



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106062127 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201580012014.8

(22)申请日 2015.03.04

(30)优先权数据

2014-044863 2014.03.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/056286 2015.03.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/133501 JA 2015.09.11

(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 野田大贵 种田将嗣 志津功将

田中启之 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.

G09K 11/06(2006.01)

G07D 209/88(2006.01)

G07D 403/10(2006.01)

G07D 417/10(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

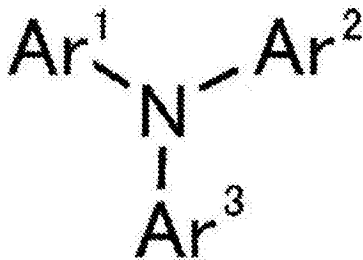
权利要求书2页 说明书57页 附图15页

(54)发明名称

发光材料、有机发光元件及化合物

(57)摘要

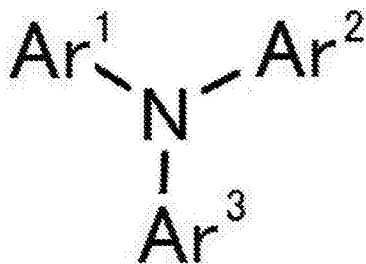
本发明的通式(1)所表示的化合物可以用作发光材料。在通式(1)中,Ar¹~Ar³表示经取代或未经取代的芳基,Ar¹~Ar³中的至少一个为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基。通式(1)



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)



[在通式(1)中,Ar¹~Ar³分别独立地表示经取代或未经取代的芳基,Ar¹~Ar³中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基]。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于:所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基为N-取代咪唑-3-基。

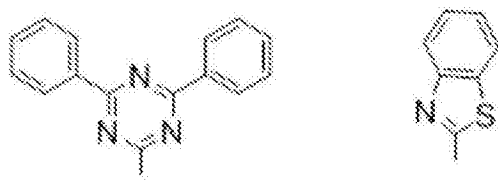
3. 根据权利要求1或2所述的发光材料,其特征在于:所述吸电子基为经至少1个吸电子基取代的苯基。

4. 根据权利要求3所述的发光材料,其特征在于:所述吸电子基的取代部位为所述苯基的4位。

5. 根据权利要求3或4所述的发光材料,其特征在于:所述吸电子基为包含氮原子作为环的构成原子的杂环基或氰基。

6. 根据权利要求5所述的发光材料,其特征在于:所述包含氮元素作为环的构成原子的杂环基为下述式中的任一个所表示的杂环基,

[化2]



7. 根据权利要求1至6中任一项所述的发光材料,其特征在于:所述通式(1)的Ar¹~Ar³中的2个或3个为所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基。

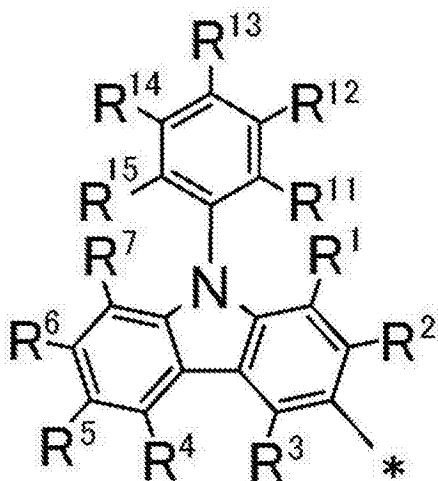
8. 根据权利要求7所述的发光材料,其中所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基具有相互相同的结构。

9. 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Ar¹~Ar³中的1个或2个为所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基,另一个为经取代或未经取代的苯基。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的发光材料,其特征在于:所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基为下述通式(2)所表示的基,

[化3]

通式(2)

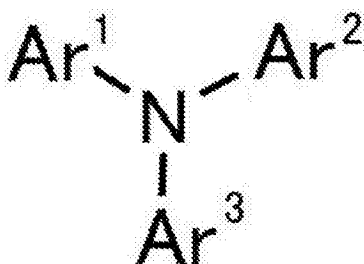


[在通式(2)中,*表示和通式(1)中的氮原子的键合部位; $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{15}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, $R^{11} \sim R^{15}$ 的至少一个分别独立为取代基; $R^{11} \sim R^{15}$ 也可以相互键合而形成环状结构; R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^5 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 也可以相互键合而形成环状结构]。

11.一种延迟荧光体,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

[化4]

通式(1)



[在通式(1)中, $Ar^1 \sim Ar^3$ 分别独立地表示经取代或未经取代的芳基, $Ar^1 \sim Ar^3$ 中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基]。

12.一种有机发光元件,其特征在于:包含根据权利要求1至10中任一项所述的发光材料。

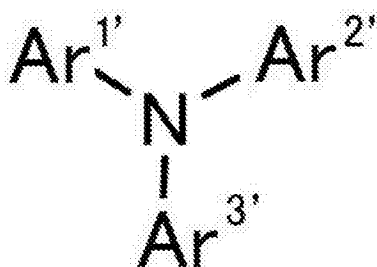
13.根据权利要求12所述的有机发光元件,其特征在于:发射延迟荧光。

14.根据权利要求12或13所述的有机发光元件,其特征在于:其为有机电致发光元件。

15.一种化合物,其以下述通式(1')表示,

[化5]

通式(1')



[在通式(1')中, $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ 分别独立地表示经取代或未经取代的芳基, $Ar^{1'} \sim Ar^{3'}$ 中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基]。

发光材料、有机发光元件及化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可以用作发光材料的化合物及使用该化合物的有机发光元件。

背景技术

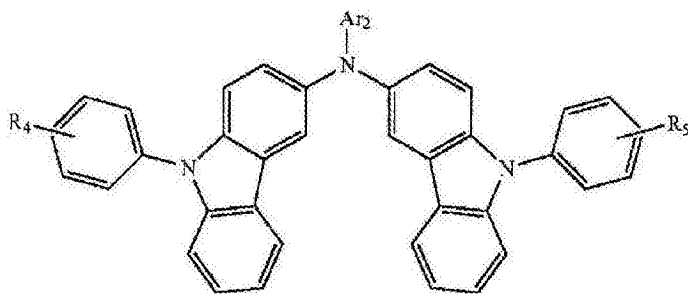
[0002] 业界正盛行提高有机电致发光元件(有机EL元件)等有机发光元件的发光效率的研究。特别是对通过新开发出构成有机电致发光元件的电子传输材料、电洞传输材料、发光材料等并将这些材料加以组合而提高发光效率进行了各种研究。其中也能看到有关利用经咪唑基取代的三级胺的有机电致发光元件的研究。

[0003] 专利文献1中记载了在构成有机电致发光元件的一对电极间存在的发光层中,使用经N位经乙基取代的1个咪唑基及2个取代苯基取代的三级胺作为发光材料的例子。然而,专利文献1中并没有记载取代在三级胺上的咪唑基的N位经乙基以外的取代基取代的化合物。

[0004] 专利文献2中有使用下述式所表示的化合物作为有机电致发光元件的电洞注入层或电洞传输层的材料的记载。此处,规定R₄、R₅分别独立为氢原子、经取代或未经取代的碳数1~30的烷基、经取代或未经取代的碳数1~30的烷氧基、经取代或未经取代的碳数6~30的芳基、经取代或未经取代的碳数6~30的芳氧基、经取代或未经取代的碳数2~30的杂环、经取代或未经取代的碳数5~30的多环缩合环、羟基、氰基、经取代或未经取代的氨基,并且规定Ar₂为经取代或未经取代的碳数6~30的芳基、经取代或未经取代的碳数2~30的芳香族杂环基。然而,专利文献2中并没有记载该通式所表示的化合物作为发光材料的有用性。另外,该文献中并没有记载取代在三级胺上的N-苯基咪唑基的苯基经取代基取代的化合物的具体例。

[0005] [化1]

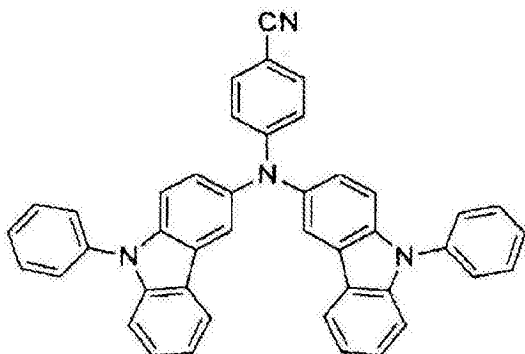
[0006]



[0007] 专利文献3中记载了使用下述式所表示的化合物作为磷光主体的例子。但是,专利文献3中没有记载该化合物作为发光材料的有用性。另外,该文献中并没有记载取代在三级胺上的N-苯基咪唑基的苯基经取代基取代的化合物的具体例。

[0008] [化2]

[0009]



[0010] [现有技术文献]

[0011] [专利文献]

[0012] 专利文献1:美国专利公报第2003/0129448号公报

[0013] 专利文献2:美国专利公报第2007/0231503号公报

[0014] 专利文献3:日本专利特开2006-28176号公报

发明内容

[0015] [发明要解决的问题]

[0016] 如上所述,专利文献1中有经N位经乙基取代的1个咔唑基及2个取代苯基取代的三级胺可以用作发光材料的记载。然而,本发明者等人实际地评价了该化合物的发光特性,结果判断发光特性不能充分令人满意,而需要提供具有更优异的发光特性的发光材料。

[0017] 因此,本发明者等人开始对经咔唑基取代的三级胺进行各种研究,从多个类似骨架当中初次发现具有N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基的三级胺群具有作为发光材料的有用性,对此进一步展开研究。如上所述,关于经N-苯基咔唑基取代的三级胺,专利文献2、3中记载了其可以用作有机电致发光元件的电洞注入层或电洞传输层的电洞传输材料、主体材料。但是,没有对专利文献2、3所记载的化合物是否能够发挥作为发光材料的功能进行研究。发光材料所要求的性质或功能不同于电洞传输材料或主体材料,所以专利文献2、3所记载的化合物作为发光材料的有用性不明确。另一方面,专利文献1虽然涉及一种发光材料,但是该文献中并没有记载取代在三级胺上的咔唑基的N位经包含吸电子基的基取代的化合物。因此,关于具有N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基的三级胺,无法预测作为发光材料的有用性。

[0018] 在这种情况下,本发明者等人对具有N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基的三级胺作为发光材料的有用性进一步展开研究,以发现发光特性优异的化合物为目标而进行反复研究。并且,以推导出可以用作发光材料的化合物的通式,将发光效率高的有机发光元件的构成进行一般化为目的,而进行了努力研究。

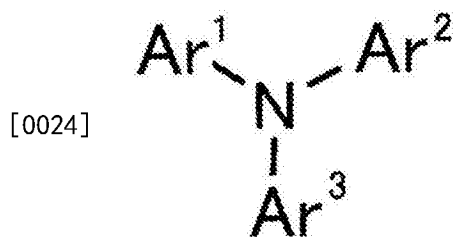
[0019] [解决问题的技术手段]

[0020] 本发明者等人经过努力研究,结果发现具有N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基的三级胺具有作为发光材料的优异性质。另外,发现在这种化合物群中存在可以用作延迟荧光材料的化合物,可知能够经济地提供发光效率高的有机发光元件。本发明者等人基于这些见解,提供以下的本发明作为解决所述问题的手段。

[0021] [1]一种发光材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0022] [化3]

[0023] 通式(1)



[0025] [在通式(1)中, Ar¹~Ar³分别独立地表示经取代或未经取代的芳基, Ar¹~Ar³中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基]

[0026] [2]根据[1]所述的发光材料,其特征在于所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基为N-取代咪唑-3-基。

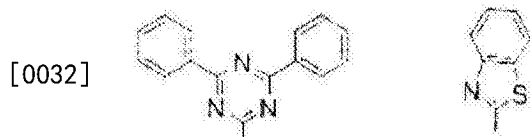
[0027] [3]根据[1]或[2]所述的发光材料,其特征在于所述吸电子基为经至少1个吸电子基取代的苯基。

[0028] [4]根据[3]所述的发光材料,其特征在于所述吸电子基的取代部位为所述苯基的4位。

[0029] [5]根据[3]或[4]所述的发光材料,其特征在于所述吸电子基为包含氮原子作为环的构成原子的杂环基或氰基。

[0030] [6]根据[5]所述的发光材料,其特征在于所述包含氮元素作为环的构成原子的杂环基为下述式中的任一个所表示的杂环基。

[0031] [化4]



[0033] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的发光材料,其特征在于所述通式(1)的Ar¹~Ar³中的2个或3个为所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基。

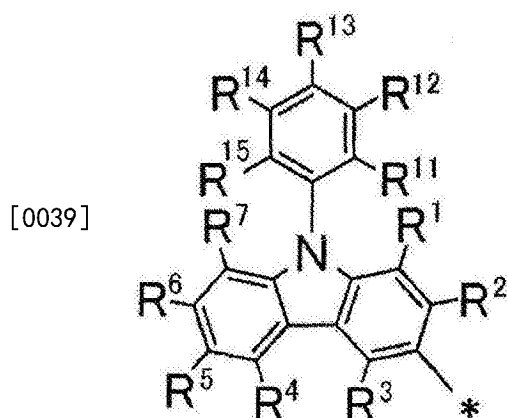
[0034] [8]根据[7]所述的发光材料,其中所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基具有相互相同的结构。

[0035] [9]根据[1]至[6]中任一项所述的发光材料,其中所述通式(1)的Ar¹~Ar³中的1个或2个为所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基,另一个为经取代或未经取代的苯基。

[0036] [10]根据[1]至[9]中任一项所述的发光材料,其特征在于所述N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基为下述通式(2)所表示的基。

[0037] [化5]

[0038] 通式(2)

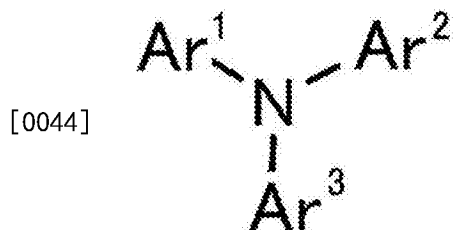


[0040] [在通式(2)中,*表示和通式(1)中的氮原子的键合部位; $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{15}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, $R^{11} \sim R^{15}$ 的至少一个分别独立为取代基; $R^{11} \sim R^{15}$ 也可以相互键合而形成环状结构; R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^5 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 也可以相互键合而形成环状结构]

[0041] [11]一种延迟荧光体,其包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0042] [化6]

[0043] 通式(1)



[0045] [在通式(1)中, Ar¹~Ar³分别独立地表示经取代或未经取代的芳基, Ar¹~Ar³中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基]

[0046] [12]一种有机发光元件,其特征在于包含根据[1]至[10]中任一项所述的发光材料。

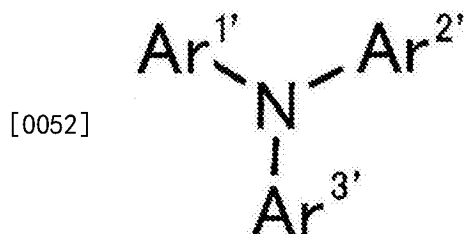
[0047] [13]根据[12]所述的有机发光元件,其特征在于发射延迟荧光。

[0048] [14]根据[12]或[13]所述的有机发光元件,其特征在于其为有机电致发光元件。

[0049] [15]一种化合物,其以下述通式(1')表示。

[0050] [化7]

[0051] 通式(1')



[0053] [在通式(1')中, Ar^{1'}~Ar^{3'}分别独立地表示经取代或未经取代的芳基, Ar^{1'}~Ar^{3'}中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咪唑基]

[0054] [发明效果]

[0055] 本发明的化合物可以用作发光材料。另外,本发明的化合物中包含发射延迟荧光的物质。使用本发明的化合物作为发光材料的有机发光元件能够实现高发光效率。

附图说明

- [0056] 图1是表示有机电致发光元件的层构成例的概略剖视图。
- [0057] 图2是实施例1的化合物1的甲苯溶液的发光吸收光谱。
- [0058] 图3是实施例1的化合物1的甲苯溶液的瞬态衰减曲线。
- [0059] 图4是实施例1的化合物1的薄膜型有机光致发光元件的发光吸收光谱。
- [0060] 图5是实施例1的化合物1的薄膜型有机光致发光元件的瞬态衰减曲线。
- [0061] 图6是实施例1的化合物1的薄膜型有机光致发光元件的通过光电子分析法所获得的能量分布。
- [0062] 图7是实施例1的化合物1和DPEPO的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0063] 图8是实施例1的化合物1和DPEPO的薄膜型有机光致发光元件的瞬态衰减曲线。
- [0064] 图9是实施例1的化合物1和DPEPO的薄膜型有机光致发光元件的荧光光谱及磷光光谱。
- [0065] 图10是实施例2的化合物2的甲苯溶液的发光吸收光谱。
- [0066] 图11是实施例2的化合物2的甲苯溶液的瞬态衰减曲线。
- [0067] 图12是实施例2的化合物2和mCP的薄膜型有机光致发光元件、及化合物2和CBP的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0068] 图13是实施例2的化合物2和mCP的薄膜型有机光致发光元件的瞬态衰减曲线。
- [0069] 图14是关于实施例2的化合物2和mCP的薄膜型有机光致发光元件的速度常数 k_{RISC} 的阿雷尼乌斯图(Arrhenius plot)。
- [0070] 图15是实施例3的化合物3的甲苯溶液的发光吸收光谱。
- [0071] 图16是实施例3的化合物3的甲苯溶液的瞬态衰减曲线。
- [0072] 图17是实施例3的化合物3的薄膜型有机光致发光元件的吸收光谱。
- [0073] 图18是实施例3的化合物3的薄膜型有机光致发光元件的通过光电子分析法所获得的能量分布。
- [0074] 图19是实施例3的化合物3的薄膜型有机光致发光元件的通过椭圆偏光分光法所获得的薄膜的平面(x,y)及法线方向(z)的消光系数。
- [0075] 图20是实施例3的化合物3和mCP的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0076] 图21是实施例3的化合物3和TPBi的薄膜型有机光致发光元件的发光光谱。
- [0077] 图22是实施例3的化合物3和mCP的薄膜型有机光致发光元件的瞬态衰减曲线。
- [0078] 图23是实施例3的化合物3和mCP的薄膜型有机光致发光元件的荧光光谱及磷光光谱。
- [0079] 图24是实施例4的化合物1的有机电致发光元件的发光光谱。
- [0080] 图25是表示实施例4的化合物1的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的图表。
- [0081] 图26是表示实施例4的化合物1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。
- [0082] 图27是实施例6的化合物3的有机电致发光元件的发光光谱。
- [0083] 图28是表示实施例6的化合物3的有机电致发光元件的电压-电流密度特性的图

表。

[0084] 图29是表示实施例6的化合物3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

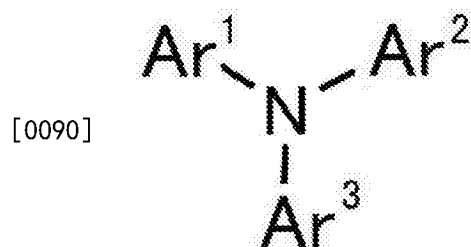
[0085] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有基于本发明的代表性实施形态或具体例而进行的情况,但本发明并不限于这些实施形态或具体例。此外,在本说明书中,使用「～」所表示的数值范围意指包含「～」的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。另外,本发明中使用的化合物的分子内存在的氢原子的同位素种类没有特别限定,例如分子内的氢原子可以均为 ^1H ,也可以一部分或全部为 ^2H (氘D)。

[0086] [通式(1)所表示的化合物]

[0087] 本发明的发光材料的特征在于包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0088] [化8]

[0089] 通式(1)



[0091] 在通式(1)中, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 分别独立地表示经取代或未经取代的芳基。其中, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基。N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基为 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的1~3个,优选2个或3个。在 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的2个或3个为N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基时,这些N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基可以相同也可以不同,优选相同。

[0092] N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基可以为吸电子基直接键合在咔唑基的N位,也可以为吸电子基经由苯基之类的连结基而键合在咔唑基的N位。优选吸电子基经由苯基而键合的情况、和吸电子基直接键合在N位的情况。

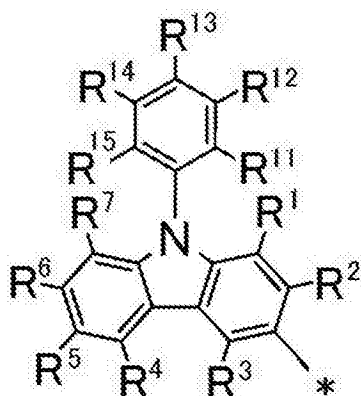
[0093] 在吸电子基经由苯基而键合的情况下,和咔唑基中的氮原子的键合部位没有特别限定,优选苯基的2位或3位,更优选3位。即,优选N-取代苯基咔唑-2-基或N-取代苯基咔唑-3-基,更优选N-取代苯基咔唑-3-基。另外,在 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的2个或3个为N-取代苯基咔唑基时,这些N-取代苯基咔唑基中的和氮原子的键合部位可以相同也可以不同,优选相同。

[0094] N-取代苯基咔唑-3-基可以由下述通式(2)表示。

[0095] [化9]

[0096] 通式(2)

[0097]



[0098] 在通式(2)中,*表示和通式(1)中的氮原子的键合部位。 $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{15}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, $R^{11} \sim R^{15}$ 的至少一个分别独立为取代基。 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的取代基可只有1个,也可以为2个以上。

[0099] 在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的1个为取代基时,优选 $R^{12} \sim R^{14}$ 中的任一个为取代基,更优选 R^{13} 为取代基。

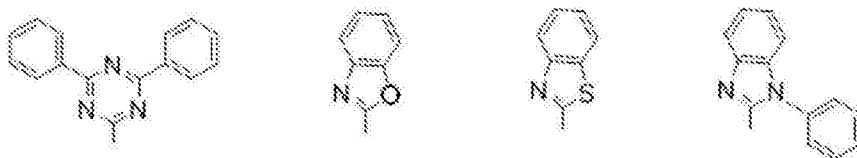
[0100] 另一方面,在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的2个以上为取代基时,优选至少 R^{12} 和 R^{13} 为取代基或者至少 R^{13} 和 R^{14} 为取代基。具体而言,在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的4个为取代基时,优选 $R^{11} \sim R^{14}$ 为取代基或者 $R^{12} \sim R^{15}$ 为取代基,在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的3个为取代基时,优选 $R^{12} \sim R^{14}$ 为取代基,在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的2个为取代基时,优选 R^{12} 和 R^{13} 为取代基或者 R^{13} 和 R^{14} 为取代基。

[0101] 优选 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的取代基的至少1个为吸电子基,且优选至少 R^{13} (苯基的4位)为吸电子基。通式(1)所表示的化合物通过 $R^{11} \sim R^{15}$ 的至少一个为吸电子基,而确保从激发单重态 S_1 向基态 S_0 的辐射速度常数 k_T 为充分的值,并且存在激发单重态和激发三重态的能量差 ΔE_{ST} 变小的倾向,有利于提高发光效率。推测原因在于,通过导入具有吸电子基的苯基,能够将分子的结构性扭转抑制为较小,并且将HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital,最高占有分子轨道)和LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital,最低未占分子轨道)适度地分离。

[0102] $R^{11} \sim R^{15}$ 中的吸电子基可以为1个,也可以为2个以上,优选1个。在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的吸电子基为2个以上的情况下,多个吸电子基可以相同也可以不同,优选相同。作为吸电子基,可列举:包含氮原子的杂环基、氰基、羧基、经由酯而键合的基(例如烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基)、经由羰基而键合的基(例如酰基、胺甲酰基)等,优选包含氮原子的杂环基、氰基。作为包含氮原子的杂环基,例如可列举下述式所表示的杂环基。但是,本发明中可以使用的包含氮原子的杂环基并不限于下述式所表示的基。

[0103] [化10]

[0104]



[0105] 在 $R^{11} \sim R^{15}$ 的至少一个为吸电子基时, $R^{11} \sim R^{15}$ 中的取代基可以只为吸电子基,也可以包含吸电子基以外的取代基。在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的取代基包含吸电子基以外的取代基的情况下,吸电子基以外的取代基的数量没有特别限制,可以为1个,也可以为2个以上。另外,在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的吸电子基以外的取代基为2个以上的情况下,这些取代基可以相同也可以不同,优

选相同。吸电子基以外的取代基没有特别限定,例如可列举烷基等。

[0106] 另一方面, $R^1 \sim R^7$ 中的取代基的数量没有特别限制, $R^1 \sim R^7$ 也可以全部未经取代(即氢原子)。在 $R^1 \sim R^7$ 中的2个以上为取代基的情况下,多个取代基可以相互相同也可以不同。另外,在 $R^1 \sim R^7$ 中的某个为取代基的情况下,优选该取代基为 $R^4 \sim R^6$ 中的任一个。

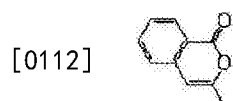
[0107] 作为 $R^1 \sim R^7$ 可以采用的取代基,例如可列举:羟基、卤素原子、氰基、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、碳数1~20的烷基取代氨基、碳数2~20的酰基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷基磺酰基、碳数1~10的卤烷基、酰胺基、碳数2~10的烷基酰胺基、碳数3~20的三烷基硅烷基、碳数4~20的三烷基硅烷基烷基、碳数5~20的三烷基硅烷基烯基、碳数5~20的三烷基硅烷基炔基及硝基等。在这些具体例中,能够进一步经取代基取代的也可以经取代。更优选的取代基为卤素原子、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1~20的二烷基取代氨基。进一步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。

[0108] R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^5 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 也可以相互键合而形成环状结构。环状结构可以为芳香环也可以为脂肪环,或者也可以为包含杂原子的环,此外环状结构也可以为两环以上的缩合环。作为这里提及的杂原子,优选自由氮原子、氧原子及硫原子所组成的群中的杂原子。作为所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。

[0109] 此外,在通式(1)中的 $Ar^1 \sim Ar^3$ 中的某个为将3位以外设为和氮原子的键合部位的N-取代苯基吡啶基的情况下,关于能够取代在该N-取代苯基吡啶基上的取代基的说明及优选范围、取代基彼此键合而形成的环状结构的优选例,可以参照通式(2)所对应的说明。其中,有关通式(2)的 $R^1 \sim R^3$ 可以采用的取代基的说明也可以看作是和 $R^1 \sim R^3$ 所键合的苯环对应的苯环的取代在和氮原子键合的部位以外的取代基的说明。

[0110] 通式(1)中所包含的N位经包含吸电子基的基取代的吡啶基也可以为N位经吸电子基直接取代的吡啶基。这种和N位直接键合的吸电子基可以从能够和吡啶基的N位键合的吸电子基中进行选择,例如可列举具有环状结构的吸电子基或包含苯环或杂芳环的吸电子基。作为具体例,可列举以下的吸电子基。

[0111] [化11]

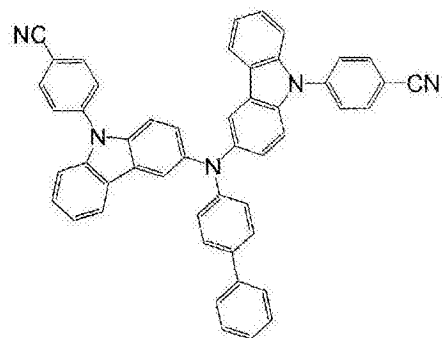
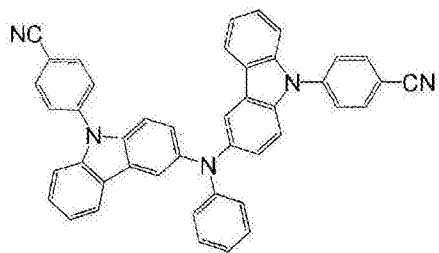


[0113] 在通式(1)中的 $Ar^1 \sim Ar^3$ 中的1个或2个为N位经包含吸电子基的基取代的吡啶基时,N位经包含吸电子基的基取代的吡啶基以外的 $Ar^1 \sim Ar^3$ 优选碳数1~4的经取代或未经取代的芳基,更优选经取代或未经取代的苯基。关于能够取代在芳基上的取代基的说明及优选范围,可以参照 $R^1 \sim R^7$ 可以采用的取代基的说明及优选范围。

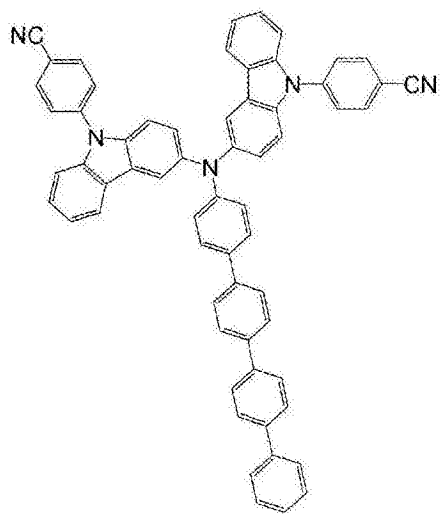
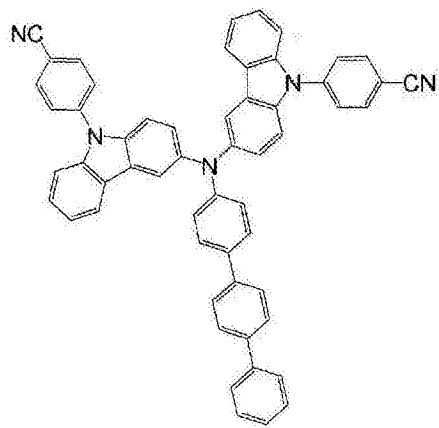
[0114] 通式(1)所表示的化合物中,优选 $Ar^1 \sim Ar^3$ 的两个为通式(2)所表示的基,另一个为经取代或未经取代的苯基的化合物。

[0115] 以下,例示通式(1)所表示的化合物的具体例。但是,本发明中可以使用的通式(1)所表示的化合物不应由这些具体例限定地进行解释。

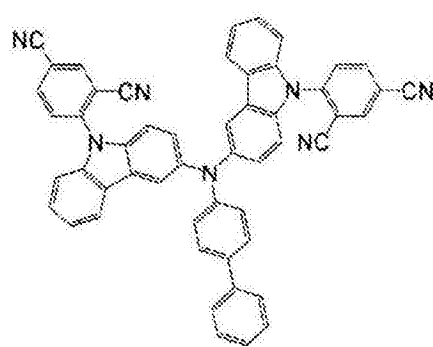
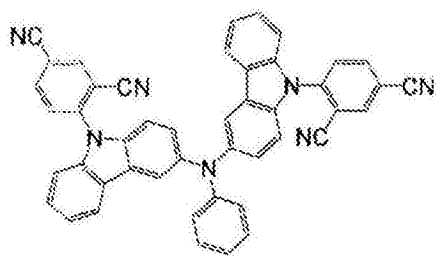
[0116] [化12]



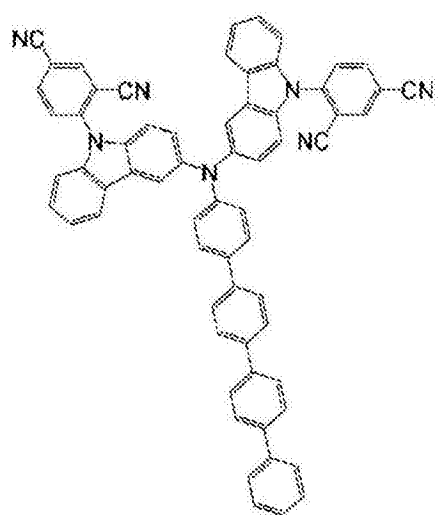
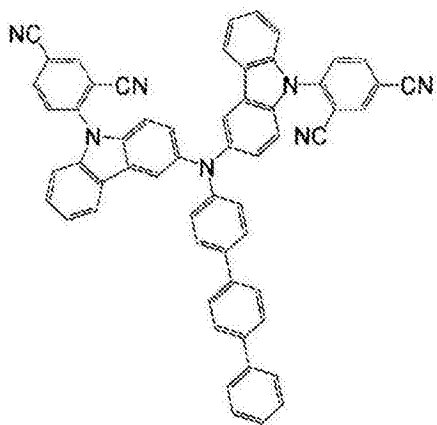
[0117]



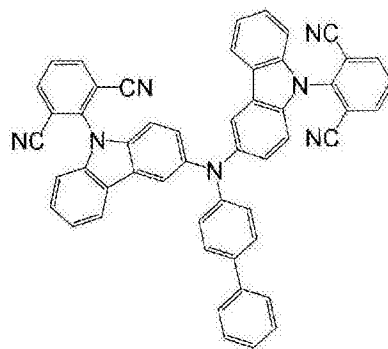
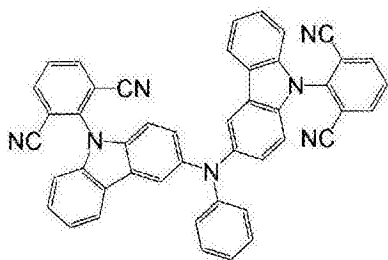
[0118] [化13]



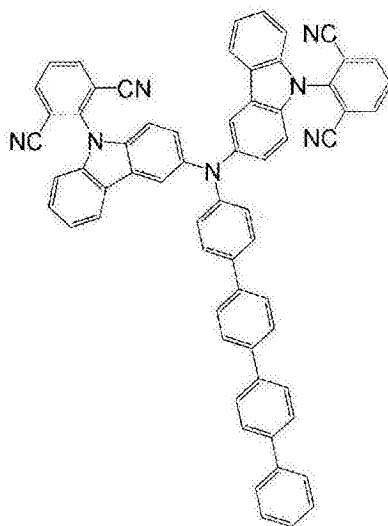
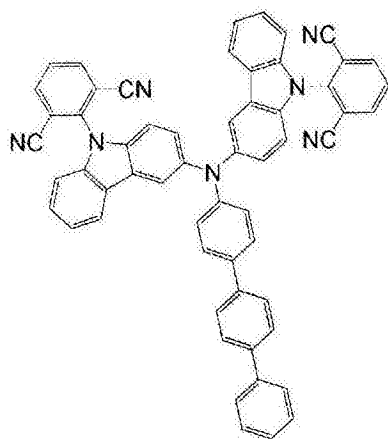
[0119]



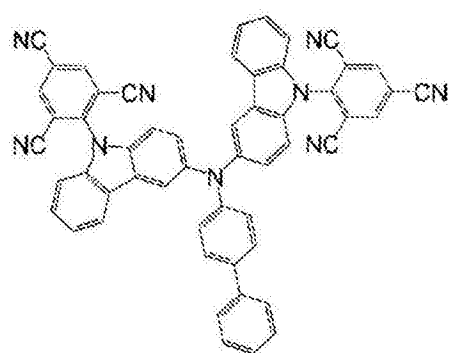
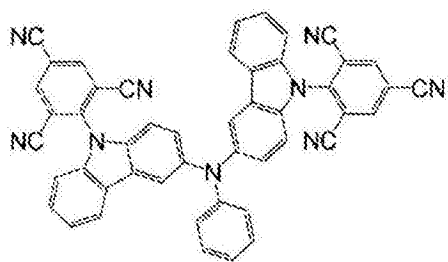
[0120] [化14]



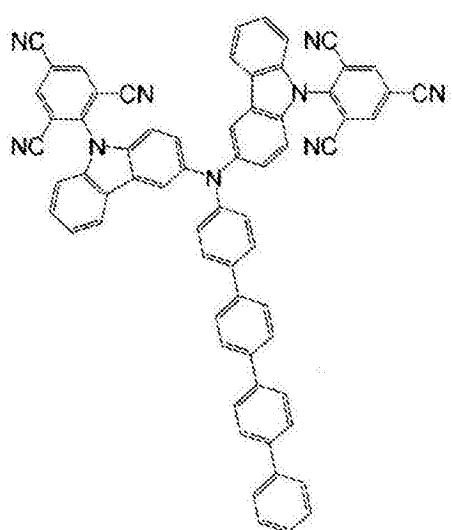
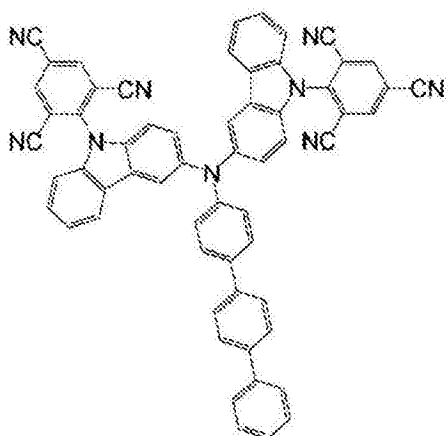
[0121]



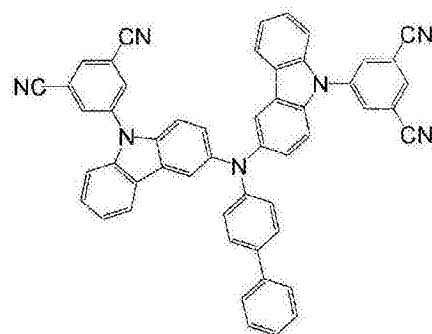
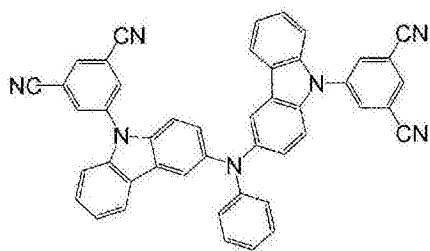
[0122] [化15]



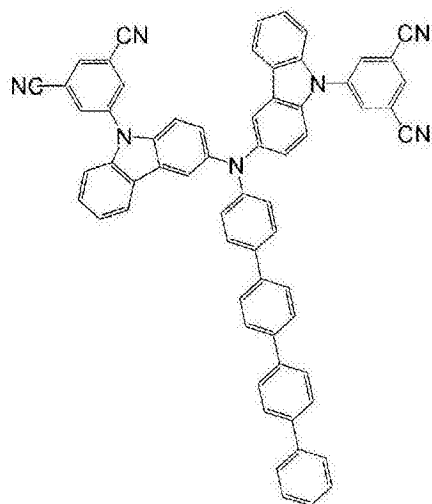
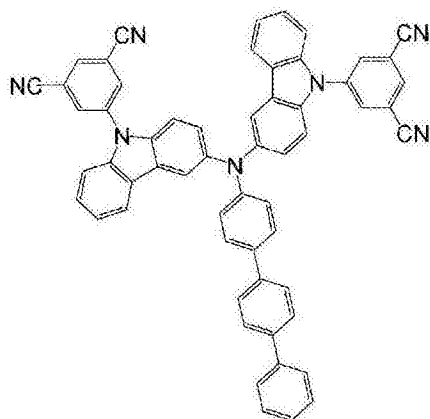
[0123]



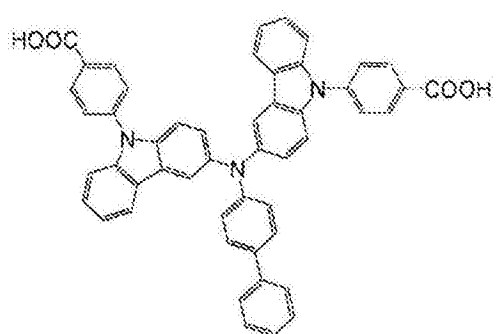
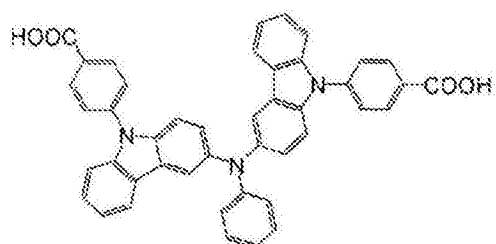
[0124] [化16]



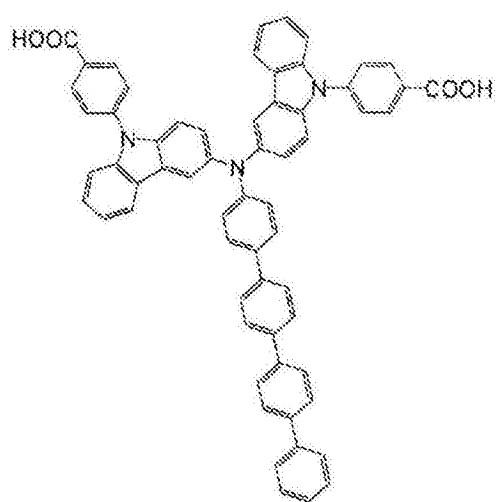
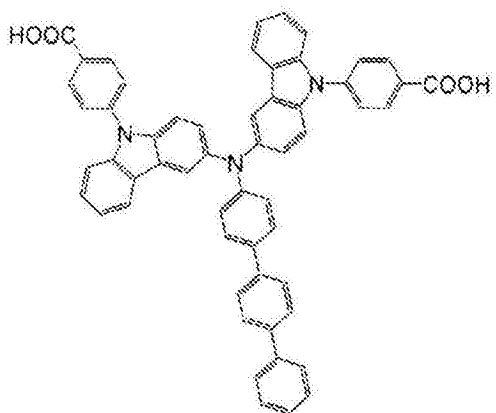
[0125]



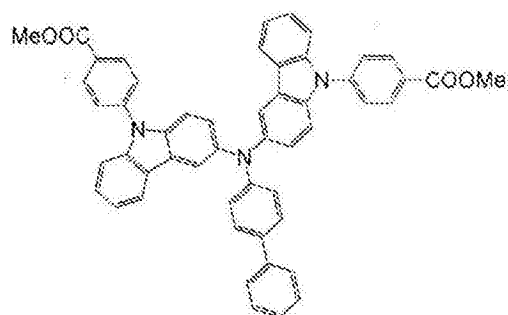
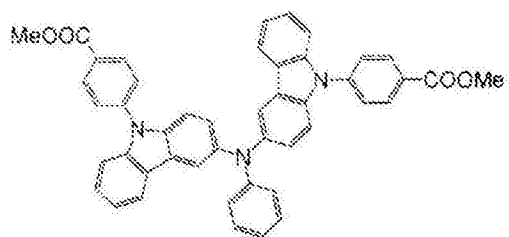
[0126] [化17]



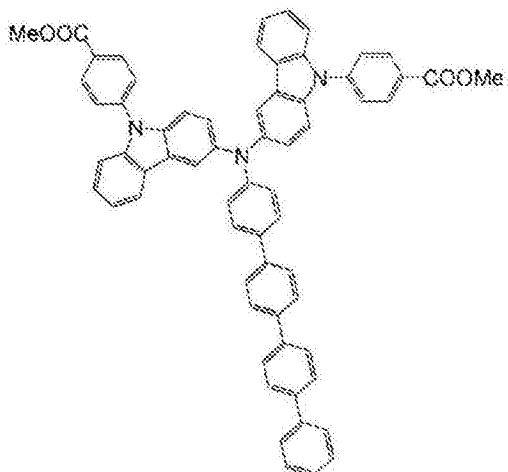
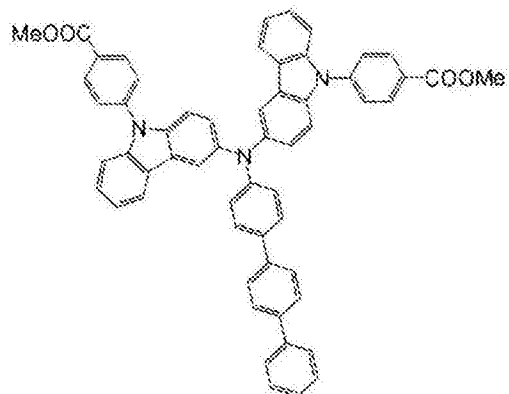
[0127]



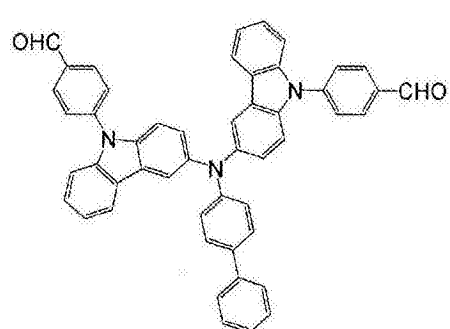
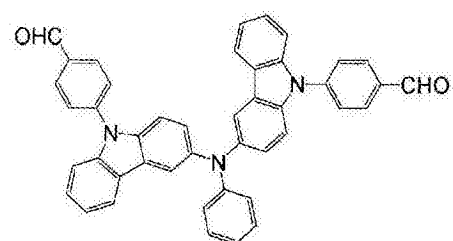
[0128] [化18]



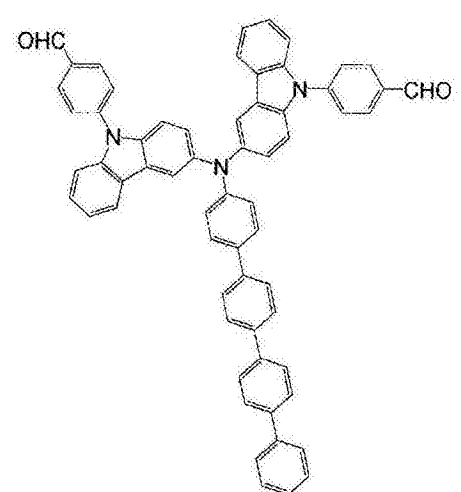
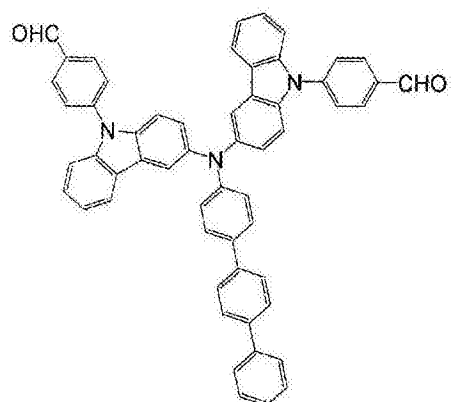
[0129]



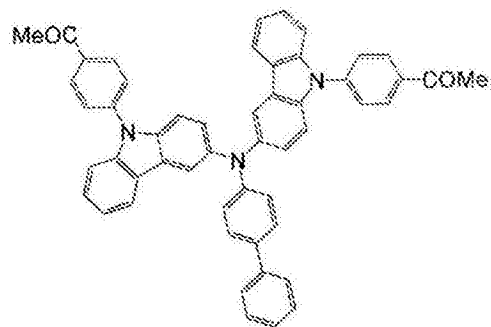
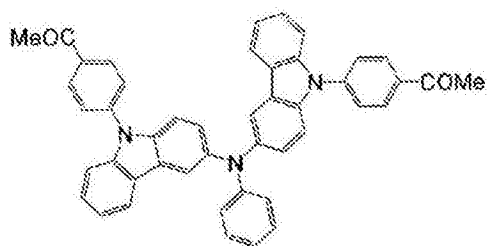
[0130] [化19]



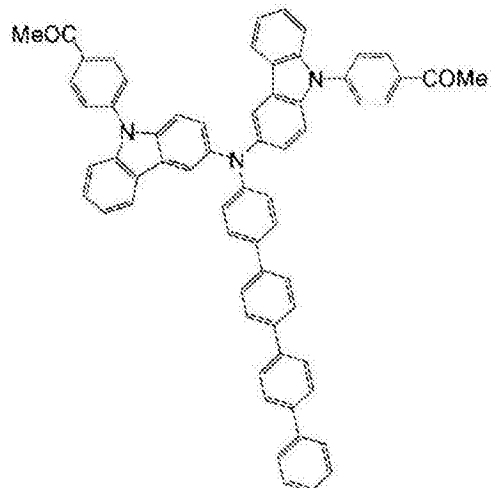
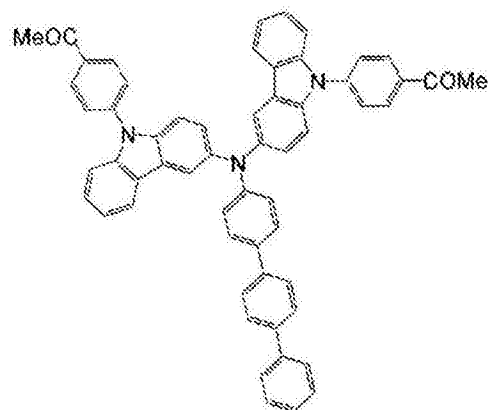
[0131]



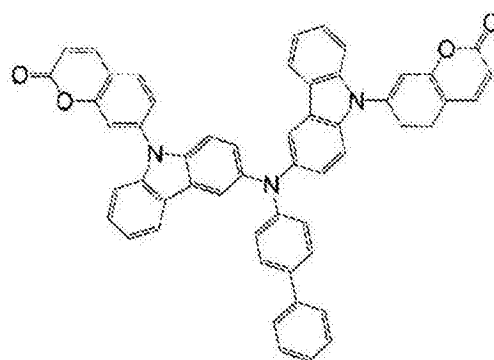
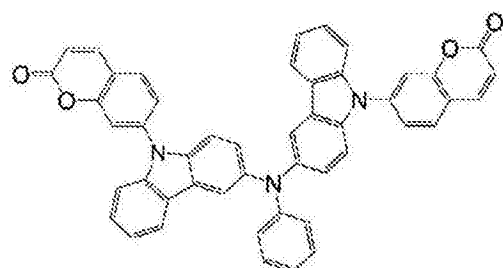
[0132] [化20]



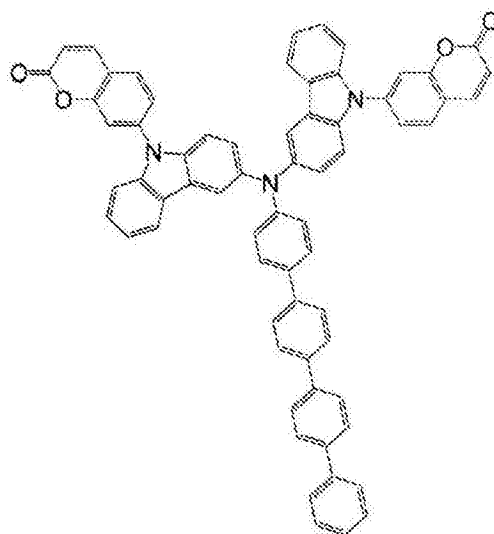
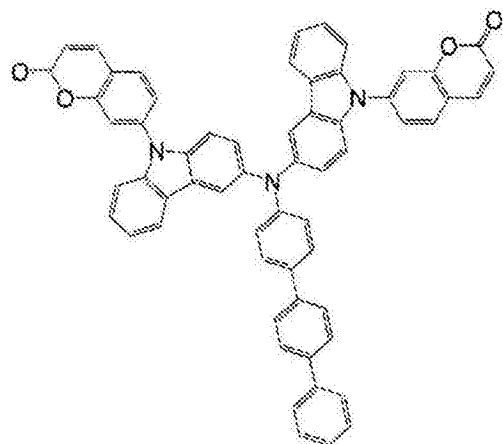
[0133]



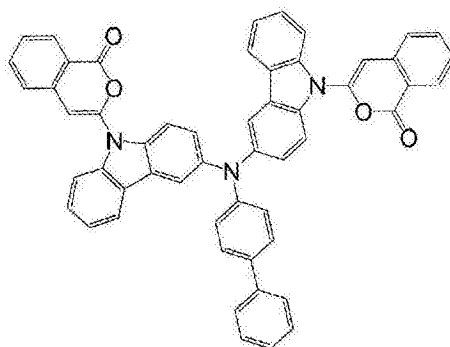
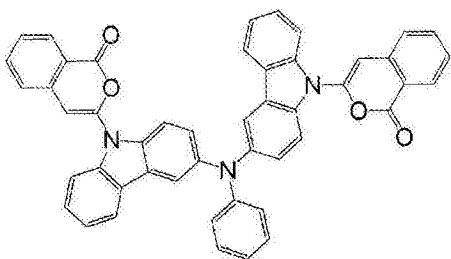
[0134] [化21]



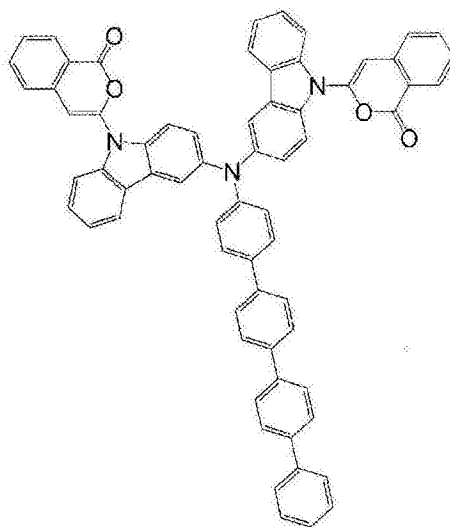
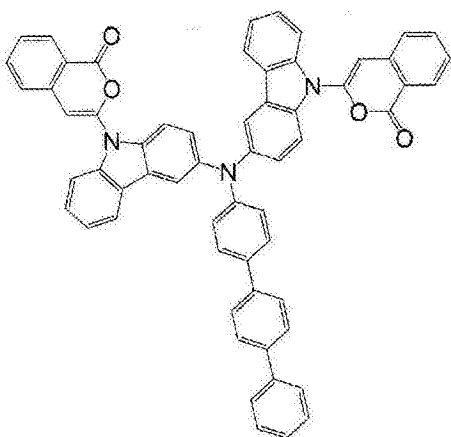
[0135]



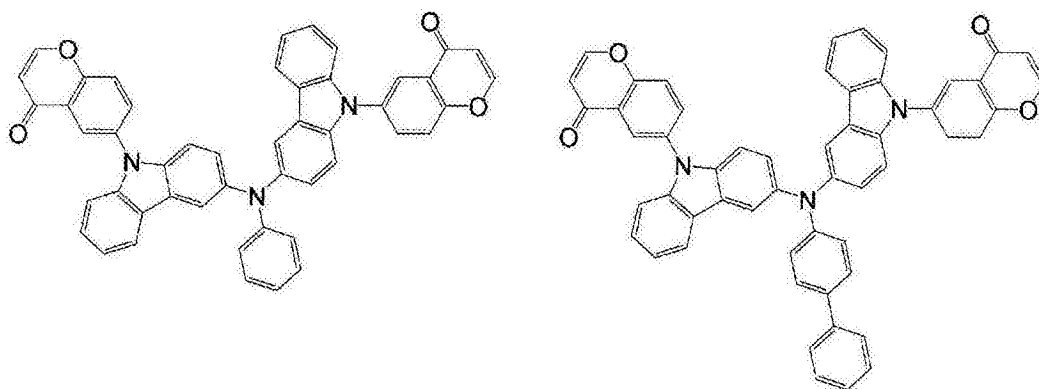
[0136] [化22]



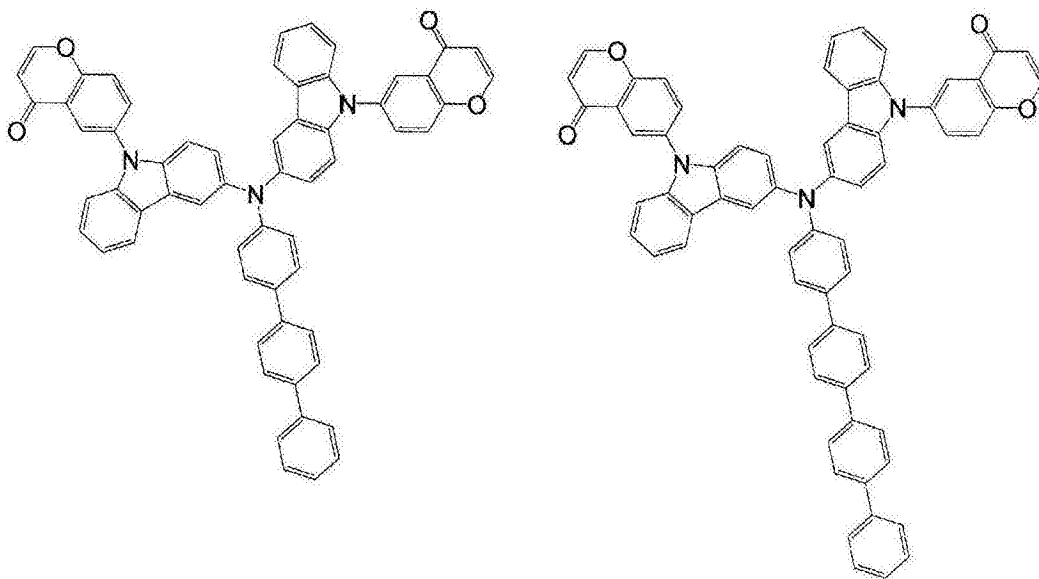
[0137]



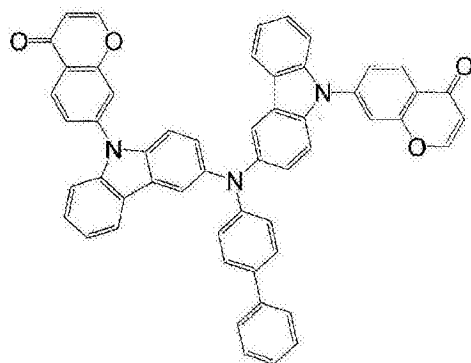
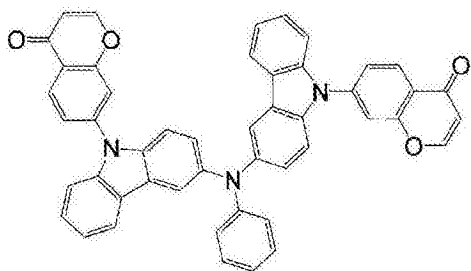
[0138] [化23]



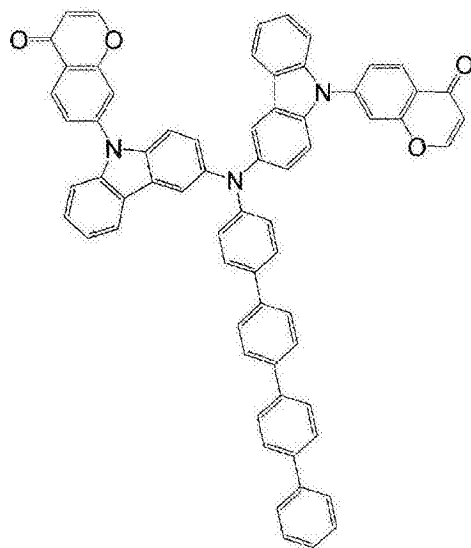
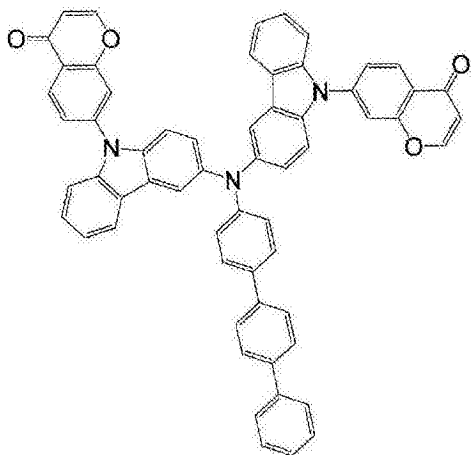
[0139]



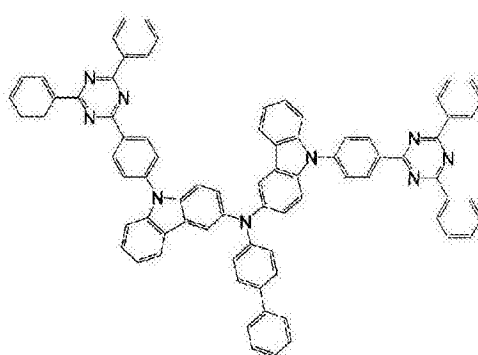
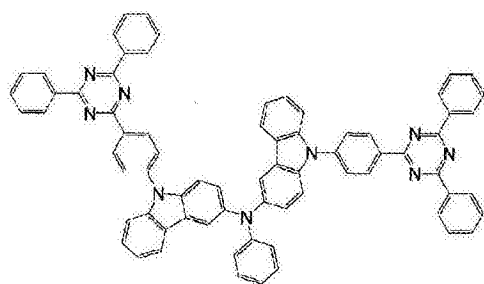
[0140] [化24]



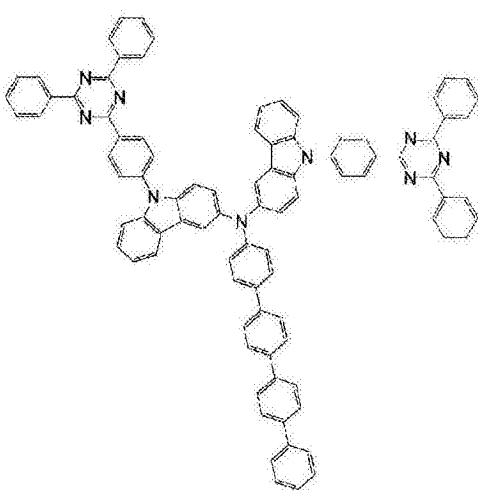
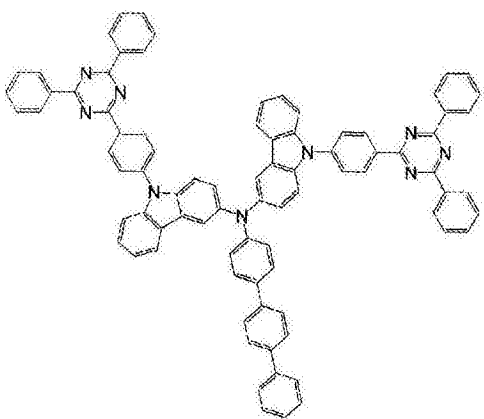
[0141]



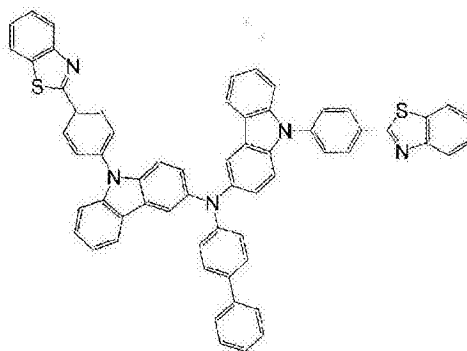
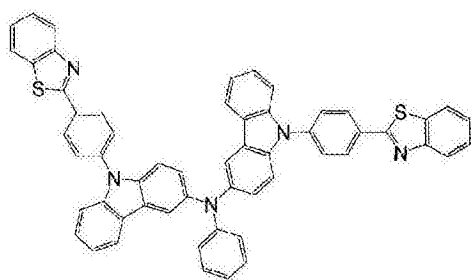
[0142] [化25]



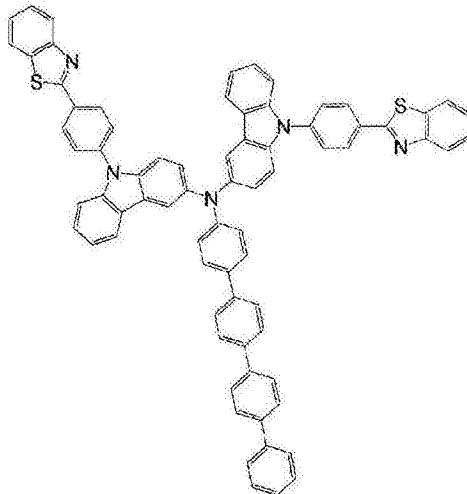
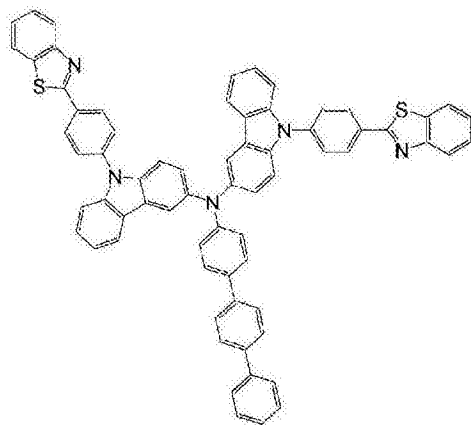
[0143]



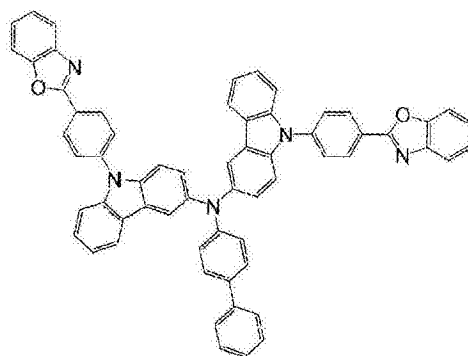
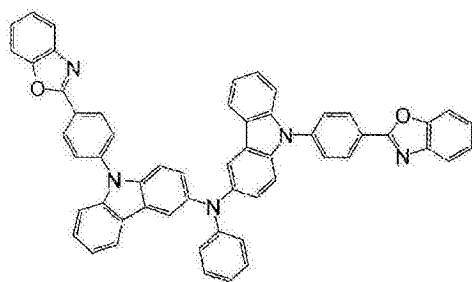
[0144] [化26]



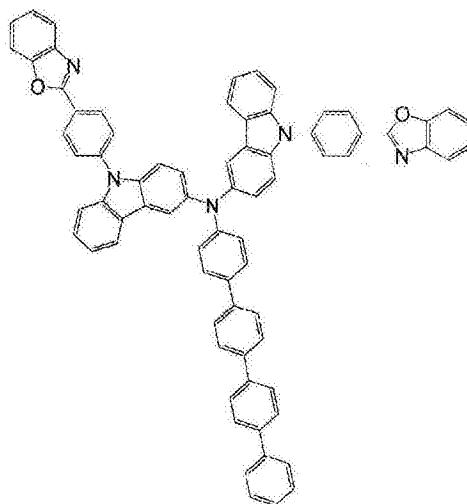
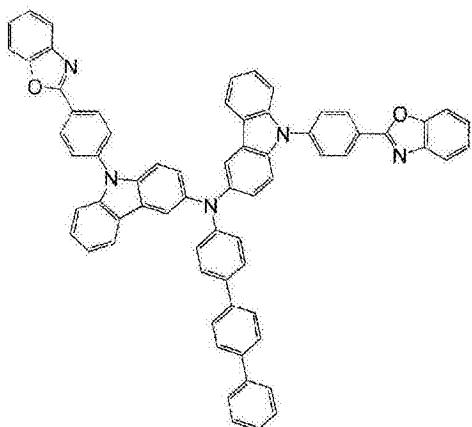
[0145]



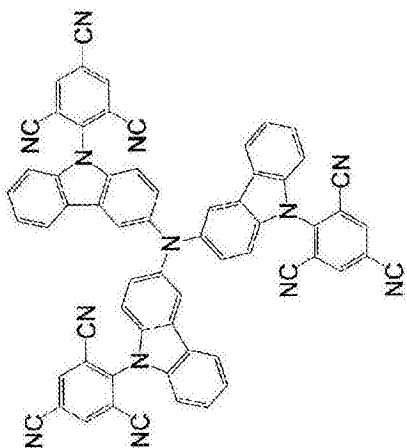
[0146] [化27]



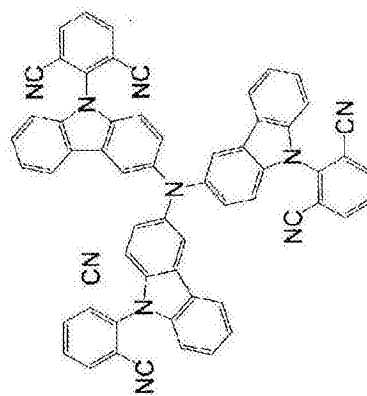
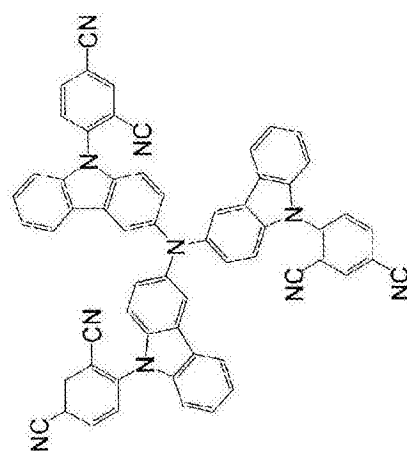
[0147]



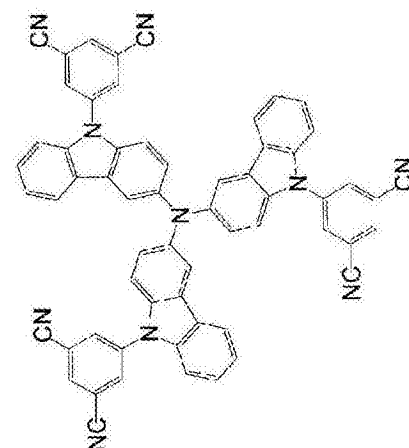
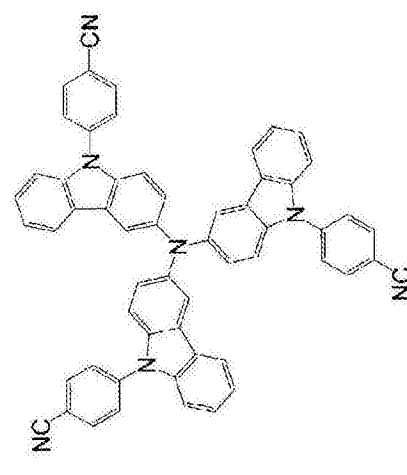
[0148] [化28]

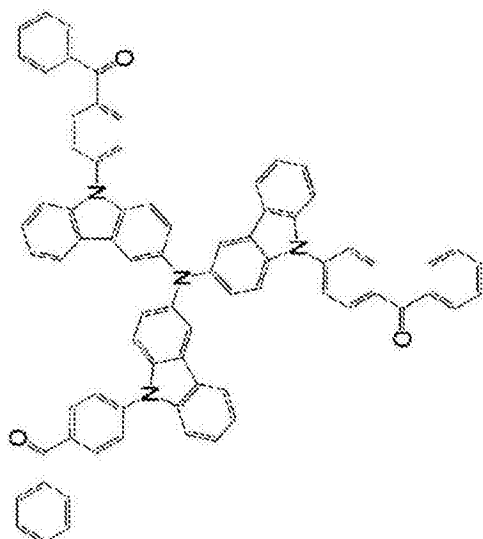


[0149]

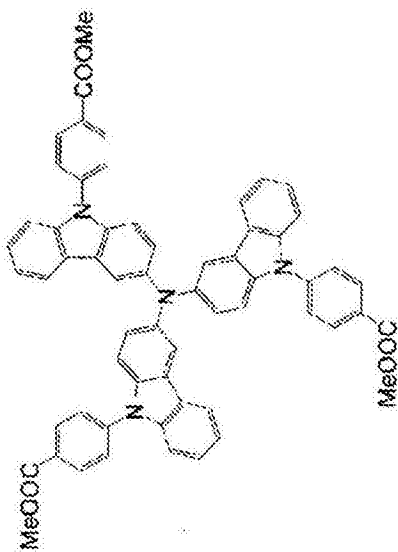
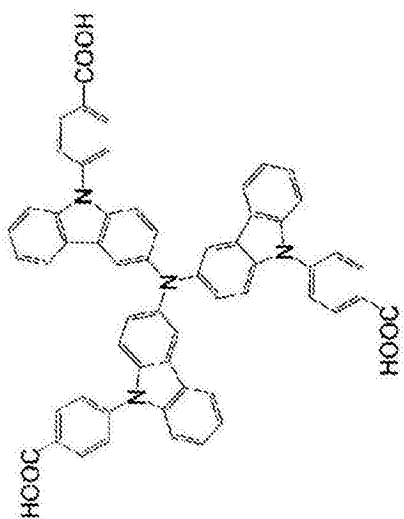
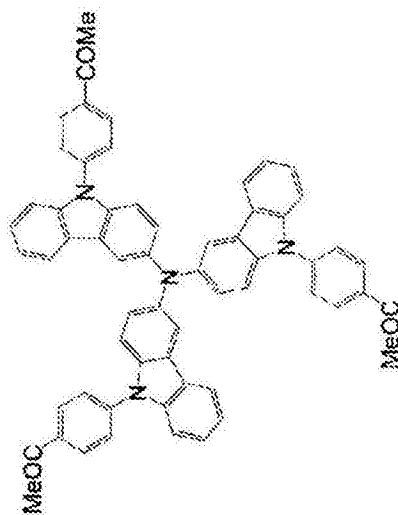
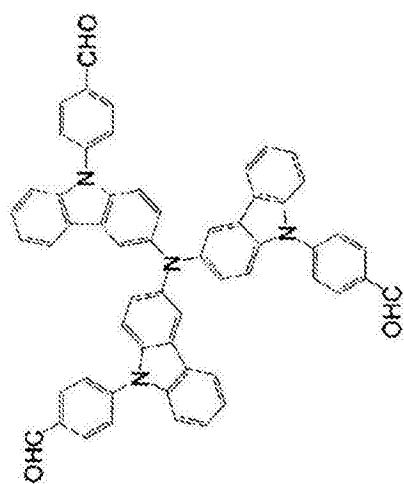


[0150] [化29]

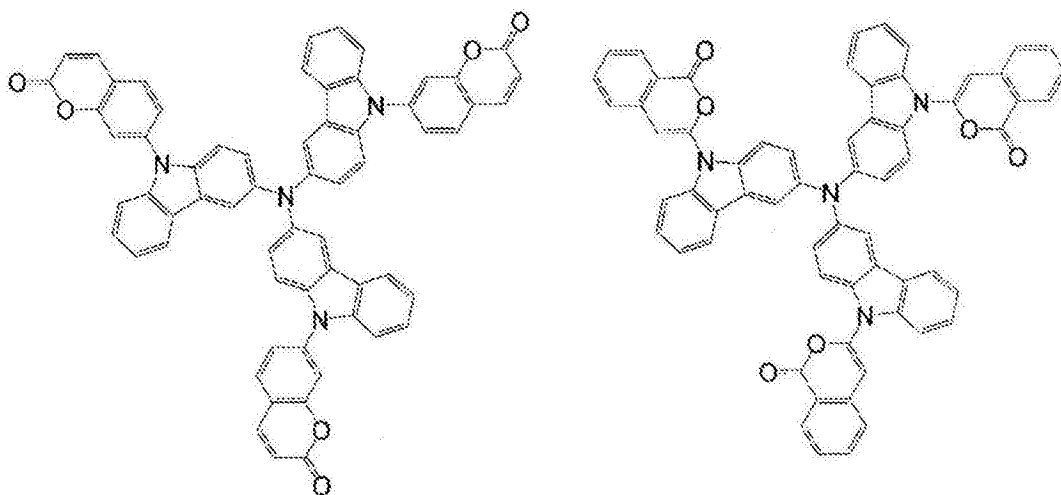




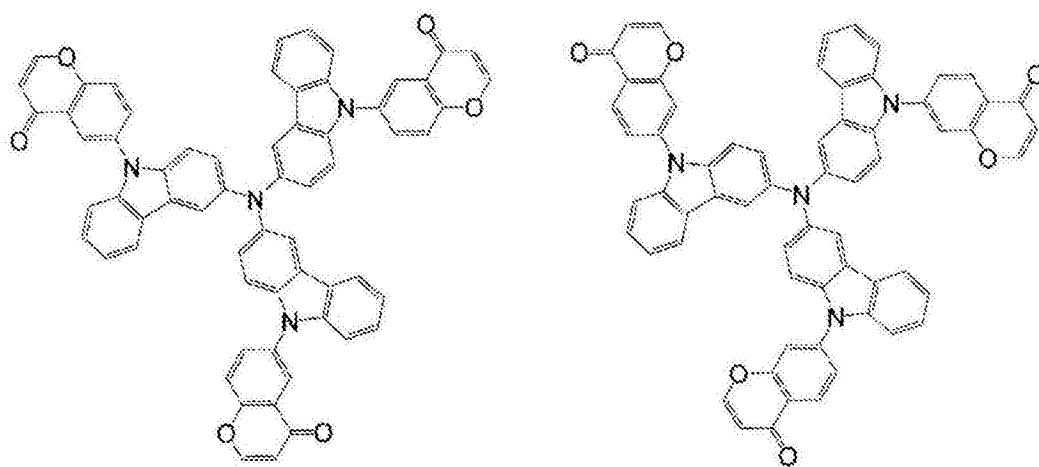
[0151]



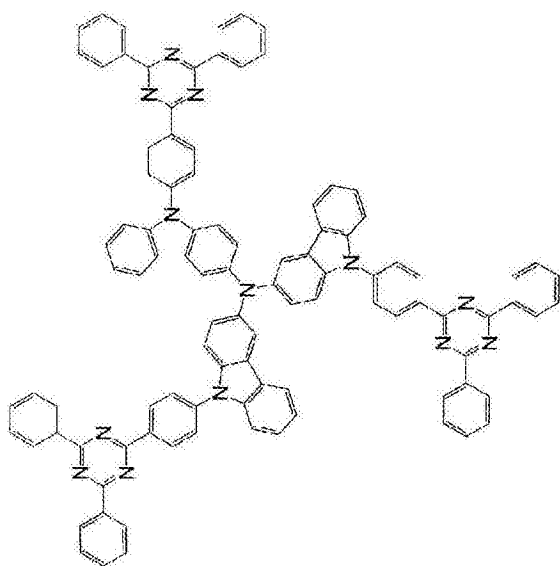
[0152] [化30]



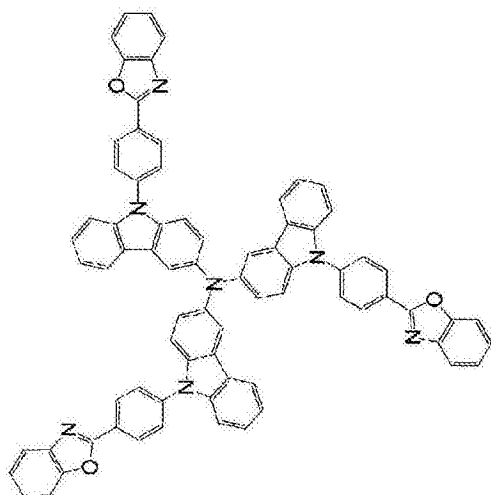
[0153]



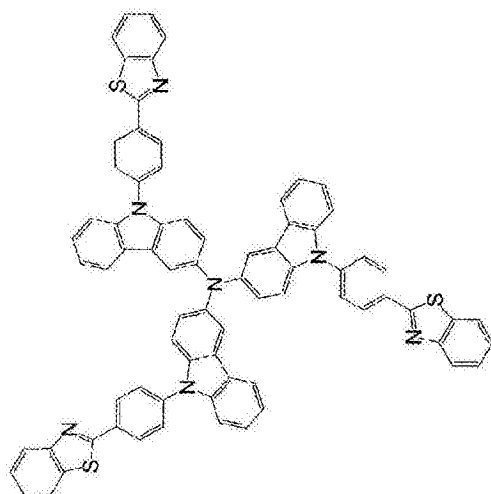
[0154] [化31]

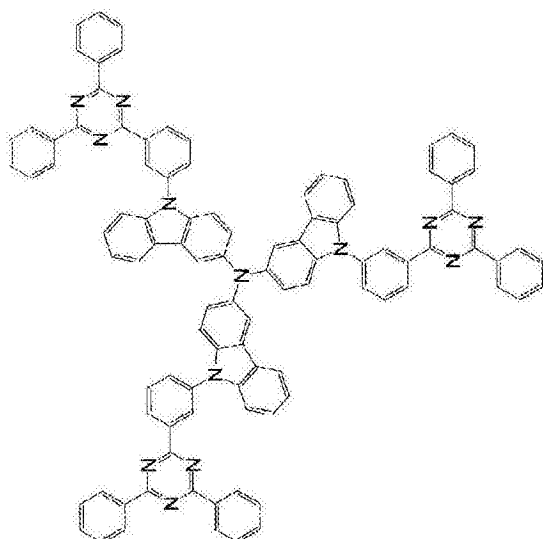


[0155]

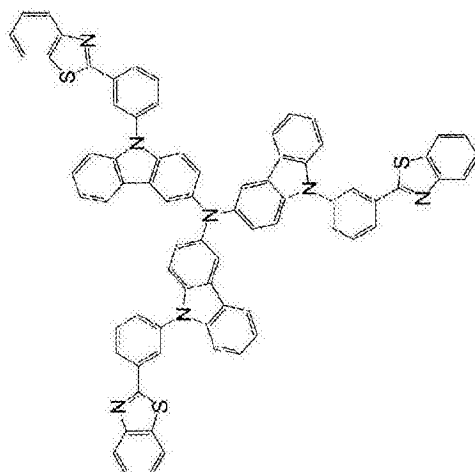
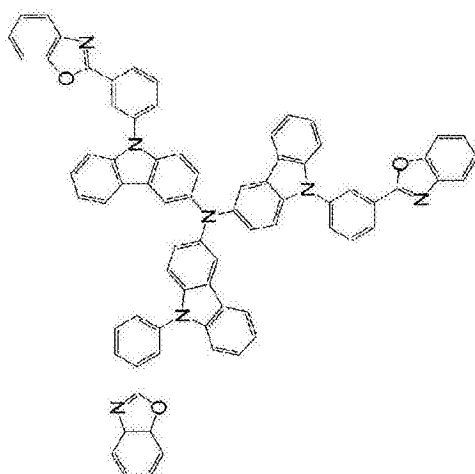


[0156] [化32]

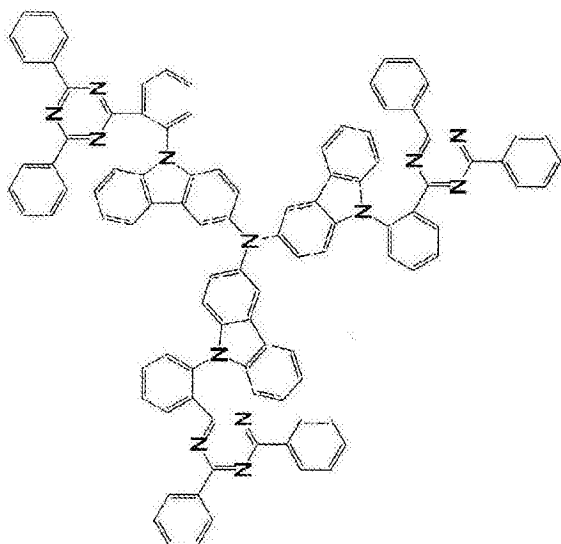




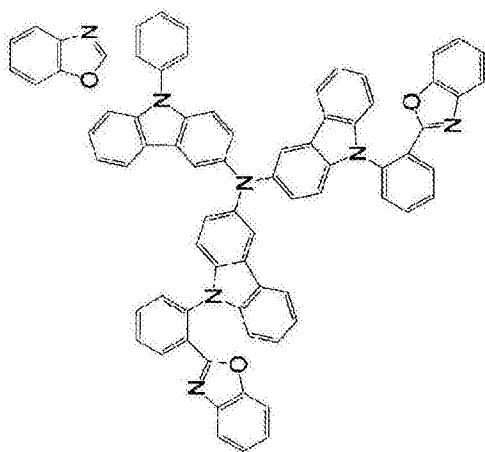
[0157]



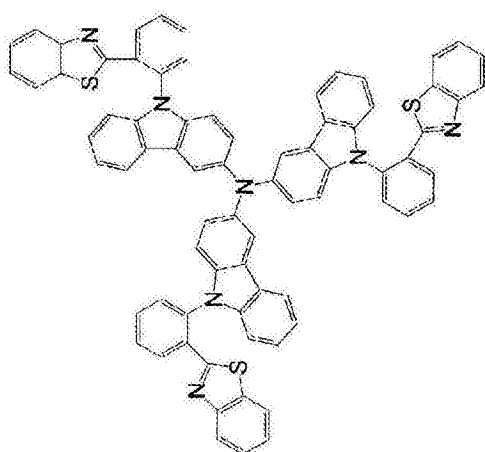
[0158] [化33]

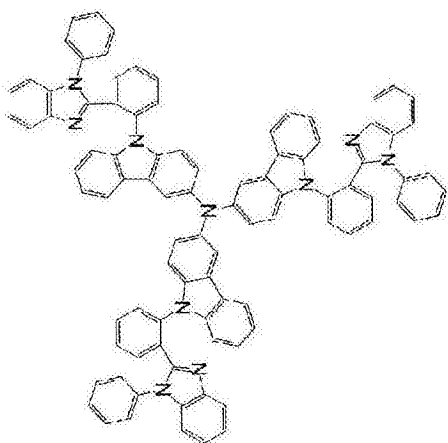


[0159]

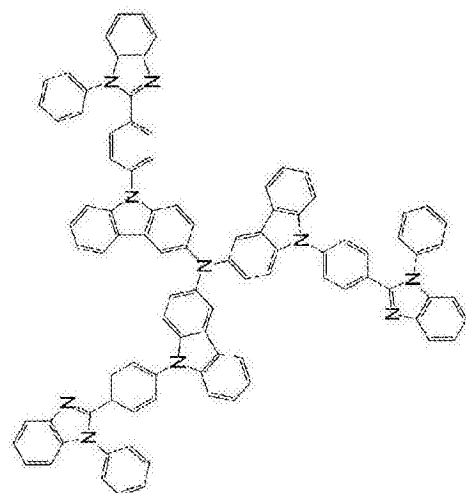
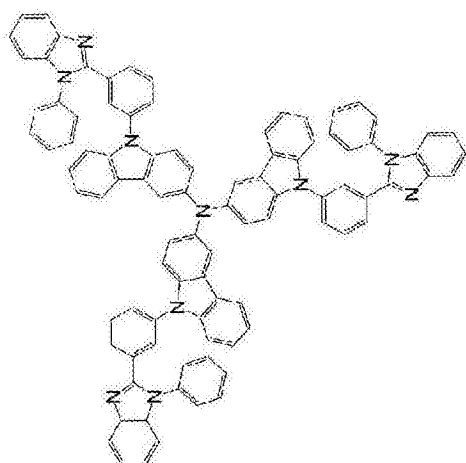


[0160] [化34]





[0161]



[0162] 例如在希望通过蒸镀法将包含通式(1)所表示的化合物的有机层制膜而利用的情况下,通式(1)所表示的化合物的分子量优选1500以下,更优选1200以下,进一步优选1000以下,更进一步优选800以下。分子量的下限值是通式(1)所表示的最小化合物的分子量。

[0163] 通式(1)所表示的化合物也可以不管分子量是多少而均通过涂布法进行成膜。如果使用涂布法,则即便是分子量相对较大的化合物也能够成膜。

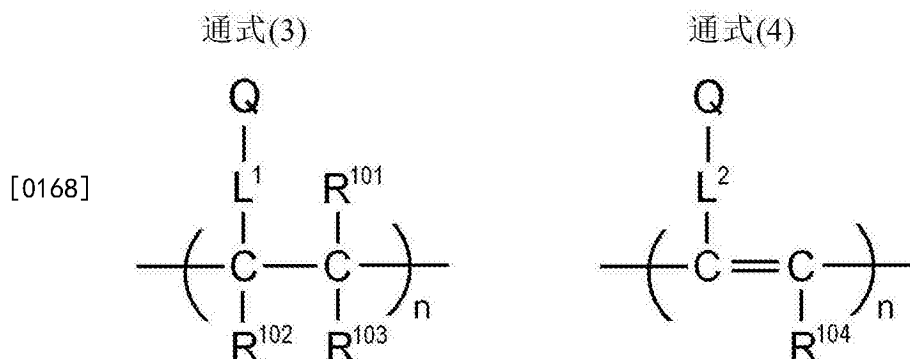
[0164] 也考虑应用本发明,使用分子内包含多个通式(1)所表示的结构化合物作为发

光材料。

[0165] 例如考虑使通式(1)所表示的结构中预先存在聚合性基,使用通过使该聚合性基进行聚合而获得的聚合物作为发光材料。具体而言,考虑准备在通式(1)的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的任一个中包含聚合性官能基的单体,使该单体单独聚合或和其他单体一起共聚合,由此获得具有重复单元的聚合物,使用该聚合物作为发光材料。或者,也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,使用这些二聚物或三聚物作为发光材料。

[0166] 作为具有包含通式(1)所表示的结构的重复单元的聚合物的例子,可列举包含下述通式(3)或(4)所表示的结构的聚合物。

[0167] [化35]



[0169] 在通式(3)或(4)中,Q表示包含通式(1)所表示的结构的基, L^1 及 L^2 表示连结基。连结基的碳数优选0~20,更优选1~15,进一步优选2~10。连结基优选具有 $-\text{X}^{11}-\text{L}^{11}-$ 所表示的结构。此处, X^{11} 表示氧原子或硫原子,优选氧原子。 L^{11} 表示连结基,优选经取代或未经取代的烷撑、或者经取代或未经取代的芳撑,更优选碳数1~10的经取代或未经取代的烷撑、或者经取代或未经取代的苯撑。

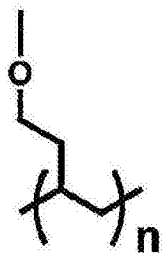
[0170] 在通式(3)或(4)中, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 分别独立地表示取代基。优选碳数1~6的经取代或未经取代的烷基、碳数1~6的经取代或未经取代的烷氧基、卤素原子,更优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基、氟原子、氯原子,进一步优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基。

[0171] L^1 及 L^2 所表示的连结基可以和构成Q的通式(1)的结构的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的任一个、通式(2)的结构的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 和 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 中的任一个键合。也可以为2个以上的连结基连结在1个Q上而形成交联结构或网状结构。

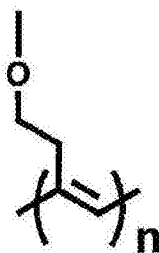
[0172] 作为重复单元的具体的结构例,可列举下述式(5)~(8)所表示的结构。

[0173] [化36]

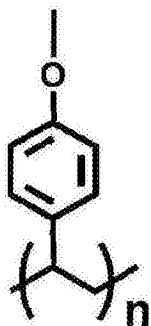
通式(5)



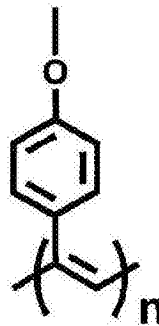
通式(6)



[0174] 通式(7)



通式(8)



[0175] 具有包含这些式(5)~(8)的重复单元的聚合物可以通过如下方式合成:对通式(1)的结构的 $Ar^1 \sim Ar^3$ 中的任一个导入羟基,将其作为连接基和下述化合物进行反应而导入聚合性基,并使该聚合性基进行聚合。

[0176] [化37]



[0177]



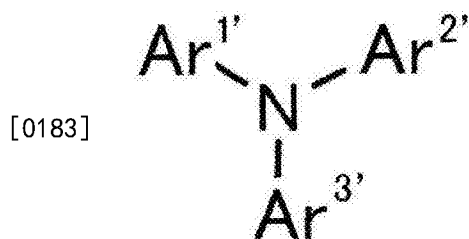
[0178] 分子内包含通式(1)所表示的结构的聚合物可以为只包含具有通式(1)所表示的结构的重复单元的聚合物,也可以为包含具有除此以外的结构的重复单元的聚合物。另外,聚合物中所包含的具有通式(1)所表示的结构的重复单元可以为单独一种,也可以为两种以上。作为不具有通式(1)所表示的结构的重复单元,可列举由通常的共聚合中使用的单体衍生而成的重复单元。例如可列举由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不饱和键的单体衍生而成的重复单元。

[0179] [通式(1')所表示的化合物]

[0180] 下述通式(1')所表示的化合物为新颖化合物。

[0181] [化38]

[0182] 通式(1')



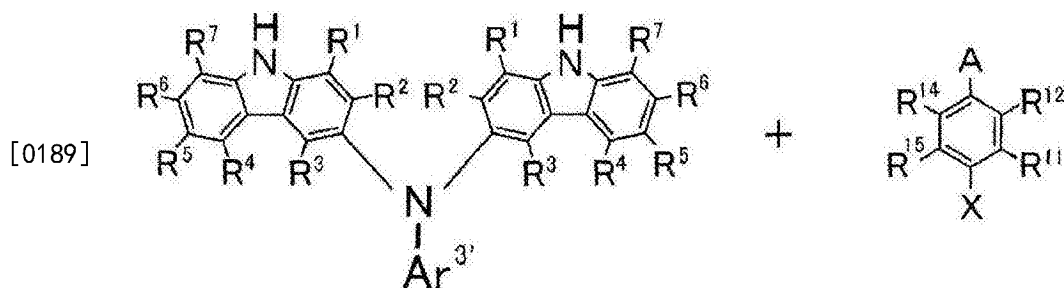
[0184] 在通式(1')中, $\text{Ar}^{1'} \sim \text{Ar}^{3'}$ 分别独立地表示经取代或未经取代的芳基, $\text{Ar}^{1'} \sim \text{Ar}^{3'}$ 中的至少一个分别独立为N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基。

[0185] 关于通式(1')中的 $\text{Ar}^{1'} \sim \text{Ar}^{3'}$ 的说明及优选范围, 可以参照通式(1)所表示的化合物的说明。

[0186] [通式(1')所表示的化合物的合成方法]

[0187] 通式(1')所表示的化合物可以通过组合已知的反应而合成。例如通式(1')的 $\text{Ar}^{1'}$ 和 $\text{Ar}^{2'}$ 为通式(2)所表示的基、 R^{13} 为吸电子基的化合物可以通过使以下两种化合物进行反应而合成。

[0188] [化39]



[0190] 关于所述反应式中的 $\text{Ar}^{3'}$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 的说明, 可以参照通式(1')中所对应的记载。A表示吸电子基。关于吸电子基的优选例, 可以参照 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 可以采用的吸电子基的优选例。X表示卤素原子, 可列举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子, 优选氯原子、溴原子、碘原子。

[0191] 所述反应是应用公知反应而进行, 可适当选用公知的反应条件。关于所述反应的详细内容, 可以参考下述合成例。另外, 通式(1')所表示的化合物也可以通过组合其他公知的合成反应而合成。

[0192] [有机发光元件]

[0193] 本发明的通式(1)所表示的化合物可以用作有机发光元件的发光材料。因此, 本发明的通式(1)所表示的化合物能够有效地用作有机发光元件的发光层中的发光材料。通式(1)所表示的化合物中包含发射延迟荧光的延迟荧光材料(延迟荧光体)。即, 本发明还提供具有通式(1)所表示的结构延迟荧光体的发明、使用通式(1)所表示的化合物作为延迟荧光体的发明、及使用通式(1)所表示的化合物而使其发出延迟荧光的方法的发明。使用这种化合物作为发光材料的有机发光元件具有发射延迟荧光、发光效率高的特征。如果以有机电致发光元件为例而说明原理, 则如下所述。

[0194] 在有机电致发光元件中, 从正负两电极向发光材料注入载子, 生成激发状态的发光材料而使其发光。通常, 在为载子注入型有机电致发光元件的情况下, 所生成的激子中, 被激发为激发单重态者占25%, 剩余75%被激发为激发三重态。因此, 利用来自激发三重态

的发光即磷光时,能量的利用效率更高。然而,激发三重态因为寿命长,所以多数情况下会因激发状态的饱和或和激发三重态激子的相互作用而引发能量失活,磷光的量子产率一般不高。另一方面,延迟荧光材料是在能量通过系间窜越等而跃迁到激发三重态后,通过三重态-三重态湮灭或热能吸收,反向系间窜越到激发单重态而发射荧光。认为在有机电致发光元件中,尤其是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一样发射荧光。另一方面,激发三重态的激子会吸收装置所发出的热,系间窜越到激发单重态而发射荧光。此时,由于是来自激发单重态的发光,所以和荧光为相同波长的发光,但是通过从激发三重态向激发单重态的反向系间窜越,所产生的光的寿命(发光寿命)比通常的荧光或磷光长,因此观察到比这些通常的荧光或磷光延迟的荧光。可以将所观察到的荧光定义为延迟荧光。如果采用这种热活化型激子转移机制,则通过在注入载子后经过吸收热能,能够将通常只产生25%的激发单重态的化合物的比率提高到25%以上。如果使用在不到100℃的低温下也能发出强荧光及延迟荧光的化合物,则利用装置的热而充分地产生从激发三重态向激发单重态的系间窜越,从而发射延迟荧光,所以能够飞跃性地提升发光效率。

[0195] 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,能够提供有机光致发光元件(有机PL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以作为所谓辅助掺杂剂而具有辅助发光层中所包含的其他发光材料的发光的功能。即,发光层中所包含的本发明的通式(1)所表示的化合物可以具有发光层中所包含的主体材料的最低激发单重态能级和发光层中所包含的其他发光材料的最低激发单重态能级之间的最低激发单重态能级。

[0196] 有机光致发光元件具有在基板上至少形成有发光层的结构。另外,有机电致发光元件具有至少有阳极、阴极、及形成在阳极和阴极之间的有机层的结构。有机层至少包含发光层,可以只包含发光层,也可以具有除发光层以外的1层以上的有机层。作为这种其他有机层,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。电洞传输层可以为具有电洞注入功能的电洞注入传输层,电子传输层可以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结构例示于图1。在图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。

[0197] 以下,对有机电致发光元件的各部件及各层进行说明。此外,基板及发光层的说明也适用于有机光致发光元件的基板及发光层。

[0198] (基板)

[0199] 本发明的有机电致发光元件优选由基板加以支撑。该基板没有特别限制,只要是一直以来有机电致发光元件所惯用的基板即可,例如可以使用包含玻璃、透明塑料、石英、硅等的基板。

[0200] (阳极)

[0201] 作为有机电致发光元件中的阳极,优选使用以功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及这些物质的混合物作为电极材料的阳极。作为这些电极材料的具体例,可列举Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO, indium tin oxide)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。另外,也可以使用IDIXO(In₂O₃-ZnO)等能够制作透明导电膜的非晶质材料。阳极可以通过蒸镀

或溅镀等方法将这些电极材料形成薄膜,并通过光微影法形成所需形状的图案,或者在不太需要图案精度的情况下(100 μ m以上左右),也可以在所述电极材料的蒸镀或溅镀时隔着所需形状的掩模而形成图案。或者,在使用像有机导电性化合物那样能够进行涂布的材料的情况下,也可以使用印刷方式、涂覆方式等湿式成膜法。在从该阳极提取发光的情况下,理想的是使透过率大于10%,另外,优选作为阳极的薄片电阻为数百 $\Omega/\square$ 以下。此外,膜厚虽然也取决于材料,但通常在10~1000nm、优选10~200nm的范围内选择。

[0202] (阴极)

[0203] 另一方面,作为阴极,使用以功函数小(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物质的混合物作为电极材料的阴极。作为这些电极材料的具体例,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。在这些中,就电子注入性及对氧化等的耐久性的方面而言,优选电子注入性金属和功函数的值大于该电子注入性金属且更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。阴极可以通过利用蒸镀或溅镀等方法将这些电极材料形成薄膜而制作。另外,作为阴极的薄片电阻优选数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常在10nm~5 μ m、优选50~200nm的范围内选择。此外,为了使发出的光透过,如果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,则发光亮度提升,从而优选。

[0204] 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,通过应用该透明或半透明的阴极而能够制作阳极和阴极两电极都具有透光性的元件。

[0205] (发光层)

[0206] 发光层是通过分别从阳极及阴极注入的电洞及电子再结合而生成激子后发光的层,可以在发光层中单独使用发光材料,但优选包含发光材料和主体材料。作为发光材料,可以使用选自通式(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高发光效率,重要的是将发光材料中生成的单重态激子及三重态激子密封在发光材料中。因此,优选在发光层中除发光材料以外还使用主体材料。作为主体材料,可以使用激发单重态能量、激发三重态能量中的至少任一项的值高于本发明的发光材料的有机化合物。结果能够将本发明的发光材料中生成的单重态激子及三重态激子密封在本发明的发光材料的分子中,而能够充分地引导出该发光材料的发光效率。当然也有即便无法充分地密封单重态激子及三重态激子但也能够获得高发光效率的情况,所以只要是能够实现高发光效率的主体材料,则可以没有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,发光是由发光层所包含的本发明的发光材料所产生。该发光包括荧光发光及延迟荧光发光两种发光。但是,发光的一部分或部分地来自主体材料的发光也是可以的。

[0207] 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有的量优选0.1重量%以上,更优选1重量%以上,另外,优选50重量%以下,更优选20重量%以下,进一步优选10重量%以下。

[0208] 作为发光层中的主体材料,优选具有电洞传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化,此外具有高玻璃转移温度的有机化合物。

[0209] (注入层)

[0210] 注入层是指为了实现驱动电压降低或发光亮度提升而设置在电极和有机层之间的层,有电洞注入层和电子注入层,也可以使其存在于阳极和发光层或电洞传输层之间、及阴极和发光层或电子传输层之间。注入层可以根据需要而设置。

[0211] (阻挡层)

[0212] 阻挡层是能够阻挡发光层中存在的电荷(电子或电洞)及/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可以配置在发光层和电洞传输层之间而阻挡电子朝向电洞传输层而通过发光层。同样地,电洞阻挡层可以配置在发光层和电子传输层之间而阻挡电洞朝向电子传输层而通过发光层。阻挡层还可以用于阻挡激子扩散到发光层的外侧。即,电子阻挡层、电洞阻挡层分别还可以兼备作为激子阻挡层的功能。本说明书中所说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。

[0213] (电洞阻挡层)

[0214] 电洞阻挡层在广义上具有电子传输层的功能。电洞阻挡层具有传输电子、并阻挡电洞到达电子传输层的作用,由此可提升发光层中的电子和电洞的再结合概率。作为电洞阻挡层的材料,可以根据需要使用下述电子传输层的材料。

[0215] (电子阻挡层)

[0216] 电子阻挡层在广义上具有传输电洞的功能。电子阻挡层具有传输电洞、并阻挡电子到达电洞传输层的作用,由此可提升发光层中的电子和电洞的再结合概率。

[0217] (激子阻挡层)

[0218] 激子阻挡层是用以阻挡在发光层内因电洞和电子再结合而产生的激子扩散到电荷传输层的层,通过插入该层而能够有效率地将激子密封在发光层内,从而能够提升元件的发光效率。激子阻挡层可以邻接于发光层而插入到阳极侧、阴极侧中的任一侧,也可以两侧同时插入。即,在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,可以在电洞传输层和发光层之间邻接于发光层而插入该层,在插入到阴极侧的情况下,可以在发光层和阴极之间邻接于发光层而插入该层。另外,在阳极和邻接于发光层阳极侧的激子阻挡层之间可以具有电洞注入层或电子阻挡层等,在阴极和邻接于发光层阴极侧的激子阻挡层之间可以具有电子注入层、电子传输层、电洞阻挡层等。在配置阻挡层的情况下,优选用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量中的至少任一项高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0219] (电洞传输层)

[0220] 电洞传输层包含具有传输电洞的功能的电洞传输材料,电洞传输层可以设置单层或多层。

[0221] 电洞传输材料是具有电洞的注入或传输、电子的障壁性中的任一性质的材料,可以为有机物也可以为无机物。作为可以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、吡唑并呋唑衍生物、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、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物,另外还可以列举导电性高分子低聚物、特别是噻吩低聚物等,优选使用卟啉化合物、芳香族三级胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族三级胺化合物。

[0222] (电子传输层)

[0223] 电子传输层包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可以设置单层或多层。

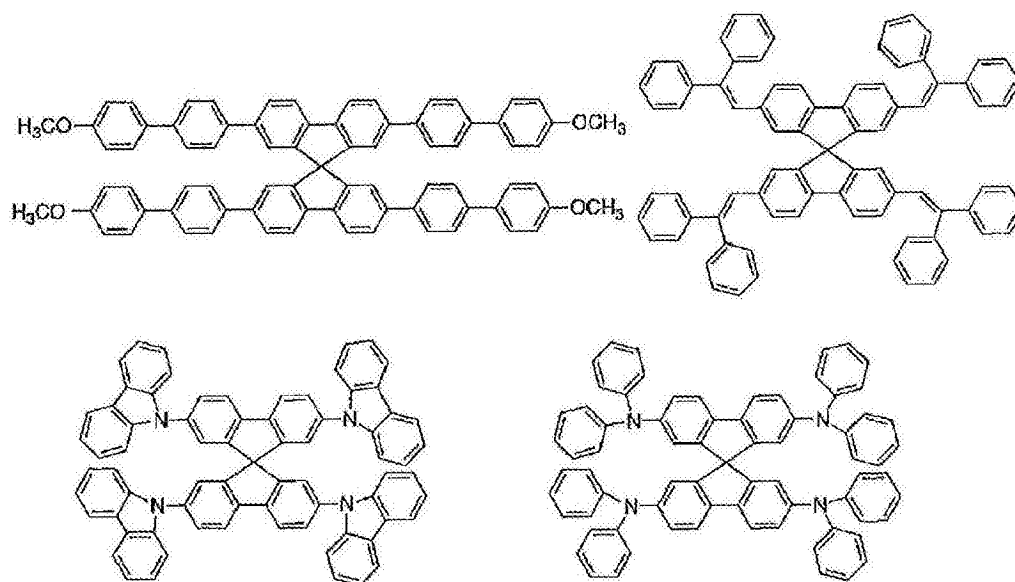
[0224] 作为电子传输材料(有时也兼作电洞阻挡材料),只要具有将从阴极注入的电子传送给发光层的功能即可。作为可以使用的电子传输材料,例如可列举:硝基取代茚衍生物、二苯基苯醌(diphenylquinone)衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二酰亚胺、亚苄基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、恶二唑衍生物等。此外,将所述恶二唑衍生物中的恶二唑环的氧原子取代为硫原子而成的噻二唑衍生物、具有已知作为吸电子基的喹恶啉环的喹恶啉衍生物也可以用作电子传输材料。此外,也可以使用在高分子链中导入有这些材料或以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0225] 在制作有机电致发光元件时,将通式(1)所表示的化合物用于发光层,除此以外还可以用于发光层以外的层。此时,发光层中使用的通式(1)所表示的化合物和发光层以外的层中使用的通式(1)所表示的化合物可以相同也可以不同。例如还可以在所述注入层、阻挡层、电洞阻挡层、电子阻挡层、激子阻挡层、电洞传输层、电子传输层等中也使用通式(1)所表示的化合物。这些层的制膜方法没有特别限定,可以通过干式制程、湿式制程中的任一方法制作。

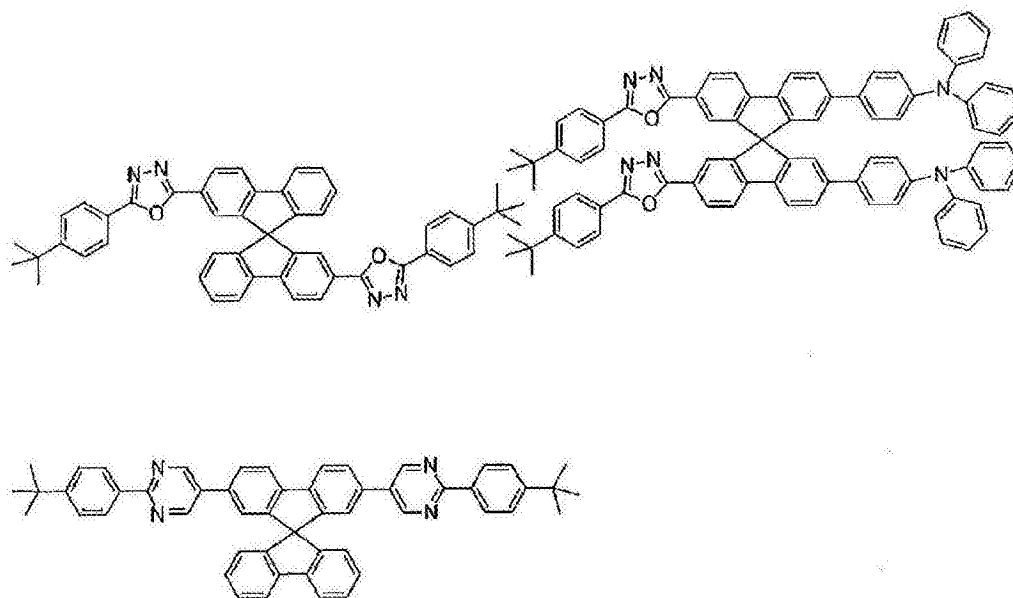
[0226] 以下,具体地例示可以用于有机电致发光元件的优选材料。但是,本发明中可以使用的材料并不由以下的例示化合物限定地进行解释。另外,即便是作为具有特定功能的材料所例示的化合物,也可以转用作具有其他功能的材料。此外,以下的例示化合物的结构式中的R、R₁~R₁₀分别独立地表示氢原子或取代基。n表示3~5的整数。

[0227] 首先,列举可以用作发光层的主体材料的优选化合物。

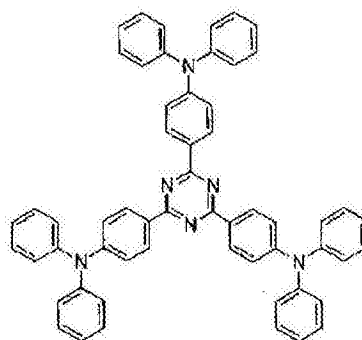
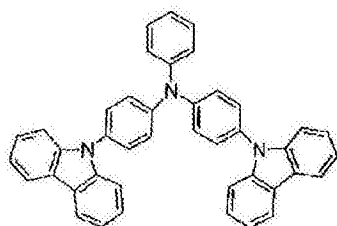
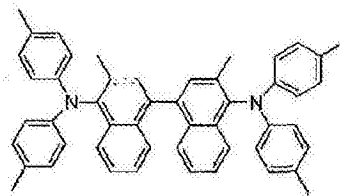
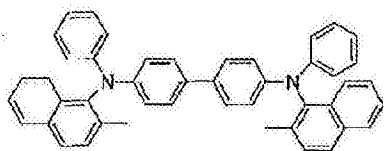
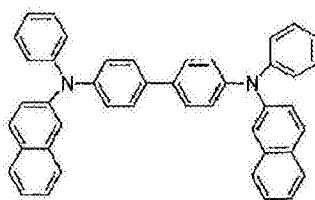
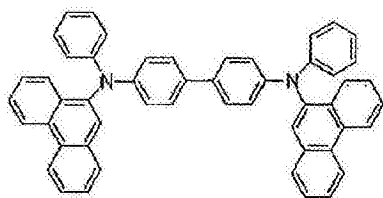
[0228] [化40]



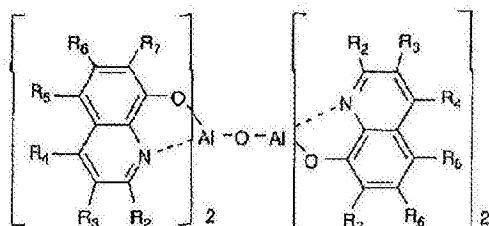
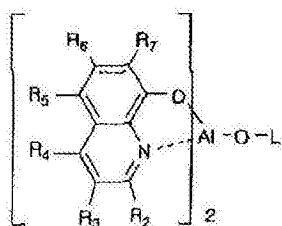
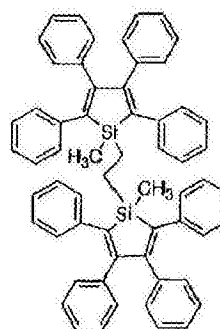
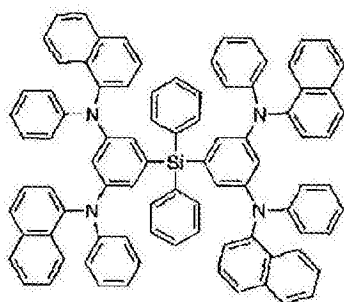
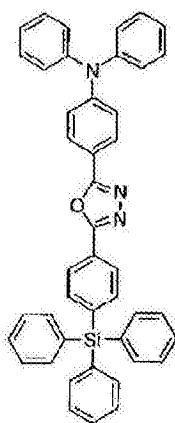
[0229]



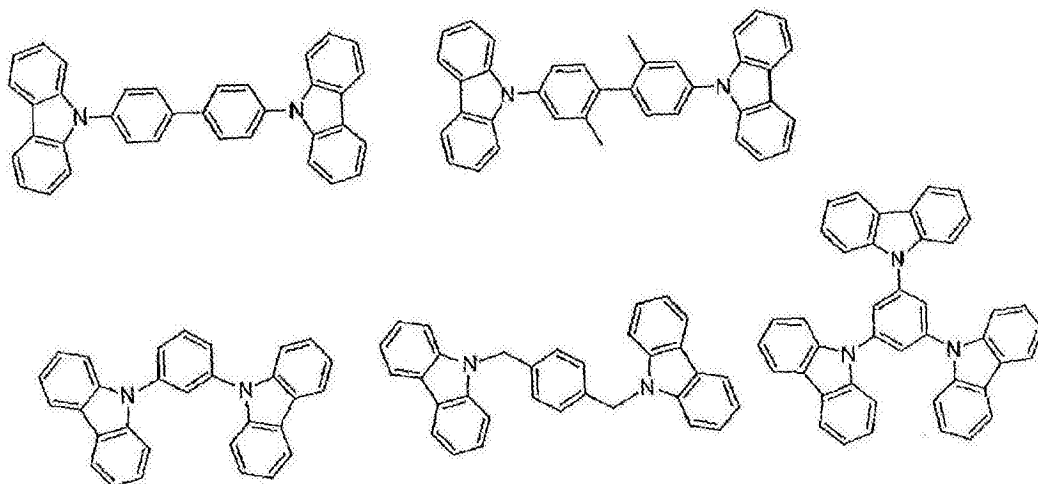
[0230] [化41]



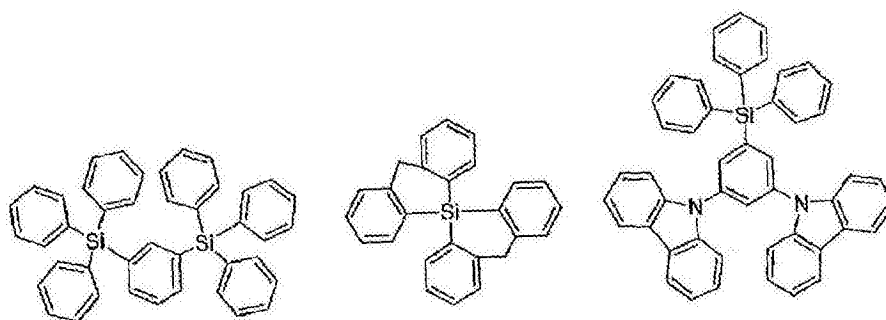
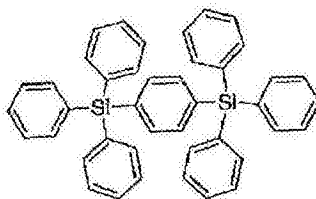
[0231]



[0232] [化42]

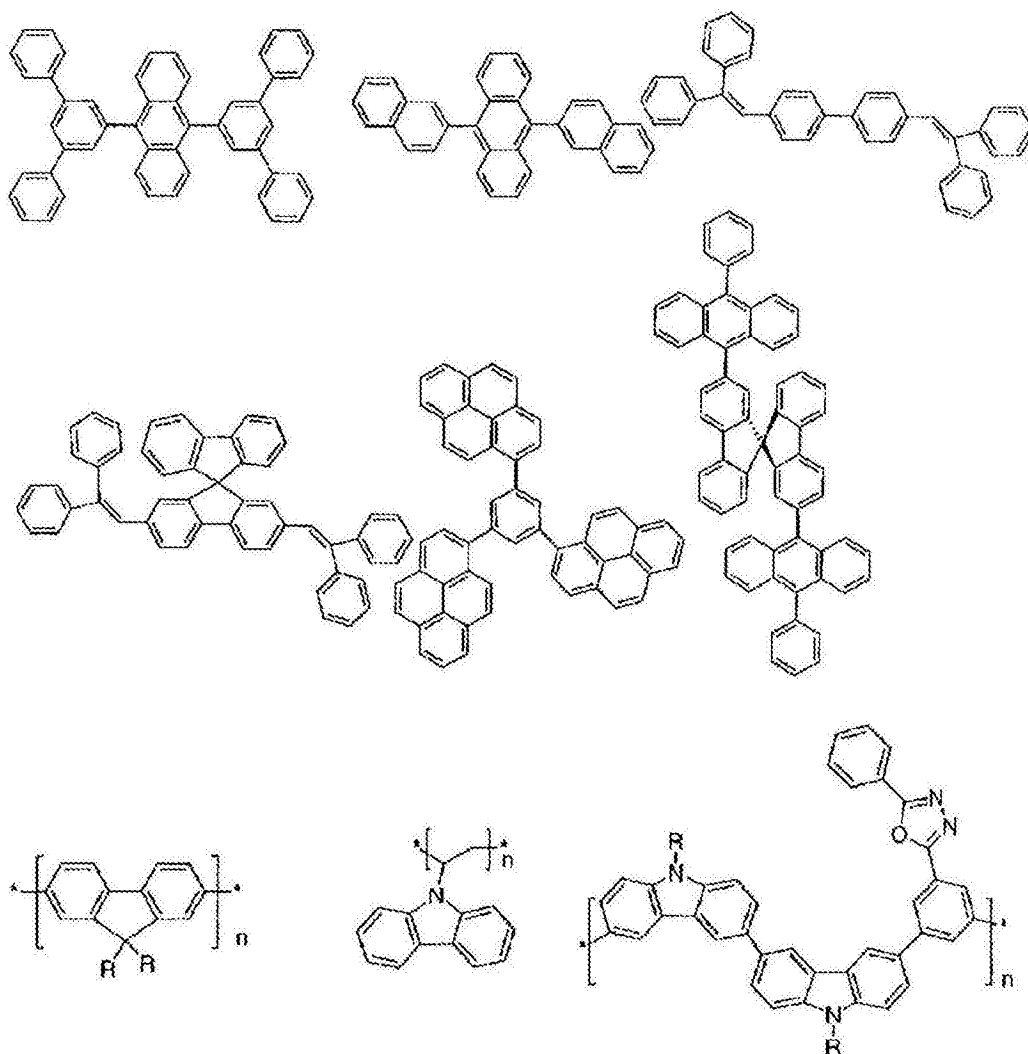


[0233]

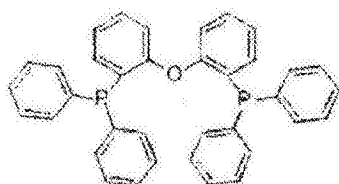


[0234] [化43]

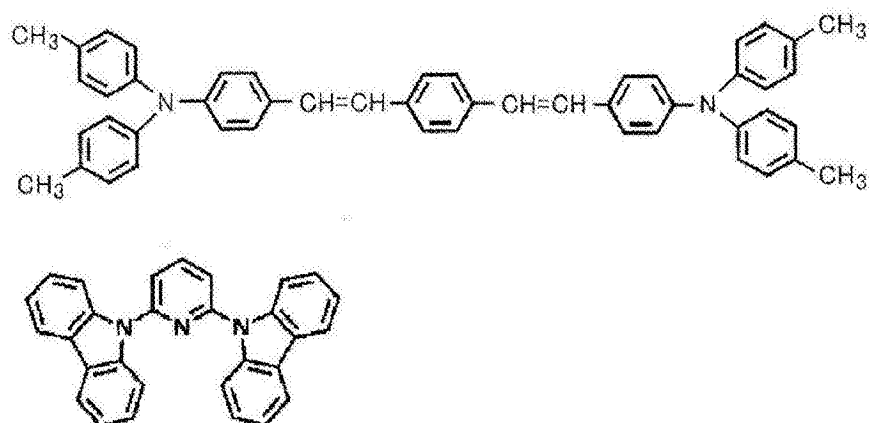
[0235]



[0236] [化44]

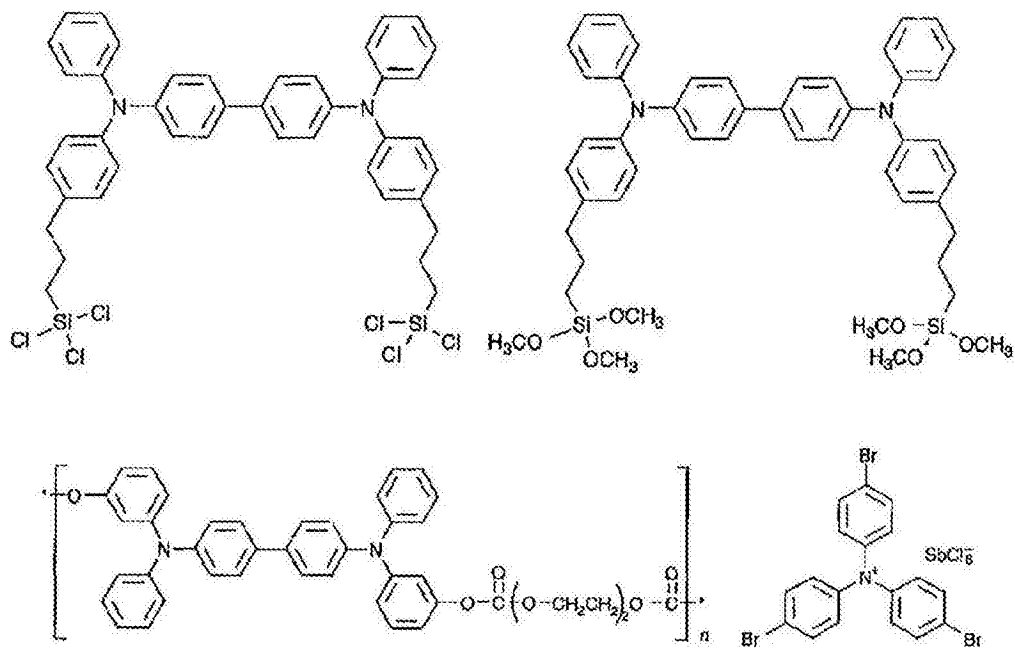


[0237]

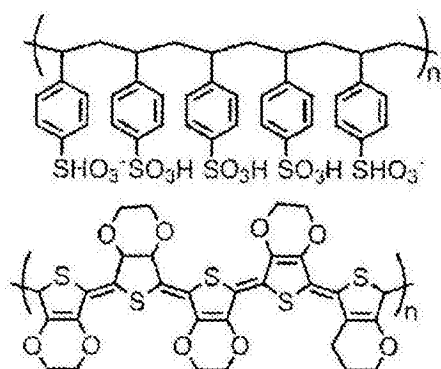
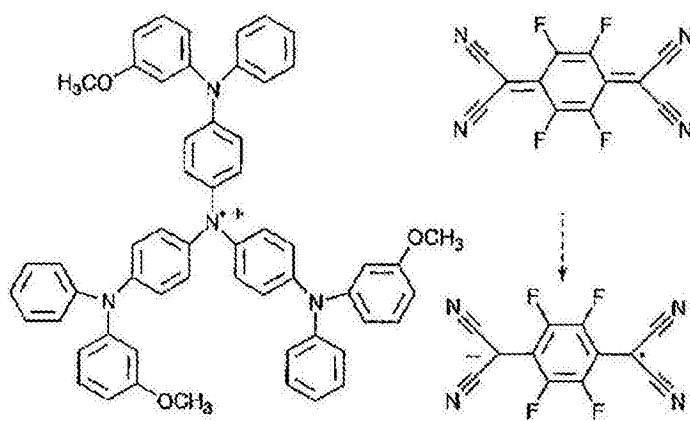


[0238] 其次,列举可以用作电洞注入材料的优选化合物例。

[0239] [化45]

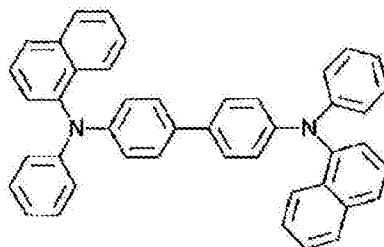
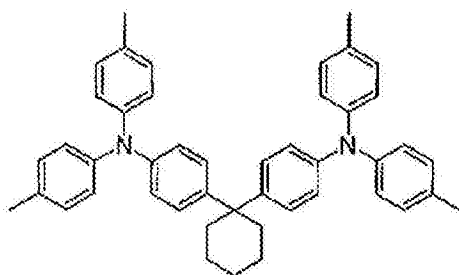


[0240]

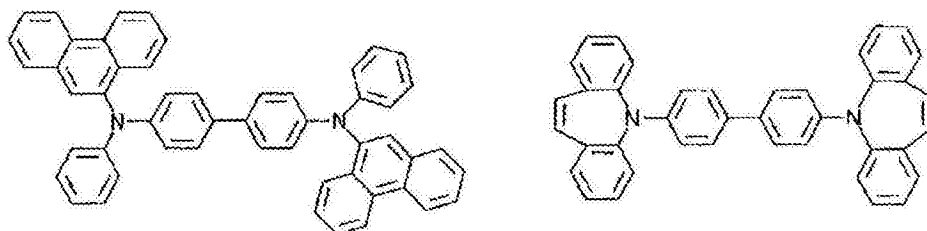
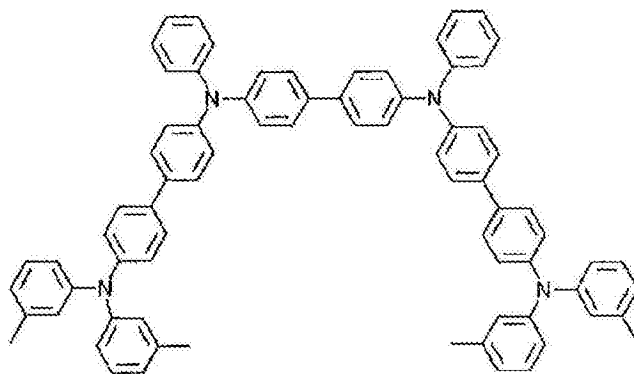


[0241] 其次,列举可以用作电洞传输材料的优选化合物例。

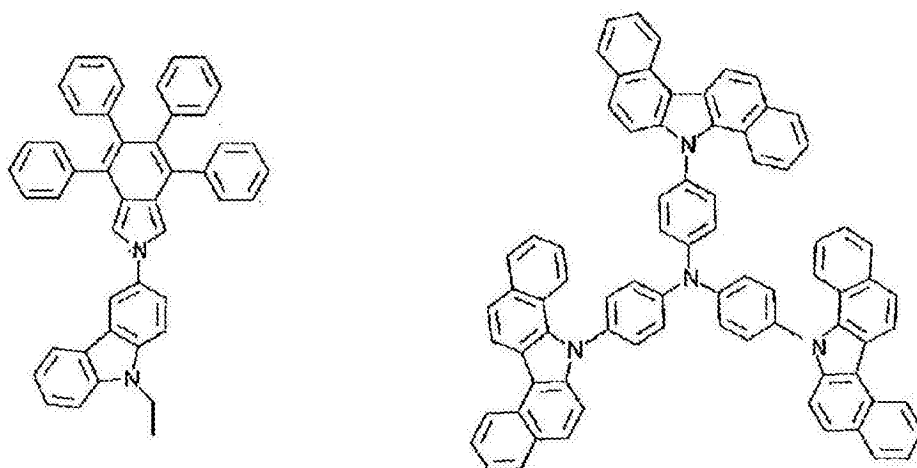
[0242] [化46]



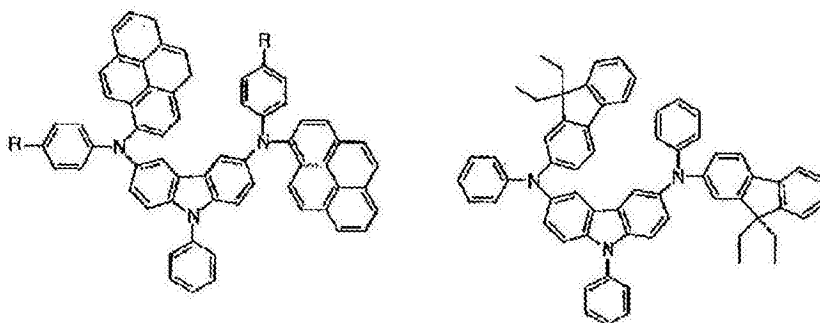
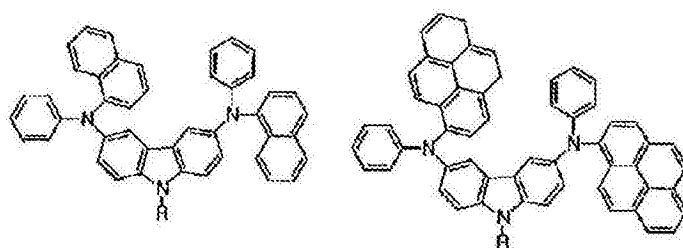
[0243]



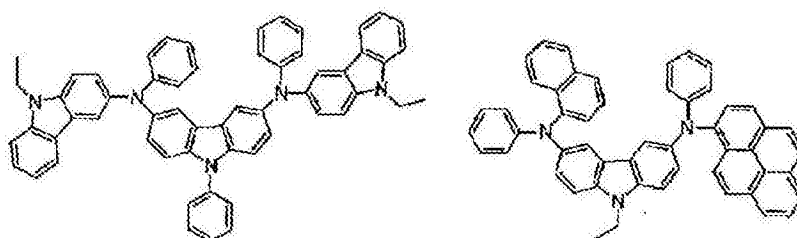
[0244] [化47]

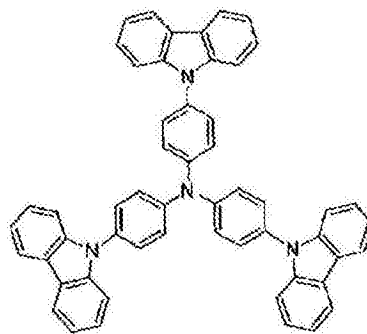
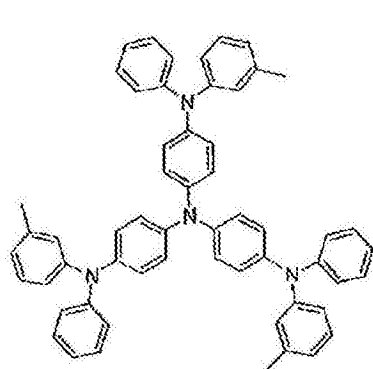


[0245]

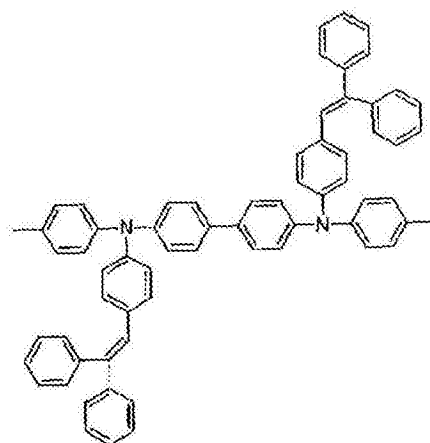
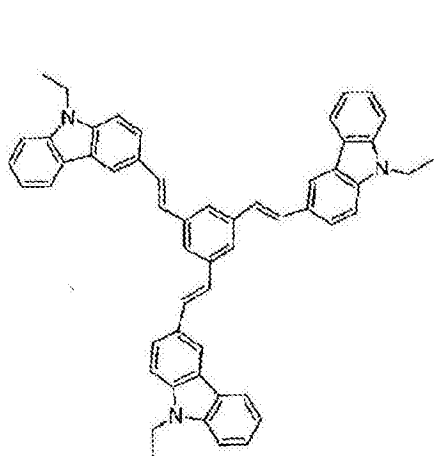
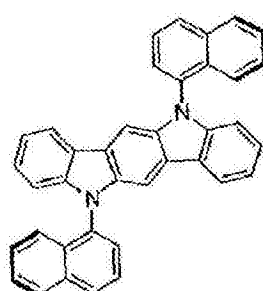
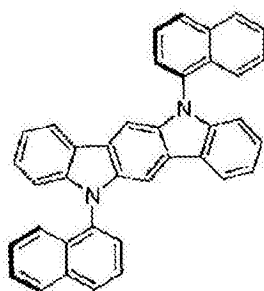


[0246] [化48]

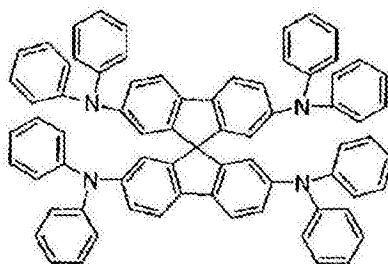
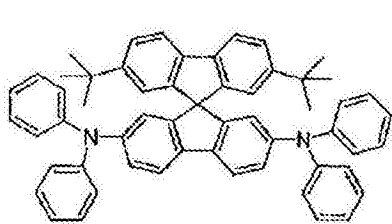




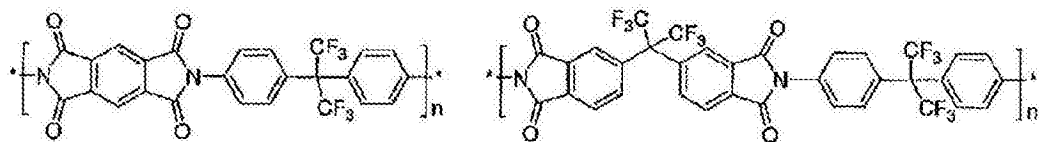
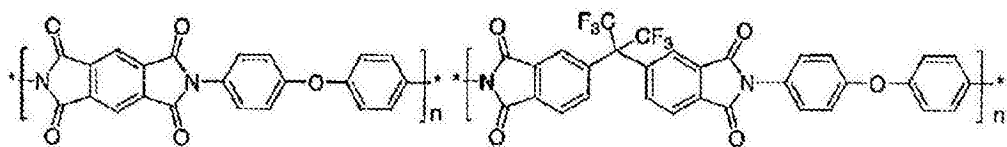
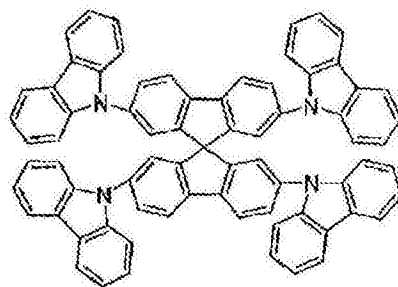
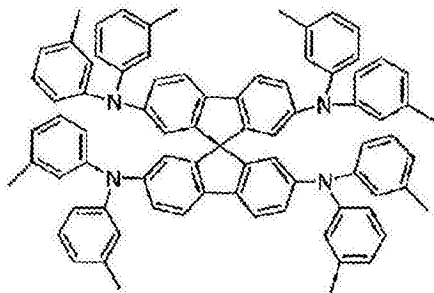
[0247]



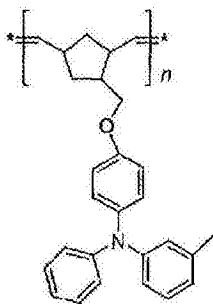
[0248] [化49]



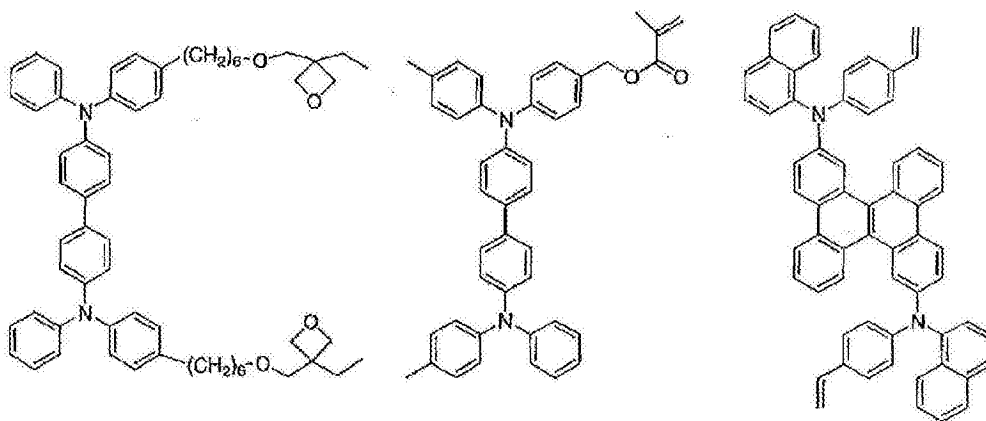
[0249]



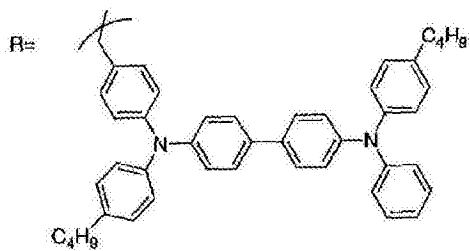
[0250] [化50]

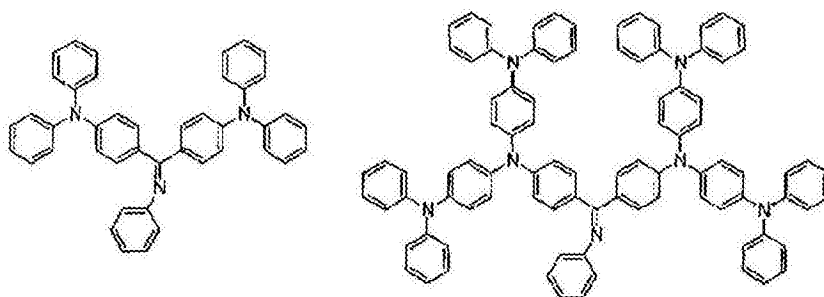


[0251]

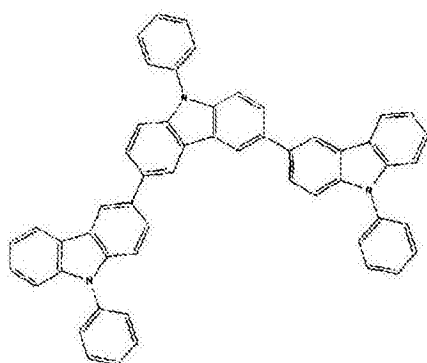
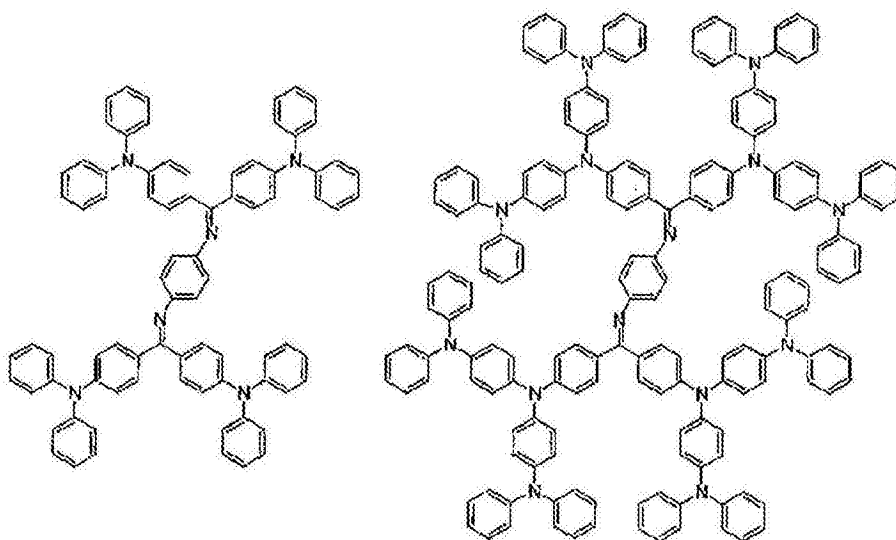


[0252] [化51]



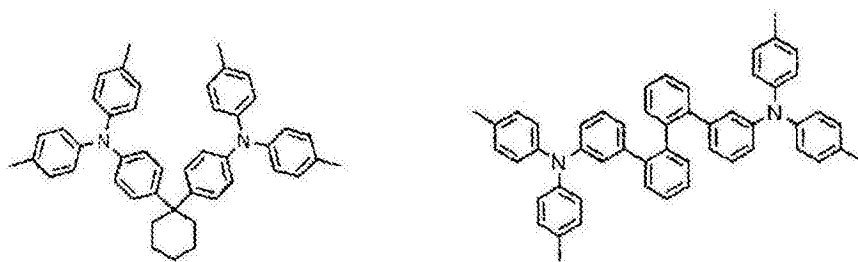


[0253]

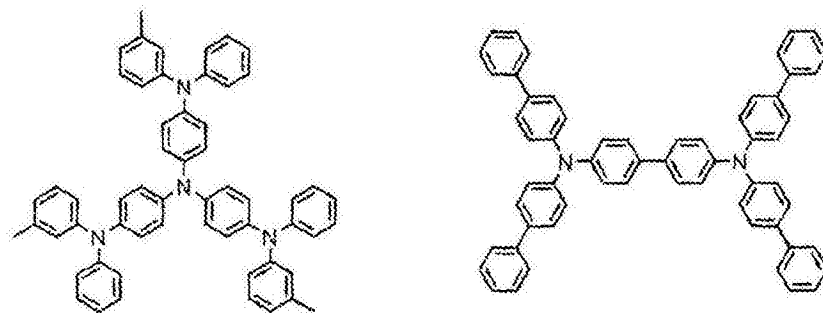


[0254] 其次,列举可以用作电子阻挡材料的优选化合物例。

[0255] [化52]

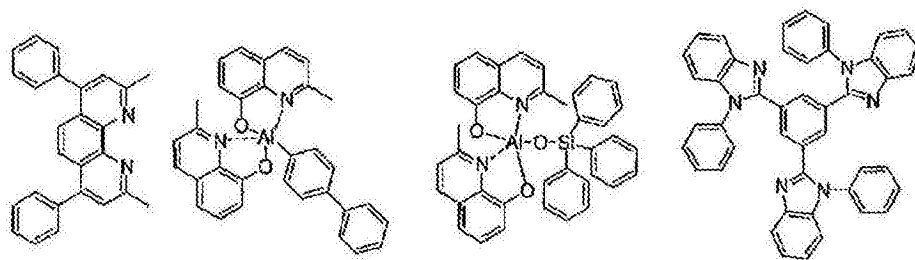


[0256]

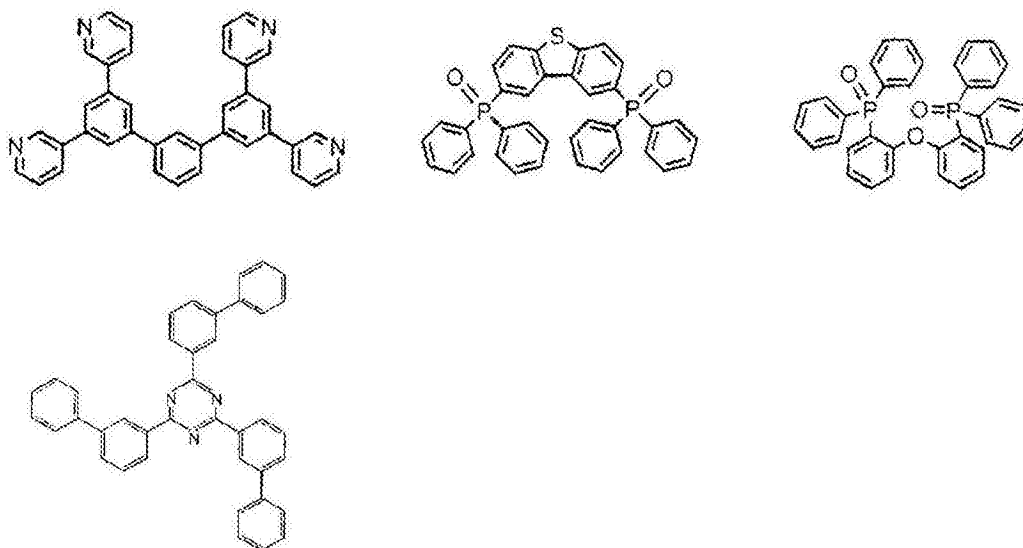
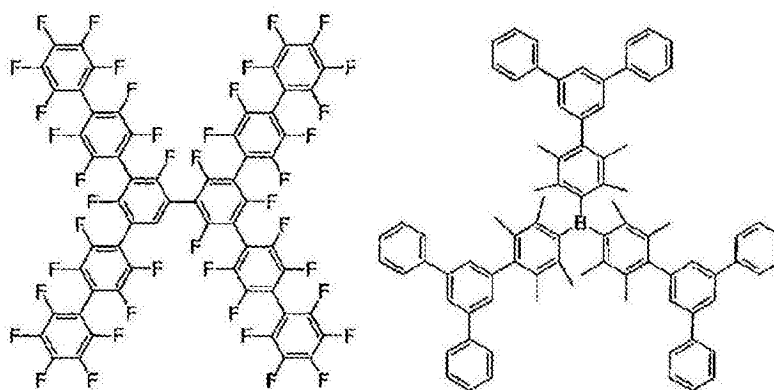


[0257] 其次,列举可以用作电洞阻挡材料的优选化合物例。

[0258] [化53]

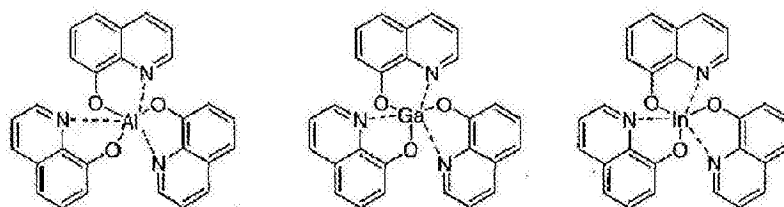
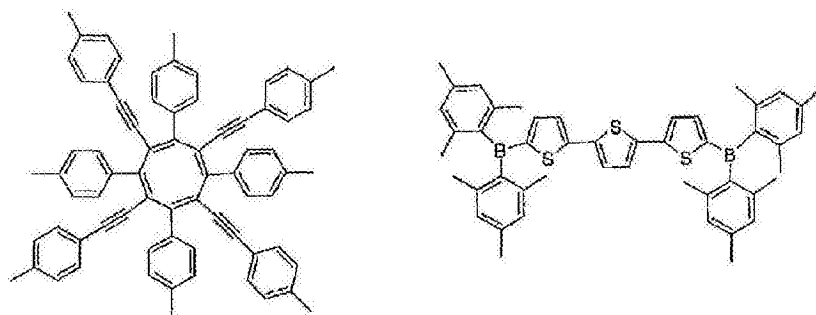


[0259]

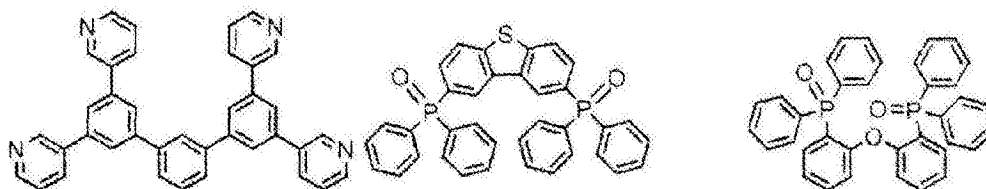
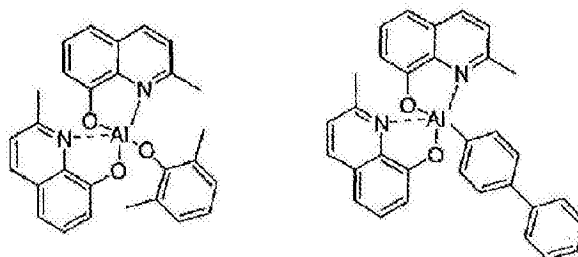
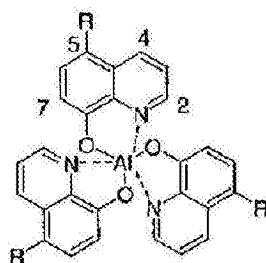


[0260] 其次,列举可以用作电子传输材料的优选化合物例。

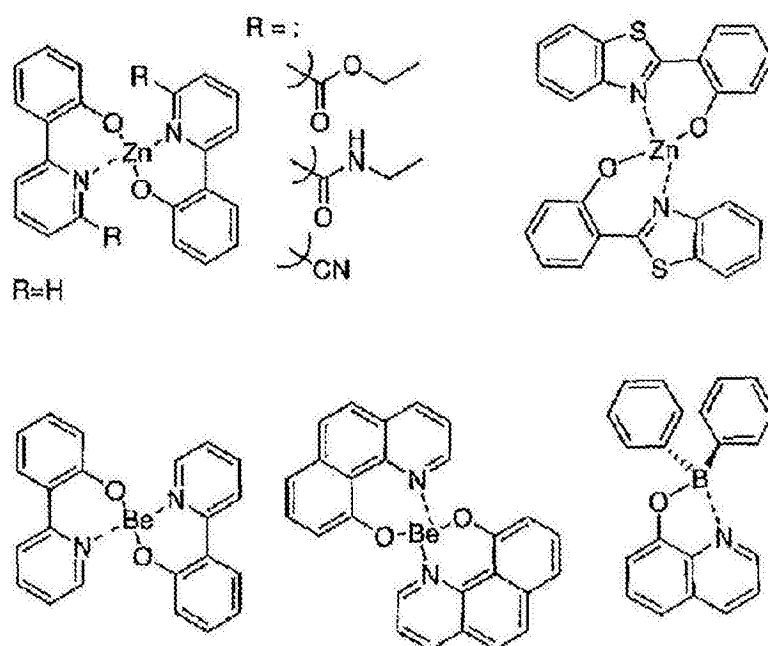
[0261] [化54]



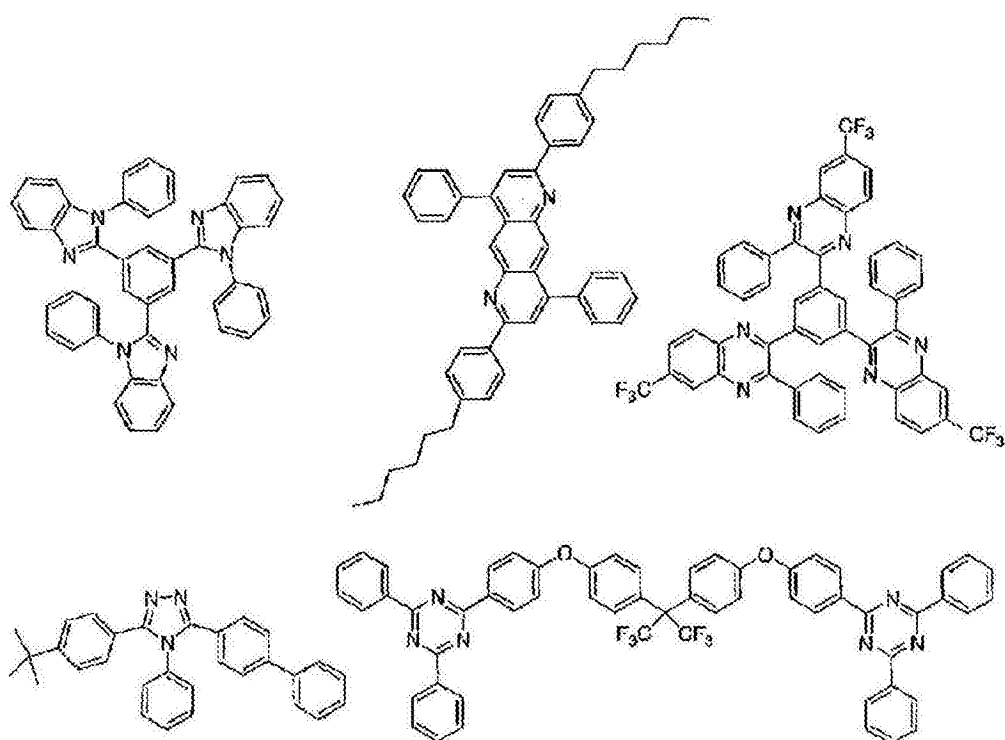
[0262]



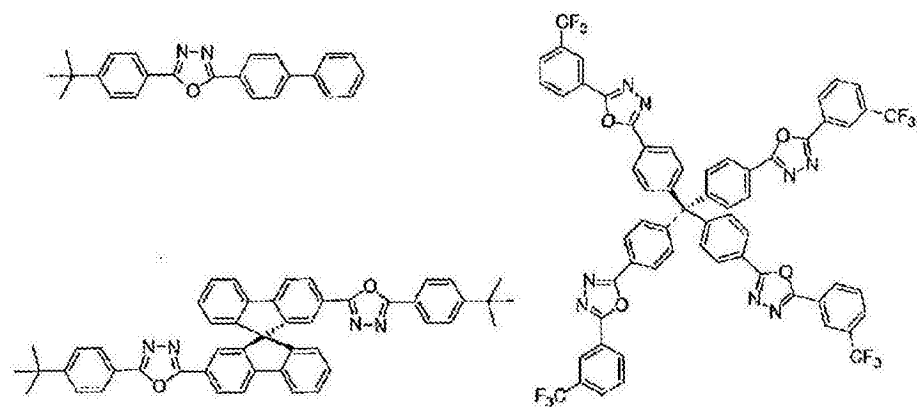
[0263] [化55]



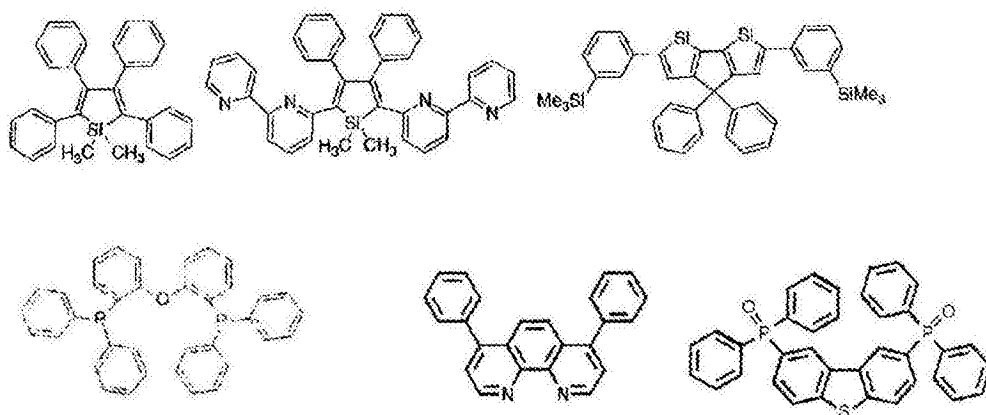
[0264]



[0265] [化56]

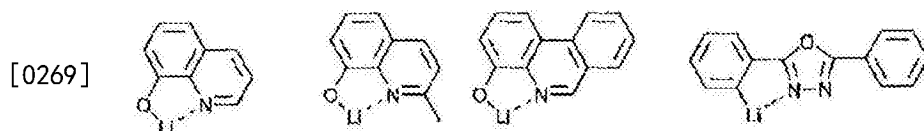


[0266]



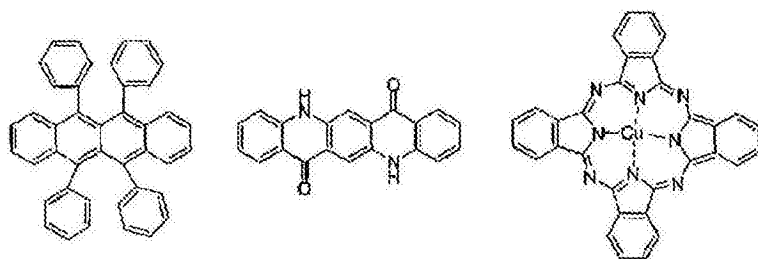
[0267] 其次,列举可以用作电子注入材料的优选化合物例。

[0268] [化57]

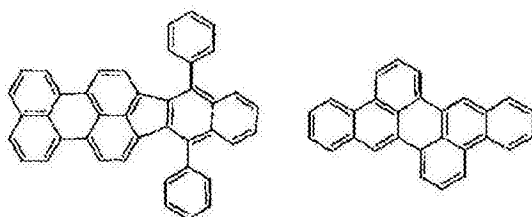


[0270] 列举作为能够进一步添加的材料的优选化合物例。例如考虑作为稳定化材料而进行添加等。

[0271] [化58]



[0272]



[0273] 通过所述方法所制作的有机电致发光元件通过在所获得的元件的阳极和阴极之间施加电场而发光。此时,如果是利用激发单重态能量的发光,则和其能级对应的波长的光确认为荧光发光及延迟荧光发光。另外,如果是利用激发三重态能量的发光,则和其能级对应的波长确认为磷光。由于通常的荧光的荧光寿命短于延迟荧光发光,所以发光寿命可以在荧光和延迟荧光之间加以区别。

[0274] 另一方面,关于磷光,在像本发明的化合物这样的通常的有机化合物中,激发三重态能量不稳定而转换为热等,寿命短且很快失活,所以在室温下几乎无法观测到。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,可以通过观测极低温条件下的发光而进行测定。

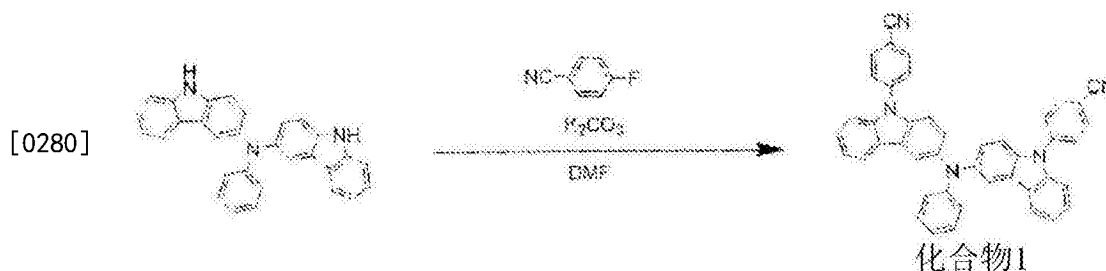
[0275] 本发明的有机电致发光元件可以应用于单一元件、包含呈阵列状配置的结构元件、阳极和阴极呈X-Y矩阵状配置的结构元件中的任一种元件。根据本发明,通过使发光层含有通式(1)所表示的化合物,能够获得发光效率得到大幅改善的有机发光元件。本发明的有机电致发光元件等有机发光元件可以进一步应用于各种用途。例如可以使用本发明的有机电致发光元件而制造有机电致发光显示装置,关于详细内容,可以参照时任静士、安达千波矢、村田英幸共著的《有机EL显示器》(出版社:Ohmsha)。另外,特别是本发明的有机电致发光元件也可以应用于需求量大的有机电致发光明或背光源。

[0276] 实施例

[0277] 以下,列举合成例及实施例而更具体地说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理顺序等可以在不脱离本发明的宗旨的范围内适当变更。因此,本发明的范围不应由以下所示的具体例限定地进行解释。此外,发光特性的评价是使用电源电表(吉时利(Keithley)公司制造的2400系列)、半导体参数分析仪(安捷伦科技(Agilent Technologies)公司制造的E5273A)、光功率测定装置(理波(Newport)公司制造的1930C)、光学分光器(海洋光学(Ocean Optics)公司制造的USB2000)、分光发射计(拓普康(Topcon)公司制造的SR-3)及快速照相机(滨松光子(Hamamatsu Photonics)股份有限公司制造的C4334型)而进行。

[0278] (合成例1)化合物1的合成

[0279] [化59]



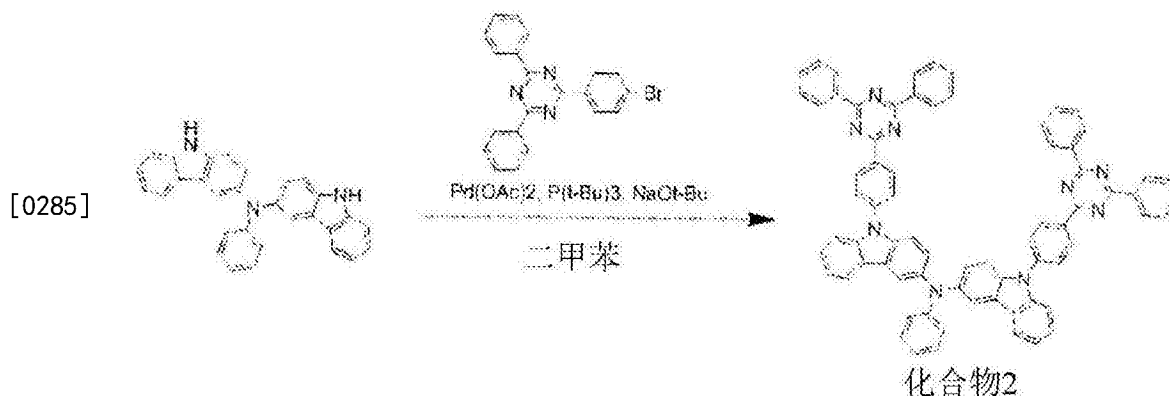
[0281] 在100ml双口烧瓶中添加N,N'-双(9H-吡唑-3-基)苯胺(0.68g、1.6mmol)、碳酸钾(0.96g、7.2mmol),进行氮气置换。然后,添加4-氟苯甲腈(0.58g、4.8mmol)、二甲基甲酰胺(20ml),在100℃下加热搅拌24小时。放置冷却到室温,添加水并搅拌10分钟,过滤所析出的固体。使该固体溶解于二氯甲烷中,进行热过滤。使用正己烷对滤液进行再沉淀,获得0.688g(1.1mmol、产率69%)的作为白色粉末的化合物1。

[0282] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): δ = 7.97(d, J = 7.8Hz, 2H; ArH), 7.93(d, J = 8.0Hz, 2H; ArH), 7.90(d, J = 8.7Hz, 4H; ArH), 7.76(d, J = 8.7Hz, 4H; ArH), 7.46–7.38(m, 6H; ArH),

7.31-7.21(m, 6H; ArH), 7.10(dd, $J_{ortho}=8.7\text{Hz}$, $J_{meta}=1.1\text{Hz}$, 2H; ArH), 6.95(t, $J=7.4\text{Hz}$, 1H; ArH).

[0283] (合成例2)化合物2的合成

[0284] [化60]

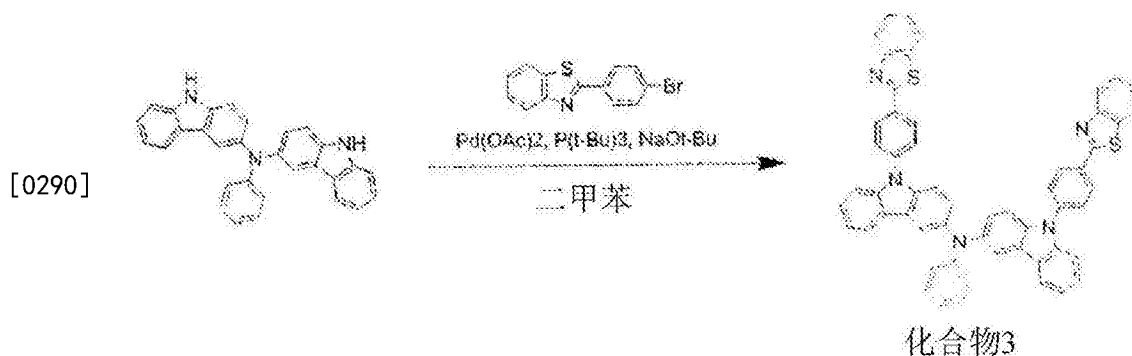


[0286] 在100ml的三口烧瓶中添加叔丁醇钠(0.29g、3.0mmol)并进行真空干燥。然后,进行氮气置换,添加所获得的N,N-双(9H-吡唑-3-基)苯胺(0.21g、0.50mmol)、2-(4-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(0.427g、1.1mmol)、醋酸钯(11)(13mg、0.060mmol)、三叔丁基膦(0.03ml、0.060mmol)及二甲苯20ml,在110℃下加热搅拌72小时。放置冷却到室温,通过过滤获得固体。利用甲苯、水及甲醇清洗该固体,进行真空干燥,由此获得0.14g(0.14mmol、产率27%)的作为黄色粉末的化合物2。

[0287] ^1H NMR(500MHz, 丙酮 d_6): δ =9.14(d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H; ArH), 8.88(d, $J=7.1\text{Hz}$, 8H; ArH), 8.13(d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H; ArH), 8.12(s, $J=2.0\text{Hz}$, 2H; ArH), 7.99(d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H; ArH), 7.74-7.63(m, 16H; ArH), 7.49(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H; ArH), 7.39(dd, $J_{ortho}=8.8\text{Hz}$, $J_{meta}=2.1\text{Hz}$, 2H; ArH), 7.30-7.24(m, 4H; ArH), 7.09(d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H; ArH), 6.93(t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H; ArH).

[0288] (合成例3)化合物3的合成

[0289] [化61]



[0291] 在300ml的三口烧瓶中添加叔丁醇钠(1.2g、12mmol)并进行真空干燥。然后,进行氮气置换,添加N,N-双(9H-吡唑-3-基)苯胺(0.85g、2.0mmol)、2-(4-溴苯基)-苯并噻唑(1.3g、4.4mmol)、醋酸钯(11)(54mg、0.24mmol)、三叔丁基膦(0.12ml、0.24mmol)及二甲苯(20ml),在100℃下加热搅拌22小时。冷却至室温,利用蒸发器将反应溶液加以浓缩。利用二氯甲烷和水进行分液操作。利用硫酸镁将有机层加以干燥,并利用蒸发器将其浓缩。通过色谱柱法(载体:硅胶、展开溶剂:甲苯)进行精制,并通过升华精制对所获得的目标化合物进行精制,由此获得0.90g(1.07mmol、产率54%)的作为黄色玻璃状固体的化合物3。

[0292] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): δ =8.34(d, J =8.5Hz, 4H; ArH), 8.11(d, J =8.0Hz, 2H; ArH), 8.01–7.95(m, 6H; ArH), 7.76(d, J =8.5Hz, 4H; ArH), 7.55–7.50(m, 4H; ArH), 7.44–7.40(m, 6H; ArH), 7.33(d, J_{ortho} =9.9Hz, J_{meta} =1.4Hz, 2H; ArH), 7.25–7.22(m, 4H; ArH), 7.11(d, J =8.6Hz, 2H; ArH), 6.92(t, J =6.9, 1H; ArH).

[0293] (实施例1)使用化合物1的有机光致发光元件的制作及评价

[0294] 在氩气环境的手套箱中制备化合物1的甲苯溶液(浓度 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$)。

[0295] 另外,通过真空蒸镀法,在真空度 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下的条件下在石英基板上以50nm的厚度形成化合物1的薄膜,而制作有机光致发光元件。

[0296] 此外,通过真空蒸镀法,在真空度 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下的条件下,从不同的蒸镀源蒸镀化合物1和DPEPO而在石英基板上以100nm的厚度形成化合物1的浓度为6重量%的薄膜,从而制作有机光致发光元件。

[0297] 对化合物1的甲苯溶液测定300nm及355nm激发光的发光光谱、吸收光谱、瞬态衰减曲线。将其中的337nm激发光的发光光谱及吸收光谱示于图2,将瞬态衰减曲线示于图3。该瞬态衰减曲线表示对化合物照射激发光,并测定发光强度逐渐失活的过程而获得的发光寿命测定结果。通常的一种成分的发光(荧光或磷光)的发光强度以单一指数函数进行衰减。这意味着在图表的纵轴为半对数的情况下以直线状进行衰减。在图3所示的化合物1的瞬态衰减曲线中,在观测初期观测到这种线性成分(荧光),但在数微秒以后出现偏离直线性的成分。这是延迟成分的发光,和初期成分相加的信号在长时间侧成为呈裙摆形状的平缓曲线。通过以上方式测定发光寿命,由此确认化合物1是除包含荧光成分以外还包含延迟成分的发光体。关于光致发光量子效率,在没有通入气体的甲苯溶液中为13.5%(355nm激发光)、在通入了氮气的甲苯溶液中为20.5%(355nm激发光)或32.7%(300nm激发光)。另外,根据图3能够确认延迟荧光。

[0298] 另外,针对具有只含化合物1的薄膜的有机光致发光元件,将由365nm激发光引起的发光光谱及吸收光谱的测定结果示于图4,将瞬态衰减曲线的测定结果示于图5,将通过光电子分光法所获得的能量分布示于图6。光致发光量子效率为35.4%,根据图5确认到延迟荧光。另外,根据图6确认HOMO的能级为5.63eV, LUMO的能级为2.85eV, HOMO–LUMO能隙为2.78eV, HOMO和LUMO适度分离。

[0299] 针对具有化合物1和DPEPO的薄膜的有机光致发光元件,测定由290nm、300nm及310nm激发光引起的发光光谱。将其中由290nm激发光引起的发光光谱示于图7。关于光致发光量子效率,在290nm激发光下为52.3%,在300nm激发光下为44.2%,在310nm激发光下为44.5%。

[0300] 另外,针对具有化合物1和DPEPO的薄膜的有机光致发光元件,将瞬态衰减曲线的测定结果示于图8,将荧光光谱及磷光光谱的测定结果示于图9。根据图8确认为延迟荧光成分随着温度上升而增加的热活性型延迟荧光。另外,根据图9,激发单重态和激发三重态的能量差 ΔE_{ST} 为0.21eV。

[0301] (实施例2)使用化合物2的有机光致发光元件的制作及评价

[0302] 变更为使用化合物2代替化合物1而制备化合物2的甲苯溶液。另外,变更为使用化合物2代替化合物1,并使用mCP或CBP代替DPEPO,而制作具有化合物2和mCP的薄膜的有机光致发光元件、及具有化合物2和CBP的薄膜的有机光致发光元件。

[0303] 针对化合物2的甲苯溶液,将由399nm激发光引起的发光光谱及吸收光谱的测定结果示于图10,将瞬态衰减曲线的测定结果示于图11。关于光致发光量子效率,在没有通入气体的甲苯溶液中为31.8%,在通入了氮气的甲苯溶液中为49.5%。另外,根据图11确认到延迟荧光。

[0304] 另外,针对具有化合物2和mCP的薄膜的有机光致发光元件、及具有化合物2和CBP的薄膜的有机光致发光元件,将由337nm激发光引起的发光光谱的测定结果示于图12。另外,针对具有化合物2和mCP的薄膜的有机光致发光元件,将在100K、200K、300K的各温度下所测得的瞬态衰减曲线示于图13,将关于自激发三重态 T_1 向激发单重态 S_1 的反向系间窜越的速度常数 k_{RISC} 的阿雷尼乌斯图示于图14。关于光致发光量子效率,在具有化合物2和mCP的薄膜的有机光致发光元件中为76%,在具有化合物2和CBP的薄膜的有机光致发光元件中为73%,根据图13确认为延迟荧光成分随着温度上升而增加的热活性型延迟荧光。另外,根据图14,激发单重态和激发三重态的能量差 ΔE_{ST} 为0.025eV。

[0305] (实施例3)使用化合物3的有机光致发光元件的制作及评价

[0306] 变更为使用化合物3代替化合物1,而制作化合物3的甲苯溶液及具有仅化合物3的薄膜的有机光致发光元件。

[0307] 另外,变更为使用化合物3代替化合物1,并使用mCP或TPBi代替DPEPO,而制作具有化合物3和mCP的薄膜的有机光致发光元件、及具有化合物3和TPBi的薄膜的有机光致发光元件。

[0308] 针对化合物3的甲苯溶液,将由377nm激发光引起的发光光谱及吸收光的测定结果示于图15,将瞬态衰减曲线的测定结果示于图16。关于光致发光量子效率,在没有通入气体的甲苯溶液中为34.6%,在通入了氮气的甲苯溶液中为56.1%。另外,根据图16确认到延迟荧光。

[0309] 另外,针对具有只含化合物3的薄膜的有机光致发光元件,将吸收光谱的测定结果示于图17,将通过光电子分光法所获得的能量分布示于图18。另外,将通过椭圆偏光分光法所获得的薄膜的平面(x,y)及法线方向(z)的消光系数示于图19。

[0310] 根据图18确认HOMO的能级为5.42eV,LUMO的能级为2.83eV,HOMO-LUMO能隙为2.59eV,HOMO和LUMO适度分离。

[0311] 针对具有化合物3和mCP的薄膜的有机光致发光元件,将发光光谱的测定结果示于图20,针对具有化合物3和TPBi的薄膜的有机光致发光元件,将发光光谱的测定结果示于图21。关于光致发光量子效率,在具有化合物3和mCP的薄膜的有机光致发光元件中为59.7%,在具有化合物3和TPBi的薄膜的有机光致发光元件中为54.7%。另外,针对具有化合物3和mCP的薄膜的有机光致发光元件,将在5K~300K的范围的各温度下所测得的瞬态衰减曲线示于图22,将荧光光谱及磷光光谱示于图23。根据图22确认为延迟荧光成分随着温度上升而增加的热活性型延迟荧光。另外,根据图23,激发单重态和激发三重态的能量差 ΔE_{ST} 为0.36eV。

[0312] (实施例4)使用化合物1的机电致发光元件的制作及评价

[0313] 在形成有膜厚100nm的包含氧化铟锡(ITO)的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法在 5×10^{-4} Pa以下的真空度下积层各薄膜。首先,在ITO上将 α -NPD形成为厚度35nm,将mCBP形成为厚度10nm。其次,从不同的蒸镀源共蒸镀化合物1和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x重量%。其次,将TPBi形成为厚度40nm,进一步真空蒸镀0.5nm的氟化锂(LiF),接着蒸镀厚度100nm的铝(Al),由此形成阴极,而制作有机电致发光元件。

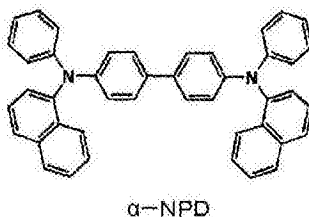
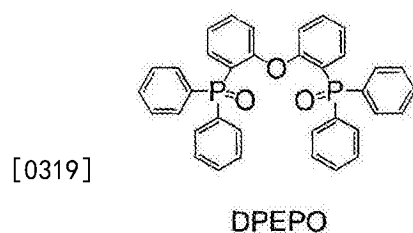
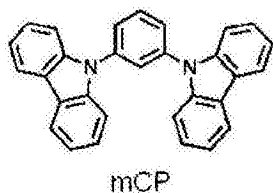
[0314] 针对所制造的有机电致发光元件,将发光光谱示于图24,将电压-电流密度特性示于图25,将电流密度-外部量子效率特性示于图26。使用化合物1作为发光材料的有机电致发光元件在电压3.66V、电流密度 $1.451 \times 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ 的条件下实现6.64%的高外部量子效率。

[0315] (实施例5)使用化合物3的有机电致发光元件的制作及评价

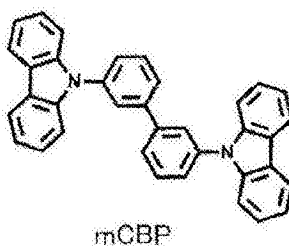
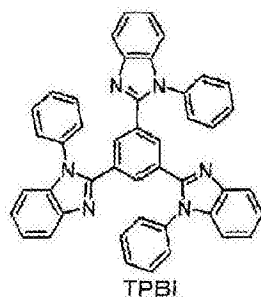
[0316] 在形成有膜厚100nm的包含氧化铟锡(ITO)的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法在 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下的真空度下积层各薄膜。首先,在ITO上将 α -NPD形成为厚度35nm,将mCP形成为厚度10nm。其次,从不同的蒸镀源共蒸镀化合物3和mCP,形成厚度10nm的层,而获得第1发光层。此时,化合物3的浓度设为6重量%。接着,从不同的蒸镀源共蒸镀化合物3和TPBi,形成厚度20nm的层,而获得第2发光层。此时,化合物3的浓度设为6重量%。其次,将TPBi形成为厚度45nm,进一步真空蒸镀100nm的镁/银(Mg/Ag)混合物,接着蒸镀厚度20nm的银(Ag),由此形成阴极,而制作有机电致发光元件。

[0317] 针对所制造的有机电致发光元件,将在1mA、10mA、100mA的各条件下所测得的发光光谱示于图27,将电压-电流密度特性示于图28,将电流密度-外部量子效率特性示于图29。使用化合物3作为发光材料的有机电致发光元件在电压3.88V、电流密度 0.005mA/cm^2 的条件下实现14.07%的高外部量子效率。

[0318] [化62]



[0319]



[0320] [工业上的可利用性]

[0321] 本发明的化合物可以用作发光材料。因此,本发明的化合物可以有效地用作有机电致发光元件等有机发光元件用的发光材料。本发明的化合物中还包含放射延迟荧光的物质,所以还能够提供发光效率高的有机发光元件。因此,本发明在工业上的可利用性高。

[0322] [符号说明]

[0323] 1 基板

[0324] 2 阳极

[0325] 3 电洞注入层

[0326] 4 电洞传输层

[0327] 5 发光层

[0328] 6 电子传输层

[0329] 7 阴极

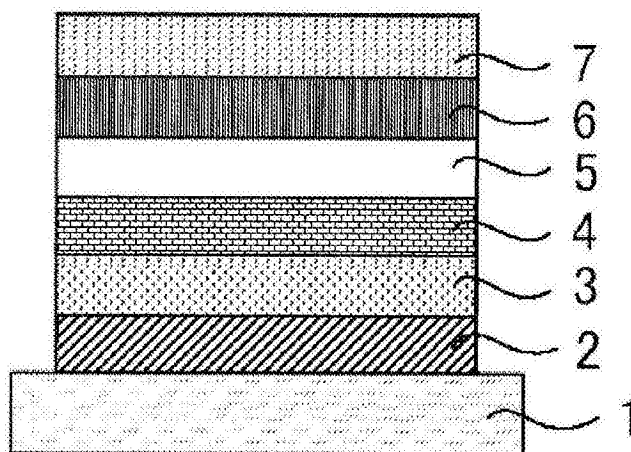


图1

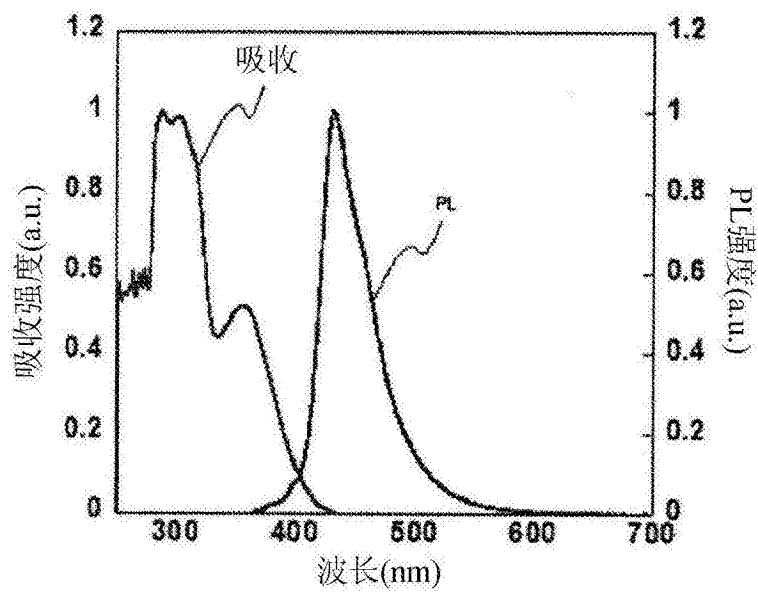


图2

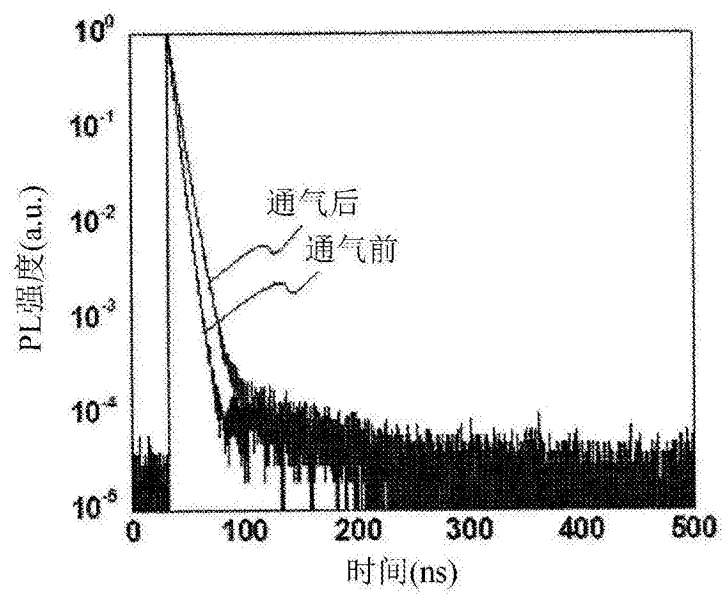


图3

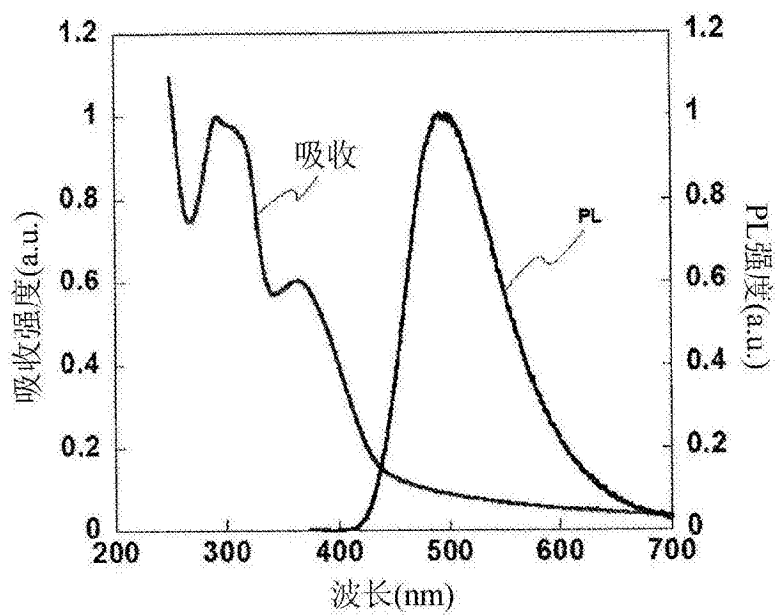


图4

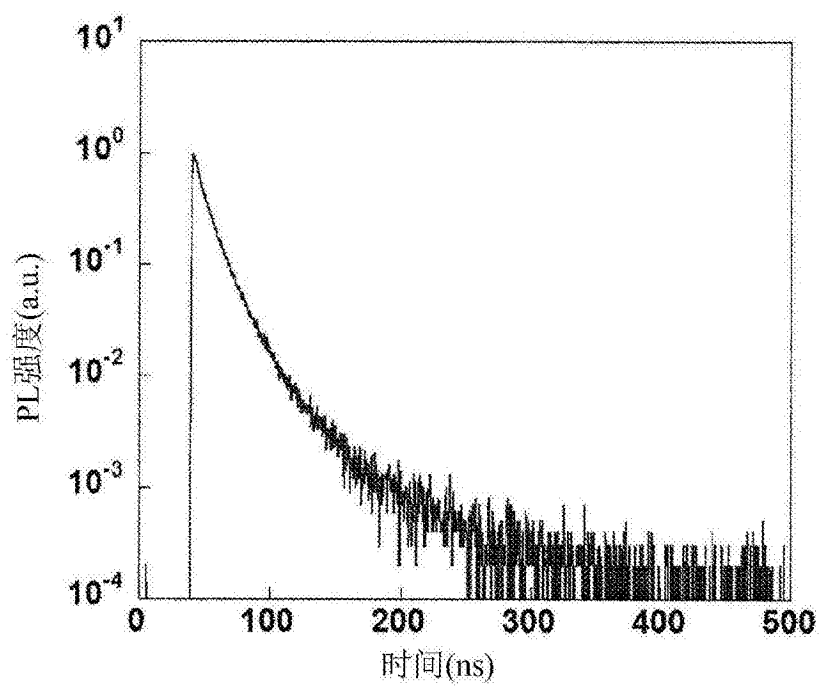


图5

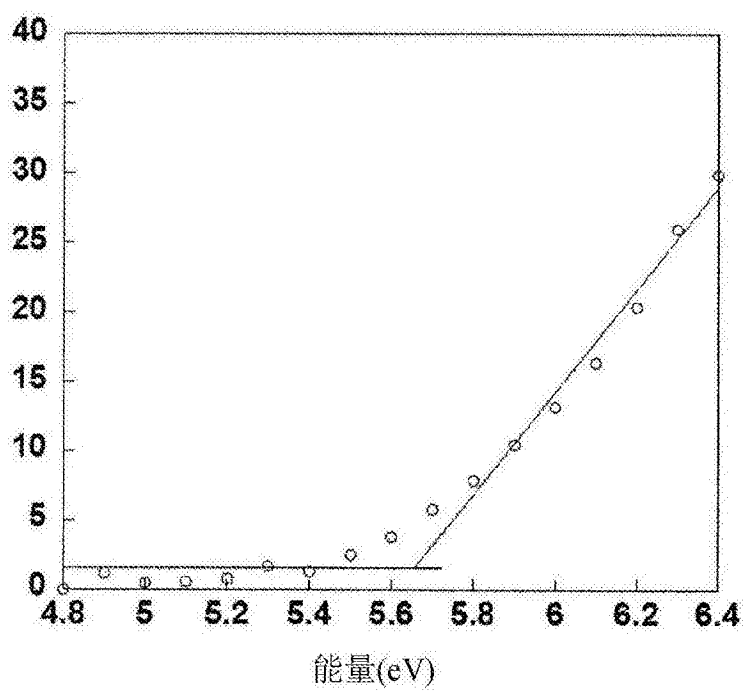


图6

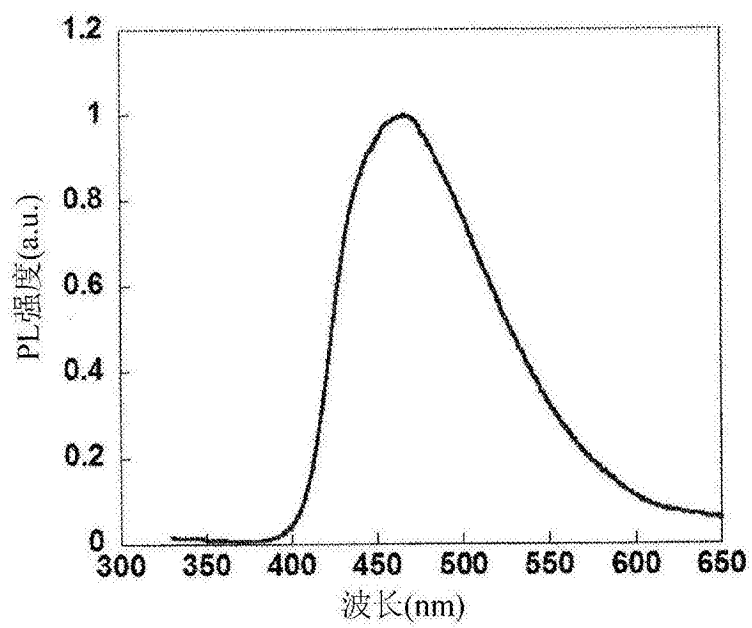


图7

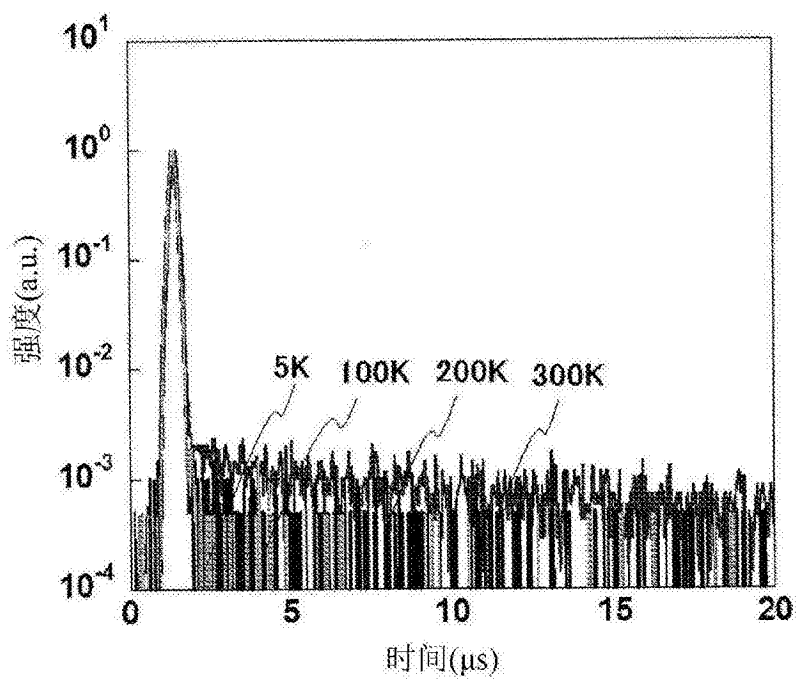


图8

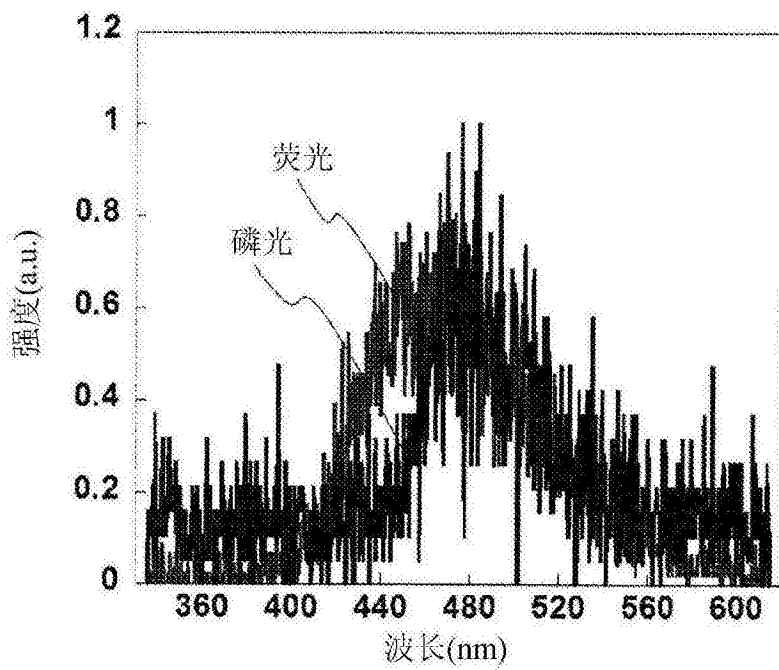


图9

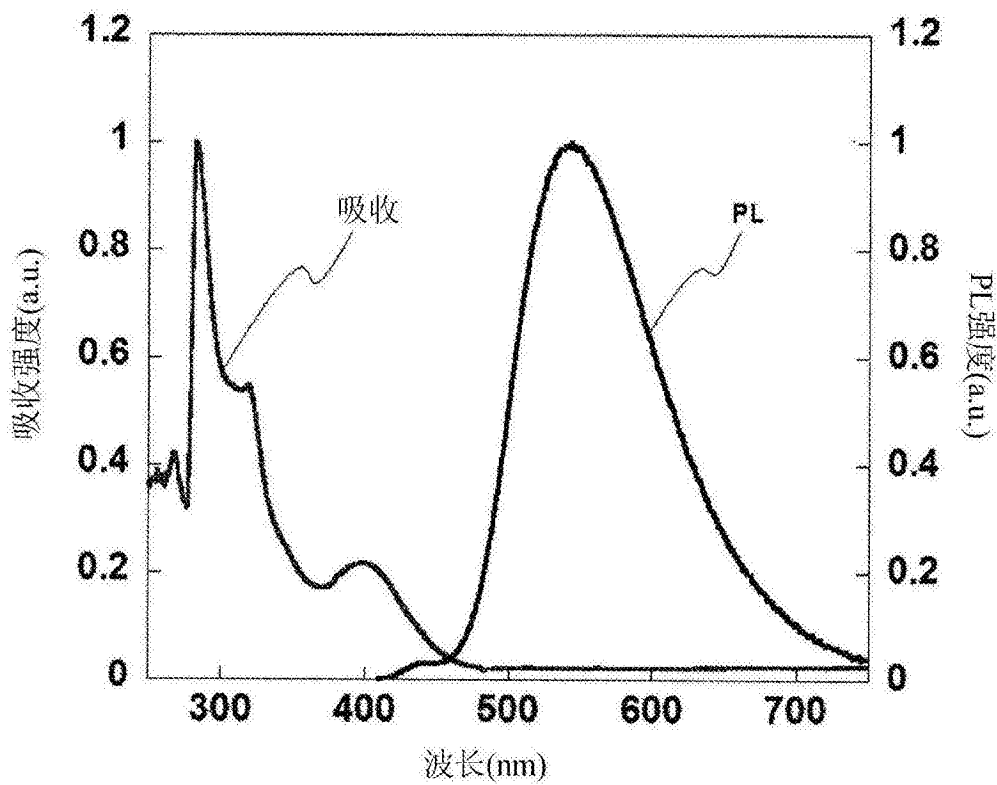


图10

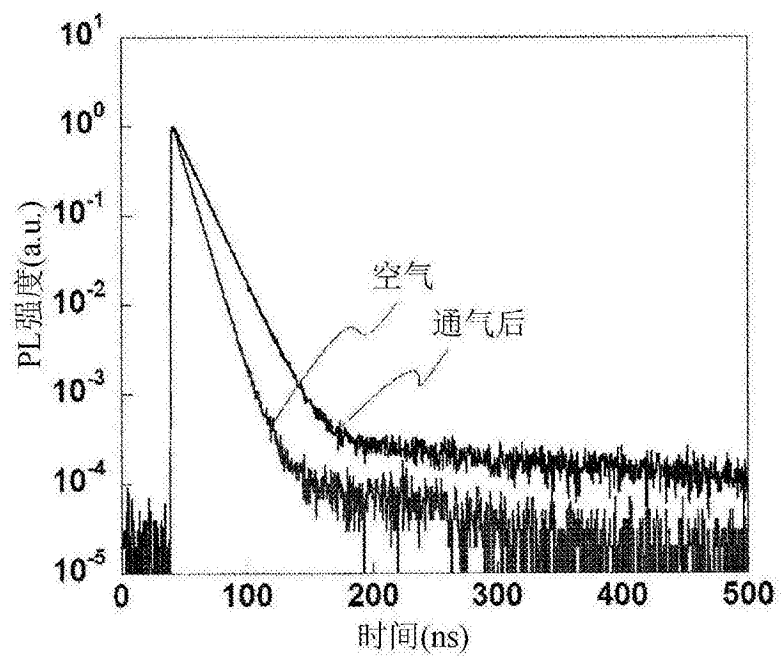


图11

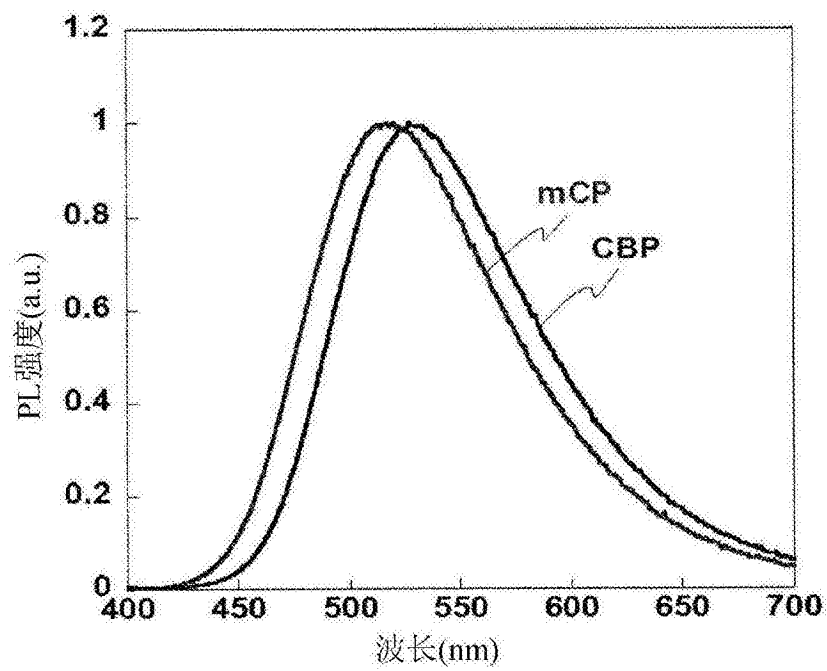


图12

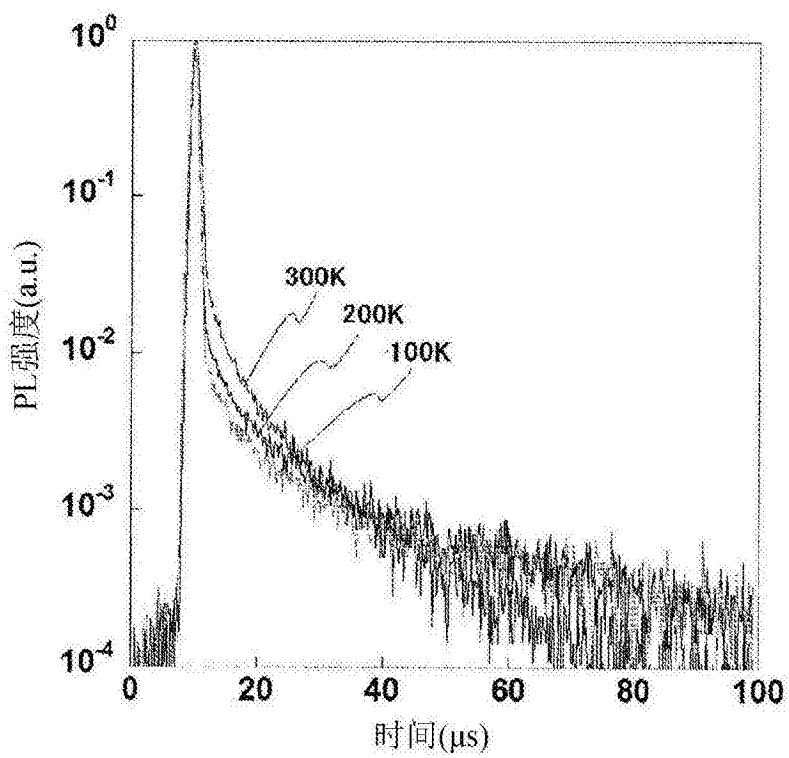


图13

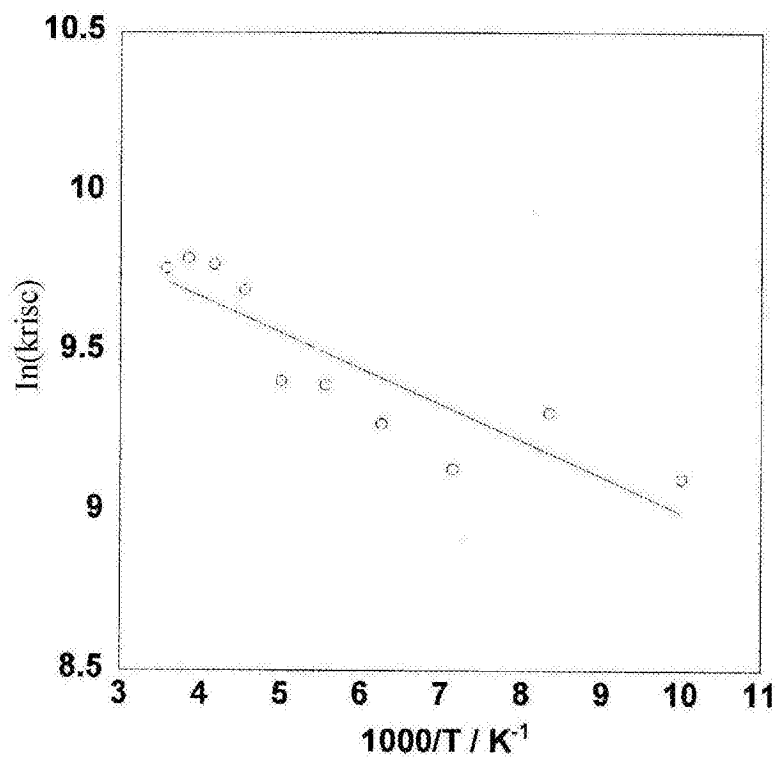


图14

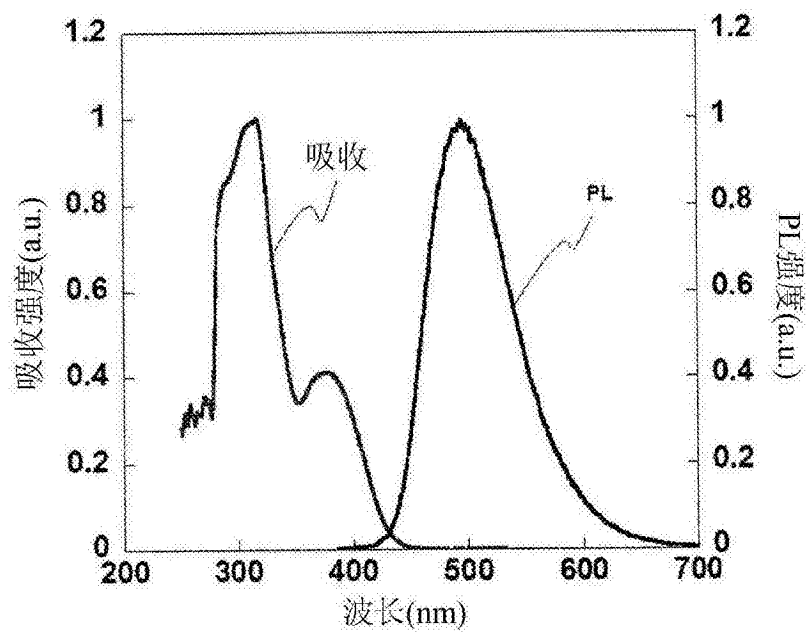


图15

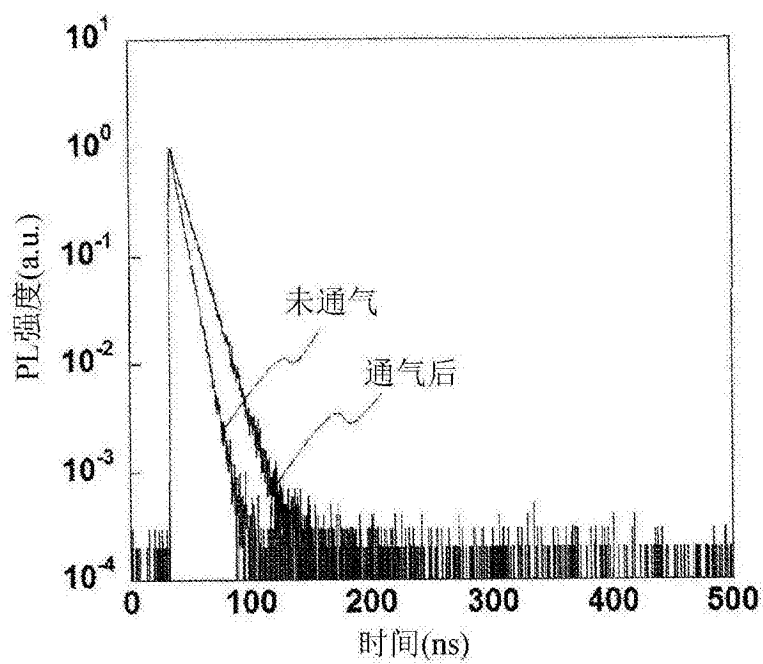


图16

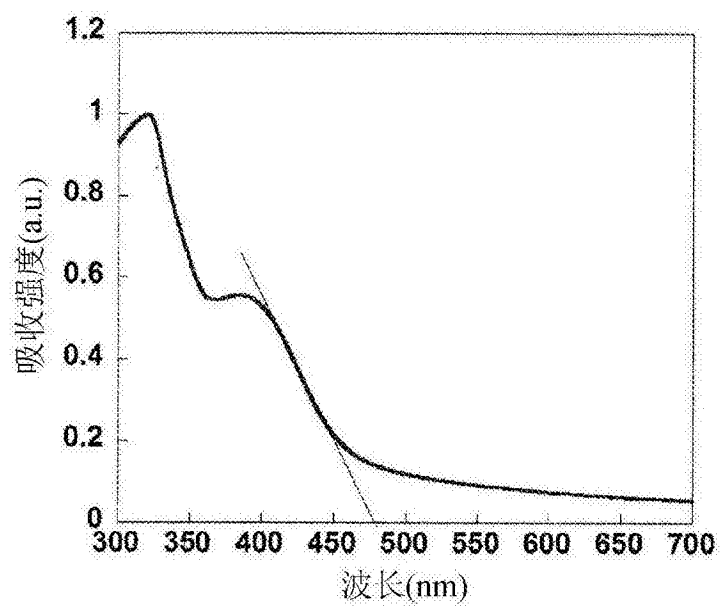


图17

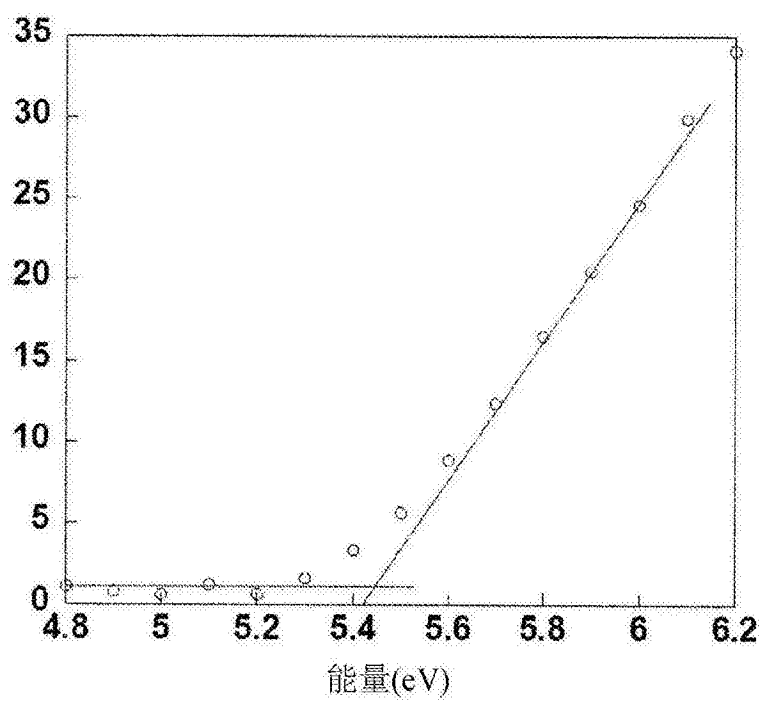


图18

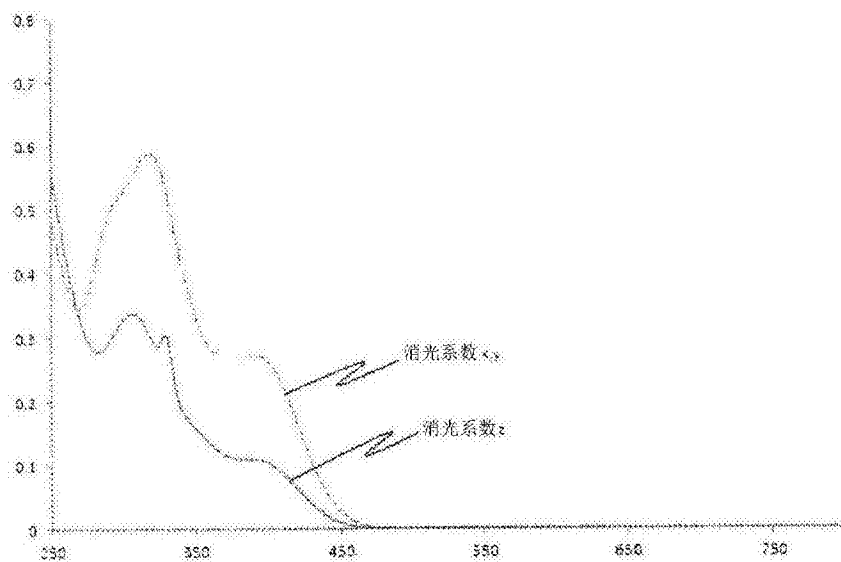


图19

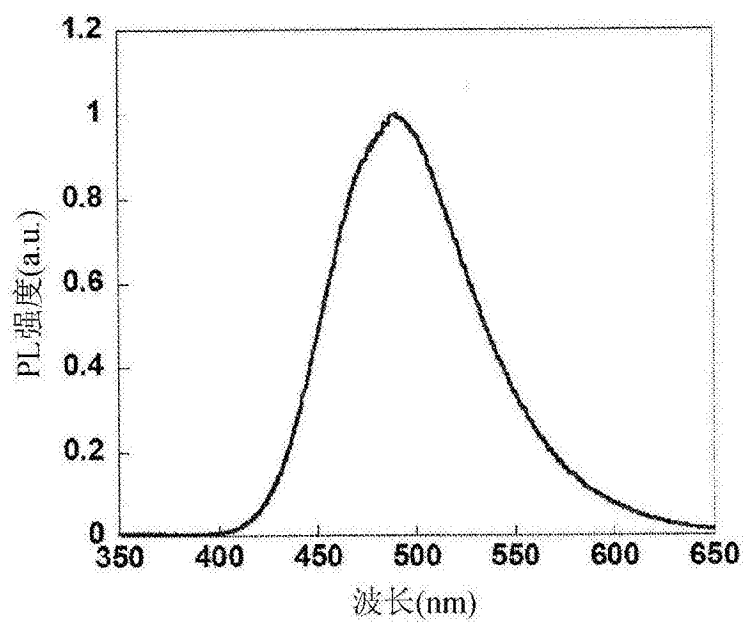


图20

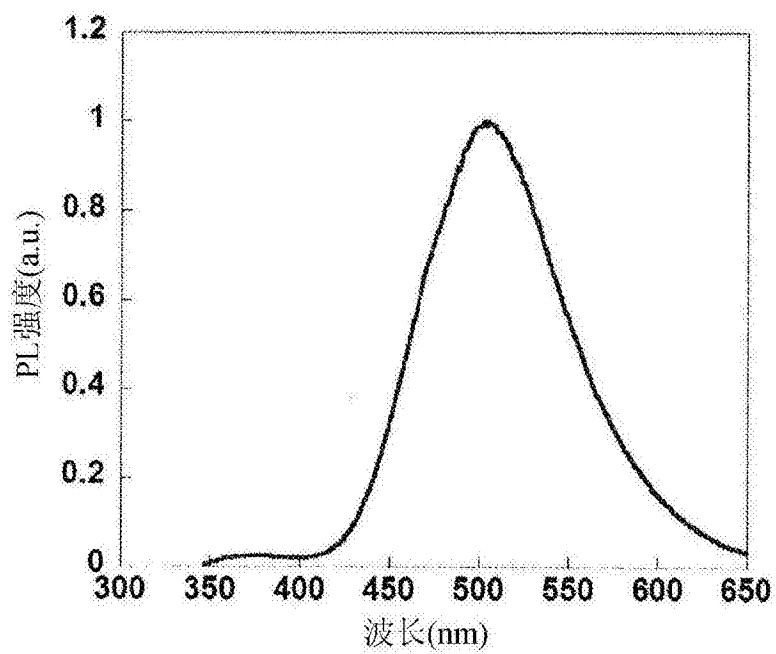


图21

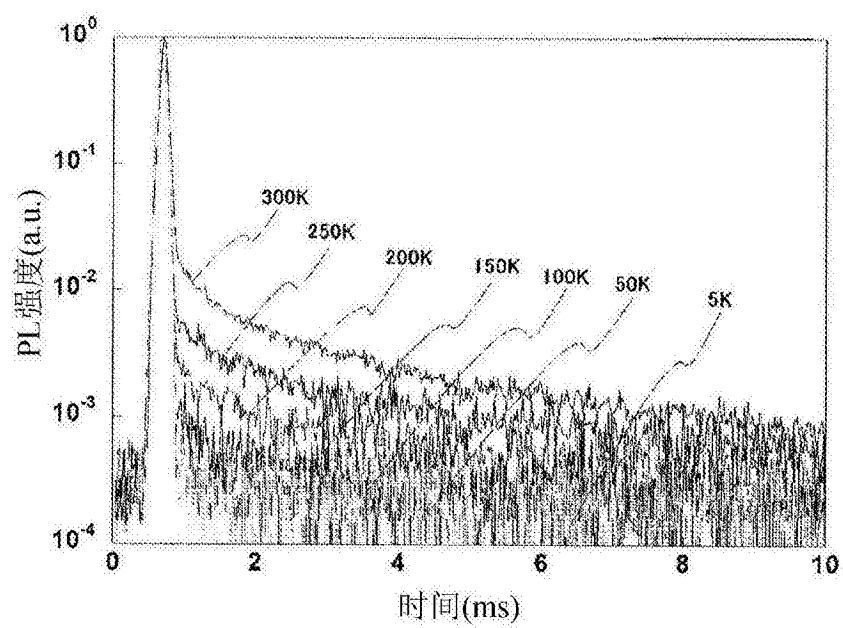


图22

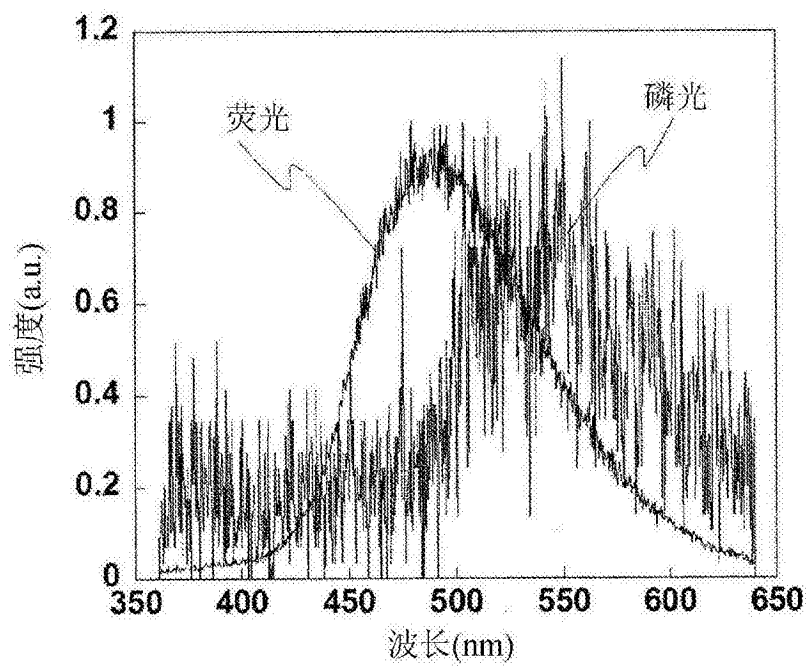


图23

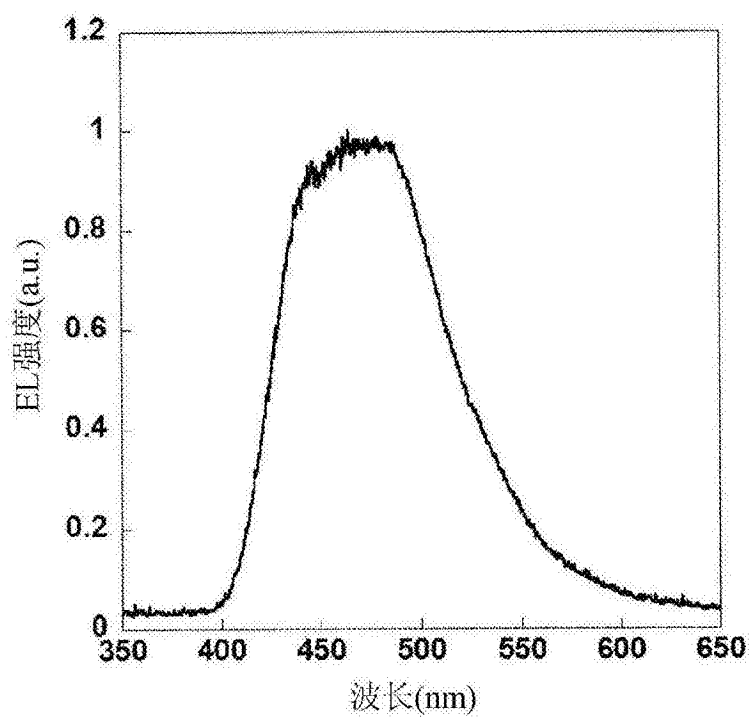


图24

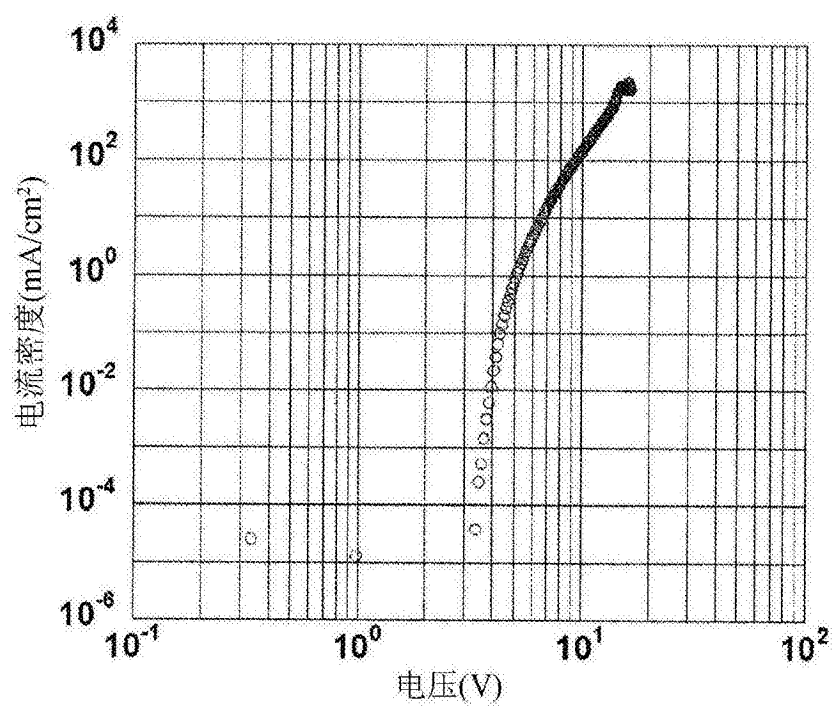


图25

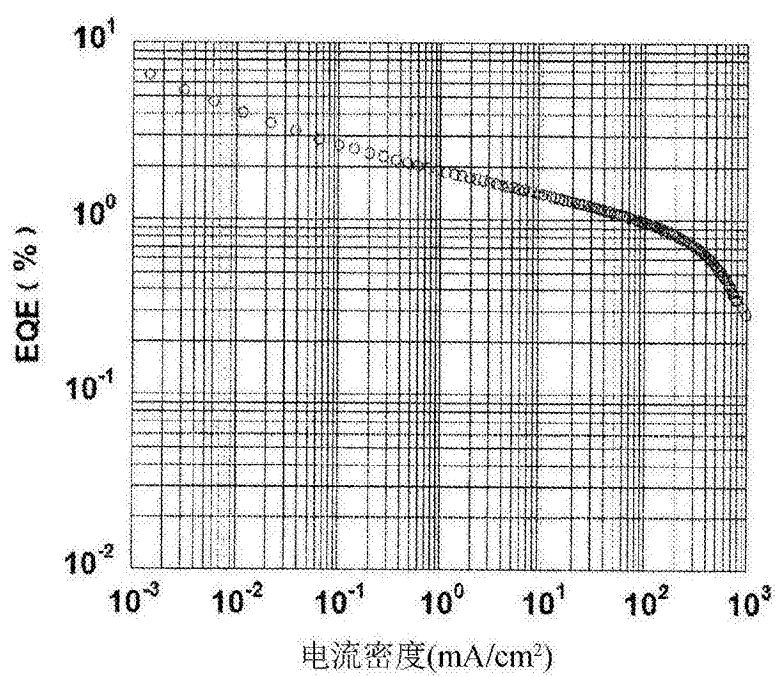


图26

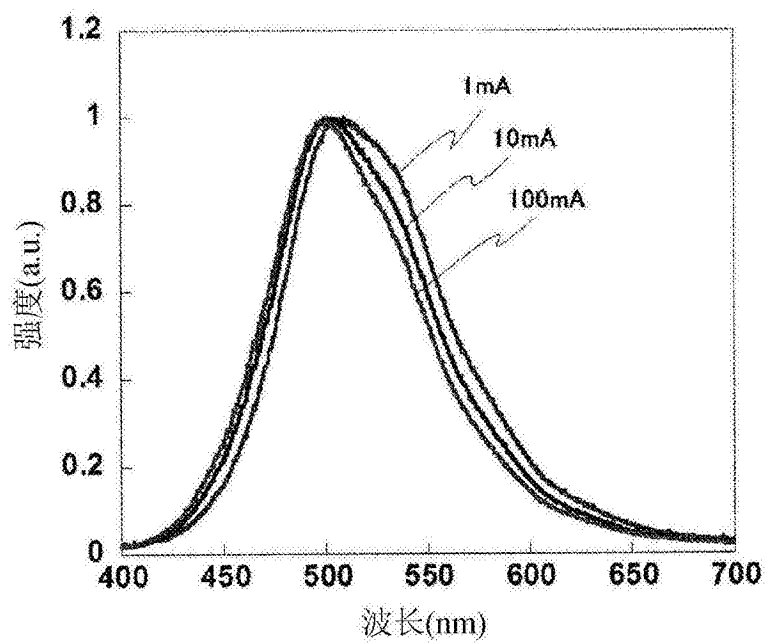


图27

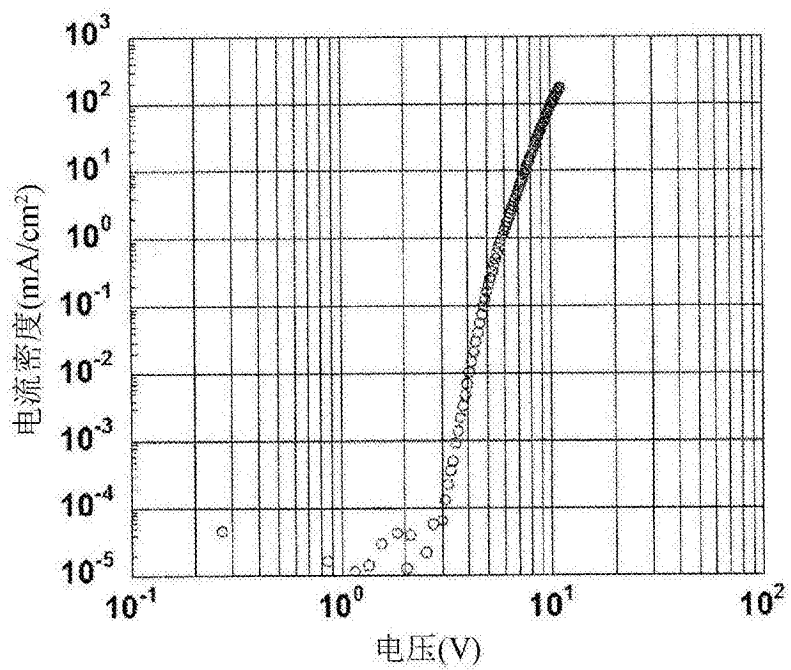


图28

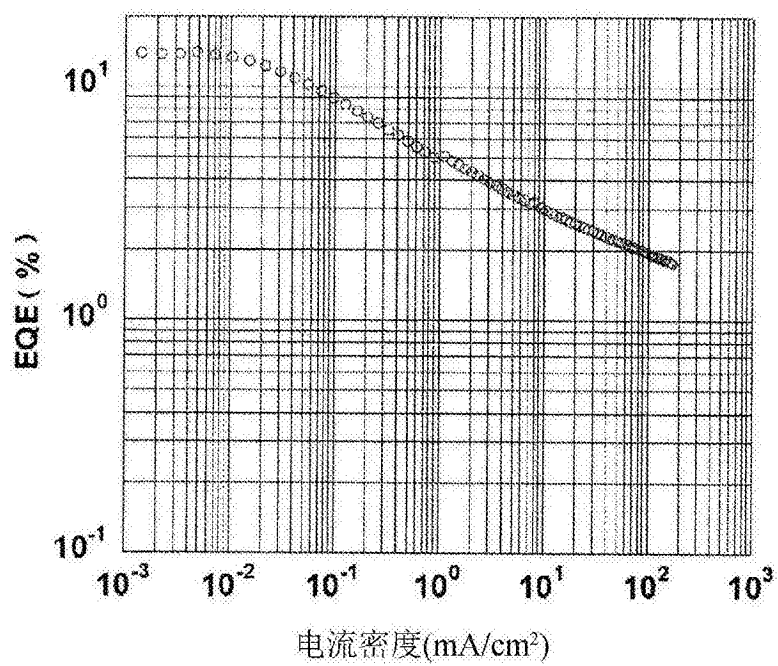


图29

专利名称(译)	发光材料、有机发光元件及化合物		
公开(公告)号	CN106062127A	公开(公告)日	2016-10-26
申请号	CN201580012014.8	申请日	2015-03-04
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	野田大贵 种田将嗣 志津功将 田中启之 安达千波矢		
发明人	野田大贵 种田将嗣 志津功将 田中启之 安达千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/88 C07D403/10 C07D417/10 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0061 C07D209/88 C07D403/10 C07D403/14 C07D417/10 C07D417/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1059 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5016		
代理人(译)	张世俊		
优先权	2014044863 2014-03-07 JP		
其他公开文献	CN106062127B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的通式(1)所表示的化合物可以用作发光材料。在通式(1)中，Ar₁ ~ Ar₃表示经取代或未经取代的芳基，Ar₁ ~ Ar₃中的至少一个为N位经包含吸电子基的基取代的咔唑基。通式(1)

