



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103688384 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201280035233. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 07. 13

H01L 51/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 255/58 (2006. 01)

2011-157032 2011. 07. 15 JP

C07D 209/86 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07D 519/00 (2006. 01)

2014. 01. 15

C09K 11/06 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/067970 2012. 07. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/011955 JA 2013. 01. 24

(71) 申请人 国立大学法人九州大学

地址 日本福冈县

(72) 发明人 中川哲也 安达千波矢

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书3页 说明书20页 附图6页

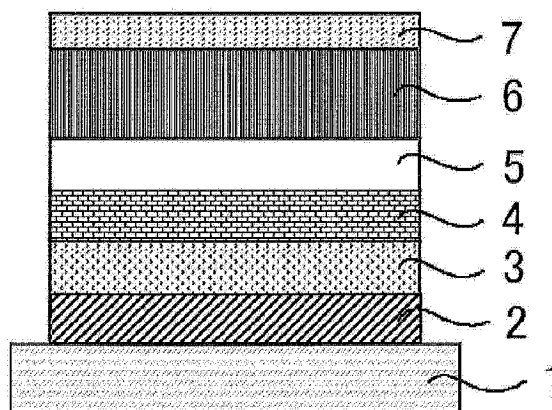
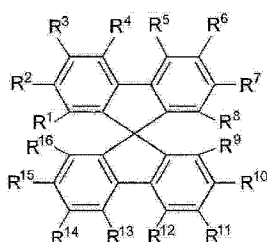
(54) 发明名称

迟滞荧光材料及使用其的有机电致发光元件

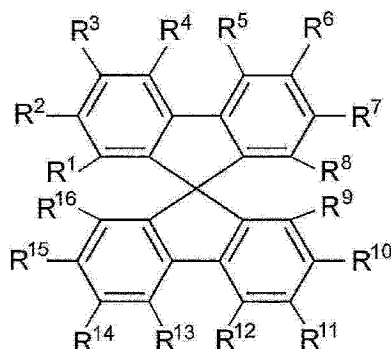
(57) 摘要

一种迟滞荧光材料,其包含下述通式所示的化合物[R¹~R⁸中的至少一者表示给电子基团,其它表示氢原子,R⁹~R¹⁶中的至少一者表示吸电子

基团,其它表示氢原子。



1. 一种迟滞荧光材料,其包含下述通式 (1) 所示的化合物,
通式 (1)



通式 (1) 中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团, R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵ 和 R¹⁶ 各自独立地为氢原子或吸电子基团,至少一者表示吸电子基团。

2. 根据权利要求 1 所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式 (1) 的 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 中的至少两者为给电子基团。

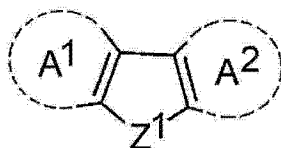
3. 根据权利要求 1 所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式 (1) 的 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 中的至少一者为给电子基团, R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 中的至少一者为给电子基团。

4. 根据权利要求 1 所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式 (1) 的 R² 和 R³ 中的至少一者为给电子基团, R⁶ 和 R⁷ 中的至少一者为给电子基团。

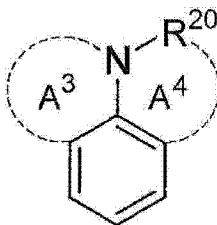
5. 根据权利要求 1 所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式 (1) 的 R² 或 R³ 为给电子基团, R⁶ 或 R⁷ 为给电子基团。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 中的至少一者为包含下述通式 (2) ~ (4) 所示的任意骨架的给电子基团,

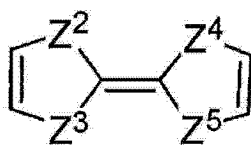
通式 (2)



通式 (3)



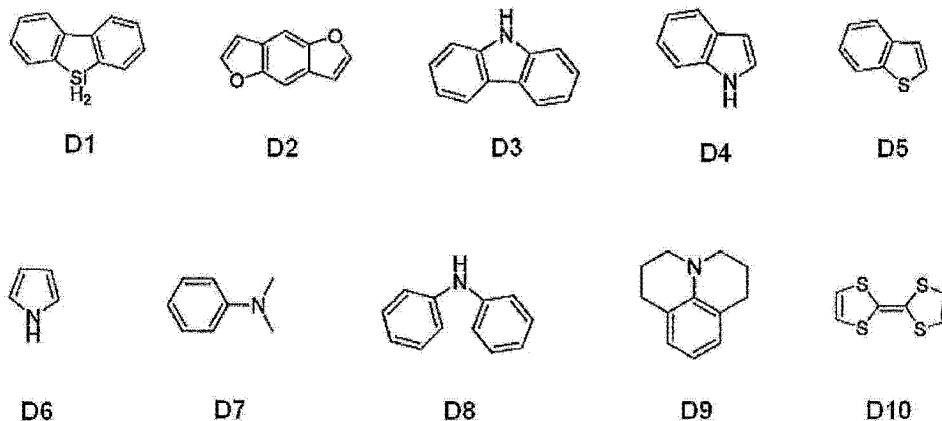
通式 (4)



通式 (2) 中, Z¹ 表示氮原子、氧原子、硫原子或硅原子,作为 A¹ 和 A²,可以各自独立地形成

成芳香环、芳香杂环、脂肪环或非芳香族杂环,通式(3)中, R^{20} 表示氢原子、芳基或用于形成 A^4 所示的环结构所需的原子组,作为 A^3 和 A^4 ,可以各自独立地形成芳香杂环或非芳香族杂环,通式(4)中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自独立地表示氧原子或硫原子。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含下述D1~D10中的任意骨架的给电子基团,



8. 根据权利要求7所述的迟滞荧光材料,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含所述D3或D9所示骨架的给电子基团。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少两者为吸电子基团。

10. 根据权利要求1~8中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少一者为吸电子基团, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为吸电子基团。

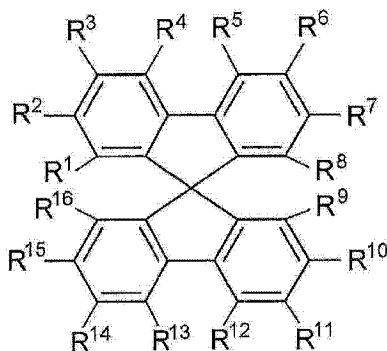
11. 根据权利要求1~8中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^{10} 或 R^{11} 为吸电子基团, R^{14} 或 R^{15} 为吸电子基团。

12. 根据权利要求1~8中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^{10} 或 R^{11} 为氰基, R^{14} 或 R^{15} 为氰基。

13. 一种有机电致发光元件,其特征在于,其具有阳极、阴极、以及所述阳极与所述阴极之间的包含发光层的至少一层有机层,所述发光层中包含权利要求1~12中任一项所述的迟滞荧光材料。

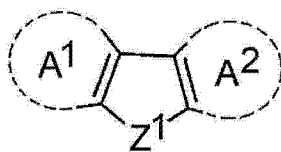
14. 一种化合物,其由下述通式(1')表示,

通式(1')

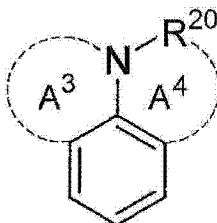


通式(1')中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示包含下述通式(2)~(4)所示的任意骨架的给电子基团, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15}

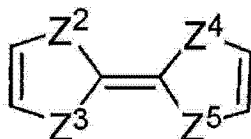
和 R^{16} 各自独立地为氢原子或吸电子基团,至少一者表示吸电子基团,
通式 (2)



通式 (3)

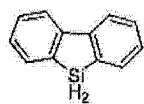


通式 (4)

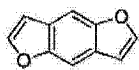


通式 (2) 中, Z^1 表示氮原子、氧原子、硫原子或硅原子,作为 A^1 和 A^2 ,可以各自独立地形成芳香环、芳香杂环、脂肪环或非芳香族杂环,通式 (3) 中, R^{20} 表示氢原子、芳基或用于形成 A^4 所示的环结构所需的原子组,作为 A^3 和 A^4 ,可以各自独立地形成芳香杂环或非芳香族杂环,通式 (4) 中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自独立地表示氧原子或硫原子。

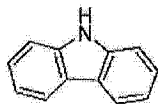
15. 根据权利要求 14 所述的化合物,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含下述 D1 ~ D8 所示的任意骨架的给电子基团,



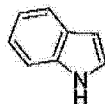
D1



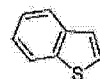
D2



D3



D4



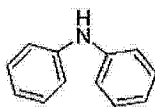
D5



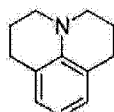
D6



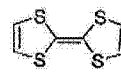
D7



D8



D9



D10

。

16. 根据权利要求 15 所述的化合物,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含所述 D9 所示骨架的给电子基团。

迟滞荧光材料及使用其的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光效率高的新型迟滞荧光材料及在发光层中使用其的有机电致发光元件（有机 EL 元件）。

背景技术

[0002] 正在积极进行提高有机电致发光元件的发光效率的研究。尤其是通过对构成有机电致发光元件的电子输送材料、空穴输送材料、发光材料等进行新的开发、组合而尝试了各种提高发光效率的办法。其中，也能见到关于利用具有螺双茛骨架的化合物的有机电致发光元件的研究，至今已经提出了几种方案。

[0003] 例如，专利文献 1 中记载了：将具有螺双茛骨架的化合物用于空穴阻挡层的磷光有机电致发光元件。另外，专利文献 2 中记载了：使用具有键合有两个唑基的螺双茛骨架的化合物作为发光层的主体材料的有机电致发光元件。此外，专利文献 3 中记载了：使用具有用苯基乙烯基、苯基取代了的螺双茛骨架的化合物作为发光层的主体材料的有机电致发光元件。另外，专利文献 4 中记载了：具备仅由具有用联苯基取代了的螺双茛骨架的化合物构成的发光层的有机电致发光元件。另外，专利文献 5 中记载了：具有仅由用 1～3 个螺双茛环取代了的苯或萘化合物构成的发光层的有机电致发光元件。另外，专利文献 6 中记载了：具有仅由用 3～6 个螺双茛环取代了的苯化合物构成的发光层的有机电致发光元件。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1：日本特表 2006-528836 号公报

[0007] 专利文献 2：日本特开 2010-27681 号公报

[0008] 专利文献 3：日本特开 2001-307879 号公报

[0009] 专利文献 4：日本特开平 7-278537 号公报

[0010] 专利文献 5：日本特开 2002-121547 号公报

[0011] 专利文献 6：日本特开 2006-256982 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 关于如此具有螺双茛骨架的化合物，迄今已进行了各种研究，关于在有机电致发光元件中的应用已经提出了几种方案。然而，不能说对所有具有螺双茛骨架的化合物进行了彻底的研究。尤其是关于具有螺双茛骨架的化合物作为有机电致发光元件的发光材料的用途，只不过对一部分化合物确认了有用性。另外，在具有螺双茛骨架的化合物的化学结构与该化合物作为发光材料的有用性之间，尚未发现明确的关系，根据化学结构来预测作为发光材料的有用性处于困难的状况。进而，具有螺双茛骨架的化合物不一定容易合成，因此提供化合物自身也伴有困难。本发明人等考虑这些问题，为了合成具有螺双茛骨架的各种化合物、详细评价其作为有机电致发光元件的发光材料的有用性而进行了研究。另外，还为

了导出作为发光材料有用的化合物的通式、归纳发光效率高的有机电致发光元件的构成而进行了深入研究。

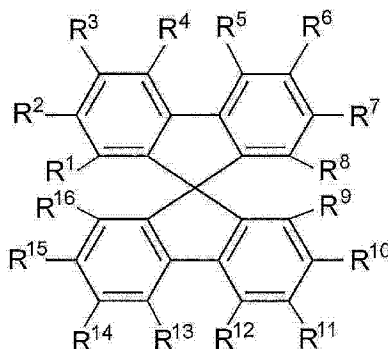
[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现具有螺双茈骨架的特定的化合物作为有机电致发光元件的迟滞荧光材料具有优异的性质。本发明人等基于该见解,作为解决上述问题的手段,提供以下的本发明。

[0016] [1] 一种迟滞荧光材料,其包含下述通式(1)所示的化合物。

[0017] 通式(1)

[0018]



[0019] [通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示给电子基团。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或吸电子基团,至少一者表示吸电子基团。]

[0020] [2] 根据[1]所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少两者为给电子基团。

[0021] [3] 根据[1]所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一者为给电子基团, R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为给电子基团。

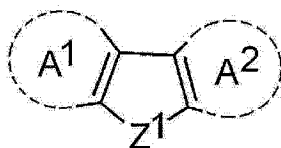
[0022] [4] 根据[1]所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^2 和 R^3 中的至少一者为给电子基团, R^6 和 R^7 中的至少一者为给电子基团。

[0023] [5] 根据[1]所述的迟滞荧光材料,其特征在于,通式(1)的 R^2 或 R^3 为给电子基团, R^6 或 R^7 为给电子基团。

[0024] [6] 根据[1]~[5]中任一项所述的迟滞荧光材料,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含下述通式(2)~(4)所示的任意骨架的给电子基团。

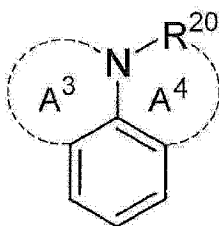
[0025] 通式(2)

[0026]



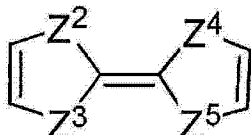
[0027] 通式(3)

[0028]



[0029] 通式 (4)

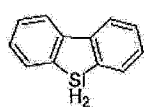
[0030]



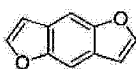
[0031] [通式 (2) 中, Z^1 表示氮原子、氧原子、硫原子或硅原子, 作为 A^1 和 A^2 , 可以各自独立地形成芳香环、芳香杂环、脂肪环或非芳香族杂环。通式 (3) 中, R^{20} 表示氢原子、芳基或用于形成 A^4 所示的环结构所需的原子组, 作为 A^3 和 A^4 , 可以各自独立地形成芳香杂环或非芳香族杂环。通式 (4) 中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自独立地表示氧原子或硫原子。]

[0032] [7] 根据 [1] ~ [5] 中任一项所述的迟滞荧光材料, 其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含下述 D1 ~ D10 中的任意骨架的给电子基团。

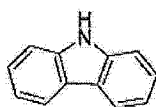
[0033]



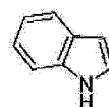
D1



D2



D3



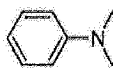
D4



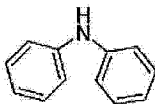
D5



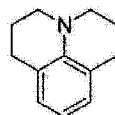
D6



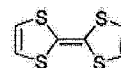
D7



D8



D9



D10

[0034] [8] 根据 [7] 所述的迟滞荧光材料, 其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含前述 D3 或 D9 所示骨架的给电子基团。

[0035] [9] 根据 [1] ~ [8] 中任一项所述的迟滞荧光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少两者为吸电子基团。

[0036] [10] 根据 [1] ~ [8] 中任一项所述的迟滞荧光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少一者为吸电子基团, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为吸电子基团。

[0037] [11] 根据 [1] ~ [8] 中任一项所述的迟滞荧光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 R^{10} 或 R^{11} 为吸电子基团, R^{14} 或 R^{15} 为吸电子基团。

[0038] [12] 根据 [1] ~ [8] 中任一项所述的迟滞荧光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 R^{10} 或 R^{11} 为氰基, R^{14} 或 R^{15} 为氰基。

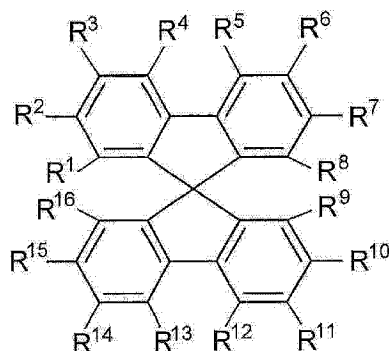
[0039] [13] 一种有机电致发光元件, 其特征在于, 其具有阳极、阴极、以及前述阳极与前述阴极之间的包含发光层的至少一层有机层, 前述发光层中包含 [1] ~ [12] 中任一项所述

的迟滞荧光材料。

[0040] [14] 一种化合物,其由下述通式(1')表示。

[0041] 通式(1')

[0042]



[0043] [通式(1')中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或给电子基团,至少一者表示包含上述通式(2)~(4)所示的任意骨架的给电子基团。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或吸电子基团,至少一者表示吸电子基团。]

[0044] [15] 根据[14]所述的化合物,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含上述 D1~D8 所示的任意骨架的给电子基团。

[0045] [16] 根据[15]所述的化合物,其特征在于, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含前述 D9 所示骨架的给电子基团。

[0046] 发明的效果

[0047] 本发明的迟滞荧光材料为具有螺双芴骨架的新型迟滞荧光材料。若将本发明的迟滞荧光材料用作发光材料,则能够提供发光效率高的有机电致发光元件。

附图说明

[0048] 图1是示出实施例的有机电致发光元件的层结构的截面示意图。

[0049] 图2是实施例1中的共蒸镀膜的发光光谱。

[0050] 图3是示出实施例1中的PL瞬态衰减的曲线图。

[0051] 图4是实施例1中的有机电致发光元件的发光光谱。

[0052] 图5是示出实施例1中的温度与发光效率的关系的曲线图。

[0053] 图6是示出实施例1中的长寿命发光与短寿命发光的强度比和温度的倒数的关系的曲线图。

[0054] 图7是示出实施例1中的电流密度与外量子效率的关系的曲线图。

[0055] 图8是示出实施例1中的电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性的曲线图。

[0056] 图9是实施例42中的溶液的发光光谱。

[0057] 图10是示出实施例42中的PL瞬态衰减的曲线图。

[0058] 图11是示出实施例43中的PL瞬态衰减的曲线图。

具体实施方式

[0059] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的技术特征的说明是基于本发明

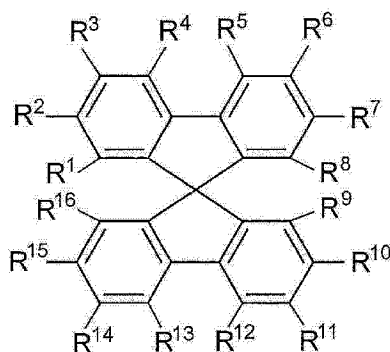
的代表性的实施方式、具体例子而做出的,但本发明并不限于这些实施方式、具体例子。需要说明的是,本说明书中,使用“~”来表示的数值范围意味着包含“~”前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0060] [通式(1)所示的化合物]

[0061] 本发明的迟滞荧光材料的特征在于,包含下述通式(1)所示的化合物。因此,首先对通式(1)所示的化合物进行说明。

[0062] 通式(1)

[0063]



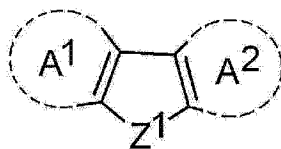
[0064] 通式(1)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或给电子基团。其中,它们中的至少一者表示给电子基团。它们中的两个以上表示给电子基团时,两个以上的给电子基团可以相同也可以不同。优选相同的情况。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 当中表示给电子基团的基团优选为 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的任一者以上、理想的是两个以上,更优选为 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 中的任一者以上、理想的是两个以上。进一步优选为 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 中的任一者以上、理想的是两个以上,为两个时,优选为 R^2 和 R^3 中的任一者、和 R^6 和 R^7 中的任一者。

[0065] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 所表示的给电子基团是在键合于螺双芴环时具有对螺双芴环供给电子的性质的基团。给电子基团可以为芳香族基、杂芳香族基、脂肪族基中的任一种,也可以为这些中的两种以上复合而成的基团。作为给电子基团的例子,可列举出烷基(直链状、支链状、环状均可,优选为碳数1~6,更优选为碳数1~3,作为具体例子,可列举出甲基、乙基、丙基、戊基、己基、异丙基)、烷氧基(直链状、支链状、环状均可,优选为碳数1~6,更优选为碳数1~3,作为具体例子,可列举出甲氧基)、氨基或取代氨基(优选为用芳香族基取代了的氨基,作为具体例子,可列举出二苯基氨基、苯胺基、甲苯氨基)、芳基(可以为单环也可以为稠环,还可以进一步用芳基取代,作为具体例子,可列举出苯基、联苯基、三联苯基)、含杂环结构的给电子基团(优选为包含具有氮原子或硫原子的杂环结构的给电子基团。作为具体例子,可列举出苯硫基、苯并苯硫基、久洛尼定基(julolidinyl group)、吡咯基、咪唑基、呋唑基)等。关于给电子基团,例如 σ_p 值优选为-0.06以下、更优选为-0.14以下、进一步优选为-0.28以下。

[0066] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者优选为包含下述通式(2)~(4)所示的任意骨架的给电子基团。

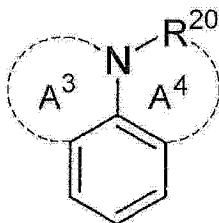
[0067] 通式(2)

[0068]



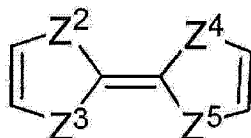
[0069] 通式 (3)

[0070]



[0071] 通式 (4)

[0072]



[0073] 通式 (2) 中, Z^1 表示氮原子、氧原子、硫原子或硅原子。另外, 通式 (2) 中的 A^1 和 A^2 可以各自独立地形成芳香环、芳香杂环、脂肪环或非芳香族杂环, 也可以不形成这些环。例如, Z^1 为氮原子时, A^1 和 A^2 两者都形成苯环时, 通式 (2) 表示咪唑骨架。另外, A^1 形成苯环而 A^2 不形成环结构时, 通式 (2) 表示吡啶骨架。进而, A^1 和 A^2 两者都不形成环结构时, 通式 (2) 表示吡咯骨架。作为其它例子, Z^1 为硅原子时, A^1 和 A^2 两者都形成苯环时, 通式 (2) 表示硅杂芴 (silafluorene) 骨架。另外, Z^1 为硫原子时, A^1 形成苯环而 A^2 不形成环结构时, 通式 (2) 表示苯并噻吩骨架。

[0074] 通式 (2) 的 A^1 和 A^2 形成环结构时, 该环结构也可以是多个环稠合而成的稠环结构。这种稠环可以是芳香环彼此稠合而成的, 也可以是芳香杂环彼此稠合而成的, 也可以是脂肪环彼此稠合而成的, 还可以是像芳香环和芳香杂环这样不同种类的环稠合而成的, 没有特别限制。另外, 稠合的环彼此可以相同也可以不同。例如, Z^1 为硫原子时, A^1 形成咪唑环与苯环稠合而成的环结构, A^2 不形成环结构时, 通式 (2) 表示苯并二咪唑骨架。

[0075] 通式 (2) 的 A^1 和 A^2 可以形成的环结构优选为芳香环或芳香杂环, 更优选为芳香环。

[0076] A^1 和 A^2 可以形成的芳香环可以为苯环。作为 A^1 和 A^2 可以形成的芳香杂环, 例如可列举出咪唑环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环。作为 A^1 和 A^2 可以形成的脂肪环, 可列举出环戊烯环、环己烯环、环庚烯环、环戊二烯环、环己二烯环、环庚二烯环、环庚三烯环。作为 A^1 和 A^2 可以形成的非芳香族杂环, 例如可列举出吡咯啉环、咪唑啉环、吡唑啉环。作为 A^1 和 A^2 可以形成的稠环, 例如可列举出萘环、蒽环、菲环、芘环、吲哚环、异吲哚环、吡啶环、苯并吡啶环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹唑啉环、喹喔啉环、酞嗪环、蝶啶环、咕吨环、咪唑环、菲啶环、吡啶环、吩嗪环、菲咯啉环等。

[0077] 通式 (3) 中, R^{20} 表示氢原子、芳基或用于形成 A^4 所示的环结构所需的原子组。另

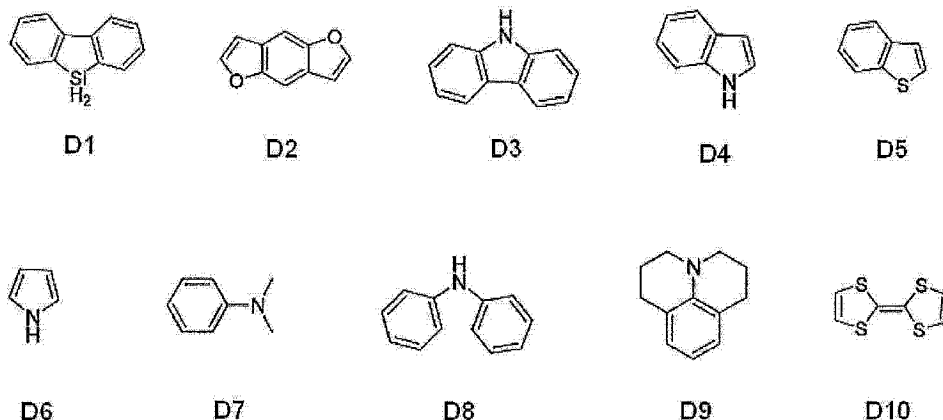
外,通式(3)中的 A^3 和 A^4 可以各自独立地形成芳香杂环或非芳香族杂环,也可以不形成这些环。关于 A^3 和 A^4 可以形成的芳香杂环或非芳香族杂环的具体例子,可以参照上述 A^1 和 A^2 可以形成的芳香杂环或非芳香族杂环的具体例子。另外, R^{20} 可以采取的芳基可以包含一个芳香环,也可以具有两个以上的芳香环稠合而成的结构。芳基的成环碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10(即苯环、萘环)、最优选为苯基。

[0078] 作为通式(3)所示结构的例子,例如, R^{20} 为氢原子且 A^3 不形成环结构时,通式(3)表示苯胺骨架。另外, R^{20} 为苯环且 A^3 不形成环结构时,通式(3)表示二苯胺骨架。此外, R^{20} 为用于形成哌啶环所需的原子组, A^3 形成哌啶环时,通式(3)表示久洛尼定(julolidine)骨架。

[0079] 通式(4)中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自独立地表示氧原子或硫原子。这些原子可以相同也可以不同,优选相同的情况。

[0080] 以下例示出通式(2)~(4)所示的环结构的优选的具体例子。其中,本发明中可以采用的环结构并不由这些具体例子做出限定性的解释。

[0081]



[0082] 在通式(2)~(4)所示的骨架上键合的原子或原子组可以以取代基整体表现出给电子性的方式来选择。作为可以在这些骨架上键合的代表性的取代基,可列举出烷基、烷氧基、芳基、芳氧基。另外,采用给电子基团作为取代基也是优选的。

[0083] 本说明书中所说的烷基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。优选直链状或支链状的烷基。烷基的碳数优选为1~20、更优选为1~12、进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3(即,甲基、乙基、正丙基、异丙基)。作为环状的烷基,例如可列举出环戊基、环己基、环庚基。

[0084] 本说明书中所说的芳基可以包含一个芳香环,也可以具有两个以上芳香环稠合而成的结构。芳基的成环碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10(即苯基、1-萘基、2-萘基)、最优选为苯基。

[0085] 本说明书中所说的烷氧基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。优选直链状或支链状的烷氧基。烷氧基的碳数优选为1~20、更优选为1~12、进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3(即,甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基)。作为环状的烷氧基,例如可列举出环戊氧基、环己氧基、环庚氧基。

[0086] 本说明书中所说的芳氧基可以包含一个芳香环,也可以具有两个以上芳香环稠合

而成的结构。芳氧基的碳数优选为 6 ~ 22、更优选为 6 ~ 18、进一步优选为 6 ~ 14、更进一步优选为 6 ~ 10 (即, 苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基)。

[0087] 通式 (1) 的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示氢原子或吸电子基团。其中, 它们中的至少一者表示吸电子基团。它们中的两个以上表示吸电子基团时, 两个以上的吸电子基团可以相同也可以不同。优选相同的情况。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 当中表示吸电子基团的基团优选为 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的任一者以上、理想的是两个以上, 更优选为 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的任一者以上、理想的是两个以上。进一步优选为 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的任一者以上、理想的是两个以上, 为两个时, 优选为 R^{10} 和 R^{11} 中的任一者、和 R^{14} 和 R^{15} 中的任一者。

[0088] 通式 (1) 的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 所表示的吸电子基团是在键合于螺双苈环时具有从螺双苈环吸引电子的性质的基团。吸电子基团可以为芳香族基、杂芳香族基、脂肪族基中的任意种, 也可以是它们中的两个以上复合而成的基团。作为吸电子基团的例子, 可列举出硝基、全氟烷基 (优选为碳数 1 ~ 6, 更优选为碳数 1 ~ 3, 作为具体例子, 可列举出三氟甲基)、磺酰基、含杂环结构的吸电子基团 (作为这种吸电子基团的组, 例如可列举出三嗪基以外的吸电子基团的组, 优选为包含具有氮原子或硫原子的杂环结构的吸电子基团, 作为具体例子, 可列举出噁二唑基 (oxadiazolyl group)、苯并噻二唑基 (benzothiadiazolyl group)、四唑基、噻唑基、咪唑基等)、含氧化膦结构的基团、氰基等。对于吸电子基团, 例如 σp 值优选为 0.02 以上、更优选为 0.34 以上、进一步优选为 0.62 以上。另外, 作为优选的吸电子基团, 可列举出氰基或比氰基的电子吸引力更大的基团 (例如硝基)。

[0089] 作为通式 (1) 所示的化合物的集合体, 可以规定各种化合物组。例如, 可列举出 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为也可以用给电子基团取代了的二芳基氨基、且 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的至少一者为氰基的化合物组; 从通式 (1) 排除该化合物组而得到的化合物组等。

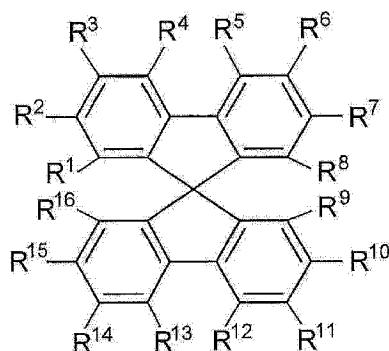
[0090] 作为通式 (1) 所示的化合物的另一个集合体, 例如也可列举出 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 当中的 11 ~ 14 个为氢原子的化合物组。此时, 优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 当中的 4 ~ 7 个为氢原子, 更优选为 6 或 7 个为氢原子。另外, 优选 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 当中的 4 ~ 7 个为氢原子、更优选 6 或 7 个为氢原子。作为优选的例子, 可列举出 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 当中的 7 个为氢原子、且 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 当中的 7 个为氢原子的化合物; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 当中的 6 个为氢原子、且 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 当中的 6 个为氢原子的化合物。

[0091] 作为通式 (1) 所示的化合物的又一个集合体, 例如也可列举出单螺双苈化合物组。该化合物组中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 不必为包含螺双苈环的基团。

[0092] 作为通式 (1) 所示的化合物的又一个集合体, 也可列举出下述通式 (1') 所述的化合物组。通式 (1') 包括新型化合物。

[0093] 通式 (1')

[0094]



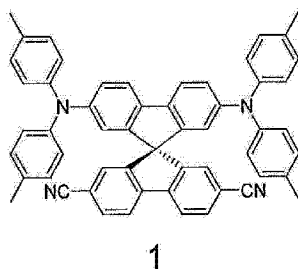
[0095] [通式(1')中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或给电子基团, 至少一者表示包含上述通式(2)~(4)所示的任意骨架的给电子基团。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢原子或吸电子基团, 至少一者表示吸电子基团。]

[0096] 可以优选地例示出通式(1')中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含上述 D1~D8 所示的任意骨架的给电子基团的化合物组。另外, 也可以优选地例示出 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一者为包含前述 D9 所示骨架的给电子基团的化合物组, 其中, 可以进一步列举出前述吸电子基团为氰基的化合物组、具有两个以上给电子基团和两个以上吸电子基团的化合物组、后述合成例 1 中合成的化合物 10 和 / 或其衍生物。

[0097] 关于通式(1)所示的化合物的分子量, 例如希望将含有该化合物的有机层通过蒸镀法进行成膜来利用时, 优选为 1500 以下、更优选为 1200 以下、进一步优选为 1000 以下、更进一步优选为 800 以下。关于分子量的下限值, 例如可以设为 350 以上。

[0098] 以下, 例示出通式(1)所示的化合物的具体例子, 但本发明中可以使用的通式(1)所示的化合物不应由这些具体例子做出限定性的解释。需要说明的是, 表中, D1~D10 表示具有上述骨架的非取代的给电子基团, CN 表示氰基, H 表示氢原子。

[0099]



[0100] [表 1]

[0101]

化合物编号	R^2	R^7	R^{10}	R^{15}	其它的 R
2	D1	D1	CN	CN	H
3	D2	D2	CN	CN	H
4	D3	D3	CN	CN	H
5	D4	D4	CN	CN	H

6	D5	D5	CN	CN	H
7	D6	D6	CN	CN	H
8	D7	D7	CN	CN	H
9	D8	D8	CN	CN	H
10	D9	D9	CN	CN	H
11	D10	D10	CN	CN	H
12	H	D1	H	CN	H
13	H	D2	H	CN	H
14	H	D3	H	CN	H
15	H	D4	H	CN	H
16	H	D5	H	CN	H
17	H	D6	H	CN	H
18	H	D7	H	CN	H
19	H	D8	H	CN	H
20	H	D9	H	CN	H
21	H	D10	H	CN	H

[0102] [表 2]

[0103]

化合物编号	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	其它的 R
22	D1	D1	CN	CN	H
23	D2	D2	CN	CN	H
24	D3	D3	CN	CN	H
25	D4	D4	CN	CN	H
26	D5	D5	CN	CN	H

27	D6	D6	CN	CN	H
28	D7	D7	CN	CN	H
29	D8	D8	CB	CN	H
30	D9	D9	CN	CN	H
31	D10	D10	CN	CN	H
32	H	D1	H	CN	H
33	H	D2	H	CN	H
34	H	D3	H	CN	H
35	H	D4	H	CN	H
36	H	D5	H	CN	H
37	H	D6	H	CN	H
38	H	D7	H	CN	H
39	H	D8	H	CN	H
40	H	D9	H	CN	H
41	H	D10	H	CN	H

[0104] 具有两个 9- 呋唑基的上述化合物 4 为公知化合物, 可以通过组合已知的化合物合成法而合成。例如, 化合物 1 可以如下合成: 将 2, 7- 二氰基螺双芴用碘化剂二碘化, 由此制成 2', 7'- 二碘化 -2, 7- 二氰基螺双芴, 然后使其与二苯胺反应, 从而合成。另外, 本发明的化合物也可以通过将取代螺双芴二溴化并使其与例如具有 D1 ~ D10 的结构的硼酸反应, 从而合成。本发明的其它化合物也可以通过根据需要进行改变这些方法、或组合已知的合成法而合成。需要说明的是, 各步骤的反应条件可以选择采用公知的反应条件。

[0105] [有机电致发光元件]

[0106] 本发明的有机电致发光元件具备如下的结构: 具有阳极、阴极、以及阳极与阴极之间的有机层。有机层至少包含发光层, 可以仅由发光层构成, 也可以除了发光层之外还具有一层以上的有机层。本发明的有机电致发光元件在发光层中包含通式 (1) 所示的化合物。

[0107] 将通式 (1) 所示的化合物作为热激活迟滞荧光材料用于有机电致发光元件的发光层时, 可以比以往更廉价地达成高的发光效率。一直以来, 为了制造发光效率高的有机电致发光元件, 积极进行了使用激子生成效率高的磷光材料的研究。然而, 使用磷光材料时, 需要利用 Ir、Pt 之类的稀有金属, 因此存在成本变高的问题。若使用迟滞荧光材料, 则不需要这种昂贵的材料, 因此能够廉价地提供发光效率高的有机电致发光元件。特别是通

式(1)所示的化合物, T1能级与S1能级的能量差(ΔE_{ST})与现有的迟滞荧光材料相比是极小的。而且, 根据使用通式(1)所示的化合物的有机电致发光元件, 能够飞跃性地提高以往较低的外量子效率。本发明的有机电致发光元件的电流效率、功率效率、亮度均极高, 达到目前世界最高水平, 是极有用的。

[0108] 本发明的有机电致发光元件具有至少将阳极、有机层和阴极层叠而成的结构。单层型有机电致发光元件的情况下, 在阳极与阴极之间仅具备发光层, 但本发明的有机电致发光元件中优选具备多个有机层。发光层以外的有机层根据其功能被称为空穴注入层、空穴输送层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层、电子注入层等, 可以适当组合使用已知的材料。作为包含阳极和阴极的具体的构成例, 可列举出: 阳极\发光层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\阴极、阳极\空穴注入层\空穴输送层\发光层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\电子注入层\阴极、阳极\空穴注入层\空穴输送层\发光层\电子注入层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\电子输送层\电子注入层\阴极、阳极\空穴注入层\空穴输送层\发光层\电子输送层\电子注入层\阴极、阳极\发光层\电子注入层\阴极、阳极\发光层\电子注入层\电子输送层\阴极、阳极\空穴注入层\发光层\空穴阻挡层\电子注入层\阴极。这些阳极\有机层\阴极的结构可以形成在基板上。此外, 本发明中可以采用的构成并不限于这些。另外, 通式(1)所示的化合物特别优选在发光层中使用, 也不排除将通式(1)所示的化合物作为电荷输送材料等用于发光层以外的有机层。

[0109] 制造构成本发明的有机电致发光元件的各有机层、电极时, 可以适当选择并采用已知的制造方法。另外, 各有机层、电极中可以选择使用已知的有机电致发光元件中采用的各种材料。进而, 对于本发明的有机电致发光元件, 可以根据需要加以公知技术、从公知技术容易想到的各种改变。以下, 对构成有机电致发光元件的代表性的材料进行说明, 但本发明的有机电致发光元件中可以使用的材料不由以下的记载做出限定性的解释。

[0110] (基板)

[0111] 基板作为支撑阳极\有机层\阴极的结构体的支撑体发挥功能, 并且作为制造阳极\有机层\阴极的结构时的基板发挥功能。基板可以由透明材料构成, 也可以由半透明和/或不透明的材料构成。从阳极侧取出发光时, 优选使用透明的基板。作为构成基板的材料, 可列举出玻璃、石英、金属、聚碳酸酯、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砒。使用具有挠性的基板时, 可以制成柔性的有机电致发光元件。

[0112] (阳极)

[0113] 阳极具有向有机层注入空穴的功能。作为这种阳极, 优选使用功函数高的材料, 例如优选使用4eV以上的材料。具体而言, 可列举出金属(例如, 铝、金、银、镍、钯、铂)、金属氧化物(例如, 氧化铟、氧化锡、氧化锌、氧化铟和氧化锡的混合物[ITO]、氧化锌和氧化铟的混合物[IZO])、卤化金属(例如, 碘化铜)、炭黑。另外, 也可以使用聚苯胺、聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯等导电性聚合物。从阳极侧取出发光时, 优选使用ITO、IZO等对发光的透过率高的材料。透过率优选为10%以上、更优选为50%以上、进一步优选为80%以上。另外, 阳极的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为1 μ m以下, 对阳极不要求透明性时, 也可以更厚, 例如, 也可以使阳极兼具作为上述基板的功能。阳极例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法形成。将导电性聚合物用于阳极时, 也可以使用电聚合法在基板

上形成阳极。阳极的形成后,为了提高空穴注入功能等,可以进行表面处理。作为表面处理的具体例子,可列举出等离子体处理(例如,氩等离子体处理、氧等离子体处理)、UV 处理、臭氧处理等。

[0114] (空穴注入层和空穴输送层)

[0115] 空穴注入层具有将空穴从阳极向发光层侧输送的功能。空穴注入层通常在阳极上形成,因此优选为与阳极表面的密合性优异的层。因此,优选用薄膜形成能力高的材料构成。空穴输送层具有将空穴向发光层侧输送的功能。空穴输送层中,由空穴输送性优异的材料构成。

[0116] 空穴注入层和空穴输送层中,使用空穴迁移率高且电离能小的空穴输送材料。可以优选地选择电离能例如为 4.5 ~ 6.0eV 的材料。作为空穴输送材料,可以适当选择使用被视为可以用于有机电致发光元件的空穴注入层或空穴输送层的各种材料。空穴输送材料可以为具有重复单元的聚合物材料,也可以为低分子化合物。

[0117] 作为空穴输送材料,例如可列举出芳香族叔胺化合物、苯乙胺化合物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物、吡唑啉衍生物、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、噁唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、硅烷系聚合物、苯胺系共聚物、噻吩系聚合物、卟啉化合物。

[0118] 作为优选的空穴输送材料,可列举出芳香族叔胺化合物,具体而言,可列举出三苯胺、三甲苯基胺、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-苯基-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-(甲基苯基)-N,N'-(4-正丁基苯基)-菲-9,10-二胺、N,N-双(4-二-4-甲苯基氨基苯基)-4-苯基-环己烷、N,N'-双(4'-二苯基氨基-4-联苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(4'-二苯基氨基-4-苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(4'-苯基(1-萘基)氨基-4-苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(4'-苯基(1-萘基)氨基-4-苯基)-N,N'-二(1-萘基)联苯胺等。另外,作为优选的空穴输送材料,可列举出酞菁系化合物,具体而言,可列举出 H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc[Pc 表示酞菁]。进而,也可以优选使用聚(亚乙基二氧)噻吩(PEDOT)、氧化钼等金属氧化物、公知的苯胺衍生物。

[0119] 本发明中使用的空穴输送材料可以在一层中选择使用仅一种,也可以在一层中组合使用两种以上。另外,空穴注入层、空穴输送层例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法形成。空穴注入层、空穴输送层的厚度通常为 3nm 以上、优选为 10nm 以上。上限值例如可以设为 5 μm 以下。

[0120] (发光层)

[0121] 本发明的有机电致发光元件的发光层也可以包含主体材料和掺杂材料,也可以仅由单一材料形成。本发明的有机电致发光元件的发光层包含通式(1)所示的化合物。

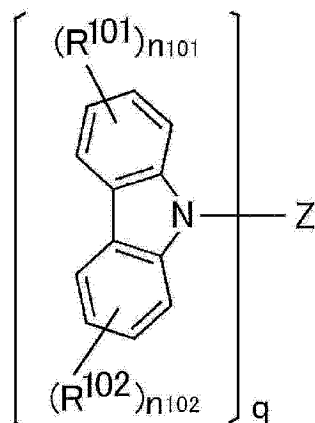
[0122] 发光层包含主体材料和掺杂材料时,为了防止浓度淬灭,掺杂材料相对于主体材料优选以 10 重量%以下使用、更优选以 6 重量%以下使用。掺杂材料和主体材料均可以单

独使用一种材料,也可以组合使用两种以上的材料。掺杂可以通过将主体材料和掺杂材料共蒸镀来进行,此时也可以将主体材料和掺杂材料预先混合后同时进行蒸镀。

[0123] 作为发光层中使用的主体材料,可列举出咔唑衍生物、喹啉醇衍生物金属络合物、噁二唑衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、二苯基蒽衍生物等。除这些以外,也可以适当选择使用作为发光层的主体材料提出的物质。作为优选的主体材料,例如可列举出下述通式(10)所示的化合物。

[0124] 通式(10)

[0125]



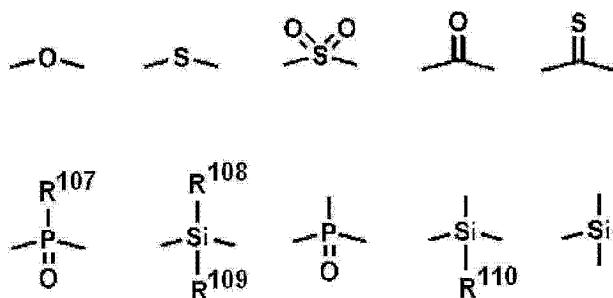
[0126] 通式(10)中,Z表示q价的连接基团,q表示2~4中的任意整数。 R^{101} 和 R^{102} 各自独立地表示取代基,n101和n102各自独立表示0~4中的任意整数。n101为2~4中的任意整数时,n101个 R^{101} 可以彼此相同或不同,n102为2~4中的任意整数时,n102个 R^{102} 可以彼此相同或不同。进而,q个各结构单元中的 R^{101} 、 R^{102} 、n101和n102可以彼此相同或不同。

[0127] 作为通式(10)中的 R^{101} 和 R^{102} 所表示的取代基,例如可列举出取代或非取代的烷基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的芳氧基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的氨基、卤素原子、氰基。优选取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的芳氧基,更优选取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基。

[0128] n101和n102优选各自独立地为0~3中的任意整数、更优选为0~2中的任意整数。另外,优选n101和n102均为0。

[0129] 通式(10)中的Z优选为含芳香环或杂环的连接基团。芳香环可以为单环,也可以为两个以上芳香环稠合而成的稠环。芳香环的碳数优选为6~22、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10。作为芳香环的具体例子,可列举出苯环、萘环。杂环可以是单环,也可以是一个以上的杂环与芳香环或杂环稠合而成的稠环。杂环的碳数优选为5~22、更优选为5~18、进一步优选为5~14、更进一步优选为5~10。构成杂环的杂原子优选为氮原子。作为杂环的具体例子,可列举出吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、三唑环、苯并三唑环。通式(10)中的Z包含芳香环或杂环,而且也可以包含非芳香族连接基团。作为这种非芳香族连接基团,可列举出具有以下结构的基团。

[0130]

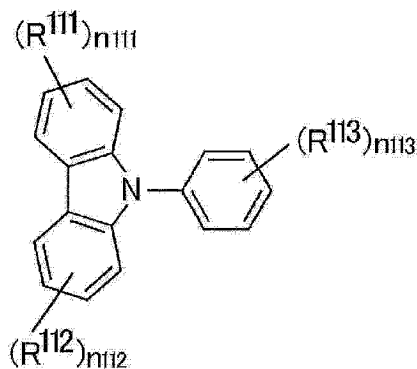


[0131] 上述非芳香族连接基团中的 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 和 R^{110} 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基, 优选为取代或非取代的烷基、或者取代或非取代的芳基。

[0132] 作为优选的主体材料, 例如可列举出下述通式 (11) 所示的化合物。

[0133] 通式 (11)

[0134]

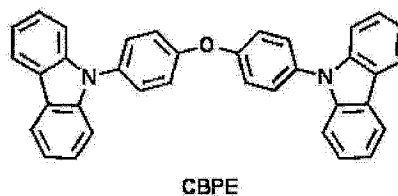
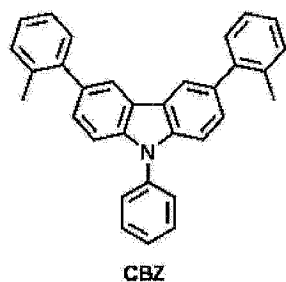
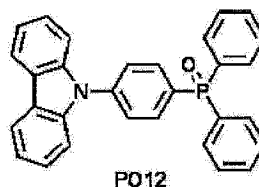
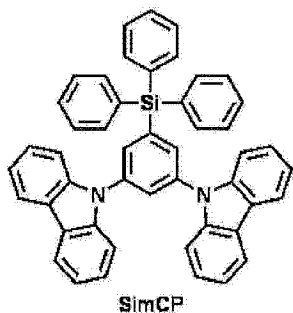
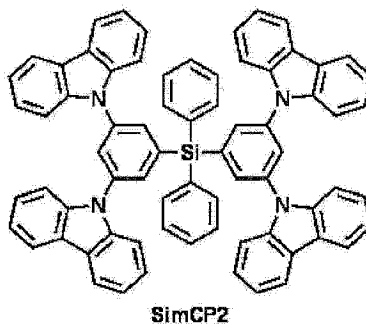
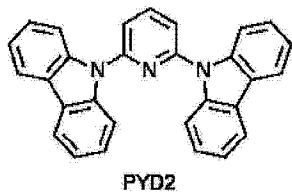
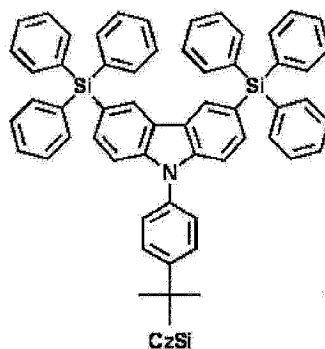
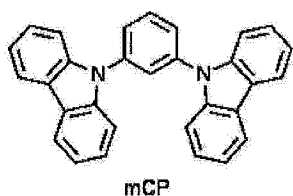


[0135] 通式 (11) 中, R^{111} 、 R^{112} 和 R^{113} 各自独立地表示取代基, n_{111} 和 n_{112} 各自独立地表示 1 ~ 4 中的任意整数, n_{113} 表示 1 ~ 5 中的任意整数。至少一个 R^{111} 、至少一个 R^{112} 、和至少一个 R^{113} 为芳基。 n_{111} 为 2 ~ 4 中的任意整数时, n_{111} 个 R^{111} 可以彼此相同或不同, n_{112} 为 2 ~ 4 中的任意整数时, n_{112} 个 R^{112} 可以彼此相同或不同, n_{113} 为 2 ~ 5 中的任意整数时, n_{113} 个 R^{113} 可以彼此相同或不同。

[0136] 通式 (11) 中的 n_{111} 、 n_{112} 和 n_{113} 优选为 1 ~ 3、更优选为 1 或 2。

[0137] 以下, 例示出通式 (10) 或通式 (11) 所示的化合物的具体例子, 本发明中可以使用的通式 (10) 或通式 (11) 所示的化合物不由这些具体例子做出限定性的解释。

[0138]



[0139] (空穴阻挡层)

[0140] 空穴阻挡层具有防止空穴经由发光层向阴极侧移动的功能。优选在发光层与阴极侧的有机层之间形成。作为形成空穴阻挡层的有机材料,可列举出铝络合物化合物、镓络合物化合物、邻二氮杂菲衍生物、噻咯衍生物、喹啉醇衍生物金属络合物、噁二唑衍生物、噁唑衍生物。具体而言,可列举出双(8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)镓、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(BCP)等。空穴阻挡层中可以选择一种有机材料单独使用,也可以组合使用两种以上。另外,空穴阻挡层例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法形成。空穴阻挡层的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为5μm以下。

[0141] (电子注入层和电子输送层)

[0142] 电子注入层具有将电子从阴极向发光层侧输送的功能。电子注入层通常以与阴极相接触的方式形成,因此优选为与阴极表面的密合性优异的层。电子输送层具有将电子向发光层侧输送的功能。电子输送层中,由电子输送性优异的材料构成。

[0143] 电子注入层和电子输送层中,使用电子迁移率高且电离能大的电子输送材料。作

为电子输送材料,可以适当选择使用被视为可以在有机电致发光元件的电子注入层或电子输送层中使用的各种材料。电子输送材料可以为具有重复单元的聚合物材料,也可以为低分子化合物。

[0144] 作为电子输送材料,例如可列举出茚酮衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、噻唑衍生物、噻唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、茚四甲酸衍生物、喹啉衍生物、亚茚基甲烷(fluorenylidene methane)衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、茚酮衍生物等。作为优选的电子输送材料的具体例子,可列举出2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻二唑、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4"-联苯)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)-4-叔丁基苯]、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4"-联苯)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4"-联苯)-1,3,4-三唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-三唑、1,4-双[2-(5-苯基三唑基)]苯、8-羟基喹啉锂、双(8-羟基喹啉)锌、双(8-羟基喹啉)铜、双(8-羟基喹啉)锰、三(8-羟基喹啉)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍、双(10-羟基苯并[h]喹啉)锌、双(2-甲基-8-喹啉)氯化镓、双(2-甲基-8-喹啉)(邻甲酚)镓、双(2-甲基-8-喹啉)(1-萘酚)铝、双(2-甲基-8-喹啉)(2-萘酚)镓等。

[0145] 本发明中使用的电子输送材料也可以在一层中选择使用仅一种,也可以在一层中组合使用两种以上。另外,电子注入层、电子输送层例如可以通过蒸镀法、溅射法、涂布法来形成。电子注入层、电子输送层的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为5 μ m以下。

[0146] (阴极)

[0147] 阴极具有向有机层注入电子的功能。作为这种阴极,优选使用功函数低的材料,例如优选使用4eV以下的材料。具体而言,可列举出金属(例如,锡、镁、铟、钙、铝、银)、合金(例如,铝-锂合金、镁-银合金、镁-铟合金)。从阴极侧取出发光时,优选使用透过率高的材料。透过率优选为10%以上、更优选为50%以上、进一步优选为80%以上。另外,阴极的厚度通常为3nm以上、优选为10nm以上。上限值例如可以设为1 μ m以下,对阴极不要求透明性时,也可以更厚。阴极例如可以通过蒸镀法、溅射法形成。优选在阴极上为了保护阴极而形成保护层。这种保护层优选为由功函数高且稳定的金属形成的层,例如可以形成铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属层。

[0148] 本发明的有机电致发光元件可以进一步在各种用途中应用。例如,使用本发明的有机电致发光元件,可以制造有机电致发光显示装置,关于其详细情况,可以参照时任静士(时任静士)、安达千波矢(安達千波矢)、村田英幸合著的《有机EL显示器》(“有機ELディスプレイ”)(Ohmsha, Ltd.)。另外,特别是本发明的有机电致发光元件可以应用于需求大的有机电致发光明。

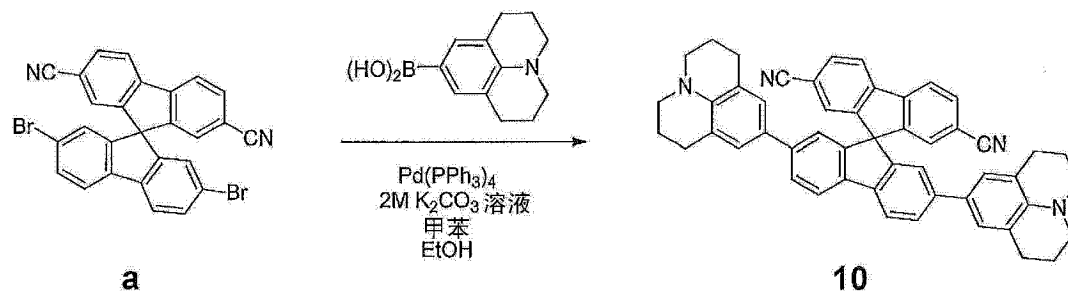
[0149] 实施例

[0150] 以下列举出合成例、试验例和制造例,具体地说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理步骤等在不偏离本发明的主旨的范围内可以适当变更。因此,本发明的范围不由以下所示的具体例子做出限定性的解释。

[0151] (合成例 1)

[0152] 本合成例中,根据以下的方案合成化合物 10。

[0153]



[0154] 将 2,7-二溴-2',7'-二氰基-9,9'-螺双芴 0.52g (0.99mmol, 化合物 a)、(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)硼酸 0.62g (2.9mmol) 放入到 100mL 三口烧瓶中,向该混合物中加入 10mL 甲苯、2mL 乙醇、3mL 2M 碳酸钾水溶液。将该混合物使用氮气鼓泡 20 分钟。鼓泡后,向该混合物中加入 0.090g (0.078mmol) 四(三苯基膦)钯(0)。将该混合物在氮气气流下、70℃下搅拌 21 小时。搅拌后,将该混合物加入到甲苯 200mL 和水 200mL 中进行搅拌。搅拌后,分离有机层和水层,用饱和食盐水清洗有机层。清洗后,在有机层中加入硫酸镁,进行干燥。干燥后,将该混合物抽滤,得到滤液。将得到的滤液浓缩,将由此得到的固体用甲醇清洗。清洗后,将该固体溶解于氯仿后,加入己烷进行再沉淀,得到固体。将得到的固体用硅胶柱层析法进行纯化(展开溶剂:氯仿)。纯化后,将得到的馏分(fraction)浓缩,回收固体,结果以产量 0.23g、产率 33% 得到黄色粉末状固体(化合物 10)。

[0155] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): 7.98 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.83 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.71 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.57 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.14 (s, 2H), 6.84 (s, 4H), 6.67 (s, 2H), 3.12 (d, $J=11\text{Hz}$, 8H), 2.72 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 8H), 1.93 (d, $J=11\text{Hz}$, 8H). MS (MALDI): m/z calcd: 708.33 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found: 708.29.

[0156] (实施例 1)

[0157] 本实施例中,使用化合物 1 进行试验,并且制作图 1 所示结构的有机电致发光元件。

[0158] (1) 迟滞荧光的观测

[0159] 将 6 重量 % 的化合物 1 和 mCP 共蒸镀从而在石英基板上成膜,测定发光光谱(图 2)。共蒸镀膜表现出黄色发光,PL 量子产率显示出高达 27% 的值。接着,为了研究化合物 1 的热激活迟滞荧光特性,使用条纹相机(streak camera)在 300K 下测定共蒸镀膜的 PL 瞬态衰减(图 3)。PL 瞬态衰减曲线与两个成分的拟合良好地一致,观测到 24ns 的短寿命成分和 24 μs 的长寿命成分。即,利用化合物 1,除了短寿命的荧光之外,还观测到由长寿命成分产生的热激活迟滞荧光。

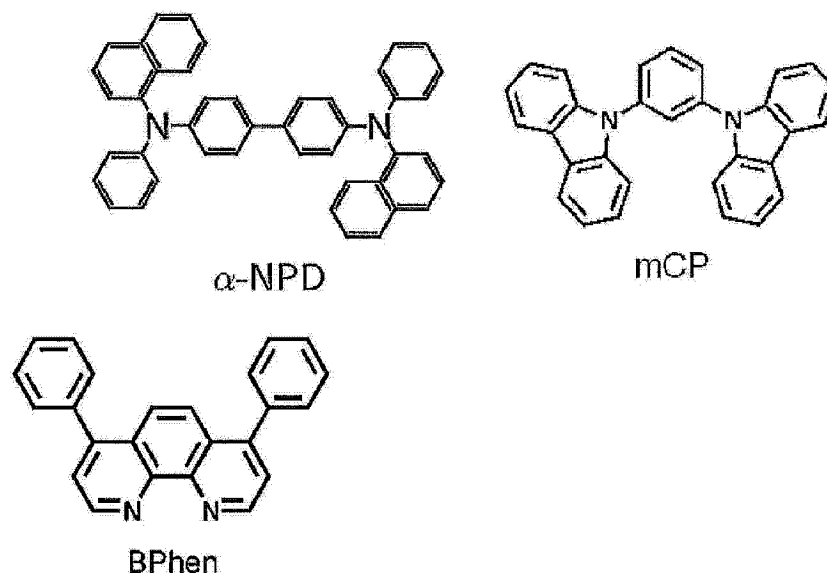
[0160] (2) 有机电致发光元件的制作

[0161] 在玻璃 1 上将铟锡氧化物(ITO)2 以约 30 ~ 100nm 的厚度成膜,进而在其上将 N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(α -NPD)3 以 60nm 的厚度成膜。接着,通过将 6 重量 % 的化合物 1 和 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(mCP)共蒸镀,从而将发光层 4 以 20nm 的厚度成膜。进而在其上将 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)5 以厚

度 40nm 成膜。接着,将镁-银 (MgAg)6 真空蒸镀 100nm,接着将银 (Ag)7 蒸镀成 20nm 的厚度,制成具有图 1 所示的层结构的有机电致发光元件。

[0162] 将测定制造的有机电致发光元件的发光光谱的结果示于图 4。在最大电流下表现出黄色发光。测定温度与发光效率的关系,结果得到图 5 中示出的曲线图。图 5 中, Φ_{TOTAL} 表示总发光, Φ_{TADF} 表示长寿命发光 (迟滞荧光)、 Φ_{Prompt} 表示短寿命发光。确认到随着温度上升, Φ_{TADF} 变大,表现出效率良好地由 T1 向 S1 转变。图 6 是示出温度的倒数和长寿命发光与短寿命发光的强度比的关系的曲线图 (Berberan-Santos Plot)。确认到 T1 能级与 S1 能级的能量差 (ΔE_{ST}) 为 0.057eV,与现有的迟滞荧光材料相比是极小的。图 8 是示出电流密度与外量子效率的关系的曲线图。以往为 1.4% 左右的外量子效率在本实施例中达到 4.4%。图 9 是示出使用半导体参数分析仪和功率计测定电流密度-电压-亮度 (J-V-L) 特性的结果的曲线图。在电流效率 13.5cd/A、功率效率 13.0lm/W、驱动电压 15V 下达成 12000cd/m²。

[0163]



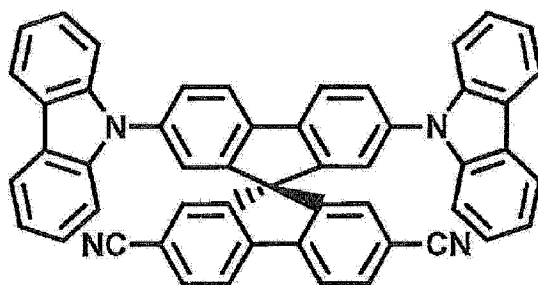
[0164] (实施例 2 ~ 41)

[0165] 与实施例 1 同样操作,也可以对化合物 2 ~ 41 确认有用性。

[0166] (实施例 42)

[0167] 本实施例中,制备化合物 4 的甲苯溶液,测定发光光谱 (图 9)。与实施例 1 同样操作,测定 PL 瞬态衰减,结果观测到 11.55ns 的短寿命成分和 124.9 μ s 的长寿命成分 (图 10)。即,利用化合物 4,除了短寿命的荧光之外,还观测到由长寿命成分产生的热激活迟滞荧光。

[0168]



4

[0169] (实施例 43)

[0170] 使用合成例 1 中合成的化合物 10, 与实施例 42 同样地测定溶液的发光光谱, 结果发现在 550nm 出现峰的发光。另外, 测定 PL 瞬态衰减, 结果观测到 10.61ns 的短寿命成分和 434.38 μ s 的长寿命成分 (图 11)。即, 利用化合物 10, 除了短寿命的荧光之外, 还观测到由长寿命成分产生的热激活迟滞荧光。

[0171] 产业上的可利用性

[0172] 本发明的有机电致发光元件可以用低成本制造, 可以利用高发光效率实现高亮度。另外, 本发明的迟滞荧光材料作为这种有机电致发光元件用的发光材料是有用的。因此, 本发明在产业上的可利用性高。

[0173] 附图标记说明

[0174] 1 玻璃

[0175] 2 ITO

[0176] 3 mCP

[0177] 4 发光层

[0178] 5 Bphen

[0179] 6 MgAg

[0180] 7 Ag

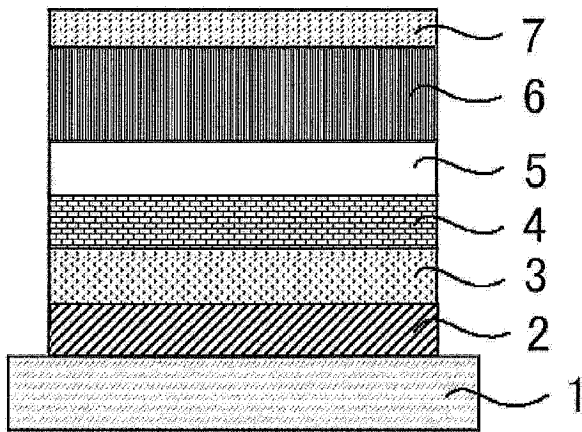


图 1

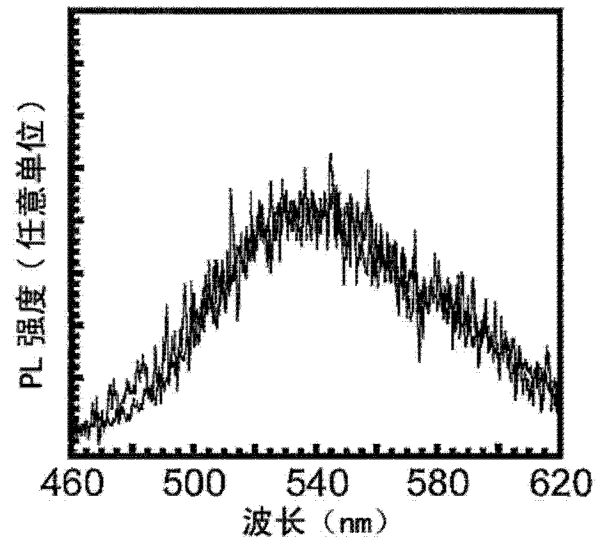


图 2

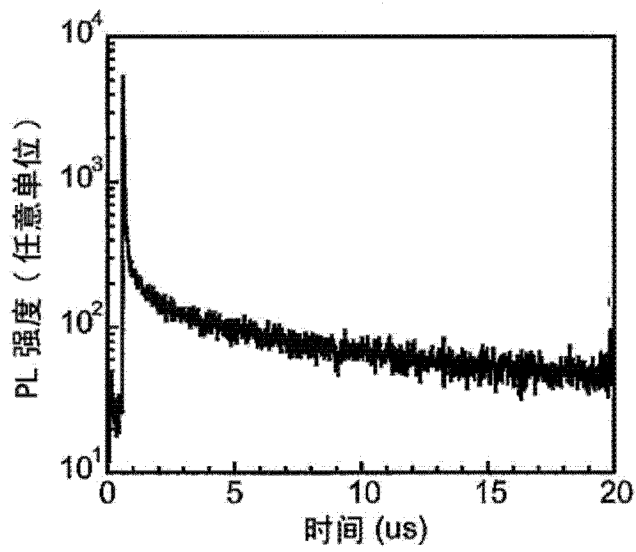


图 3

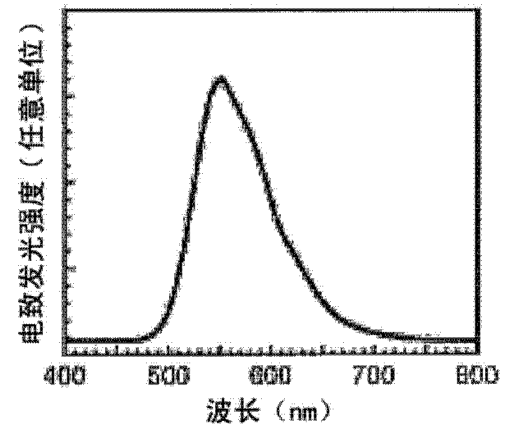


图 4

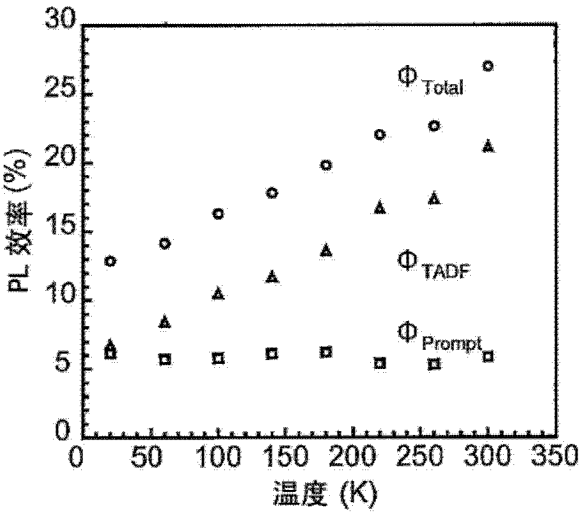


图 5

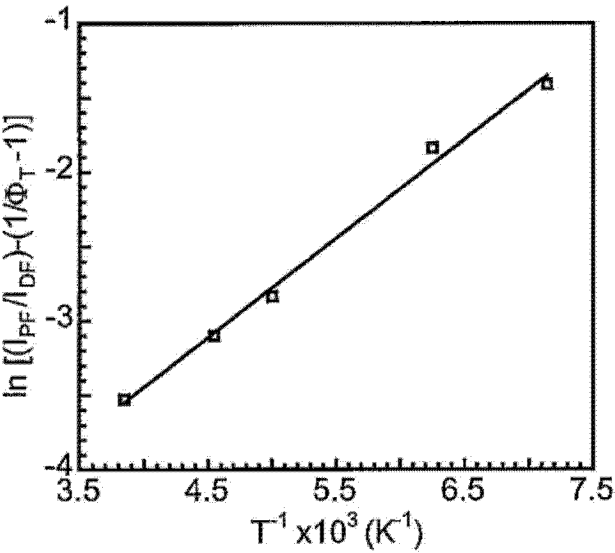


图 6

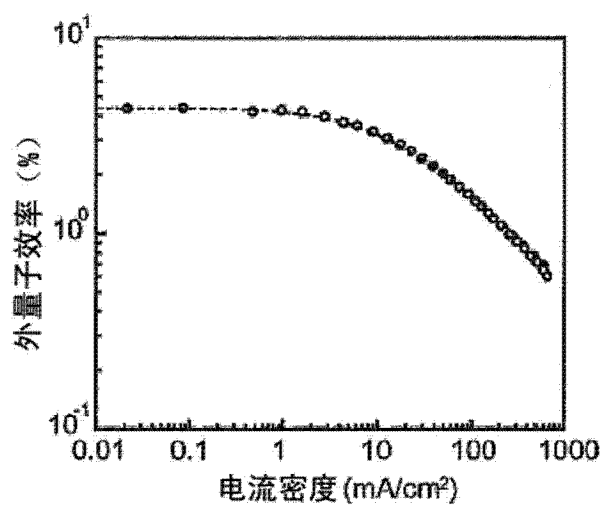


图 7

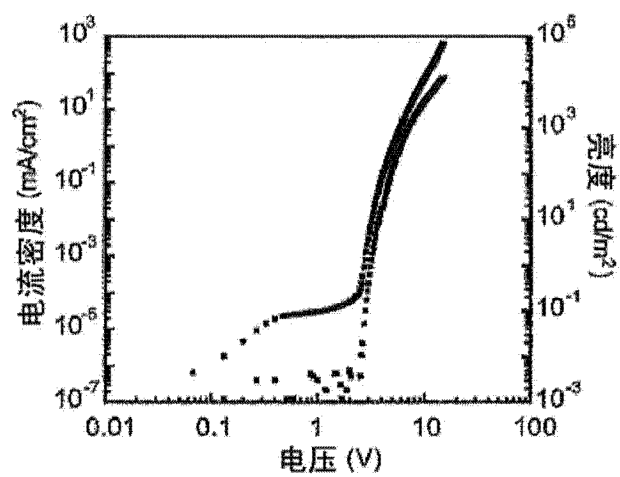


图 8

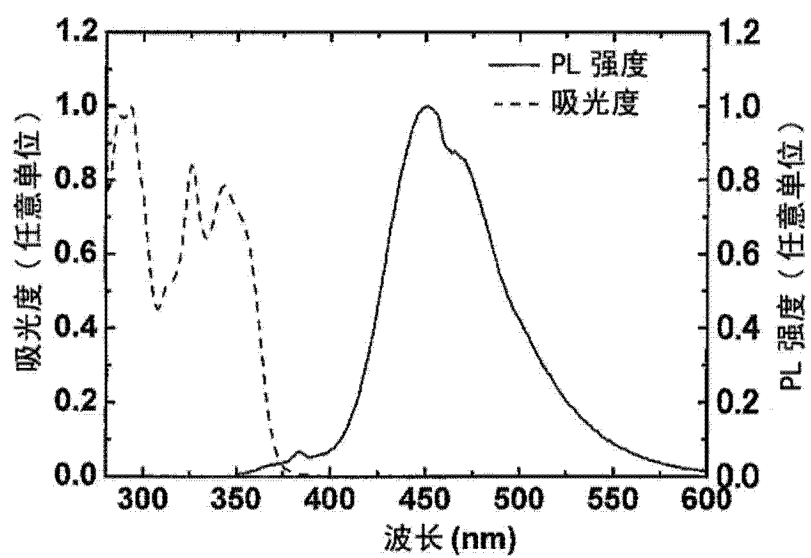
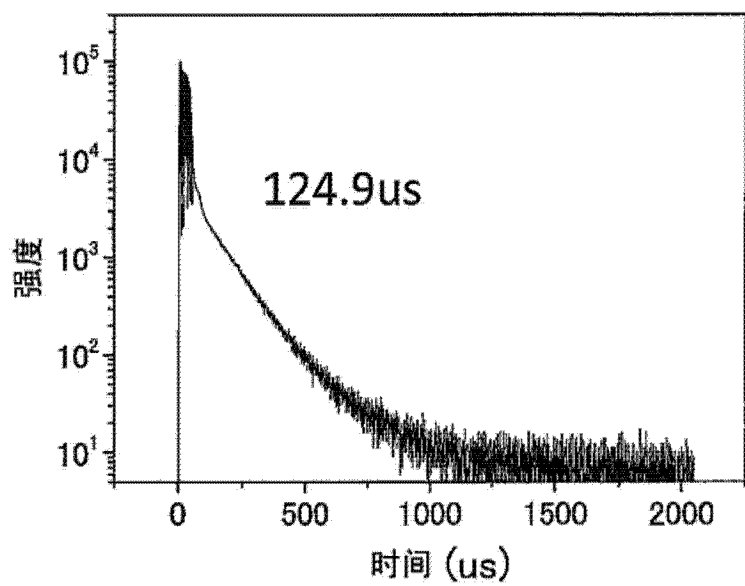


图 9

长寿命成分



短寿命成分

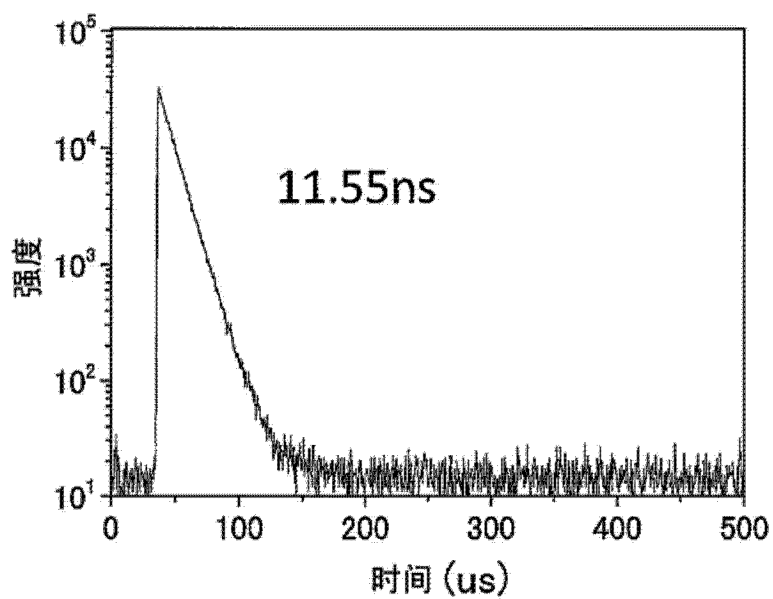


图 10

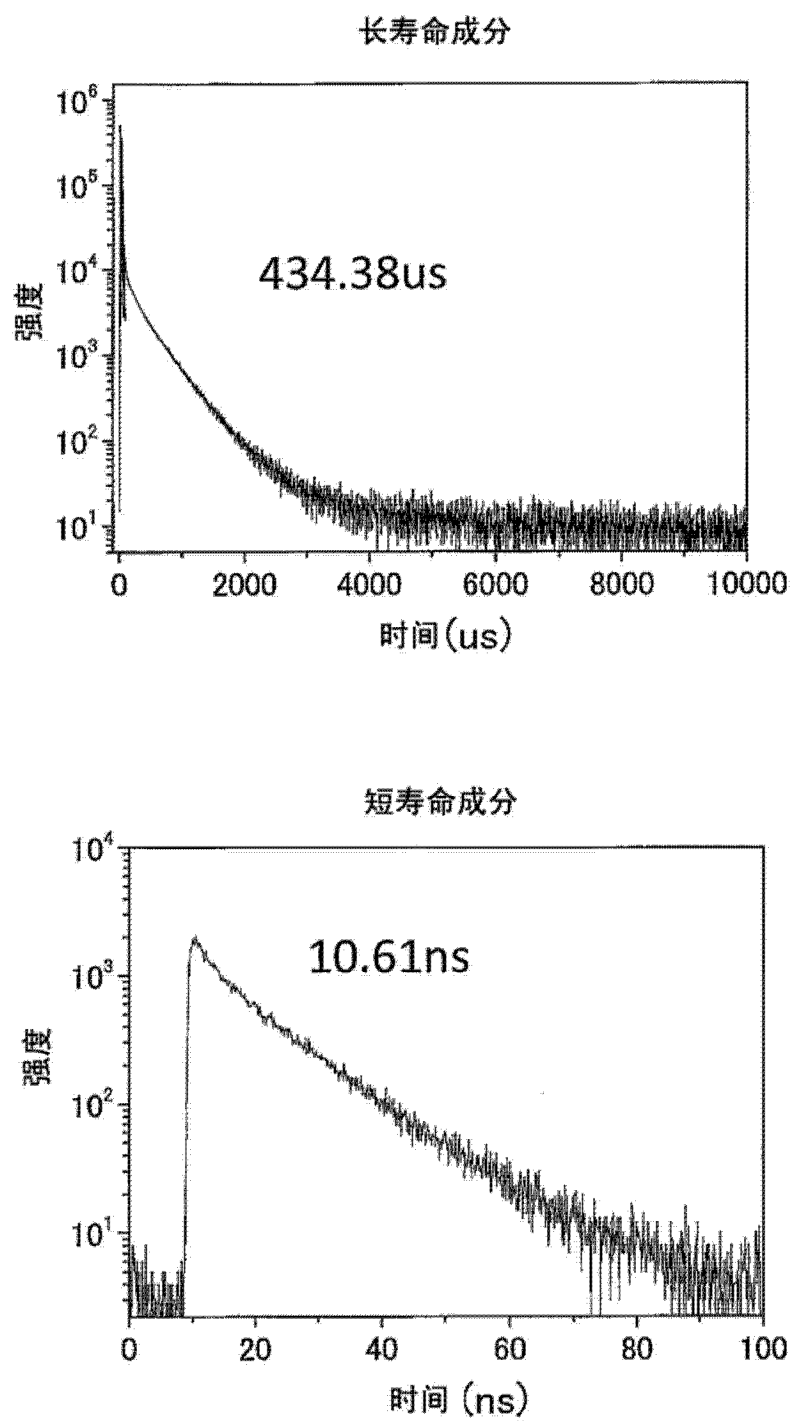


图 11

专利名称(译)	迟滞荧光材料及使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN103688384A	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	CN201280035233.4	申请日	2012-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
[标]发明人	中川哲也 安达千波矢		
发明人	中川哲也 安达千波矢		
IPC分类号	H01L51/50 C07C255/58 C07D209/86 C07D519/00 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0072 C07C255/58 H05B33/14 C07D209/86 H01L51/0056 H01L51/5012 C09K11/06 C09K2211/1011 C07D519/00 H01L51/0067		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2011157032 2011-07-15 JP		
其他公开文献	CN103688384B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种迟滞荧光材料，其包含下述通式所示的化合物[R1～R8中的至少一者表示给电子基团，其它表示氢原子，R9～R16中的至少一者表示吸电子基团，其它表示氢原子。

