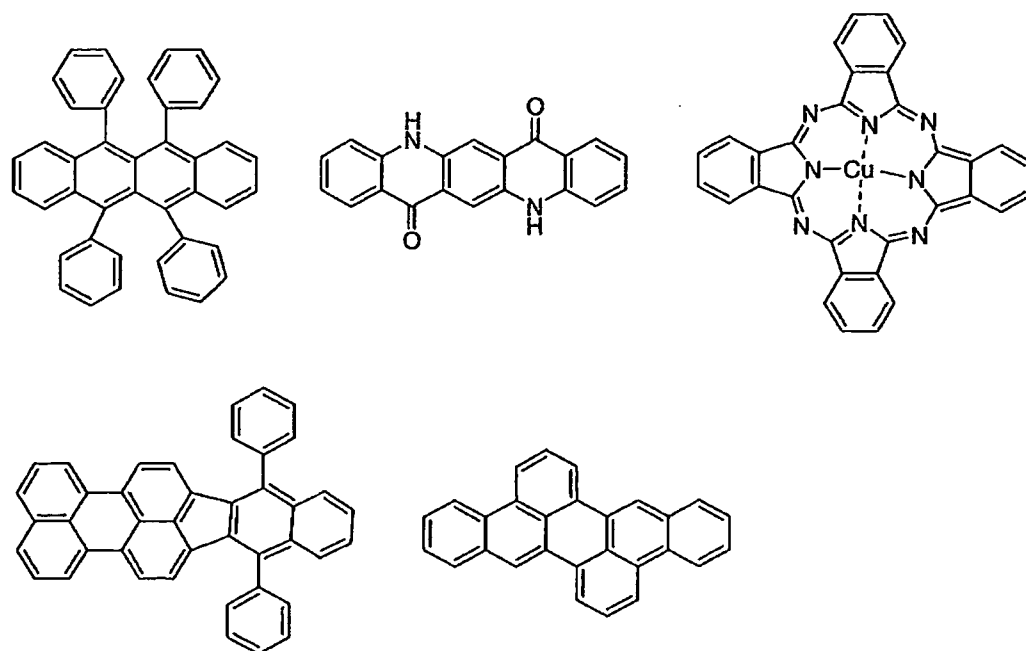
其次，列舉可用作電子注入材料之較佳化合物例。

[化35]



進而，列舉作為可添加之材料而較佳之化合物例。例如，可想到作為穩定材料而添加之情形等。

[化36]



利用上述方法製作之有機電致發光元件係藉由在所獲得之元件之陽極與陰極之間施加電場而發光。此時，若為由激發單重態能量所得之發光，則對應於其能階之波長之光作為螢光發光及延遲螢光發光而被確認到。又，若為由激發三重態能量所得之發光，則對應於其能階之波長作為磷光而被確認到。通常之螢光係螢光壽命短於延遲螢光發光，故發光壽命可由螢光與延遲螢光來區分。

另一方面，關於磷光，如本發明之化合物般的通常之有機化合物由於激發三重態能量不穩定而被轉換為熱等，壽命較短而立即失活，故於室溫下基本上無法觀測到。為了測定通常之有機化合物之激發三重態能量，可藉由觀測在極低溫度之條件下之發光來測定。

本發明之有機電致發光元件可應用於單一元件、包含經配置成陣列狀之結構的元件、將陽極與陰極X-Y配置成矩陣狀之結構中之任一種。根據本發明，藉由使發光層中含有通式(1)所表示之化合物，可獲得發光效率大幅度地改善之有機發光元件。本發明之有機電致發光元件等有機發光元件進而可應用於各種用途。例如，可使用本發明

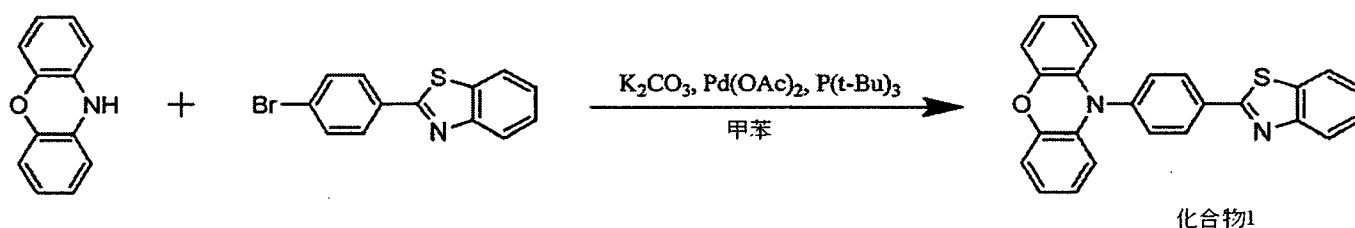
之有機電致發光元件來製造有機電致發光顯示裝置，關於詳細情況，可參照時任靜士、安達千波矢、村田英幸共著的「有機EL顯示器」(Ohmsha)。又，尤其本發明之有機電致發光元件亦可應用於需求較大之有機電致發光照明或背光。

[實施例]

以下，列舉合成例及實施例對本發明之特徵進行更具體說明。以下所示之材料、處理內容、處理順序等只要不偏離本發明之主旨，則可適當變更。因此，本發明之範圍不應受到以下所示之具體例之限定性解釋。

(合成例1) 化合物1之合成

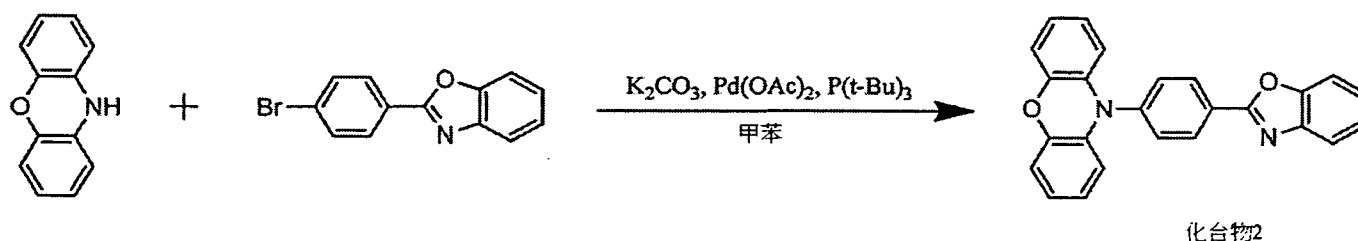
[化37]



將吩喹啉 0.70 g(3.8 mmol)、2-(4-溴苯基)苯并噻唑 0.74 g(2.5 mmol)放入至經氮氣取代之 100 mL 二口燒瓶內。向該混合物中添加經脫氣及脫水之甲苯 10 mL、碳酸鉀 1.0 g(7.2 mmol)、乙酸鈮 0.060 g(0.25 mmol)、三-第三丁基磷 0.051 g(0.25 mmol)。將該混合物於氮氣環境下於 100°C 攪拌 15 小時。攪拌後，於該混合物中加入乙酸乙酯 200 ml 及飽和食鹽水，分離有機層與水層。於有機層中添加硫酸鎂，進行乾燥。乾燥後，對該混合物進行抽氣過濾而獲得濾液。將所獲得之濾液溶解於氯仿中後，利用矽膠管柱層析法進行純化(展開溶劑：氯仿/己烷=1/3(v/v))。純化後，將所獲得之溶離份進行濃縮，回收固體，結果獲得黃色粉末狀固體(產量 0.78 g，產率 78%)。圖 2 中示出 ¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz)。

(合成例2) 化合物2之合成

[化38]



將吩喹啉 0.50 g (2.7 mmol)、2-(4-溴苯基)苯并喹啉 0.73 g (2.7 mmol) 放入至經氮氣取代之 100 mL 二口燒瓶內。向該混合物中添加經脫氣及脫水之甲苯 10 mL、碳酸鉀 1.1 g (8.0 mmol)、乙酸鈮 0.18 g (0.85 mmol)、三-第三丁基磷 0.22 g (1.0 mmol)。將該混合物於氮氣環境下於 100°C 攪拌 15 小時。攪拌後，於該混合物中加入乙酸乙酯 200 ml 及飽和食鹽水 200 ml，分離有機層與水層。於有機層中添加硫酸鎂，進行乾燥。乾燥後，對該混合物進行抽氣過濾而獲得濾液。將所獲得之濾液溶解於氯仿中後，利用矽膠管柱層析法進行純化(展開溶劑：氯仿/己烷=1/1(v/v))。純化後，將所獲得之溶離份進行濃縮，回收固體，結果獲得黃色粉末狀固體(產量 0.65 g，產率 65%)。圖 3 中示出 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz)。

(實施例1) 溶液之製作及評價

製備合成例 1 中所合成之化合物 1 之甲苯溶液(濃度 10^{-5} mol/L)，一面通入氮氣，一面以 300 K 照射紫外光，結果如圖 4 所示般觀測到峰值波長為 512 nm 之螢光。又，於通入氮氣前後利用小型螢光壽命測定裝置(浜松光子(Hamamatsu Photonics)(股)製造之 Quantaurs-tau)進行測定，獲得圖 5 所示之過渡衰減曲線。該過渡衰減曲線表示測定對化合物照射激發光而發光強度逐漸失活之過程的發光壽命測定結果。通常之單成分發光(螢光或磷光)之情況下，發光強度以單一指數函數衰減。其意味著於圖表之縱軸為半 log 之情形時直線衰減。於圖 5 所示之

化合物1之過渡衰減曲線中，於觀測初期觀測到此種直線成分(螢光)，但數 μ 秒以後出現偏離直線性之成分。其係延遲成分之發光，與初期成分相加之訊號變成朝長時間側拉出下擺之平緩曲線。藉由如此般測定發光壽命，確認到化合物1為除了螢光成分以外含有延遲成分之發光體。即，化合物1之甲苯溶液中，觀測到激發壽命為 $0.013 \mu\text{s}$ 之短壽命成分與 $39 \mu\text{s}$ 之長壽命成分。藉由絕對PL量子產率測定裝置(浜松光子(股)製造之Quantaaurus-QY)以300 K對化合物1之甲苯溶液中之光致發光量子效率進行測定，結果通入氮氣前為16.0%，通入氮氣後為33.4%。

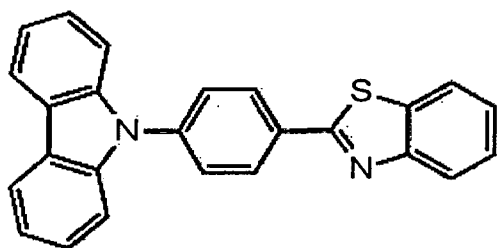
同樣地，使用合成例2中所合成之化合物2代替化合物1來進行甲苯溶液之製作及評價。圖6中示出峰值波長為503 nm之發光光譜，圖7中示出通入氮氣後之過渡衰減曲線。觀測到激發壽命為 $0.012 \mu\text{s}$ 之短壽命成分與 $140 \mu\text{s}$ 之長壽命成分。光致發光量子效率於通入氮氣前為17.5%，於通入氮氣後為24.7%。

同樣地，使用化合物3進行甲苯溶液之製作及評價。圖8中示出峰值波長為468 nm之發光光譜，圖9中示出通入氮氣後之過渡衰減曲線。觀測到激發壽命為 $0.01 \mu\text{s}$ 之短壽命成分與 $490 \mu\text{s}$ 之長壽命成分。光致發光量子效率於通入氮氣前為14.1%，於通入氮氣後為21.1%。

(比較例1) 溶液之製作及評價

以與實施例1相同之方式，製作具有下述結構之比較化合物之甲苯溶液。通入氮氣前後之過渡衰減曲線如圖10所示般重合。通入氮氣後無法確認到明確之延遲螢光，故確認到比較化合物並非延遲螢光體。

[化39]



(實施例2) 薄膜型有機光致發光元件之製作及評價(薄膜)

於矽基板上，利用真空蒸鍍法於真空度 5.0×10^{-4} Pa之條件下自不同之蒸鍍源蒸鍍化合物1與CBP，以0.3 nm/sec以100 nm之厚度形成化合物1之濃度為6.0重量%之薄膜，製成薄膜型有機光致發光元件。使用與實施例1相同之測定裝置進行測定，結果獲得了峰值波長為504 nm之發光光譜(圖11)。光致發光量子效率於300 K下為62.0%。使用與實施例1相同之測定裝置測定激子之壽命，結果獲得了圖12所示之過渡衰減曲線。短壽命成分為0.013 μ s，長壽命成分為576 μ s。

同樣地，使用化合物2形成薄膜並進行評價，結果獲得了峰值波長為498 nm之發光光譜(圖13)，獲得了圖14所示之過渡衰減曲線。光致發光量子效率於300 K下為65.0%。短壽命成分為0.013 μ s，長壽命成分為300 μ s。

同樣地，使用化合物3形成薄膜並進行評價，結果獲得了峰值波長為469 nm之發光光譜(圖15)，獲得了圖16所示之過渡衰減曲線。光致發光量子效率於300 K下為35%。短壽命成分為0.013 μ s，長壽命成分為462 μ s。

(實施例3) 有機電致發光元件之製作及評價

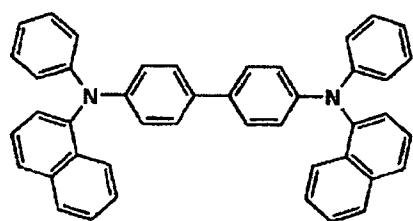
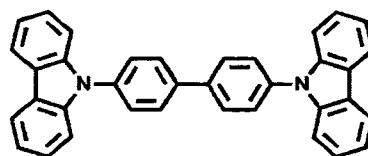
於形成有膜厚100 nm之包含銦-錫氧化物(ITO)之陽極的玻璃基板上，利用真空蒸鍍法於真空度 5.0×10^{-4} Pa下積層各薄膜。首先，於ITO上以35 nm之厚度形成 α -NPD。其次，自不同之蒸鍍源共蒸鍍化合

物1與CBP，形成15 nm之厚度之層而製成發光層。此時，將化合物1之濃度設定為6.0重量%。其次，以65 nm之厚度形成TPBi，進而真空蒸鍍0.8 nm之氟化鋰(LiF)，然後以80 nm之厚度蒸鍍鋁(Al)，藉此形成陰極，製成有機電致發光元件。

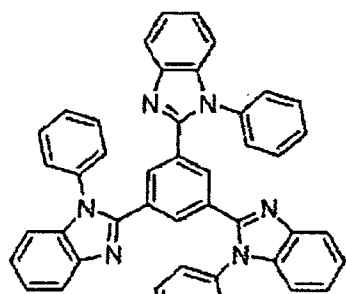
使用半導體參數分析器(安捷倫科技(Agilent Technology)公司製造：E5273A)、光功率計測定裝置(Newport公司製造：1930C)、及光學分光器(Ocean Optics公司製造：USB2000)對所製造之有機電致發光元件進行測定，結果如圖17所示般確認到峰值波長為508 nm之發光。將電流密度-電壓特性示於圖18中，將電流密度-外部量子效率特性示於圖19中。使用化合物1作為發光材料之有機電致發光元件達成了10.29%之較高之外部量子效率。相反，若欲使用發光量子效率為100%之螢光材料來嘗試製作取得平衡之理想有機電致發光元件，則若光取出效率為20~30%，則螢光發光之外部量子效率成為5~7.5%。該值通常被設定為使用螢光材料之有機電致發光元件之外部量子效率之理論極限值。使用化合物1之本發明之有機電致發光元件實現超過理論極限值之較高之外部量子效率，於此方面極為優異。

同樣地，使用化合物2製作有機電致發光元件並進行評價，結果如圖20所示般確認到峰值波長為504 nm之發光。將電流密度-電壓特性示於圖21中，將電流密度-外部量子效率特性示於圖22中。使用化合物2作為發光材料之有機電致發光元件達成了6.31%之較高之外部量子效率。

[化40]

 α -NPD

CBP



TPBi

[產業上之可利用性]

通式(1)所表示之化合物作為發光材料而有用。因此，通式(1)所表示之化合物可有效地用作有機電致發光元件等有機發光元件用之發光材料。通式(1)所表示之化合物中亦包括放射出延遲螢光者，故亦可提供發光效率較高之有機發光元件。因此，本發明之產業上之可利用性較高。

【符號說明】

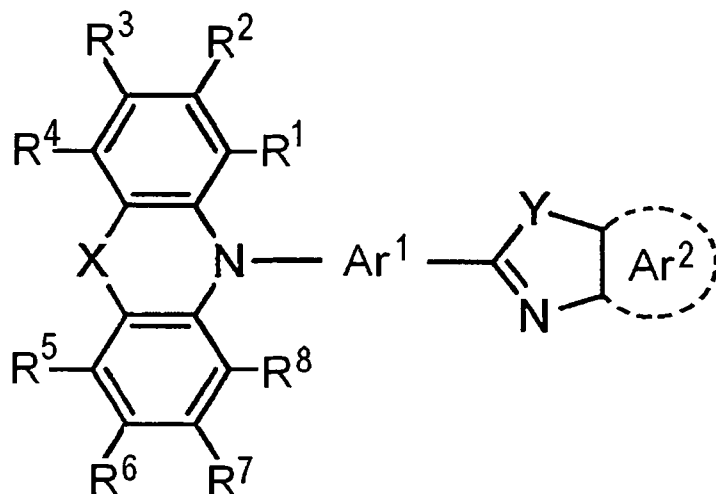
- | | |
|---|-------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 電洞注入層 |
| 4 | 電洞傳輸層 |
| 5 | 發光層 |
| 6 | 電子傳輸層 |
| 7 | 陰極 |

申請專利範圍

1. 一種發光材料，其特徵在於包含下述通式(1)所表示之化合物：

[化1]

通式(1)

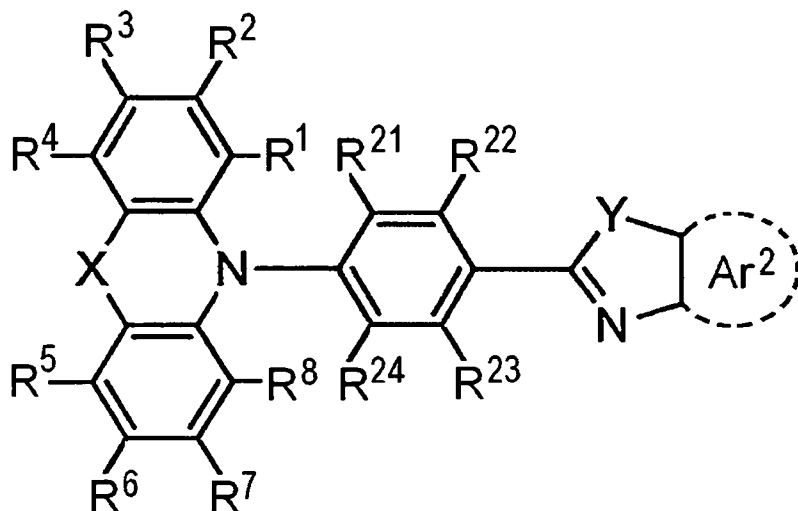


[於通式(1)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；Ar¹表示經取代或未經取代之伸芳基，Ar²表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁶分別獨立地表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

2. 如請求項1之發光材料，其中上述通式(1)所表示之化合物為下述通式(2)所表示之化合物，

[化2]

通式(2)

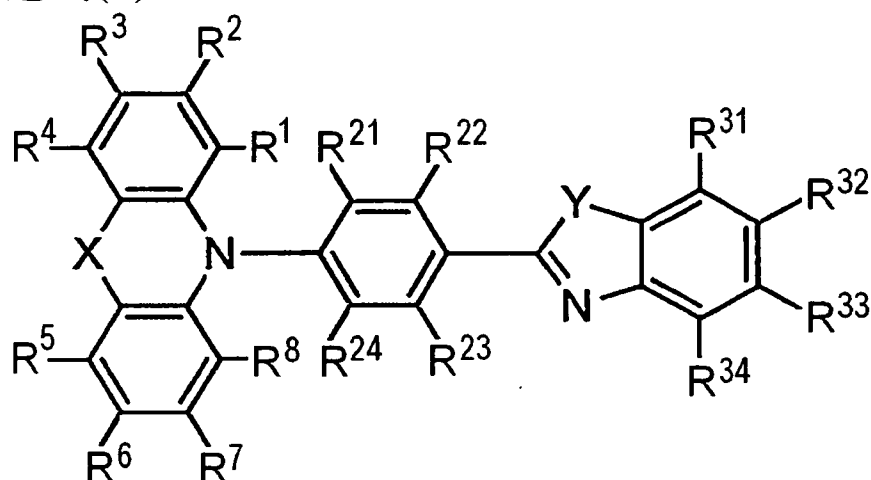


[於通式(2)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；Ar²表示芳香環或雜芳香環；R¹~R⁸、R¹¹~R¹⁶及R²¹~R²⁴分別獨立地表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸、R²¹與R²²、R²³與R²⁴亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

3. 如請求項1之發光材料，其中上述通式(1)所表示之化合物為下述通式(3)所表示之化合物，

[化3]

通式(3)



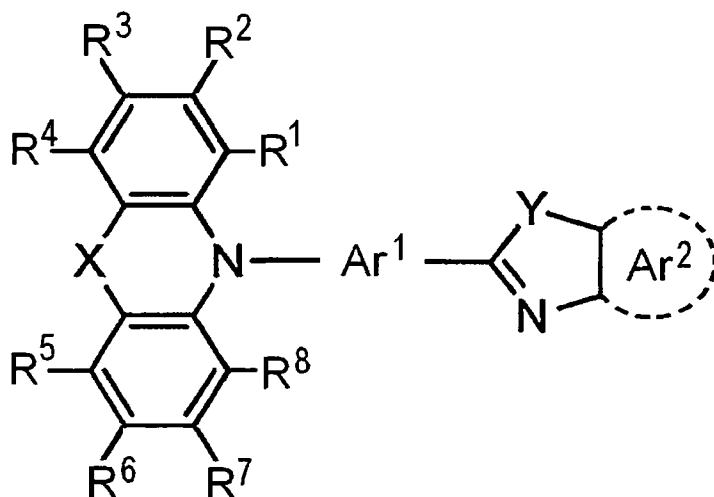
[於通式(3)中，X表示O、S、N-R¹¹、C=O、C(R¹²)(R¹³)或Si(R¹⁴)(R¹⁵)，Y表示O、S或N-R¹⁶；R¹~R⁸、R¹¹~R¹⁶、R²¹~R²⁴及R³¹~R³⁴分別獨立地表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、

R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 、 R^{21} 與 R^{22} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

4. 如請求項1至3中任一項之發光材料，其中X為O或S。
5. 如請求項1至3中任一項之發光材料，其中Y為O、S或N- R^{16} ， R^{16} 為經取代或未經取代之芳基。
6. 如請求項1至3中任一項之發光材料，其中 $R^1 \sim R^8$ 分別獨立為氫原子、氟原子、氯原子、氰基、碳數1~10之經取代或未經取代之烷基、碳數1~10之經取代或未經取代之烷氧基、碳數1~10之經取代或未經取代之二烷基胺基、碳數12~40之經取代或未經取代之二芳基胺基、碳數6~15之經取代或未經取代之芳基、或者碳數3~12之經取代或未經取代之雜芳基。
7. 一種延遲螢光體，其包含如請求項1至6中任一項之發光材料。
8. 一種化合物，其係由下述通式(1')所表示，

[化4]

通式(1')



[於通式(1')中，X表示O、S、N- R^{11} 、C=O、C(R^{12})(R^{13})或Si(R^{14})(R^{15})，Y表示O、S或N- R^{16} ；Ar¹表示經取代或未經取代之伸芳基，Ar²表示芳香環或雜芳香環； $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{11} \sim R^{16}$ 分別獨

立地表示氫原子或取代基，但X為O時， R^{16} 不為苯基； R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 亦可分別相互鍵結而形成環狀結構]。

9. 一種有機發光元件，其特徵在於：於基板上具有含有如請求項1至6中任一項之發光材料之發光層。
10. 如請求項9之有機發光元件，其放射出延遲螢光。
11. 如請求項9或10之有機發光元件，其係有機電致發光元件。

圖式

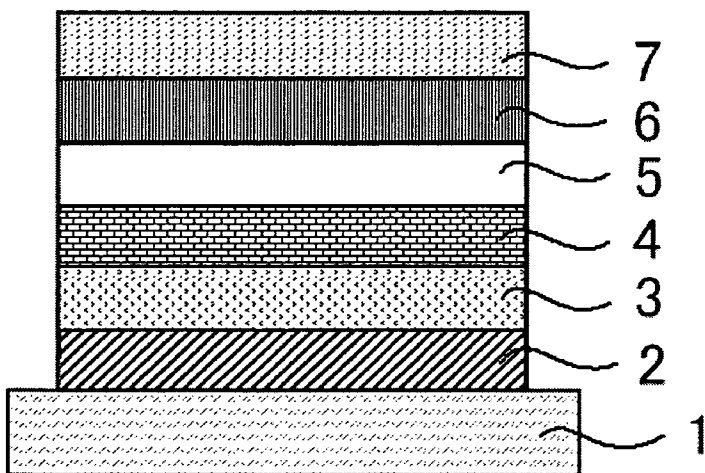


圖1

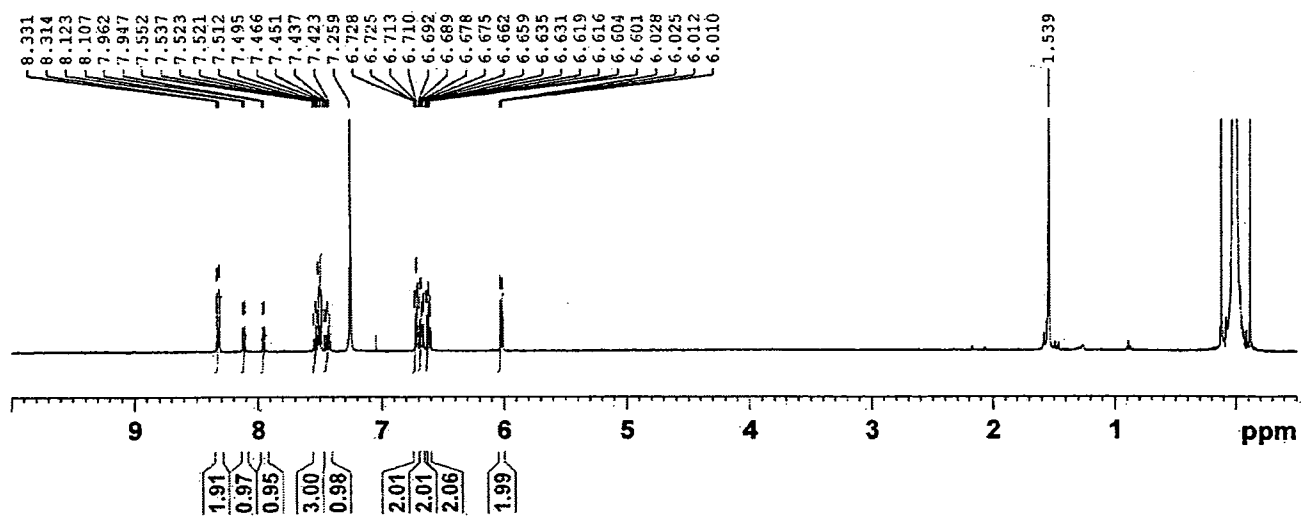
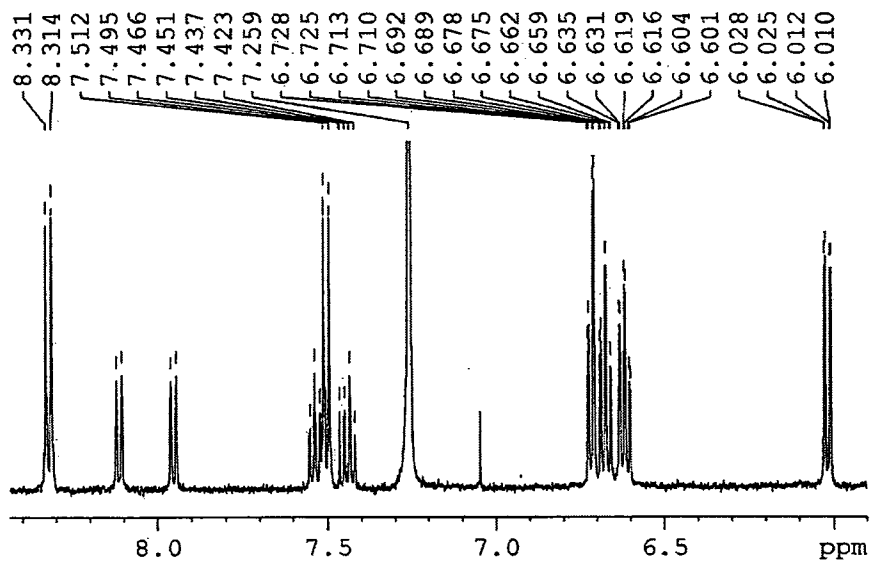


圖2

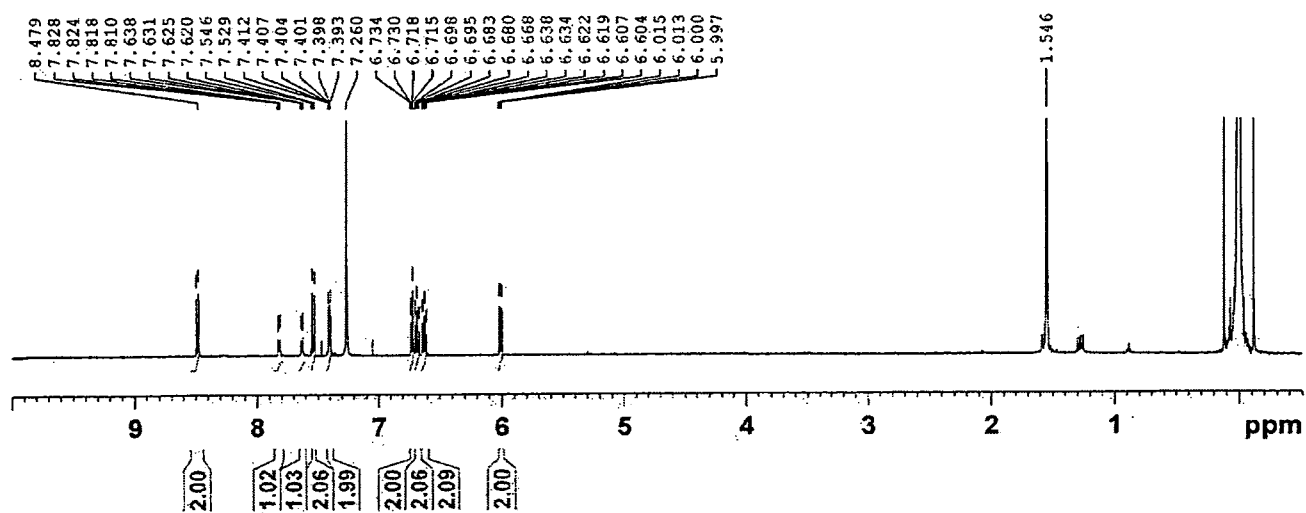
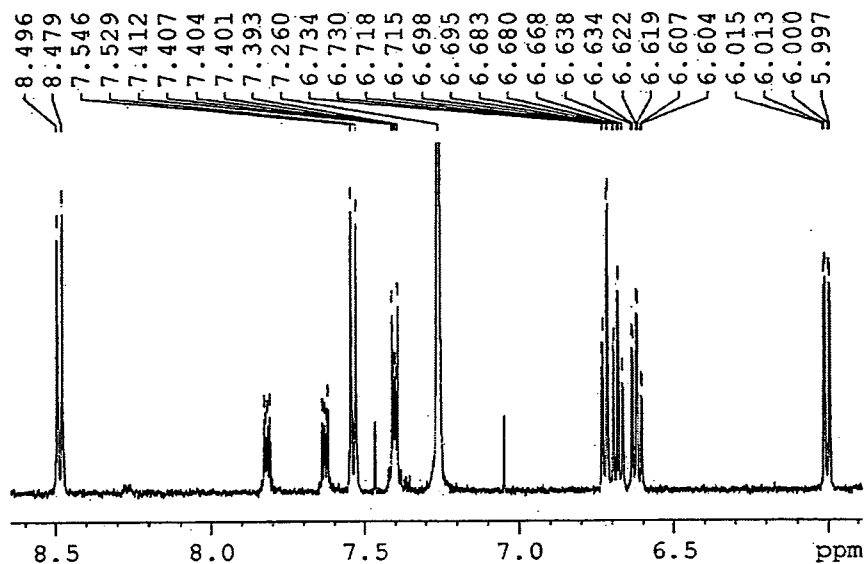


圖3

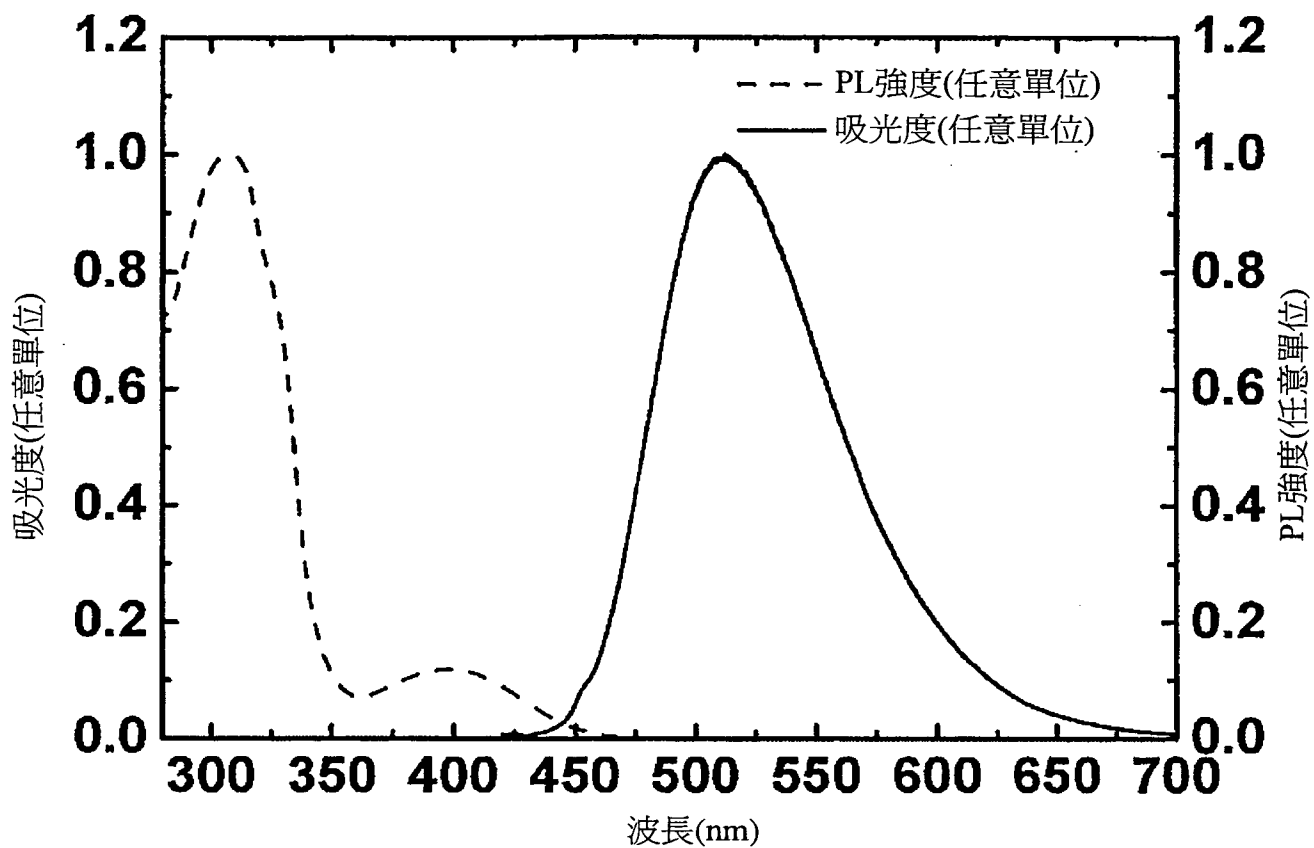


圖4

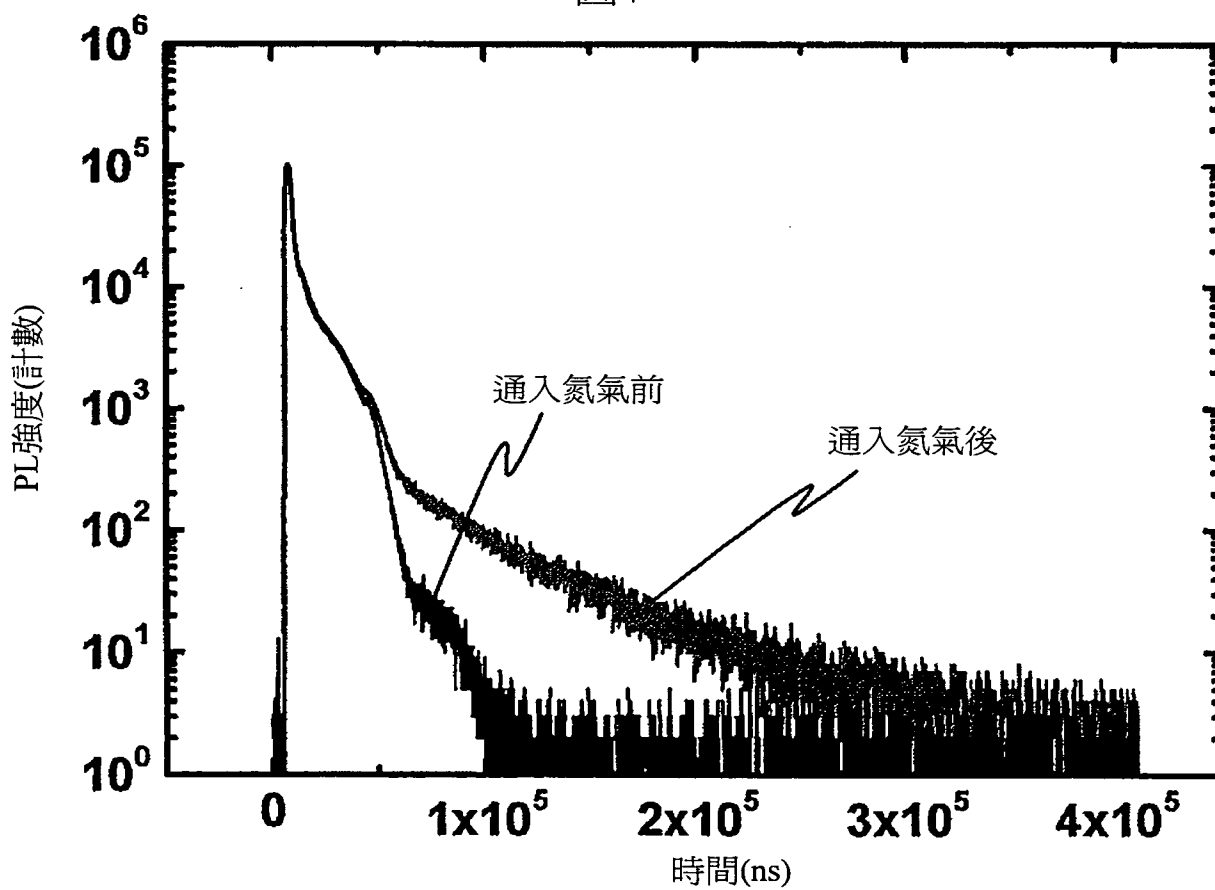


圖5

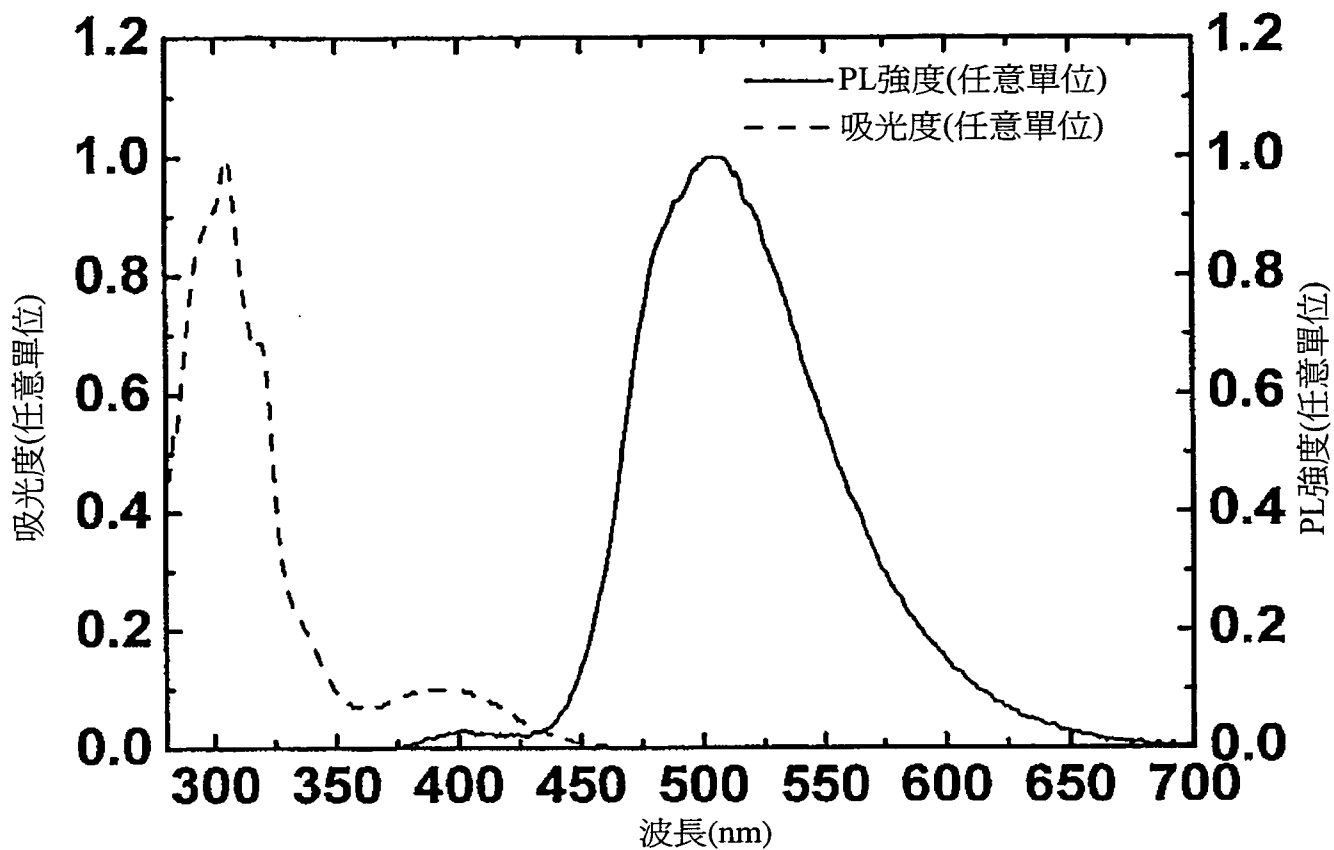


圖6

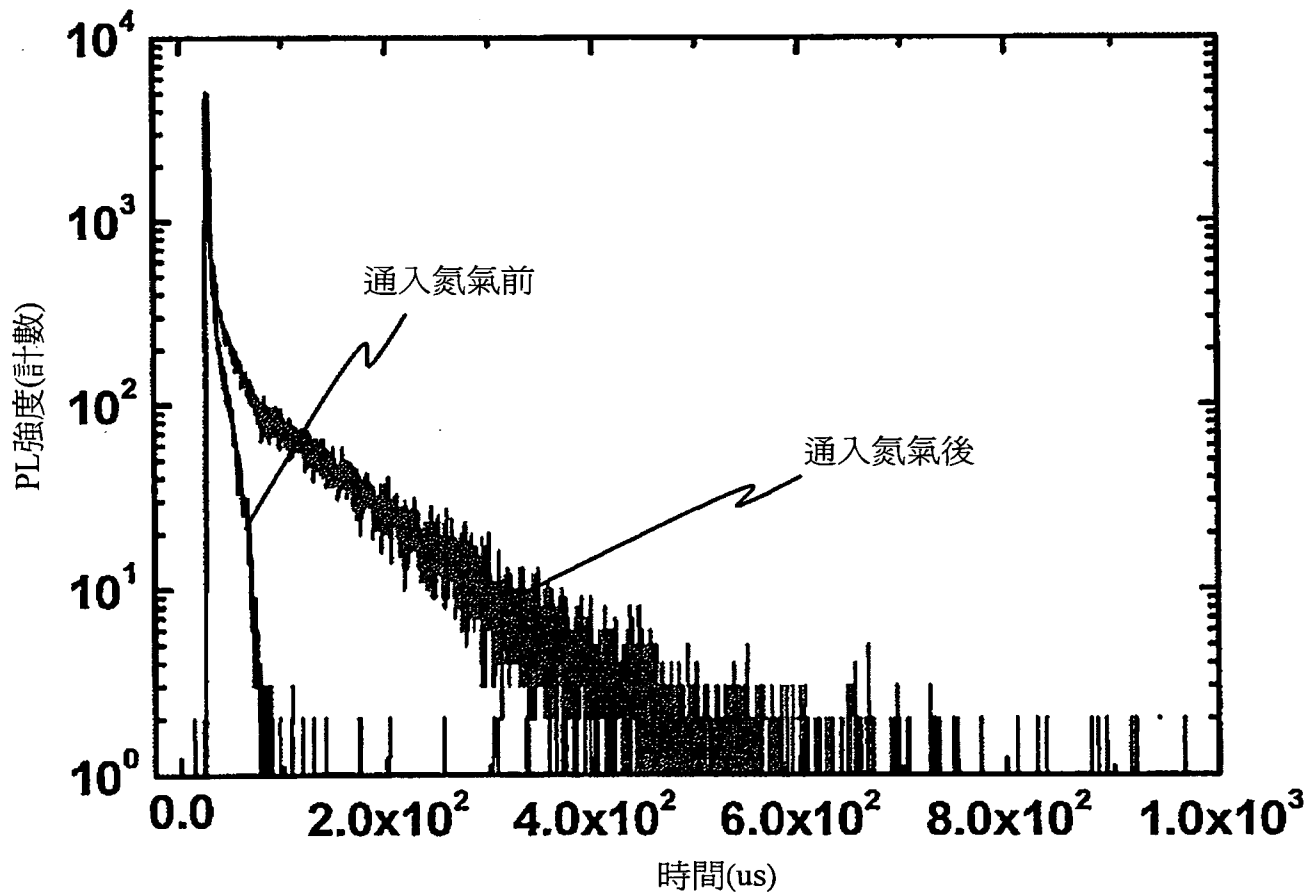


圖7

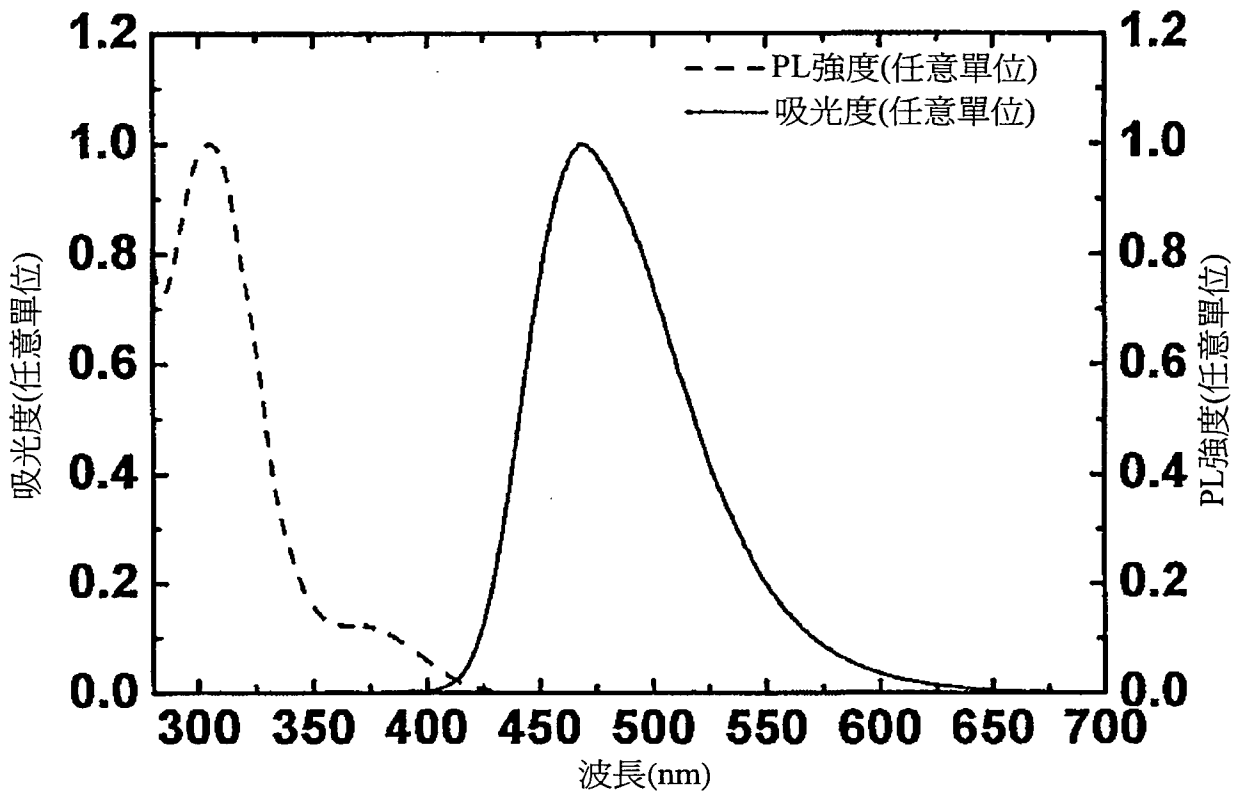


圖8

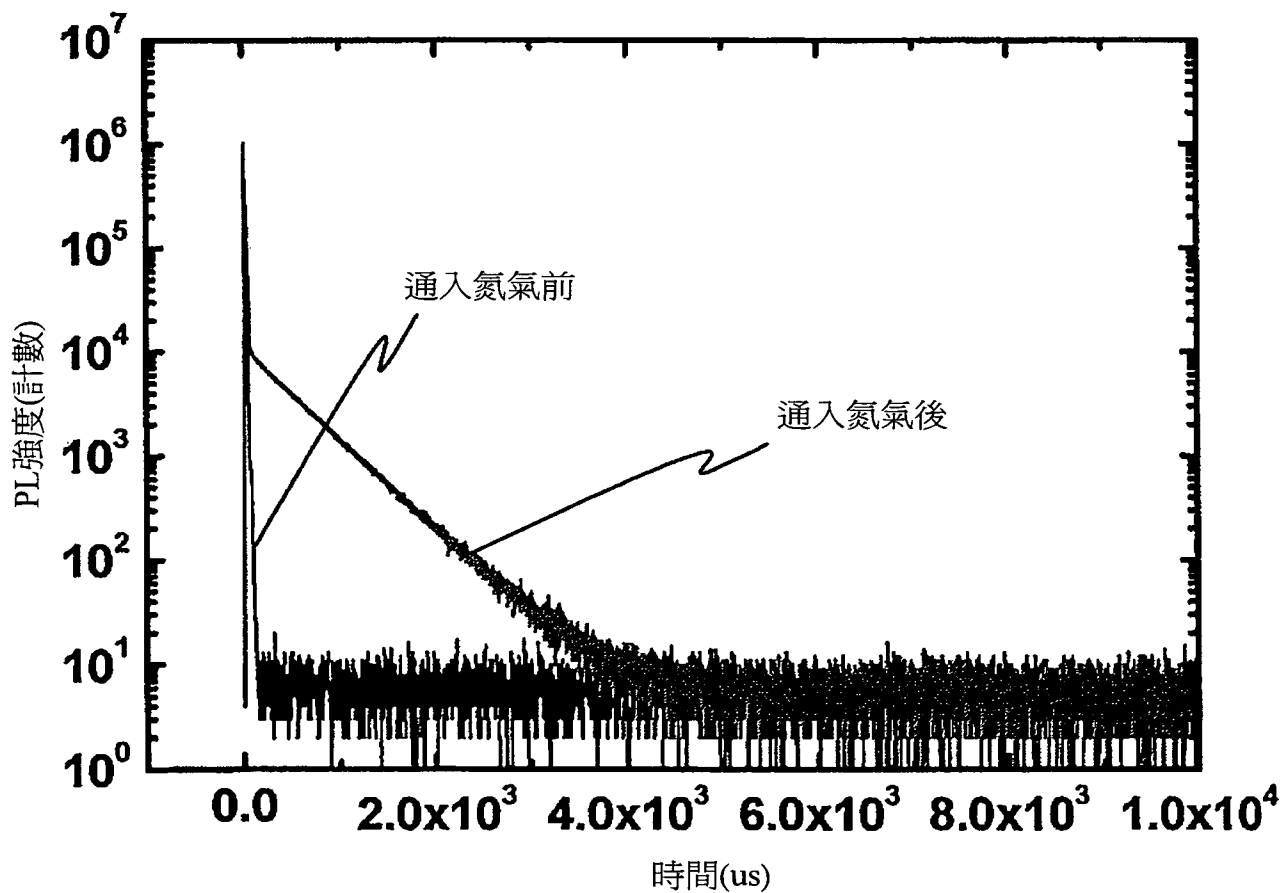


圖9

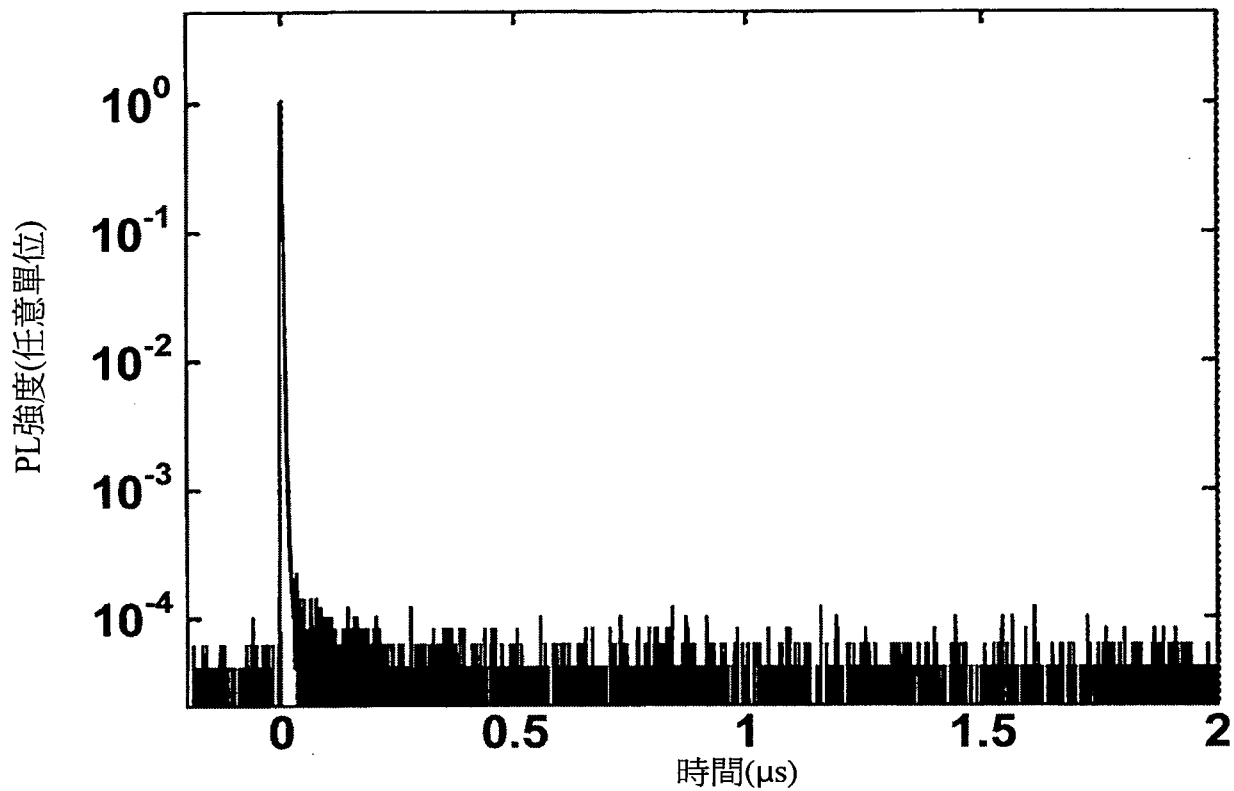


圖10

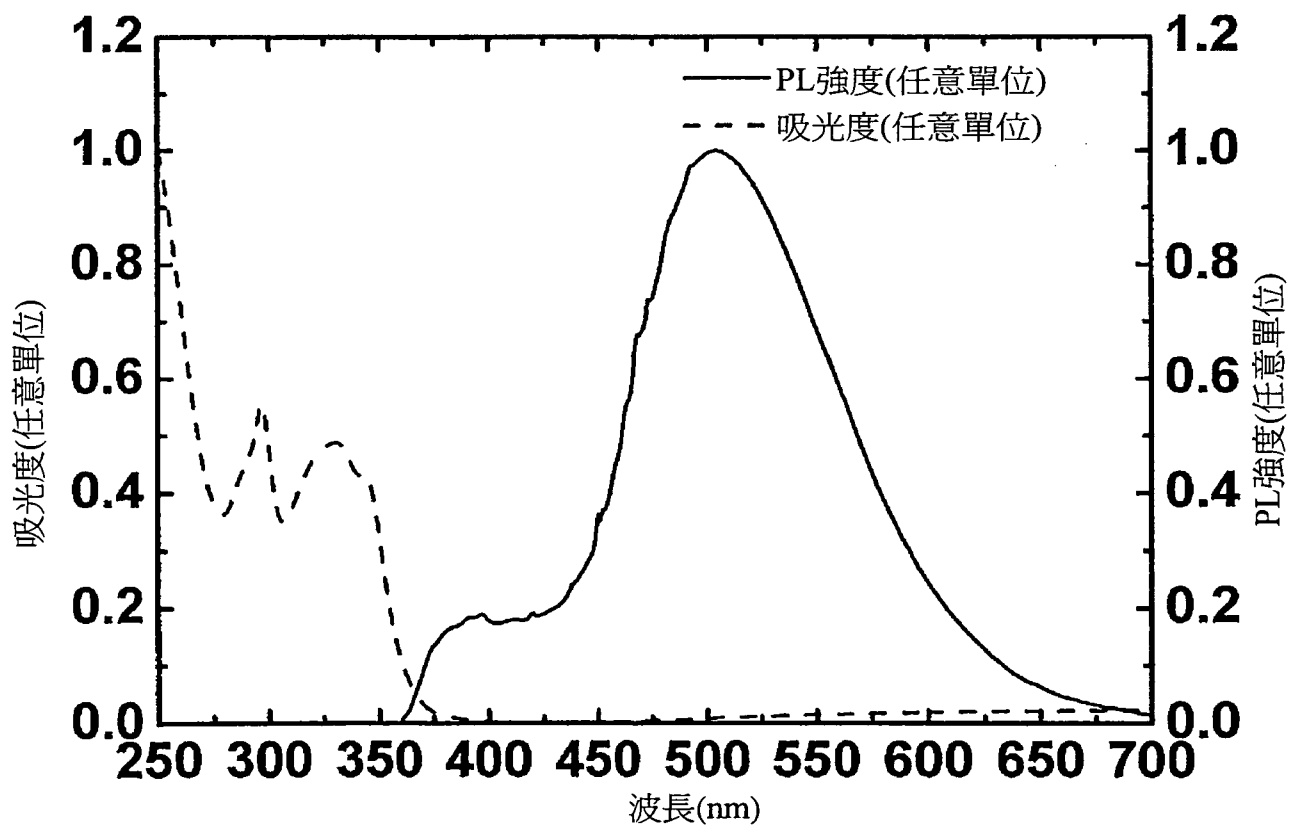


圖11

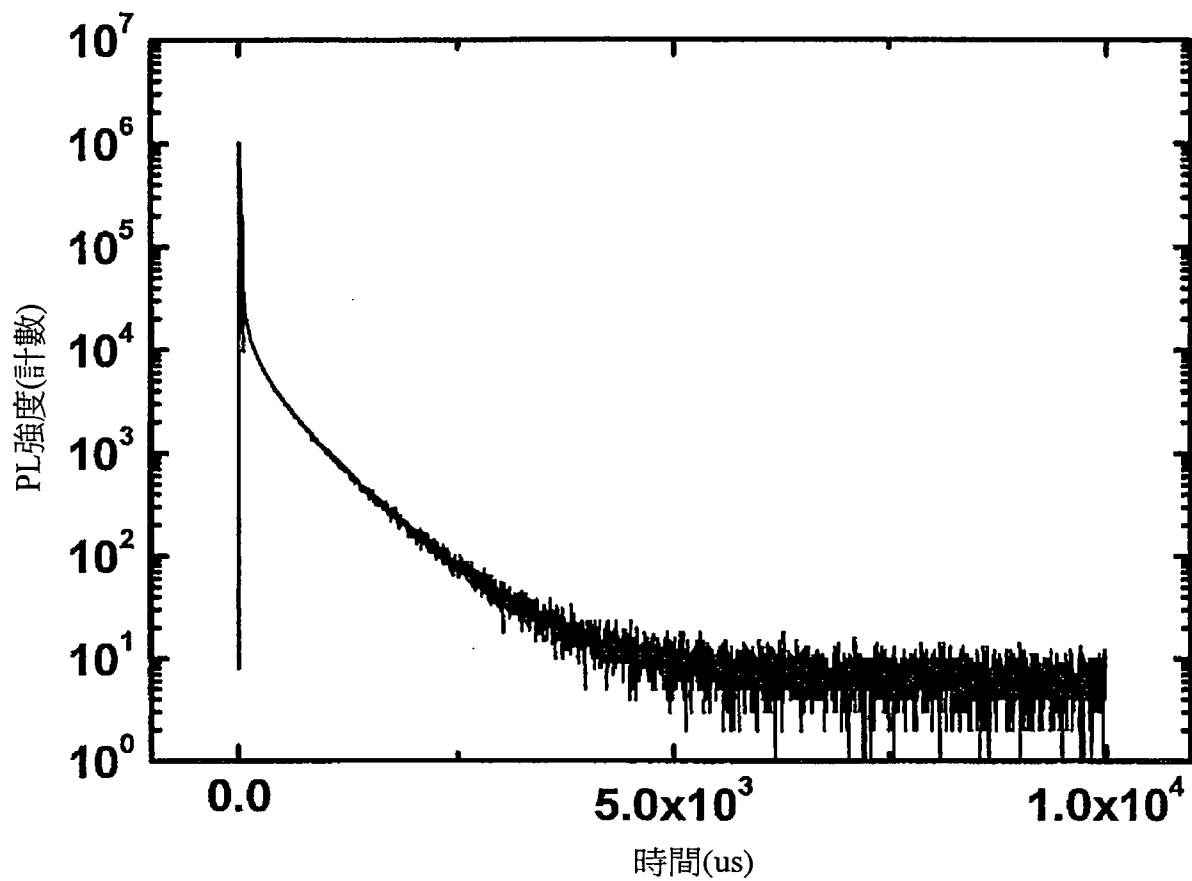


圖12

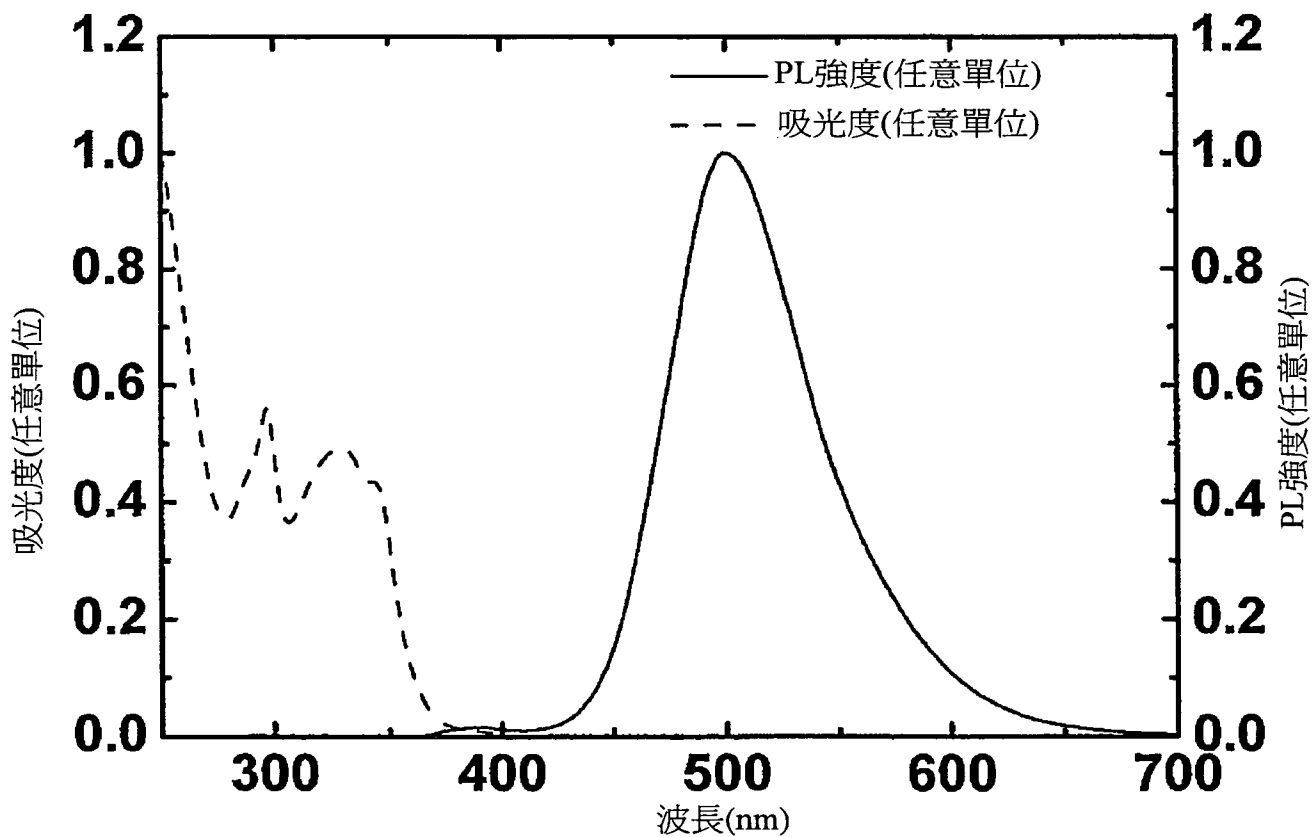


圖13

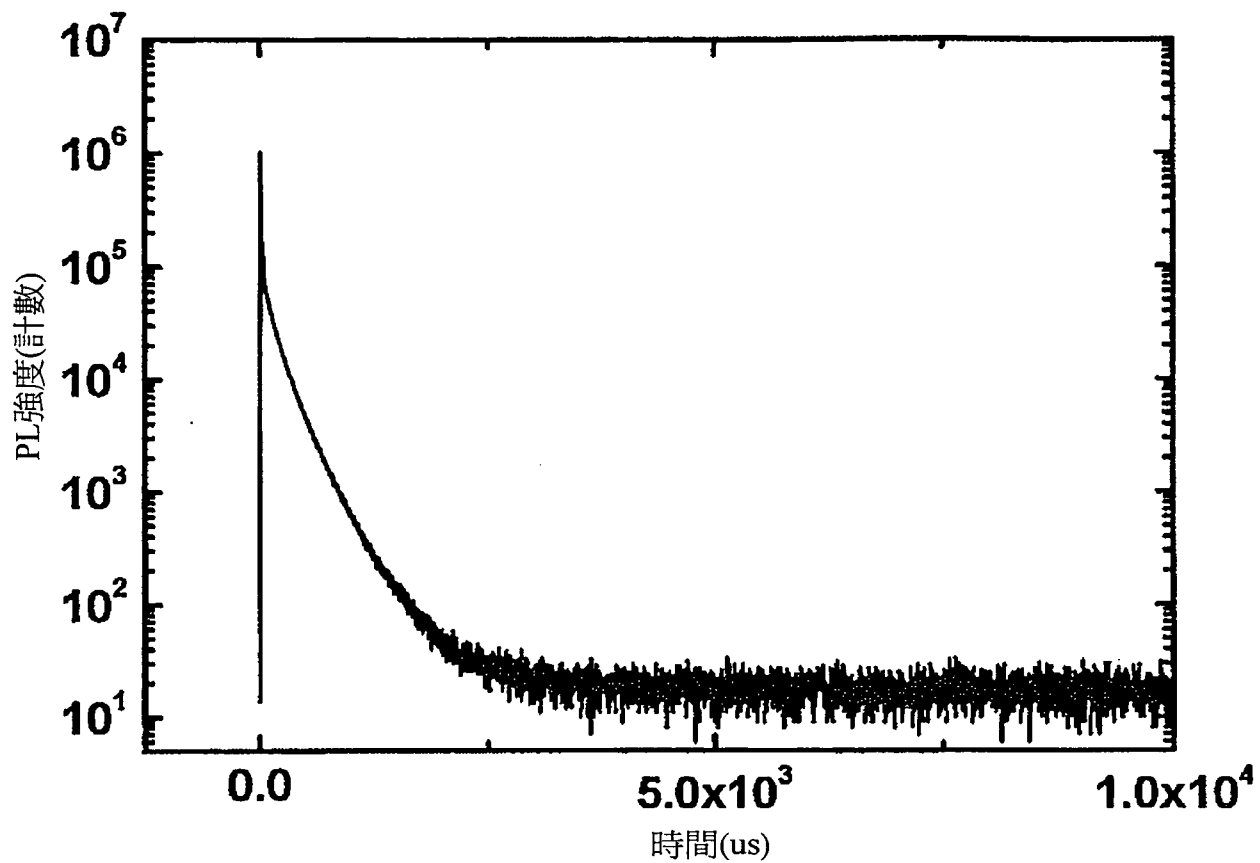


圖14

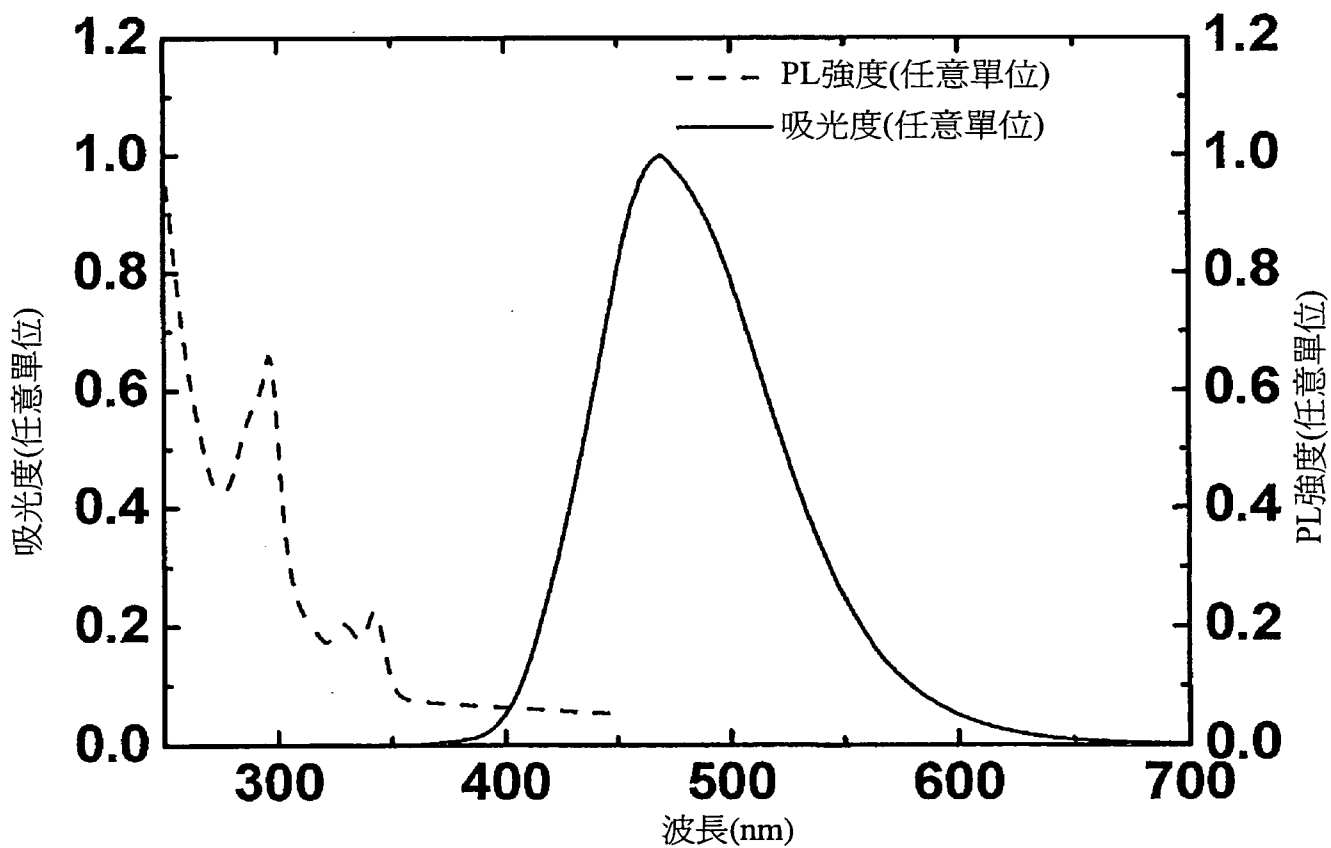


圖15

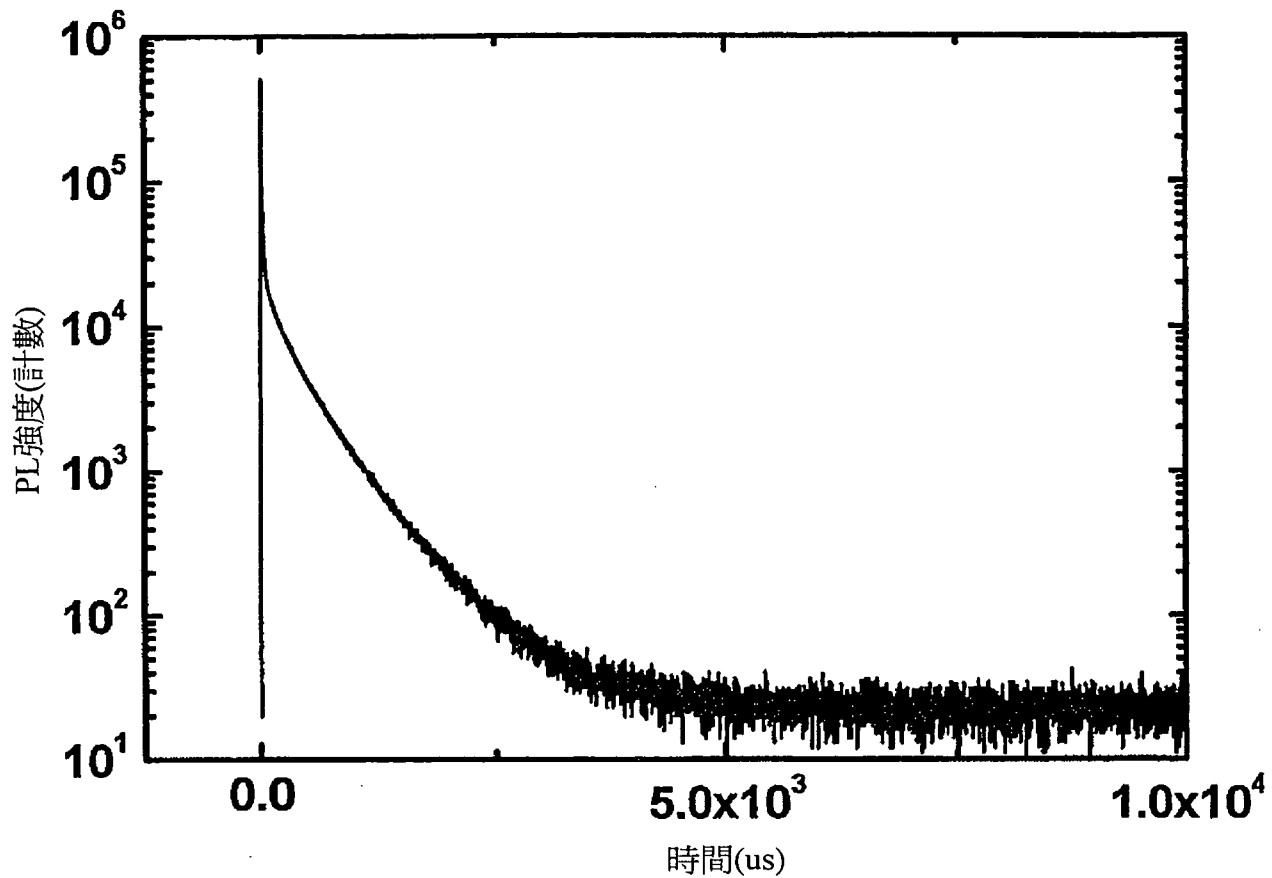


圖16

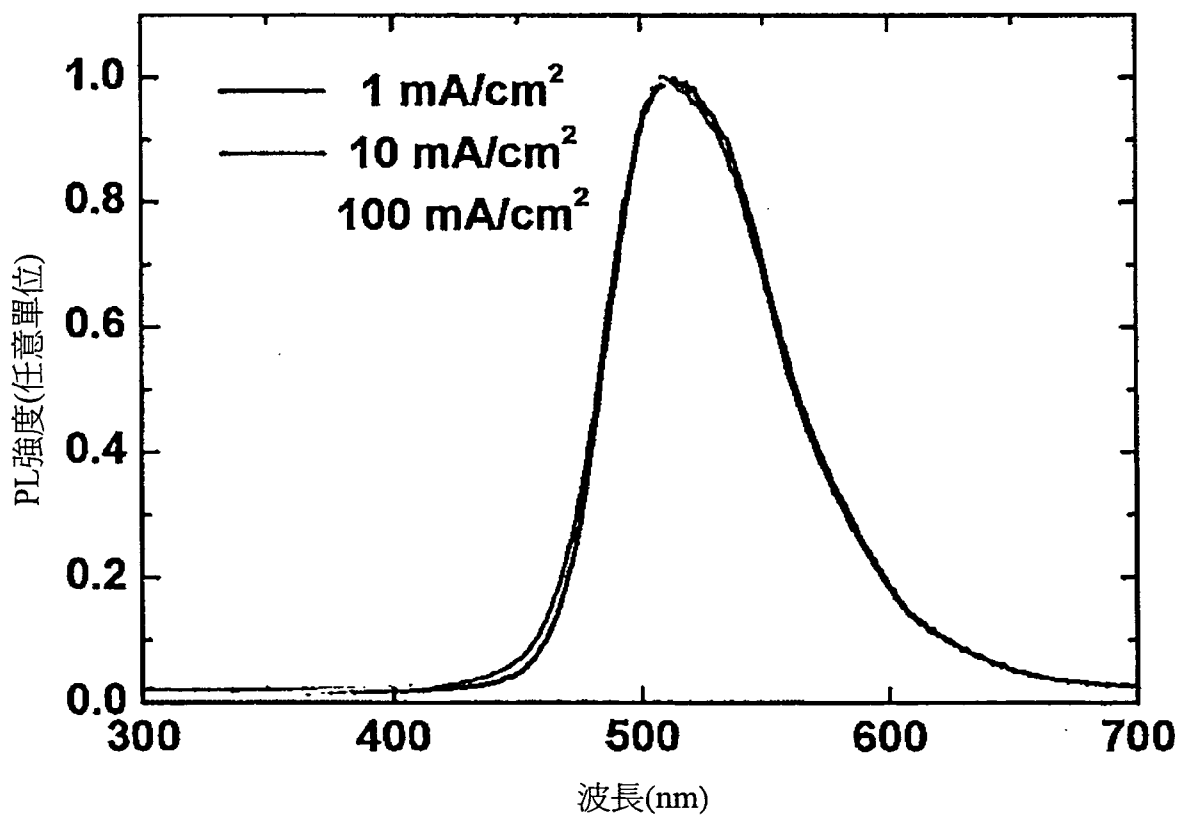


圖17

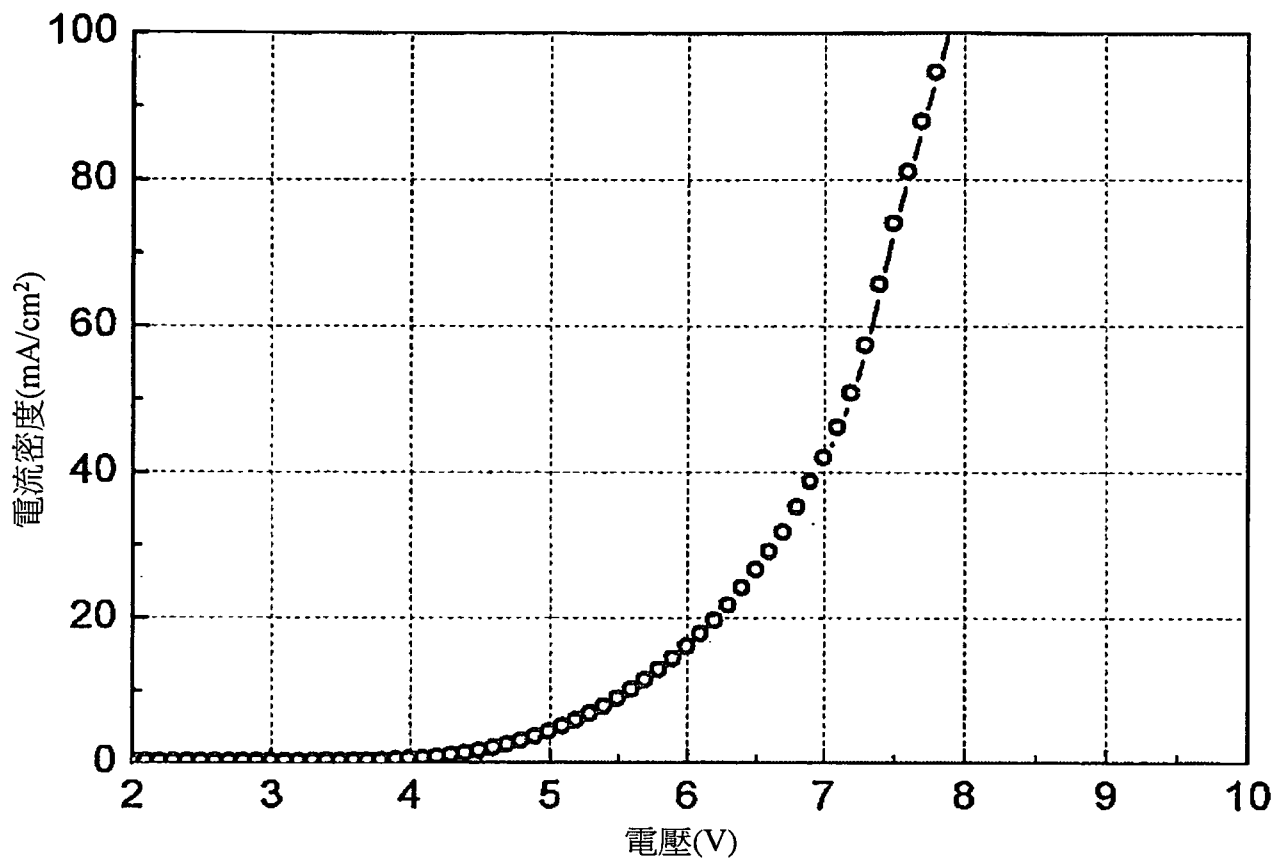


圖18

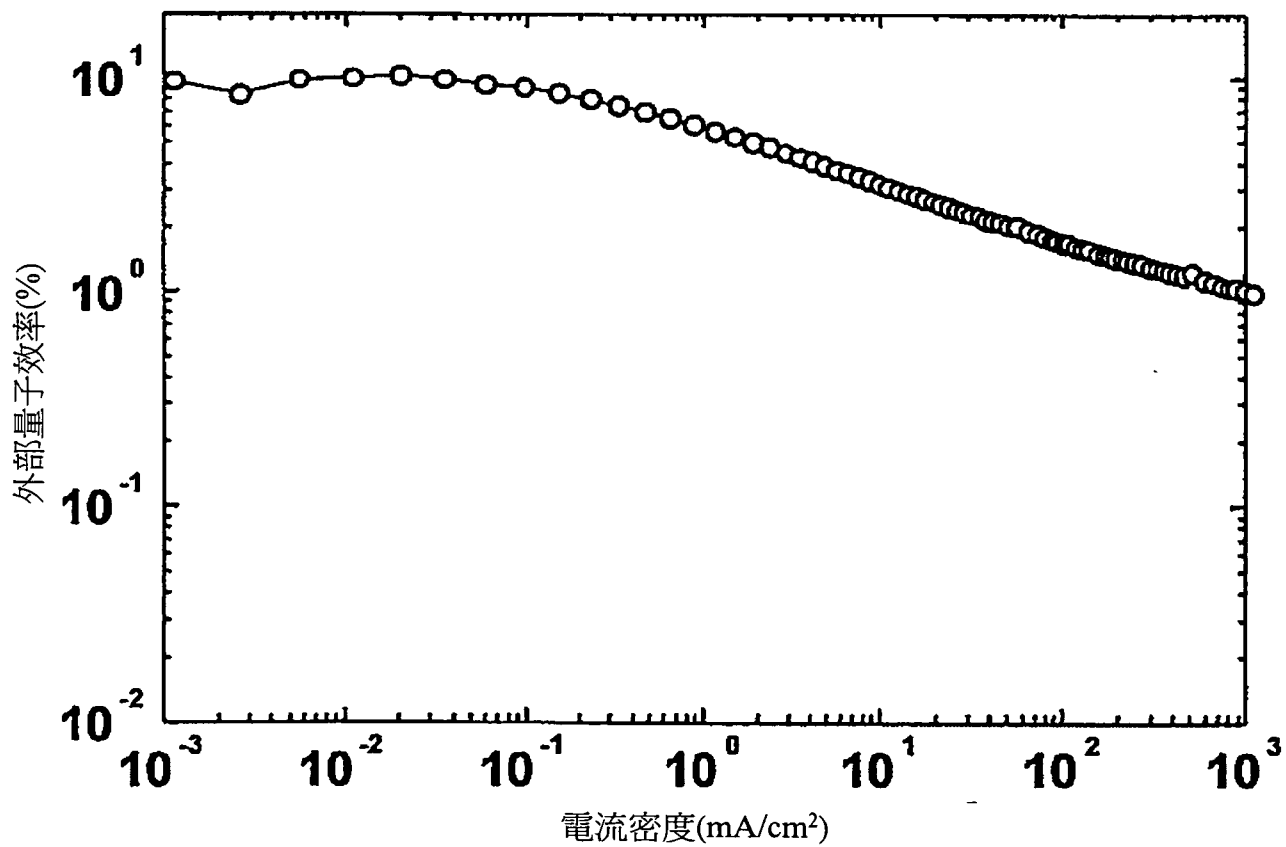


圖19

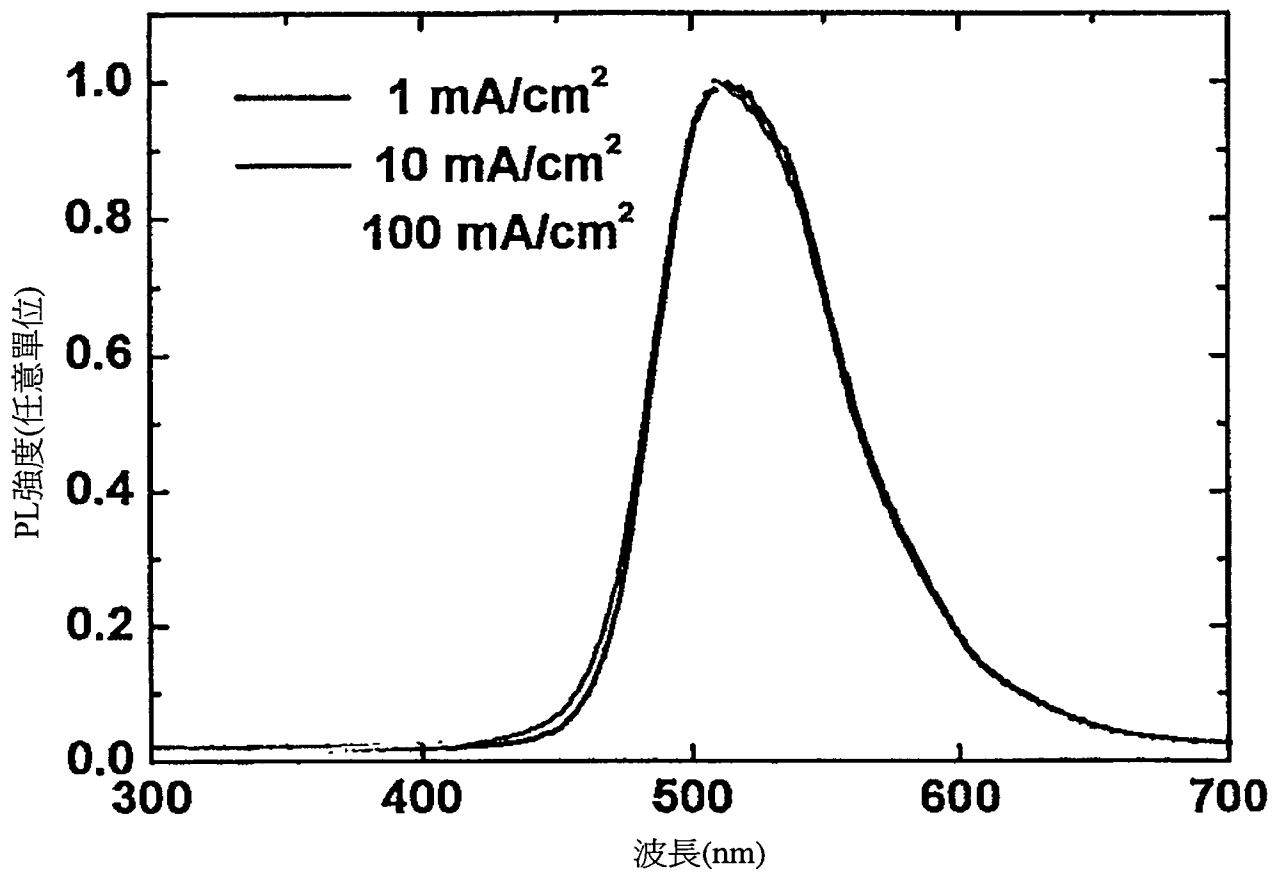


圖20

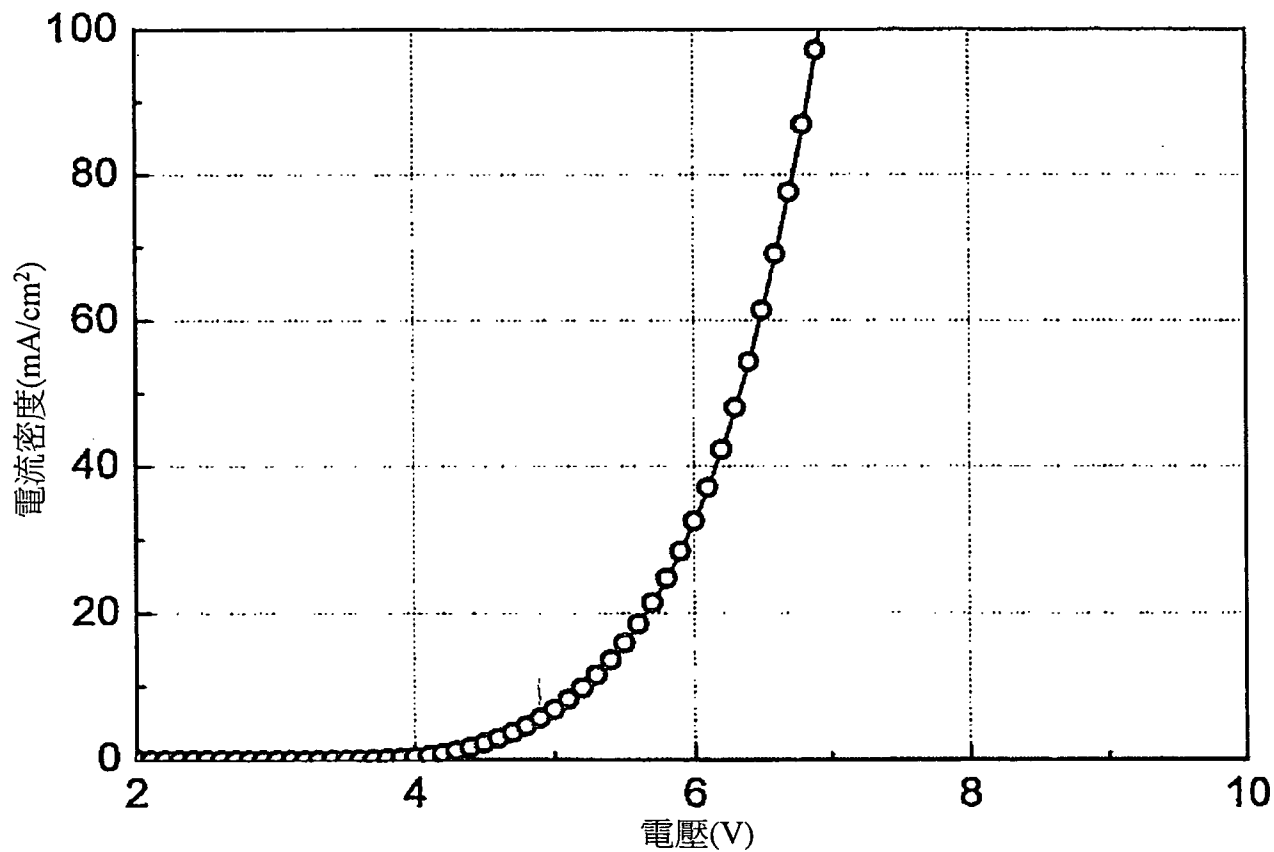


圖21

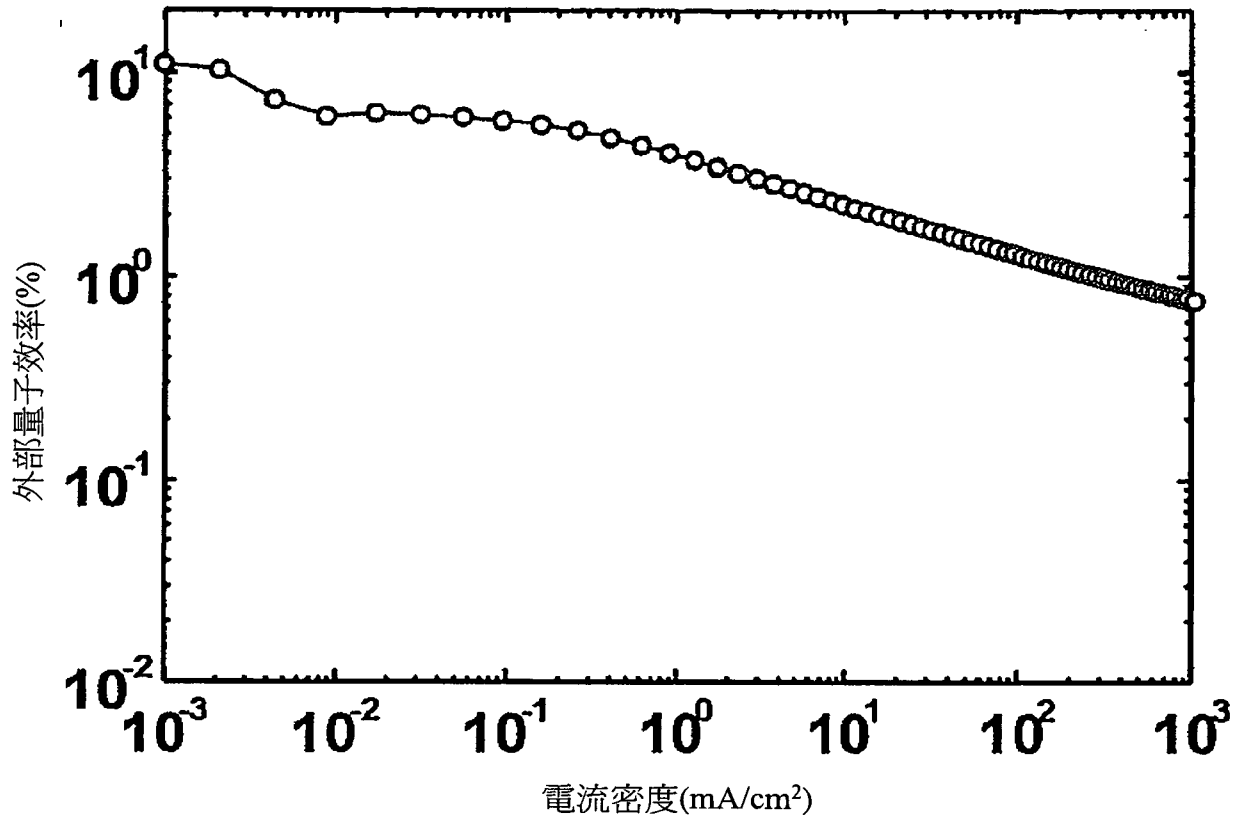


圖22