



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980517 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201480061957.5

(22)申请日 2014.11.12

(30)优先权数据

2013-234434 2013.11.12 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/079914 2014.11.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/072470 JA 2015.05.21

(71)申请人 九州有机光材股份有限公司

地址 日本福岡

(72)发明人 田中启之 野田大贵 志津功将

种田将嗣 安达千波矢

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

代理人 张世俊

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 403/14(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

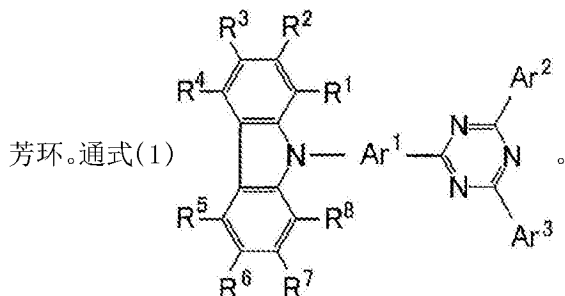
权利要求书2页 说明书50页 附图5页

(54)发明名称

发光材料与使用其的延迟荧光体及有机发光元件

(57)摘要

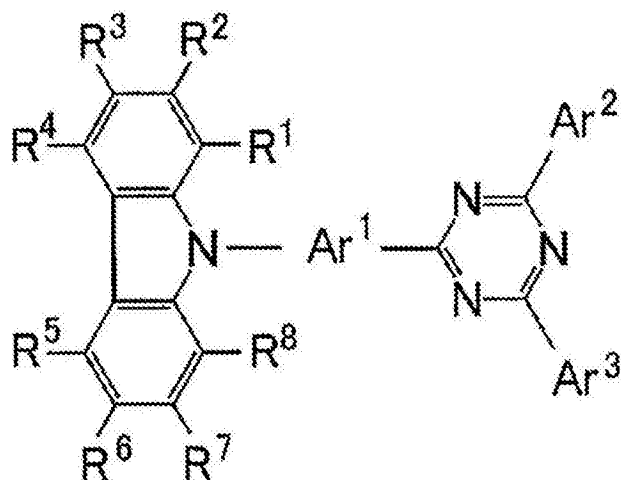
本发明的包含通式(1)所表示的化合物的发光材料,用于有机发光元件时能够达成优异的外部量子效率。 $R^1 \sim R^8$ 表示氢原子或取代基,但 $R^1 \sim R^8$ 中的至少一个为经取代或未经取代的咪唑基, $Ar^1 \sim Ar^3$ 表示经取代或未经取代的芳香环或杂



1. 一种发光材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

[化1]

通式(1)



(上式中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子或取代基,但 $R^1 \sim R^8$ 中的至少一个为经取代或未经取代的咔唑基; $Ar^1 \sim Ar^3$ 各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环)。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,其中所述通式(1)的 R^3 及 R^6 中的至少一个为经取代或未经取代的咔唑基。

3. 根据权利要求1或2所述的发光材料,其中所述咔唑基为1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、或4-咔唑基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的发光材料,其中所述咔唑基在咔唑环结构中的氮原子上具有取代基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中的至少一个为苯环或萘环。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 为相同的芳香环或杂芳环。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 为苯环。

8. 一种延迟荧光体,其包含根据权利要求1至7中任一项所述的化合物。

9. 一种有机发光元件,其特征在于:在基板上具有包含根据权利要求8所述的发光材料的发光层。

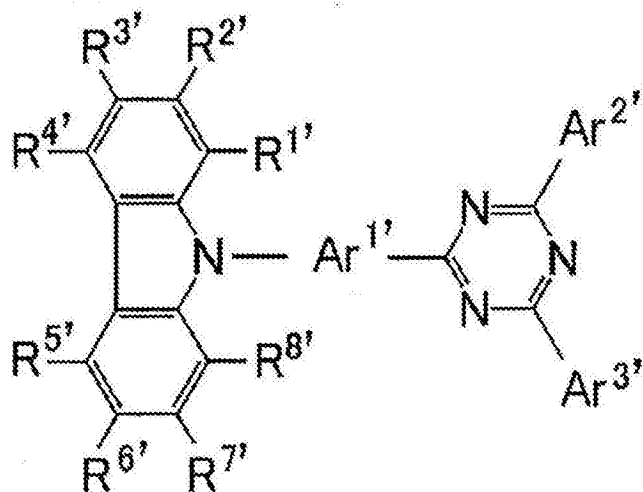
10. 根据权利要求9所述的有机发光元件,其放射延迟荧光。

11. 根据权利要求9或10所述的有机发光元件,其是有机电致发光元件。

12. 一种化合物,其以下述通式(1')表示,

[化2]

通式(1')



(上式中, R^{1'}~R^{8'}各自独立地表示氢原子或取代基,但R^{1'}~R^{8'}中的至少一个为经取代或未经取代的1-咪唑基、经取代或未经取代的2-咪唑基、经取代或未经取代的3-咪唑基、或者经取代或未经取代的4-咪唑基;其中,这些咪唑基的9位未经取代;Ar^{1'}~Ar^{3'}各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环)。

13. 根据权利要求12所述的化合物,其中所述通式(1')的R^{1'}~R^{8'}中的至少一个为经取代或未经取代的3-咪唑基。

发光材料与使用其的延迟荧光体及有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用有用的发光材料的延迟荧光体及有机发光元件。

背景技术

[0002] 业界正盛行提高有机电致发光元件(有机EL(电致发光,electro luminescence)元件)等有机发光元件的发光效率的研究。尤其是不断对于通过对构成有机电致发光元件的电子传输材料、电洞传输材料、发光材料等进行新开发并加以组合而提高发光效率进行各种钻研。其中,也研究出有关利用含有三嗪环与咪唑环的化合物的有机电致发光元件。

[0003] 例如专利文献1及专利文献2中揭示了在构成有机电致发光元件的一对电极间所存在的发光层中,使用磷光材料及含有咪唑环的化合物作为磷光发光材料的主体材料。在所述文献中,作为含有咪唑环的化合物,可例示还含有三嗪环的化合物。

[0004] [背景技术文献]

[0005] [专利文献]

[0006] [专利文献1]国际公开W02011/132683号公报

[0007] [专利文献2]国际公开W02012/077902号公报

发明内容

[0008] [发明要解决的问题]

[0009] 如此,专利文献1及2中记载了使用含有三嗪环与咪唑环的化合物作为有机电致发光元件的发光层的主体材料。然而,并未具体记载专利文献1及2中记载的化合物是否能为作为发光材料发挥功能的化合物。因为发光材料与主体材料的功能不同,所以专利文献1及2中记载的化合物作为发光材料的有用性并不明确。

[0010] 在此种状况下,本发明者等人为了发现发光特性优异的化合物而反复进行研究。而且,为了推导出可用作发光材料的化合物的通式,并使发光效率较高的有机发光元件的构成普及化,而进行了积极研究。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种用于有机发光元件时能够达成优异的外部量子效率的发光材料、以及使用其的延迟荧光体及有机发光元件。

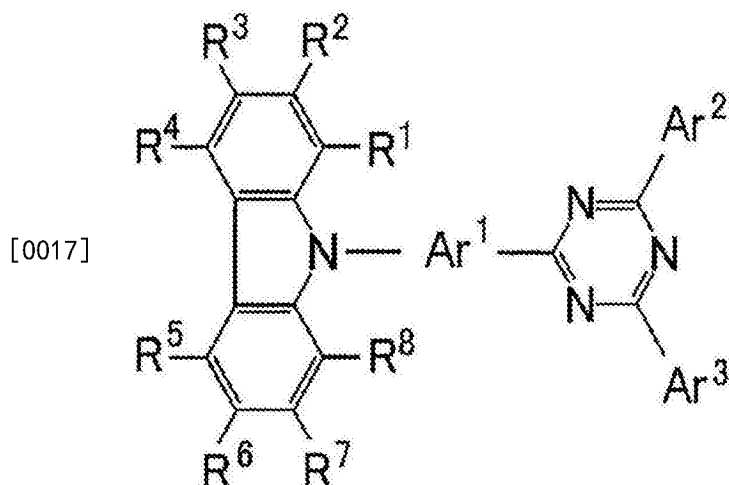
[0012] [解决问题的技术手段]

[0013] 本发明者等人进行积极研究,结果发现具有特定的结构的化合物群具有作为发光材料的优异的性质。另外,发现在此种化合物群中存在可用作延迟荧光材料的化合物,并明确出能够廉价地提供发光效率较高的有机发光元件。本发明者等人基于这些知识见解,提供以下的本发明作为解决所述问题的手段。

[0014] [1]一种发光材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

[0015] [化1]

[0016] 通式(1)



[0018] (上式中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子或取代基,但 $R^1 \sim R^8$ 中的至少一个为经取代或未经取代的咪唑基; $Ar^1 \sim Ar^3$ 各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环)。

[0019] [2]根据[1]所述的发光材料,其中所述通式(1)的 R^3 及 R^6 中的至少一个为经取代或未经取代的咪唑基。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的发光材料,其中所述咪唑基为1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、或4-咪唑基。

[0021] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的发光材料,其中所述咪唑基在咪唑环结构中的氮原子上具有取代基。

[0022] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中的至少一个为苯环或萘环。

[0023] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 为相同的芳香环或杂芳环。

[0024] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 为苯环。

[0025] [8]一种延迟荧光体,其包含根据[1]至[7]中任一项所述的化合物。

[0026] [9]一种有机发光元件,其特征在于:在基板上具有包含根据[8]所述的发光材料的发光层。

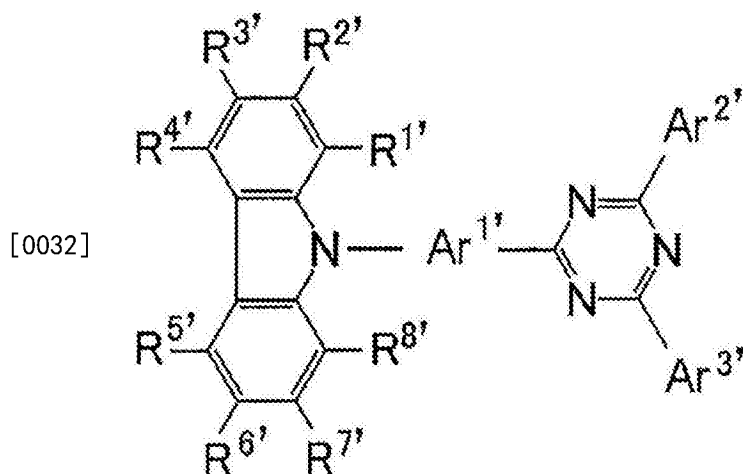
[0027] [10]根据[9]所述的有机发光元件,其特征在于放射延迟荧光。

[0028] [11]根据[9]或[10]所述的有机发光元件,其特征在于:其是有机电致发光元件。

[0029] [12]一种化合物,其以下述通式(1')表示,

[0030] [化2]

[0031] 通式(1')



[0033] (上式中, $R^{1'} \sim R^{8'}$ 各自独立地表示氢原子或取代基, 但 $R^{1'} \sim R^{8'}$ 中的至少一个为经取代或未经取代的1-咪唑基、经取代或未经取代的2-咪唑基、经取代或未经取代的3-咪唑基、或者经取代或未经取代的4-咪唑基; 其中, 这些咪唑基的9位未经取代; $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ 各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环)。

[0034] [13]根据[12]所述的化合物, 其特征在于: 所述通式(1')的 $R^{1'} \sim R^{8'}$ 中的至少一个为经取代或未经取代的3-咪唑基。

[0035] [发明效果]

[0036] 本发明的化合物可用作发光材料。另外, 在本发明的化合物中包含放射延迟荧光者。使用本发明的化合物作为发光材料或延迟荧光体的有机发光元件能够实现较高的发光效率。

附图说明

[0037] 图1是表示有机电致发光元件的层构成例的概略剖面图。

[0038] 图2是实施例1的甲苯溶液的发光光谱。

[0039] 图3是实施例1的甲苯溶液的暂态衰减曲线。

[0040] 图4是实施例2的甲苯溶液的发光光谱。

[0041] 图5是比较例1的甲苯溶液的发光光谱。

[0042] 图6是比较例1的甲苯溶液的暂态衰减曲线。

[0043] 图7是实施例3的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。

[0044] 图8是实施例3的薄膜型有机光致发光元件的暂态衰减曲线。

[0045] 图9是实施例4的有机电致发光元件的发光光谱。

[0046] 图10是表示实施例4的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的图表。

具体实施方式

[0047] 以下对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有时是基于本发明的代表性实施方式或具体例而成, 但本发明并不限于此种实施方式或具体例。此外, 本说明书中使用“~”所表示的数值范围意指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0048] 另外, 存在于本发明所使用的化合物的分子内的氢原子的同位素种类并无特别限

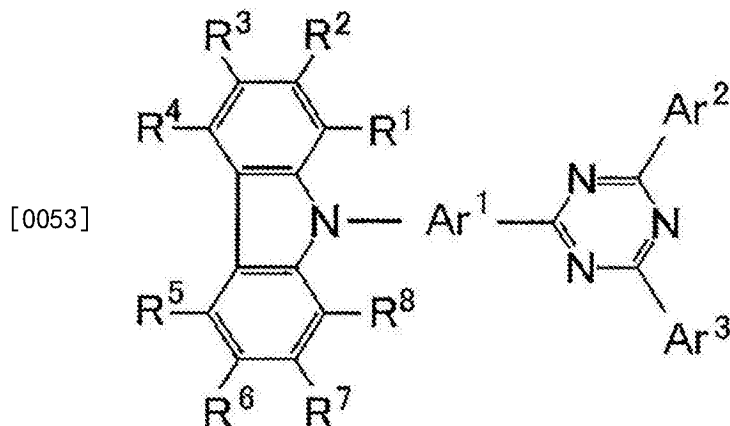
定,例如分子内的氢原子可全部为 ^1H ,也可一部分或全部为 ^2H (氘D)。

[0049] [通式(1)所表示的化合物]

[0050] 本发明的化合物具有下述通式(1)所表示的结构。

[0051] [化3]

[0052] 通式(1)



[0054] 通式(1)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 各自独立地表示氢原子或取代基,但 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个为经取代或未经取代的咪唑基。 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环。

[0055] 通式(1)所表示的化合物由包含 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 所构成的咪唑环部、及经由 Ar^1 与该咪唑环部键结的包含 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 所构成的三嗪环部构成。

[0056] 在包含 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 所构成的咪唑环部,作为该 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示的取代基,例如可列举:羟基、卤素原子、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、碳数1~10的卤代烷基、碳数3~20的三烷基硅烷基、碳数4~20的三烷基硅烷基烷基、碳数5~20的三烷基硅烷基烯基、碳数5~20的三烷基硅烷基炔基等。这些具体例中,可进一步经取代基取代者也可被取代。更优选的取代基为碳数1~20的经取代或未经取代的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数6~40的经取代或未经取代的芳基、碳数3~40的经取代或未经取代的杂芳基。进而优选的取代基为碳数1~10的经取代或未经取代的烷基、碳数1~10的经取代或未经取代的烷氧基、碳数6~15的经取代或未经取代的芳基、碳数3~12的经取代或未经取代的杂芳基。

[0057] R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、 R^5 与 R^6 、 R^6 与 R^7 、 R^7 与 R^8 也可分别相互键结而形成环状结构。环状结构可为芳香环也可为脂肪环,另外,也可为含有杂原子的结构,进而环状结构也可为2环以上的缩合环。作为这里所述的杂原子,优选的是选自由氮原子、氧原子及硫原子所组成的群的杂原子。作为形成的环状结构的例子,可列举:苯环、萘环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、吡咯环、咪唑环、吡唑环、三唑环、咪唑啉环、恶唑环、异恶唑环、噻唑环、异噻唑环、环己二烯环、环己烯环、环戊烯环、环庚三烯环、环庚二烯环、环庚烯环等。

[0058] 通式(1)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个为经取代或未经取代的咪唑基。关于通式(1)所表示的化合物, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的两个以上也可为咪唑基。作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 的与通式(1)所表示的化合物键结的咪唑基的个数优选的是1~6,更优选的是1~4,例如可选择1或2。通式(1)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的任意部位也可为咪唑基,但优选的是 R^3 及 R^6 中的至少一个为咪唑基。在所述咪唑基上与通式(1)所表示的化合物键结的部位并无特别限定,但作为所述咪唑基,优选的是在咪唑环的1~4位的位置与通式(1)键结的1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、或4-咪唑基,其中更优选

的是在咪唑环的3位的位置与通式(1)键结的3-咪唑基。此外,在咪唑环的6位的位置与通式(1)所表示的化合物键结的6-咪唑基视为与所述3-咪唑基相同。

[0059] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 而键结的咪唑基也可经取代基取代。取代基的个数并无特别限制,也可不存在取代基。另外,当存在两个以上的取代基时,这些取代基可相同也可不同。作为所述取代基,可列举与所述以 $R^1 \sim R^8$ 表示的取代基相同的例子,优选的例子也相同,例如也可为苯基、或者具有2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪环的基团及具有六氢-1,3,5-三苯基-1,3,5-三嗪环的基团等具有三苯基三嗪环的基团。所述咪唑基的取代基所键结的部位并无特别限定,在具有取代基的情况下,所述咪唑基优选的是在咪唑环结构中的氮原子上具有取代基。

[0060] 通式(1)中,在包含 $Ar^1 \sim Ar^3$ 所构成的三嗪环部, Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环。所述芳香环或杂芳环可为单环也可为缩合环。所述芳香环或杂芳环的环构成碳数优选的是6~20,更优选的是6~12,进而优选的是6~10。 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香环或杂芳环可为相同的所述芳香环或杂芳环,也可为不同芳香环或杂芳环。另外, Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 也可经取代基取代。取代基的个数并无特别限制,也可不存在取代基。另外,当存在两个以上的取代基时,这些取代基可相同也可不同。

[0061] 通式(1)中, Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环、经取代或未经取代的杂芳环、或这些中的任意两个连结而成的连结基。所述这些中的任意两个连结而成的连结基包含两个相同芳香环键结而成的基团、两个互不相同的芳香环键结而成的基团、两个相同杂芳环键结而成的基团、两个互不相同的杂芳环键结而成的基团、芳香环与杂芳环键结而成的基团。

[0062] 如上所述, Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所可采取的芳香环可为单环的芳香环,也可为缩合环的芳香环。作为所述芳香环,优选的是苯环、萘环,更优选的是苯环。作为具体例,可列举1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,2-亚萘基、1,3-亚萘基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基、1,8-亚萘基,优选的是1,4-亚苯基、1,4-亚萘基。 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所可取的杂芳环可为单环的杂芳环也可为缩合环的杂芳环。作为所述杂芳环,优选的是含有氮原子作为环骨架构成原子,氮原子的个数优选的是1~4个,更优选的是1~3个。缩合环的杂芳环也包含苯环及杂环的缩合环。作为构成杂芳环的环结构的例子,可列举吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、三唑环、苯并三唑环,优选的是吡啶环。

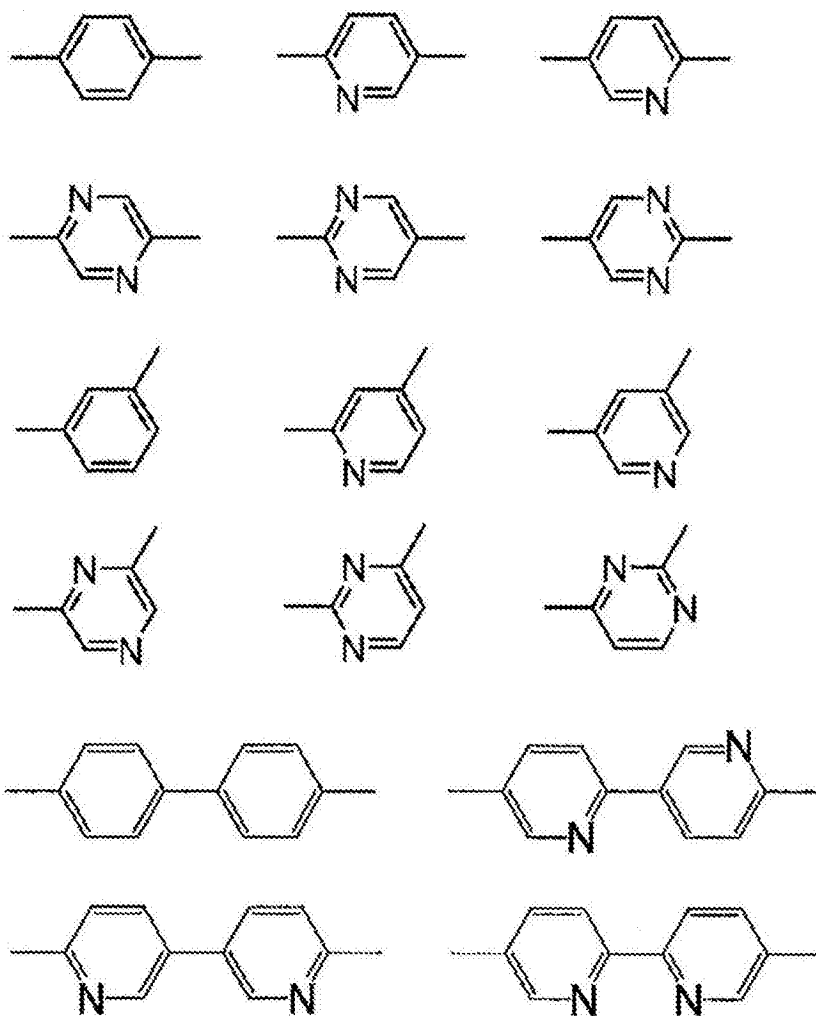
[0063] Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所可取的芳香环及杂芳环的连结位置并无特别限定,例如在 Ar^1 的情况下,其连结位置可为邻位、间位、对位中的任一个。

[0064] 以下列举 Ar^1 的具体例(群1)。群1中记载的各结构中的氢原子也可经取代基取代。

[0065] [化4]

[0066] (群1)

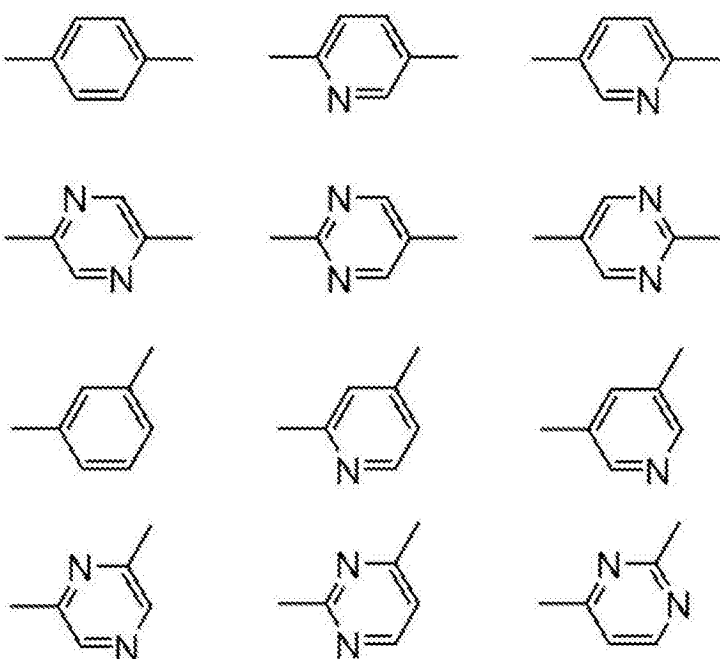
[0067]



[0068] 所述群1中优选的是下述群。

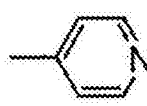
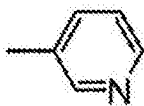
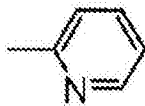
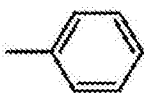
[0069] [化5]

[0070]

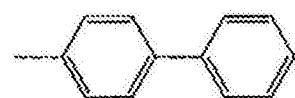
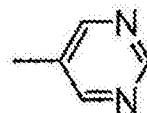
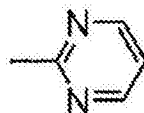
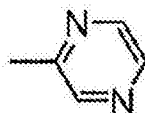
[0071] 以下列举 Ar^2 及 Ar^2 的具体例(群2)。群2中记载的各结构中的氢原子也可经取代基

取代。

[0072] [化6]



[0073]



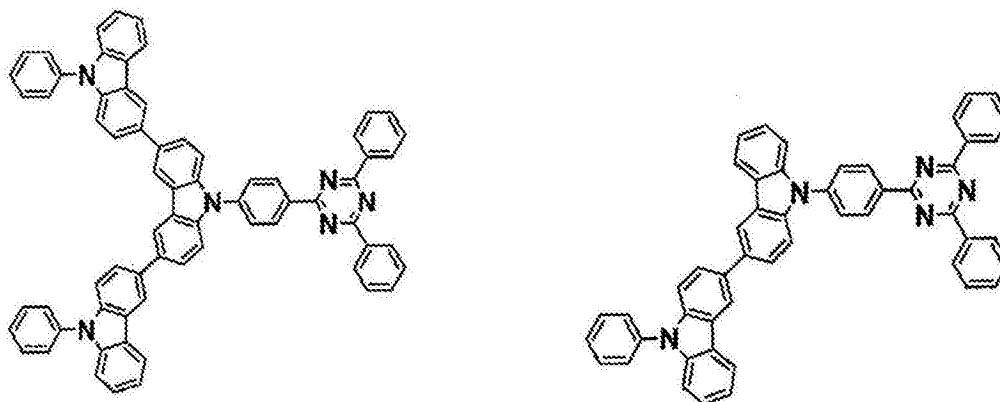
[0074] 在所述芳香环或杂芳环具有取代基的情况下,作为该取代基,例如可列举:羟基、卤素原子、氰基、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、碳数1~20的烷基取代氨基、碳数2~20的酰基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数12~40的二芳基氨基、碳数12~40的经取代或未经取代的咪唑基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷基磺酰基、碳数1~10的卤代烷基、酰胺基、碳数2~10的烷基酰胺基、碳数3~20的三烷基硅烷基、碳数4~20的三烷基硅烷基烷基、碳数5~20的三烷基硅烷基烯基、碳数5~20的三烷基硅烷基炔基及硝基等。这些具体例中,可进一步经取代基取代者也可被取代。更优选的取代基为卤素原子、氰基、碳数1~20的经取代或未经取代的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数6~40的经取代或未经取代的芳基、碳数3~40的经取代或未经取代的杂芳基、碳数12~40的经取代或未经取代的二芳基氨基、碳数12~40的经取代或未经取代的咪唑基。进而优选的取代基为氟原子、氯原子、氰基、碳数1~10的经取代或未经取代的烷基、碳数1~10的经取代或未经取代的烷氧基、碳数1~10的经取代或未经取代的二烷基氨基、碳数6~15的经取代或未经取代的芳基、碳数3~12的经取代或未经取代的杂芳基。

[0075] 此外,本说明书中所述的烷基可为直链状、支链状、环状中的任一种,更优选的是碳数1~6,作为具体例,可列举甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、异丙基。烷氧基可为直链状、支链状、环状中的任一种,更优选的是碳数1~6,作为具体例,可列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、异丙氧基。芳基可为单环也可为稠环,作为具体例,可列举苯基、萘基。杂芳基可为单环也可为稠环,作为具体例,可列举:吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、三嗪基、三唑基、苯并三唑基。在三烷基硅烷基或二芳基氨基等具有多个烷基或芳基的情况下,两个烷基或芳基可相同也可不同,优选的是相同。在一个基具有多个烷基的情况下,该烷基可各自独立为直链状、支链状、环状中的任一种,更优选的是碳数1~6,

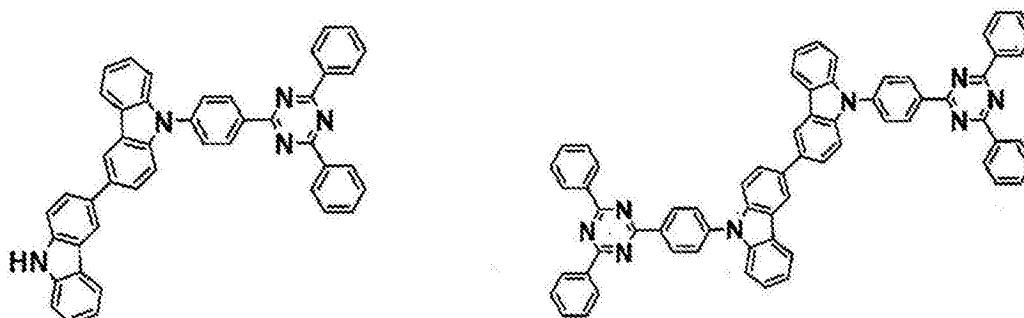
作为具体例,可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基。

[0076] 以下,对通式(1)所表示的化合物的具体例进行例示。但是,本发明中可使用的通式(1)所表示的化合物不应由这些具体例作限定性地解释。

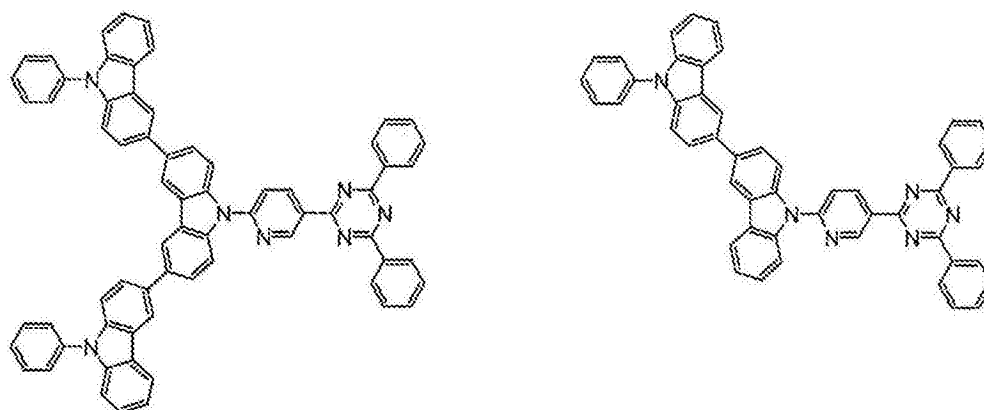
[0077] [化7]



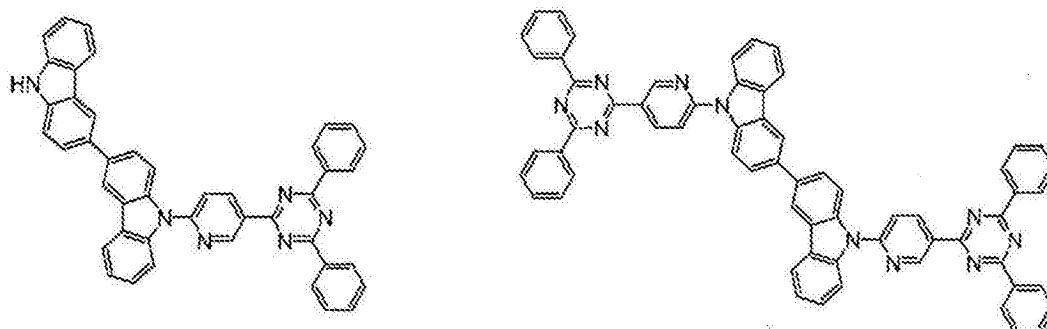
[0078]



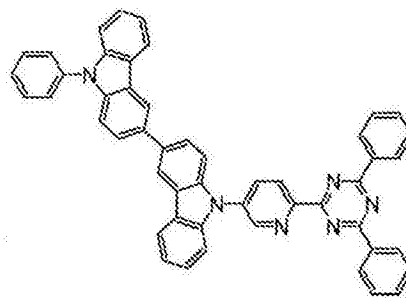
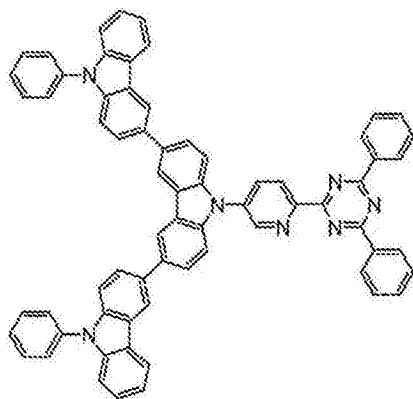
[0079] [化8]



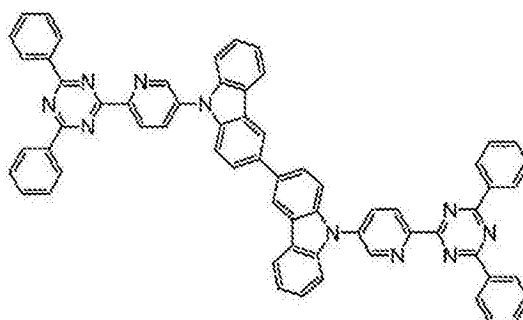
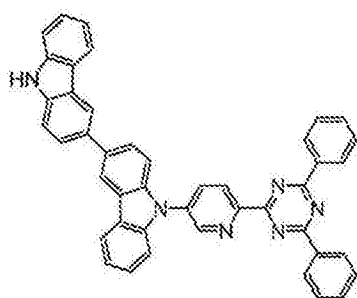
[0080]



[0081] [化9]

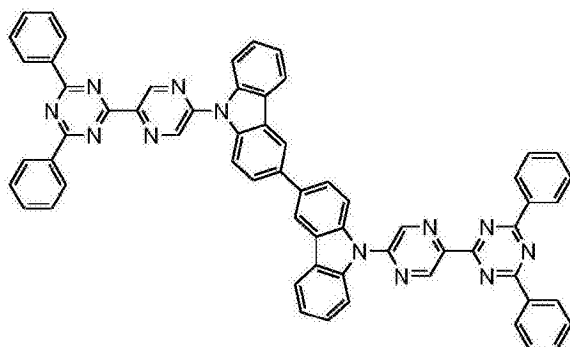
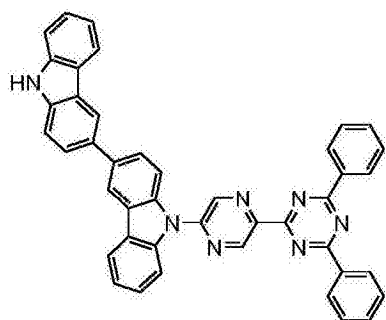
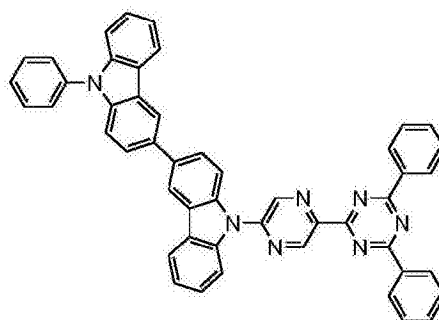
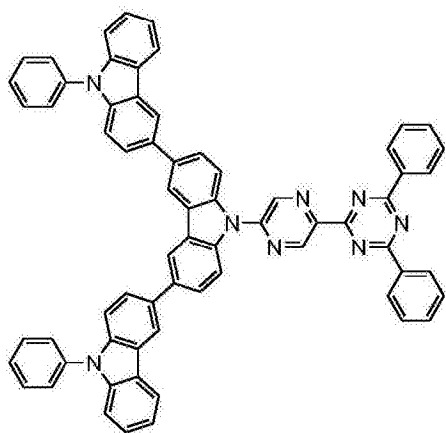


[0082]



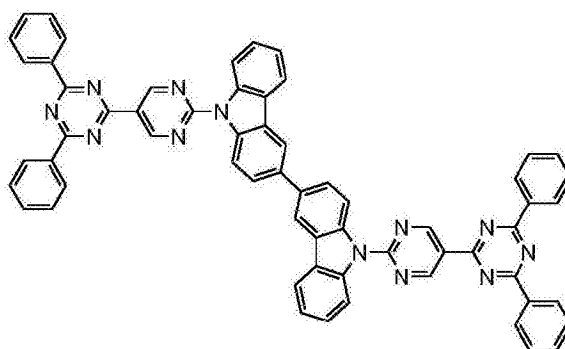
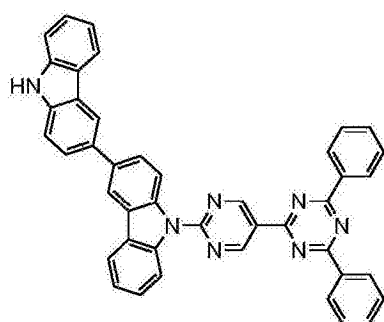
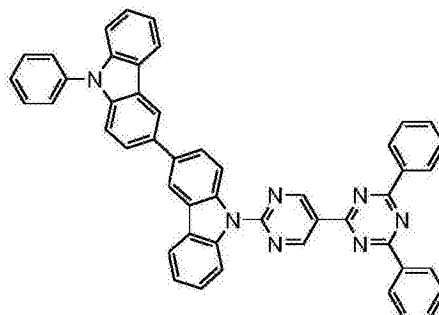
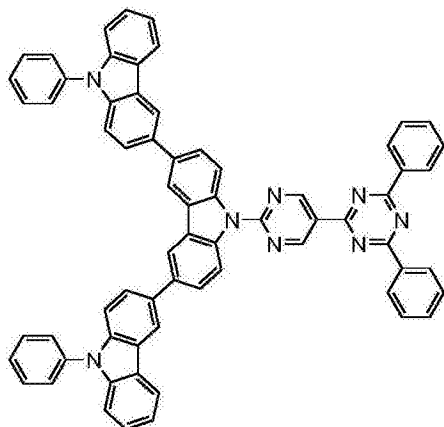
[0083] [化10]

[0084]



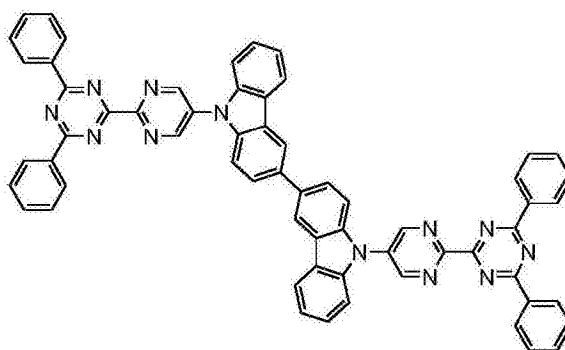
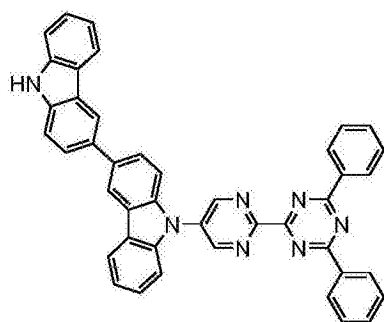
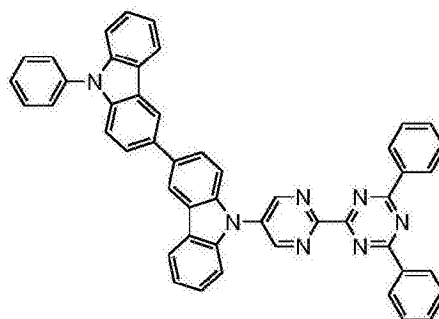
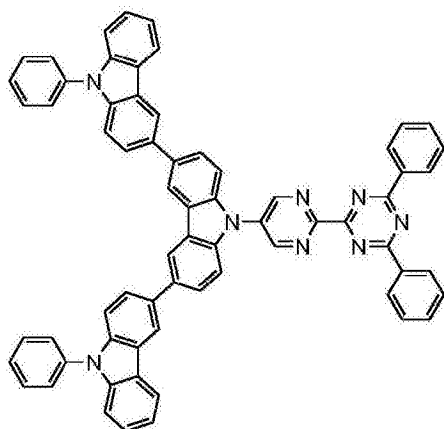
[0085] [化11]

[0086]



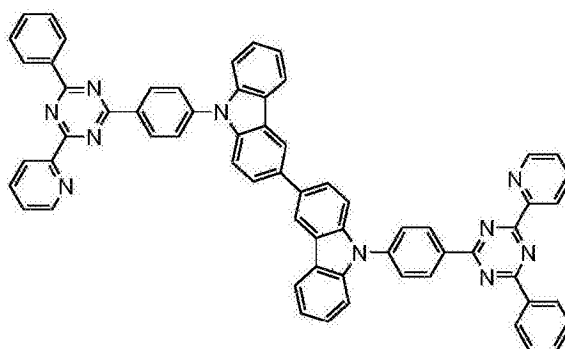
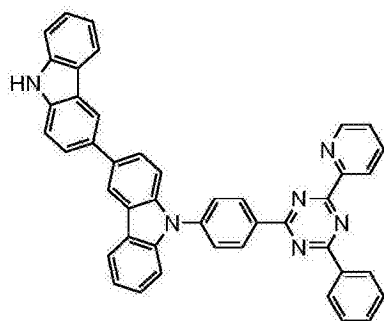
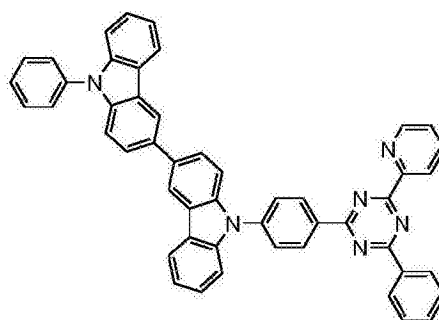
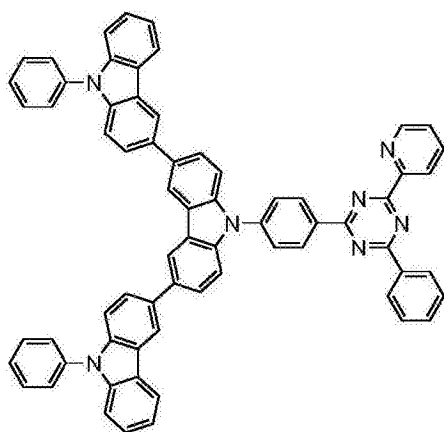
[0087] [化12]

[0088]



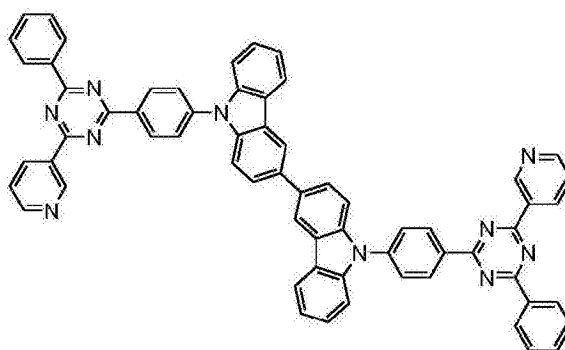
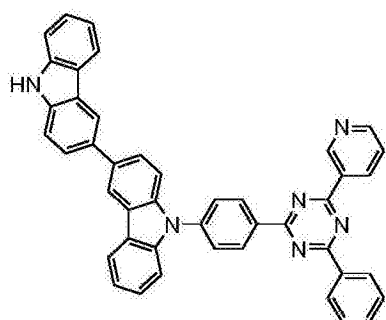
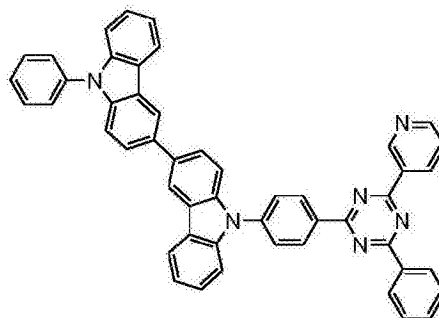
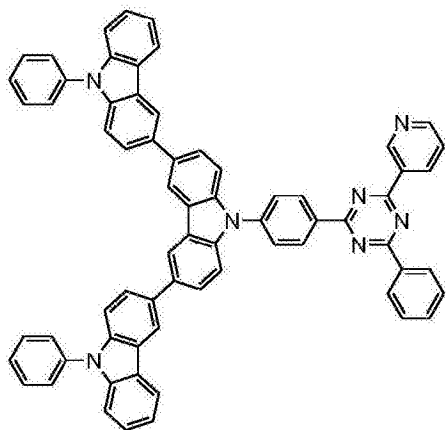
[0089] [化13]

[0090]



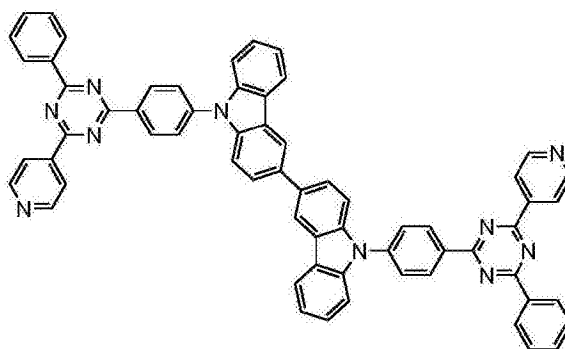
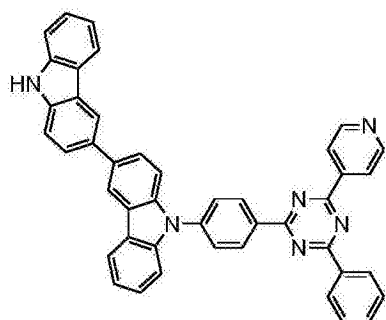
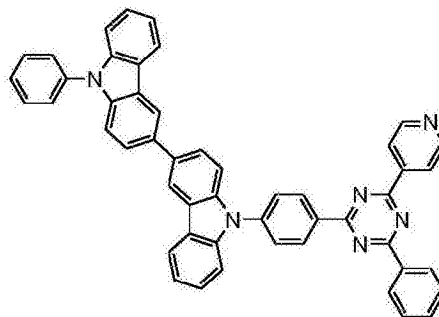
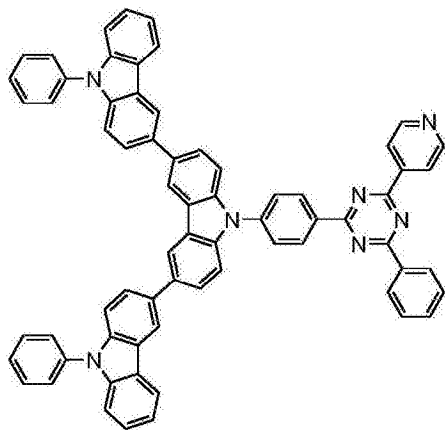
[0091] [化14]

[0092]



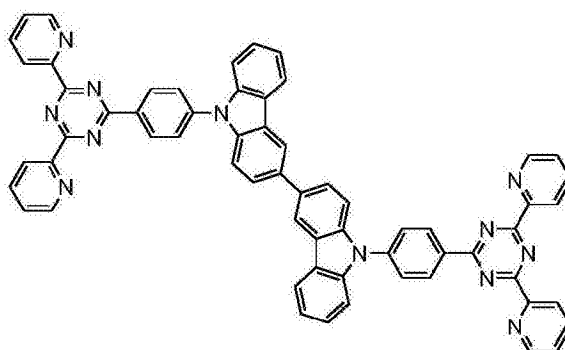
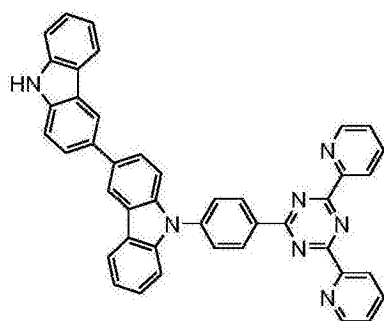
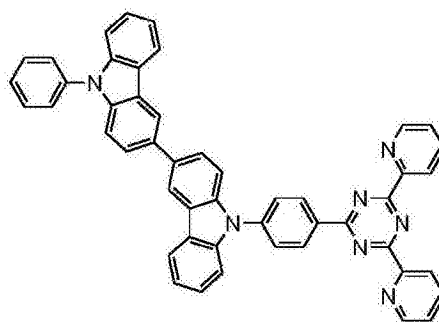
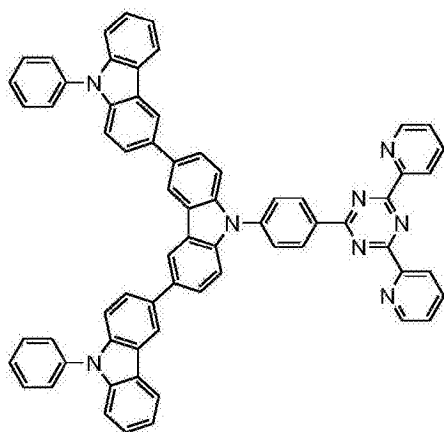
[0093] [化15]

[0094]



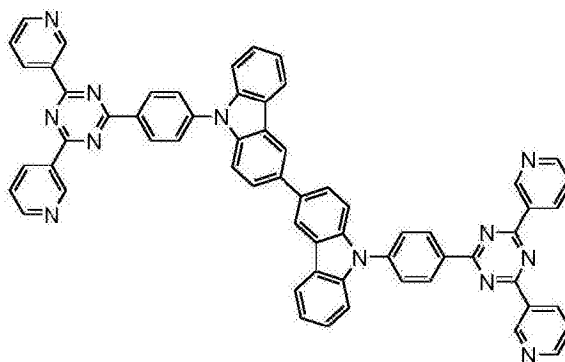
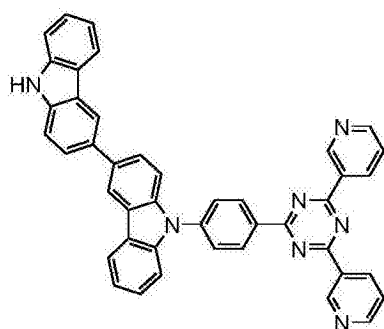
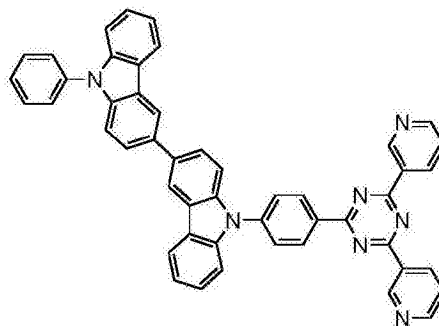
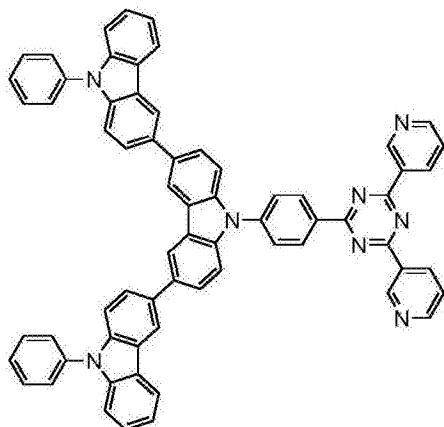
[0095] [化16]

[0096]



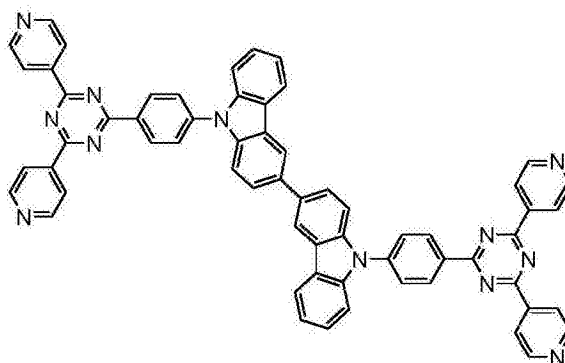
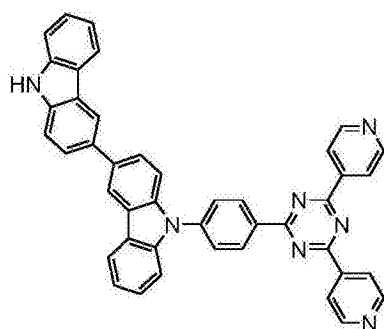
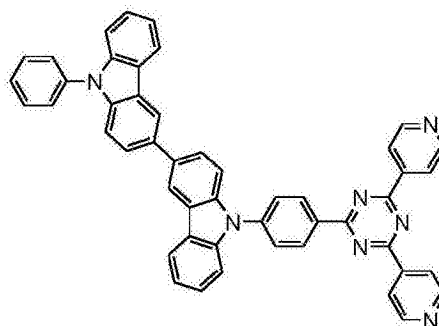
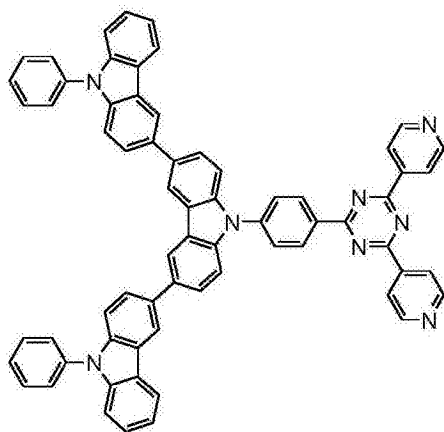
[0097] [化17]

[0098]



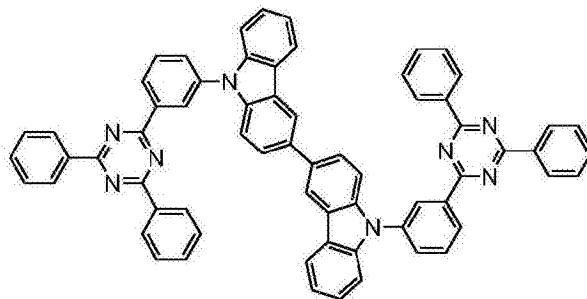
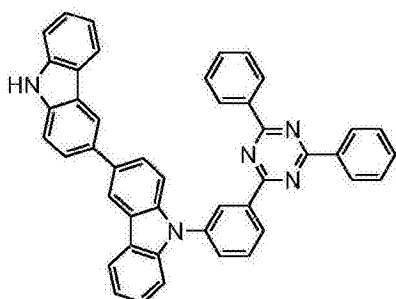
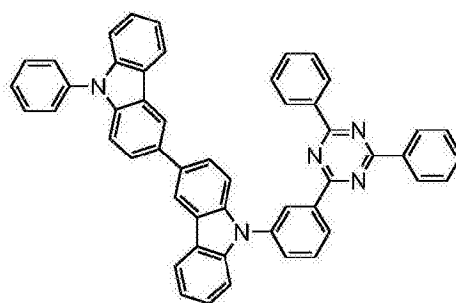
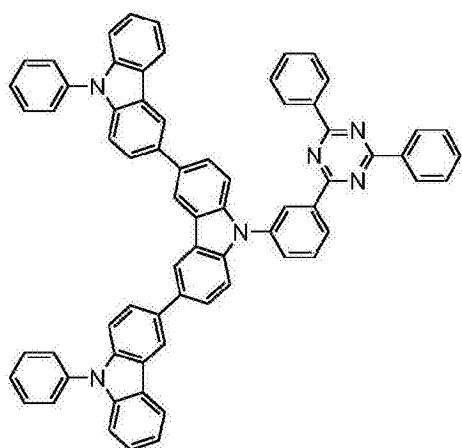
[0099] [化18]

[0100]



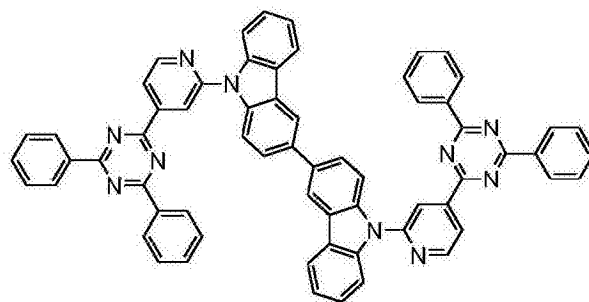
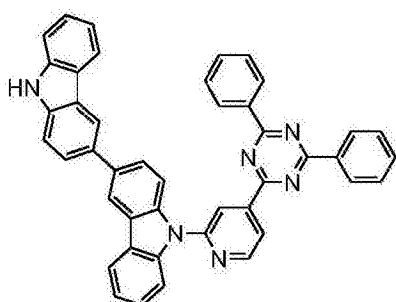
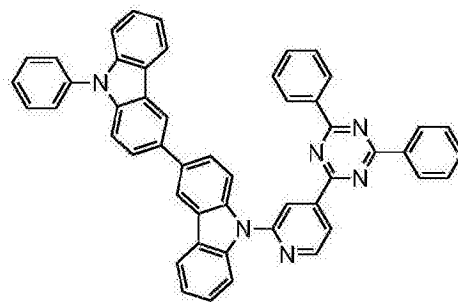
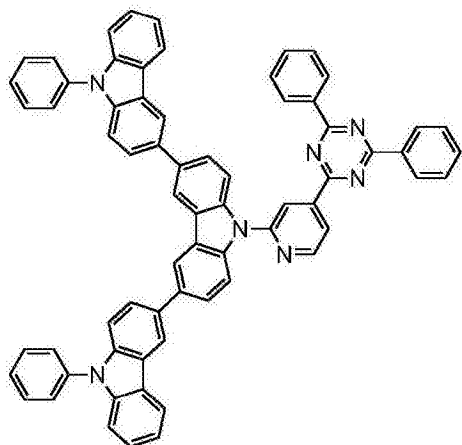
[0101] [化19]

[0102]



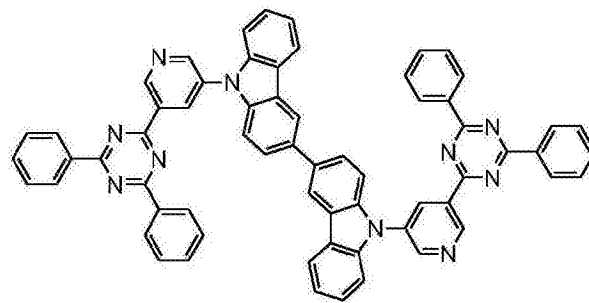
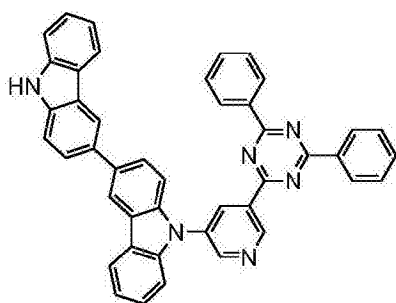
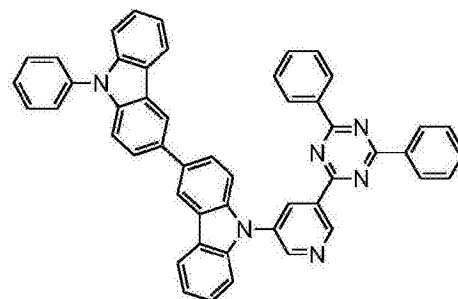
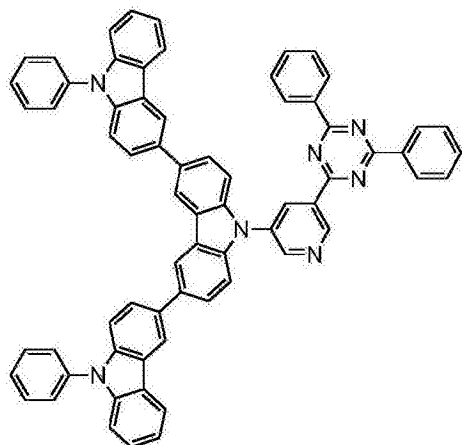
[0103] [化20]

[0104]



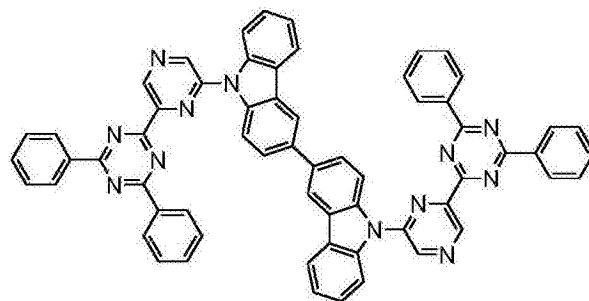
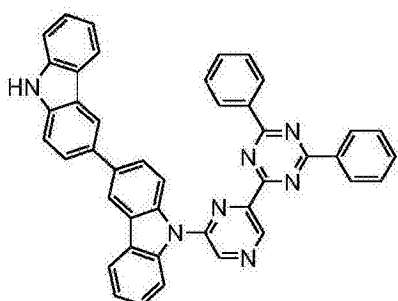
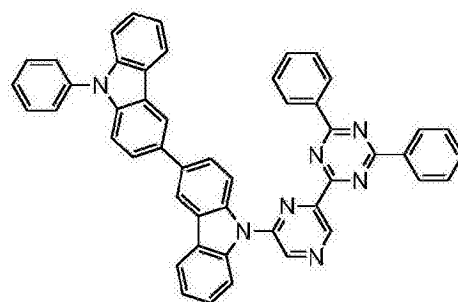
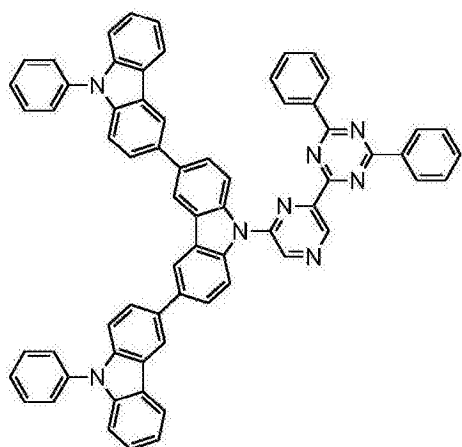
[0105] [化21]

[0106]



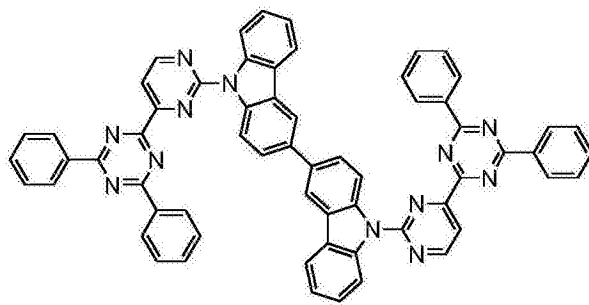
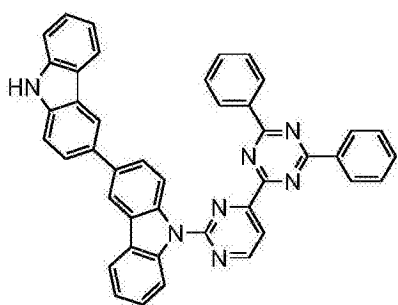
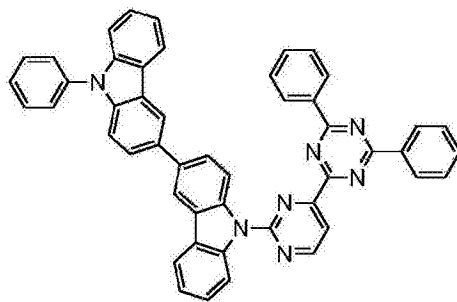
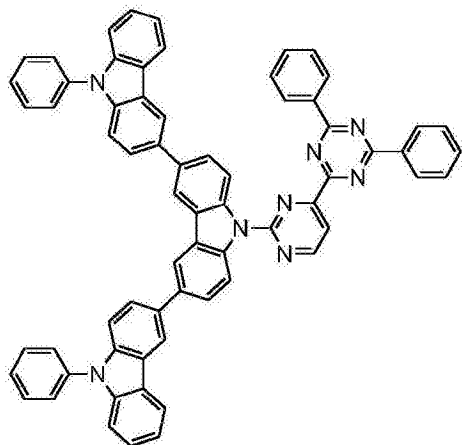
[0107] [化22]

[0108]



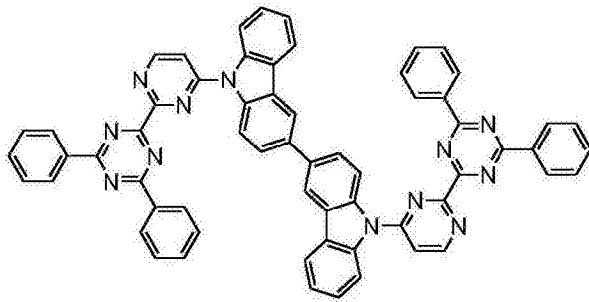
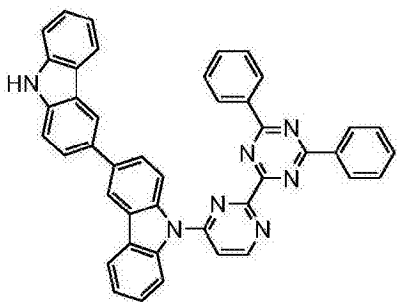
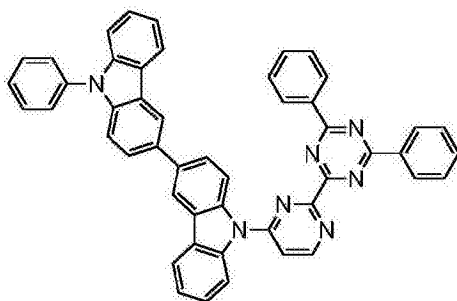
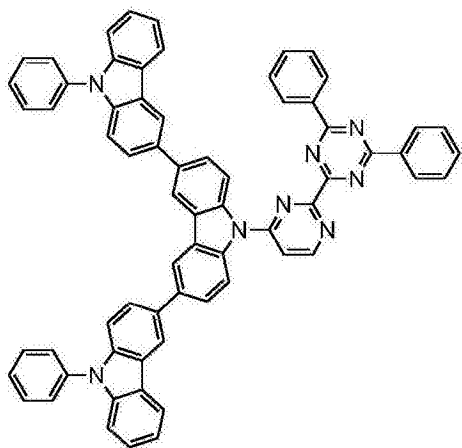
[0109] [化23]

[0110]



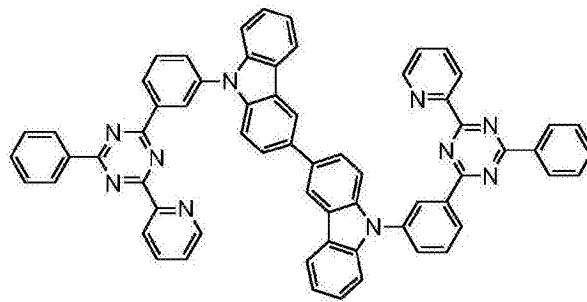
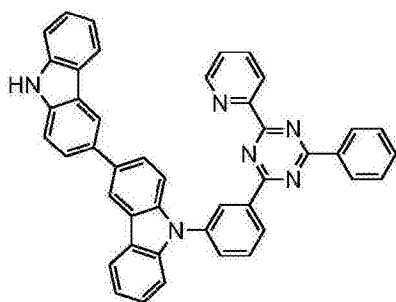
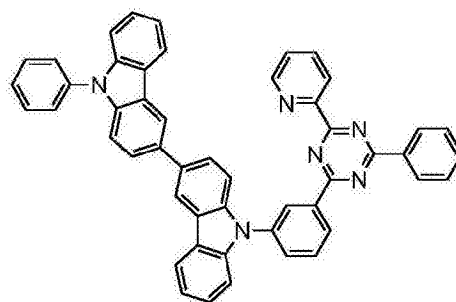
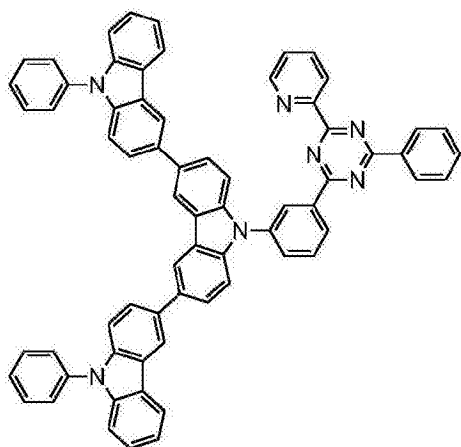
[0111] [化24]

[0112]



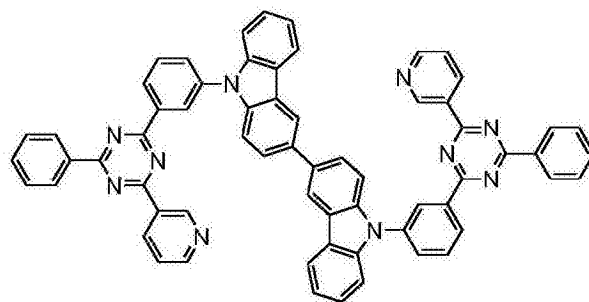
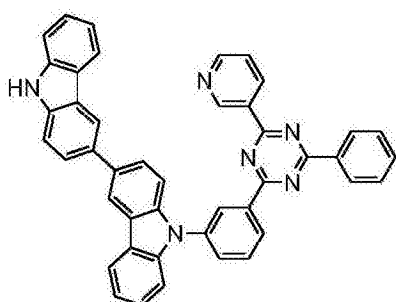
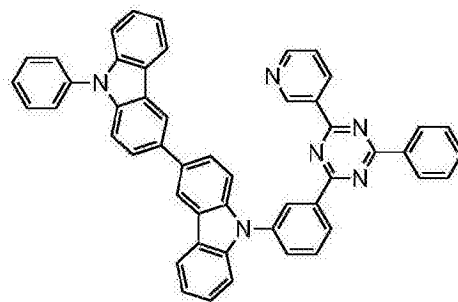
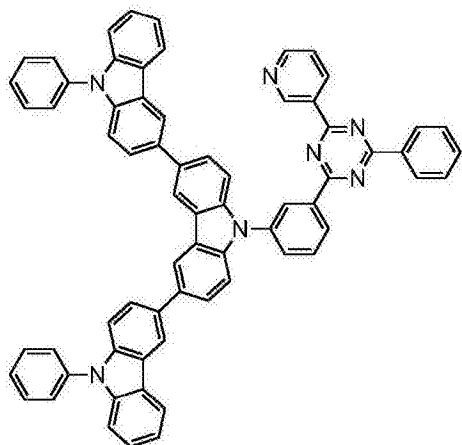
[0113] [化25]

[0114]



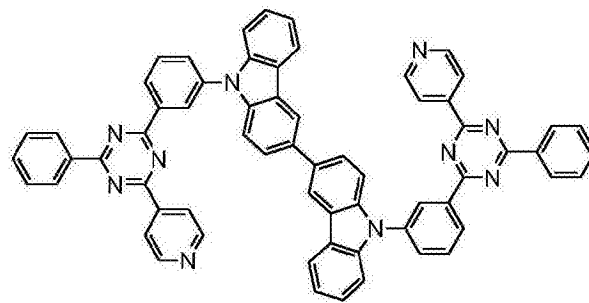
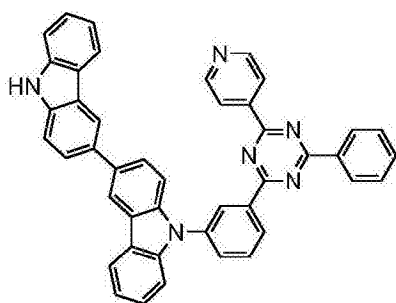
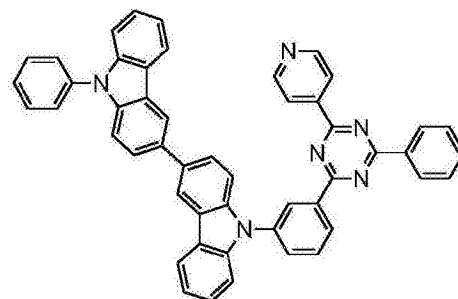
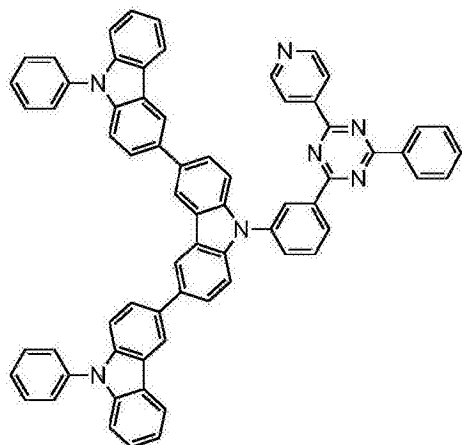
[0115] [化26]

[0116]



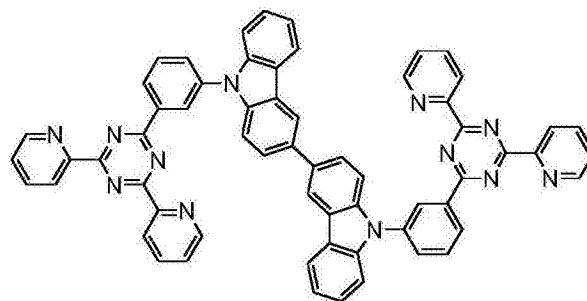
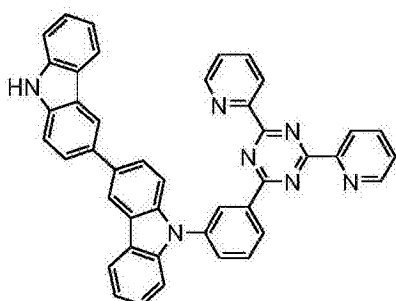
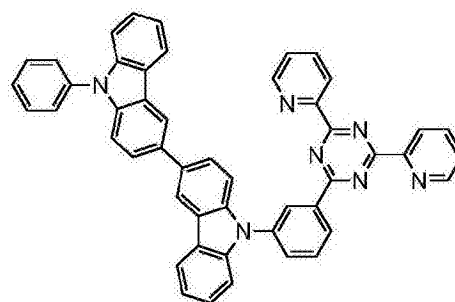
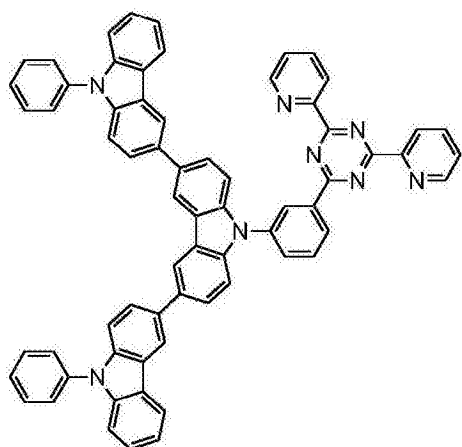
[0117] [化27]

[0118]



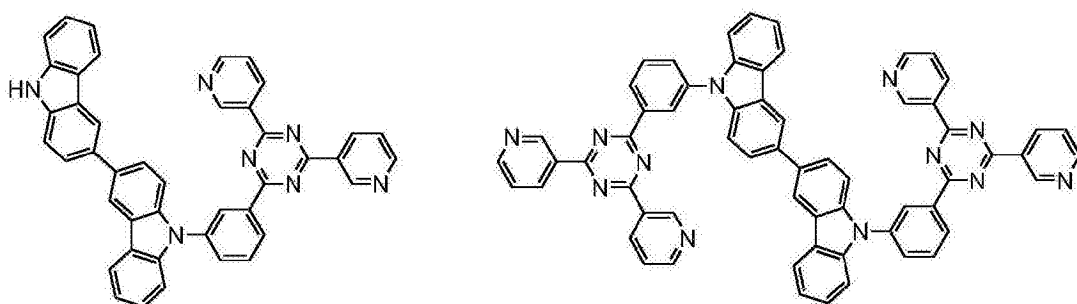
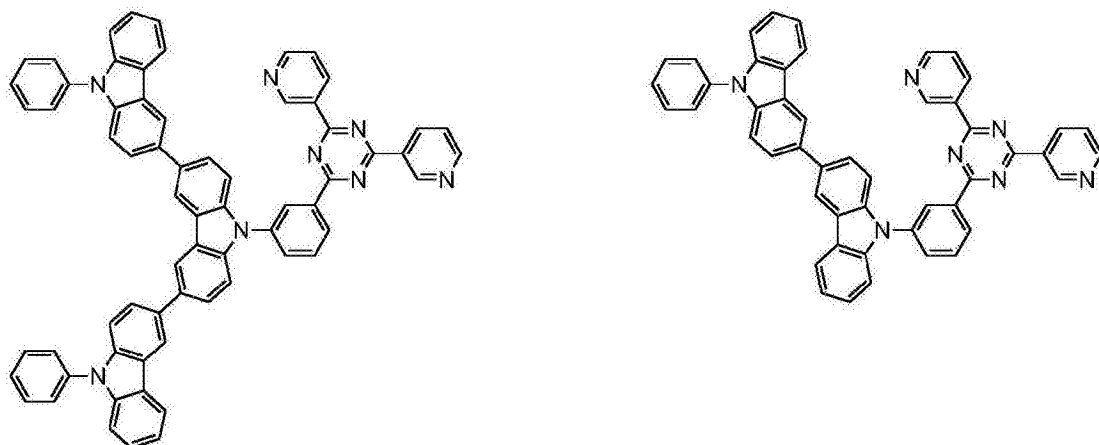
[0119] [化28]

[0120]



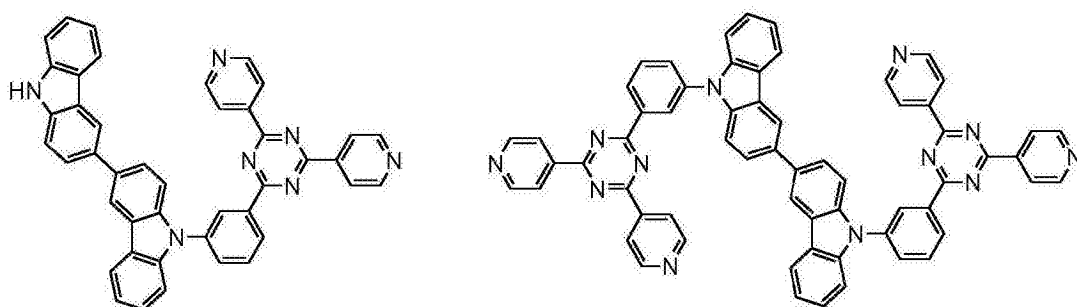
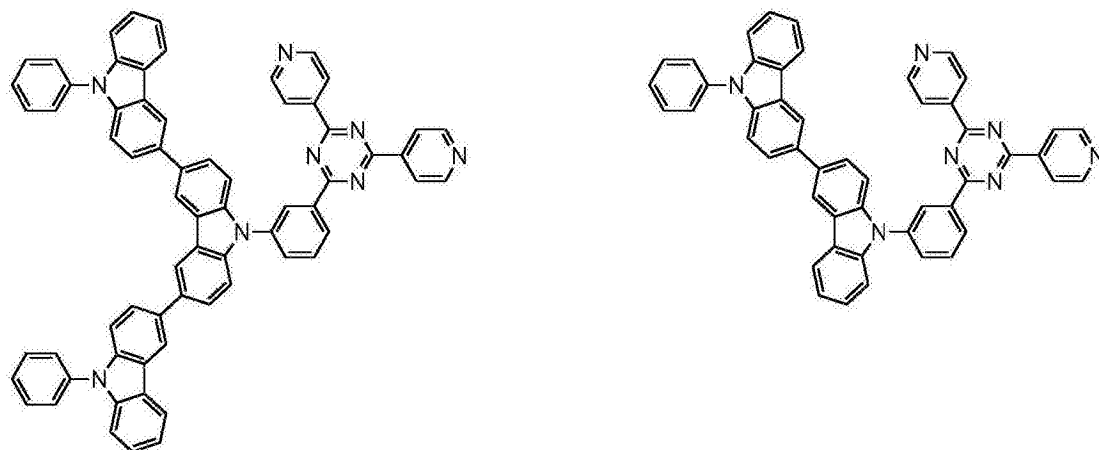
[0121] [化29]

[0122]



[0123] [化30]

[0124]



[0125] 关于通式(1)所表示的化合物的分子量,例如在意图通过蒸镀法制膜含有通式(1)所表示的化合物的有机层并加以利用的情况下,优选的是1500以下,更优选的是1200以下,进而优选的是1000以下,进而更优选的是800以下。分子量的下限值为通式(1)所表示的最小化合物的分子量。

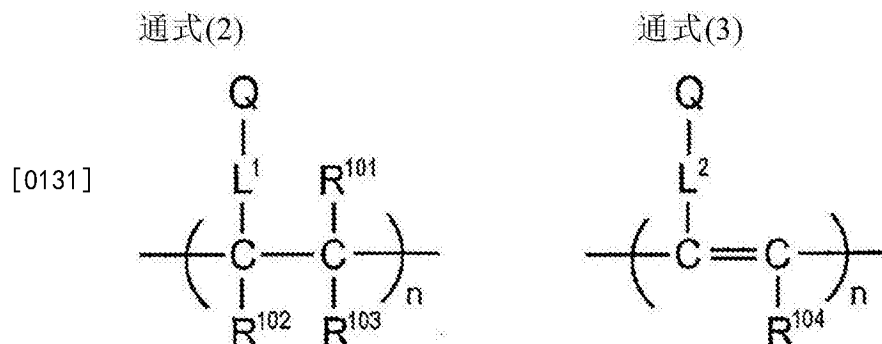
[0126] 不论分子量如何,通式(1)所表示的化合物皆可利用涂布法成膜。如果使用涂布法,那么即便为分子量相对较大的化合物也能够成膜。

[0127] 也考虑应用本发明,使用分子内含有多个通式(1)所表示的结构的化合物作为发光材料。

[0128] 例如,考虑通过预先使通式(1)所表示的结构中存在聚合性基,并使该聚合性基聚合而获得聚合物,使用该聚合物作为发光材料。具体来说,考虑准备通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 $R^1 \sim R^8$ 中的任一个含有聚合性官能团的单体,使其单独聚合,或与其他单体一起共聚合,由此获得具有重复单元的聚合物,并使用该聚合物作为发光材料。或者也可考虑通过使具有通式(1)所表示的结构的化合物彼此反应,而获得二聚物或三聚物,并使用这些作为发光材料。

[0129] 作为具有含有通式(1)所表示的结构的重复单元的聚合物的例子,可列举含有下述通式(2)或(3)所表示的结构的聚合物。

[0130] [化31]



[0132] 通式(2)及(3)中, Q 表示含有通式(1)所表示的结构的基团, L^1 及 L^2 表示连结基。连结基的碳数优选的是0~20,更优选的是1~15,进而优选的是2~10。连结基优选的是具有以 $-X^{11}-L^{11}-$ 表示的结构者。这里, X^{11} 表示氧原子或硫原子,优选的是氧原子。 L^{11} 表示连结基,优选的是经取代或未经取代的亚烷基、或者经取代或未经取代的亚芳基,更优选的是碳数1~10的经取代或未经取代的亚烷基、或者经取代或未经取代的亚苯基。

[0133] 通式(2)及(3)中, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 各自独立地表示取代基。优选的是碳数1~6的经取代或未经取代的烷基、碳数1~6的经取代或未经取代的烷氧基、卤素原子,更优选的是碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基、氟原子、氯原子,进而优选的是碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基。

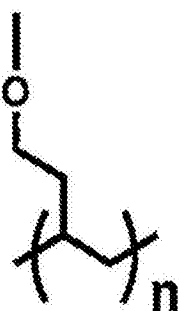
[0134] L^1 及 L^2 所表示的连结基能够键结在构成 Q 的通式(1)的结构的 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 $R^1 \sim R^8$ 中的任一个。也可对一个 Q 连结两个以上的连结基,而形成交联结构或网状结构。

[0135] 作为重复单元的具体结构例,可列举下述式(4)~(7)所表示的结构。

[0136] [化32]

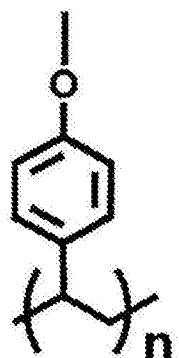
式(4)

[0137]



式(6)

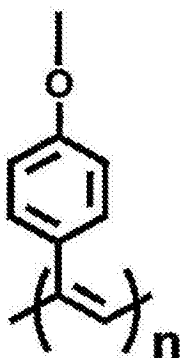
[0138]



式(5)



式(7)

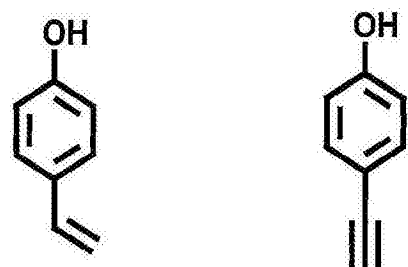


[0139] 具有含有这些式(4)~(7)的重复单元的聚合物可通过下述方式合成:预先对通式(1)的 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 $R^1 \sim R^8$ 中的任一个导入羟基,以此作为连接基(linker)与下述化合物反应而导入聚合性基,使该聚合性基聚合。

[0140] [化33]



[0141]



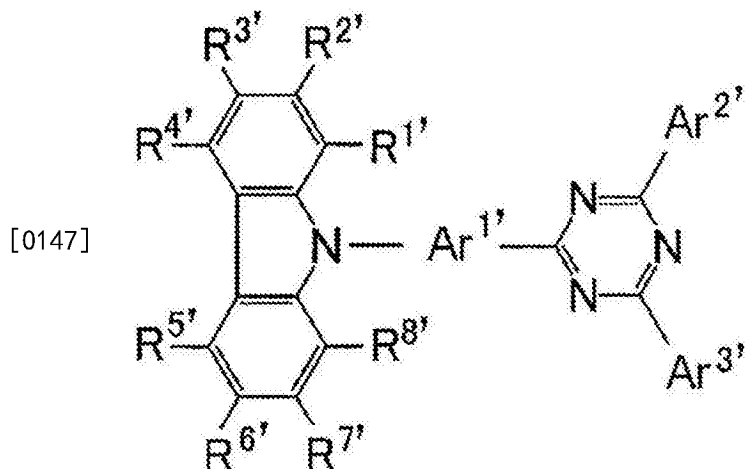
[0142] 分子内含有通式(1)所表示的结构的聚合物可为只由具有通式(1)所表示的结构的重复单元构成的聚合物,也可为含有具有通式(1)所表示的结构以外的结构的重复单元的聚合物。另外,聚合物中所含的具有通式(1)所表示的结构的重复单元可为单一种类,也可为2种以上。作为不具有通式(1)所表示的结构的重复单元,可列举由通常的用于共聚合中的单体所衍生的重复单元。例如可列举由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不饱和键的单体所衍生的重复单元。

[0143] [通式(1')所表示的化合物]

[0144] 在通式(1)所表示的化合物中,下述通式(1')所表示的化合物为新颖化合物。

[0145] [化34]

[0146] 通式(1')



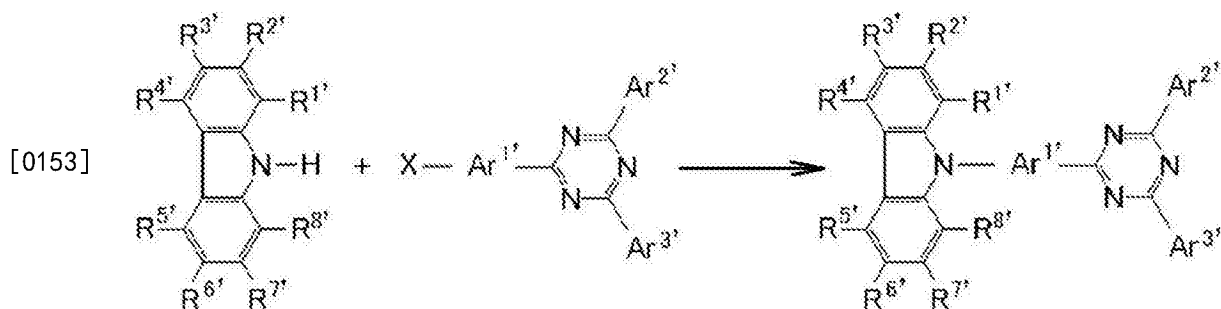
[0148] 通式(1')中, $R^{1'} \sim R^{8'}$ 各自独立地表示氢原子或取代基,但 $R^{1'} \sim R^{8'}$ 中的至少一个为经取代或未经取代的1-咔唑基、经取代或未经取代的2-咔唑基、经取代或未经取代的3-咔唑基、或者经取代或未经取代的4-咔唑基。其中,这些咔唑基的9位未经取代。 $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ 各自独立地表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环。

[0149] 关于通式(1')中的 $R^{1'} \sim R^{8'}$ 所可取的取代基与咔唑基所可取的取代基,可分别参照通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 与咔唑基所可取的取代基的说明及优选范围。另外,关于通式(1')中的 $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ 的说明与优选范围,可参照通式(1)中的 $Ar^1 \sim Ar^3$ 的说明及优选范围。

[0150] 通式(1')的 $R^{1'} \sim R^{8'}$ 中的至少一个优选的是经取代或未经取代的3-咔唑基。

[0151] 通式(1')所表示的化合物可通过将已知的合成反应组合而合成。例如可通过以下反应合成通式(1')的化合物。这里,X表示卤素原子,优选的是氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,例如可采用溴原子。关于反应条件的详细情况,可参照下述合成例。

[0152] [化35]



[0154] 包含通式(1')所表示的化合物在内的通式(1)所表示的化合物也可通过适当组合已知的方法而合成,也可通过适当应用所述公知文献(国际公开W02011/132683号公报、国际公开W02012/077902号公报)所记载的方法等而合成。

[0155] [有机发光元件]

[0156] 本发明的通式(1)所表示的化合物可用作有机发光元件的发光材料。因此,本发明的通式(1)所表示的化合物可作为发光材料而有效地用于有机发光元件的发光层。通式(1)所表示的化合物中包含放射延迟荧光的延迟荧光材料(延迟荧光体)。也就是,本发明也提

供一种具有通式(1)所表示的结构的延迟荧光体的发明、使用通式(1)所表示的化合物作为延迟荧光体的发明、使用通式(1)所表示的化合物发出延迟荧光的方法的发明。使用此种化合物作为发光材料的有机发光元件具有放射延迟荧光且发光效率较高的特征。如果以有机电致发光元件为例,那么其原理如下所述。

[0157] 在有机电致发光元件中,从正负两电极对发光材料注入载流子,产生激发状态的发光材料而发光。通常,在载流子注入型有机电致发光元件的情况下,在所产生的激子中,被激发成激发单重态的激子为25%,其余75%被激发成激发三重态。因此,利用来自激发三重态的发光即磷光的情况下,能量的利用效率较高。然而,激发三重态由于寿命较长,所以多会产生激发状态饱和或因与激发三重态的激子相互作用引起的能量失活,通常磷光的量子产率并不高。另一方面,延迟荧光材料在通过系间跨越等而使能量向激发三重态跃迁之后,通过三重态-三重态湮灭或热能的吸收而反系间跨越为激发单重态,从而放射荧光。在有机电致发光元件中,认为其中利用热能吸收的热活化型延迟荧光材料特别有用。在有机电致发光元件中利用延迟荧光材料的情况下,激发单重态的激子像通常情况那样放射荧光。另一方面,激发三重态的激子吸收器件(device)所发出的热而向激发单重态进行系间跨越,从而放射荧光。此时,由于是来自激发单重态的发光,所以虽为与荧光相同波长的发光,但通过从激发三重态向激发单重态的反向系间跨越,所产生的光的寿命(发光寿命)比通常的荧光或磷光变长,因此观察到比通常的荧光或磷光延迟的荧光。可将其定义为延迟荧光。如果利用此种热活化型激子移动机制,那么通过在载流子注入后经过热能的吸收,可将通常只能产生25%的激发单重态的化合物的比率提高到25%以上。如果使用即便在未达100℃的低温下也发出较强的荧光及延迟荧光的化合物,那么可利用器件的热而充分产生从激发三重态向激发单重态的系间跨越,从而放射延迟荧光,所以能够使发光效率飞跃性提高。

[0158] 通过使用本发明的通式(1)所表示的化合物作为发光层的发光材料,可提供有机光致发光元件(有机PL(photoluminescence,光致发光)元件)或有机电致发光元件(有机EL元件)等优异的有机发光元件。此时,本发明的通式(1)所表示的化合物也可为具有下述功能的化合物:作为所谓辅助掺杂剂,对发光层中所含的其他发光材料的发光加以辅助。也就是,发光层中所含的本发明通式(1)所表示的化合物也可为具有发光层中所含的主体材料的最低激发单重态能阶与发光层中所含的其他发光材料的最低激发单重态能阶之间的最低激发单重态能阶的化合物。

[0159] 有机光致发光元件具有在基板上至少形成有发光层的构造。另外,有机电致发光元件至少具有阳极、阴极、及形成在阳极与阴极之间的有机层的构造。有机层至少包含发光层,可只由发光层构成,也可除发光层以外具有1层以上的有机层。作为此种其他有机层,可列举:电洞传输层、电洞注入层、电子阻挡层、电洞阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡层等。电洞传输层也可为具有电洞注入功能的电洞注入传输层,电子传输层也可为具有电子注入功能的电子注入传输层。将有机电致发光元件的具体构造例示于图1。图1中,1表示基板,2表示阳极,3表示电洞注入层,4表示电洞传输层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。

[0160] 以下,对有机电致发光元件的各部件及各层进行说明。此外,基板与发光层的说明也适用于有机光致发光元件的基板与发光层。

[0161] (基板)

[0162] 本发明的有机电致发光元件优选的是由基板支持。该基板并无特别限制,只要为使用以往惯用于有机电致发光元件中的基板即可,例如可使用包含玻璃、透明塑料、石英、硅等的基板。

[0163] (阳极)

[0164] 作为有机电致发光元件中的阳极,可优选使用以功函数较大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及这些的混合物作为电极材料的阳极。作为此种电极材料的具体例,可列举: Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 SnO_2 、ZnO等导电性透明材料。另外,也可使用 In_2O_3 -ZnO等为非晶质且能够制作透明导电膜的材料。阳极可通过蒸镀或溅镀等方法将这些电极材料形成薄膜,并利用光刻法形成所需形状的图案,或者在不太要求图案精度的情况下(约100 μm 以上),也可在蒸镀或溅镀所述电极材料时,经由所需形状的掩模形成图案。或者,在使用像有机导电性化合物那样可涂布的材料的情况下,也可使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在从该阳极提取发光的情况下,较理想为使透过率大于10%,另外,作为阳极的薄片电阻优选的是数百 $\Omega/\square$ 以下。进而,膜厚虽然也取决于材料,但通常从10~1000nm、优选的是10~200nm的范围内选择。

[0165] (阴极)

[0166] 另一方面,作为阴极,可使用以功函数较小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及这些的混合物作为电极材料者。作为此种电极材料的具体例,可列举: 钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟/锂/铝混合物、稀土金属等。这些中,从电子注入性及对氧化等的耐久性的方面来说,优选的是电子注入性金属与功函数的值大于该电子注入性金属而且稳定的金属即第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极可通过利用蒸镀或溅镀等方法使这些电极材料形成薄膜而制作。另外,阴极的薄片电阻优选的是数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常从10nm~5 μm 、优选的是50~200nm的范围内选择。此外,为了使所发出的光透过,只要有机电致发光元件的阳极或阴极中的任一个为透明或半透明,那么发光亮度提高而适宜。

[0167] 另外,通过将阳极的说明中所列举的导电性透明材料用于阴极,能够制作透明或半透明的阴极,能够通过应用该材料而制作阳极与阴极两者均具有透过性的元件。

[0168] (发光层)

[0169] 发光层是通过从阳极及阴极分别注入的电洞及电子再结合而产生激子后发光的层,也可将发光材料单独用于发光层,但优选的是包含发光材料与主体材料。作为发光材料,可使用选自通式(1)所表示的本发明的化合物群中的1种或2种以上。为了使本发明的有机电致发光元件及有机光致发光元件表现出较高的发光效率,重要的是将发光材料所产生的单重态激子及三重态激子封入到发光材料中。因此,优选的是发光层中除使用发光材料以外,也使用主体材料。作为主体材料,可使用激发单重态能量、激发三重态能量中的至少任一个具有高于本发明的发光材料的值的有机化合物。结果为,可将本发明的发光材料所产生的单重态激子及三重态激子封入到本发明的发光材料的分子中,能够充分地提升其发光效率。但是,也存在即便无法充分地封入单重态激子及三重态激子而也能够获得较高的发光效率的情况,因此只要为能够实现较高的发光效率的主体材料,那么可无特别限制地

用于本发明。在本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光是由发光层中所含的本发明的发光材料所产生。该发光包含荧光发光及延迟荧光发光两种。其中,也可为发光的一部分或部分来自主体材料的发光。

[0170] 在使用主体材料的情况下,作为发光材料的本发明的化合物在发光层中所含的量优选的是0.1重量%以上,更优选的是1重量%以上,另外,优选的是50重量%以下,更优选的是20重量%以下,进而优选的是10重量%以下。

[0171] 作为发光层中的主体材料,优选的是具有电洞传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化,并且具有较高的玻璃化转变温度的有机化合物。

[0172] (注入层)

[0173] 所谓注入层,是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置在电极与有机层之间的层,有电洞注入层与电子注入层,也可使其存在于阳极与发光层或电洞传输层之间、及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层可视需要而设置。

[0174] (阻挡层)

[0175] 阻挡层是能够阻挡存在于发光层中的电荷(电子或电洞)及/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可配置在发光层及电洞传输层之间,阻挡电子朝电洞传输层移动而通过发光层。同样地,电洞阻挡层可配置在发光层及电子传输层之间,阻挡电洞朝电子传输层移动而通过发光层。另外,阻挡层能够用以阻挡激子向发光层的外侧扩散。也就是,电子阻挡层、电洞阻挡层也可各自兼具作为激子阻挡层的功能。本说明书提及的电子阻挡层或激子阻挡层是在包括以一层具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层的含义下使用。

[0176] (电洞阻挡层)

[0177] 所谓电洞阻挡层,广义上是指具有电子传输层的功能。电洞阻挡层具有传输电子并且阻挡电洞到达电子传输层的作用,由此能够提高发光层中的电子与电洞的再结合机率。作为电洞阻挡层的材料,可视需要使用下述电子传输层的材料。

[0178] (电子阻挡层)

[0179] 所谓电子阻挡层,广义上是指具有传输电洞的功能。电子阻挡层具有传输电洞并且阻挡电子到达电洞传输层的作用,由此能够提高发光层中的电子与电洞再结合的机率。

[0180] (激子阻挡层)

[0181] 所谓激子阻挡层,是用以阻挡通过在发光层内电洞与电子再结合而产生的激子扩散到电荷传输层的层,通过插入本层,能够将激子有效地封入到发光层内,从而能够提高元件的发光效率。激子阻挡层可邻接发光层而插入到阳极侧、阴极侧中的任一个,也可同时插入到阳极侧、阴极侧的两个。也就是,于在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,可在电洞传输层与发光层之间与发光层邻接地插入该层,在插入到阴极侧的情况下,可在发光层与阴极之间与发光层邻接地插入该层。另外,在阳极和发光层的与阳极侧邻接的激子阻挡层之间可具有电洞注入层或电子阻挡层等,在阴极和发光层的与阴极侧邻接的激子阻挡层之间可具有电子注入层、电子传输层、电洞阻挡层等。在配置阻挡层的情况下,优选的是用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量的至少任一个高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0182] (电洞传输层)

[0183] 所谓电洞传输层,包含具有传输电洞的功能的电洞传输材料,电洞传输层可设置

单层或多层。

[0184] 作为电洞传输材料,是具有电洞的注入或传输、电子的势垒性中的任一性质的材料,可为有机物、无机物中的任一个。作为可使用的公知的电洞传输材料,例如可列举:三唑衍生物、恶二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡唑并咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、恶唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及导电性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等,优选的是使用卟啉化合物、芳香族三级胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选的是使用芳香族三级胺化合物。

[0185] (电子传输层)

[0186] 所谓电子传输层,包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可设置单层或多层。

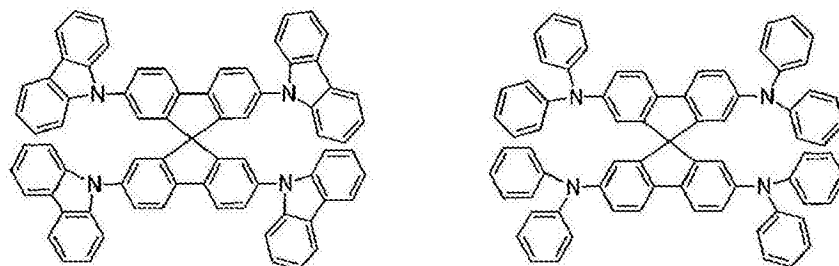
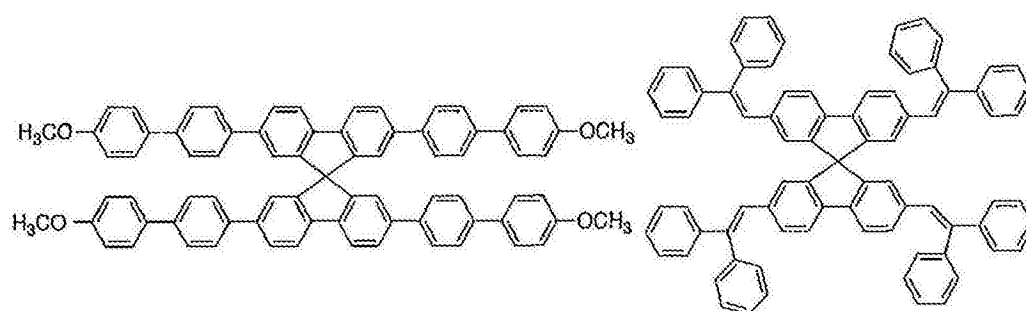
[0187] 作为电子传输材料(也存在兼作电洞阻挡材料的情况),只要具有将从阴极注入的电子传递到发光层的功能即可。作为可使用的电子传输层材料,例如可列举:硝基取代茚衍生物、二苯基苯醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、碳二酰亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、恶二唑衍生物等。进而,在所述恶二唑衍生物中,将恶二唑环的氧原子取代为硫原子而成的噻二唑衍生物、具有已知为吸电子基的喹喔啉环的喹喔啉衍生物也可用作电子传输材料。进而,也可使用在高分子链中导入了这些材料、或以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0188] 在制作有机电致发光元件时,不仅可将通式(1)所表示的化合物用于发光层,而且也可用于发光层以外的层。此时,用于发光层的通式(1)所表示的化合物、及用于发光层以外的层的通式(1)所表示的化合物可相同也可不同。例如,也可在所述注入层、阻挡层、电洞阻挡层、电子阻挡层、激子阻挡层、电洞传输层、电子传输层等使用通式(1)所表示的化合物。这些层的制膜方法并无特别限定,可利用干式工艺、湿式工艺中的任一个而制作。

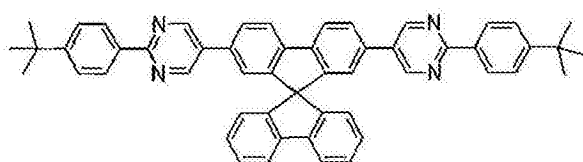
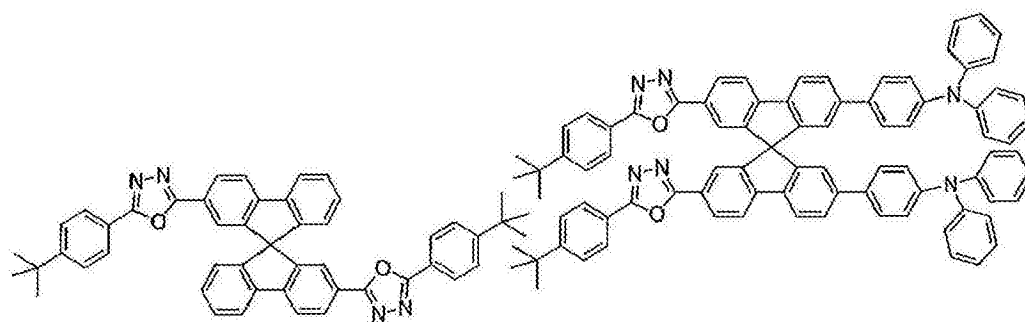
[0189] 以下,具体例示可用于有机电致发光元件的优选材料。但是,可用于本发明的材料并不由以下的例示化合物作限定性地解释。另外,即便为作为具有特定功能的材料而例示的化合物,也可转用作具有其他功能的材料。此外,以下的例示化合物的结构式中的R、R'、R₁~R₁₀各自独立地表示氢原子或取代基。此外,以下的例示化合物的结构式中的R、R₁~R₁₀各自独立地表示氢原子或取代基。n表示3~5的整数。

[0190] 首先,列举也可用作发光层的主体材料的优选化合物。

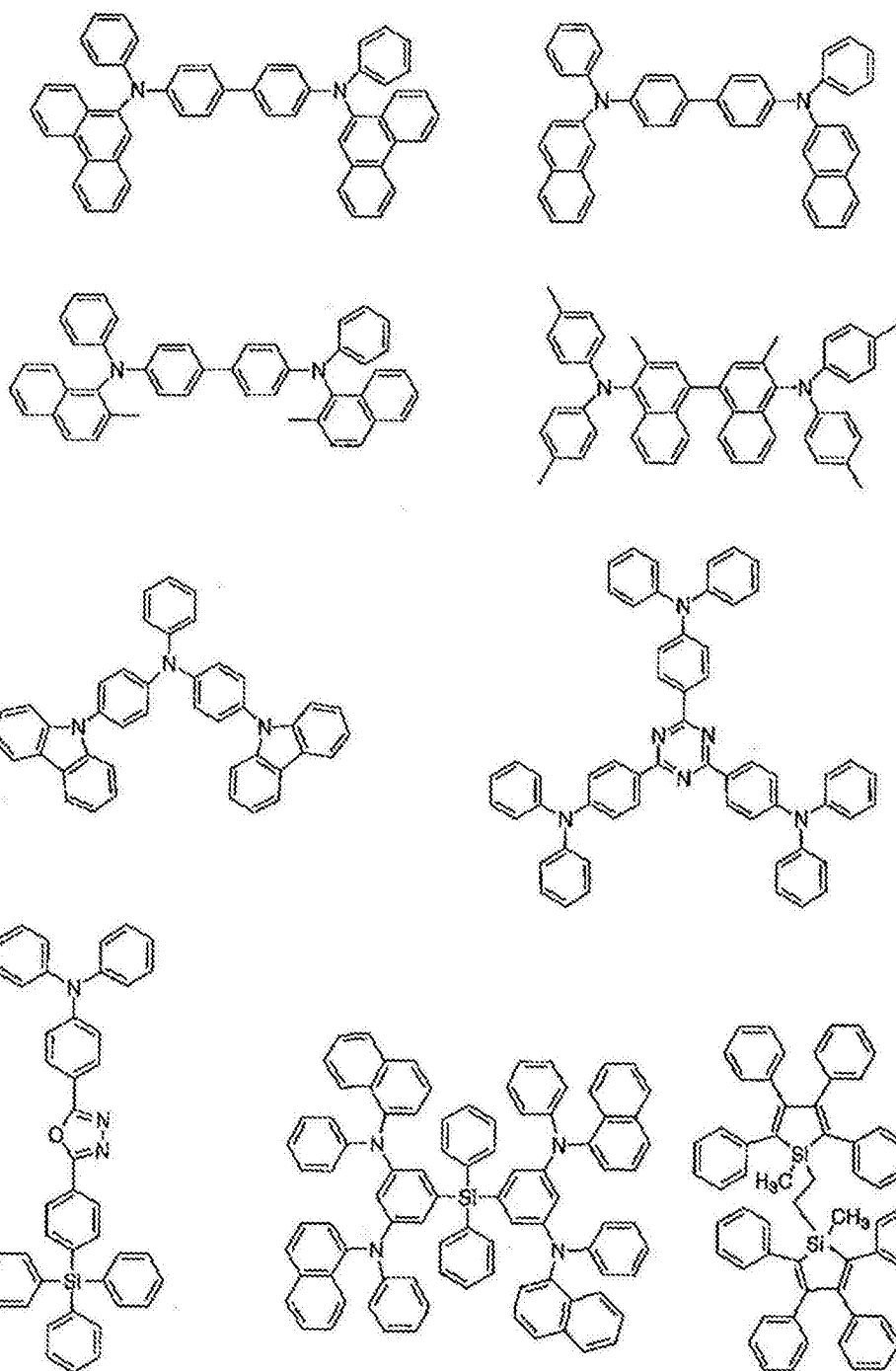
[0191] [化36]



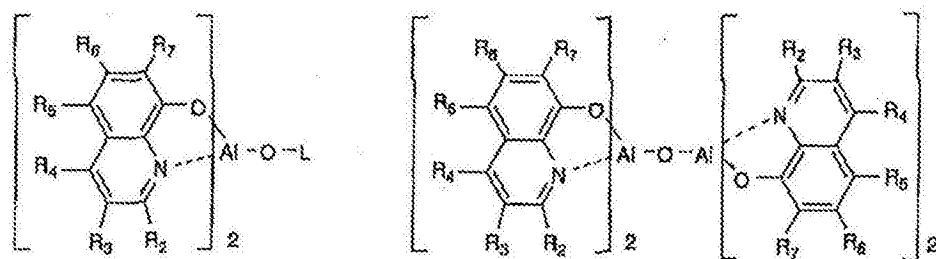
[0192]



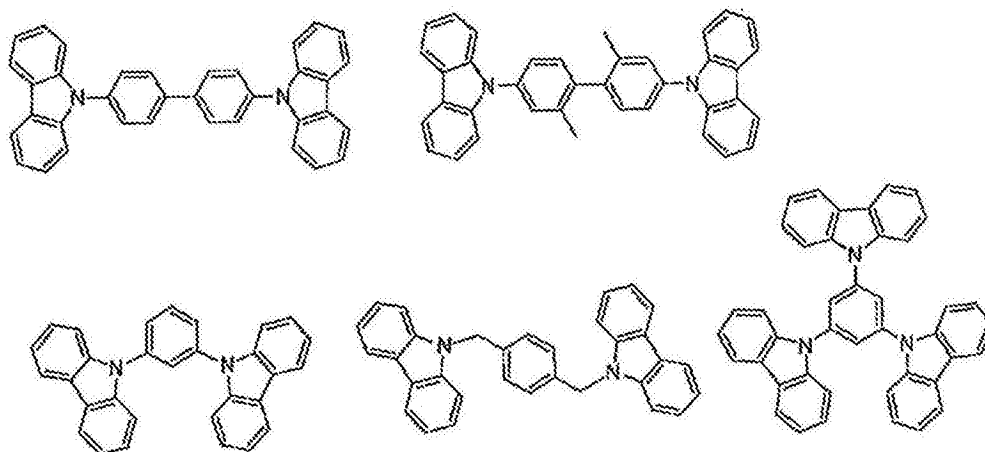
[0193] [化37]



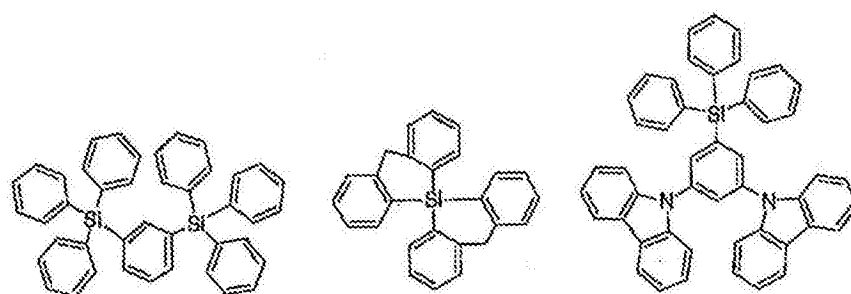
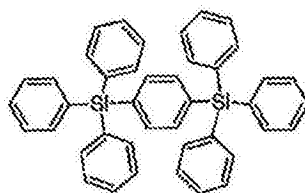
[0194]



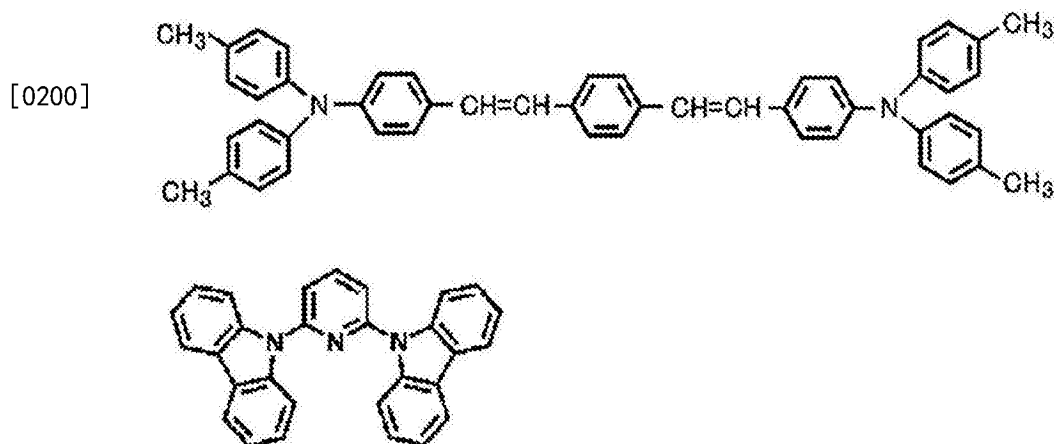
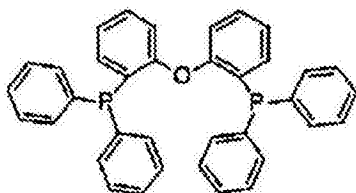
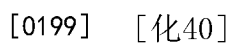
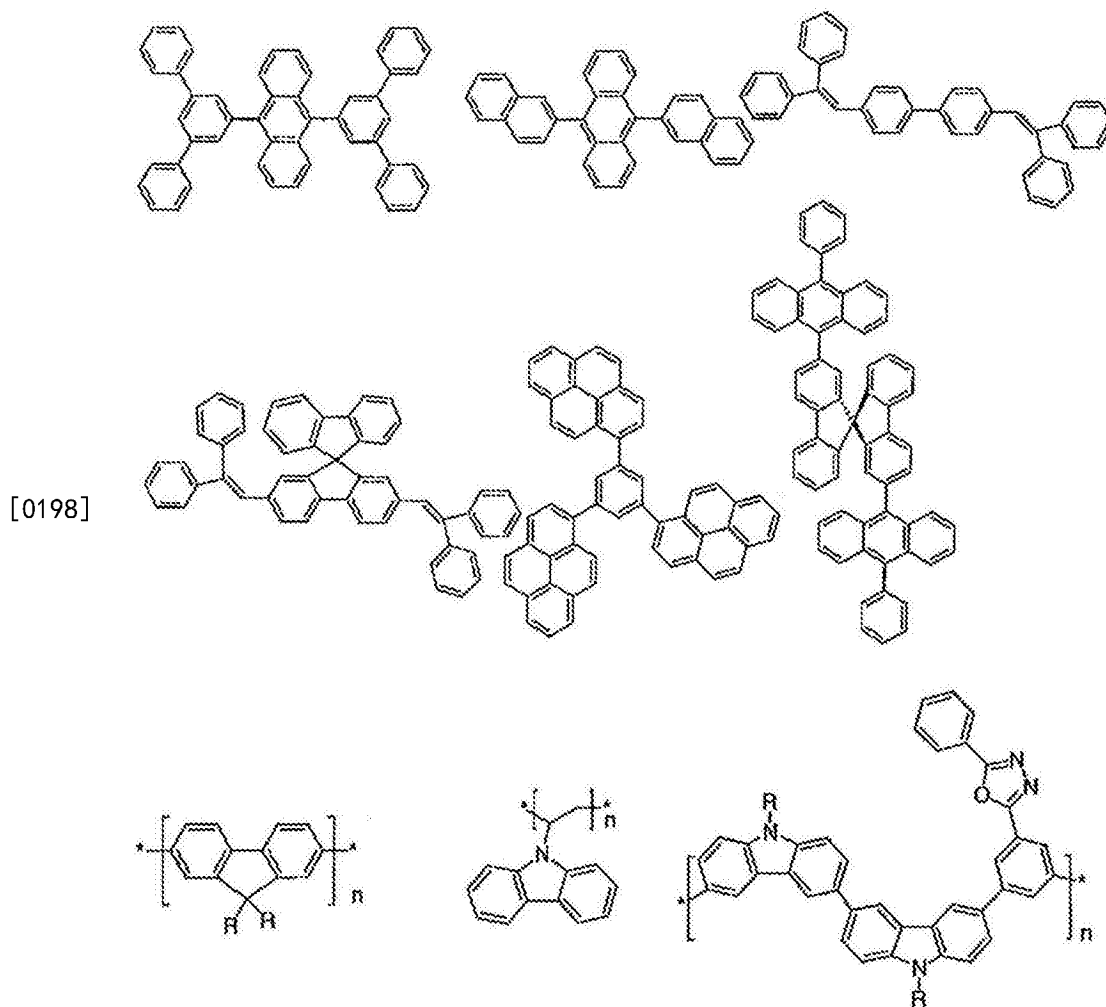
[0195] [化38]



[0196]

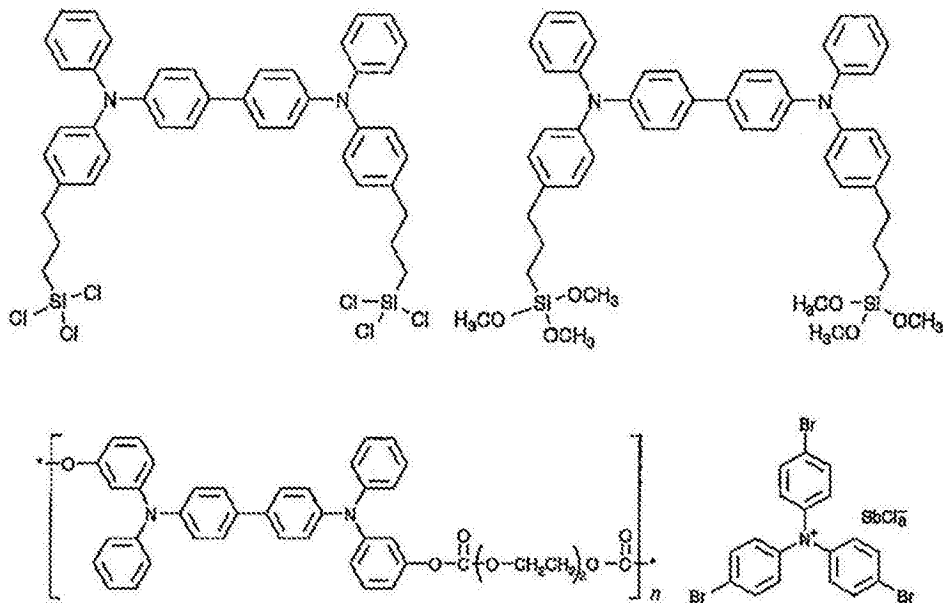


[0197] [化39]

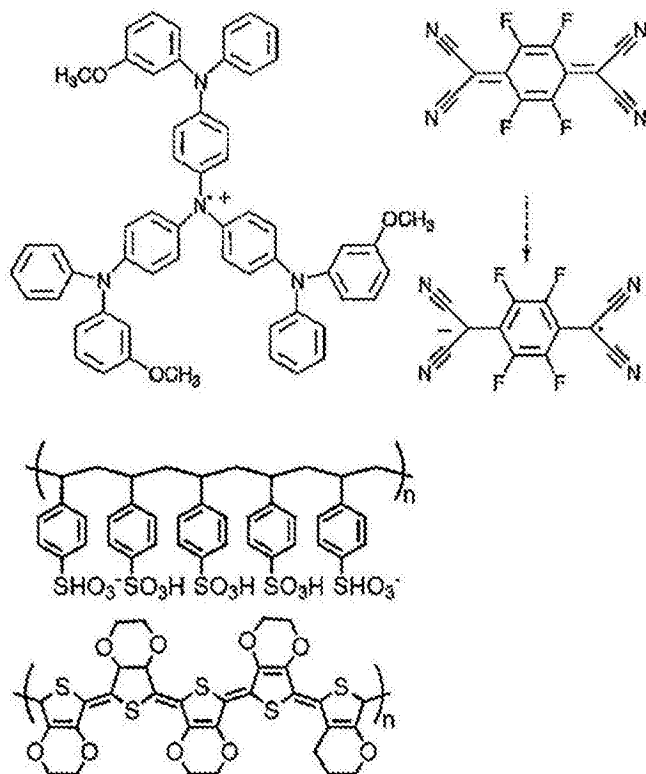


[0201] 接下来,列举可用作电洞注入材料的优选的化合物例。

[0202] [化41]

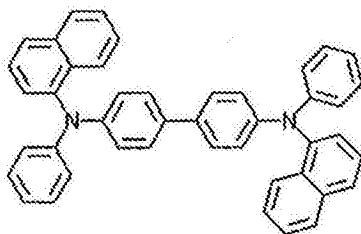
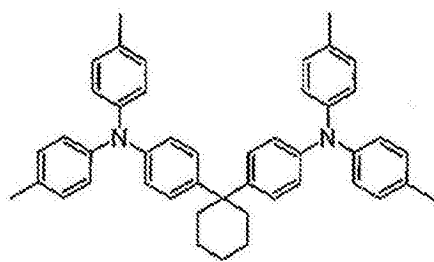


[0203]

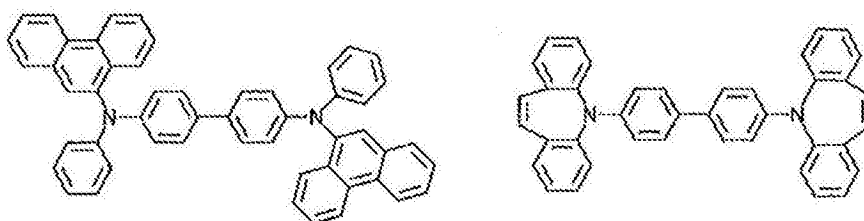
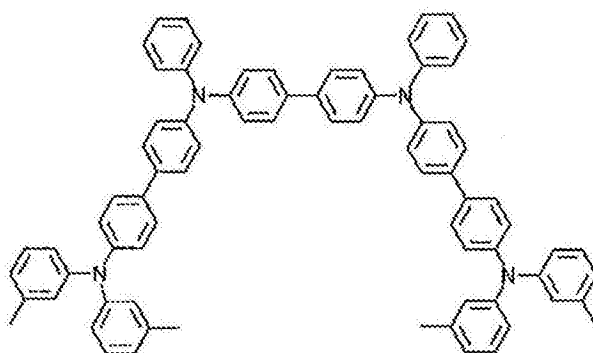


[0204] 接下来,列举可用作电洞传输材料的优选的化合物例。

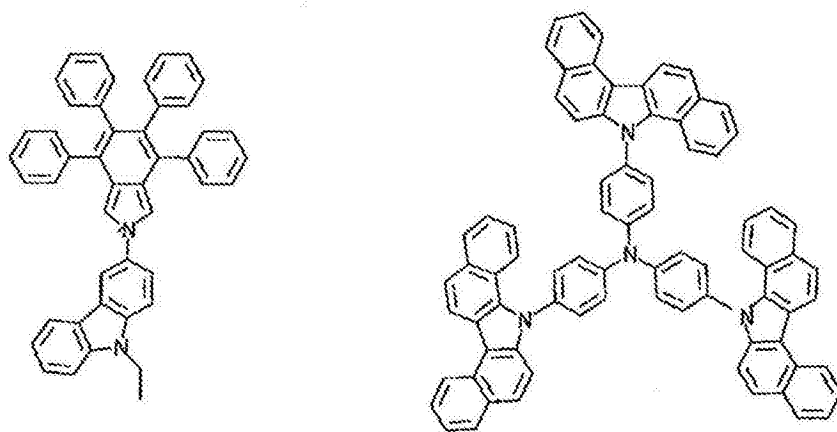
[0205] [化42]



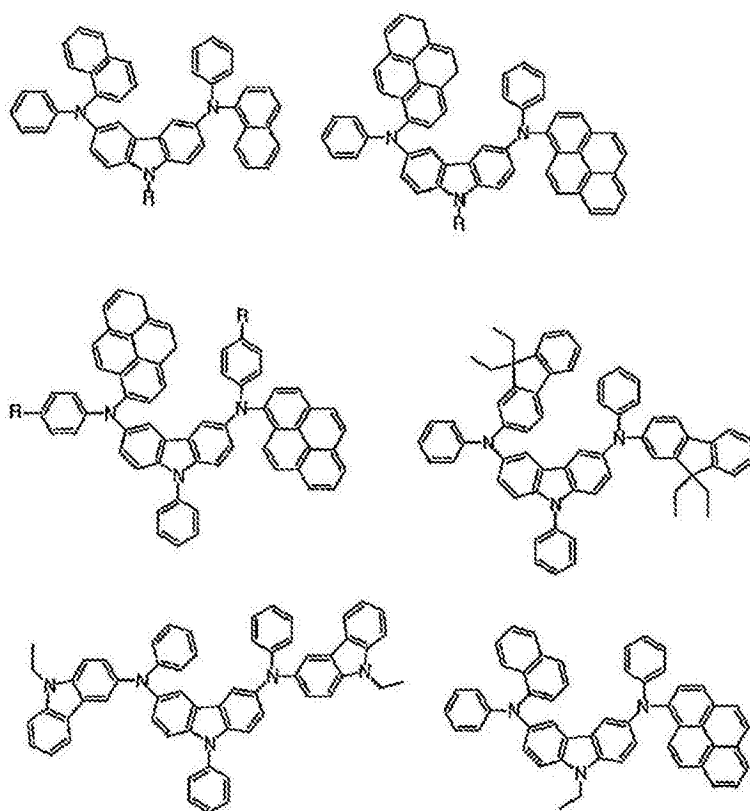
[0206]



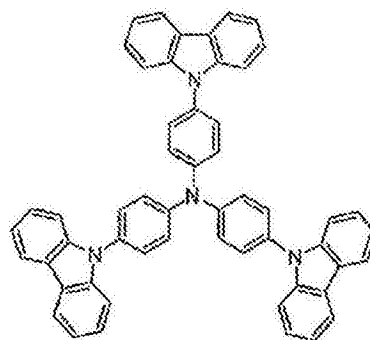
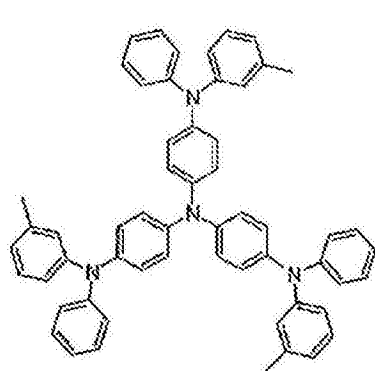
[0207] [化43]



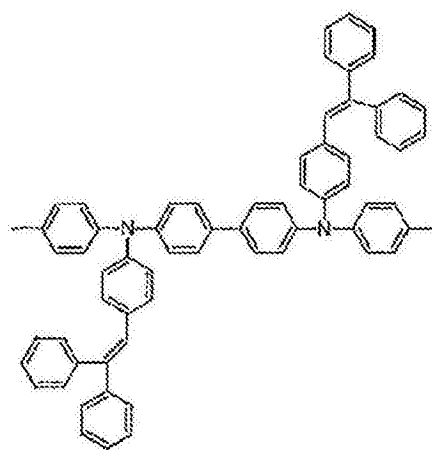
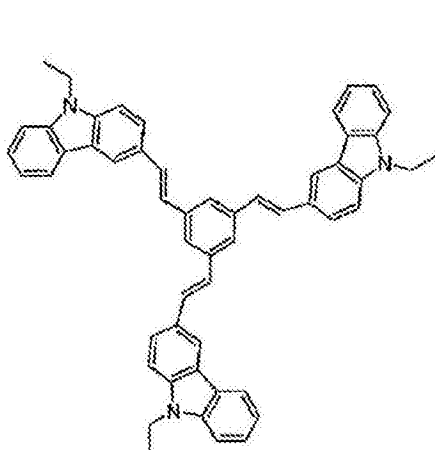
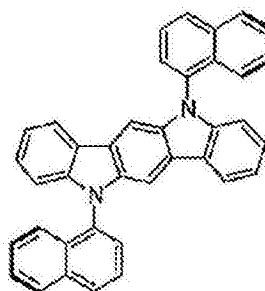
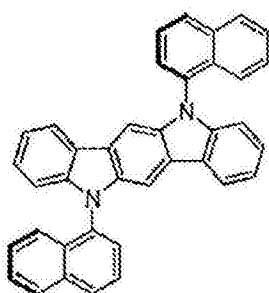
[0208]



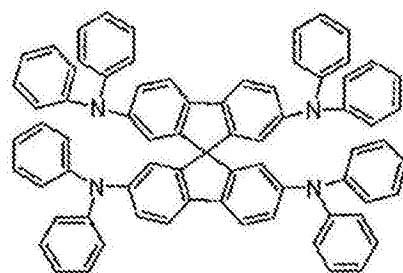
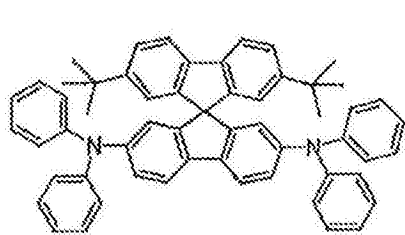
[0209] [化44]



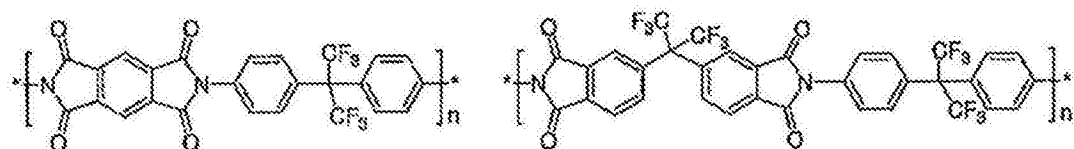
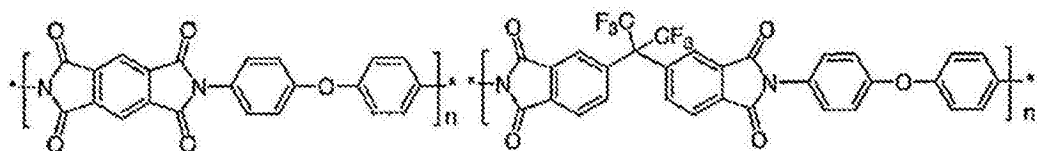
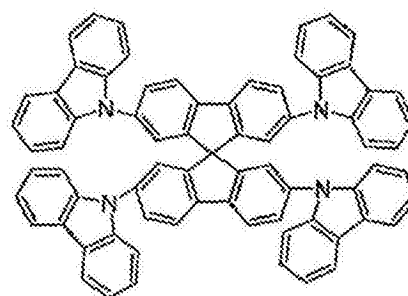
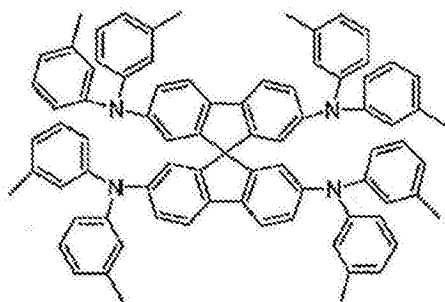
[0210]



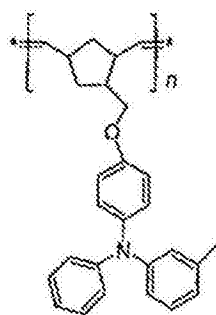
[0211] [化45]



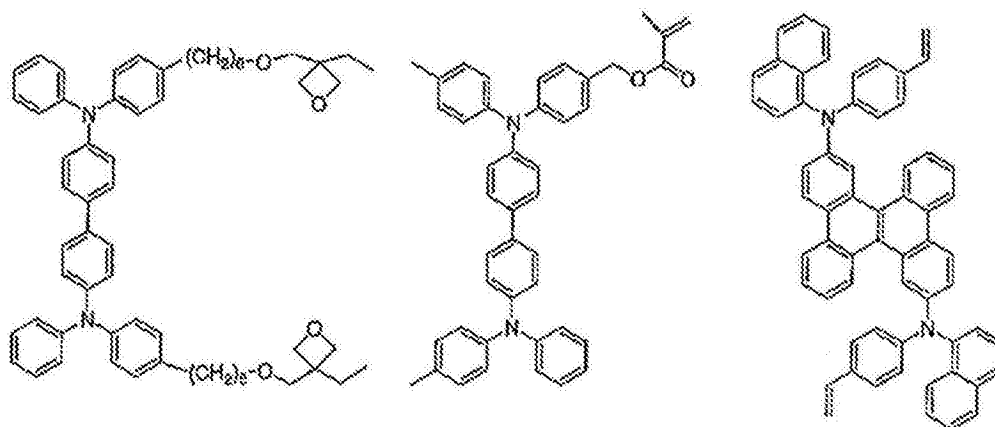
[0212]



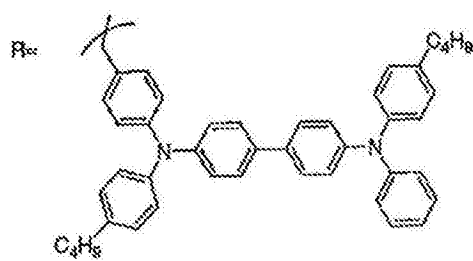
[0213] [化46]



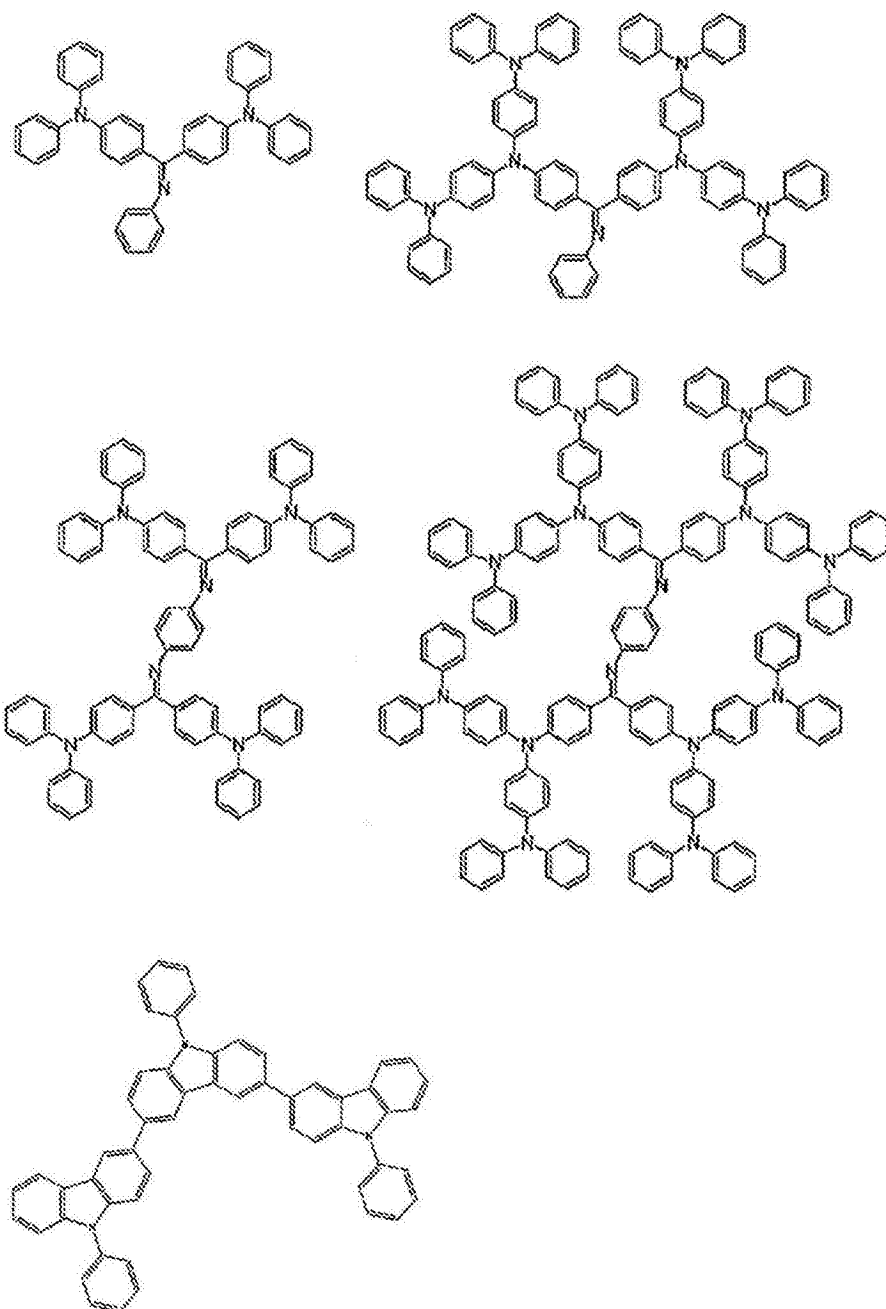
[0214]



[0215] [化47]

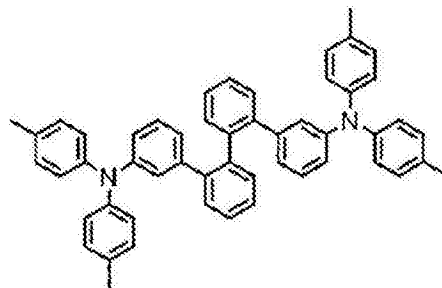
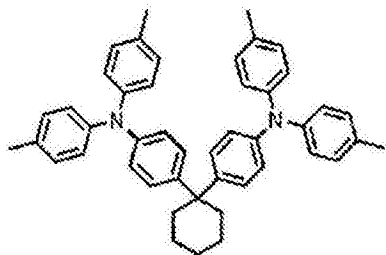
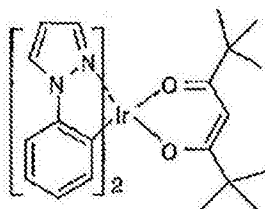


[0216]

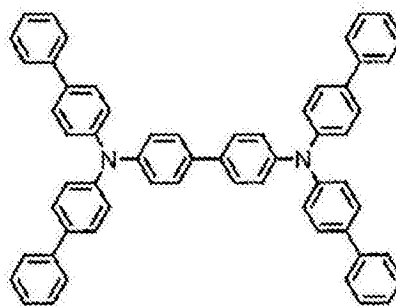
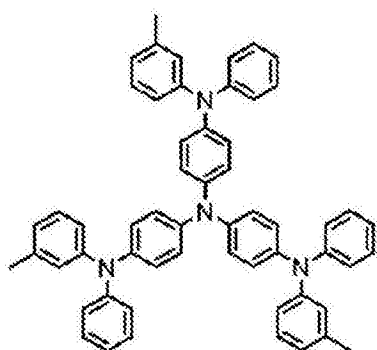


[0217] 接下来,列举可用作电子阻挡材料的优选的化合物例。

[0218] [化48]

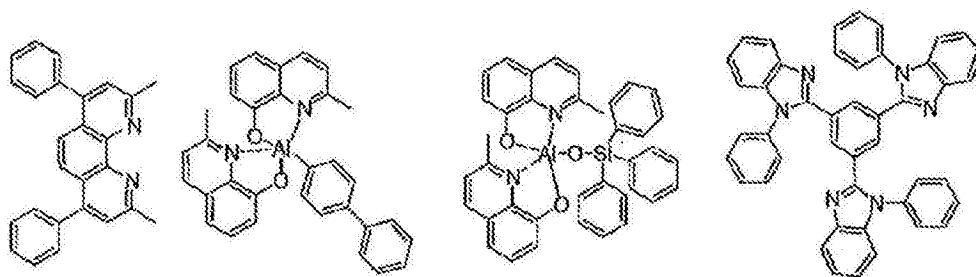


[0219]

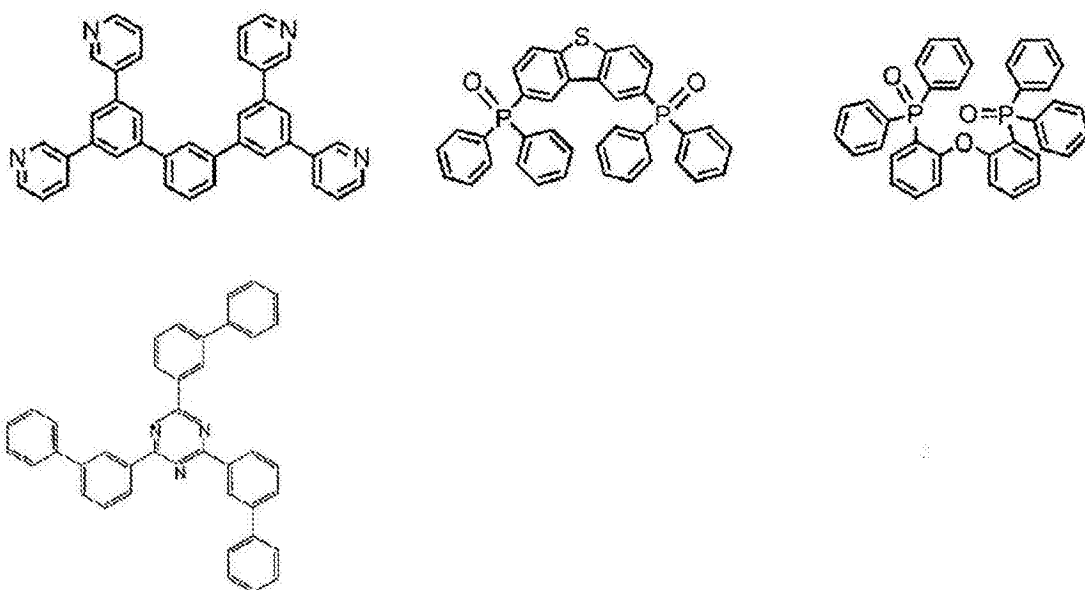
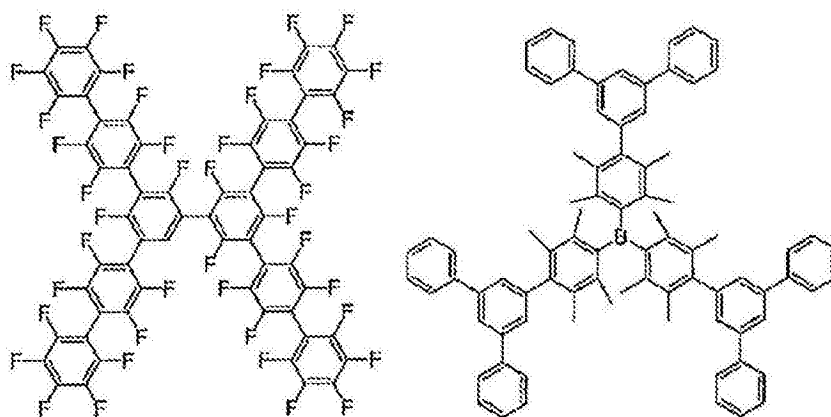


[0220] 接下来,列举可用作电洞阻挡材料的优选的化合物例。

[0221] [化49]

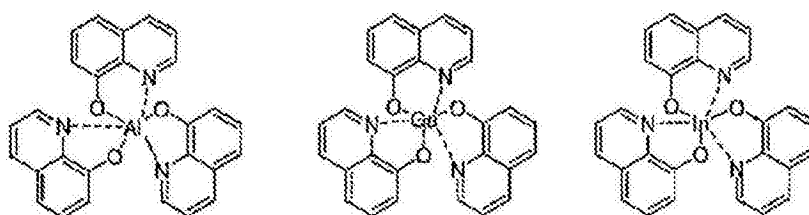
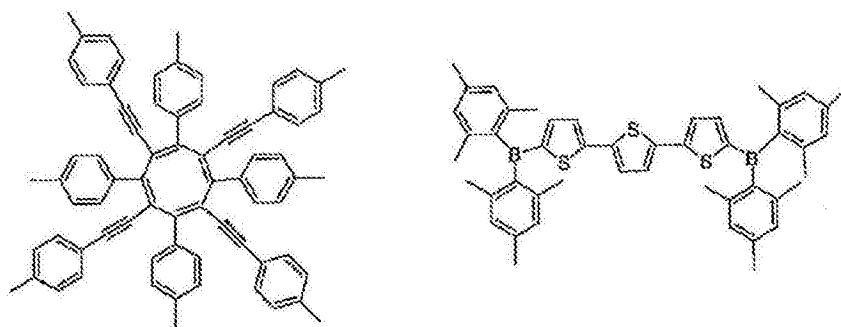


[0222]

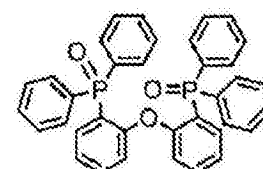
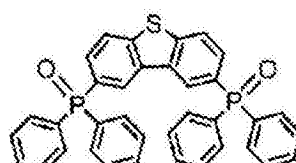
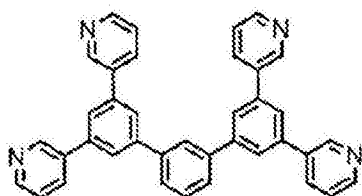
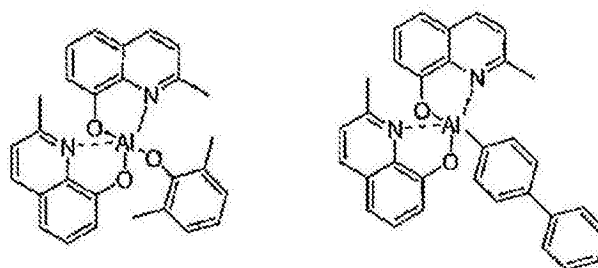
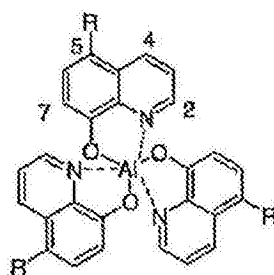


[0223] 接下来,列举可用作电子传输材料的优选的化合物例。

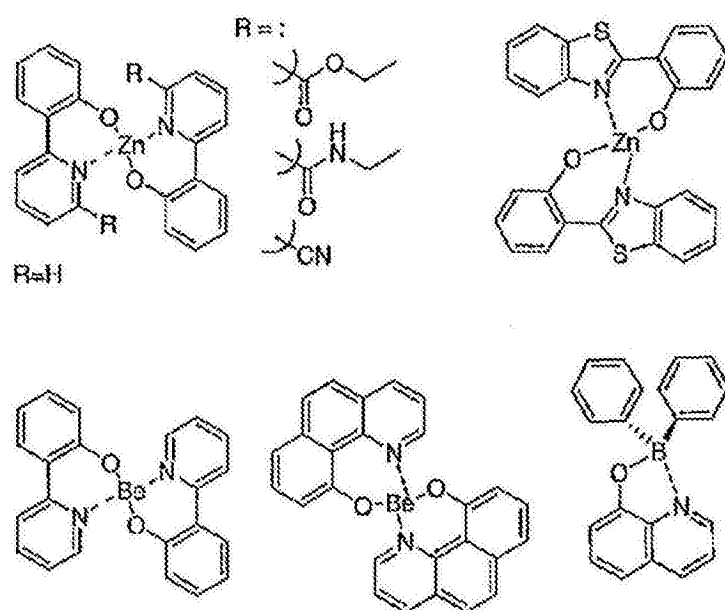
[0224] [化50]



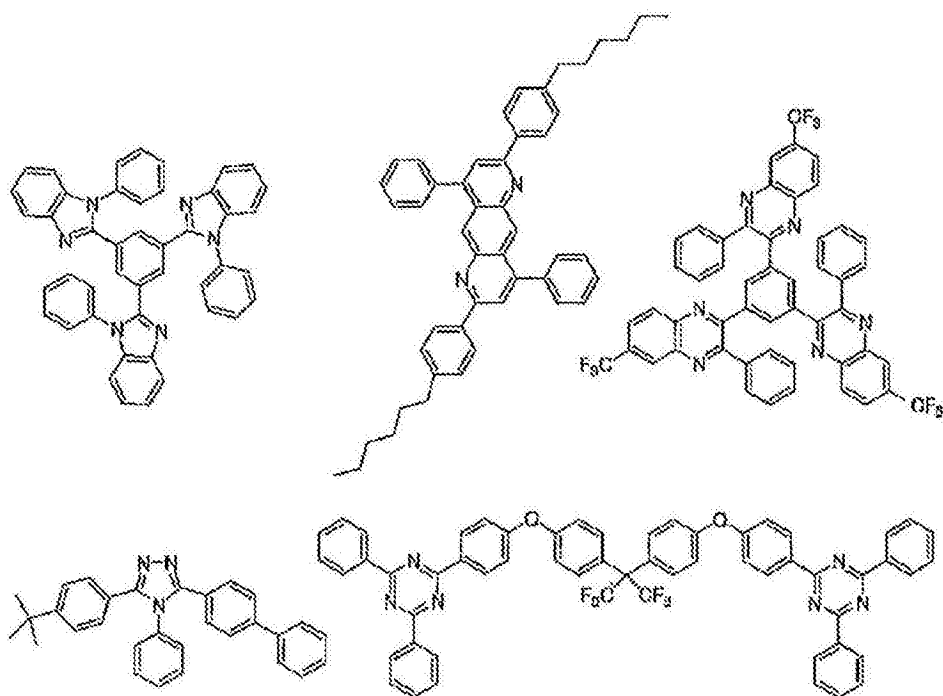
[0225]



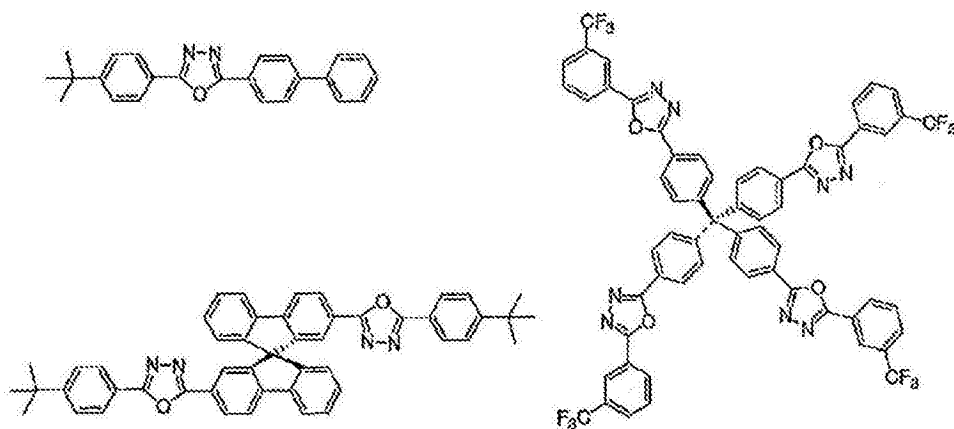
[0226] [化51]



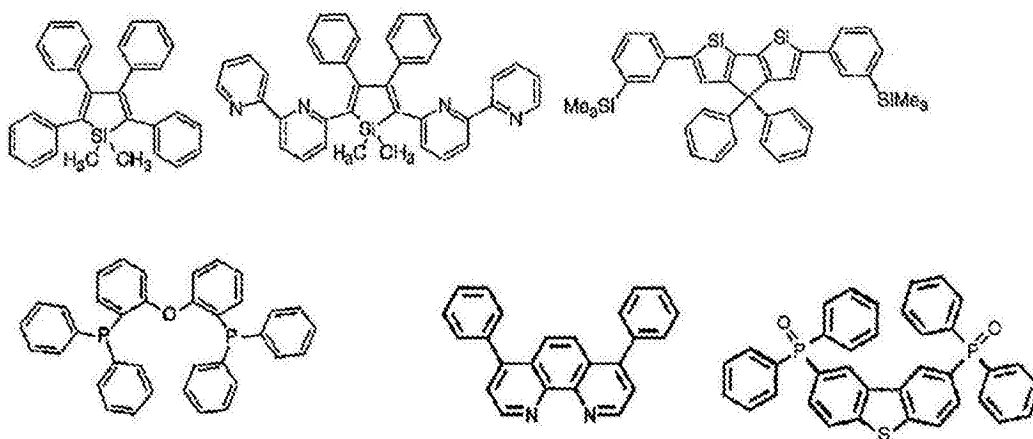
[0227]



[0228] [化52]

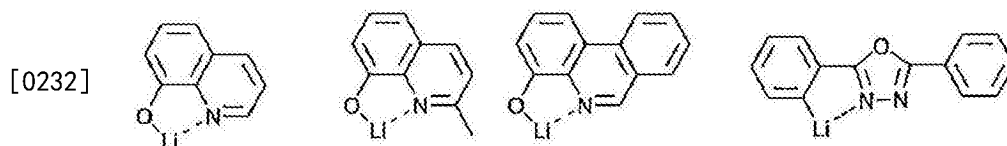


[0229]



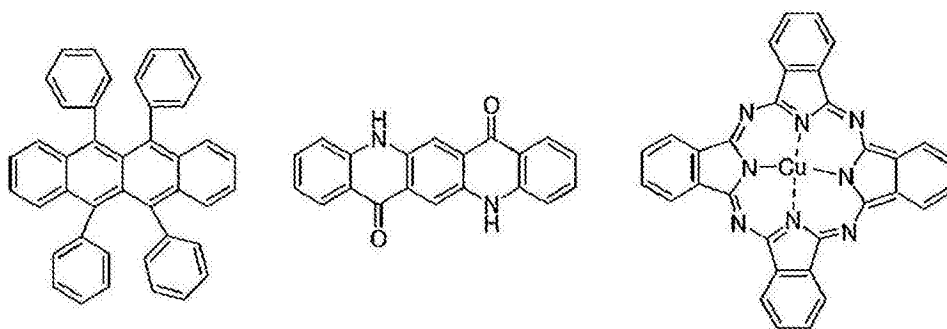
[0230] 接下来,列举可用作电子注入材料的优选的化合物例。

[0231] [化53]

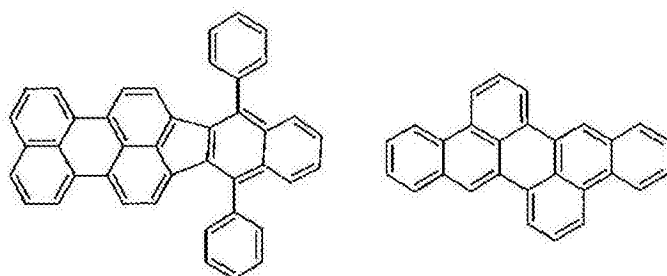


[0233] 进而,列举作为可添加的材料而优选的化合物例。例如可考虑作为稳定化材料而添加等。

[0234] [化54]



[0235]



[0236] 通过所述方法制作的有机电致发光元件是通过对所获得的元件的阳极与阴极之间施加电场而发光。此时,如果为由激发单重态能量引起的发光,那么对应其能阶的波长的光被确认为荧光发光及延迟荧光发光。另外,如果为由激发三重态能量引起的发光,那么对应其能阶的波长被确认为磷光。由于通常的荧光其荧光寿命比延迟荧光发光短,所以发光寿命能够以荧光与延迟荧光加以区别。

[0237] 另一方面,关于磷光,像本发明的化合物之类的通常的有机化合物由于激发三重态能量不稳定而转换为热等,寿命较短而立即失活,所以在室温下几乎无法观测。为了测定通常有机化合物的激发三重态能量,可通过观测在极低温的条件下的发光而测定。

[0238] 本发明的有机电致发光元件也可应用于单一元件、包含配置为阵列状的构造的元件、将阳极与阴极配置为X-Y矩阵状的构造中的任一个。根据本发明,通过使发光层含有通式(1)所表示的化合物,可获得发光效率得以大幅改善的有机发光元件。本发明的有机电致发光元件等有机发光元件进而能够应用于各种用途。例如,可使用本发明的有机电致发光元件制造有机电致发光显示装置,关于详细情况,可参照时任静士、安达千波矢、村田英幸合著的“有机EL显示器”(OHM公司)。另外,尤其是本发明的有机电致发光元件也可应用于需求较大的有机电致发光明或背光装置。

[0239] [实施例]

[0240] 以下,列举合成例及实施例,更具体地对本发明的特征进行说明。以下所示的材料、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨便可进行适当变更。因此,本发明的范围不应由以下所示的具体例作限定性地解释。

[0241] (合成例1)化合物3的合成

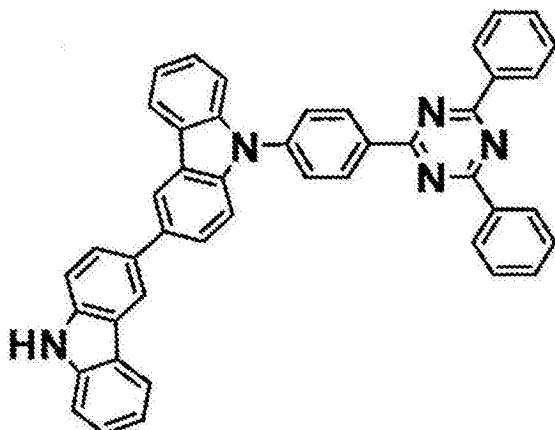
[0242] 向经氮气置换的双口茄型烧瓶中添加2-(4-碘苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.74g,4.0mmol)、9H,9H'-[3,3']双吡啶(665g,2.0mmol)、碳酸钾(1.11g,8.0mmol)、铜粉末(25mg,0.4mmol)、及15ml硝基苯,在170℃下加热回流24小时。冷却到室温,添加50ml氯仿与50ml水,萃取出分离的有机层。重复进行3次利用氯仿的萃取。在减压、加热下蒸馏去除氯仿,使用氯仿:己烷=1:1的混合溶剂进行利用硅胶管柱层析法的分离、精制。以白黄色固体

的形式获得化合物3(703mg,产率:55%)。

[0243] [化55]

[0244] 化合物3

[0245]



[0246] [元件的制作及评价]

[0247] 以下,制作有机光致发光元件与有机电致发光元件,并对这些进行评价。

[0248] 发光特性的评价是使用电源电表(Keithley公司制造:2400系列)、半导体参数分析器(Agilent Technology公司制造:E5273A)、光功率测定装置(Newport公司制造:1930C)、光学分光器(Ocean Optics公司制造:USB2000)、分光放射计(Topcon公司制造:SR-3)及快速照相机(Hamamatsu Photonics(股)制造的C4334型)而进行。

[0249] 另外,各材料的单重态能量(E_{S1})与三重态能量(E_{T1})的差(ΔE_{ST})是通过以下方法算出单重态能量(E_{S1})与三重态能量,并根据 $\Delta E_{ST}=E_{S1}-E_{T1}$ 而求出。

[0250] (1)单重态能量 E_{S1}

[0251] 以使测定对象化合物的浓度成为6重量%的方式共蒸镀测定对象化合物与mCP(1,3-Bis(9-carbazolyl)benzene,1,3-双(9-咔唑基)苯),由此在Si基板上制作厚度100nm的试样。在常温(300K)下测定该试样的荧光光谱。通过累计从激发光刚入射后起到入射后100纳秒为止的发光,获得纵轴为发光强度、横轴为波长的荧光光谱。荧光光谱是将纵轴设为发光,将横轴设为波长。对该发光光谱的短波侧的上升缘画切线,求出该切线与横轴的交点的波长值 λ_{edge} [nm]。根据如下所示的换算式将该波长值换算为能量值,将所得值设为 E_{S1} 。

[0252] 换算式: $E_{S1}[\text{eV}]=1239.85/\lambda_{edge}$

[0253] 发光光谱的测定中,激发光源是使用氮气激光(Lasertechnik Berlin公司制造,MNL200),检测器是使用快速照相机(Hamamatsu Photonics公司制造,C4334)。

[0254] (2)三重态能量 E_{T1}

[0255] 将与单重态能量 E_{S1} 相同的试样冷却到5[K],对磷光测定用试样照射激发光(337nm),使用快速照相机测定磷光强度。通过累计从激发光入射后1毫秒起到入射后10毫秒的发光,而获得纵轴为发光强度、横轴为波长的磷光光谱。对该磷光光谱的短波长侧的上升缘画切线,求出该切线与横轴的交点的波长值 λ_{edge} [nm]。根据如下所示的换算式将该波长值换算为能量值,将所得值设为 E_{T1} 。

[0256] 换算式: $E_{T1}[\text{eV}]=1239.85/\lambda_{edge}$

[0257] 以如下方式画出针对磷光光谱的短波长侧的上升缘的切线。从磷光光谱的短波长侧,在光谱曲线上移动到光谱的最大值中最短波长侧的最大值,此时朝向长波长侧,研究曲

线上的各点的切线。该切线随着曲线上升(即随着纵轴增大),斜率增加。将在该斜率的值取最大值的点所画出的切线作为针对该磷光光谱的短波长侧的上升缘的切线。

[0258] 此外,具有光谱的最大峰值强度的10%以下的峰值强度的最大点不包含在所述最短波长侧的最大值中,将在距离最短波长侧的最大值最近且斜率的值取最大值的点画出的切线设为针对该磷光光谱的短波长侧的上升缘的切线。

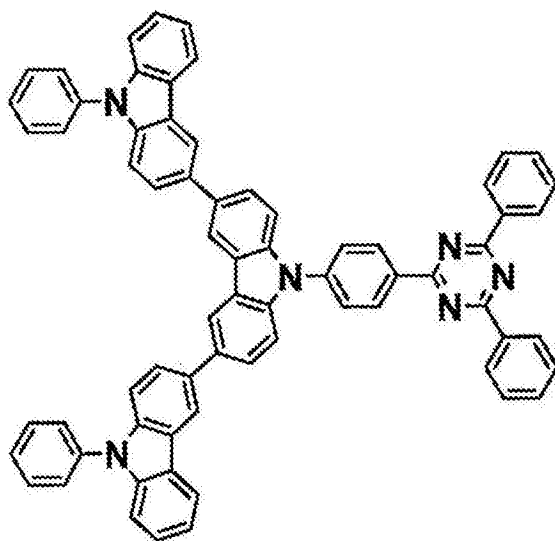
[0259] (实施例1)有机光致发光元件的制作及评价(溶液)

[0260] 制备下述化合物1的甲苯溶液(浓度 10^{-5} mol/L),一面通入氮气,一面以300K照射紫外光,结果像图2所示那样观测到峰值波长为465nm的荧光。通过绝对PL量子产率测定装置(Hamamatsu Photonics(股)制造的Quantaaurus-QY)以300K测定化合物1的甲苯溶液中的光致发光量子效率,结果在通入氮气前为58.6%,在通入氮气后为71.2%,发现增加了约13%。图3是表示通入氮气后的暂态衰减曲线。该暂态衰减曲线是表示测定对化合物照射激发光而使发光强度逐渐失活的过程的发光寿命测定结果。在通常的单成分的发光(荧光或磷光)的情况下,其发光强度依单一指数函数衰减。这意味着在图表的纵轴为半对数(semi log)的情况下,发光强度会直线性地衰减。在图3所示的化合物1的暂态衰减曲线中,虽在观测初期观测到此种直线性成分(荧光),但在数 μ 秒以后出现了偏离直线性的成分。其为延迟成分的发光,与初期的成分相加所得的信号成为向长时间侧拖曳的平缓曲线。通过以此方式测定发光寿命,可确认到化合物1是不仅包含荧光成分也包含延迟成分的发光体。

[0261] [化56]

[0262] 化合物1

[0263]



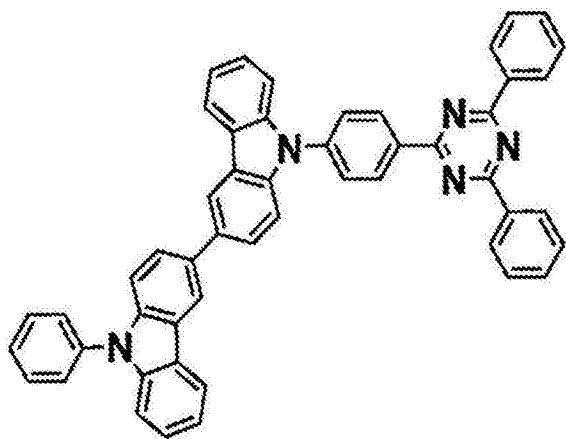
[0264] (实施例2)有机光致发光元件的制作及评价(溶液)

[0265] 制备下述化合物2的甲苯溶液(浓度 10^{-5} mol/L),一面通入氮气,一面以300K照射紫外光,结果像图4所示那样观测到峰值波长为459nm的荧光。通过绝对PL量子产率测定装置(Hamamatsu Photonics(股)制造的Quantaaurus-QY)以300K测定化合物1的甲苯溶液中的光致发光量子效率,结果通入氮气前为59.6%,通入氮气后为79.7%,发现增加了约20%。另外,通过实施例1的测定法观测到延迟荧光($\tau_1=0.007\mu$ s, $\tau_2=0.170\mu$ s)。 ΔE_{ST} 为0.16eV。

[0266] [化57]

[0267] 化合物2

[0268]

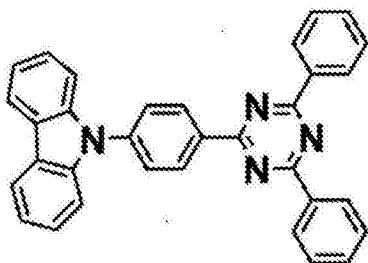


[0269] (比较例1)有机光致发光元件的制作及评价(溶液)

[0270] 制备下述比较化合物1的甲苯溶液(浓度 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$),一面通入氮气,一面以300K照射紫外光,结果像图5所示那样观测到峰值波长为459nm的荧光。另外,将一面通入氮气一面进行测定而获得的暂态衰减曲线示于图6。未观测到延迟荧光。

[0271] [化58]

[0272]



[0273] (实施例3)薄膜型有机光致发光元件的制作及评价(薄膜)

[0274] 利用真空蒸镀法,在真空度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的条件下在硅基板上从不同蒸镀源蒸镀化合物2与DPEPO(Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl)ether Oxide,双(2-二苯氧化膦基)二苯醚),以0.3nm/秒且以100nm的厚度形成化合物2的浓度为6.0重量%的薄膜,而制成薄膜型有机光致发光元件。将使用与实施例1相同的测定装置所获得的发光光谱示于图7。另外,在300K、250K、200K、150K、100K、50K、15K下利用小型荧光寿命测定装置(Hamamatsu Photonics(股)制造的Quantaurs-tau)进行测定,获得图8所示的暂态衰减曲线。根据图8,确认其是延迟荧光成分随着温度降低而减少的热活性型延迟荧光。光致发光量子效率在氮气流通下、300K下为95.6%。

[0275] (实施例4)机电致发光元件的制作及评价

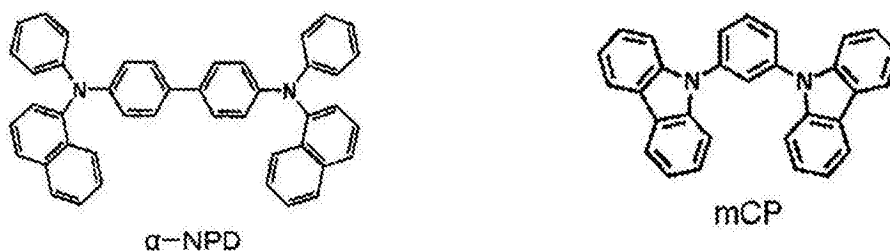
[0276] 在本实施例中制作具有包含所述化合物2与下述DPEPO的发光层的机电致发光元件,并对其特性进行评价。

[0277] 利用真空蒸镀法,在真空度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 下将各薄膜积层在形成着包含膜厚100nm的氧化铟锡(ITO)的阳极的玻璃基板上。首先,在ITO上形成厚度30nm的 α -NPD(N,N'-dinaphthyl-N,N'-diphenylbenzidine,N,N'-二萘基-N,N'-二苯基联苯胺)。进而,在 α -NPD膜上形成厚度10nm的mCP。接着,从不同蒸镀源共蒸镀化合物2与DPEPO,形成厚度15nm的层而制成发光层。此时,化合物1的浓度设为6.0重量%。接着,形成厚度10nm的DPEPO,进而,形成厚度40nm的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)。接着,真空蒸镀厚度0.8nm的氟化锂(LiF),然后蒸镀厚度

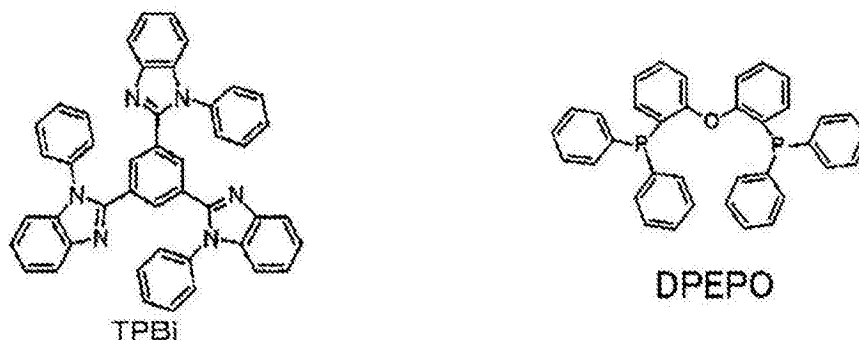
100nm的铝(Al),由此形成阴极,从而制成有机电致发光元件。

[0278] 使用半导体参数分析器(Agilent Technology公司制造:E5273A)、光功率测定装置(Newport公司制造:1930C)、及光学分光器(Ocean Optics公司制造:USB2000)对所制造的有机电致发光元件进行测定。将电致发光(EL)光谱示于图9(峰值波长:489nm)。将电流密度-外部量子效率特性示于图10。使用化合物2作为发光材料的有机电致发光元件达成9.3%的高外部量子效率。假设使用发光量子效率为100%的荧光材料而试制均衡的理想有机电致发光元件,那么如果光提取效率为20~30%,那么荧光发光的外部量子效率成为5~7.5%。通常认为该值是使用荧光材料的有机电致发光元件的外部量子效率的理论极限值。使用化合物2的本发明的有机电致发光元件实现超过理论极限值的高外部量子效率,从该方面来说极为优异。

[0279] [化59]



[0280]



[0281] [工业上的可利用性]

[0282] 本发明的化合物可用作发光材料。因此,本发明的化合物可有效地用作有机电致发光元件等有机发光元件用发光材料。本发明的化合物中也包含放射延迟荧光的化合物,所以也能够提供发光效率较高的有机发光元件。因此,本发明在工业上的可利用性较高。

[0283] [符号的说明]

- | | | |
|--------|---|-------|
| [0284] | 1 | 基板 |
| [0285] | 2 | 阳极 |
| [0286] | 3 | 电洞注入层 |
| [0287] | 4 | 电洞传输层 |
| [0288] | 5 | 发光层 |
| [0289] | 6 | 电子传输层 |
| [0290] | 7 | 阴极 |

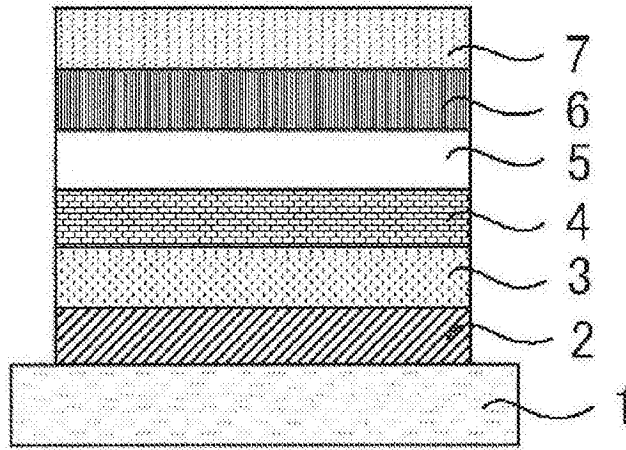


图1

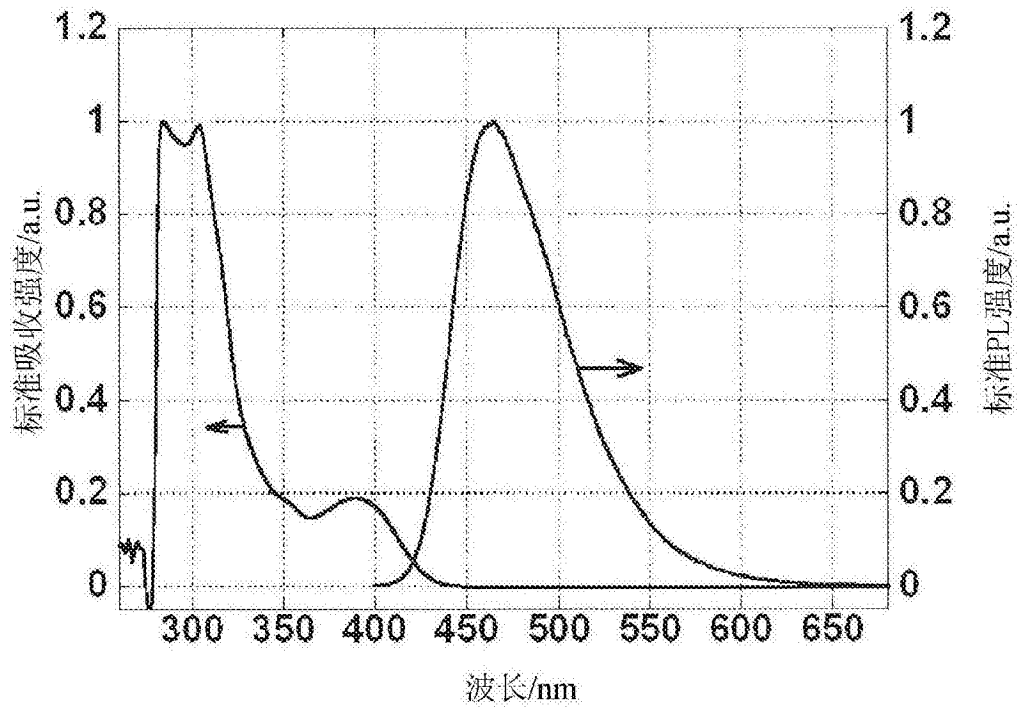


图2

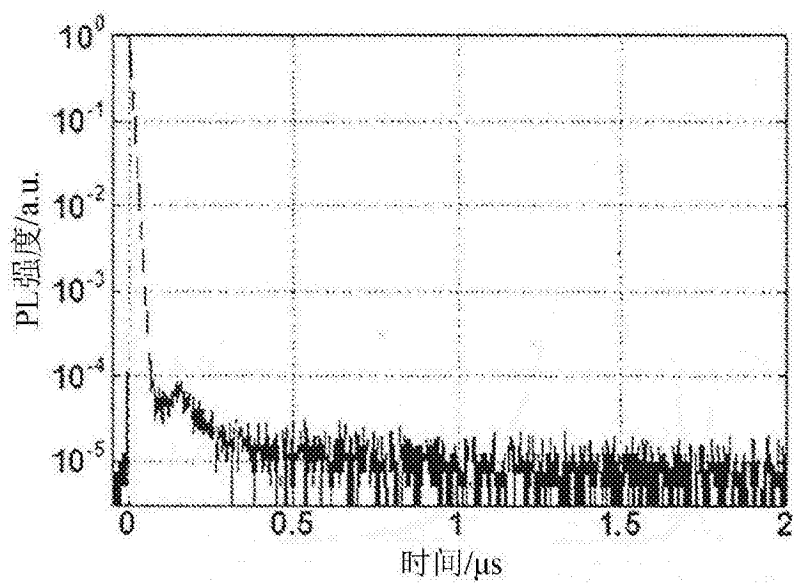


图3

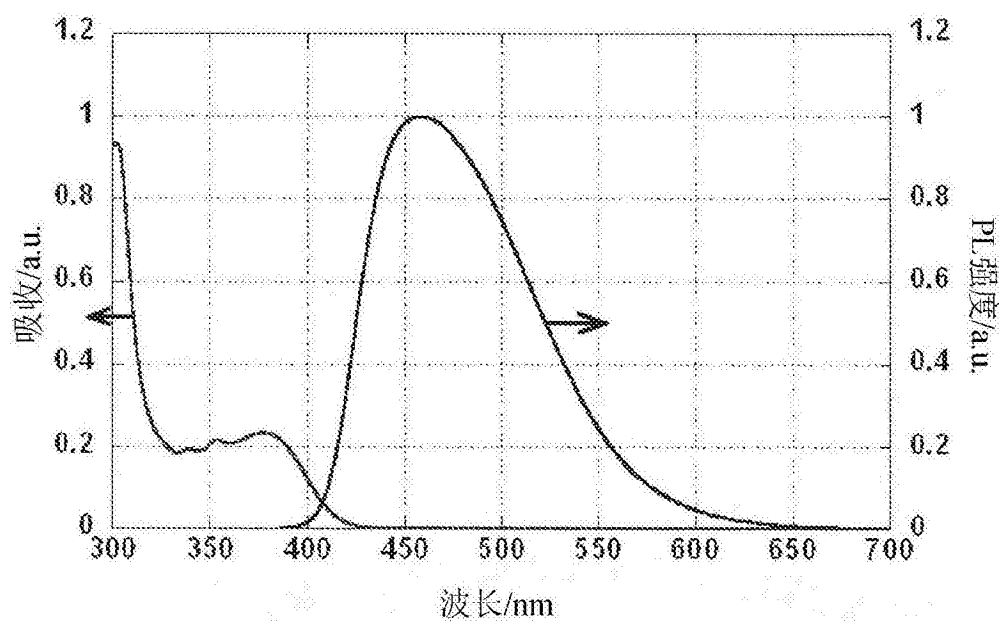


图4

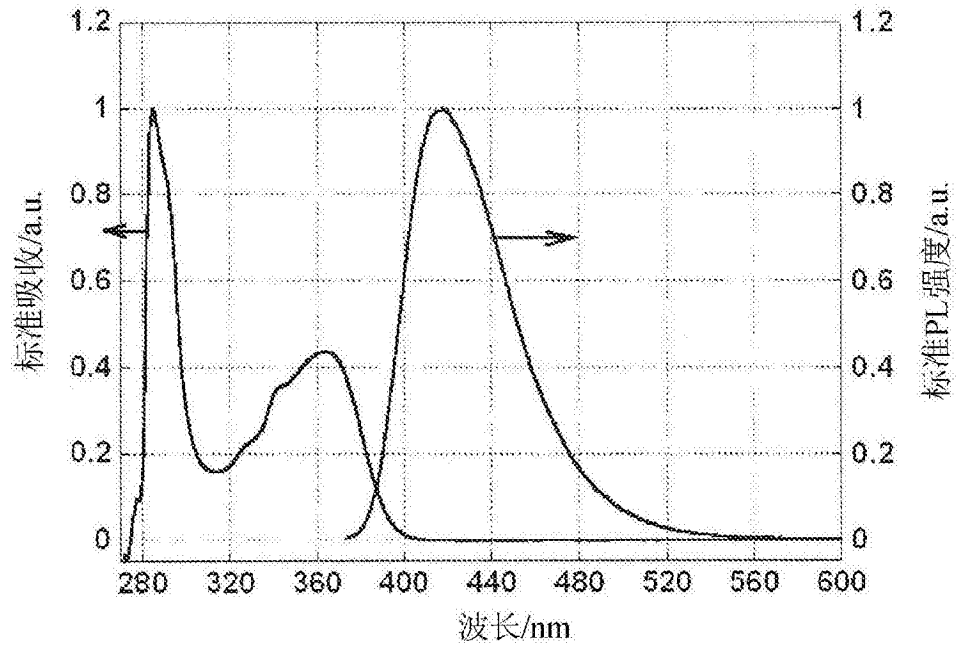


图5

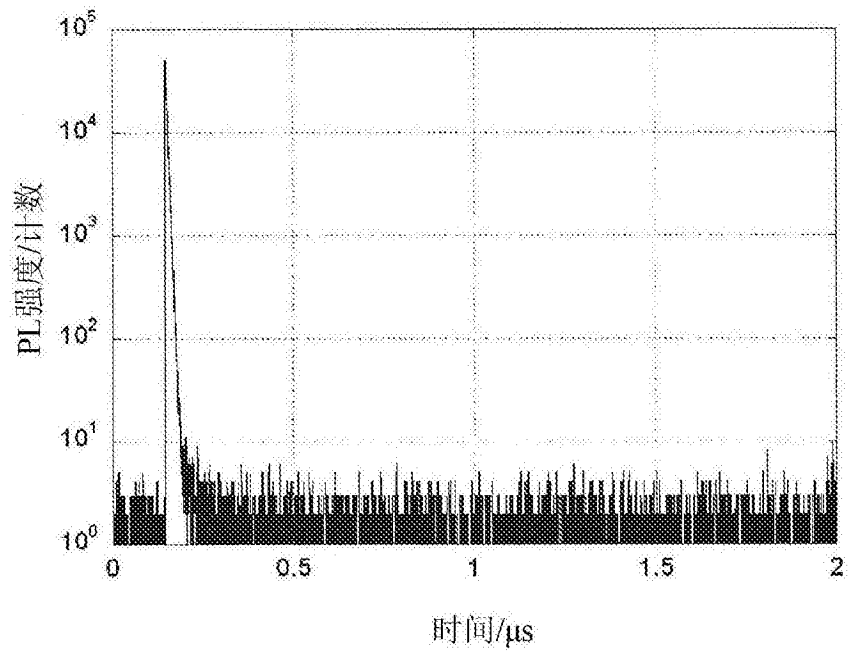


图6

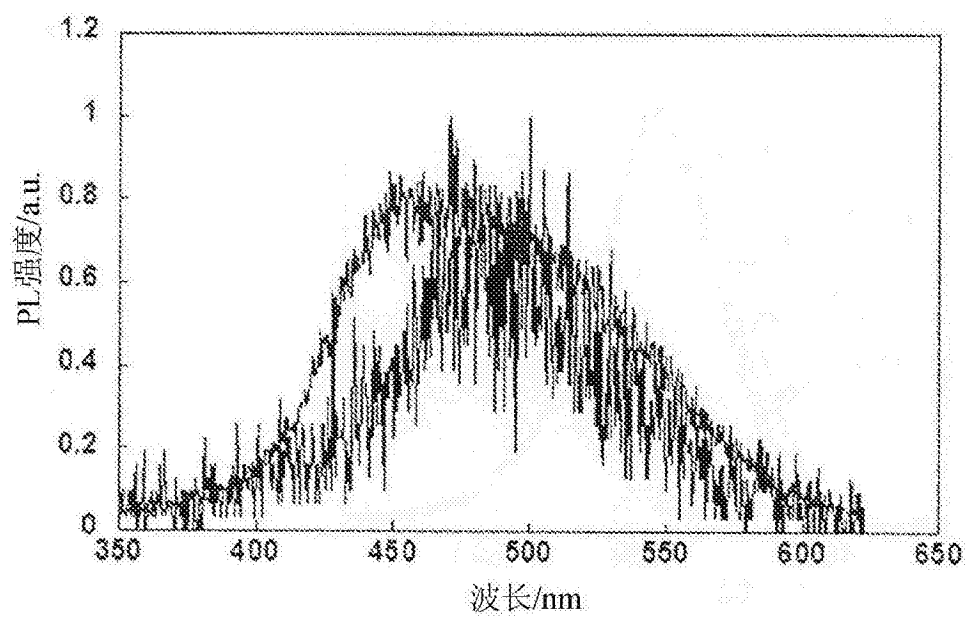


图7

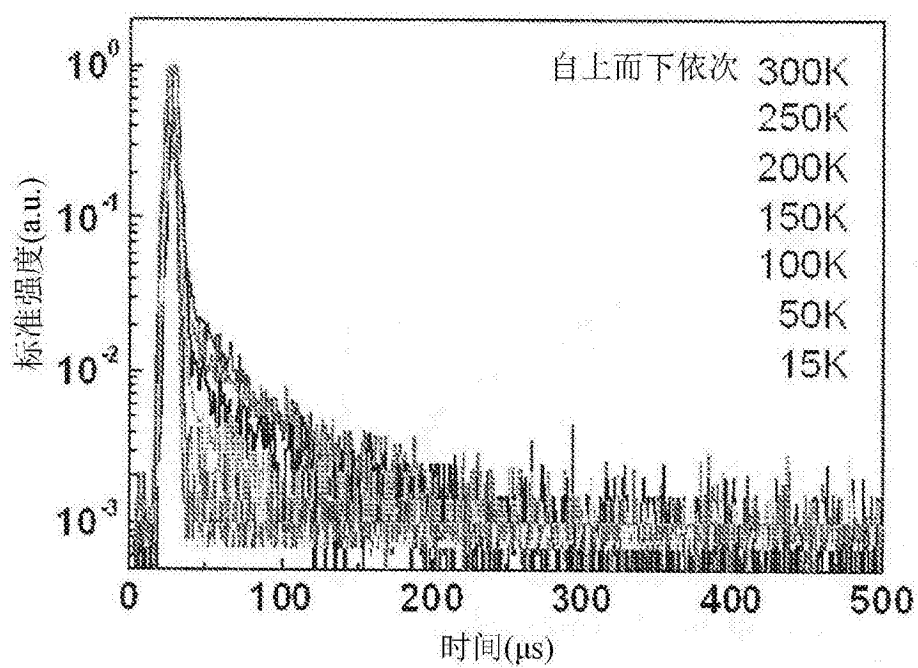


图8

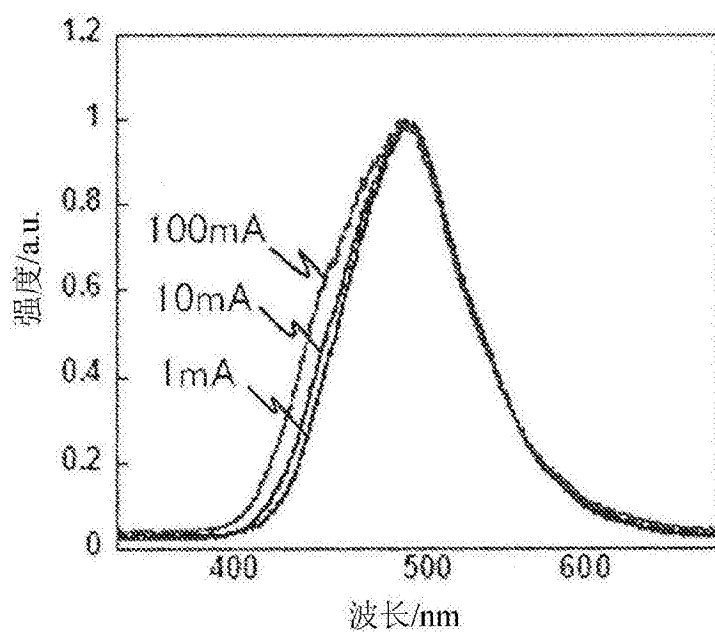


图9

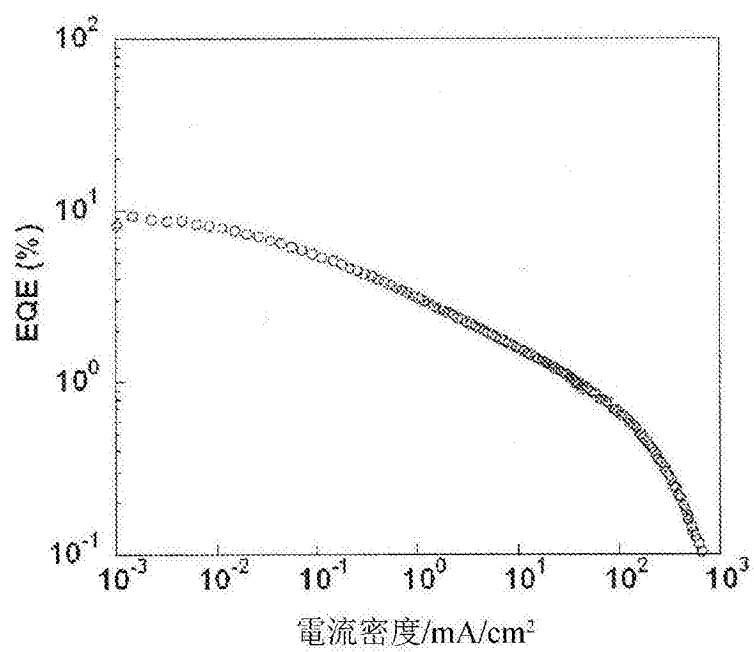


图10

专利名称(译)	发光材料与使用其的延迟荧光体及有机发光元件		
公开(公告)号	CN105980517A	公开(公告)日	2016-09-28
申请号	CN201480061957.5	申请日	2014-11-12
申请(专利权)人(译)	九州有机光材股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	九州有机光材股份有限公司		
[标]发明人	田中启之 野田大贵 志津功将 种田将嗣 安达千波矢		
发明人	田中启之 野田大贵 志津功将 种田将嗣 安达千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/14 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D403/10 C07D403/14 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/005 H01L51/0067 H01L51/5012		
代理人(译)	张世俊		
优先权	2013234434 2013-11-12 JP		
其他公开文献	CN105980517B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的包含通式(1)所表示的化合物的发光材料，用于有机发光元件时能够达成优异的外部量子效率。R1～R8表示氢原子或取代基，但R1～R8中的至少一个为经取代或未经取代的咔唑基，Ar1～Ar3表示经取代或未经取代的芳香环或杂芳环。通式(1)。

