



(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 201434832 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103104617

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C07D413/14 (2006.01)

C07D413/10 (2006.01)

C07D403/10 (2006.01)

C07D417/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/12 日本

2013-024976

2013/02/12 日本

2013-024977

(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：志津功將 SHIZU, KATSUYUKI (JP)；張其勝 ZHANG, QISHENG (CN)；李博 LI, BO (CN)；野村洸子 NOMURA, HIROKO (JP)；田中啓之 TANAKA, HIROYUKI (JP)；李泺映 LEE, JIYOUNG (KR)；安達千波矢 ADACHI, CHIHAYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：34 共 97 頁

(54)名稱

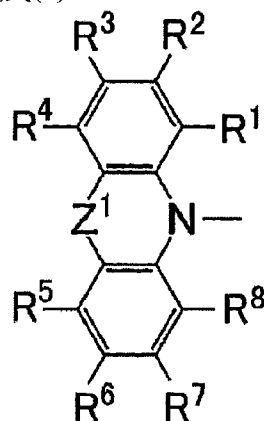
化合物、發光材料及有機發光元件

COMPOUND, LIGHT-EMITTING MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

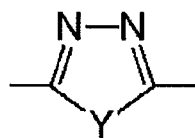
(57)摘要

本發明提供一種可用作發光材料之化合物。一種以(D)n-A 表示之化合物。[D 表示通式(2)所表示之基，A 表示包含通式(3)所表示之結構之 n 價之基；n 表示 1~8 中之任一整數]

通式(2)



通式(3)



[Z¹ 表示 O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³ 或單鍵，R²¹~R²⁴ 表示碳數 1~8 之烷基，R¹~R⁸ 表示氫原子或取代基，Y 表示 O、S 或 N-Ar⁴，Ar³ 及 Ar⁴ 表示芳基]

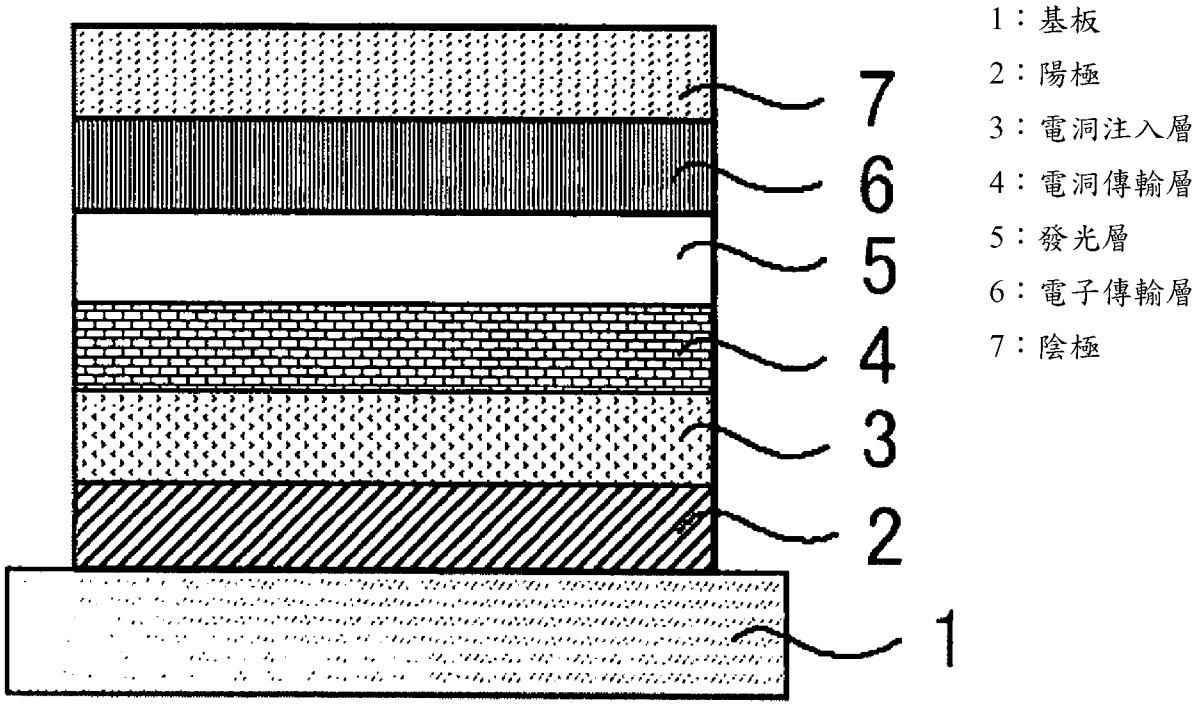


圖1



(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 201434832 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103104617

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C07D413/14 (2006.01)

C07D413/10 (2006.01)

C07D403/10 (2006.01)

C07D417/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/12 日本

2013-024976

2013/02/12 日本

2013-024977

(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：志津功將 SHIZU, KATSUYUKI (JP)；張其勝 ZHANG, QISHENG (CN)；李博 LI, BO (CN)；野村洸子 NOMURA, HIROKO (JP)；田中啓之 TANAKA, HIROYUKI (JP)；李泺映 LEE, JIYOUNG (KR)；安達千波矢 ADACHI, CHIHAYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：34 共 97 頁

(54)名稱

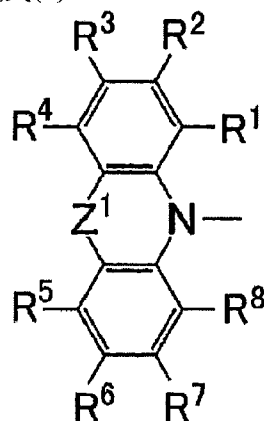
化合物、發光材料及有機發光元件

COMPOUND, LIGHT-EMITTING MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

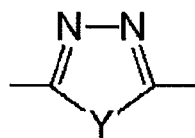
(57)摘要

本發明提供一種可用作發光材料之化合物。一種以(D)n-A 表示之化合物。[D 表示通式(2)所表示之基，A 表示包含通式(3)所表示之結構之 n 價之基；n 表示 1~8 中之任一整數]

通式(2)



通式(3)



[Z¹ 表示 O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³ 或單鍵，R²¹~R²⁴ 表示碳數 1~8 之烷基，R¹~R⁸ 表示氫原子或取代基，Y 表示 O、S 或 N-Ar⁴，Ar³ 及 Ar⁴ 表示芳基]

發明摘要

※ 申請案號：

103104617

※ 申請日：

※IPC 分類：C09K 11/06

C07D 413/14 (2006.01)

413/10 (2006.01)

403/10 (2006.01)

417/14 (2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

【發明名稱】

化合物、發光材料及有機發光元件

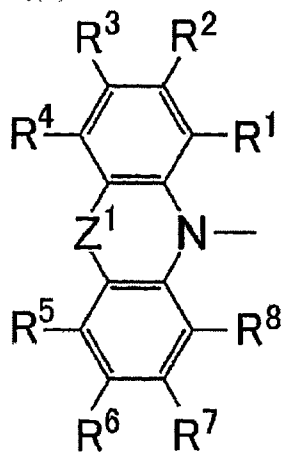
COMPOUND, LIGHT-EMITTING MATERIAL AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

【中文】

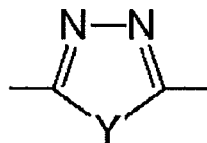
本發明提供一種可用作發光材料之化合物。

一種以(D)n-A表示之化合物。[D表示通式(2)所表示之基，A表示包含通式(3)所表示之結構之n價之基；n表示1~8中之任一整數]

通式(2)



通式(3)



[Z¹表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵，R²¹~R²⁴表示碳數1~8之烷基，R¹~R⁸表示氫原子或取代基，Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar³及Ar⁴表示芳基]

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|-------|
| 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 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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】

化合物、發光材料及有機發光元件

COMPOUND, LIGHT-EMITTING MATERIAL AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

【技術領域】

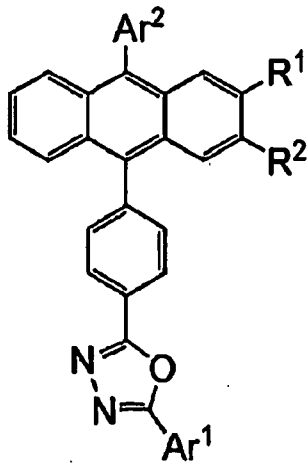
本發明係關於一種可用作發光材料之化合物及使用其之有機發光元件。

【先前技術】

業界一直積極進行提高有機電致發光元件(有機EL元件)等有機發光元件之發光效率之研究。一直以來尤其是不斷對於藉由對構成有機電致發光元件之電子傳輸材料、電洞傳輸材料、發光材料等並將該等進行新開發並加以組合，而提高發光效率進行各種鑽研。其中，亦研究出利用包含喹二唑環或三唑環之化合物之有機電致發光元件，迄今為止提出有若干提議。

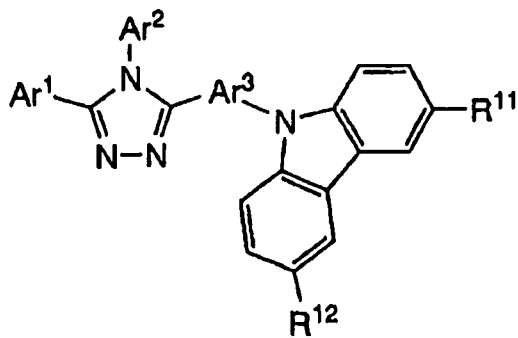
例如於專利文獻1中記載有下述通式所表示之包含喹二唑環之化合物之電子傳輸性較高而可提高發光元件之特性。於下述通式中規定：Ar¹為可經碳數1~4之烷基或形成環之碳數6~10之芳基取代的碳數6~10之芳基，Ar²為形成環之碳數6~10之芳基、或碳數4~9之雜芳基，R¹及R²為氫原子、或碳數1~4之烷基。然而，未記載下述通式中Ar²所鍵結之環具有蔥環以外之結構之化合物。

[化1]



於專利文獻2中記載有下述通式所表示之包含三唑環之化合物之載子傳輸性較高而可提高發光元件之發光效率。於下述通式中規定：Ar¹及Ar²為芳基或雜芳基，Ar³為伸芳基或伸雜芳基，R¹¹及R¹²為氫原子、烷基、烷氧基或芳基。然而，未記載下述通式中鍵結於Ar³上之環為咪唑環以外之化合物。又，關於鍵結於Ar³上之咪唑環進而經二芳基胺基取代之化合物亦未作記載。

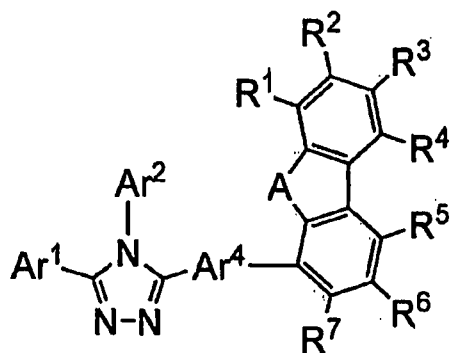
[化2]



於專利文獻3中記載有下述通式所表示之包含三唑環之化合物之載子傳輸性較高而可提高發光元件之發光效率。於下述通式中規定：A為氧原子或硫原子，Ar¹及Ar²為碳數6~13之芳基，Ar⁴為碳數6~13之伸芳基，R¹~R⁷為氫原子、碳數1~4之烷基、或碳數6~13之芳基。然而，未記載下述通式中鍵結於Ar⁴上之環具有下述包含A之環以

外之結構的化合物。

[化3]



[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2010-254675號公報

[專利文獻2]日本專利特開2008-308490號公報

[專利文獻3]日本專利特開2012-6912號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

業界對如此包含呋二唑環或三唑環之化合物迄今為止亦一直進行研究，亦提出有若干關於在有機電致發光元件中之應用之提議。然而，關於分子中一併包含[1]呋二唑環或三唑環、及[2]啡呋吡環、啡噻吡環、啡吡環等特定之環結構的化合物，未作具體之研究。又，幾乎並不知曉分子內一併具有此種2種環之化合物。因此，極難準確地預測一併具有該等環之化合物會顯示出何種性質。尤其是關於作為發光材料之有用性，根據在引用文獻1~3中未記載作為發光材料之用途一事亦明瞭甚至難以發現可成為預測根據之文獻。

本發明者等人考慮該等先前技術之問題，旨在將合成分子中一併包含呋二唑環等與啡呋吡環等之化合物、並評價作為發光材料之有

用性而不斷進行研究。又，亦旨在推導出可用作發光材料之化合物之通式，使發光效率較高之有機發光元件之構成普及化而不斷努力研究。

[解決問題之技術手段]

為達成上述目的而進行努力研究，結果本發明者等人成功合成一併包含[1]呋二唑環、噁二唑環或三唑環、與[2]包含啡呋啞環、啡噁呋啞環、啡呋啞環等之下文揭示之環結構的化合物，並且首次明確該等化合物可用作發光材料。又，發現上述化合物中存在可用作延遲螢光材料者，明確可以低廉之價格提供發光效率較高之有機發光元件。本發明者等人基於該等知識見解，提供以下之本發明作為解決上述課題之方法。

[1]一種以下述通式(1)表示之化合物，

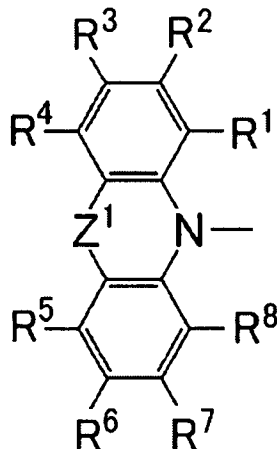
通式(1)



[通式(1)中，D為下述通式(2)所表示之基，A表示包含下述通式(3)所表示之結構之n價之基；n表示1~8中之任一整數]

[化4]

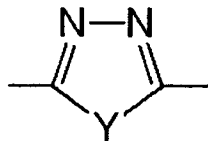
通式(2)



[通式(2)中， Z^1 表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 、N-Ar³或單鍵， $R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基； $R^1 \sim R^8$ 各自獨立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 亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於 Z^1 為單鍵時， $R^1 \sim R^8$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基]

[化5]

通式(3)



[通式(3)中，Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基]。

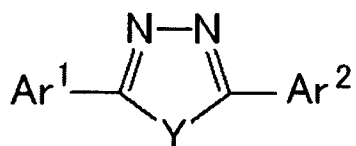
[2]如[1]之化合物，其中通式(2)之 Z^1 表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 或單鍵。

[3]如[1]之化合物，其中通式(2)之 Z^1 表示N-Ar³。

[4]如[1]至[3]中任一項之化合物，其特徵在於：通式(1)之A具有下述通式(4)所表示之結構，

[化6]

通式(4)



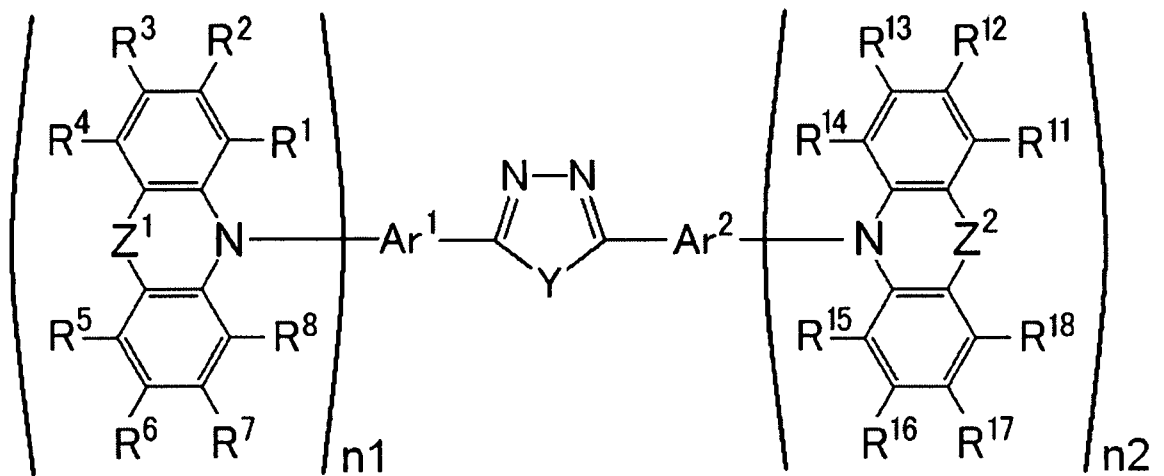
[通式(4)中，Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar¹及Ar²各自獨立表示經取代或未經取代之芳香族基]。

[5]如[1]至[4]中任一項之化合物，其特徵在於：通式(1)之n為1~4中之任一整數。

[6]如[1]至[3]中任一項之化合物，其特徵在於：其係以通式(5)表示，

[化7]

通式(5)



[通式(5)中，Z¹及Z²各自獨立表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵，R²¹~R²⁴各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基；Ar¹及Ar²各自獨立表示經取代或未經取代之芳香族基；Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基；R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁸各自獨立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、R¹¹與R¹²、R¹²與R¹³、R¹³與R¹⁴、R¹⁵與R¹⁶、R¹⁶與R¹⁷、R¹⁷與R¹⁸亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於Z¹為單鍵時，R¹~R⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基，於Z²為單鍵時，R¹¹~R¹⁸中之至少1個表示經

取代或未經取代之二芳基胺基； n_1 及 n_2 各自獨立表示0~8中之任一整數， n_1 與 n_2 之和為1~8]。

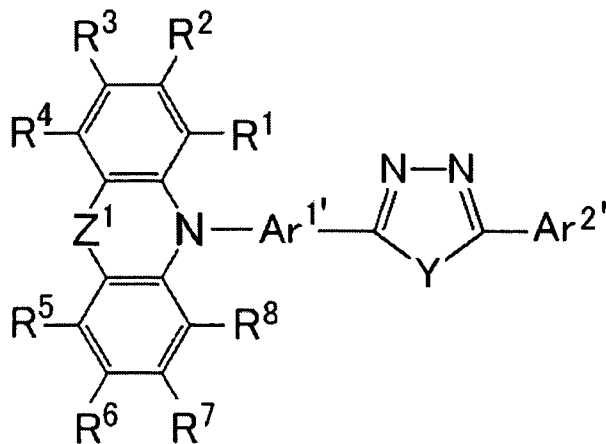
[7]如[6]之化合物，其特徵在於：通式(5)之 Z^1 及 Z^2 各自獨立為O、S、N-Ar³或單鍵。

[8]如[6]或[7]之化合物，其特徵在於：通式(5)之Y為O或N-Ar⁴。

[9]如[1]至[3]中任一項之化合物，其特徵在於：其係以通式(6)表示，

[化8]

通式(6)



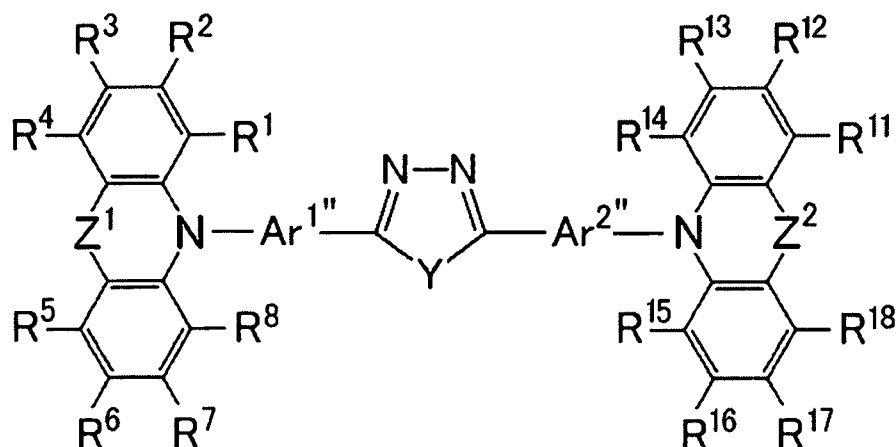
[通式(6)中， Z^1 表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵， R^{21} ~ R^{24} 各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基；Ar^{1'}表示經取代或未經取代之伸芳基；Ar^{2'}表示經取代或未經取代之芳基；Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基； R^1 ~ R^8 各自獨立表示氫原子或取代基； R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於 Z^1 為單鍵時， R^1 ~ R^8 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基]。

[10]如[1]至[3]中任一項之化合物，其特徵在於：其係以下述通

式(7)表示，

[化9]

通式(7)



[通式(7)中， Z^1 及 Z^2 各自獨立表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 、N-Ar³或單鍵， $R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基；Ar^{1''}及Ar^{2''}各自獨立表示經取代或未經取代之伸芳基；Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基； $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{11} \sim R^{18}$ 各自獨立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^{11} 與 R^{12} 、 R^{12} 與 R^{13} 、 R^{13} 與 R^{14} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於 Z^1 為單鍵時， $R^1 \sim R^8$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基，於 Z^2 為單鍵時， $R^{11} \sim R^{18}$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基]。

[11]如[10]之化合物，其特徵在於：通式(7)之 Z^1 與 Z^2 相同，Ar^{1''}與Ar^{2''}相同， R^1 與 R^{14} 相同， R^2 與 R^{13} 相同， R^3 與 R^{12} 相同， R^4 與 R^{11} 相同， R^5 與 R^{18} 相同， R^6 與 R^{17} 相同， R^7 與 R^{16} 相同， R^8 與 R^{15} 相同。

[12]如[10]或[11]之化合物，其特徵在於：通式(7)之 Z^1 與 Z^2 各自獨立為O、S或N-Ar³。

[13]一種發光材料，其包含如[1]至[12]中任一項之化合物。

[14]一種延遲螢光體，其包含如[1]至[12]中任一項之化合物。

[15]一種有機發光元件，其特徵在於：其於基板上具有包含如[1]至[12]中任一項之化合物作為發光材料之發光層。

[16]如[15]之有機發光元件，其特徵在於：其放射延遲螢光。

[17]如[15]或[16]之有機發光元件，其特徵在於：其為有機電致發光元件。

[發明之效果]

本發明之化合物可用作發光材料。又，本發明之化合物中包含放射延遲螢光者。使用本發明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係表示有機電致發光元件之層構成例之概略剖面圖。

圖2係實施例1之化合物1之甲苯溶液之發光光譜。

圖3係實施例1之化合物1之甲苯溶液之暫態衰減曲線。

圖4係實施例1之化合物2之甲苯溶液之發光光譜。

圖5係實施例1之化合物2之甲苯溶液之暫態衰減曲線。

圖6係實施例1之化合物3之甲苯溶液之發光光譜。

圖7係實施例1之化合物3之甲苯溶液之暫態衰減曲線。

圖8係實施例2之使用化合物1之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖9係實施例2之使用化合物1之薄膜型有機光致發光元件之暫態衰減曲線。

圖10係實施例2之使用化合物2之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖11係實施例2之使用化合物2之薄膜型有機光致發光元件之暫態

衰減曲線。

圖12係實施例2之使用化合物3之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖13係實施例3之使用化合物1之有機電致發光元件之發光光譜。

圖14係表示實施例3之使用化合物1之有機電致發光元件之電壓-電流密度特性的曲線圖。

圖15係表示實施例3之使用化合物1之有機電致發光元件之電流密度-外部量子效率特性的曲線圖。

圖16係實施例3之使用化合物2之有機電致發光元件之發光光譜。

圖17係表示實施例3之使用化合物2之有機電致發光元件之電壓-電流密度特性的曲線圖。

圖18係表示實施例3之使用化合物2之有機電致發光元件之電流密度-外部量子效率特性的曲線圖。

圖19係實施例3之使用化合物3之有機電致發光元件之發光光譜。

圖20係表示實施例3之使用化合物3之有機電致發光元件之電流密度-外部量子效率特性的曲線圖。

圖21係實施例4之化合物5之甲苯溶液之發光光譜。

圖22係實施例4之化合物5之甲苯溶液之暫態衰減曲線。

圖23係實施例4之化合物6之甲苯溶液之發光光譜。

圖24係實施例4之化合物6之甲苯溶液之暫態衰減曲線。

圖25係實施例5之使用化合物5之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖26係實施例5之使用化合物5之薄膜型有機光致發光元件之暫

態衰減曲線。

圖27係實施例5之使用化合物6之薄膜型有機光致發光元件之發光光譜。

圖28係實施例5之使用化合物6之薄膜型有機光致發光元件之暫態衰減曲線。

圖29係實施例6之使用化合物5之有機電致發光元件之發光光譜。

圖30係表示實施例6之使用化合物5之有機電致發光元件之電壓-電流密度特性的曲線圖。

圖31係表示實施例6之使用化合物5之有機電致發光元件之電流密度-外部量子效率特性的曲線圖。

圖32係實施例6之使用化合物6之有機電致發光元件之發光光譜。

圖33係表示實施例6之使用化合物6之有機電致發光元件之電壓-電流密度特性的曲線圖。

圖34係表示實施例6之使用化合物6之有機電致發光元件之電流密度-外部量子效率特性的曲線圖。

【實施方式】

以下詳細地說明本發明之內容。以下所記載之構成要件之說明有時係基於本發明之代表性實施態樣或具體例而完成，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「～」表示之數值範圍意指包含記載於「～」之前後之數值作為下限值及上限值之範圍。又，存在於本發明所使用之化合物之分子內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均為 ^1H ，亦可一部分或全部為 ^2H (氘D)。

[以通式(1)表示之化合物]

本發明之化合物之特徵在於具有下述通式(1)所表示之結構。

[化10]

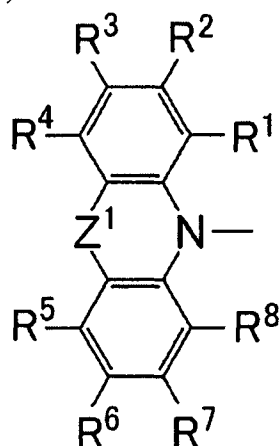
通式(1)



通式(1)中，D為下述通式(2)所表示之基，A表示包含下述通式(3)所表示之結構之n價之基。

[化11]

通式(2)



通式(2)中， Z^1 表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 、N- Ar^3 或單鍵。

$R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立表示碳數1~8之烷基。此處提及之烷基可為直鏈狀、分支狀中之任意者，更佳為碳數1~6，作為具體例，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、異戊基、己基。作為 $C(R^{21})(R^{22})$ 之具體例，可列舉： $C(CH_3)(CH_3)$ 或 $C(C_2H_5)(C_2H_5)$ ，作為 $Si(R^{23})(R^{24})$ 之具體例，可列舉： $Si(CH_3)(CH_3)$ 或 $Si(C_2H_5)(C_2H_5)$ 。

於通式(2)之 Z^1 為單鍵時，通式(2)成為具有咪唑骨架之基。此時， $R^1 \sim R^8$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基。經取

代或未經取代之二芳基胺基可為 $R^1 \sim R^8$ 中之任意者，但較佳為 R^3 或 R^6 之至少一者為經取代或未經取代之二芳基胺基。構成 $R^1 \sim R^8$ 所表示之經取代或未經取代之二芳基胺基的2個芳基可相互相同亦可不同。芳基之碳數較佳為6~14，更佳為6~10。作為具體例，可列舉：苯基、1-萘基、2-萘基。關於可取代於芳基上之取代基之說明與較佳之範圍，可參照後述 $R^1 \sim R^8$ 所可取之取代基之說明與較佳之範圍。作為經取代或未經取代之二芳基胺基之較佳之具體例，可列舉：二苯基胺基、雙(4-甲基苯基)胺基、雙(3-甲基苯基)胺基、雙(3,5-二甲基苯基)胺基、雙(4-甲基苯基)胺基。再者，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-吡啶基。

於通式(2)之 Z^1 為 $N-Ar^3$ 時， Ar^3 表示經取代或未經取代之芳基。構成 Ar^3 所表示之芳基之芳香環可為單環亦可為縮合環，作為具體例，可列舉：苯環、萘環。芳基之碳數較佳為6~40，更佳為6~20。關於可取代於 Ar^3 所表示之芳基上之取代基之說明與較佳之範圍，可參照下述 $R^1 \sim R^8$ 所可取之取代基之說明與較佳之範圍。

通式(2)之 $R^1 \sim R^8$ 各自獨立表示氫原子或取代基。 $R^1 \sim R^8$ 可均為氫原子。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吡啶基、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之鹵代烷基、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。該等具體例之中，可進一步經取代基

取代者亦可被取代。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。

烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任意者，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縮合環，作為具體例，可列舉：苯基、萘基。烷氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任意者，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個烷基可相互相同亦可不同，但較佳為相同。二烷基胺基之2個烷基可各自獨立為直鏈狀、分支狀、環狀中之任意者，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。可用作取代基之芳基可為單環亦可為縮合環，作為具體例，可列舉：苯基、萘基。雜芳基可為單環亦可為縮合環，作為具體例，可列舉：吡啶基、噁吡基、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縮合環，作為具體例，可列舉：苯基、萘基。二芳基胺基之2個芳基亦可

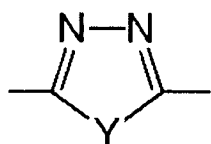
相互鍵結而與胺基之氮原子一起形成環狀結構。例如可列舉9-咪唑基。

通式(2)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 亦可分別相互鍵結形成環狀結構。環狀結構可為芳香環亦可為脂肪環，另外亦可為包含雜原子者，進而環狀結構亦可為2環以上之縮合環。作為此處提及之雜原子，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、吡嗪環、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A表示包含下述通式(3)所表示之結構之n價之基。

[化12]

通式(3)



通式(3)中，Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基。構成Ar⁴所表示之芳基之芳香環可為單環亦可為縮合環，作為具體例，可列舉：苯環、萘環。芳基之碳數較佳為6~40，更佳為6~20。關於可取代於Ar³所表示之芳基上之取代基之說明與較佳之範圍，可參照上述R¹~R⁸所可取之取代基之說明與較佳之範圍。

通式(1)中，n表示1~8中之任一整數。n更佳為1~6，進而較佳為1~4。於n為2以上時，通式(1)之A上鍵結有複數個D。複數個D可相互相同亦可不同。於相同之情形時，具有易合成之優點。

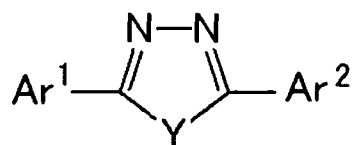
於n為1時，作為受體發揮作用之包含通式(3)之結構之A與作為施

體發揮作用之D各1個而相互鍵結。相對於此，於n為2以上時，於作為受體發揮作用之包含通式(3)之結構之A上鍵結2個以上之作為施體發揮作用之D。若2個以上之D進行鍵結，則通常會擔憂產生如下危險性：作為施體之功能相互抵消，導致分子無法作為發光材料而有效地發揮功能。然而，根據本發明判明，藉由分別遴選出A與D並相互組合，而可提供發光效率較高而具有優異之效果之發光材料。認為其原因在於：以分子等級控制HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital，最高佔用分子軌域)與LUMO(Lower Unoccupied Molecular Orbital，最低未佔用分子軌域)之擴寬，得以滿足作為發光材料而較佳之條件。

通式(1)之A較佳為具有下述通式(4)所表示之結構者。

[化13]

通式(4)



通式(4)中，Y表示O、S或N-Ar⁴。關於Y之說明與較佳之範圍，可參照通式(3)之說明與較佳之範圍。

通式(4)中，Ar¹及Ar²各自獨立表示經取代或未經取代之芳香族基。此處提及之芳香族基意指藉由構成芳香環之環骨架之原子而直接與呋二唑環、噻二唑環或三唑環鍵結的基。芳香環可為單環，亦可為縮合環。又，構成芳香環之環骨架原子可為僅由碳原子構成者，亦可為混雜有碳原子與雜原子者。作為雜原子，可較佳地例示：氮原子、氧原子、硫原子。Ar¹及Ar²之芳香環之環骨架构成原子數較佳為5~20，更佳為5~12。作為芳香環，例如可列舉：苯環或萘環。Ar¹及

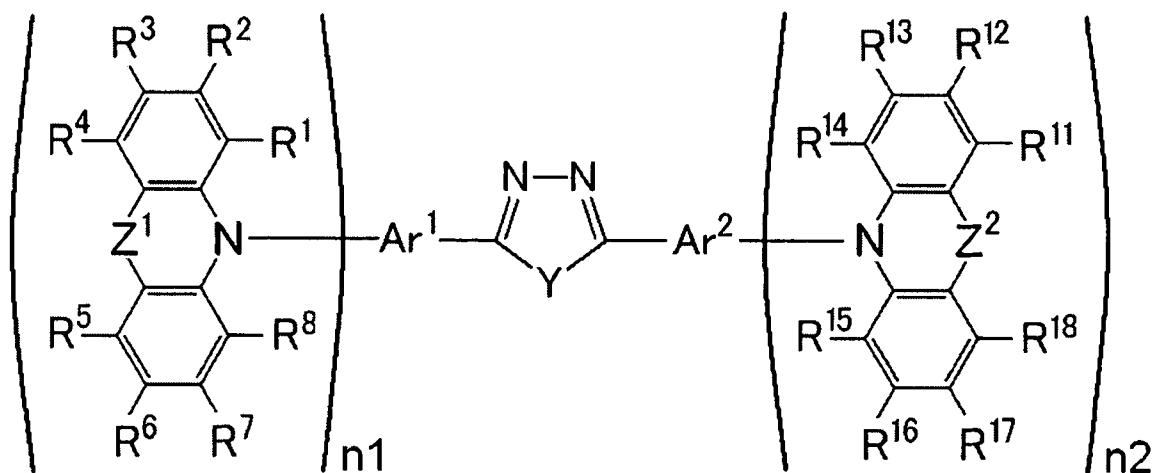
Ar²所表示之芳香族基亦可經除D以外之基取代。關於此種取代基之說明與較佳之範圍，可參照上述R¹~R⁸所可取之取代基之說明與較佳之範圍。Ar¹與Ar²可相同亦可不同，但若相同則具有易合成之優點。

D進行鍵結之位置並無特別限制。例如D可分別鍵結於Ar¹之芳香族基與Ar²之芳香族基兩者上，亦可僅鍵結於任一者上。又，鍵結於Ar¹之芳香族基上之D之個數與鍵結於Ar²之芳香族基上之D之個數可相同亦可不同。若相同則具有易合成之優點。作為較佳之態樣，可列舉：僅Ar¹之芳香族基上鍵結有1個D之態樣、Ar¹與Ar²之芳香族基上各鍵結有1個D之態樣、Ar¹與Ar²之芳香族基上各鍵結有2個D之態樣、Ar¹與Ar²之芳香族基上各鍵結有3個D之態樣。

通式(1)所表示之化合物較佳為具有下述通式(5)所表示之結構者。

[化14]

通式(5)



通式(5)中，Z¹及Z²各自獨立表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵，R²¹~R²⁴各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基。Ar¹及Ar²各自獨立表示經取代或

未經取代之芳香族基。Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基。R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁸各自獨立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、R¹¹與R¹²、R¹²與R¹³、R¹³與R¹⁴、R¹⁵與R¹⁶、R¹⁶與R¹⁷、R¹⁷與R¹⁸亦可分別相互鍵結形成環狀結構。其中，於Z¹為單鍵時，R¹~R⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基，於Z²為單鍵時，R¹¹~R¹⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基。關於通式(5)中之Z¹、Z²、Ar¹、Ar²、Y、R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁸之說明與較佳之範圍，可參照通式(2)~(4)之Z¹、Ar¹、Ar²、Y及R¹~R⁸之說明與較佳之範圍。

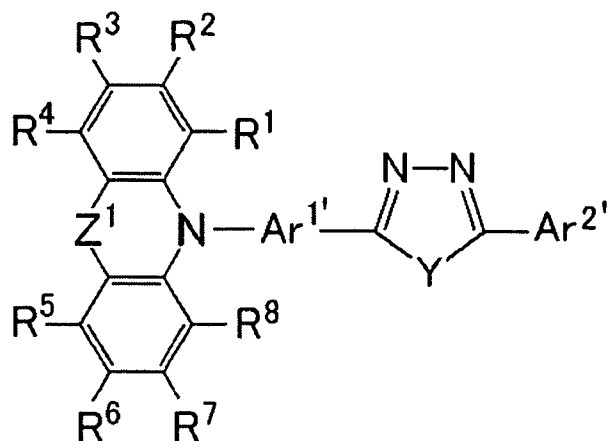
通式(5)中之n1及n2各自獨立表示0~8中之任一整數。其中，n1與n2之和為1~8。於n1為2~8中之任一整數時，n1個環狀結構可相同亦可不同，又，於n2為2~8中之任一整數時，n2個環狀結構可相同亦可不同。

作為通式(5)中之較佳之態樣，可列舉：Z¹及Z²各自獨立為O、S、N-Ar³或單鍵之情形，Y為O或N-Ar³之情形，Ar¹及Ar²所表示之芳香族基之芳香環為苯環之情形。又，亦可列舉：n1與n2相同之情形、或n1為1且n2為0之情形。

通式(1)所表示之化合物較佳為具有下述通式(6)所表示之結構者。

[化15]

通式(6)



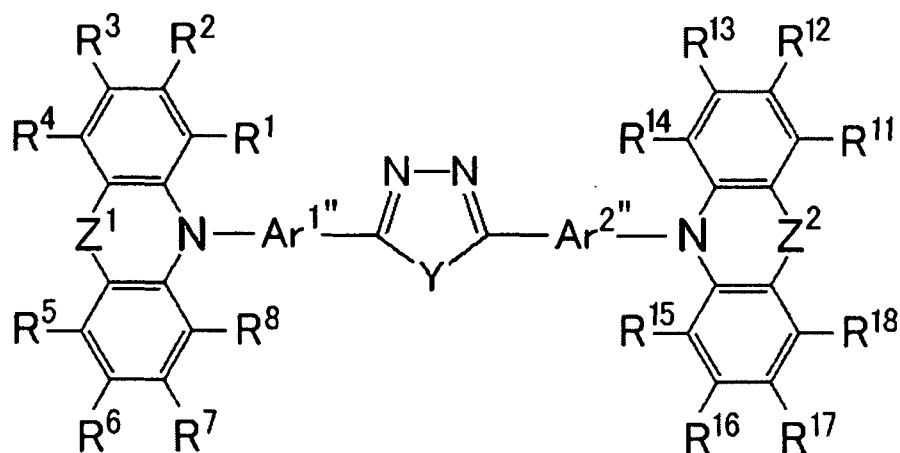
通式(6)中， Z^1 表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 、N-Ar³或單鍵， $R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基。Ar^{1'}表示經取代或未經取代之伸芳基。Ar^{2'}表示經取代或未經取代之芳基。Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基。 $R^1 \sim R^8$ 各自獨立表示氫原子或取代基。 R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 亦可分別相互鍵結形成環狀結構。其中，於 Z^1 為單鍵時， $R^1 \sim R^8$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基。關於通式(6)中之 Z^1 、Y、 $R^1 \sim R^8$ 之說明與較佳之範圍，可參照通式(2)及通式(3)中所對應之基之說明與較佳之範圍。

通式(6)之Ar^{1'}所表示之伸芳基較佳為構成芳香環之骨架之碳數為6~14，更佳為碳數6~10。例如可列舉：1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基，較佳為1,4-伸苯基、1,3-伸苯基。通式(6)之Ar^{2'}所表示之芳基較佳為構成芳香環之骨架之碳數為6~14，更佳為碳數6~10。例如可列舉：苯基、萘基。Ar^{1'}所表示之伸芳基與Ar^{2'}所表示之芳基亦可經取代基取代。關於取代基之說明與較佳之範圍，可參照上述 $R^1 \sim R^8$ 所可取之取代基之說明與較佳之範圍。

通式(1)所表示之化合物較佳為具有下述通式(7)所表示之結構者。

[化16]

通式(7)



通式(7)中， Z^1 及 Z^2 各自獨立表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵，R²¹~R²⁴各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基。Ar^{1''}及Ar^{2''}各自獨立表示經取代或未經取代之伸芳基。Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基。R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁸各自獨立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、R¹¹與R¹²、R¹²與R¹³、R¹³與R¹⁴、R¹⁵與R¹⁶、R¹⁶與R¹⁷、R¹⁷與R¹⁸亦可分別相互鍵結形成環狀結構。

其中，於 Z^1 為單鍵時，R¹~R⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基，於 Z^2 為單鍵時，R¹¹~R¹⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基。

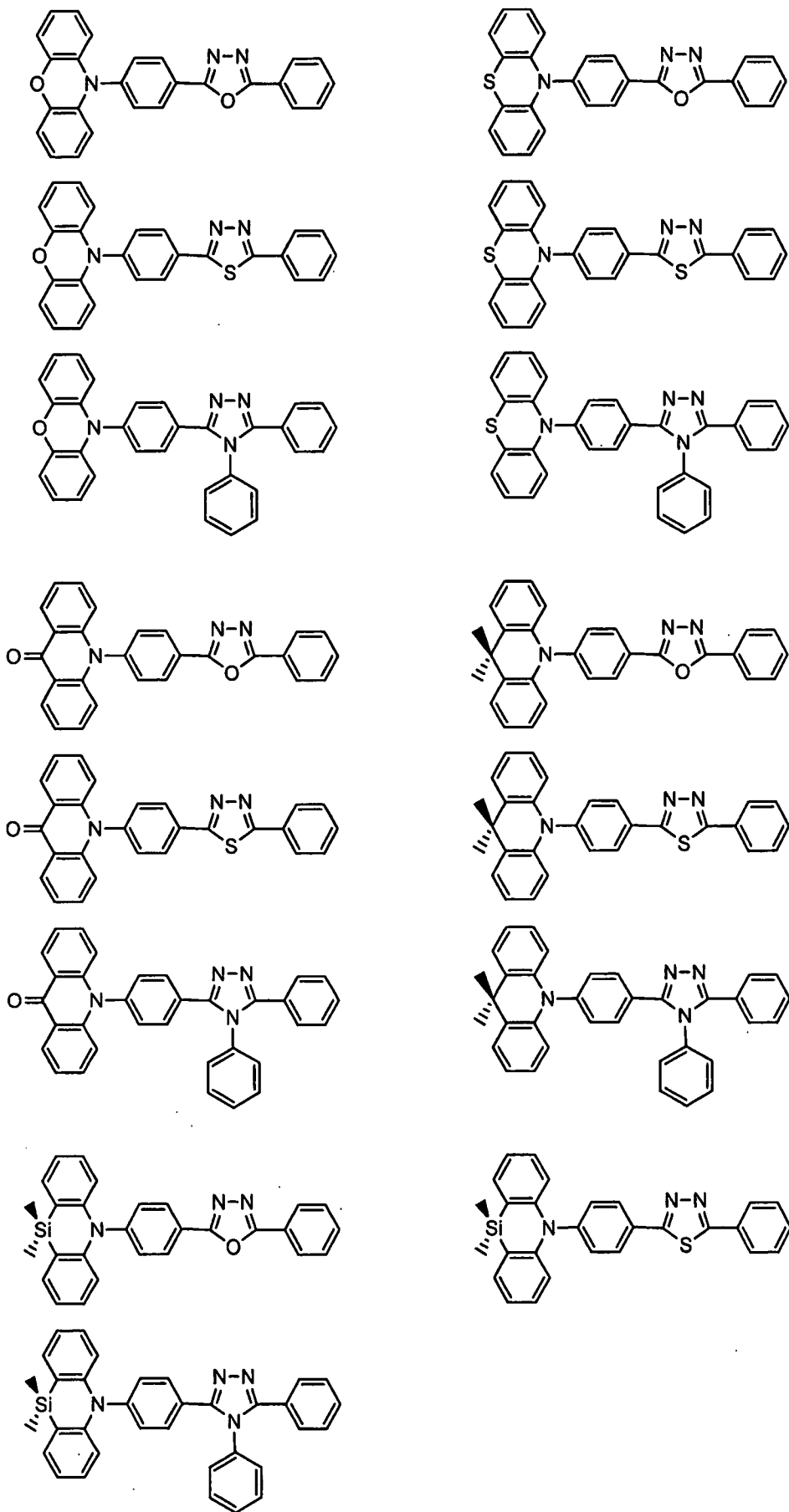
關於通式(7)中之 Z^1 、 Z^2 、Y、R¹~R⁸及R¹¹~R¹⁸之說明與較佳之範圍，可參照通式(2)~(4)中之 Z^1 、Ar¹、Ar²、Y及R¹~R⁸之說明與較佳之範圍。又，關於通式(7)中之Ar^{1''}及Ar^{2''}之說明與較佳之範圍，可參照通式(6)中之Ar^{1'}之說明與較佳之範圍。

通式(7)中， Z^1 與 Z^2 相同、Ar^{1''}與Ar^{2''}相同、R¹與R¹⁴相同、R²與

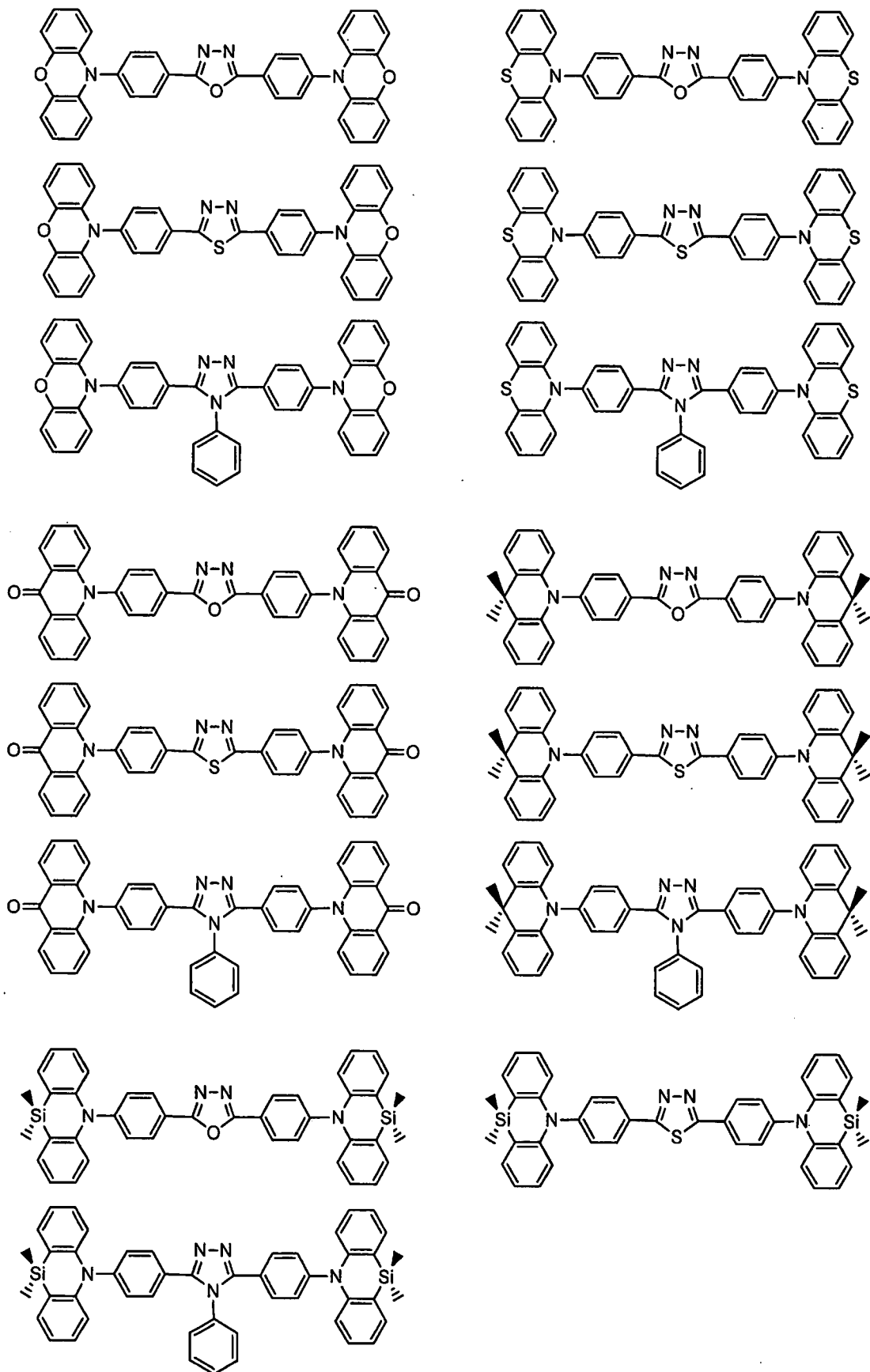
R^{13} 相同、 R^3 與 R^{12} 相同、 R^4 與 R^{11} 相同、 R^5 與 R^{18} 相同、 R^6 與 R^{17} 相同、 R^7 與 R^{16} 相同、且 R^8 與 R^{15} 相同之化合物具有易合成等優點。

以下例示通式(1)所表示之化合物之具體例。然而，本發明中可使用之通式(1)所表示之化合物不應由該等具體例作限定性地解釋。

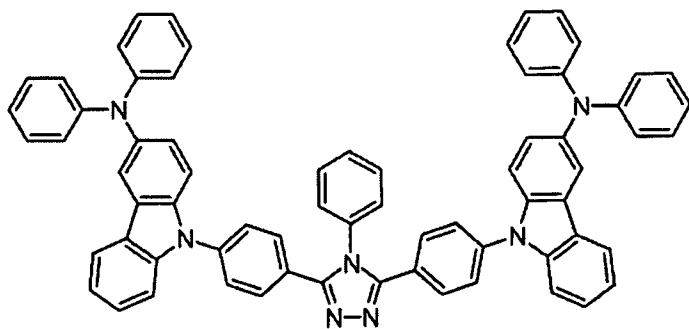
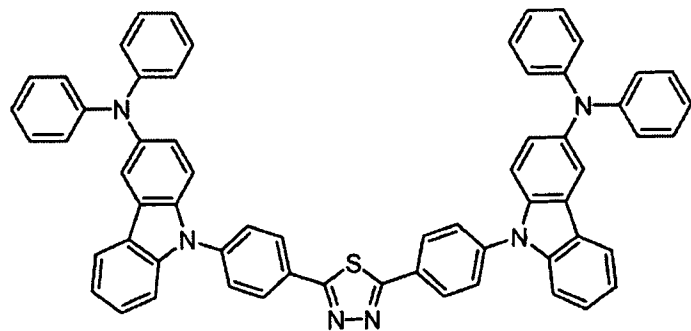
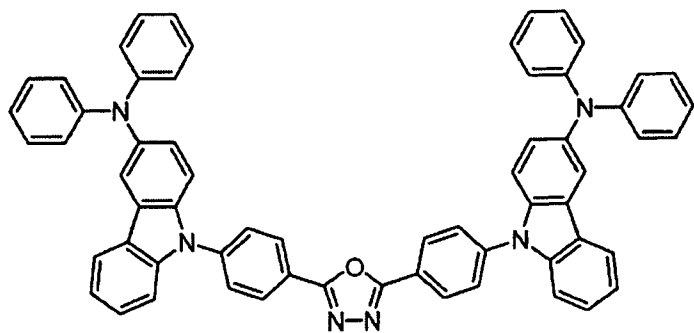
[化17]



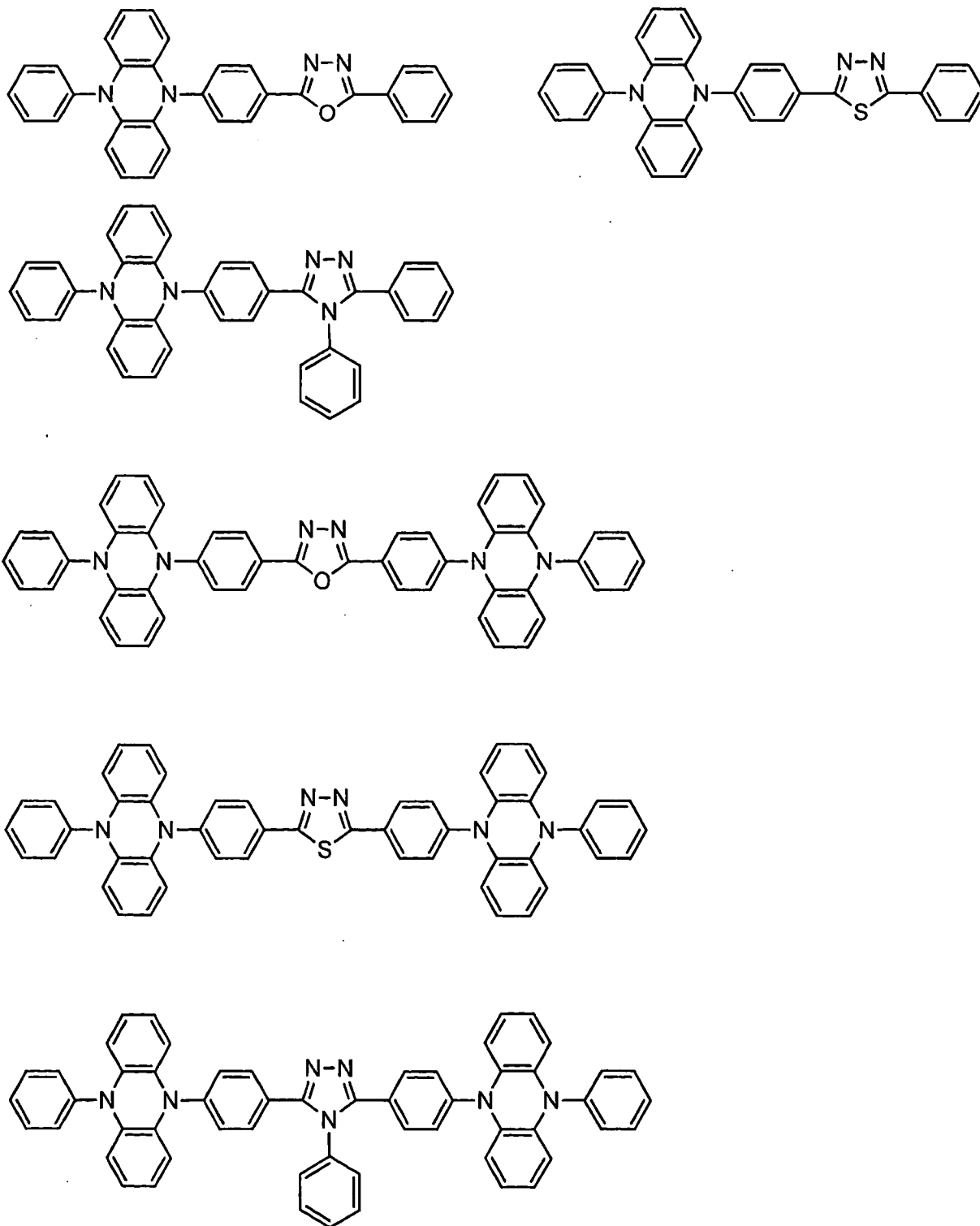
[化18]



[化19]



[化20]



通式(1)所表示之化合物之分子量例如於意欲藉由蒸鍍法製膜包含通式(1)所表示之化合物之有機層而利用之情形時，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。

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

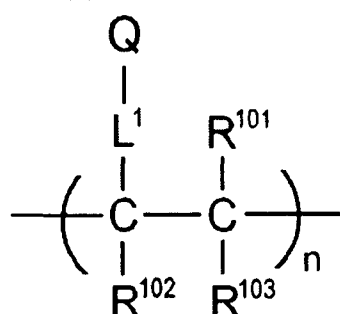
亦考慮應用本發明，使用分子內包含複數個通式(1)所表示之結構的化合物作為發光材料。

例如考慮藉由預先使聚合性基存在於通式(1)所表示之結構中，使該聚合性基聚合而獲得聚合物，使用該聚合物作為發光材料。具體而言，考慮準備於通式(1)之A或D之任一者中含有聚合性官能基之單體，使其單獨聚合或與其他單體一起進行共聚合，藉此獲得具有重複單元之聚合物，使用該聚合物作為發光材料。或者亦考慮藉由使具有通式(1)所表示之結構之化合物彼此偶合而獲得二聚物或三聚物，使用該等作為發光材料。

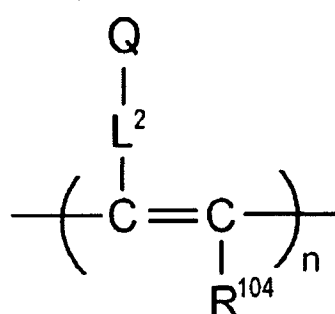
作為具有包含通式(1)所表示之結構之重複單元的聚合物之例，可列舉包含下述通式(8)或(9)所表示之結構之聚合物。

[化21]

通式(8)



通式(9)



通式(8)及(9)中，Q表示包含通式(1)所表示之結構之基，L¹及L²表示連結基。連結基之碳數較佳為0~20，更佳為1~15，進而較佳為2~10。連結基較佳為具有-X¹¹-L¹¹-所表示之結構者。此處，X¹¹表示氧原子或硫原子，較佳為氧原子。L¹¹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。

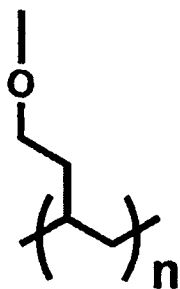
通式(8)及(9)中， R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 各自獨立表示取代基。較佳為碳數1～6之經取代或未經取代之烷基、碳數1～6之經取代或未經取代之烷氧基、鹵素原子，更佳為碳數1～3之未經取代之烷基、碳數1～3之未經取代之烷氧基、氟原子、氯原子，進而較佳為碳數1～3之未經取代之烷基、碳數1～3之未經取代之烷氧基。

L^1 及 L^2 所表示之連結基可鍵結於構成Q之通式(1)之結構之A或D上，通式(2)之結構之 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 Ar^3 中之任一者上，通式(4)之 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^4 中之任一者上，通式(5)之 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 中之任一者上，通式(6)之 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $Ar^{1'}$ 、 $Ar^{2'}$ 、 Ar^3 、 Ar^4 中之任一者上，通式(7)之 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $Ar^{1''}$ 、 $Ar^{2''}$ 、 Ar^3 、 Ar^4 中之任一者上。亦可於1個Q上連結2個以上之連結基而形成交聯結構或網狀結構。

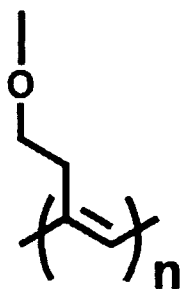
作為重複單元之具體結構例，可列舉下述式(10)～(13)所表示之結構。

[化22]

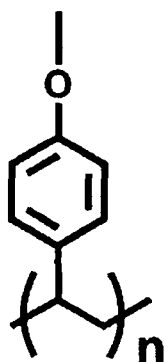
式(10)



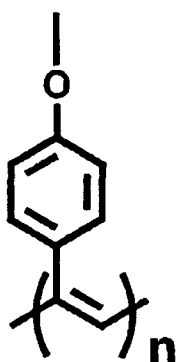
式(11)



式(12)

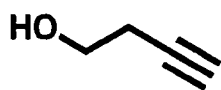


式(13)



具有包含該等式(10)~(13)之重複單元的聚合物可藉由如下方式合成：預先於通式(1)之結構之A或D之任一者中導入羥基，將其作為連結子使下述化合物反應而導入聚合性基，使該聚合性基聚合。

[化23]

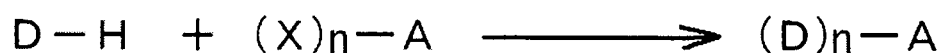


分子內包含通式(1)所表示之結構之聚合物可為僅由具有通式(1)所表示之結構之重複單元構成之聚合物，亦可為包含具有其以外之結構之重複單元之聚合物。又，聚合物中所含之具有通式(1)所表示之結構之重複單元可為單一種類，亦可為2種以上。作為不具有通式(1)所表示之結構之重複單元，可列舉由通常之用於共聚合之單體所衍生者。例如可列舉由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不飽和鍵之單體所衍生之重複單元。

[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進行組合而合成。例如可根據以下之流程而合成。

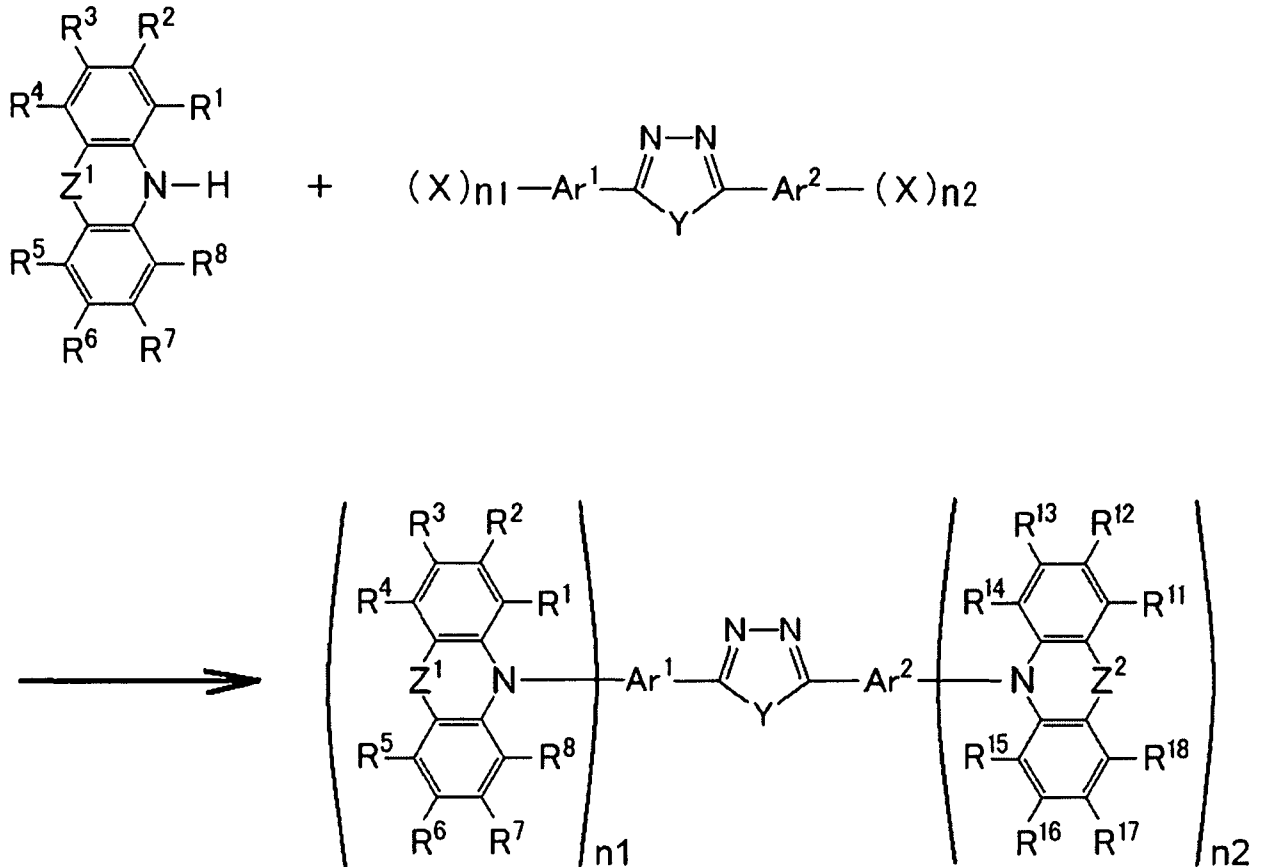
[化24]



關於上式中之D、A及n之說明，可參照通式(1)中所對應之記載。上式中之X表示鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氯原子、溴原子、碘原子。

通式(1)所表示之化合物中之例如通式(5)所表示之化合物可藉由以下之流程而合成。

[化25]



關於上式中之 Z^1 、 Z^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y 、 $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 n_1 及 n_2 之說明，可參照通式(5)中所對應之記載。上式中之 X 表示鹵素原子。

上述2個流程中之反應係應用公知之偶合反應者，可適當選擇公知之反應條件使用。關於上述反應之詳細說明，可參考後述合成例。又，通式(1)所表示之化合物亦可藉由組合其他公知之合成反應而進行合成。

[有機發光元件]

本發明之通式(1)所表示之化合物可用作有機發光元件之發光材料。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延遲螢光之延遲螢光材料(延遲螢光體)。使用此種化合物作為發光材料之有機發光元件具有放射延遲螢光、發光效率較高之特徵。若以有機電致發光元件為例對該原理進行說明則如下所述。

於有機電致發光元件中，由正負之兩電極向發光材料注入載子，產生激發狀態之發光材料而發光。通常，於載子注入型有機電致發光元件之情形時，於所產生之激子中，被激發成激發單重態者為25%，剩餘之75%被激發成激發三重態。因此，利用來自激發三重態之發光即磷光者的能量利用效率較高。然而，由於激發三重態壽命較長，故而多會發生激發狀態之飽和或由與激發三重態之激子之相互作用引起之能量失活，通常磷光之量子產率並不高。另一方面，延遲螢光材料係藉由系間轉換(Inter-system crossing)等使能量轉變為激發三重態後，藉由三重態-三重態湮沒或熱能之吸收而反系間轉換為激發單重態，從而放射螢光。於有機電致發光元件中，認為其中藉由熱能吸收之熱活化型延遲螢光材料尤為有用。於有機電致發光元件中利用延遲螢光材料之情形時，激發單重態之激子如通常般放射螢光。另一方面，激發三重態之激子吸收器件(device)所產生之熱而向激發單重態進行系間轉換，從而放射螢光。此時，由於為來自激發單重態之發光，故而為與螢光同波長下之發光，且藉由自激發三重態向激發單重態之系間轉換，所產生之光之壽命(發光壽命)變得比通常之螢光或磷光長，因此觀察到較該等延遲之螢光。可將其定義為延遲螢光。若使用上述熱活化型激子移動機制，則藉由於載子注入後經過熱能之吸收，而可將通常僅產生25%之激發單重態化合物之比率提昇至25%以上。若使用即便於未達100°C之較低之溫度下亦會發出較強螢光及延遲螢光的化合物，則利用器件之熱而充分地產生自激發三重態向激發單重態之系間轉換，從而放射延遲螢光，因此可飛躍性地提高發光效率。

藉由使用本發明之通式(1)所表示之化合物作為發光層之發光材料，可提供有機光致發光元件(有機PL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。此時，本發明之通式(1)所表示之

化合物亦可為具有作為所謂輔助摻雜劑而輔助發光層所含之其他發光材料之發光的功能者。即，發光層所含之本發明之通式(1)所表示之化合物亦可為具有發光層所含之主體材料之最低激發單重態能階與發光層所含之其他發光材料之最低激發單重態能階之間的最低激發單重態能階者。

有機光致發光元件具有於基板上至少形成發光層之構造。又，有機電致發光元件具有至少陽極、陰極、及於陽極與陰極之間形成有機層之構造。有機層係至少包含發光層者，可為僅由發光層構成者，亦可為除發光層以外亦具有1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。於圖1中顯示具體之有機電致發光元件之構造例。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，基板與發光層之說明亦相當於有機光致發光元件之基板與發光層。

(基板)

本發明之有機電致發光元件較佳為由基板支持。該基板並無特別限制，只要為自先前以來有機電致發光元件所慣用者即可，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，可較佳地使用將功函數較大(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。作為上述電極材料之具體例，可列舉：Au等金屬、CuI、氧化銦錫(ITO)、SnO₂、ZnO等導電性透明材料。又，亦可使用IDIXO

($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)等可製作非晶質且透明之導電膜之材料。陽極可藉由蒸鍍或濺鍍等方法形成該等電極材料之薄膜，利用光微影法形成所期望之形狀之圖案，或者於不太需要圖案精度之情形(100 μm 以上左右)時，亦可於上述電極材料之蒸鍍或濺鍍時經由所期望之形狀之光罩形成圖案。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，亦可採用印刷方式、塗佈方式等濕式成膜法。於自該陽極提取所發出之光之情形時，較理想為使透過率大於10%，又，作為陽極之薄片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下。進而，雖然膜厚亦取決於材料，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，可使用將功函數較小(4 eV以下)之金屬(稱為電子注入性金屬)、合金、導電性化合物及該等之混合物作為電極材料者。作為上述電極材料之具體例，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、稀土類金屬等。該等之中，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大於該電子注入性金屬且穩定之金屬即第二金屬的混合物，例如較佳為鎂/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形成該等電極材料之薄膜而製作。又，作為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，為了使所發出之光透過，只要有機電致發光元件之陽極或陰極中之任一者為透明或半透明，則發光亮度提高，從而為較佳之形態。

又，藉由將陽極之說明中所列舉之導電性透明材料用於陰極，而可製作透明或半透明之陰極，藉由應用該陰極，可製作陽極與陰極

兩者均具有透過性之元件。

(發光層)

發光層為藉由分別自陽極及陰極所注入之電洞及電子再結合而產生激子後發光之層，亦可於發光層中單獨使用發光材料，但較佳為包含發光材料與主體材料。作為發光材料，可使用自通式(1)所表示之本發明之化合物群中選擇之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產生之單重態激子及三重態激子封閉於發光材料中。因此，較佳為於發光層中使用發光材料以及主體材料。作為主體材料，可使用激發單重態能量、激發三重態能量之至少任一者具有高於本發明之發光材料之值的有機化合物。其結果可將本發明之發光材料所產生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，可充分地提昇其發光效率。當然，亦存在即便無法充分地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況，因此，只要為能夠實現較高之發光效率之主體材料，則可無特別制約地用於本發明。於本發明之有機發光元件或有機電致發光元件中，發光係由發光層所含之本發明之發光材料產生。該發光包含螢光發光及延遲螢光發光兩者。然而，亦可使發光之一部分或部分地包含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所含之量較佳為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，較佳為如下有機化合物：具有電洞傳輸能力、電子傳輸能力，並且防止發光之長波長化，再者具有較高之玻璃轉移溫度。

(注入層)

所謂注入層，係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之層，有電洞注入層與電子注入層，可使之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)

阻擋層為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，阻擋電子向電洞傳輸層移動而通過發光層。同樣地，電洞阻擋層可配置於發光層與電子傳輸層之間，阻擋電洞向電子傳輸層移動而通過發光層。又，阻擋層可用於阻擋激子擴散至發光層之外側。即，電子阻擋層、電洞阻擋層分別可亦兼備作為激子阻擋層之功能。本說明書中提及之電子阻擋層或激子阻擋層係以一層包含具有電子阻擋層及激子阻擋層之功能之層的含義下使用。

(電洞阻擋層)

所謂電洞阻擋層，於廣義上具有電子傳輸層之功能。電洞阻擋層具有一面傳輸電子一面阻擋電洞到達電子傳輸層之作用，藉此可提高於發光層中之電子與電洞之再結合機率。作為電洞阻擋層之材料，可視需要使用後述電子傳輸層之材料。

(電子阻擋層)

所謂電子阻擋層，於廣義上具有傳輸電洞之功能。電子阻擋層具有一面傳輸電洞一面阻擋電子到達電洞傳輸層之作用，藉此可提高於發光層中之電子與電洞再結合之機率。

(激子阻擋層)

所謂激子阻擋層，係用以阻擋藉由於發光層內電洞與電子再結合所產生之激子向電荷傳輸層擴散之層，藉由插入本層可將激子有效率地封閉於發光層內，而可提高元件之發光效率。激子阻擋層可與發

光層隣接地插於陽極側、陰極側中之任一側，亦可同時插於兩側。即，於在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與發光層隣接地插入該層，於插於陰極側之情形時，可於發光層與陰極之間與發光層隣接地插入該層。又，於陽極及與發光層之陽極側隣接之激子阻擋層之間可具有電洞注入層或電子阻擋層等，於陰極及與發光層之陰極側隣接之激子阻擋層之間可具有電子注入層、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，係具有電洞之注入性或傳輸性、電子之障壁性中之任一性質者，可為有機物、無機物中之任意者。作為可使用之公知之電洞傳輸材料，例如可列舉：三唑衍生物、嘮二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡啶唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、吡啶衍生物及吡啶酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查爾酮衍生物、嘮唑衍生物、苯乙烯基蔥衍生物、萸酮衍生物、腓衍生物、萘衍生物、矽氮烷衍生物、苯胺系共聚物，又，可列舉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(有時亦兼作為電洞阻擋材料)，只要具有將自

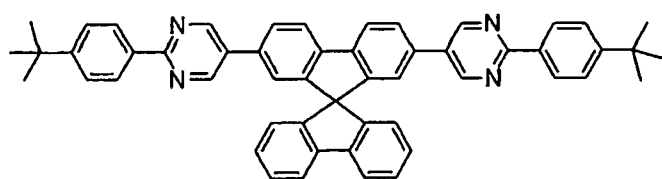
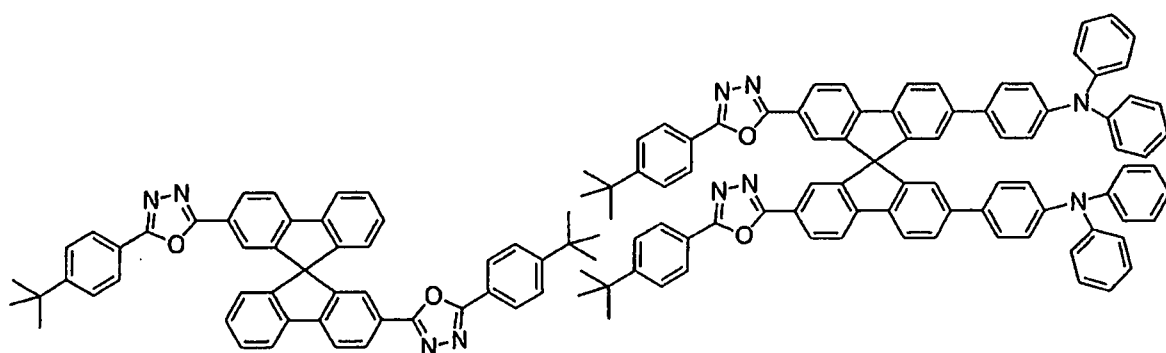
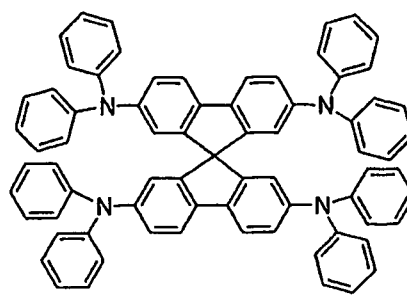
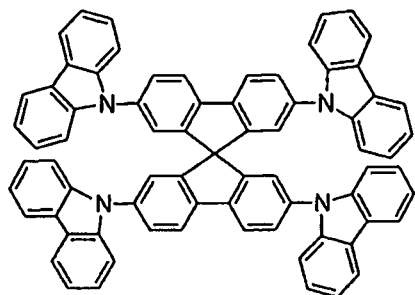
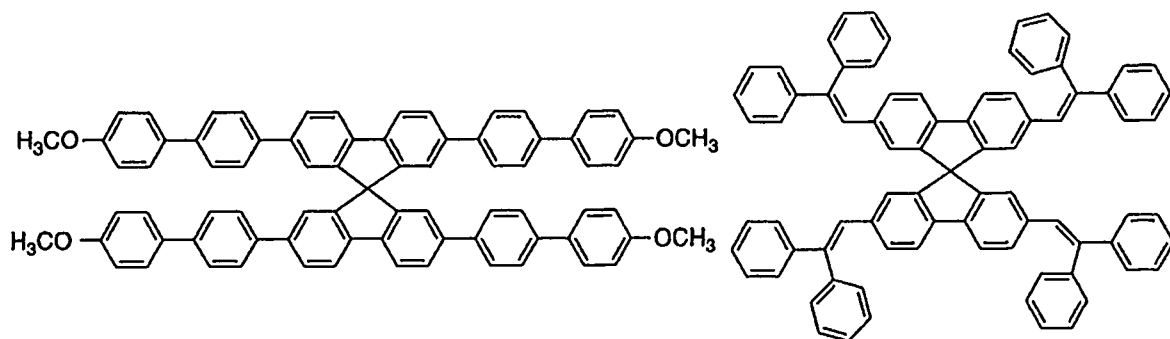
陰極注入之電子傳輸至發光層之功能即可。作為可使用之電子傳輸層，例如可列舉：硝基取代萸衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二醯亞胺、亞萸基甲烷衍生物、蔥醌二甲烷及蔥酮衍生物、喹二唑衍生物等。進而，於上述喹二唑衍生物中將喹二唑環之氧原子取代為硫原子之噻二唑衍生物、已知為拉電子基之具有噻喹啉環之噻喹啉衍生物亦可用作電子傳輸材料。進而，亦可使用將該等材料導入高分子鏈、或將該等材料作為高分子之主鏈之高分子材料。

於製作有機電致發光元件時，不僅可將通式(1)所表示之化合物用於發光層，亦可將其用於發光層以外之層。此時，用於發光層之通式(1)所表示之化合物與用於發光層以外之層之通式(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，可以乾式製程、濕式製程中之任一製程進行製作。

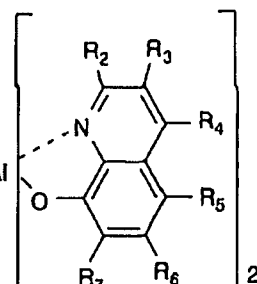
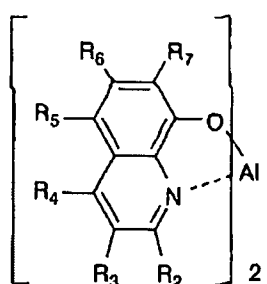
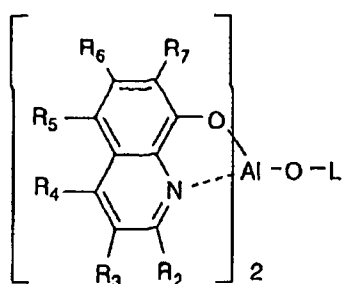
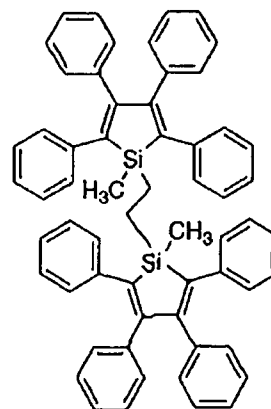
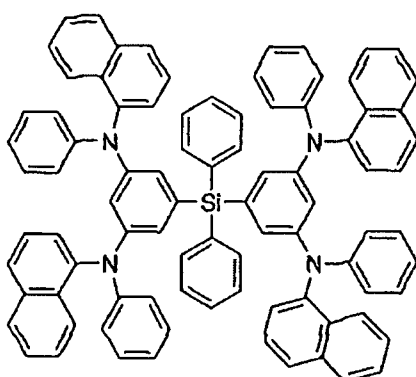
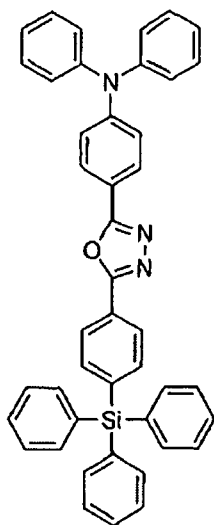
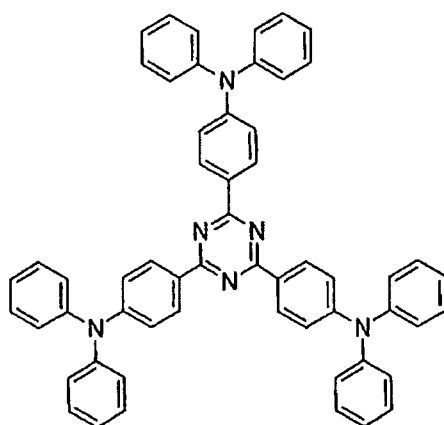
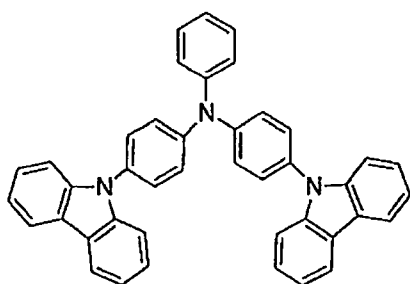
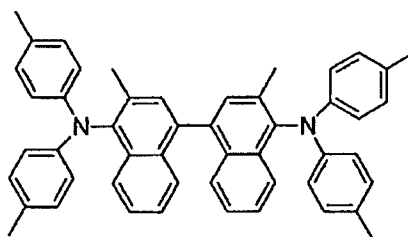
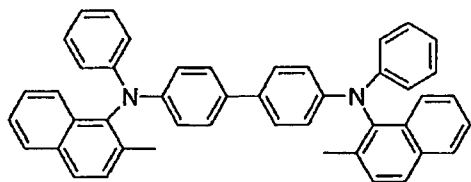
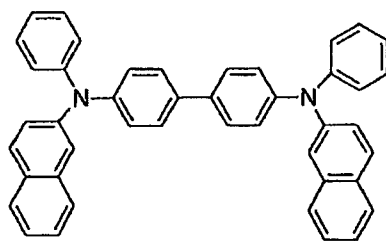
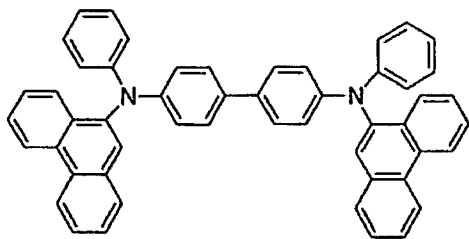
以下具體地例示可用於有機電致發光元件之較佳之材料。其中，可用於本發明中之材料並不由以下之例示化合物作限定性地解釋。又，即便為作為具有特定功能之材料所例示之化合物，亦可轉用作具有其他功能之材料。再者，以下之例示化合物之結構式中之R、R'、R₁~R₁₀各自獨立表示氫原子或取代基。X表示形成環骨架之碳原子或雜原子，n表示3~5之整數，Y表示取代基，m表示0以上之整數。

首先，列舉亦可用作發光層之主體材料之較佳之化合物。

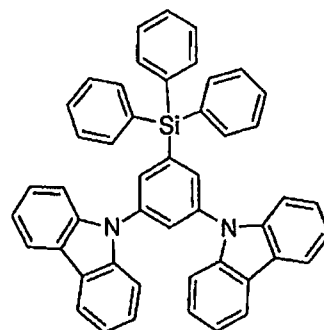
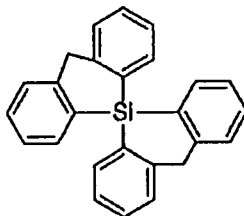
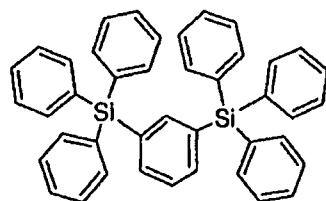
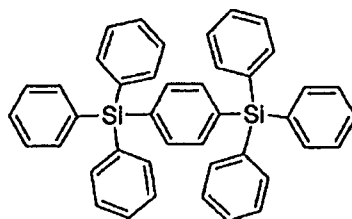
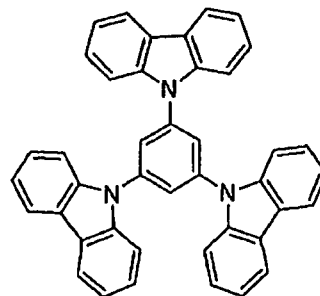
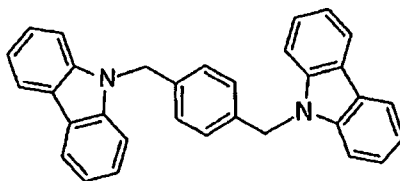
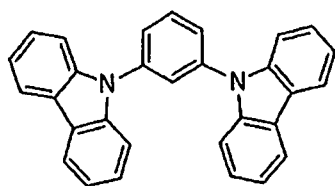
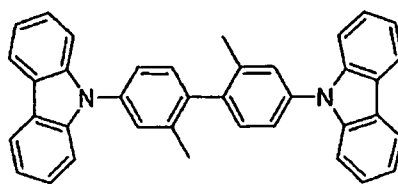
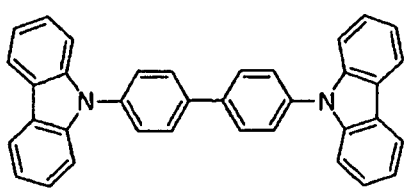
[化26]



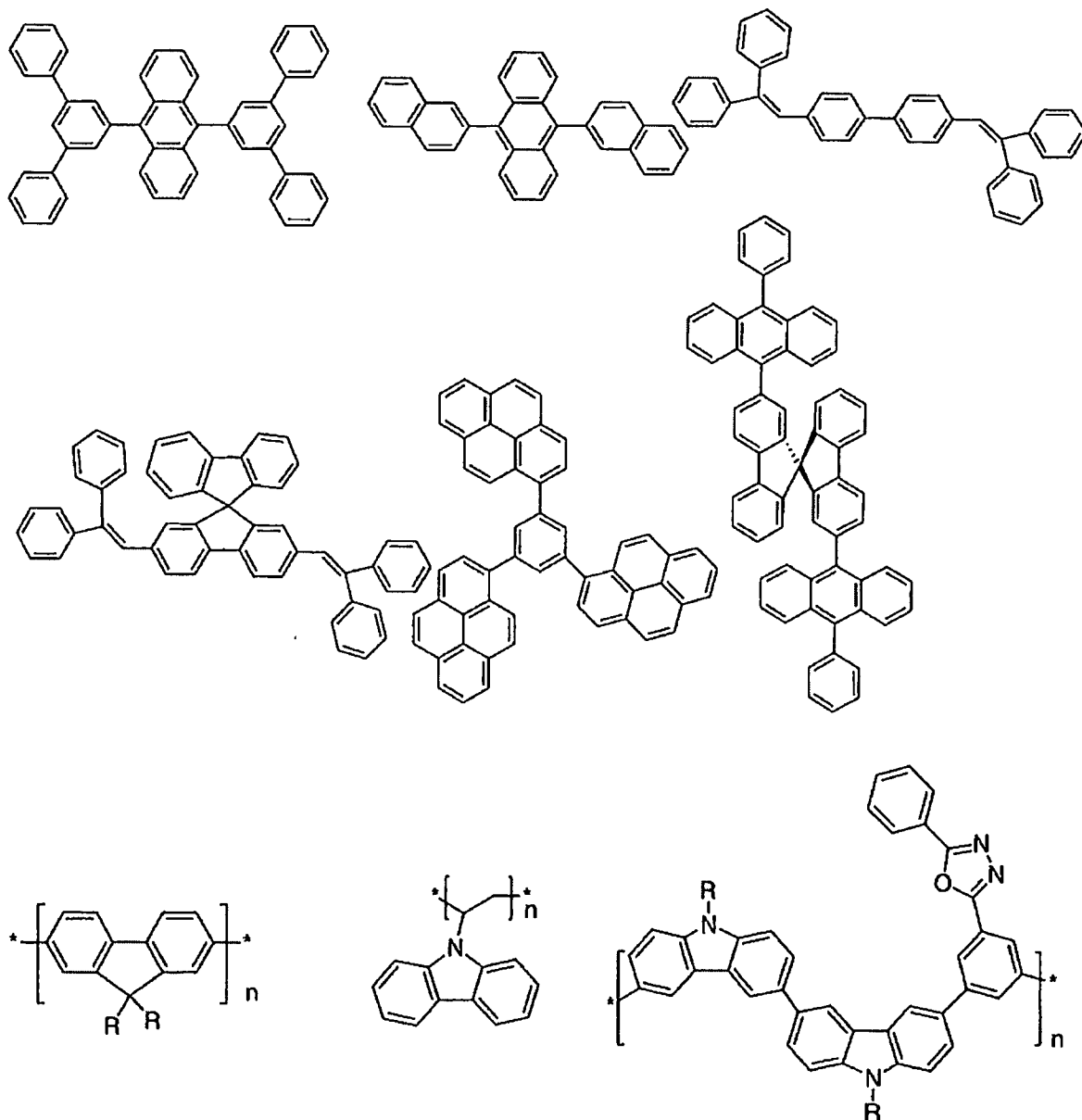
[化27]



[化28]

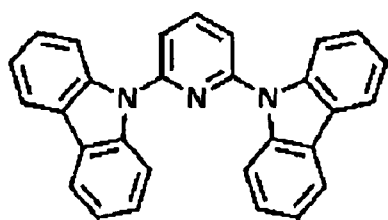
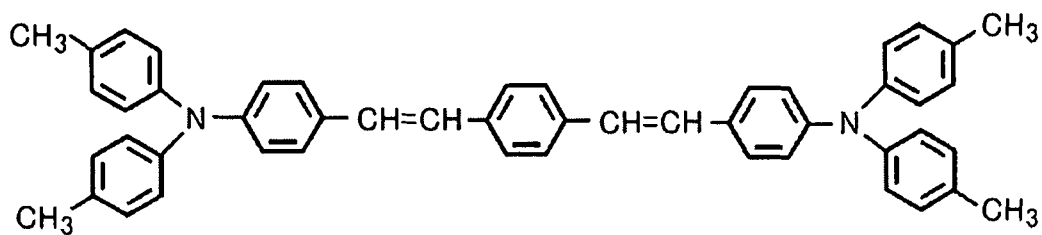
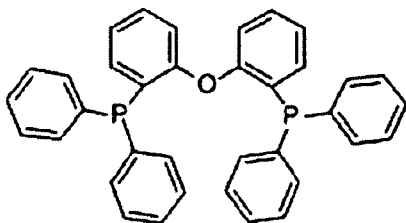


[化29]



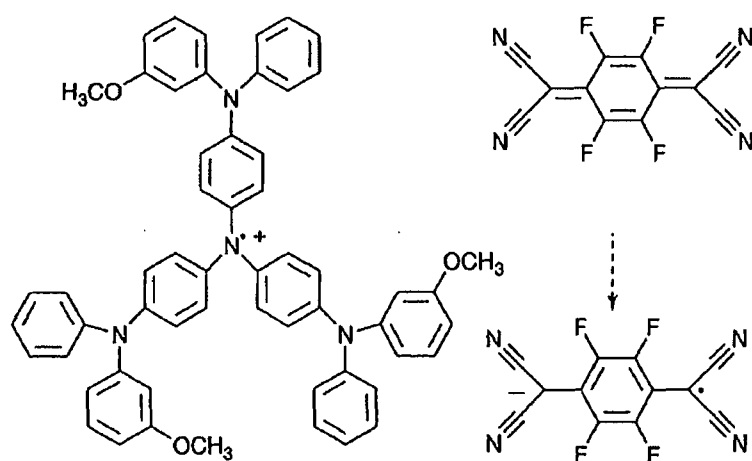
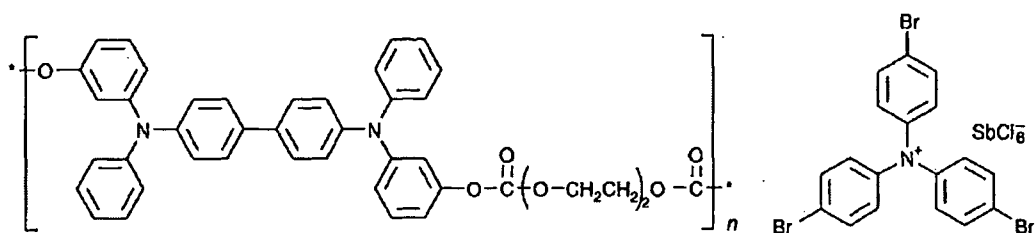
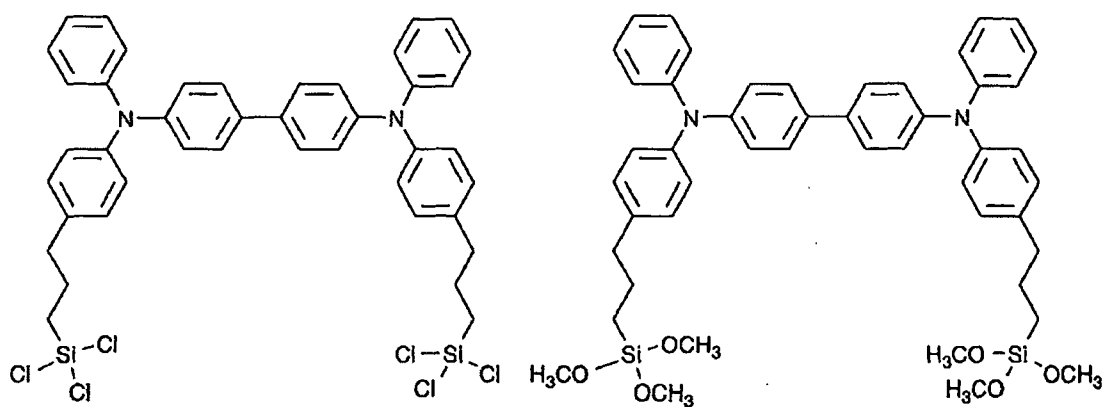
[化30]

201434832



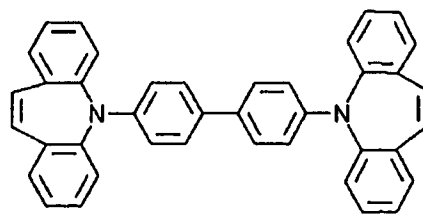
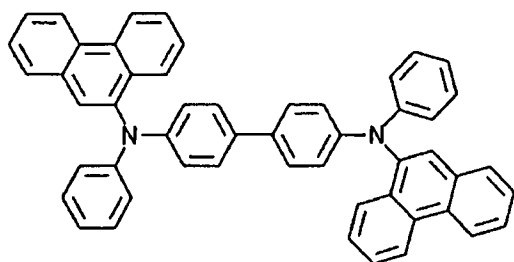
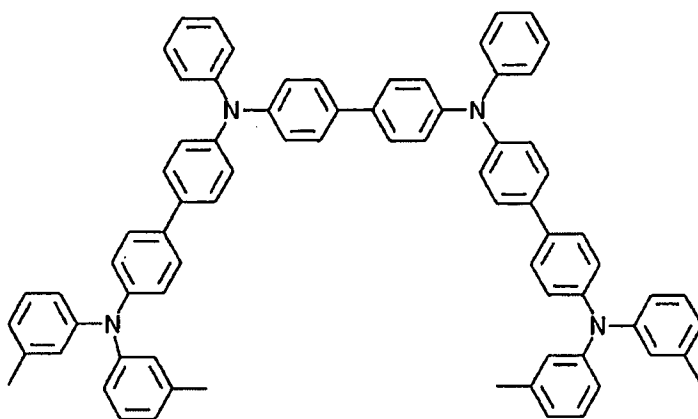
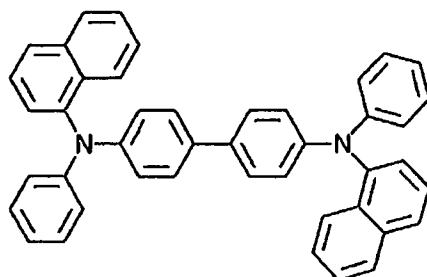
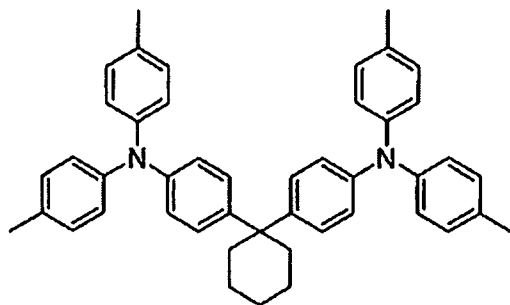
其次，列舉可用作電洞注入材料之較佳之化合物例。

[化31]

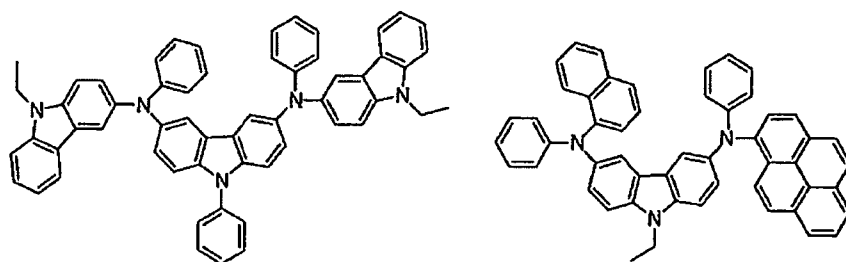
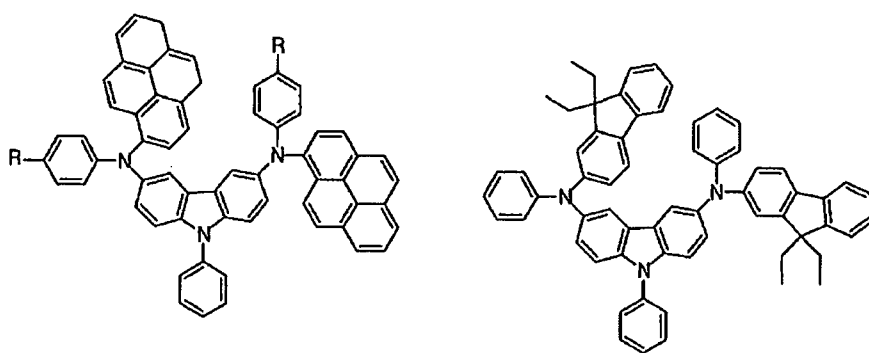
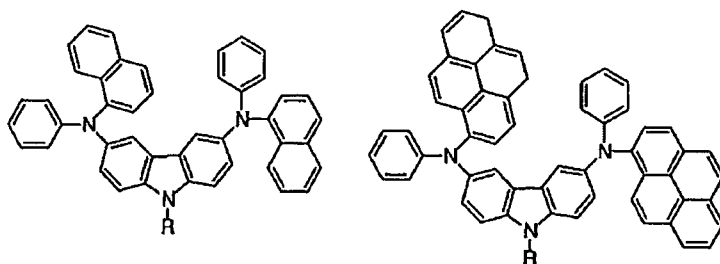
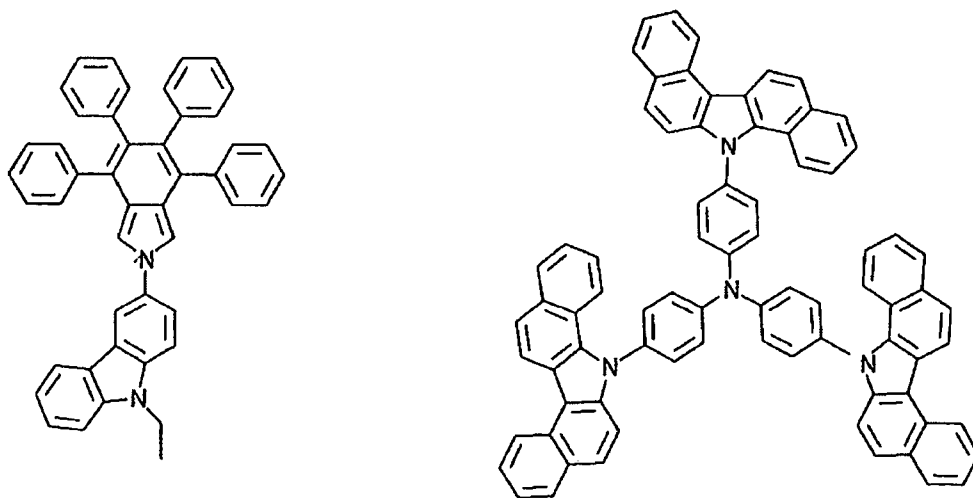


其次，列舉可用作電洞傳輸材料之較佳之化合物例。

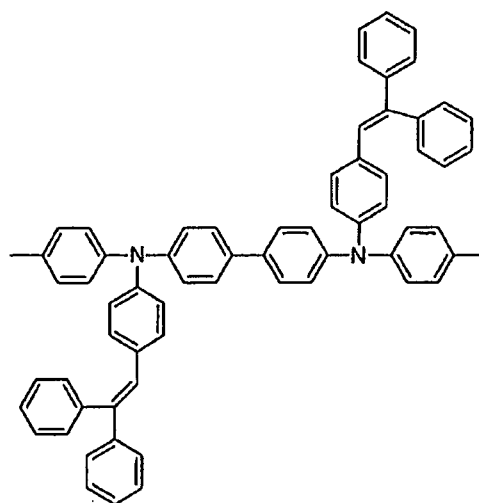
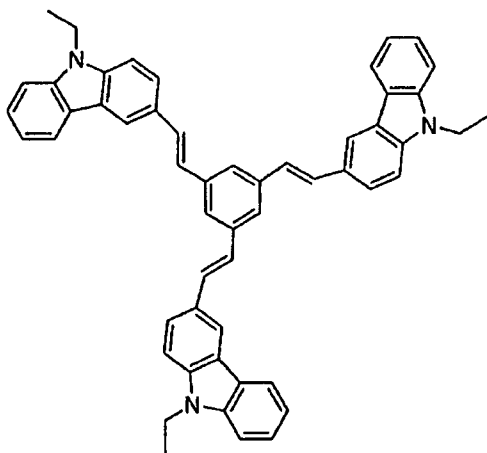
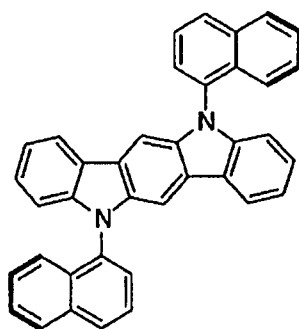
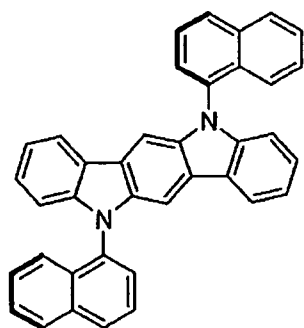
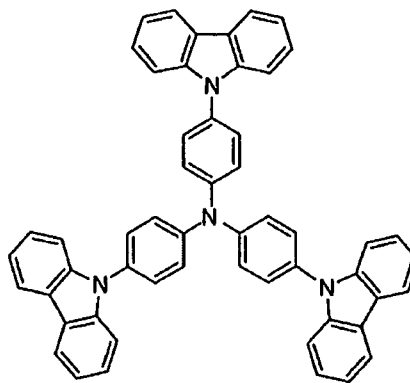
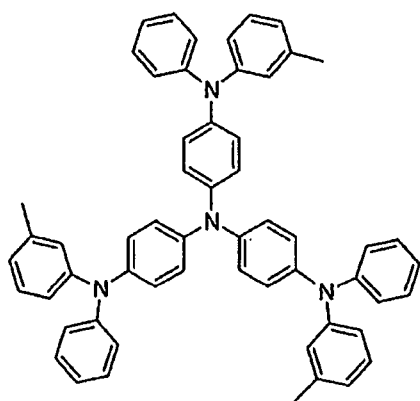
[化32]



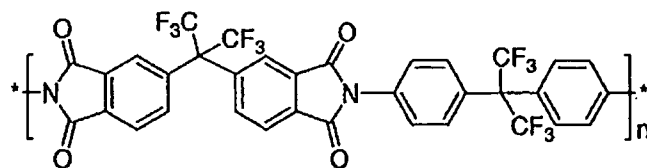
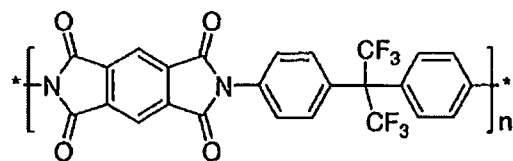
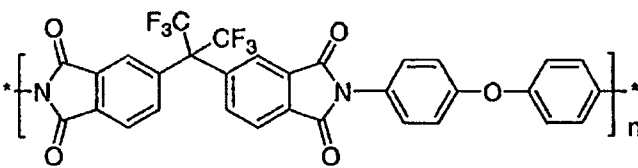
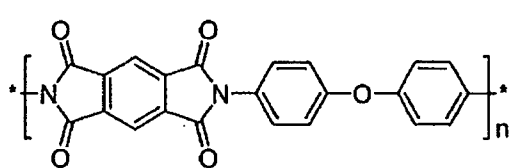
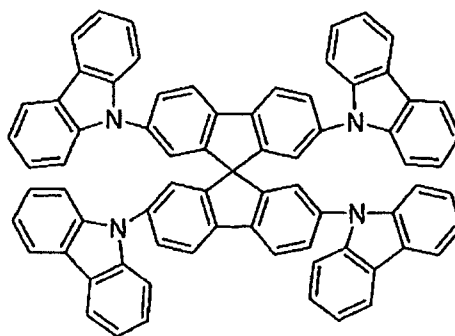
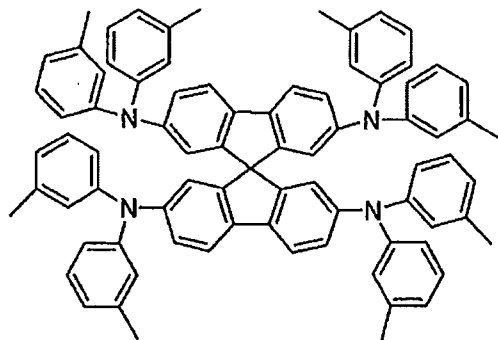
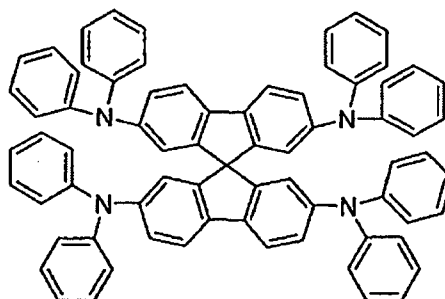
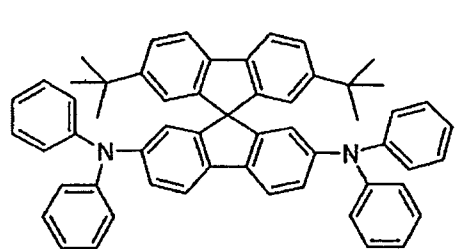
[化33]



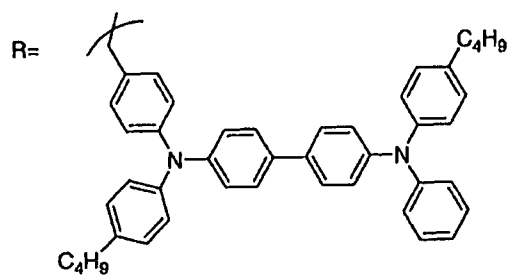
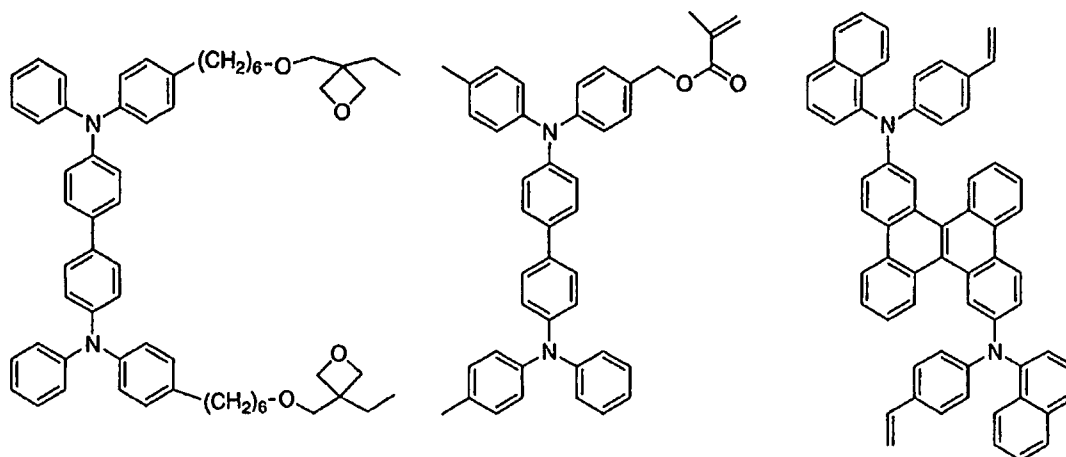
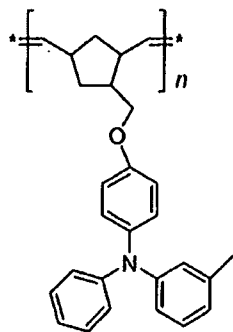
[化34]



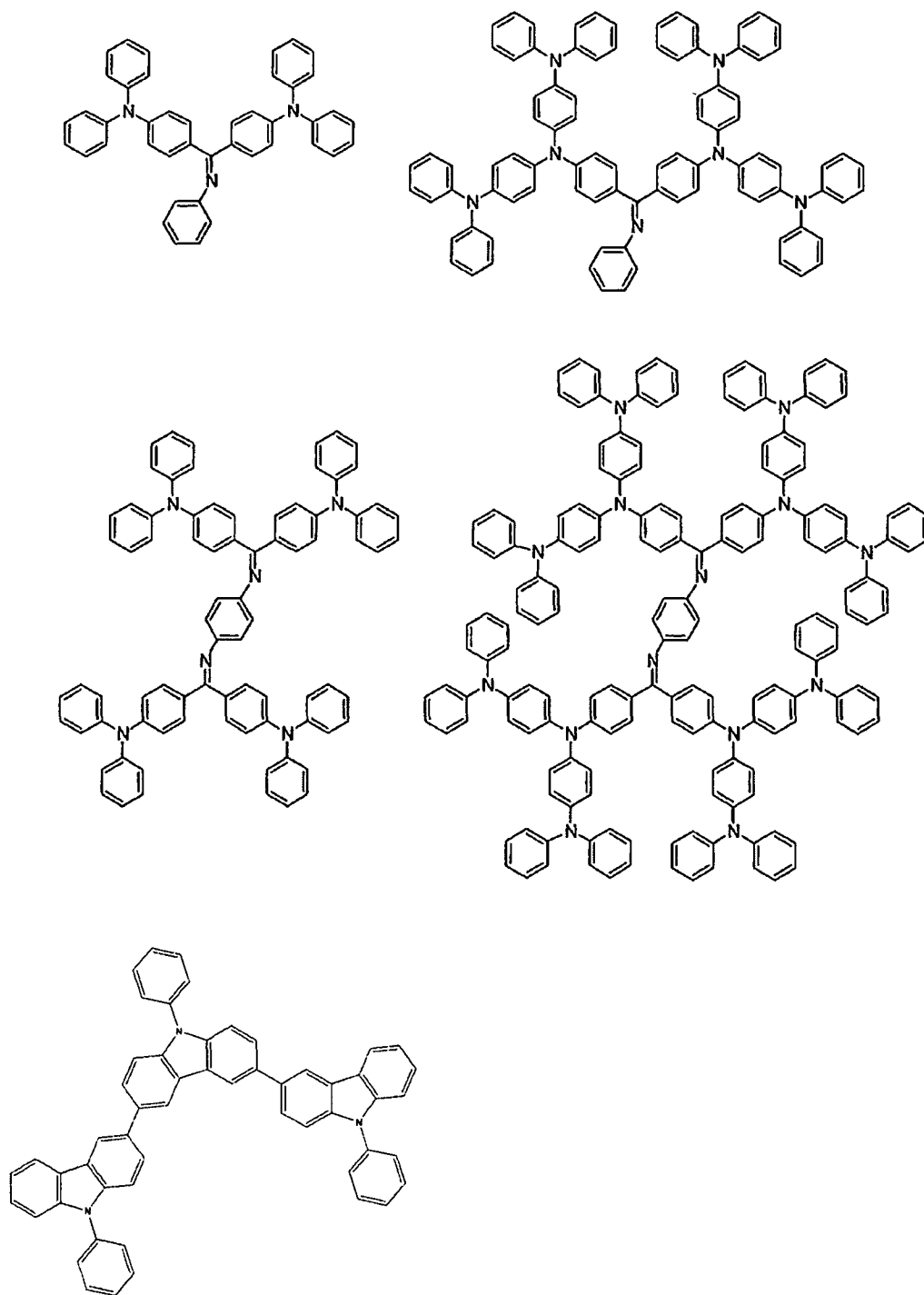
[化35]



[化36]

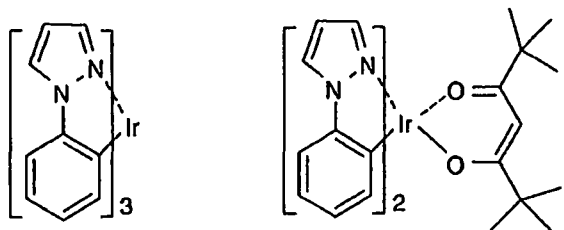


[化37]



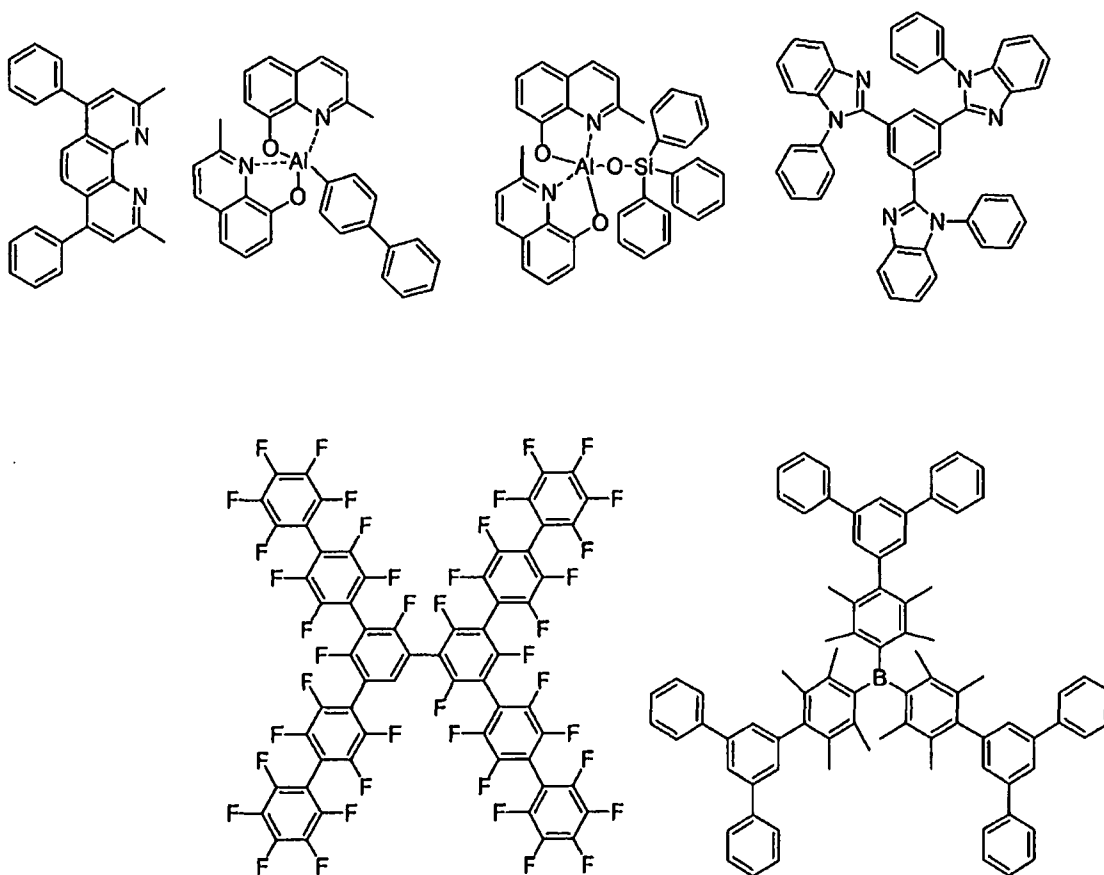
其次，列舉可用作電子阻擋材料之較佳之化合物例。

[化38]



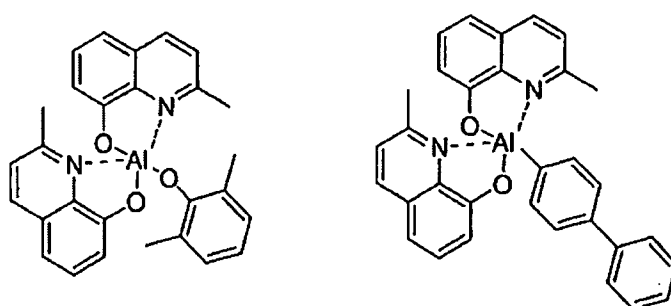
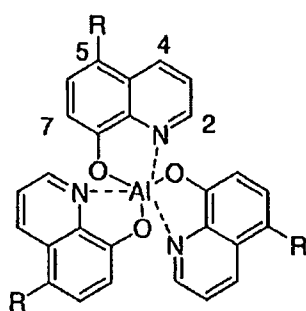
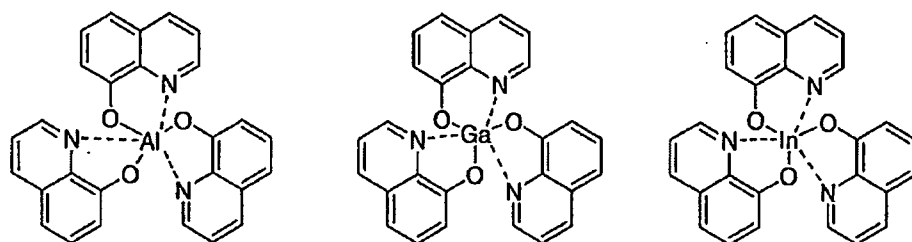
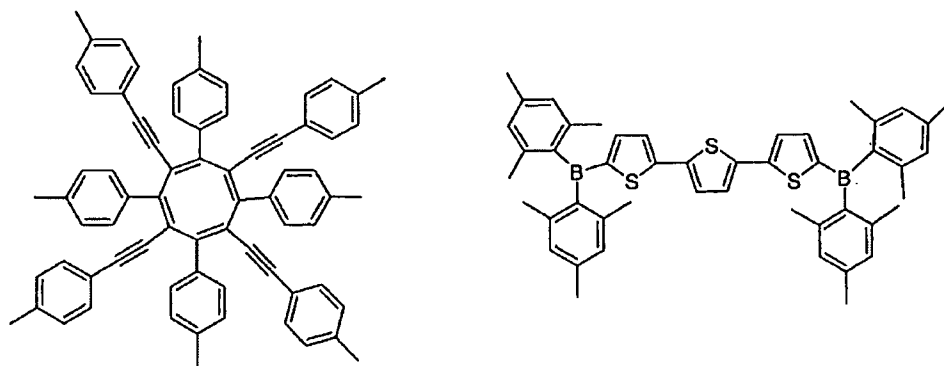
其次，列舉可用作電洞阻擋材料之較佳之化合物例。

[化39]

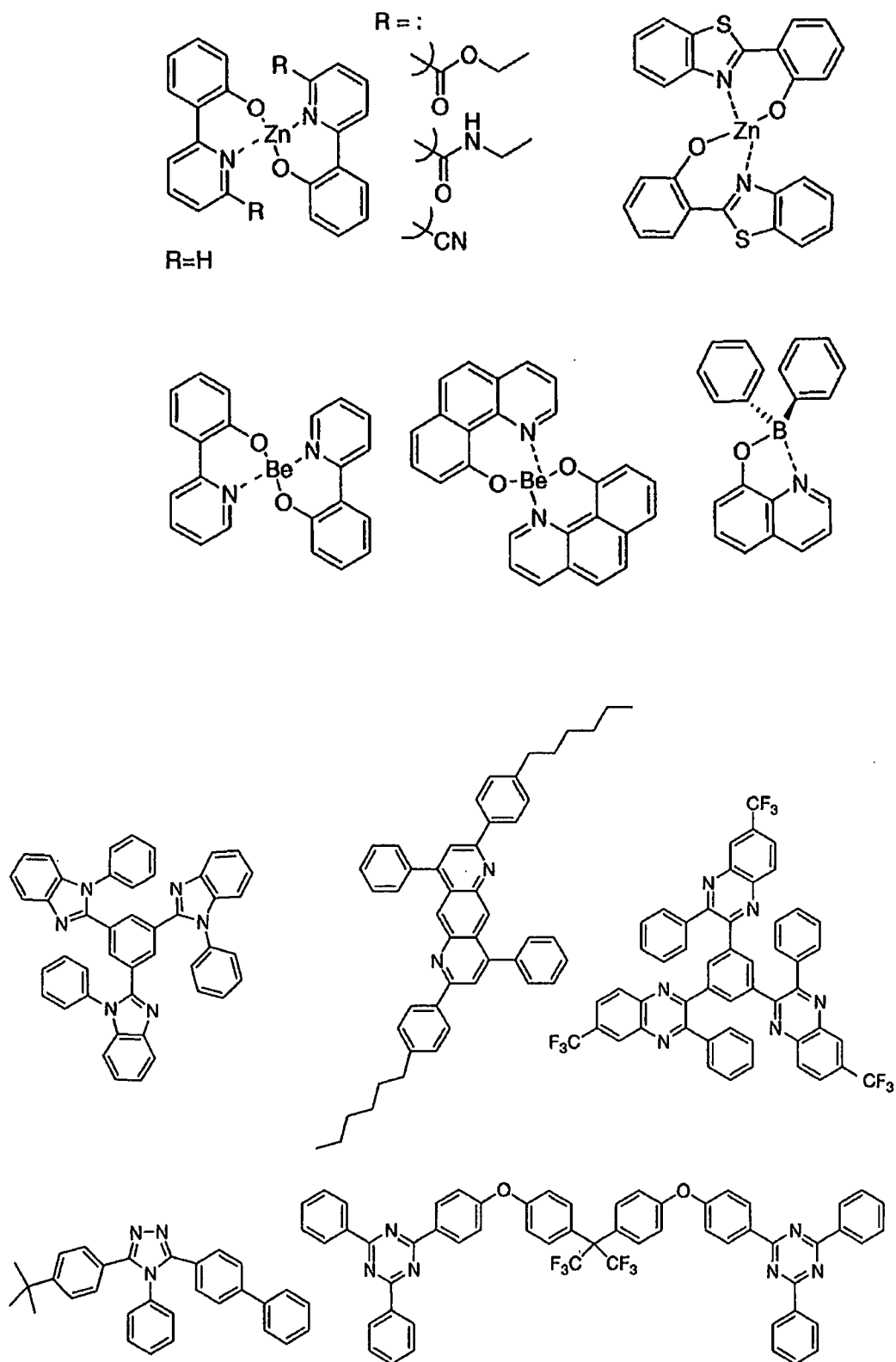


其次，列舉可用作電子傳輸材料之較佳之化合物例。

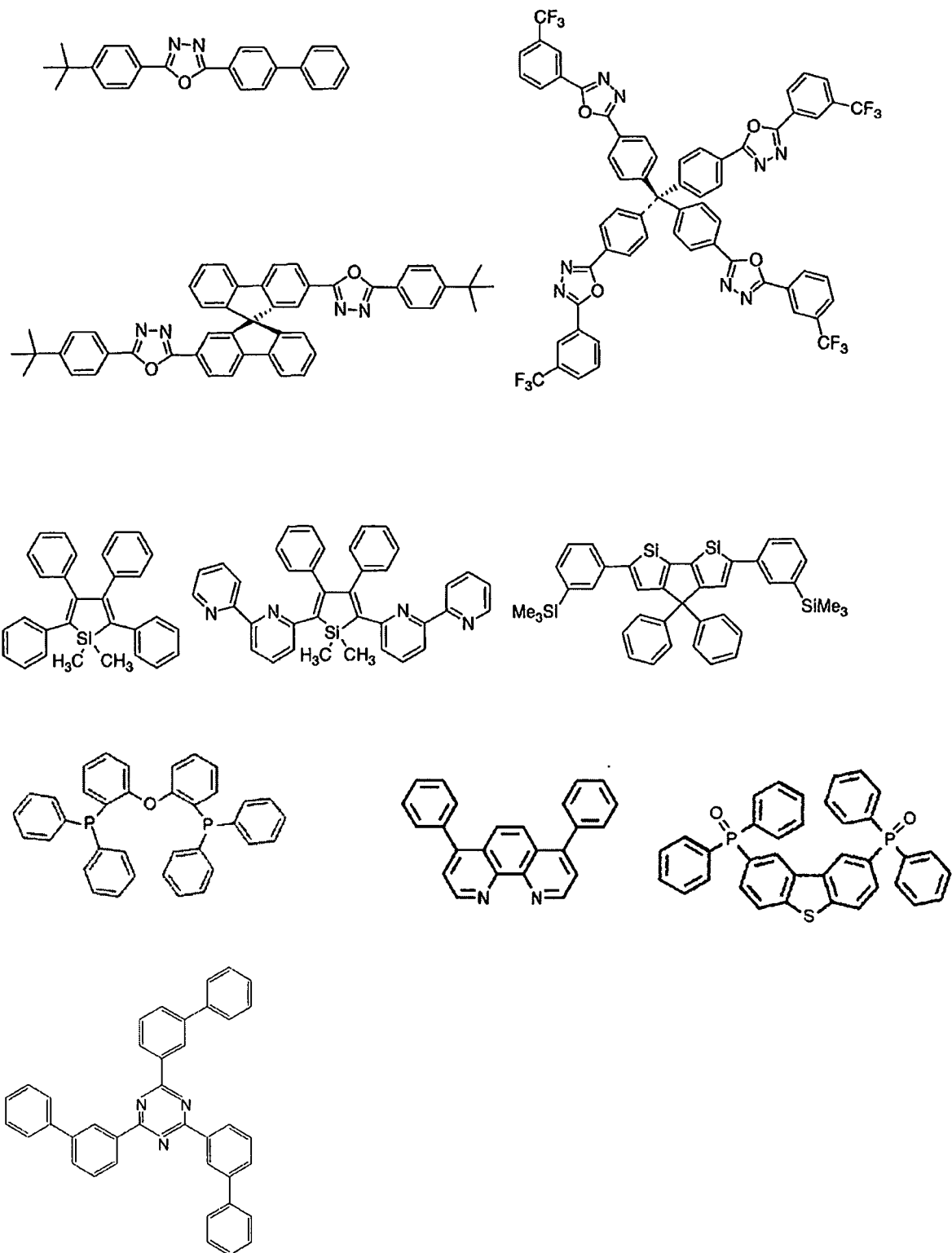
[化40]



[化41]

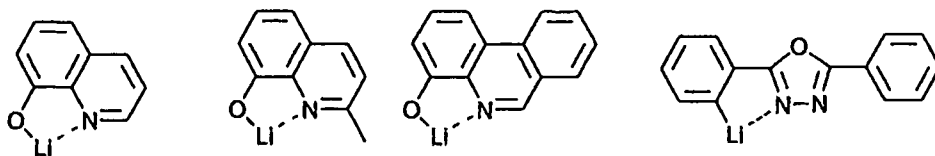


[化42]



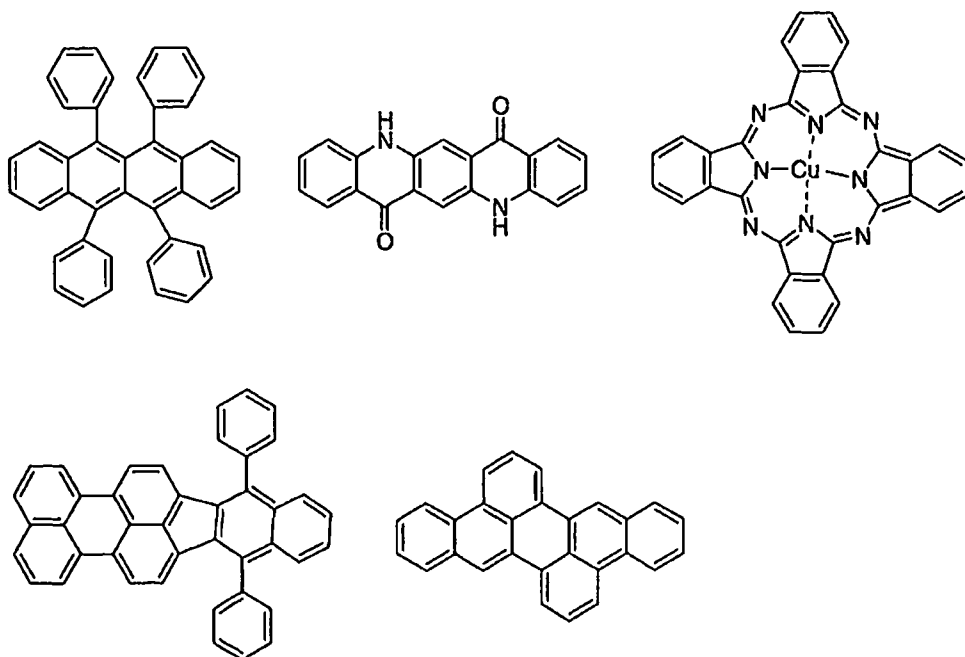
其次，列舉可用作電子注入材料之較佳之化合物例。

[化43]



進而，列舉作為可添加之材料而較佳之化合物例。例如考慮作為穩定化材料而添加。

[化44]



藉由上述方法所製作之有機電致發光元件係藉由於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引起之發光，則對應該能階之波長之光被確認為螢光發光及延遲螢光發光。又，若為由激發三重態能量引起之發光，則對應該能階之波長被確認為磷光。通常之螢光其螢光壽命比延遲螢光發光短，因此發光壽命可以螢光與延遲螢光進行區別。

另一方面，關於磷光，如本發明之化合物般之通常之有機化合物，激發三重態能量不穩定而轉換為熱等，壽命較短而立刻失去活性，因此於室溫下幾乎無法觀測。為了測定通常之有機化合物之激發三重態能

量，可藉由觀測極低溫度之條件下之發光而測定。

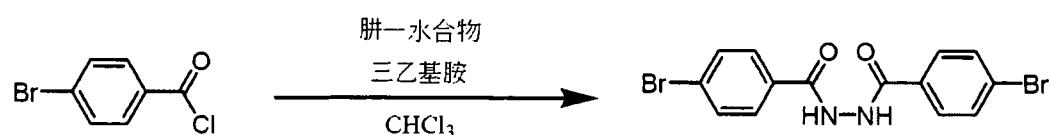
本發明之有機電致發光元件可應用於單一元件、包含配置成陣列狀之構造之元件、將陽極與陰極配置成X-Y矩陣狀之構造中之任意者中。根據本發明，藉由使發光層含有通式(1)所表示之化合物，可獲得發光效率得到較大改善之有機發光元件。本發明之有機電致發光元件等有機發光元件進而可應用於各種用途。例如可使用本發明之有機電致發光元件製造有機電致發光顯示裝置，關於詳細說明，可參照時任靜士、安達千波矢、村田英幸合著之「有機EL顯示器」(Ohmsha公司)。又，尤其是本發明之有機電致發光元件亦可應用於需求較大之有機電致發光照明或背光裝置。

[實施例]

以下列舉合成例及實施例進一步具體地說明本發明之特徵。以下所之材料、處理內容、處理程序等只要不脫離本發明之主旨則可適當變更。因此，本發明之範圍並不應由以下所示之具體例作限定性地解釋。

(合成例1)化合物1之合成

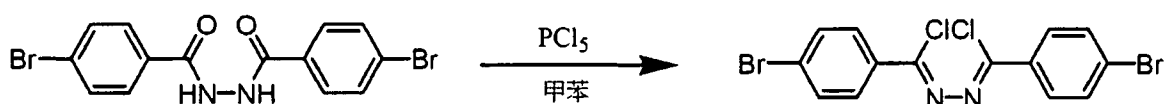
[化45]



於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加4-溴苯甲醯氯(68.4 mmol, 15.0 g)、肼-水合物(34.2 mmol, 1.10 g)、氯仿240 ml，浸於冰浴中冷卻(0~5°C)並攪拌30分鐘。於其中滴加三乙基胺(136.8 mmol, 13.8 g)後，攪拌30分鐘，進而於室溫下攪拌12小時。藉由抽氣過濾收集所析出之白色固體，利用水加以清洗後進行真空乾燥，藉此獲得作為目標

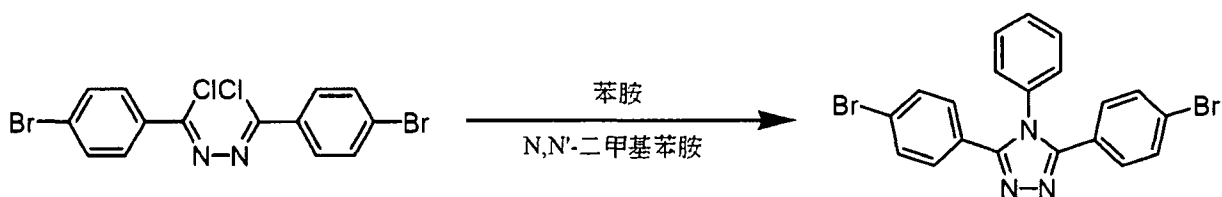
產物之N,N'-雙(4-溴苯甲醯基)-肼(產量：9.34 g，產率：68.6%)。

[化46]



於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加N,N'-雙(4-溴苯甲醯基)-肼(8.8 mmol，3.5 g)、五氯化磷(19.3 mmol，4.01 g)、甲苯35 ml，進行3小時之加熱、回流。於其中添加水35 ml，攪拌30分鐘後，進行分液而萃取有機層。添加無水硫酸鎂進行脫水，蒸餾去除溶劑，則獲得黃色固體。於其中添加乙醇與己烷之混合溶劑而進行清洗，藉此獲得作為目標產物之N,N'-雙(氯(4-溴苯基)亞甲基)-肼(產量：2.95 g，產率：77.2%)。

[化47]

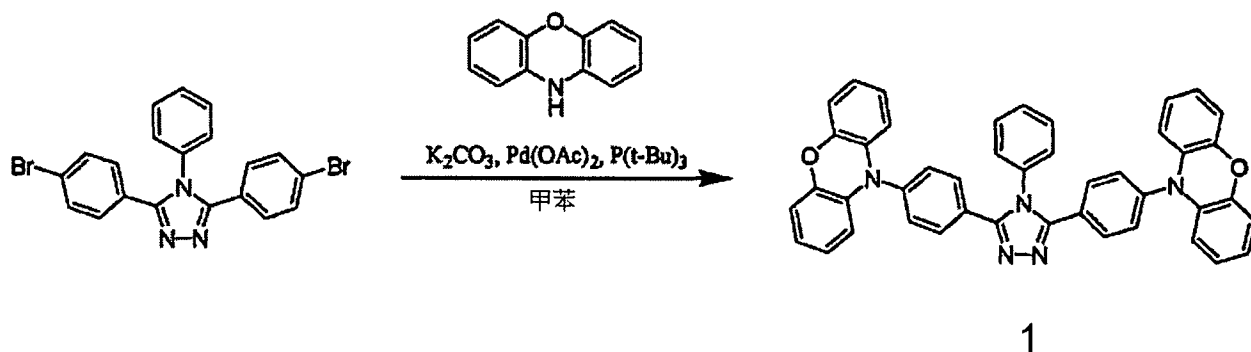


於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加N,N'-雙(氯(4-溴苯基)亞甲基)-肼(6.8 mmol，2.95 g)、苯胺(6.8 mmol，635 mg)、N,N'-二甲基苯胺15 ml，進行5小時之加熱、回流。將反應溶液緩慢添加於50 ml之1 N稀鹽酸中，攪拌30分鐘，則析出固體。藉由抽氣過濾收集所析出之固體，使該固體溶解於甲苯後，添加碳酸氫鈉水溶液，進行分液而萃取有機層。添加無水硫酸鎂進行脫水，蒸餾去除溶劑，則獲得固體，利用乙醇與己烷之混合溶劑使所獲得之固體再結晶化，藉此獲得作為目

201434832

標產物之3,5-雙(4-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑(產量：2.25 g，產率：72.8%)。

[化48]



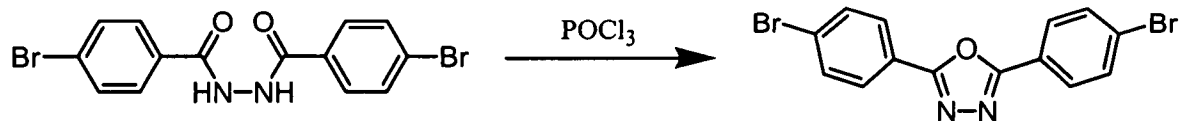
於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加3,5-雙(4-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑(3.30 mmol, 1.50 g)、啡啶(7.26 mmol, 1.33 g)、碳酸鉀(21.8 mmol, 3.01 g)、甲苯40 ml，於室溫下攪拌10分鐘。於其中添加乙酸鈣(II)(0.22 mmol, 49.4 mg)、三-第三丁基膦(0.80 mmol, 161.9 mg)、甲苯40 ml之混合溶液，進行24小時之加熱、回流。放置冷卻至室溫後，添加氯仿與食鹽水，進行分液而萃取有機層。添加無水硫酸鎂進行脫水，蒸餾去除溶劑。使用氯仿：己烷=1：4之混合溶劑，藉由矽膠管柱層析法對作為目標產物之化合物1(3,5-雙(4-N-啡啶基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑)進行單離、純化(產量：1.52 g，產率：69.9%)。

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, TMS, δ): 5.99 (d, 4H), 6.61 (t, 4H), 6.68 (m, 8H), 7.57 (d, 4H), 8.39 (d, 4H)

MALDI-MS m/z: 584

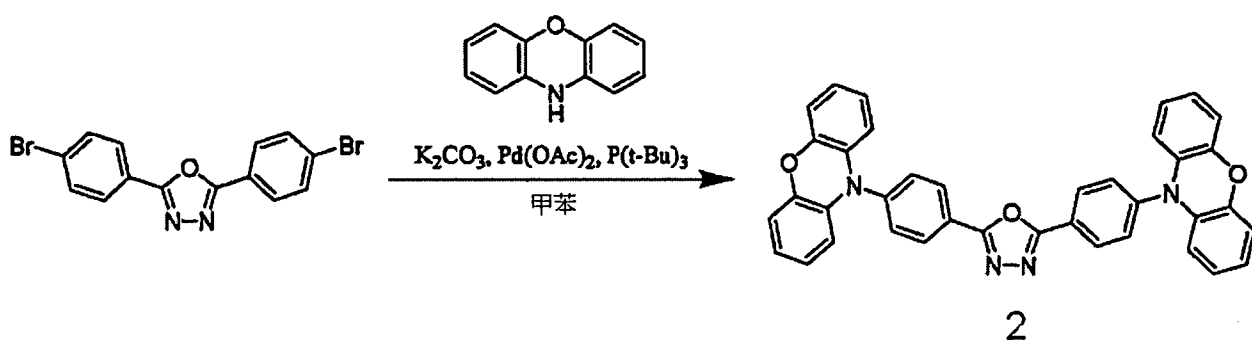
(合成例2)化合物2之合成

[化49]



於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加N,N'-雙(4-溴苯甲醯基)-肼(3.52 mmol, 1.40 g)、磷醯氯(308.0 mmol, 47.2 g), 進行12小時之加熱、回流。將反應溶液放置冷卻至室溫後, 緩慢添加水150 ml, 則析出白色固體。添加碳酸鈉進行中和, 藉由抽氣過濾收集所析出之固體。利用水加以清洗後, 進行真空乾燥, 藉此獲得作為目標產物之2,5-雙(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑(產量: 1.14 g, 產率: 85.2%)。

[化50]



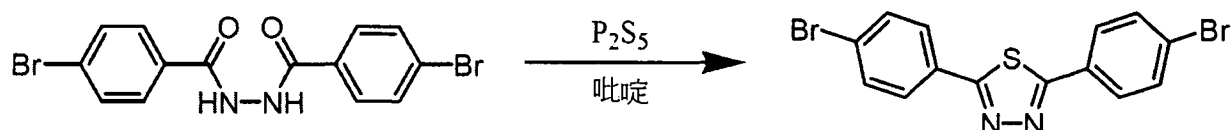
於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加2,5-雙(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑(1.66 mmol, 630.8 mg)、啡啶(3.65 mmol, 668.7 mg)、碳酸鉀(11.0 mmol, 1.52 g)、甲苯25 ml, 於室溫下攪拌10分鐘。於其中添加乙酸鈣(II)(0.11 mmol, 25.0 mg)、三-第三丁基膦(0.40 mmol, 81.0 mg)、甲苯25 ml之混合溶液, 進行24小時之加熱、回流。放置冷卻至室溫後, 添加氯仿與食鹽水, 進行分液而萃取有機層。添加無水硫酸鎂進行脫水, 蒸餾去除溶劑。藉由使用氯仿之矽膠管柱層析法對作為目標產物之化合物2(2,5-雙(4-N-啡啶基苯基)-1,3,4-噁二唑)進行單離、純化(產量: 965.2 mg, 產率: 99.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, TMS, δ): 5.99 (d, 4H), 6.61 (t, 4H), 6.68 (m, 8H), 7.57 (d, 4H), 8.39 (d, 4H)

MALDI-MS m/z : 584

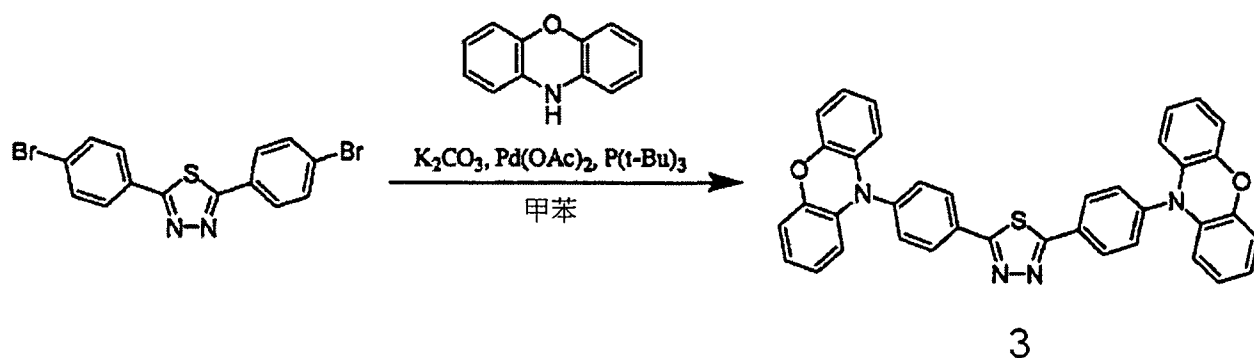
(合成例3)化合物3之合成

[化51]



於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加N,N'-雙(4-溴苯甲醯基)-肼(4.00 mmol, 1.59 g)、五硫化二磷(16.0 mmol, 3.56 g)、吡啶100 ml, 進行4天之加熱、回流。放置冷卻至室溫後, 蒸餾去除溶劑, 添加二氯甲烷, 利用冰浴進行冷卻, 則析出白色固體。藉由抽氣過濾收集所析出之固體, 將濾液再次冷卻, 反覆進行再結晶化。對所獲得之固體進行真空乾燥, 藉此獲得作為目標產物之2,5-雙(4-溴苯基)-1,3,4-噻二唑(產量: 1.18 g, 產率: 74.6%)。

[化52]



於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加2,5-雙(4-溴苯基)-1,3,4-噻二唑(1.26 mmol, 500 mg)、啡喹啉(2.77 mmol, 507.5 mg)、碳酸鉀(8.31

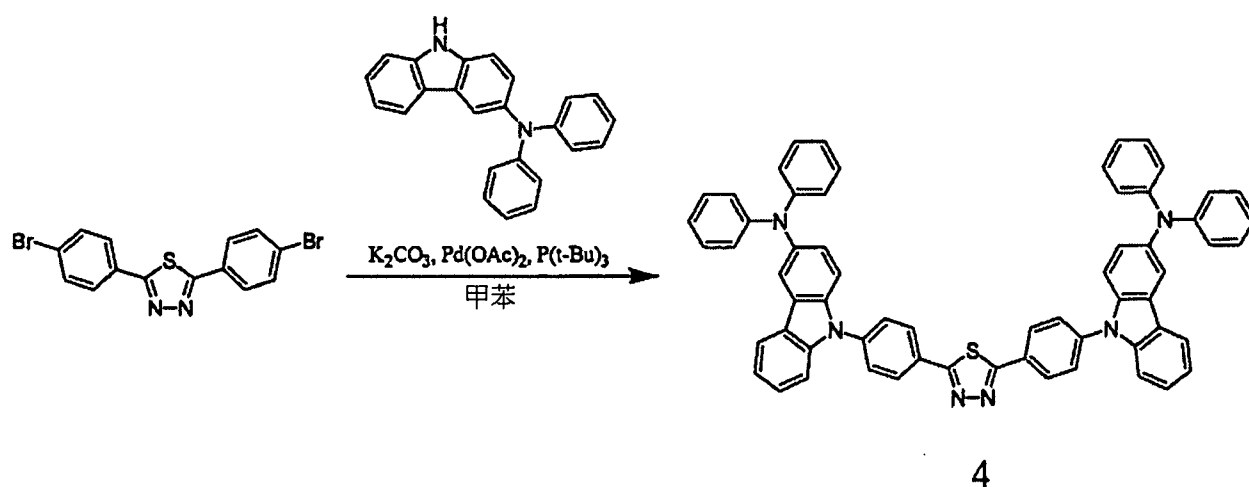
mmol, 1.15 g)、甲苯20 ml, 於室溫下攪拌10分鐘。於其中添加乙酸鈣(II)(0.08 mmol, 19.0 mg)、三-第三丁基膦(0.31 mmol, 62.0 mg)、甲苯20 ml之混合溶液, 進行24小時之加熱、回流。放置冷卻至室溫後, 添加氯仿與食鹽水, 進行分液而萃取有機層。添加無水硫酸鎂進行脫水, 蒸餾去除溶劑。使用氯仿, 藉由矽膠管柱層析法對作為目標產物之化合物3(2,5-雙(4-N-啡啶基苯基)-1,3,4-噻二唑)進行單離、純化(產量: 745.6 mg, 產率: 98.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, TMS, δ): 6.01 (d, 4H), 6.61 (t, 4H), 6.68 (m, 8H), 7.53 (d, 4H), 8.27 (d, 4H)

MALDI-MS m/z : 601

(合成例4)化合物4之合成

[化53]



於經氮氣置換之雙口燒瓶中添加2,5-雙(4-溴苯基)-1,3,4-噻二唑(1.26 mmol, 500 mg)、3-二苯基胺基咪唑(2.77 mmol, 926.3 mg)、碳酸鉀(8.31 mmol, 1.15 g)、甲苯20 ml, 於室溫下攪拌10分鐘。於其中添加乙酸鈣(II)(0.08 mmol, 19.0 mg)、三-第三丁基膦(0.31 mmol, 62.0 mg)、甲苯20 ml之混合溶液, 進行24小時之加熱、回流。放置冷

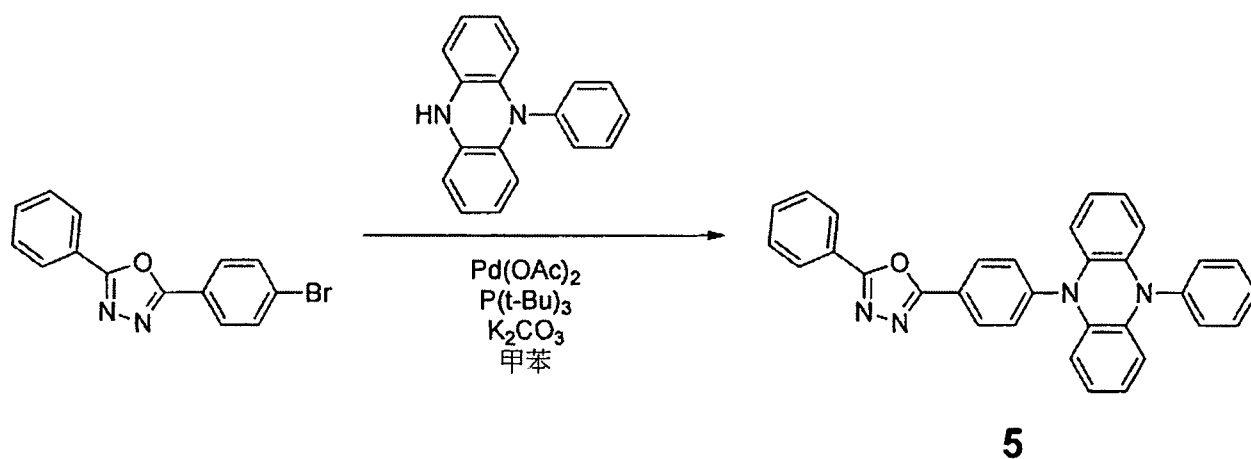
卻至室溫後，添加氯仿與食鹽水，進行分液而萃取有機層。添加無水硫酸鎂進行脫水，蒸餾去除溶劑。使用氯仿，藉由矽膠管柱層析法對作為目標產物之化合物4(2,5-雙(4-N-(3-二苯基胺基呋唑基)苯基)-1,3,4-噁二唑)進行單離、純化(產量：654.8 mg，產率：57.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, TMS, δ): 6.96 (t, 4H), 7.12 (d, 8H), 7.23 (d, 8H), 7.27 (m, 4H), 7.44 (m, 4H), 7.51 (d, 2H), 7.78 (d, 4H), 7.94 (s, 2H), 8.01 (d, 2H), 8.29 (d, 4H)

MALDI-MS m/z : 903

(合成例5)化合物5之合成

[化56]



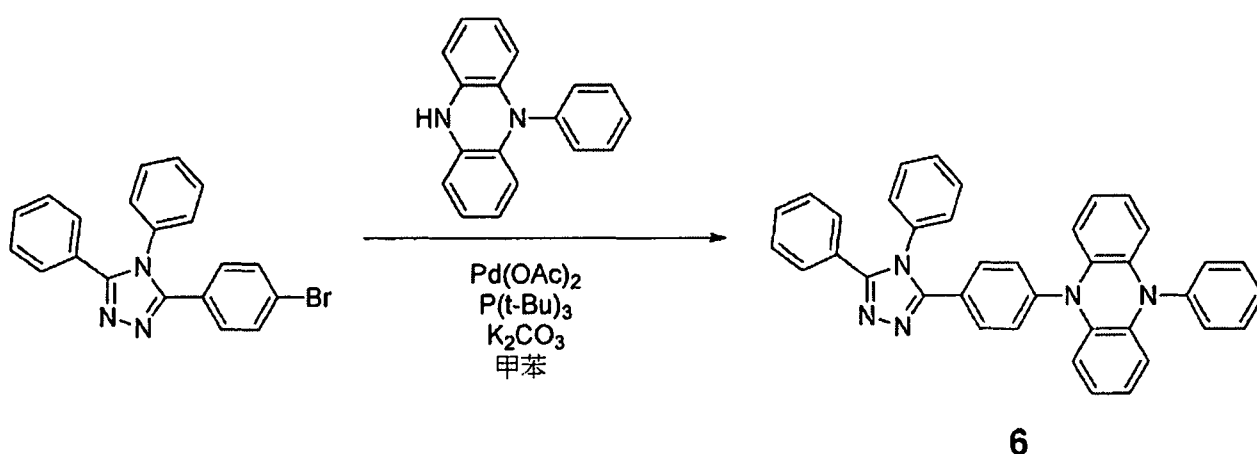
將3-(4-溴苯基)-5-苯基-1,2,4-噁二唑1.00 g(3.32 mmol)、5,10-二氫-5-苯基啡啉2.87 g(11.1 mmol)、碳酸鉀1.84 g(13.3 mmol)添加於100 mL之三口燒瓶中，對燒瓶內進行氮氣置換。於該混合物中添加甲苯10 mL、2 mol/L之三(第三丁基)膦0.50 mL。將該混合物於氮氣環境下、80°C下攪拌10小時。攪拌後，於該混合物中添加水10 mL、氯仿100 mL並進行攪拌。攪拌後，經由矽藻土對該混合物進行抽氣過濾而獲得濾液。將所獲得之濾液之有機層與水層分離，於有機層中添加硫酸鎂進行乾燥。乾燥後，對該混合物進行抽氣過濾而獲得濾液。將

所獲得之濾液濃縮，藉由矽膠管柱層析法進行純化。管柱層析法之展開溶劑係首先使用甲苯，其次使用甲苯：乙酸乙酯 = 4：1 之混合溶劑。利用丙酮與甲醇之混合溶劑對濃縮所獲得之餾分而得之固體進行清洗，結果以產量 1.30 g、產率 81.8% 獲得粉末狀黃色固體。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 8.42 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.18 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.72-7.65 (m, 7H), 7.55 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.37-6.33 (m, 4H), 5.70-5.68 (m, 2H), 5.59-5.57 (m, 2H)

(合成例6) 化合物6之合成

[化57]



將 3-(4-溴苯基)-4,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑 1.00 g (2.66 mmol)、5,10-二氫-5-苯基啡啶 2.87 g (11.1 mmol)、碳酸鉀 1.84 g (13.3 mmol) 添加於 100 mL 之三口燒瓶中，對燒瓶內進行氮氣置換。於該混合物中添加甲苯 10 mL、2 mol/L 之三(第三丁基)膦 0.50 mL。將該混合物於氮氣環境下、80°C 下攪拌 10 小時。攪拌後，於該混合物中添加水 10 mL、氯仿 100 mL 並進行攪拌。攪拌後，經由矽藻土對該混合物進行抽氣過濾而獲得濾液。將所獲得之濾液之有機層與水層分離，於有機

層中添加硫酸鎂而進行乾燥。乾燥後，對該混合物進行抽氣過濾而獲得濾液。將所獲得之濾液濃縮，藉由矽膠管柱層析法進行純化。管柱層析法之展開溶劑係首先使用甲苯，其次使用甲苯：乙酸乙酯=2：1之混合溶劑。利用丙酮與甲醇之混合溶劑對濃縮所獲得之餾分而得之固體進行清洗，結果以產量940 mg、產率63.8%獲得粉末狀黃色固體。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 7.70-7.67 (m, 4H), 7.54-7.48 (m, 6H), 7.43-7.36 (m, 9H), 6.31-6.27 (m, 4H), 5.52-5.47 (m, 4H)

(實施例1)有機光致發光元件之製作與評價(溶液)

製備合成例1中合成之化合物1之甲苯溶液(濃度 10^{-4} mol/L)，一面通入氬氣一面以300 K照射紫外光，結果如圖2所示般觀測到峰值波長為462 nm之螢光。又，通入氬氣後進行藉由小型螢光壽命測定裝置(Hamamatsu Photonics(股)製造之Quantaurs-tau)之測定，獲得圖3所示之暫態衰減曲線($\tau_1 = 3.26 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 31.00 \mu\text{s}$)。該暫態衰減曲線係揭示對使激發光碰觸化合物而使發光強度逐漸失去活性之過程進行測定所得之發光壽命測定結果者。若為通常之一成分之發光(螢光或磷光)，則發光強度依單一指數函數地衰減。此意味著於曲線圖之縱軸為半對數(semi log)之情形時呈直線形地衰減。於圖3所示之化合物1之暫態衰減曲線中，於觀測初期觀測到上述直線形成分(螢光)，但數 μ 秒以後出現偏離直線性之成分。此為延遲成分之發光，與初期成分相加之信號於長時間側成為拖曳之和緩之曲線。藉由如此般測定發光壽命，確認出化合物1為除含螢光成分以外亦包含延遲成分之發光體。藉由絕對PL量子產率測定裝置(Hamamatsu Photonics(股)製造之Quantaurs-QY)以300 K對化合物1於甲苯溶液中之光致發光量子效率進行測定，結果於通入氬氣後為15.2%。

使用合成例2中合成之化合物2代替化合物1，以相同之方式進行

甲苯溶液之製作與評價。圖4表示發光光譜，圖5表示通入氬氣後之暫態衰減曲線($\tau_1 = 0.02 \mu\text{s}$ ， $\tau_2 = 13.3 \mu\text{s}$)。光致發光量子效率於通入氬氣後為43.1%。

使用合成例3中合成之化合物3代替化合物1，以相同之方式進行甲苯溶液之製作與評價。圖6表示發光光譜，圖7表示通入氬氣後之暫態衰減曲線($\tau_1 = 16.25 \text{ ns}$ ， $\tau_2 = 18.42 \text{ ns}$)。

(實施例2)有機光致發光元件之製作與評價(薄膜)

藉由真空蒸鍍法，於真空度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 之條件下自不同之蒸鍍源向矽基板上蒸鍍化合物1與DPEPO(bis(2-(diphenylphosphino)-phenyl)ether oxide，雙(2-二苯基氧化磷基)二苯醚)，以0.3 nm/秒、以100 nm之厚度形成化合物1之濃度為6.0重量%之薄膜，從而製成有機光致發光元件。將使用與實施例1相同之測定裝置所獲得之發光光譜示於圖8。又，以300 K進行藉由小型螢光壽命測定裝置(Hamamatsu Photonics(股)製造之Quantaurs-tau)之測定，獲得圖9所示之暫態衰減曲線。確認為隨著溫度下降而延遲螢光成分減少之熱活性型延遲螢光。光致發光量子效率於300 K下為42.6%。

使用化合物2代替化合物1而製作有機光致發光元件，以相同之方式進行評價。圖10表示發光光譜，圖11表示暫態衰減曲線。確認為隨著溫度下降而延遲螢光成分減少之熱活性型延遲螢光。光致發光量子效率於300 K下為83.8%。

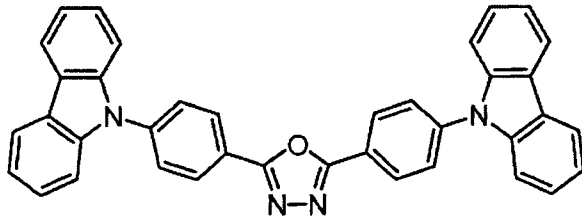
又，使用化合物3代替化合物1而製作有機光致發光元件，以相同之方式進行評價。圖12表示暫態衰減曲線。確認為隨著溫度下降而延遲螢光成分減少之熱活性型延遲螢光。光致發光量子效率於300 K下為68.5%。

(比較例1)有機光致發光元件之製作與評價(薄膜)

使用下述比較化合物1代替化合物1，而即便以與實施例2相同之

方式進行試驗，亦未確認到延遲螢光，量子效率亦較低。

[化54]



比較化合物1

(實施例3)有機電致發光元件之製作與評價

藉由真空蒸鍍法，於真空度 5.0×10^{-4} Pa下在形成有包含膜厚100 nm之氧化銦錫(ITO)之陽極的玻璃基板上積層各薄膜。首先，於ITO上形成厚度30 nm之 α -NPD(N,N'-dinaphthyl-N,N'-diphenylbenzidine, N,N'-二萘基-N,N'-二苯基聯苯胺)，於其上形成厚度10 nm之mCP(N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene, N,N'-二咔唑基-3,5-苯)。其次，自不同之蒸鍍源共蒸鍍化合物1與DPEPO，形成厚度15 nm之層而作為發光層。此時，化合物1之濃度係設為6.0重量%。其次，形成厚度10 nm之DPEPO，並形成厚度40 nm之TPBi(1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene, 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯)，進而真空蒸鍍0.8 nm之氟化鋰(LiF)，繼而蒸鍍厚度100 nm之鋁(Al)，藉此形成陰極，從而製成有機電致發光元件。

使用半導體參數分析儀(Agilent Technologies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13所示般確認到456 nm之發光。將電壓-電流密度特性示於圖14，將電流密度-外部量子效率特性示於圖15。使用化合物1作為發光材料之有機電致發光元件達成8.66%之較高之外部量子

效率。假設使用發光量子效率為100%之螢光材料試製均衡之理想之有機電致發光元件，那麼若光提取效率為20~30%，則螢光發光之外部量子效率成為5~7.5%。該值一般被認為是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就實現超過理論極限值之較高之外部量子效率之方面而言極為優異。

使用化合物2代替化合物1，以相同之方式製作有機電致發光元件。其中，形成厚度65 nm之TPBi。將所製作之有機電致發光元件之發光光譜示於圖16，將電壓-電流密度特性示於圖17，將電流密度-外部量子效率特性示於圖18。使用化合物2作為發光材料之有機電致發光元件達成14.87%之較高之外部量子效率。

使用化合物3代替化合物1，以相同之方式製作有機電致發光元件。將所製作之有機電致發光元件之發光光譜示於圖19，將電流密度-外部量子效率特性示於圖20。使用化合物3作為發光材料之有機電致發光元件達成10.0%之較高之外部量子效率。

(實施例4)有機光致發光元件之製作與評價(溶液)

製備合成例5中合成之化合物5之甲苯溶液(濃度 10^{-4} mol/L)，一面通入氬氣一面以300 K照射紫外光，結果如圖21所示般觀測到峰值波長為505 nm之螢光。又，通入氬氣後進行藉由小型螢光壽命測定裝置(Hamamatsu Photonics(股)製造之Quantaurs-tau)之測定，獲得圖22所示之暫態衰減曲線。觀測到激發壽命為0.00897 μ s之螢光與0.491 μ s之延遲螢光。藉由絕對PL量子產率測定裝置(Hamamatsu Photonics(股)製造之Quantaurs-QY)以300 K對化合物5於甲苯溶液中之光致發光量子效率進行測定，結果於通入氬氣後為18.7%。

使用合成例6中合成之化合物6代替化合物5，以相同之方式進行甲苯溶液之製作與評價。圖23表示發光光譜，圖24表示通入氬氣後之

暫態衰減曲線。觀測到激發壽命為 $0.0061 \mu\text{s}$ 之螢光與 $3.39 \mu\text{s}$ 之延遲螢光。光致發光量子效率於通入氬氣後為34.7%。

(實施例5)有機光致發光元件之製作與評價(薄膜)

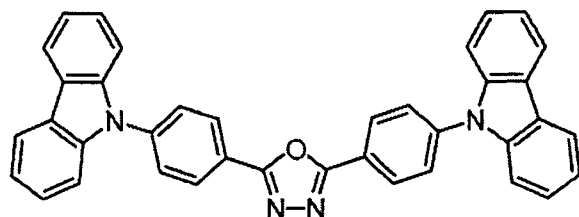
藉由真空蒸鍍法，於真空度 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之條件下自不同之蒸鍍源向矽基板上蒸鍍化合物5與CBP(4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl, 4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯)，以 0.3 nm/秒 、以 100 nm 之厚度形成化合物5之濃度為6.0重量%之薄膜，從而製成有機光致發光元件。將使用與實施例4相同之測定裝置所得之發光光譜示於圖25。又，以 300 K 進行藉由小型螢光壽命測定裝置(Hamamatsu Photonics(股)製造之Quantaurs-tau)之測定，獲得圖26所示之暫態衰減曲線。觀測到激發壽命為 $0.392 \mu\text{s}$ 之螢光與 $4.05 \mu\text{s}$ 之延遲螢光。光致發光量子效率於 300 K 下為45%。

使用化合物6代替化合物5而製作有機光致發光元件，以相同之方式進行評價。圖27表示發光光譜，圖28表示暫態衰減曲線。觀測到激發壽命為 $0.0068 \mu\text{s}$ 之螢光與 $6.13 \mu\text{s}$ 之延遲螢光。光致發光量子效率於 300 K 下為23.6%。

(比較例2)有機光致發光元件之製作與評價(薄膜)

使用下述比較化合物2代替化合物5，而即便以與實施例5相同之方式進行試驗，亦未確認到延遲螢光，量子效率亦較低。

[化58]



比較化合物2

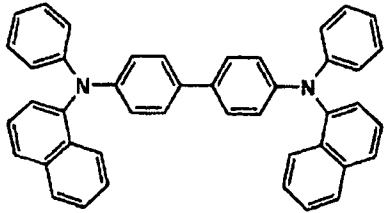
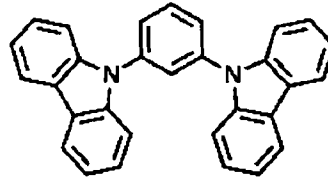
(實施例6)有機電致發光元件之製作與評價

藉由真空蒸鍍法，於真空度 5.0×10^{-4} Pa下在形成有包含膜厚100 nm之氧化銦錫(ITO)之陽極的玻璃基板上積層各薄膜。首先，於ITO上形成厚度40 nm之 α -NPD。其次，自不同之蒸鍍源共蒸鍍化合物5與CBP，形成厚度30 nm之層而作為發光層。此時，化合物5之濃度係設為6.0重量%。其次，形成厚度60 nm之TPBi，進而真空蒸鍍0.8 nm之氟化鋰(LiF)，繼而蒸鍍厚度80 nm之鋁(Al)，藉此形成陰極，從而製成有機電致發光元件。

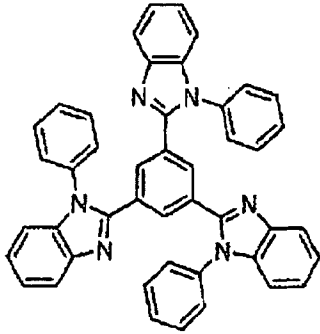
使用半導體參數分析儀(Agilent Technologies公司製造：E5273A)、光功率計測定裝置(Newport公司製造：1930C)、及光學分光器(Ocean Optics公司製造：USB2000)對所製造之有機電致發光元件進行測定，結果如圖29所示般確認到560 nm之發光。將電壓-電流密度特性示於圖30，將電流密度-外部量子效率特性示於圖31。使用化合物5作為發光材料之有機電致發光元件達成8.9%之較高之外部量子效率。

使用化合物6代替化合物5，以相同之方式製作有機電致發光元件。其中，形成厚度65 nm之TPBi。將所製作之有機電致發光元件之發光光譜圖32，將電壓-電流密度特性圖33，將電流密度-外部量子效率特性示於圖34。使用化合物5作為發光材料之有機電致發光元件達成9.9%之較高之外部量子效率。

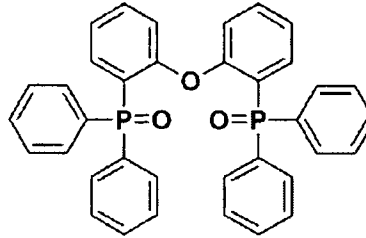
[化55]

 α -NPD

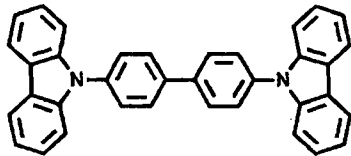
mCP



TPBi



DPEPO



CBP

[產業上之可利用性]

通式(1)所表示之本發明之化合物可用作發光材料。因此，本發明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。本發明之化合物中亦包含放射延遲螢光者，故而亦可提供發光效率較高之有機發光元件。因此，本發明於產業上之可利用性較高。

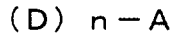
【符號說明】

- | | |
|---|-------|
| 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. 一種以下述通式(1)表示之化合物，

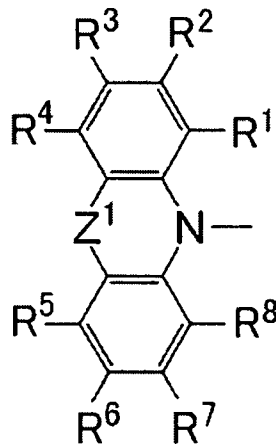
通式(1)



[通式(1)中，D為下述通式(2)所表示之基，A表示包含下述通式(3)所表示之結構之n價之基；n表示1~8中之任一整數]

[化1]

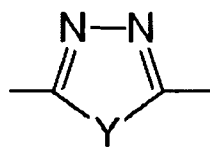
通式(2)



[通式(2)中，Z¹表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵，R²¹~R²⁴各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基；R¹~R⁸各自獨立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亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於Z¹為單鍵時，R¹~R⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基]

[化2]

通式(3)

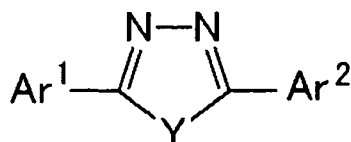


[通式(3)中，Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基]。

2. 如請求項1之化合物，其中通式(2)之Z¹表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)或單鍵。
3. 如請求項1之化合物，其中通式(2)之Z¹表示N-Ar³。
4. 如請求項1至3中任一項之化合物，其中通式(1)之A具有下述通式(4)所表示之結構，

[化3]

通式(4)

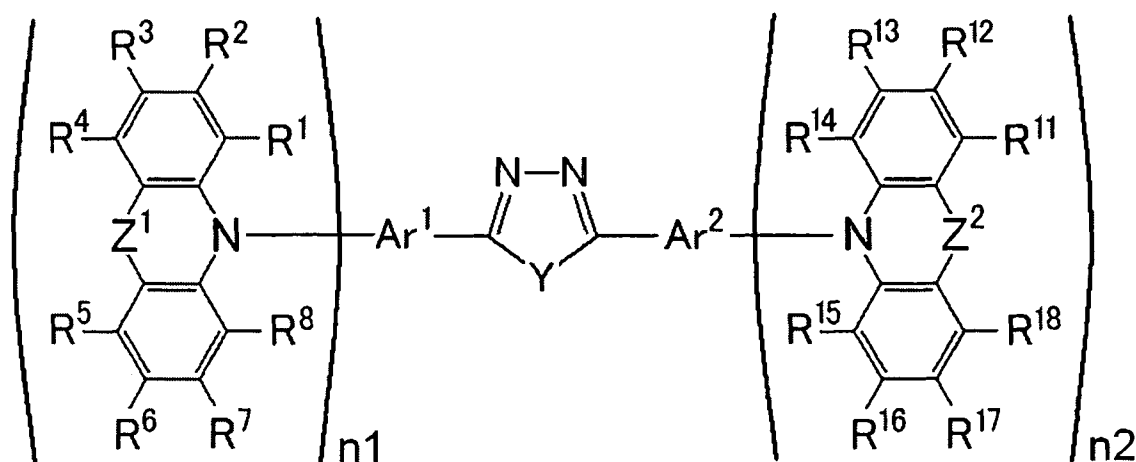


[通式(4)中，Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar¹及Ar²各自獨立表示經取代或未經取代之芳香族基]。

5. 如請求項1至3中任一項之化合物，其中通式(1)之n為1~4中之任一整數。
6. 如請求項1至3中任一項之化合物，其係以通式(5)表示，

[化4]

通式(5)

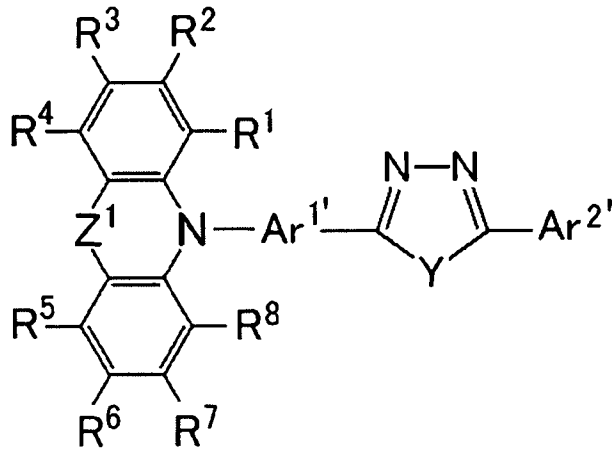


[通式(5)中， Z^1 及 Z^2 各自獨立表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 、N- Ar^3 或單鍵， $R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立表示碳數1~8之烷基， Ar^3 表示經取代或未經取代之芳基； Ar^1 及 Ar^2 各自獨立表示經取代或未經取代之芳香族基；Y表示O、S或N- Ar^4 ， Ar^4 表示經取代或未經取代之芳基； $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{11} \sim R^{18}$ 各自獨立表示氫原子或取代基； R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^6 與 R^7 、 R^7 與 R^8 、 R^{11} 與 R^{12} 、 R^{12} 與 R^{13} 、 R^{13} 與 R^{14} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於 Z^1 為單鍵時， $R^1 \sim R^8$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基，於 Z^2 為單鍵時， $R^{11} \sim R^{18}$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基； $n1$ 及 $n2$ 各自獨立表示0~8中之任一整數， $n1$ 與 $n2$ 之和為1~8]。

7. 如請求項6之化合物，其中通式(5)之 Z^1 及 Z^2 各自獨立為O、S、N- Ar^3 或單鍵。
8. 如請求項6之化合物，其中通式(5)之Y為O或N- Ar^4 。
9. 如請求項1至3中任一項之化合物，其係以通式(6)表示，

[化5]

通式(6)

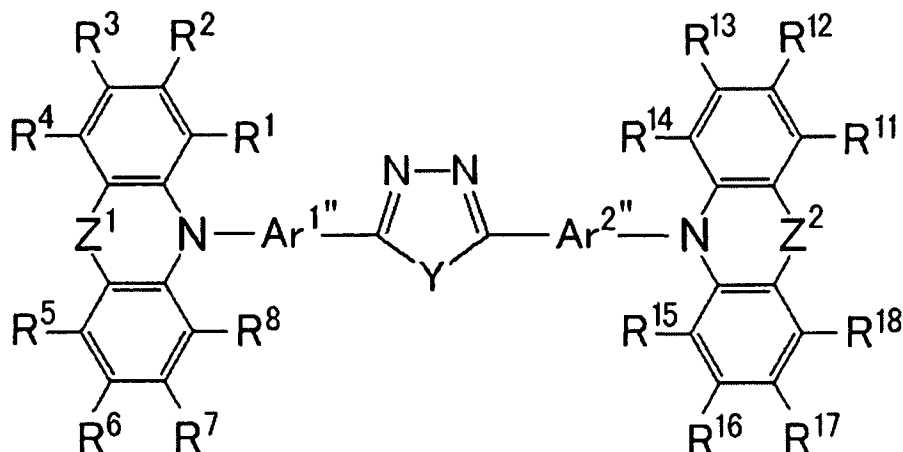


[通式(6)中，Z¹表示O、S、C=O、C(R²¹)(R²²)、Si(R²³)(R²⁴)、N-Ar³或單鍵，R²¹~R²⁴各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基；Ar^{1'}表示經取代或未經取代之伸芳基；Ar^{2'}表示經取代或未經取代之芳基；Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基；R¹~R⁸各自獨立表示氫原子或取代基；R¹與R²、R²與R³、R³與R⁴、R⁵與R⁶、R⁶與R⁷、R⁷與R⁸亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於Z¹為單鍵時，R¹~R⁸中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基]。

10. 如請求項1至3中任一項之化合物，其係以下述通式(7)表示，

[化6]

通式(7)



[通式(7)中， Z^1 及 Z^2 各自獨立表示O、S、C=O、 $C(R^{21})(R^{22})$ 、 $Si(R^{23})(R^{24})$ 、N-Ar³或單鍵， $R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立表示碳數1~8之烷基，Ar³表示經取代或未經取代之芳基；Ar^{1''}及Ar^{2''}各自獨立表示經取代或未經取代之伸芳基；Y表示O、S或N-Ar⁴，Ar⁴表示經取代或未經取代之芳基； $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{11} \sim R^{18}$ 各自獨立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^{11} 與 R^{12} 、 R^{12} 與 R^{13} 、 R^{13} 與 R^{14} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 亦可分別相互鍵結形成環狀結構；其中，於 Z^1 為單鍵時， $R^1 \sim R^8$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基，於 Z^2 為單鍵時， $R^{11} \sim R^{18}$ 中之至少1個表示經取代或未經取代之二芳基胺基]。

11. 如請求項10之化合物，其中通式(7)之 Z^1 與 Z^2 相同，Ar^{1''}與Ar^{2''}相同， R^1 與 R^{11} 相同， R^2 與 R^{12} 相同， R^3 與 R^{13} 相同， R^4 與 R^{14} 相同， R^5 與 R^{15} 相同， R^6 與 R^{16} 相同， R^7 與 R^{17} 相同， R^8 與 R^{18} 相同。
12. 如請求項10或11之化合物，其中通式(7)之 Z^1 與 Z^2 各自獨立為O、S或N-Ar³。
13. 一種發光材料，其包含如請求項1至12中任一項之化合物。
14. 一種延遲螢光體，其包含如請求項1至12中任一項之化合物。
15. 一種有機發光元件，其特徵在於：其於基板上具有包含如請求項1至12中任一項之化合物作為發光材料之發光層。
16. 如請求項15之有機發光元件，其放射延遲螢光。
17. 如請求項15或16之有機發光元件，其為有機電致發光元件。

圖式

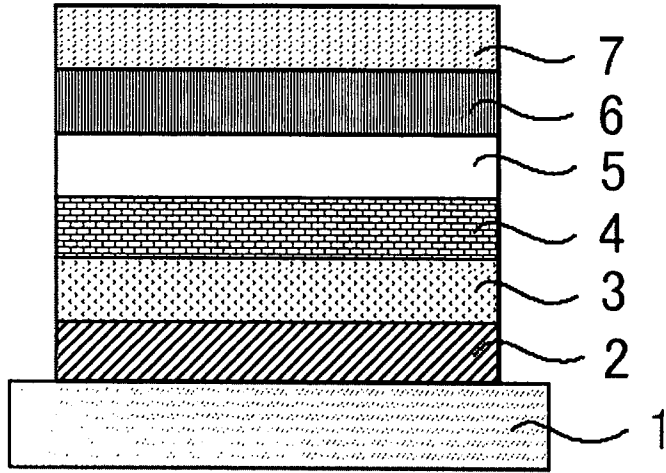


圖1

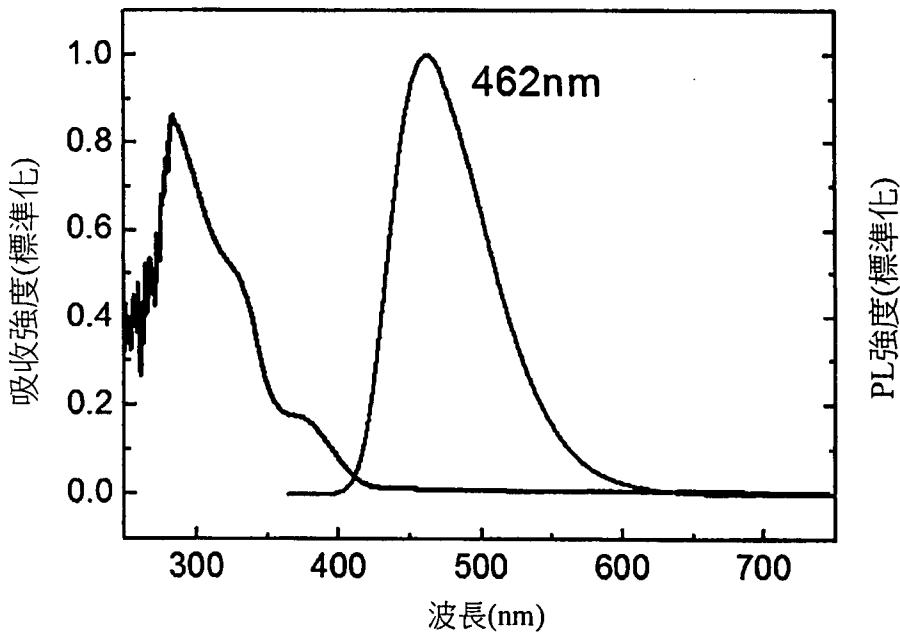


圖2

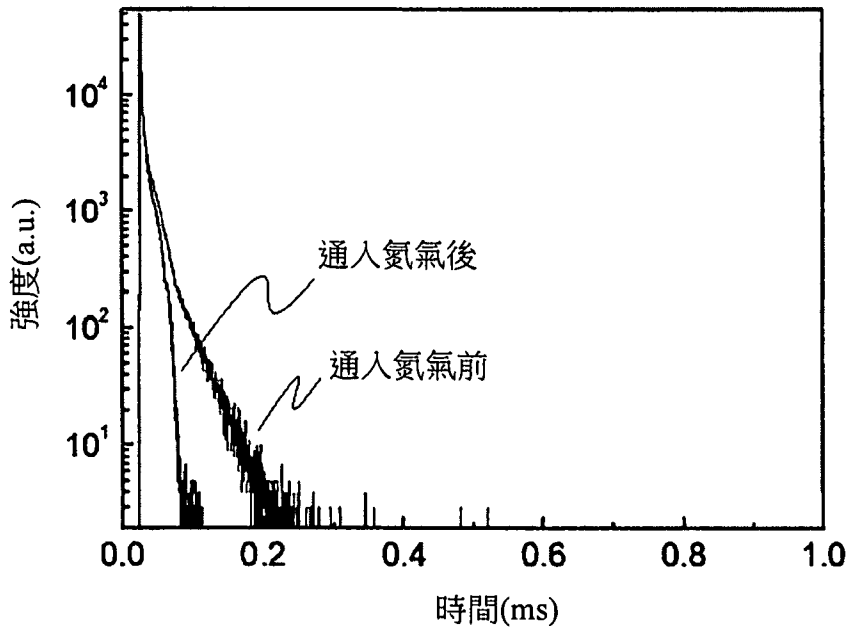


圖3

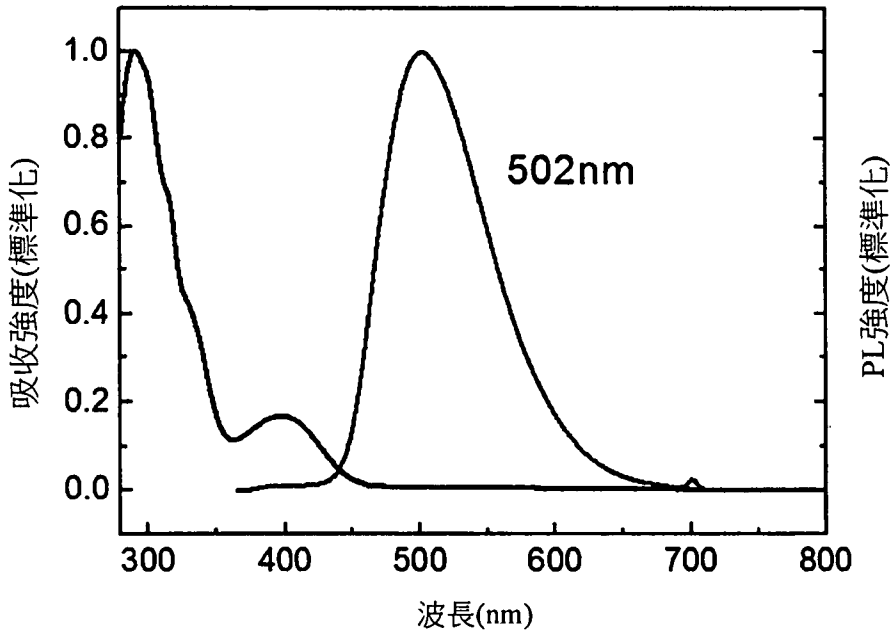


圖4



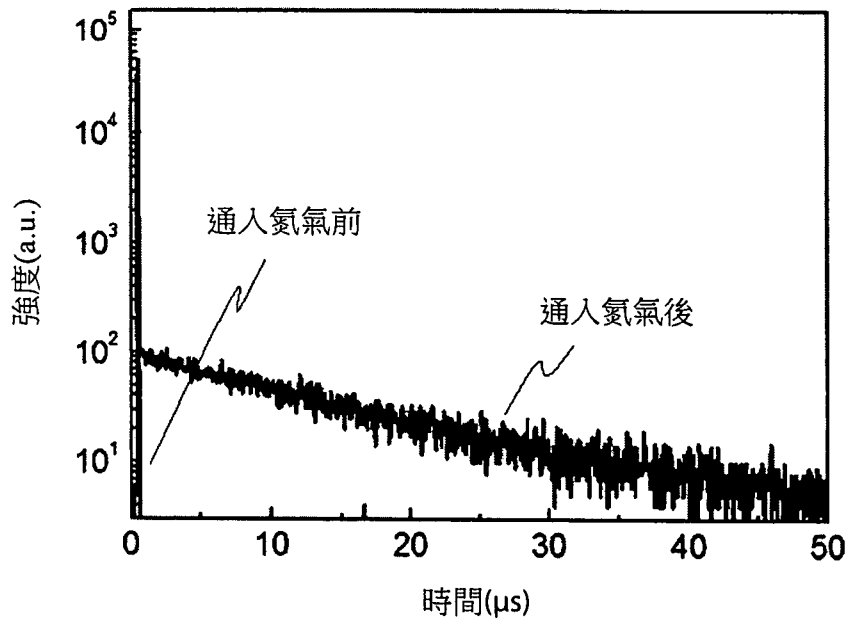


圖5

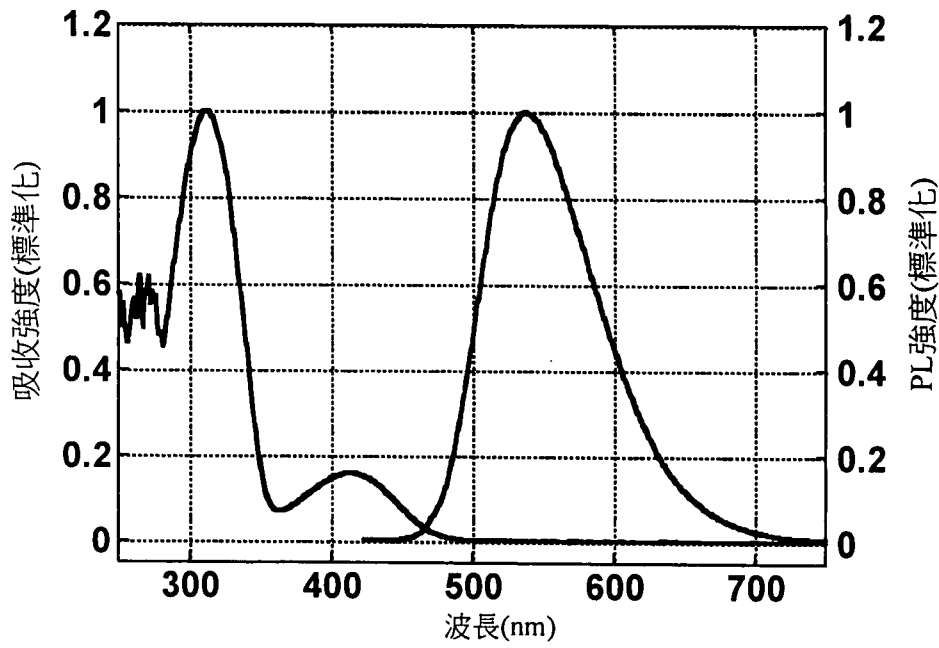


圖6

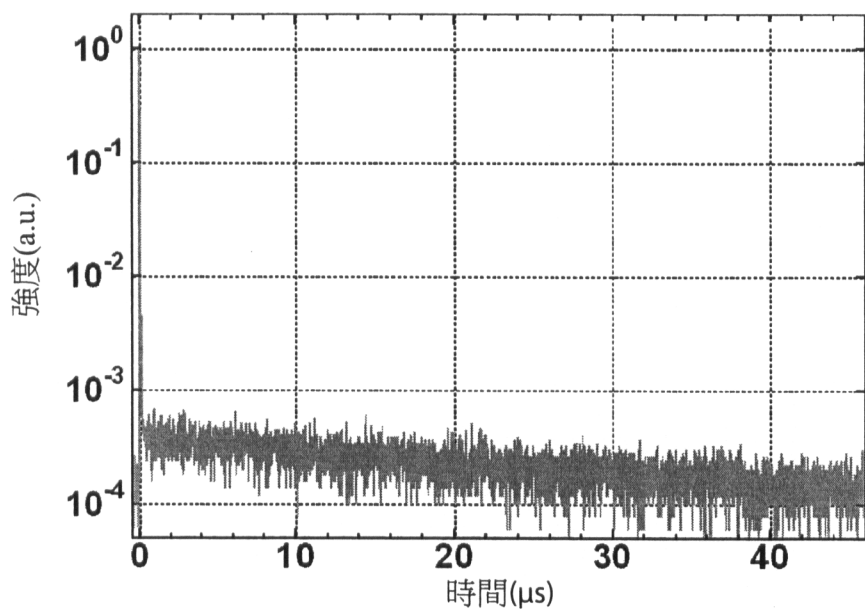


圖7

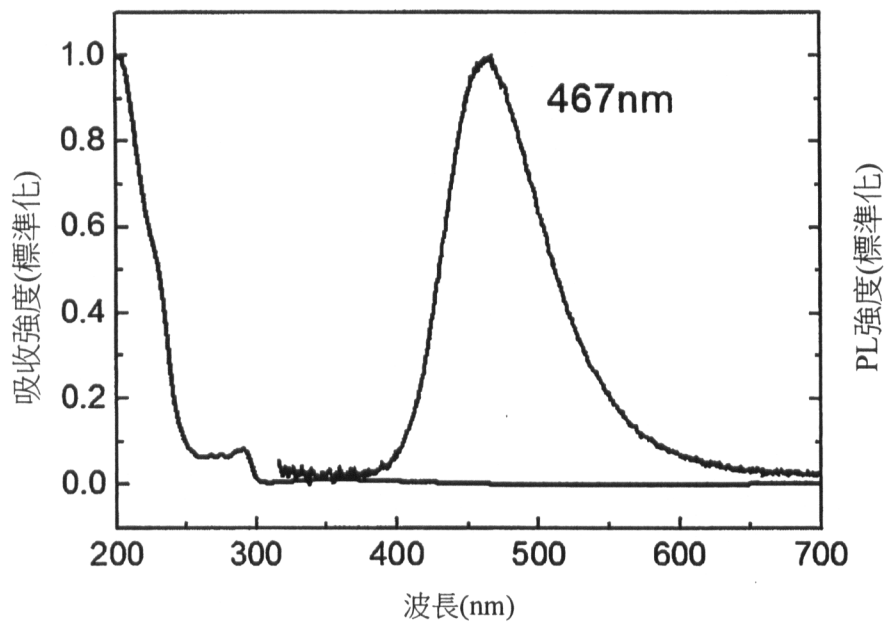


圖8

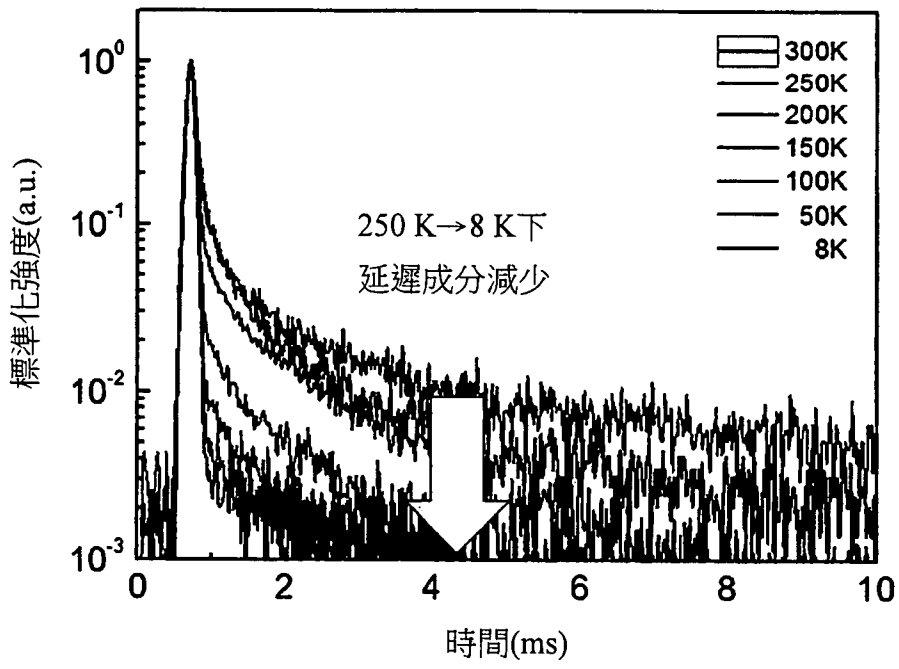


圖9

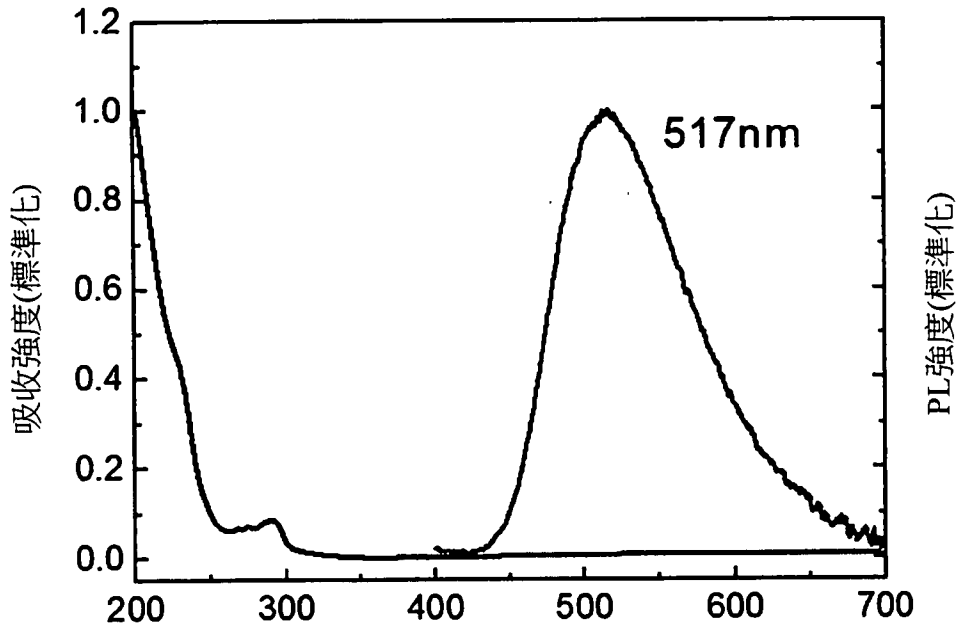


圖10

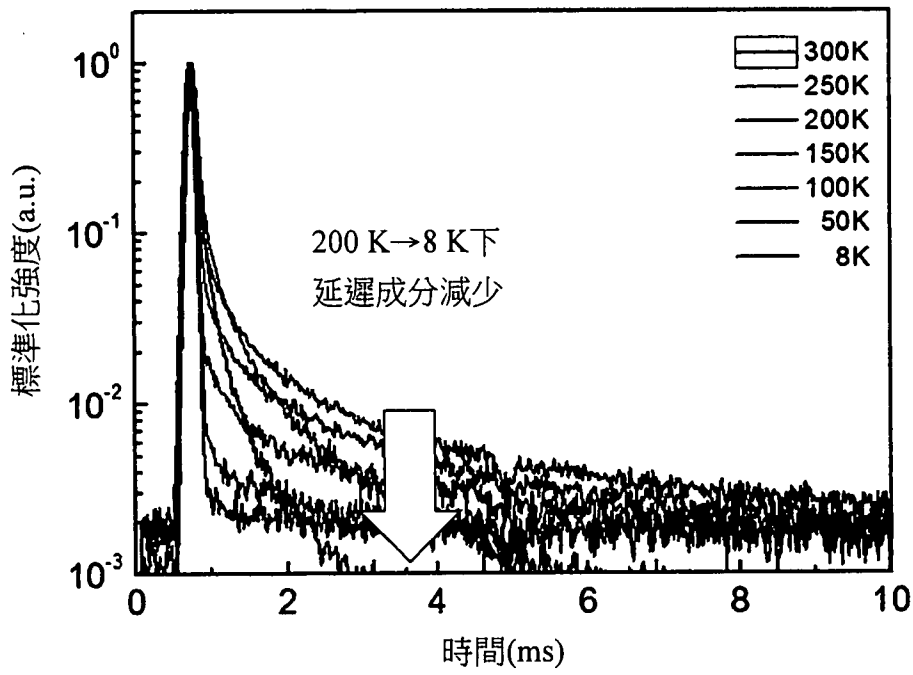


圖11

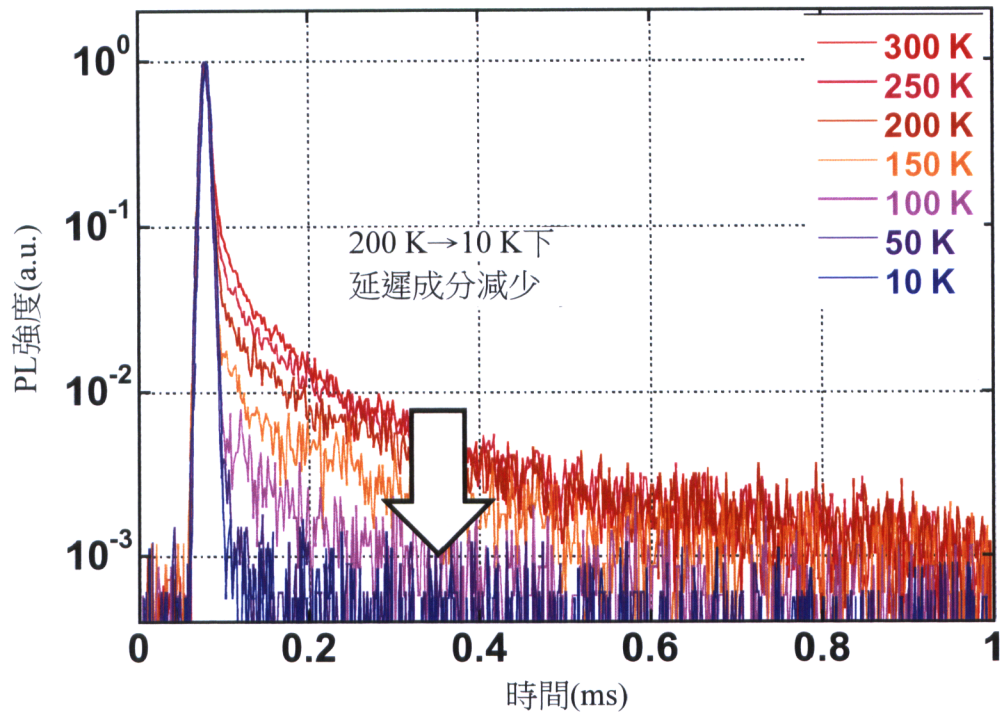


圖12

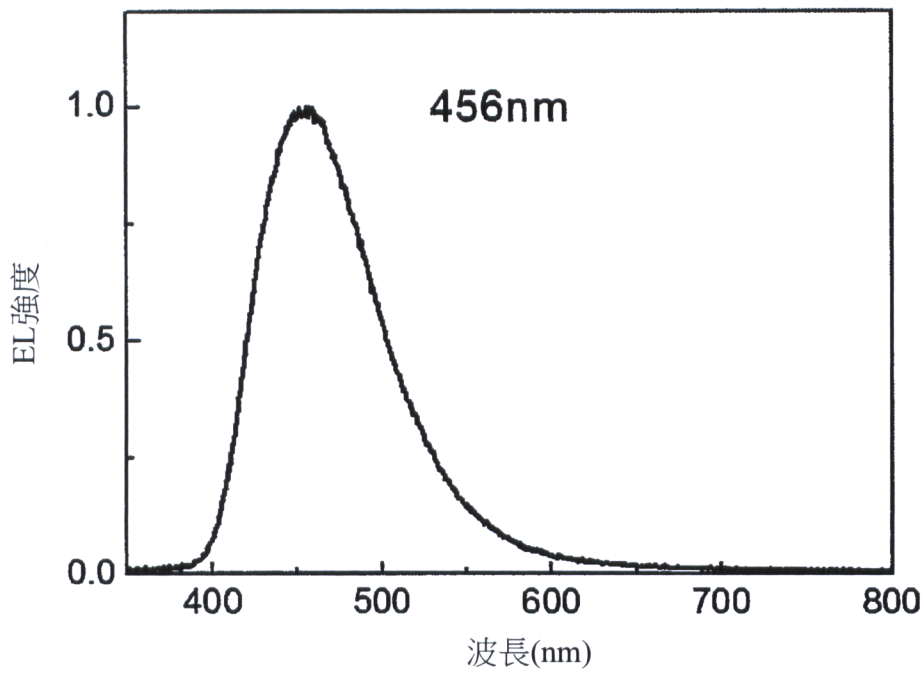


圖13

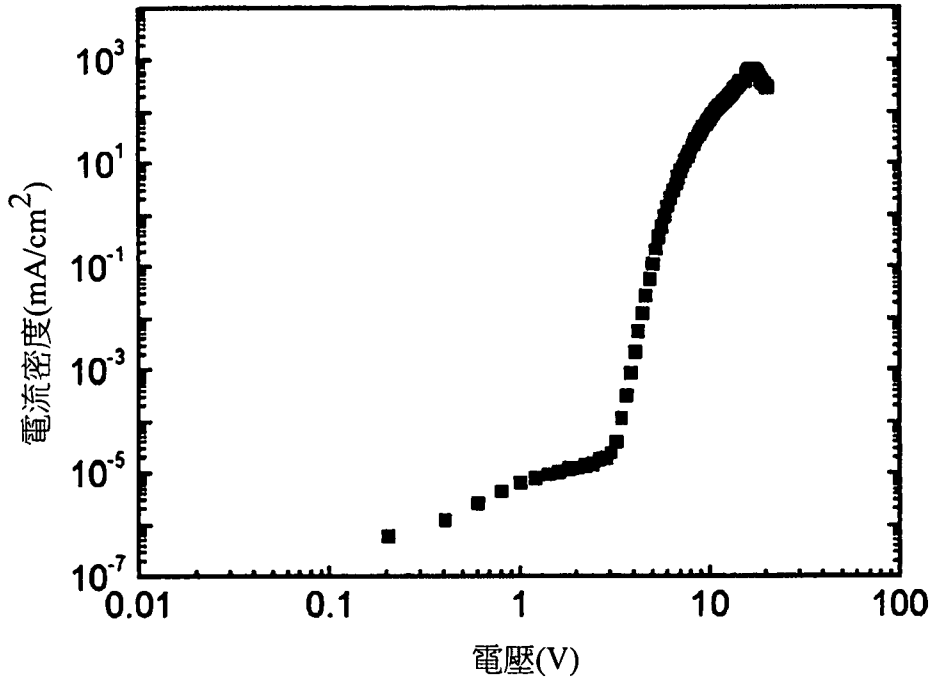


圖14

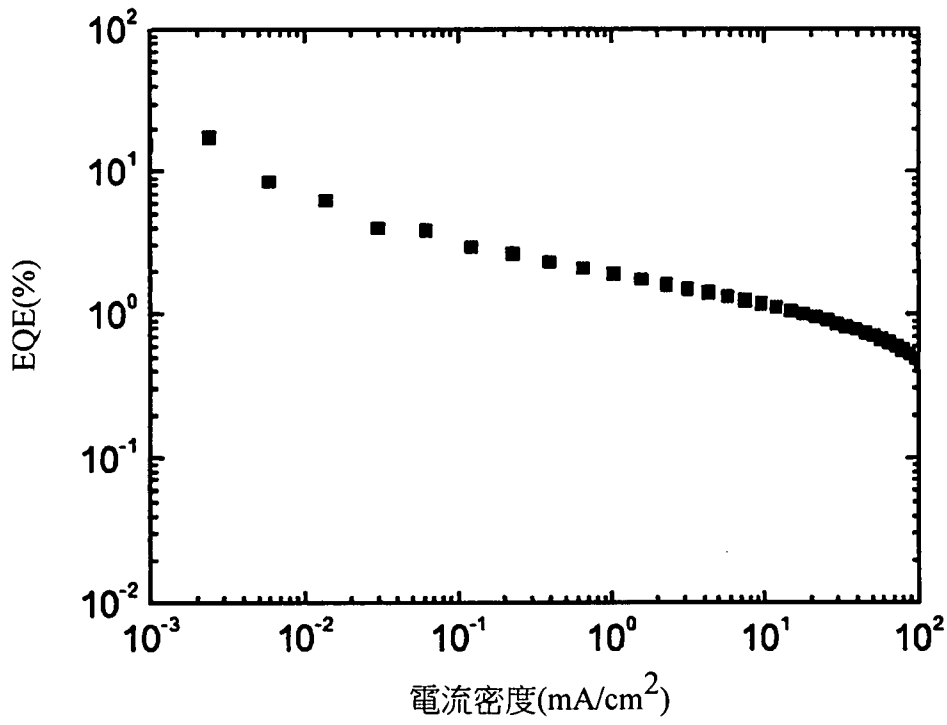


圖15

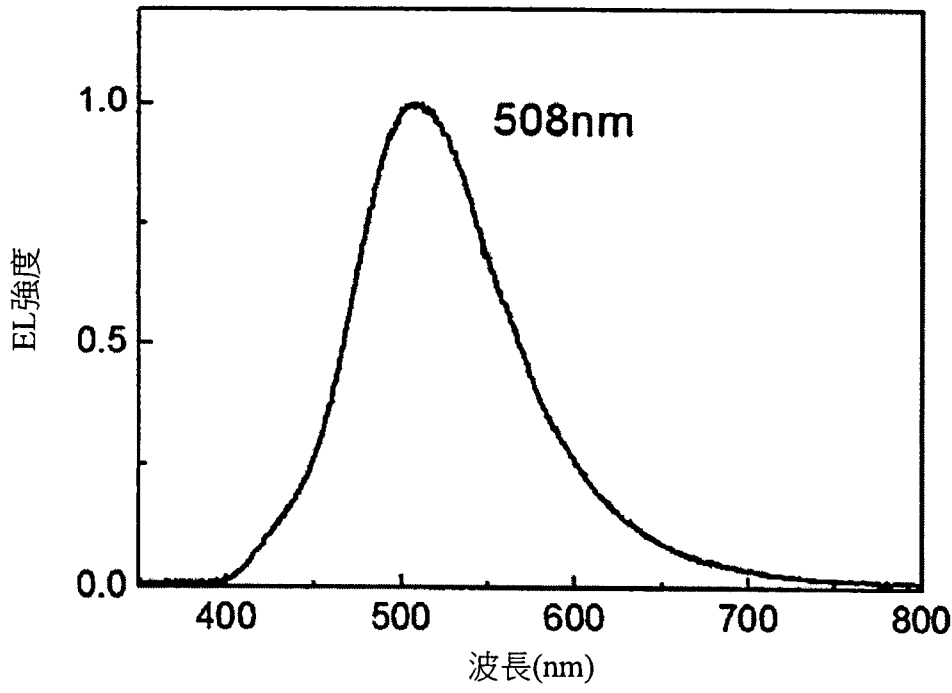


圖16

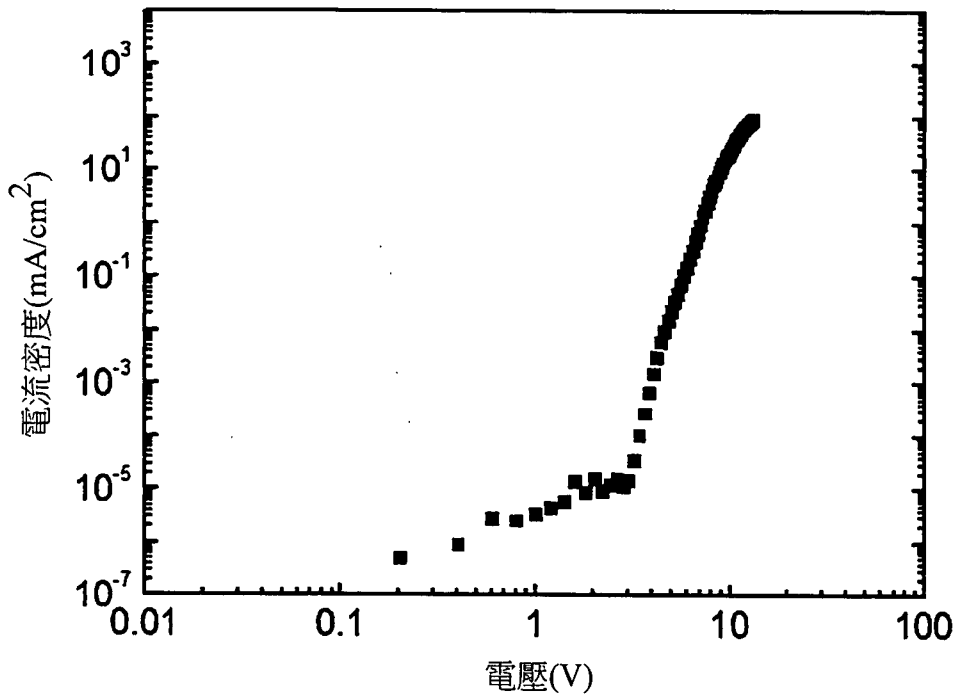


圖17

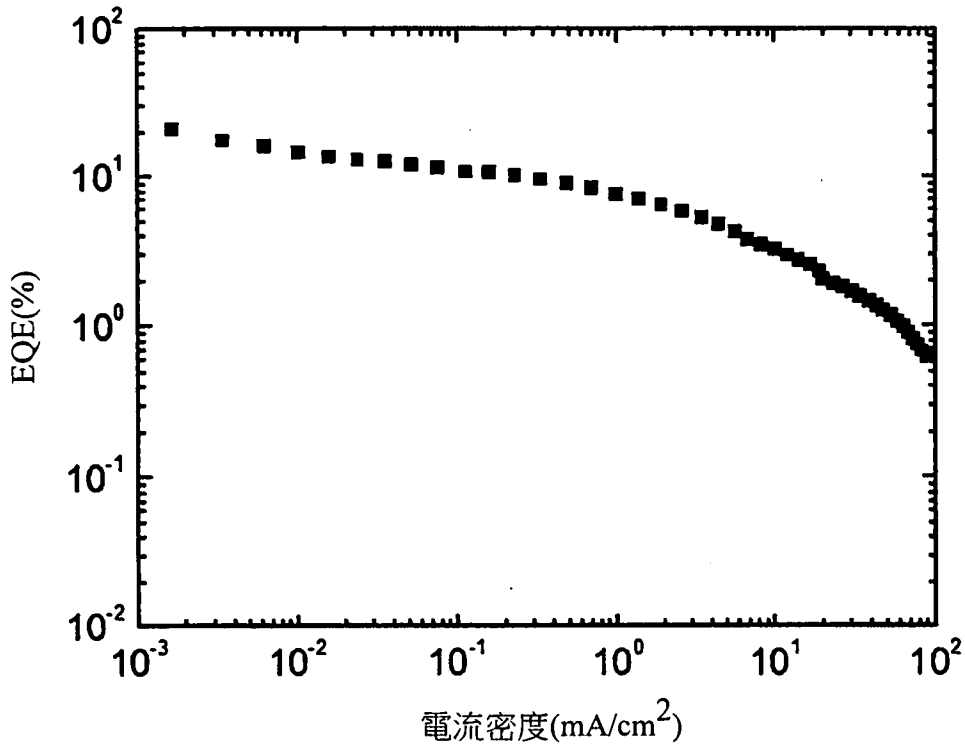


圖18

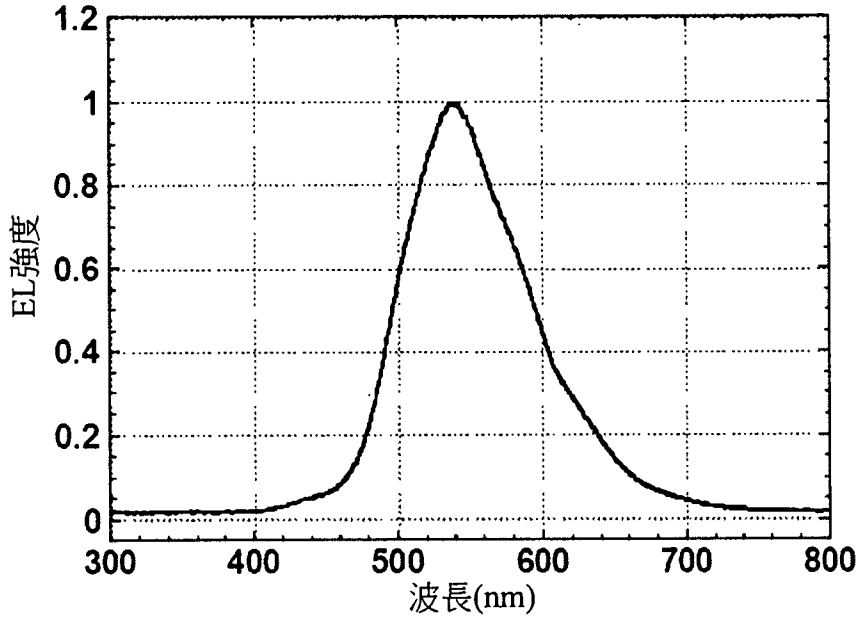


圖19

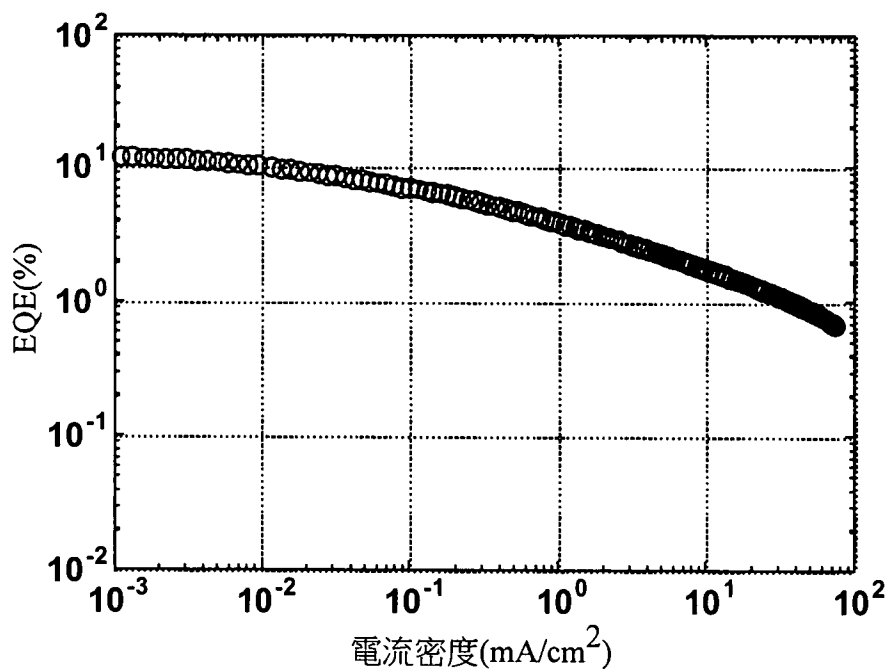


圖20

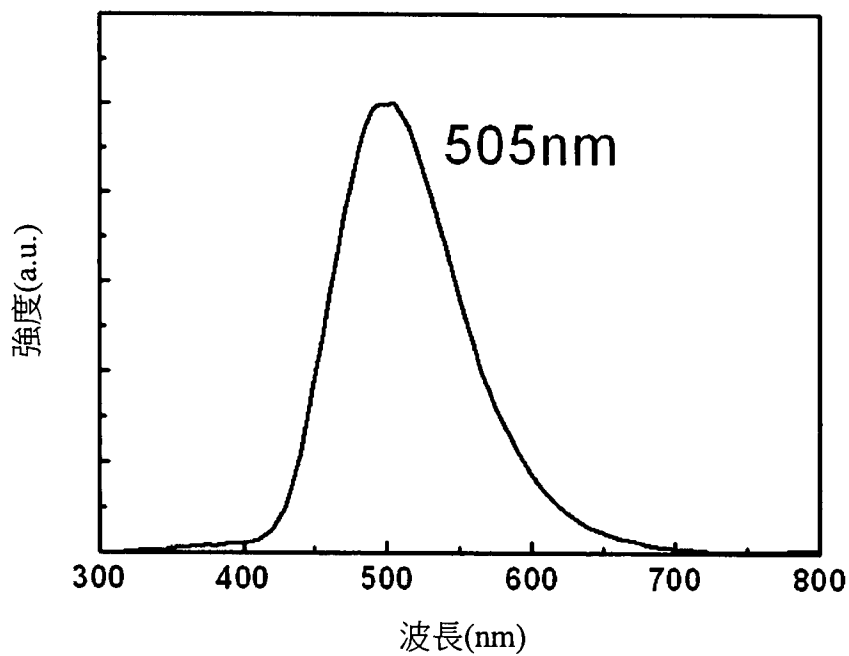


圖21

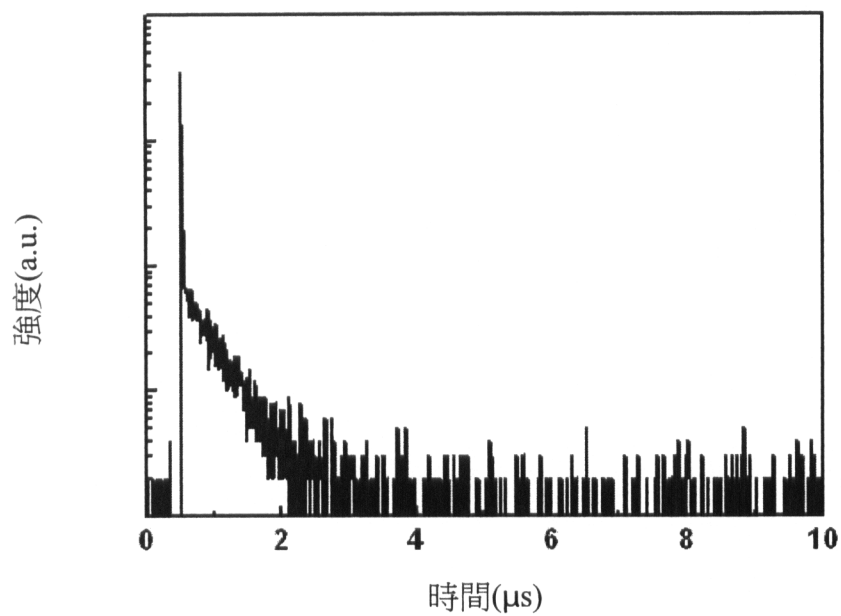


圖22

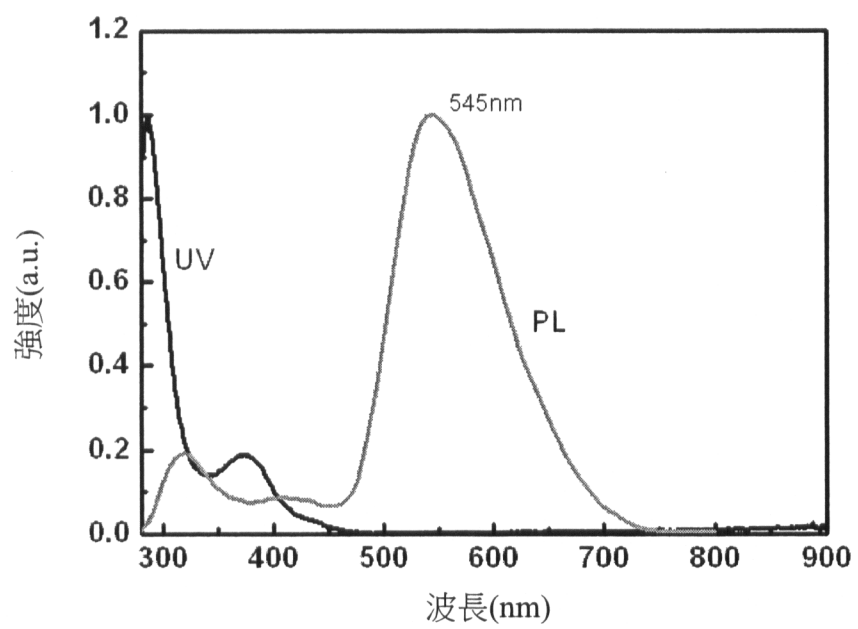


圖23

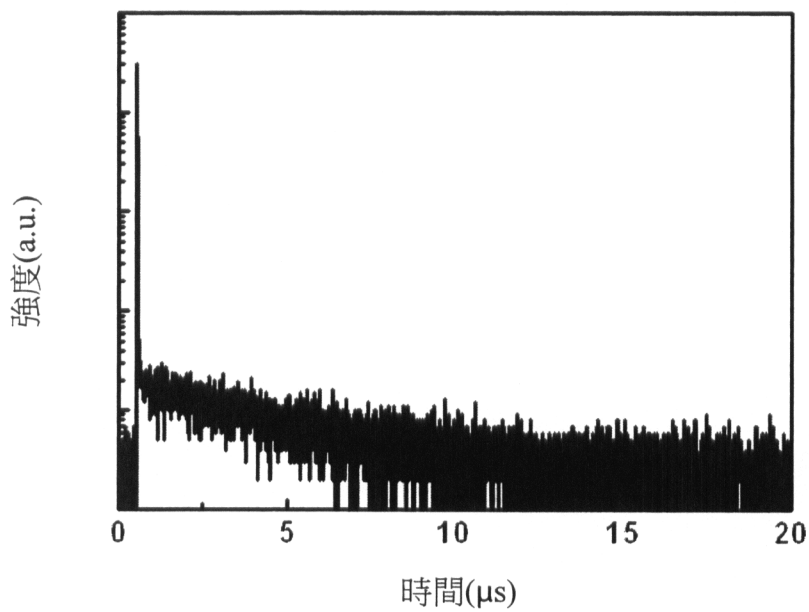


圖24

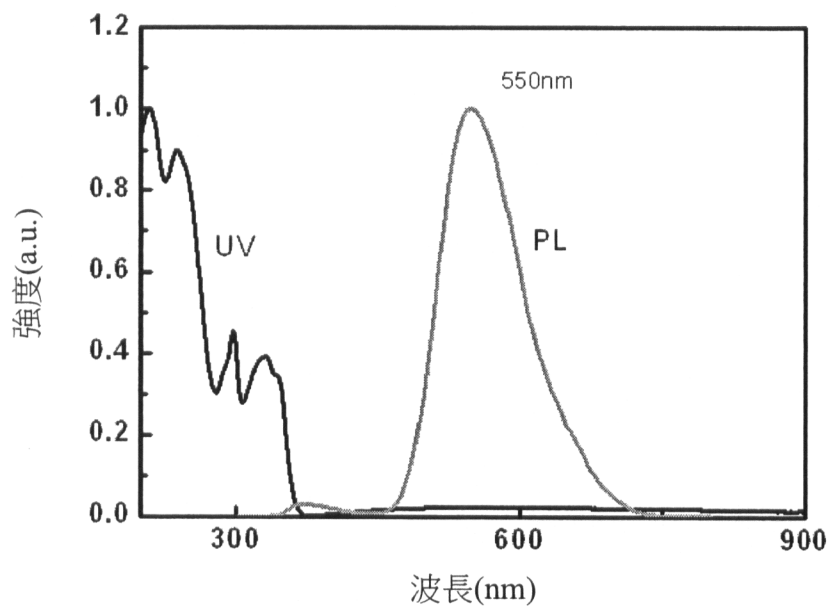


圖25

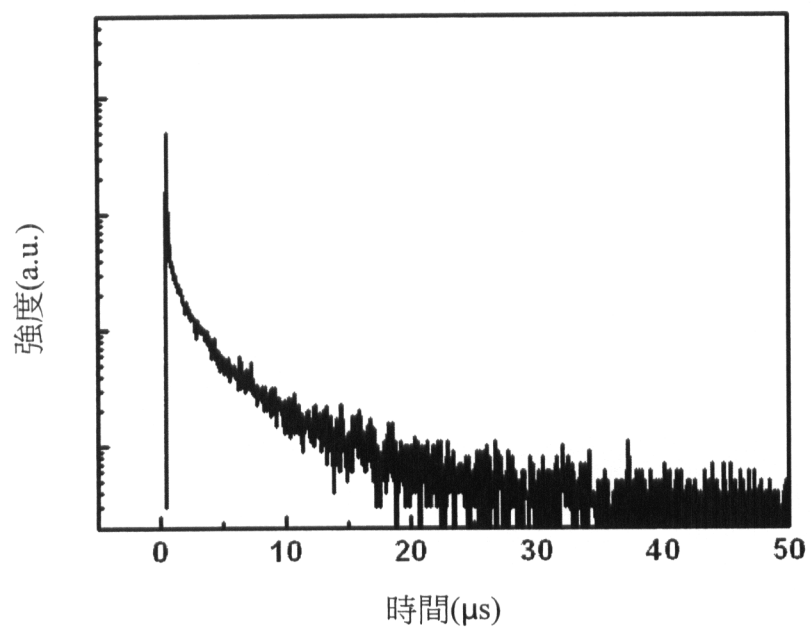


圖26

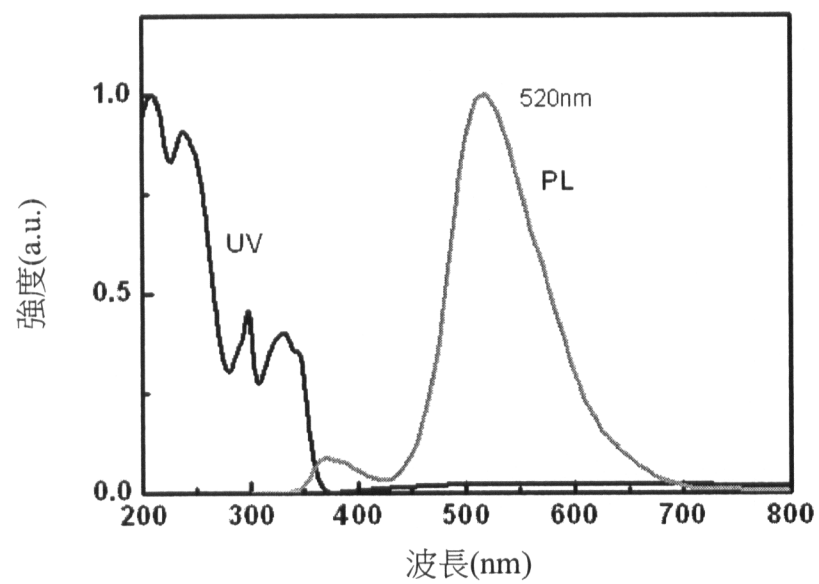


圖27

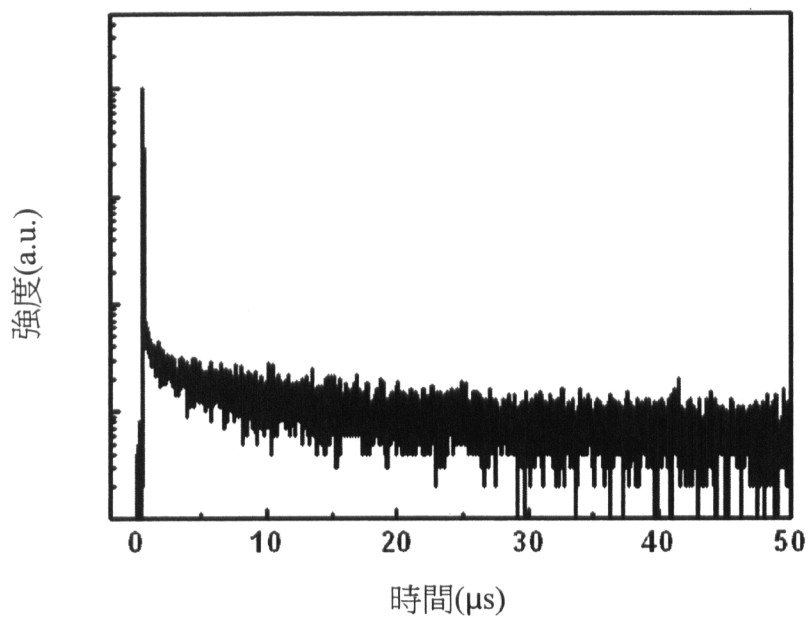


圖28

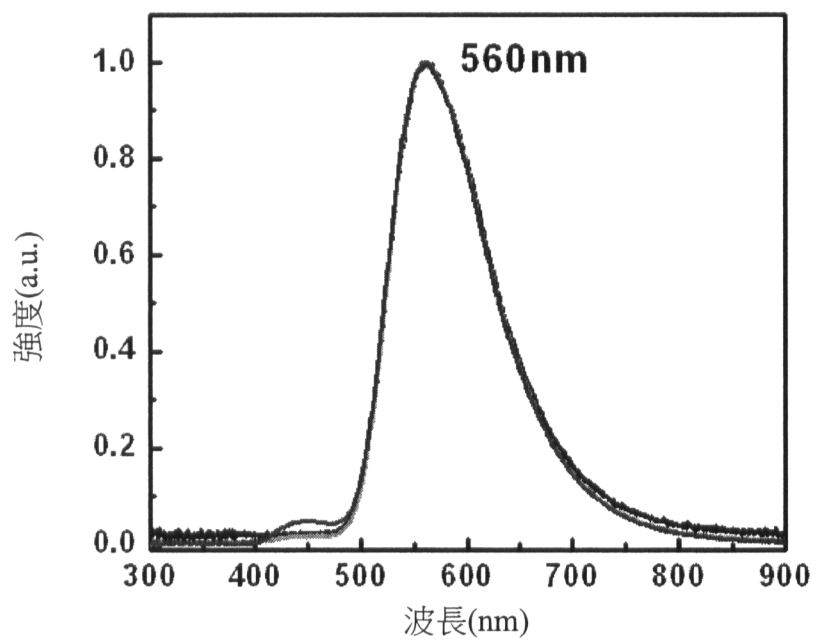


圖29

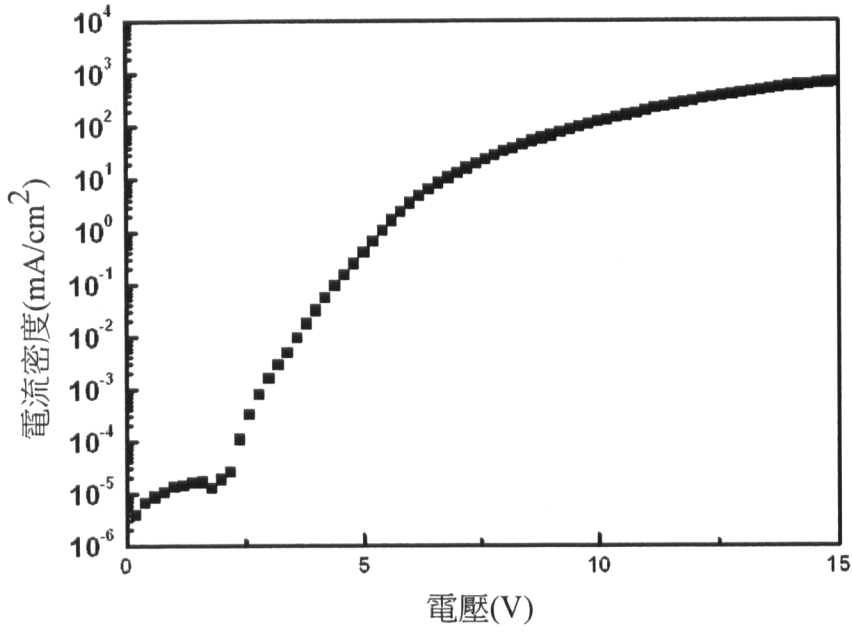


圖30

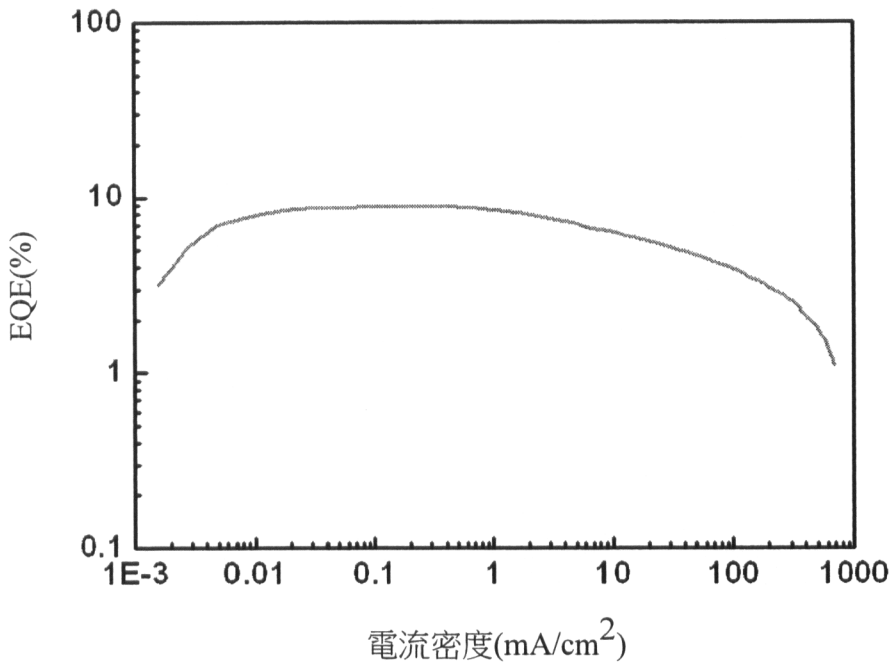


圖31

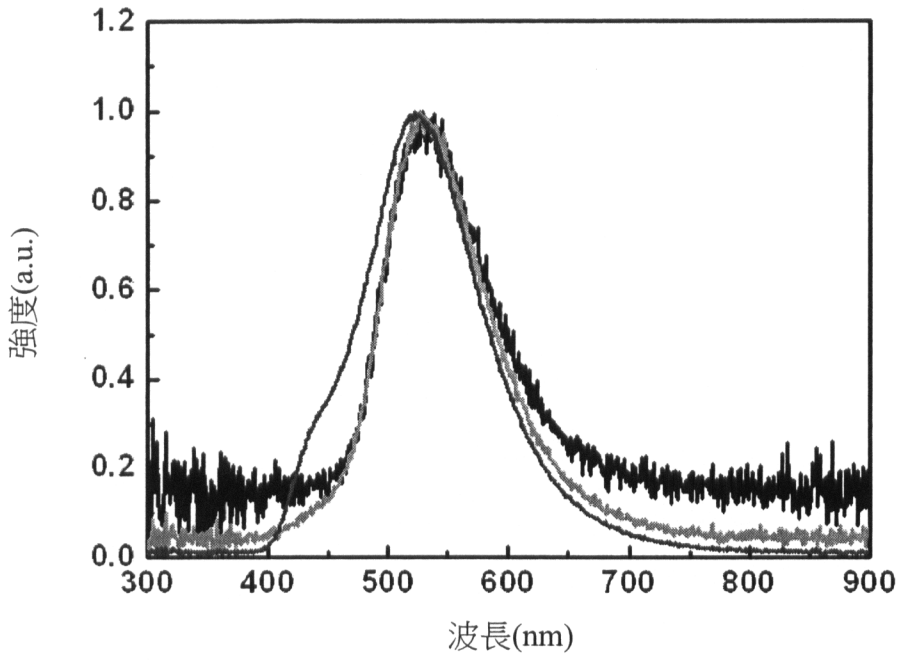


圖32

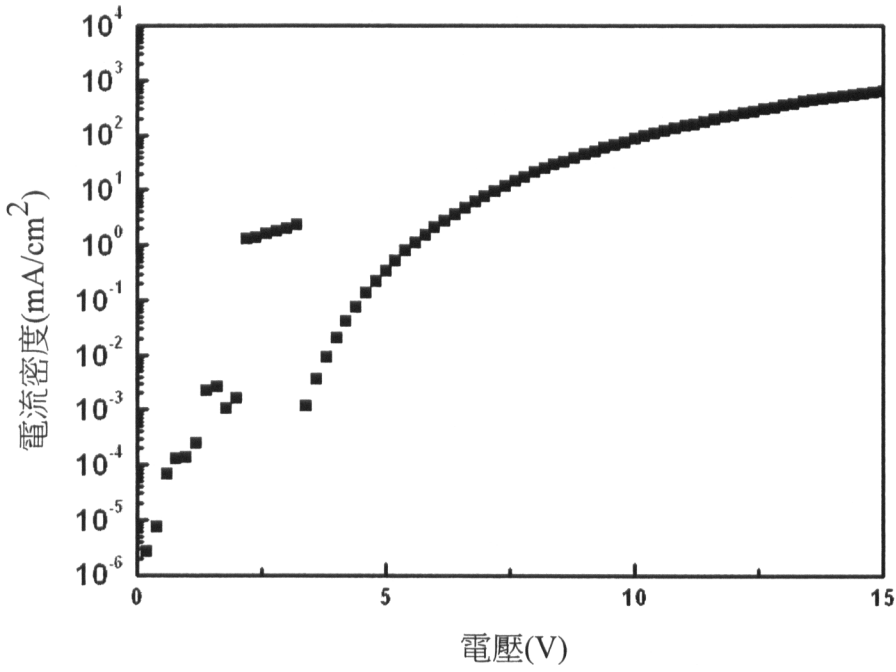


圖33

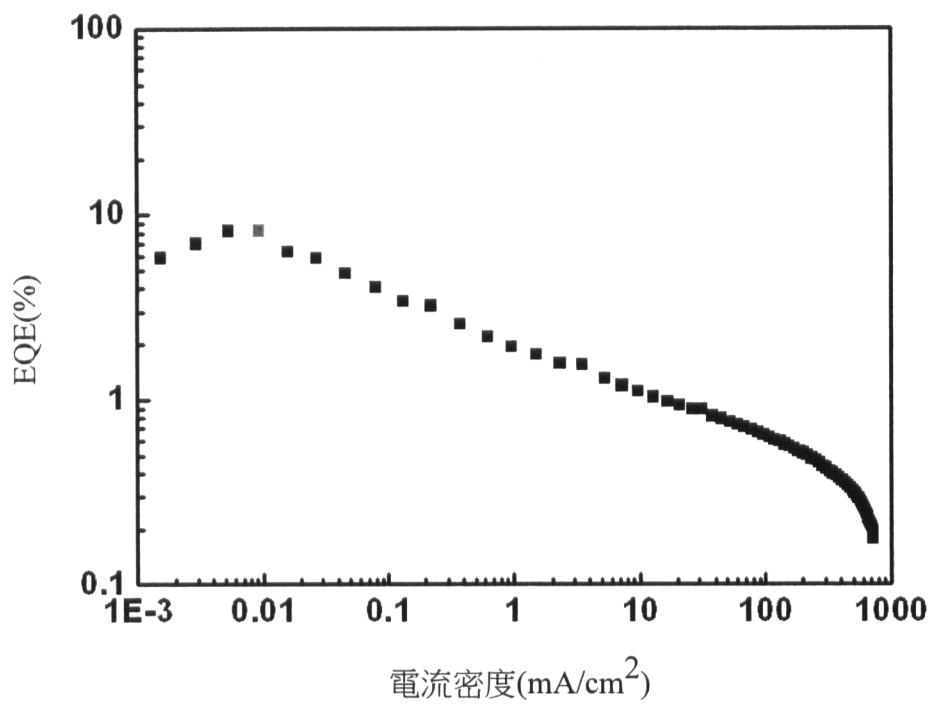


圖34