



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104159994 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201380013353. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 07

C09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 487/16 (2006. 01)

2012-053437 2012. 03. 09 JP

H01L 51/50 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/056245 2013. 03. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/133359 JA 2013. 09. 12

(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 安达千波矢 中川哲也 李杰

(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2页 说明书30页 附图4页

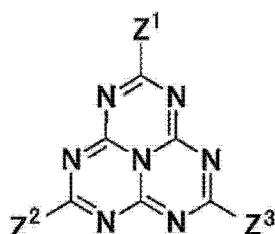
(54) 发明名称

发光材料以及有机发光元件

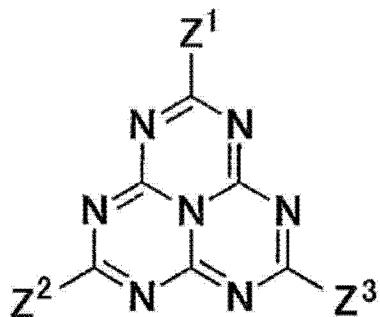
(57) 摘要

由下述通式表示的化合物作为有机发光元件的发光材料是有用的。下述通式的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3

各自独立地表示取代基。



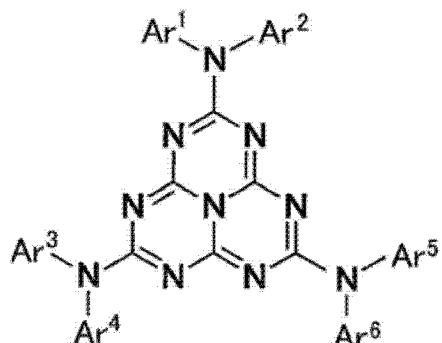
1. 一种发光材料, 其包含由下述通式 (1) 表示的化合物,
通式 (1)



通式 (1) 中, Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地表示取代基。

2. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 是相同的。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地为取代氨基、取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地为取代或非取代的二芳基氨基。
5. 根据权利要求 4 所述的发光材料, 其特征在于, 所述化合物具有由通式 (2) 表示的结构,

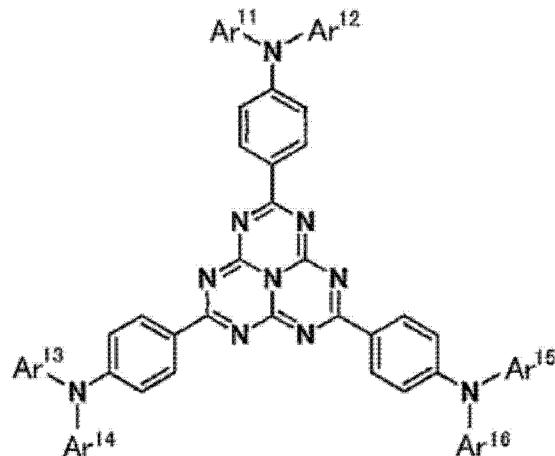
通式 (2)



通式 (2) 中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 各自独立地表示取代或非取代的芳基。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地为用取代或非取代的二芳基氨基取代的芳基。
7. 根据权利要求 6 所述的发光材料, 其特征在于, 所述化合物具有由通式 (3) 表示的结构,

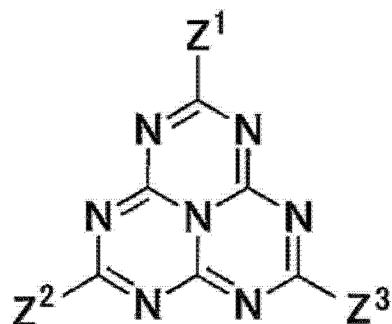
通式 (3)



通式 (3) 中, Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³、Ar¹⁴、Ar¹⁵ 以及 Ar¹⁶ 各自独立地表示取代或非取代的芳基。

8. 一种迟滞荧光体, 其具有由下述通式 (1) 表示的结构,

通式 (1)



通式 (1) 中, Z¹、Z² 以及 Z³ 各自独立地表示取代基。

9. 一种有机发光元件, 其特征在于, 其包含权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的发光材料作为发光材料。

10. 根据权利要求 9 所述的有机发光元件, 其为有机电致发光元件, 其特征在于, 该有机电致发光元件具有阳极、阴极、以及在所述阳极与所述阴极之间的包括发光层的至少 1 层有机层, 在所述发光层中包含所述发光材料。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的有机发光元件, 其特征在于, 其发射迟滞荧光。

发光材料以及有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有七氮杂非那烯 (heptaazaphenalene) 骨架的发光材料与使用该发光材料的有机电致发光元件 (有机 EL 元件) 等有机发光元件。

背景技术

[0002] 关于具有七氮杂非那烯骨架的化合物、其用途,至今已经进行了各种研究。例如,发现具有七氮杂非那烯骨架的化合物作为紫外线吸收剂是有用的,可以作为化妆品、医药品来应用(例如参照专利文献 1~3)。

[0003] 对于将具有七氮杂非那烯骨架的化合物用作有机发光元件的材料,并未进行长期研究。然而,在最近发现具有七氮杂非那烯骨架的化合物作为空穴注入材料是有用的(参照专利文献 4)。

[0004] 现有专利文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:国际公开 2008/83974 号公报

[0007] 专利文献 2:国际公开 2008/83975 号公报

[0008] 专利文献 3:国际公开 2007/6807 号公报

[0009] 专利文献 4:国际公开 2010/614 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 这样,对于具有七氮杂非那烯骨架的化合物,至今进行了各种研究,关于应用于有机电致发光元件的提案仅有少量。然而,并不能认为对所有具有七氮杂非那烯骨架的化合物已经穷尽了全面的研究。尤其,并未发现具体确认了具有七氮杂非那烯骨架的化合物作为有机电致发光元件的发光材料的有用性的文献。此外,也未发现讨论具有七氮杂非那烯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的关系的文献。因此,现今的状况是难以基于化学结构预测作为发光材料的有用性。本发明人等考虑到这些问题,以对具有七氮杂非那烯骨架的化合物作为发光材料的有用性进行研究,得到有用的见解为目的而进行了研究。此外,也以推导出作为发光材料有用的化合物的通式、使有用的发光材料一般化为目的而进行了深入研究。

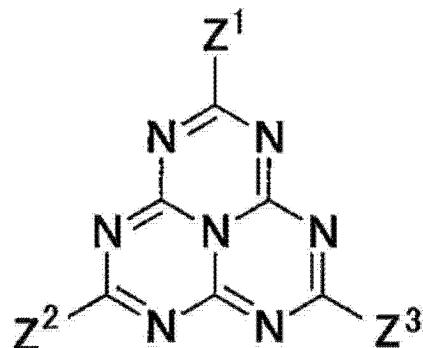
[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等为了达成上述的目的而进行了深入研究,结果发现,具有七氮杂非那烯骨架的特定的化合物作为有机发光元件的发光材料是有用的。尤其,首次发现了在具有七氮杂非那烯骨架的化合物之中存在作为迟滞荧光材料有用的化合物、发光效率极高的化合物,明确了可廉价地提供以往未提出的、优异的有机发光元件。本发明人等基于该见解,作为解决上述问题的手段,提供以下的本发明技术方案。

[0014] [1] 一种发光材料,其包含由下述通式 (1) 表示的化合物。

[0015] 通式 (1)

[0016]



[0017] [通式 (1) 中, Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地表示取代基。]

[0018] [2] 根据 [1] 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 是相同的。

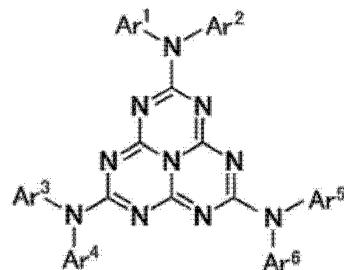
[0019] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地为取代氨基、取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基。

[0020] [4] 根据 [1] 或 [2] 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地为取代或非取代的二芳基氨基。

[0021] [5] 根据 [4] 所述的发光材料, 其特征在于, 前述化合物具有由通式 (2) 表示的结构。

[0022] 通式 (2)

[0023]



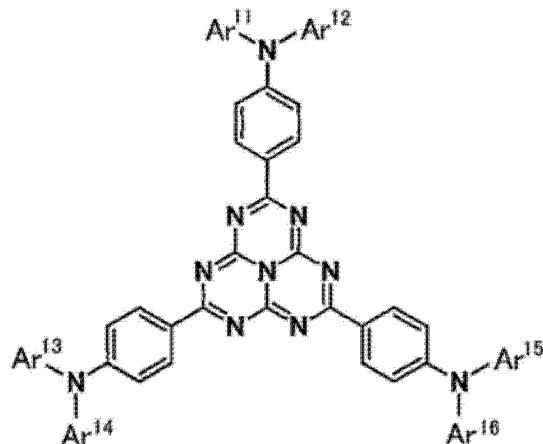
[0024] [通式 (2) 中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 各自独立地表示取代或非取代的芳基。]

[0025] [6] 根据 [1] 或 [2] 所述的发光材料, 其特征在于, 通式 (1) 的 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地为被取代或非取代的二芳基氨基取代的芳基。

[0026] [7] 根据 [6] 所述的发光材料, 其特征在于, 前述化合物具有由通式 (3) 表示的结构。

[0027] 通式 (3)

[0028]



[0029] [通式 (3) 中, Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³、Ar¹⁴、Ar¹⁵ 以及 Ar¹⁶ 各自独立地表示取代或非取代的芳基。]

[0030] [8] 一种迟滞荧光体, 其具有由上述通式 (1) 表示的结构。

[0031] [9] 一种有机发光元件, 其特征在于, 其包含 [1] ~ [8] 中任一项所述的发光材料作为发光材料。

[0032] [10] 根据 [9] 所述的有机发光元件, 其为有机电致发光元件, 其特征在于, 该有机电致发光元件具有阳极、阴极、以及在前述阳极与前述阴极之间的包括发光层的至少 1 层有机层, 在前述发光层中包含前述发光材料。

[0033] [11] 根据 [9] 或 [10] 所述的有机发光元件, 其特征在于, 其发射迟滞荧光。

发明的效果

[0035] 由通式 (1) 表示的化合物作为有机发光元件的发光材料是有用的。由通式 (1) 表示的化合物组中包含显示迟滞荧光的物质、发光效率极高的物质。此外, 本发明的有机发光元件包含显示迟滞荧光的有机发光元件、发光效率极高的有机发光元件。

附图说明

[0036] 图 1 为表示有机电致发光元件的层结构例子的的截面示意图。

[0037] 图 2 为实施例 1 中的光致发光发射光谱。

[0038] 图 3 为表示实施例 1 中的光致发光瞬态衰减的曲线图。

[0039] 图 4 为表示实施例 1 中的电致发光发射光谱。

[0040] 图 5 为实施例 2 中的光致发光发射光谱。

[0041] 图 6 为表示实施例 2 中的光致发光瞬态衰减的曲线图。

[0042] 图 7 为表示实施例 2 中的电致发光发射光谱。

[0043] 图 8 为表示实施例 2 的有机电致发光元件的电流密度 - 电压特性 - 亮度特性的曲线图。

[0044] 图 9 为表示实施例 2 的有机电致发光元件的外量子效率 - 电流密度特性的曲线图。

具体实施方式

[0045] 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

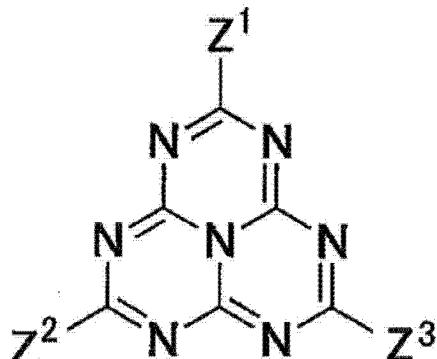
的代表性的实施方式、具体例子而成的,但本发明并不限定于这种实施方式、具体例子。需要说明的是,在本说明书中使用“~”表示的数值范围意味着包含“~”的前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0046] [由通式 (1) 表示的化合物]

[0047] 本发明的化合物具有由下述的通式 (1) 表示的结构。

[0048] 通式 (1)

[0049]



[0050] 通式 (1) 中, Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 各自独立地表示取代基。此处所谓的取代基意味着除氢原子以外的原子或原子团。

[0051] 作为 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 表示的取代基, 优选的是取代氨基、取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基。 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 彼此可以相同也可以不同。优选的是 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 全部相同的情况。

[0052] Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的取代氨基为具有由 $-N(R^1)(R^2)$ 表示的结构的基团, 在此, R^1 以及 R^2 各自独立地表示取代基。作为 R^1 以及 R^2 , 优选为取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基, 更优选为取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基, 进一步优选为取代或非取代的芳基。 R^1 以及 R^2 可以相同也可以不同, 优选为相同。此外, R^1 以及 R^2 也可以相互键合而形成环状结构。作为形成这样的环状结构的基团的具体例子, 可列举出咔唑基。作为 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的取代氨基的特别优选的例子, 可列举出取代或非取代的二芳基氨基, 作为具体例子, 可例示出二苯基氨基、二(4-氟苯基)氨基。

[0053] Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的芳基可以为由 1 个芳香环形成的基团, 也可以为具有 2 个以上的芳香环稠合而成的结构的基团。芳基的碳数优选为 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 (即苯基、1-萘基、2-萘基)。芳基也可以被取代, 作为此时的取代基, 优选为卤原子、取代氨基、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基, 更优选为卤原子、取代氨基。 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的芳基被取代时的取代基的数量优选为 1 ~ 5、更优选为 1 ~ 4、进一步优选为 1 ~ 3。具有多个取代基的情况下, 各取代基彼此可以相同也可以不同。作为 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的取代或非取代的芳基的特别优选的例子, 可列举出被二芳基氨基取代的芳基。作为具体例子, 可以例示出 4-(二苯基氨基)苯基、4-[二(4-叔丁基苯基)氨基]苯基、4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基、4-[二(4-乙基苯基)氨基]苯基、4-[二(4-丙基苯基)氨基]苯基、4-[二(4-异丙基苯基)氨基]苯基、4-[二(3,5-二甲基苯基)氨基]苯基、4-[二(3,5-二乙基苯基)

氨基] 苯基、4-[二(2,4,6-三甲基苯基)氨基] 苯基、4-[二(1-萘基)氨基] 苯基、4-[二(2-萘基)氨基] 苯基。

[0054] Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的杂芳基可以为由 1 个环形成的基团, 也可以为具有 2 个以上的环稠合而成的结构的基团。杂芳基的碳数优选为 3 ~ 21、更优选为 3 ~ 17、进一步优选为 3 ~ 13、更进一步优选为 3 ~ 9。杂芳基也可以被取代, 作为此时的取代基, 优选为卤原子、取代氨基、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、或者取代或非取代的杂芳基, 更优选为卤原子、取代氨基。 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 可采用的杂芳基被取代时的取代基数量优选为 1 ~ 4、更优选为 1 ~ 3、进一步优选为 1 或 2。具有多个取代基的情况下, 各取代基彼此可以相同也可以不同。

[0055] 本说明书中所谓的烷基可以直链状, 也可以为分支状, 还可以为环状。优选的是直链状或分支状的烷基。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。

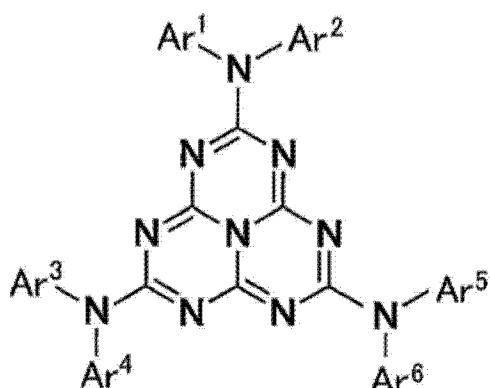
[0056] 本说明书中所谓的卤原子优选为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子, 更优选为氟原子、氯原子、溴原子, 进一步优选为氟原子、氯原子。

[0057] 作为烷基、芳基、杂芳基的取代基, 可列举出取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的杂芳基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的芳氧基、取代或非取代的杂芳氧基。作为取代基可采用的烷基、芳基、杂芳基的说明和优选范围与上述相同。此外, 作为取代基可采用的烷氧基可以为直链状, 也可以为分支状, 还可以为环状。优选的是直链状或分支状的烷氧基。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。此外, 作为取代基可以采用的芳氧基可以为由 1 个芳香环形成的基团、也可以为具有 2 个以上的芳香环稠合而成的结构的基团。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)。进而, 作为取代基可采用的杂芳氧基可以为由 1 个环形成的基团, 也可以为具有 2 个以上的环稠合而成的结构的基团。杂芳氧基的碳数优选为 3 ~ 21, 更优选为 3 ~ 17, 进一步优选为 3 ~ 13, 更进一步优选为 3 ~ 9。

[0058] 本发明的化合物优选为具有由下述通式 (2) 表示的结构的化合物。由通式 (2) 表示的化合物组尤其在包含显示迟滞荧光的物质的方面是优选的。

[0059] 通式 (2)

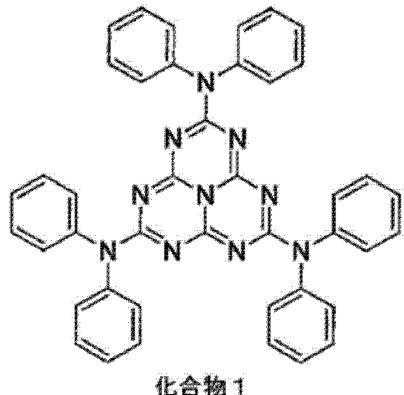
[0060]



[0061] 通式 (2) 中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 各自独立地表示取代或非取代的芳基。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 可以相同也可以不同, 优选的是 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 全部相同的情况。 Ar^1 与 Ar^2 可以相互连接而与 N 原子一同形成环状结构。此外, Ar^3 与 Ar^4 可以相互连接而与 N 原子一同形成环状结构, Ar^5 与 Ar^6 可以相互连接而与 N 原子一同形成环状结构。对于 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 可采用的取代或非取代的芳基的说明和具体例子, 可以参照上述的通式 (1) 的说明中的取代或非取代的芳基的说明和具体例子。

[0062] 作为由通式 (2) 表示的化合物的具体例子, 可列举出由以下的结构式表示的化合物。

[0063]



[0064] 作为由通式 (2) 表示的化合物的具体例子, 可列举出以下表中记载的化合物。在此, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 以及 Ar^6 全部相同, 将它们汇总记为 Ar 。

[0065] [表 1]

[0066]

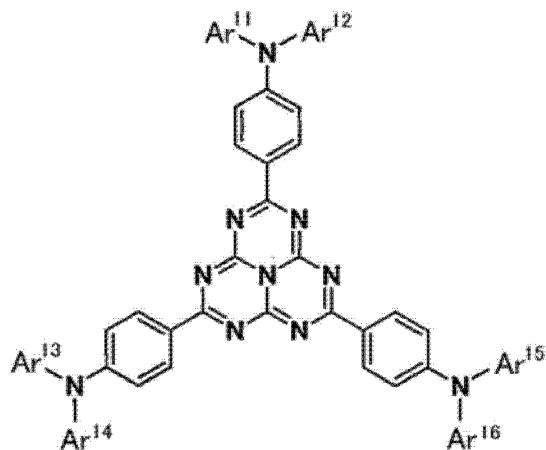
化合物编号	Ar
2	4- 氟苯基
3	3- 氟苯基
4	2- 氟苯基
5	3, 5- 二氟苯基
6	2, 4, 6- 三氟苯基
7	4- 甲基苯基
8	3- 甲基苯基
9	2- 甲基苯基
10	3, 5- 二甲基苯基

11	2, 4, 6- 三甲基苯基
12	4- 乙基苯基
13	3- 乙基苯基
14	2- 乙基苯基
15	3, 5- 二乙基苯基
16	4- 丙基苯基
17	3- 丙基苯基
18	3, 5- 二丙基苯基
19	4- 叔丁基苯基
20	3- 叔丁基苯基
21	3, 5- 二叔丁基苯基
22	1- 萘基
23	2- 萘基

[0067] 本发明的化合物也优选为具有由下述的通式 (3) 表示的结构的化合物。由通式 (3) 表示的化合物组尤其在发光效率高的方面是优选的。

[0068] 通式 (3)

[0069]

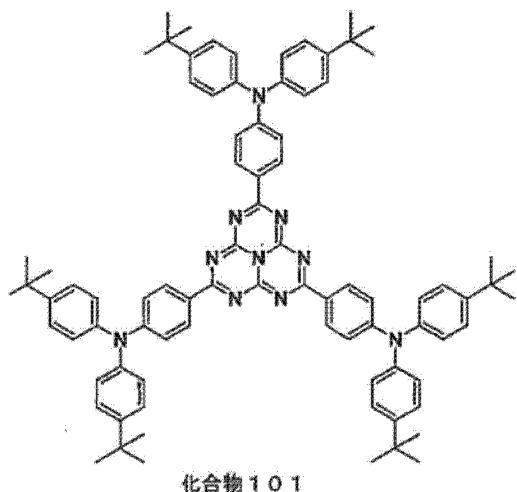


[0070] 通式 (3) 中, Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³、Ar¹⁴、Ar¹⁵ 以及 Ar¹⁶ 各自独立地表示取代或非取代的芳基。Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³、Ar¹⁴、Ar¹⁵ 以及 Ar¹⁶ 可以相同也可以不同, 优选的是 Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³、Ar¹⁴、Ar¹⁵ 以及 Ar¹⁶ 全部相同的情况。Ar¹¹ 与 Ar¹² 可以相互连接而与 N 原子一同形成环状结构。此外, Ar¹³ 与 Ar¹⁴ 可以相互连接而与 N 原子一同形成环状结构, Ar¹⁵ 与 Ar¹⁶ 可以相互连接而

与 N 原子一同形成环状结构。对于 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} 、 Ar^{14} 、 Ar^{15} 以及 Ar^{16} 可采用的取代或非取代的芳基的说明和具体例子, 可以参照上述的通式 (1) 的说明中的取代或非取代的芳基的说明和具体例子。

[0071] 作为由通式 (3) 表示的化合物的具体例子, 可列举出由以下的结构式表示的化合物。

[0072]



[0073] 作为由通式 (3) 表示的化合物的具体例子, 可列举出以下的表中记载的化合物。在此, Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} 、 Ar^{14} 、 Ar^{15} 以及 Ar^{16} 全部相同, 将它们汇总记为 Ar。

[0074] 表 2

[0075]

化合物编号	Ar
102	4- 氟苯基
103	3- 氟苯基
104	2- 氟苯基
105	3, 5- 二氟苯基
106	2, 4, 6- 三氟苯基
107	4- 甲基苯基
108	3- 甲基苯基
109	2- 甲基苯基
110	3, 5- 二甲基苯基
111	2, 4, 6- 三甲基苯基

112	4- 乙基苯基
113	3- 乙基苯基
114	2- 乙基苯基
115	3, 5- 二乙基苯基
116	4- 丙基苯基
117	3- 丙基苯基
118	3, 5- 二丙基苯基
119	4- 叔丁基苯基
120	3- 叔丁基苯基
121	3, 5- 二叔丁基苯基
122	1- 萘基
123	2- 萘基

[0076] [由通式 (1) 表示的化合物的合成法]

[0077] 对由通式 (1) 表示的化合物的合成法没有特别限制。由通式 (1) 表示的化合物的合成可以通过适当组合已知的合成法、条件来进行。例如,可以对日本特表 2009-501194 的段落编号 0039 ~ 0049 中记载的合成法进行适当选择、或者组合、或者应用,由此进行合成。此外,由通式 (1) 表示的化合物也可以通过组合其它公知的合成反应来合成。

[0078] [有机发光元件]

[0079] 本发明的由通式 (1) 表示的化合物作为有机发光元件的发光材料是有用的。因此,本发明的由通式 (1) 表示的化合物可以在有机发光元件的发光层中有效地用作发光材料。在由通式 (1) 表示的化合物之中,包含发射迟滞荧光的迟滞荧光材料(迟滞荧光体)。即,本发明也提供具有由通式 (1) 表示的结构的迟滞荧光体的技术方案、使用由通式 (1) 表示的化合物作为迟滞荧光体的技术方案、和使用由通式 (1) 表示的化合物发出迟滞荧光的方法的技术方案。使用这样的化合物作为发光材料的有机发光元件具有发射迟滞荧光、发光效率高的特征。以有机电致发光元件为例,对其原理进行说明如下。

[0080] 有机电致发光元件中,由正负两电极向发光材料中注入载流子,生成激发状态的发光材料并使其发光。通常,载流子注入型有机电致发光元件的情况下,生成的激子之中,被激发至激发单重态的为 25%、剩余的 75% 被激发至激发三重态。因此,利用由激发三重态发出的光即磷光时,能量的利用效率高。然而,激发三重态的寿命长,因此会引起由激发状态的饱和、与激发三重态的激子的相互作用导致的能量失活,通常磷光的量子效率不高的情况多。另一方面,迟滞荧光材料通过系间窜跃等而使能量向激发三重态迁移后,通过三

重态 - 三重态湮灭或者热能量的吸收而反向系间窜跃至激发单重态并发射荧光。可认为，在有机电致发光元件中，尤其是利用热能量的吸收的热活性化型的迟滞荧光材料是特别有用的。在有机电致发光元件中利用迟滞荧光材料时，激发单重态的激子如通常一样发射荧光。另一方面，激发三重态的激子会吸收设备所发出的热，向激发单重态进行系间窜跃并发射荧光。此时，由于为从激发单重态发出的光，因此为与荧光相同波长下的发光，并且通过从激发三重态向激发单重态的反向系间窜跃，产生的光的寿命（发光寿命）比通常的荧光、磷光长，因此可以比它们更为迟滞的荧光的形式而被观察到。可以将其定义为迟滞荧光。若利用这种热活性化型的激子移动机理，则通过在载流子注入后经过热能量的吸收，可以将通常仅生成 25% 的激发单重态的化合物的比率提高到 25% 以上。如果使用在不足 100℃ 的低温度下也发出强荧光和迟滞荧光的化合物，则会因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跃并发射迟滞荧光，因此能够飞跃性地提高发光效率。

[0081] 通过将本发明的由通式 (1) 表示的化合物用作发光层的发光材料，能够提供有机光致发光元件（有机 PL 元件）、有机电致发光元件（有机 EL 元件）等优异的有机发光元件。有机光致发光元件具有在基板上至少形成发光层的结构。此外，有机电致发光元件具有至少阳极、阴极、以及在阳极与阴极之间形成有机层的结构。有机层为至少包括发光层的层，可以为仅由发光层构成的层，也可以除发光层之外还具有 1 层以上的有机层。作为这种其它有机层，可列举出空穴传输层、空穴注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡层等。空穴传输层可以为具有空穴注入功能的空穴注入传输层，电子传输层可以为具有电子注入功能的电子注入传输层。具体的有机电致发光元件的结构例子示于图 1。图 1 中，1 表示基板、2 表示阳极、3 表示空穴注入层、4 表示空穴传输层、5 表示发光层、6 表示电子传输层、7 表示阴极。

[0082] 以下对有机电致发光元件的各构件以及各层进行说明。需要说明的是，基板和发光层的说明也相当于有机光致发光元件的基板和发光层。

[0083] (基板)

[0084] 本发明的有机电致发光元件优选被基板支撑。对该基板没有特别限制，只要是至今在有机电致发光元件中惯用的基板即可，例如可以使用由玻璃、透明塑料、石英、硅等形成的基板。

[0085] (阳极)

[0086] 作为有机电致发光元件中的阳极，可优选使用功函数大 (4eV 以上) 的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物作为电极材料的阳极。作为这样的电极材料的具体例子，可列举出 Au 等金属、CuI、铟锡氧化物 (ITO)、SnO₂、ZnO 等导电性透明材料。此外，也可以使用 IDIXO (In₂O₃-ZnO) 等非晶质且可制作透明导电膜的材料。对于阳极，可以将这些电极材料通过蒸镀、溅射等方法而形成薄膜，并利用光刻法形成期望形状的图案；或者在不太需要图案精度的情况下 (100 μm 以上左右)，可以在上述电极材料的蒸镀、溅镀时隔着期望形状的掩模来形成图案。或者，使用像有机导电性化合物那样可涂布的材料的情况下，也可以使用印刷方式、涂敷方式等湿式成膜法。从该阳极取出发光时，理想的是使透过率大于 10%，此外作为阳极的薄层电阻优选为数百 Ω / □ 以下。进而，膜厚虽然也取决于材料，但通常在 10 ~ 1000nm、优选为 10 ~ 200nm 的范围内选择。

[0087] (阴极)

[0088] 另一方面,作为阴极,可使用将功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物以及它们的混合物作为电极材料的阴极。作为这样的电极材料的具体例子,可列举出钠、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。它们之中,从电子注入性以及对氧化等的耐久性的方面出发,适宜为电子注入性金属与比其功函数的值大且稳定的金属即第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极可以通过将这些电极材料利用蒸镀、溅镀等的方法形成薄膜而制作。此外,作为阴极的薄层电阻优选为数百 Ω / \square 以下,膜厚在通常 $10nm \sim 5\mu m$ 、优选为 $50 \sim 200nm$ 的范围选择。需要说明的是,为了透过发出的光,如果有机电致发光元件的阳极或阴极的任一者为透明或半透明,则发光亮度提高,是合适的。

[0089] 此外,通过将在阳极说明中列举的导电性透明材料用于阴极,可以制作透明或半透明的阴极,通过应用其而可以制作阳极与阴极两者具有透过性的元件。

[0090] (发光层)

[0091] 发光层为通过从阳极和阴极分别注入的空穴和电子再结合而生成激子、然后发光的层,可以将发光材料单独用于发光层,但优选包含发光材料和主体材料。作为发光材料,可以使用选自由通式(1)表示的本发明的化合物组中的1种或2种以上。为了使本发明的有机电致发光元件以及有机光致发光元件表现出高发光效率,将发光材料中生成的单重态激子以及三重态激子封闭在发光材料中是重要的。因此,优选在发光层中除了使用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、激发三重态能量的至少任一者具有高于本发明的发光材料的值的有机化合物。其结果,可以将本发明的发光材料中生成的单重态激子以及三重态激子封闭在本发明的发光材料的分子中,可以充分地引发出其发光效率。原本,也有即便不能充分地将单重态激子以及三重态激子封闭也可以得到高发光效率的情况,因此只要是可实现高发光效率的主体材料,就能够没有特别限制地用于本发明。本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光是从发光层中包含的本发明的发光材料产生的。该发光包含荧光发光以及迟滞荧光发光两者。但是,发光的一部分为自主体材料的发光也无妨。

[0092] 使用主体材料时,作为发光材料的本发明的化合物在发光层中所含的量优选为0.1重量%以上、更优选为1重量%以上,并且优选为50重量%以下、更优选为20重量%以下、进一步优选为10重量%以下。

[0093] 作为发光层中的主体材料,优选为具有空穴传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化、并且具有高玻璃化转变温度的有机化合物。

[0094] (注入层)

[0095] 注入层是指为了降低驱动电压、提高发光亮度而设置于电极与有机层之间的层,有空穴注入层与电子注入层,可以存在于阳极与发光层或空穴传输层之间、以及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层可以根据需要而设置。

[0096] (阻挡层)

[0097] 阻挡层为能够阻挡发光层中存在的电荷(电子或空穴)和/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可以配置于发光层和空穴传输层之间,阻挡电子朝向空穴传输层一侧通过发光层。同样地,空穴阻挡层可以配置于发光层和电子传输层之间,阻挡空穴朝向电子

传输层一侧通过发光层。阻挡层还可以用于阻挡激子向发光层的外侧扩散。即，电子阻挡层、空穴阻挡层也可以分别兼具作为激子阻挡层的功能。本说明书中所谓的电子阻挡层或激子阻挡层作为包括在一个层中具有电子阻挡层和激子阻挡层的功能的层的含义而使用。

[0098] (空穴阻挡层)

[0099] 空穴阻挡层广义上是指具有电子传输层的功能。空穴阻挡层具有传输电子并阻挡空穴到达电子传输层的作用，由此能够提高发光层中的电子与空穴的再结合概率。作为空穴阻挡层的材料，可以根据需要使用后述的电子传输层的材料。

[0100] (电子阻挡层)

[0101] 电子阻挡层在广义上是指具有传输空穴的功能。电子阻挡层具有传输空穴且阻挡电子到达空穴传输层的作用，由此，能够提高发光层中的电子与空穴再结合的概率。

[0102] (激子阻挡层)

[0103] 激子阻挡层是指用于阻挡由于在发光层内空穴与电子再结合而产生的激子扩散到电荷传输层的层，通过本层的插入而可以将激子有效地封闭在发光层内，能够提高元件的发光效率。激子阻挡层可以与发光层邻接地插入到阳极侧、阴极侧的任一者，也可以在两侧同时插入。即，在阳极侧具有激子阻挡层时，可以在空穴传输层和发光层之间与发光层邻接地插入该层，在阴极侧插入时，可以在发光层和阴极之间与发光层邻接地插入该层。此外，在阳极和与发光层的阳极侧邻接的激子阻挡层之间，可以具有空穴注入层、电子阻挡层等，在阴极和与发光层的阴极侧邻接的激子阻挡层之间，可以具有电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层等。配置阻挡层时，优选的是，作为阻挡层使用的材料的激发单重态能量以及激发三重态能量的至少任一者高于发光材料的激发单重态能量以及激发三重态能量。

[0104] (空穴传输层)

[0105] 空穴传输层由具有传输空穴的功能的空穴传输材料形成，空穴传输层可以设置单层或多层。

[0106] 作为空穴传输材料，为具有空穴的注入或传输、电子阻挡性中的任意者，为有机物、无机物均可。作为可以使用的公知的空穴传输材料，例如可列举出：三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、咔唑衍生物、吲哚咔唑衍生物、聚芳基链烷衍生物、吡唑衍生物以及吡唑酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮衍生物、腙衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及导电性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等，优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物以及苯乙烯胺化合物，更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0107] (电子传输层)

[0108] 电子传输层由具有传输电子功能的材料形成，电子传输层可以设置单层或多层。

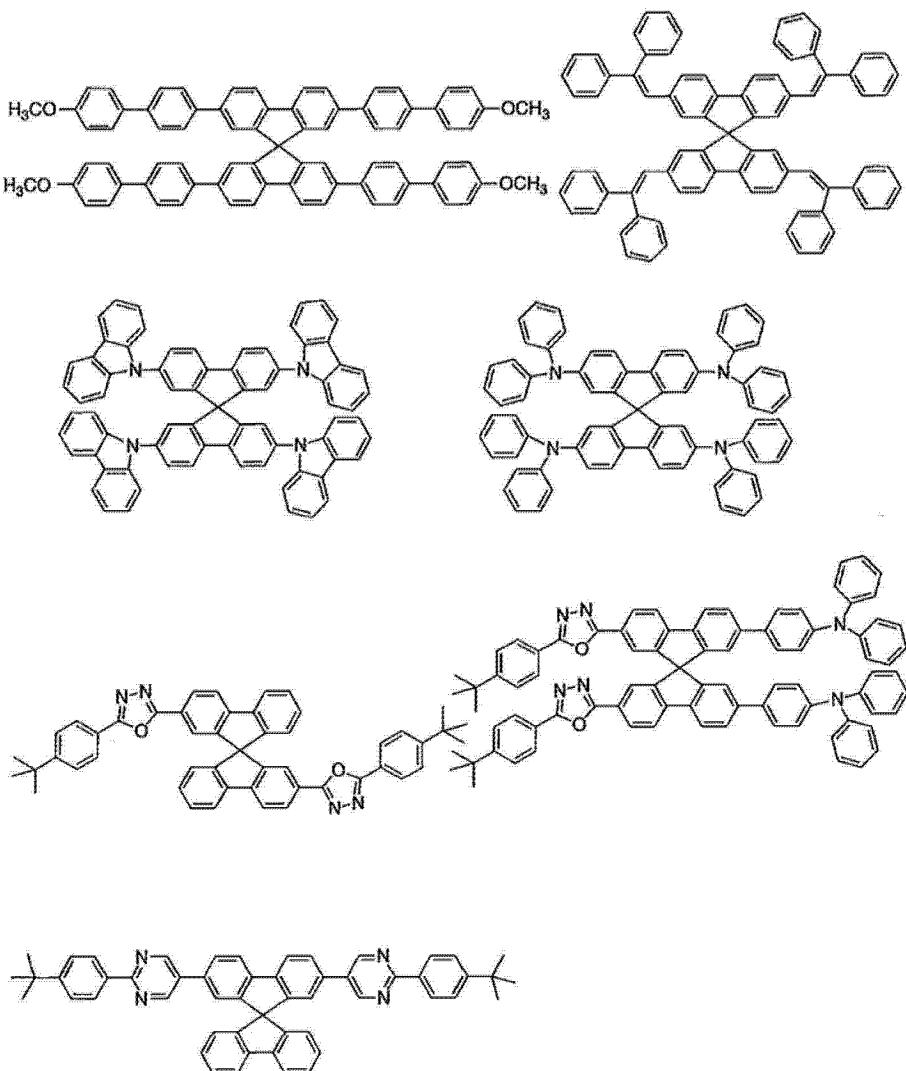
[0109] 作为电子传输材料（有时也兼具空穴阻挡材料），具有将由阴极注入的电子传递到发光层的功能即可。作为可以使用的电子传输层，例如可列举出：硝基取代芴衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺、亚芴甲烷衍生物、蒽醌二甲烷以及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而，上述噁二唑衍生物中，将噁二唑环的氧原子取代为硫原子的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团已知的喹喔啉环的喹喔啉衍生物也可以用作电子传输材料。进而，可以使用将这些材料导入到高分子链中而成的高分子材料、或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0110] 制作有机电致发光元件时,由通式(1)表示的化合物不仅可用于发光层、而且也可用于除发光层以外的层。此时,发光层中使用的由通式(1)表示的化合物与在除发光层以外的层中使用的由通式(1)表示的化合物可以相同也可以不同。例如,上述的注入层、阻挡层、空穴阻挡层、电子阻挡层、激子阻挡层、空穴传输层、电子传输层等中也可以使用由通式(1)表示的化合物。对这些层的制膜方法没有特别限定,可以用干法、湿法的任一种来制作。

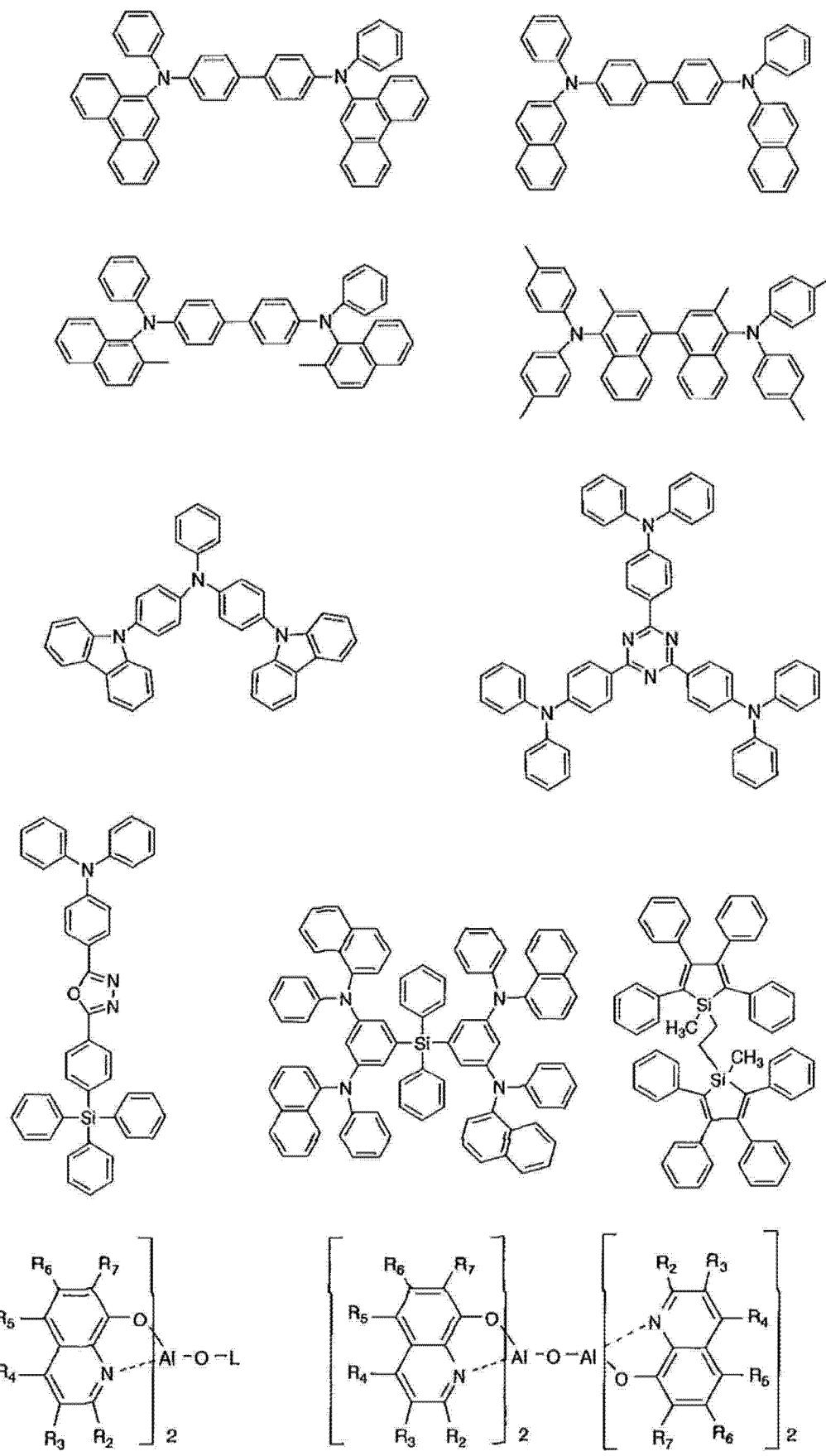
[0111] 以下,具体地例示出在有机电致发光元件中可以使用的优选材料。但是,本发明中可以使用的材料并未受到以下的例示化合物的限定性解释。此外,即便是作为具有特定的功能的材料而例示出的化合物,也可以转用作具有其他功能的材料。需要说明的是,以下的例示化合物的结构式中的R、R'、R₁～R₁₀各自独立地表示氢原子或取代基。X表示形成环骨架的碳原子或杂原子,n表示3～5的整数、Y表示取代基、m表示0以上的整数。

[0112] 首先,列举出也可以用作发光层的主体材料的优选化合物。

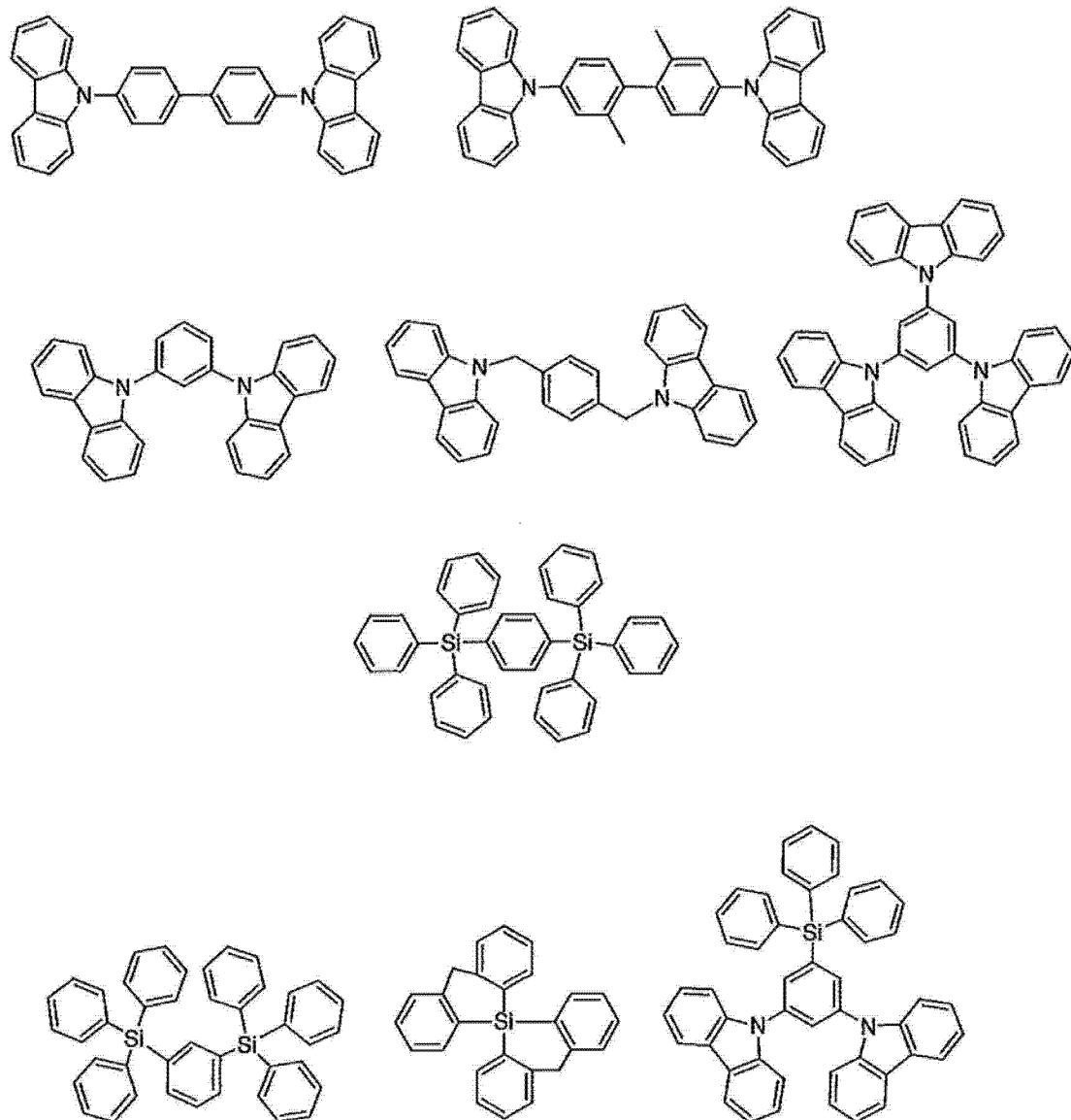
[0113]



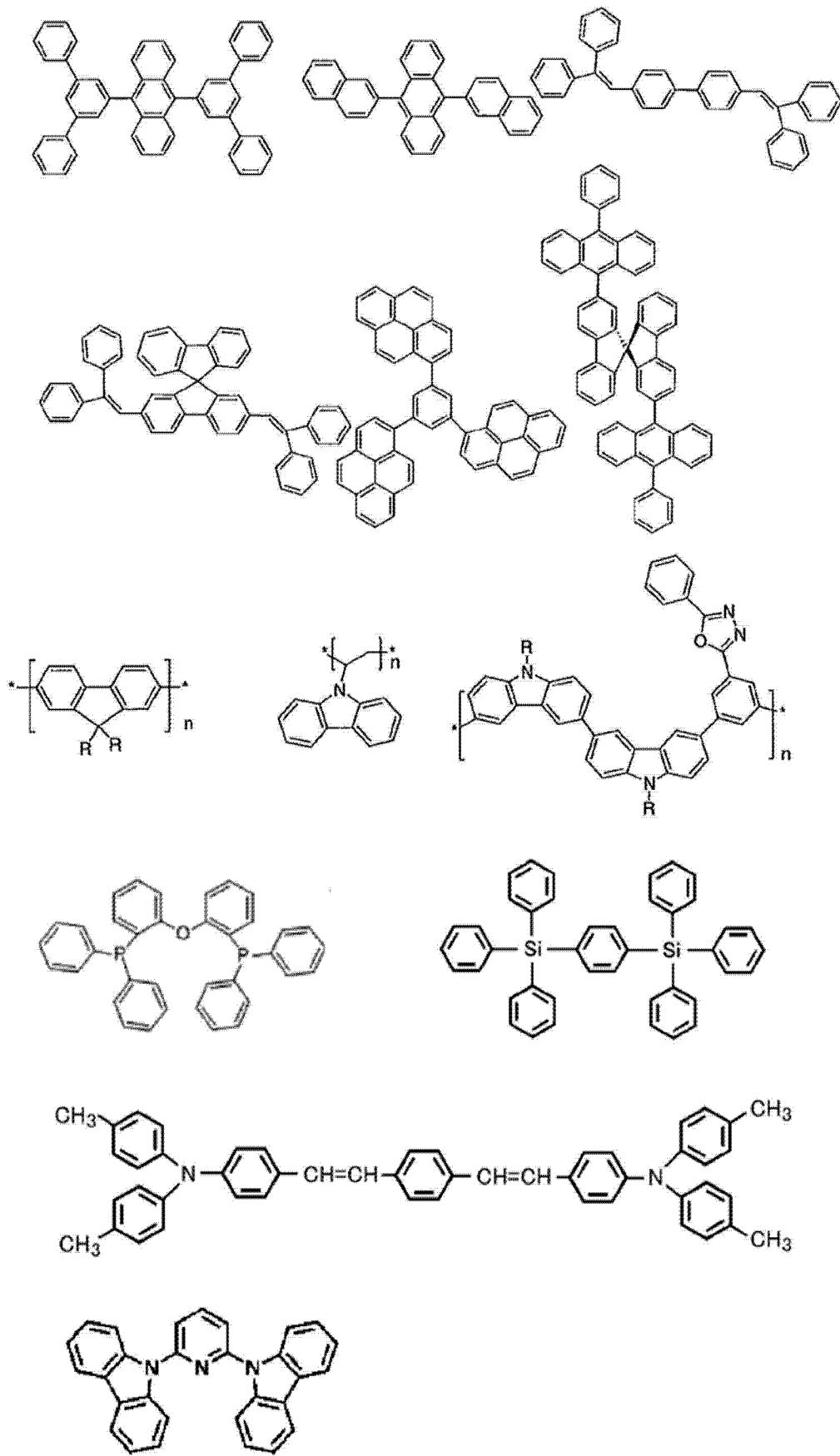
[0114]



[0115]

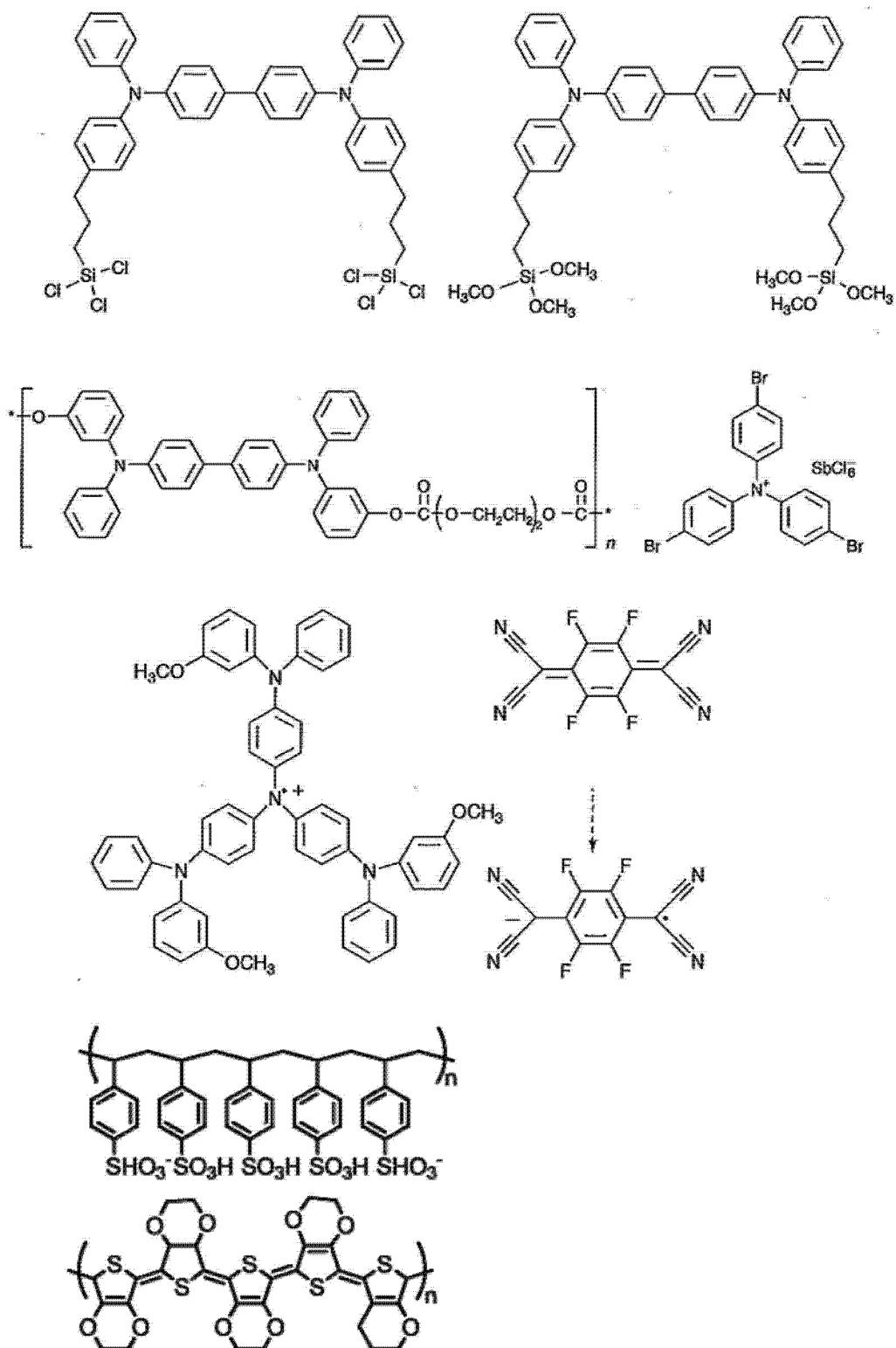


[0116]



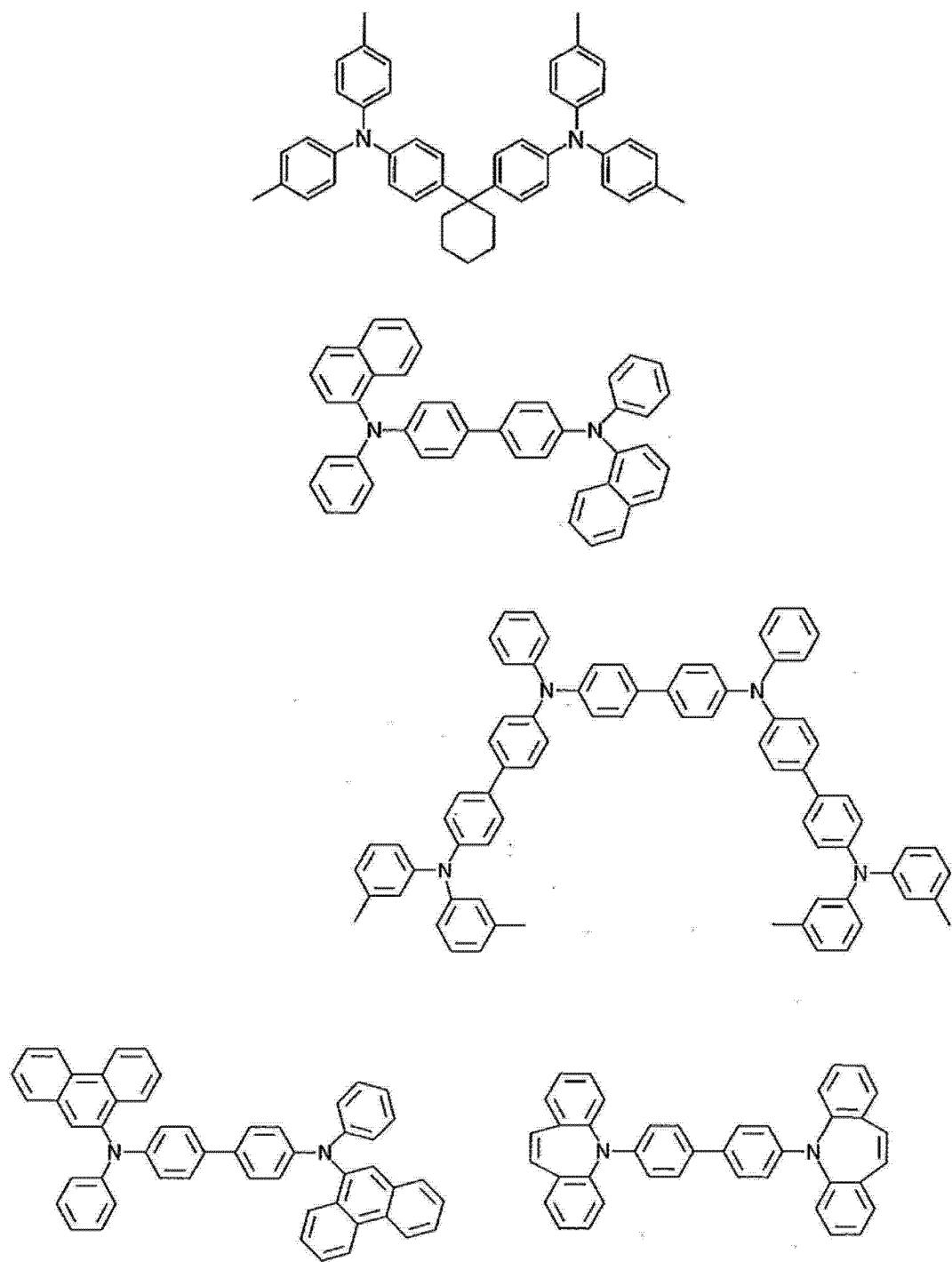
[0117] 接着,列举出可以用作空穴注入材料的优选化合物例子。

[0118]

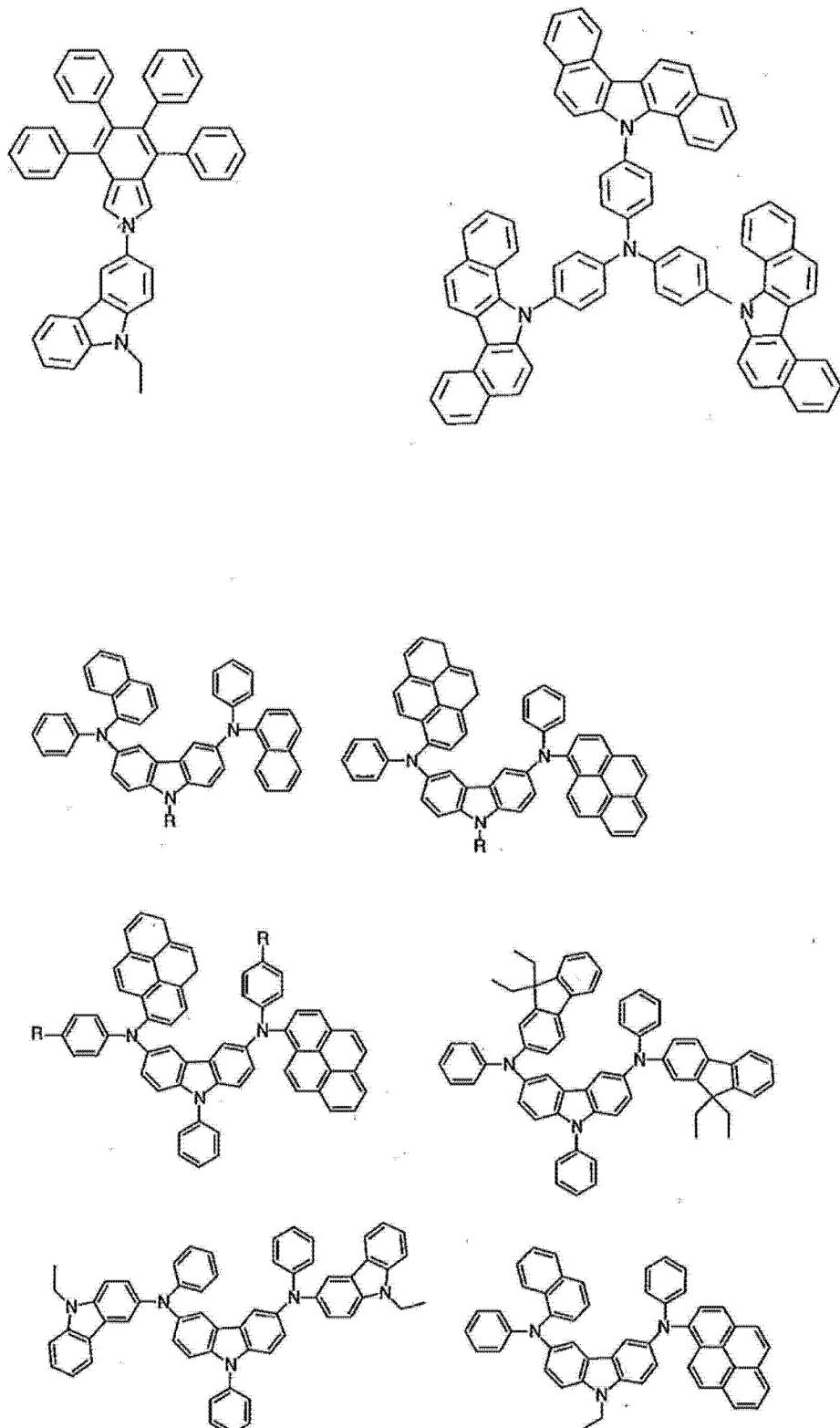


[0119] 接着,列举出可以用作空穴传输材料的优选化合物例子。

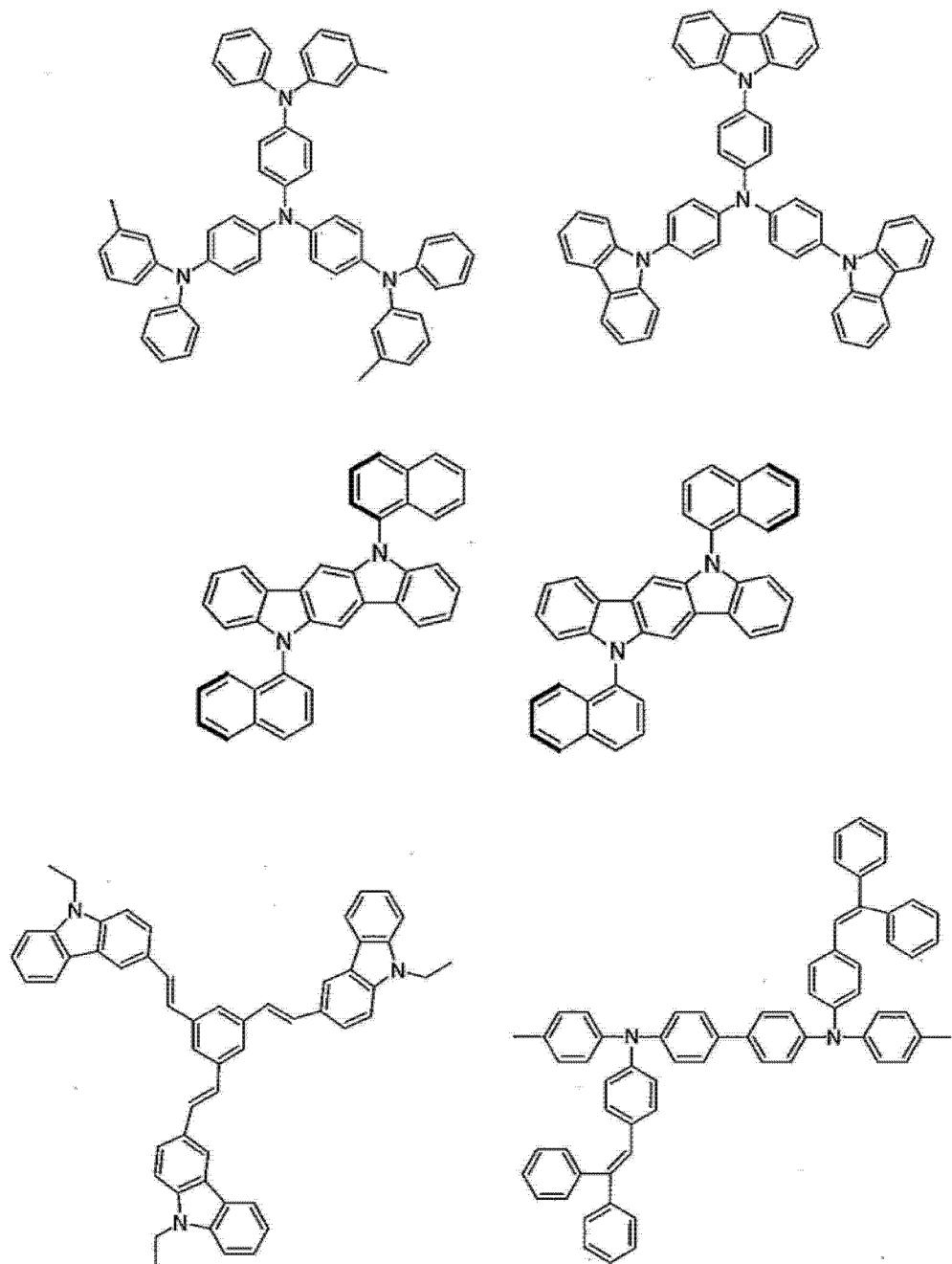
[0120]



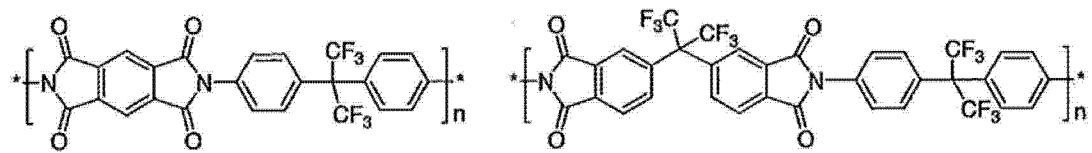
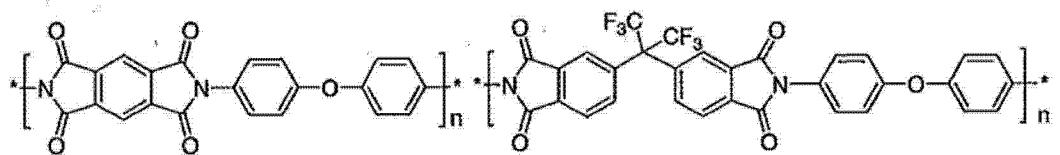
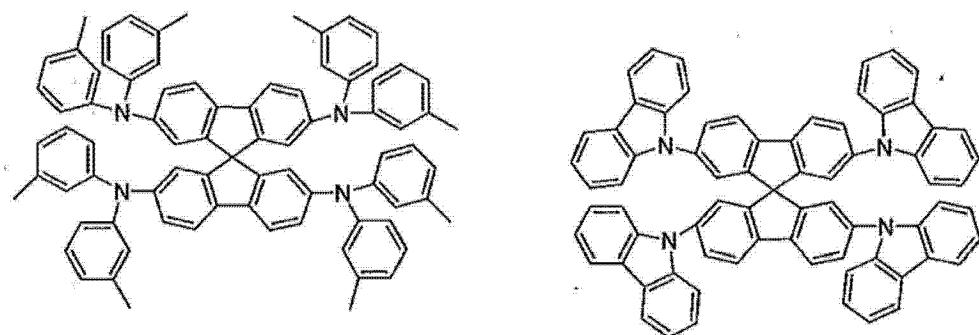
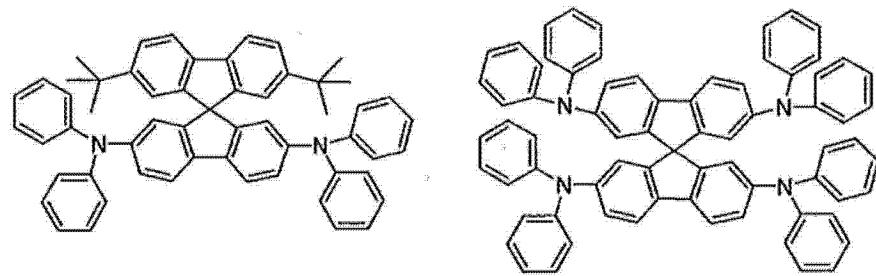
[0121]



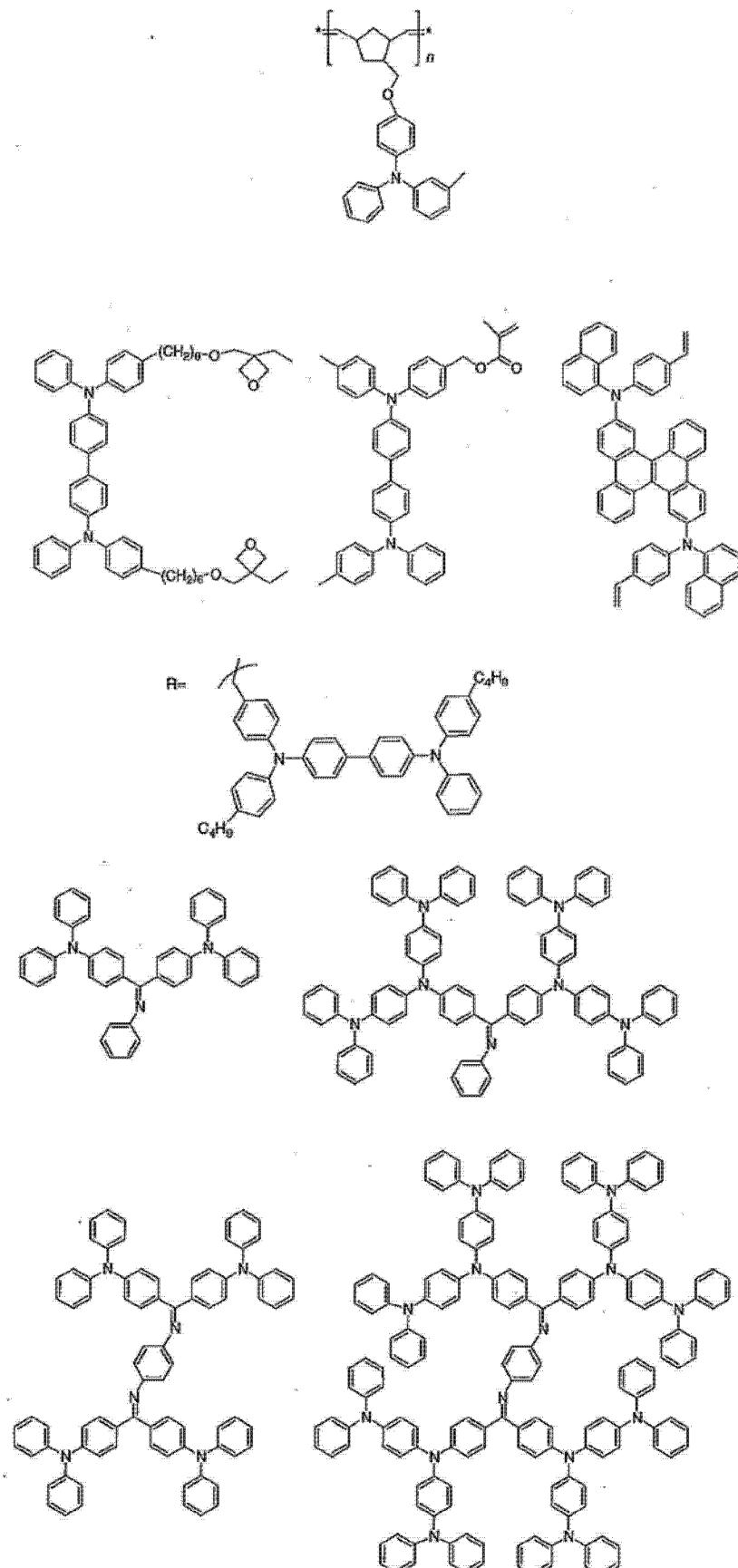
[0122]



[0123]

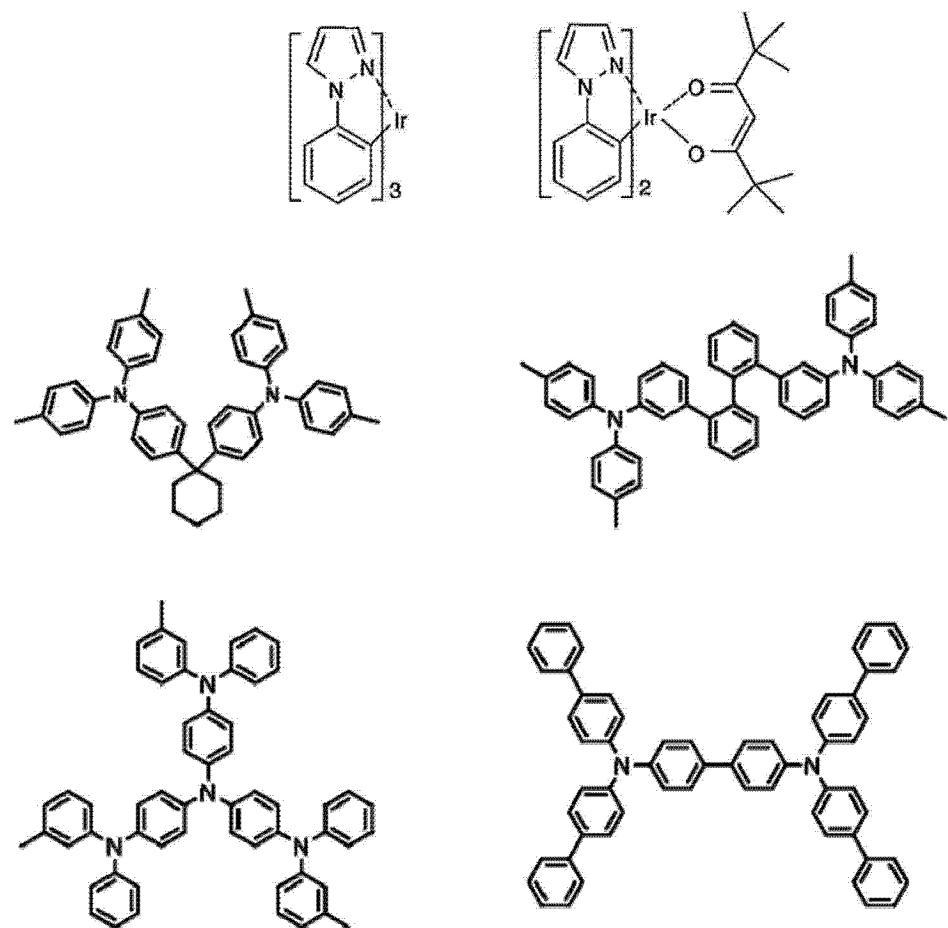


[0124]



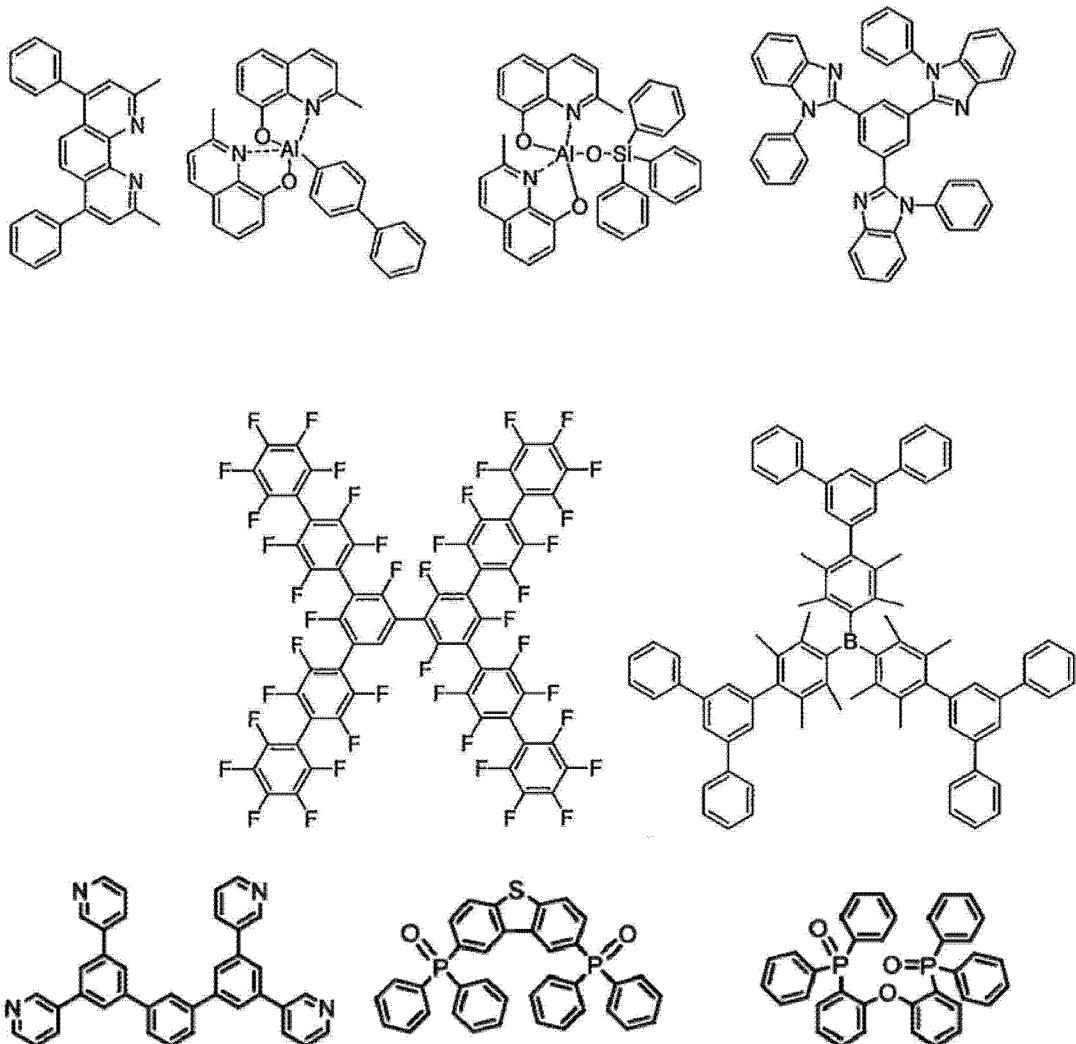
[0125] 接着,列举出可以用作电子阻挡材料的优选化合物例子。

[0126]



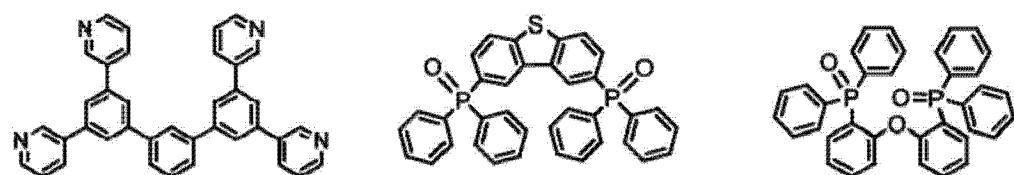
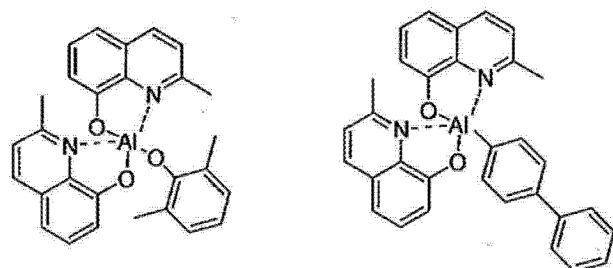
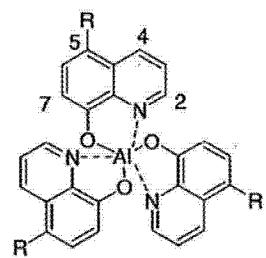
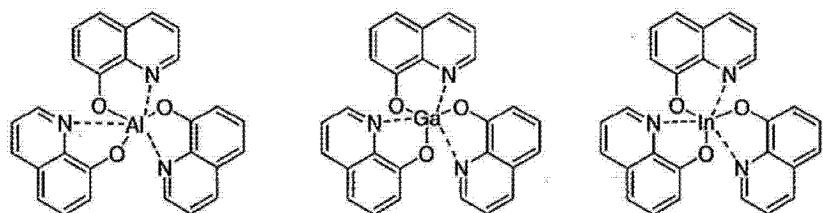
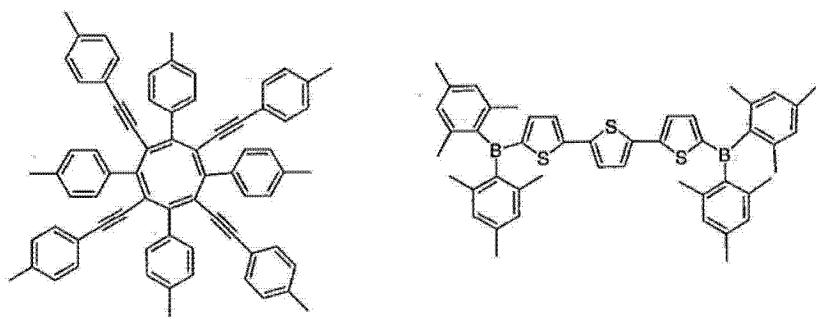
[0127] 接着,列举出可以用作空穴阻挡材料的优选化合物例子。

[0128]

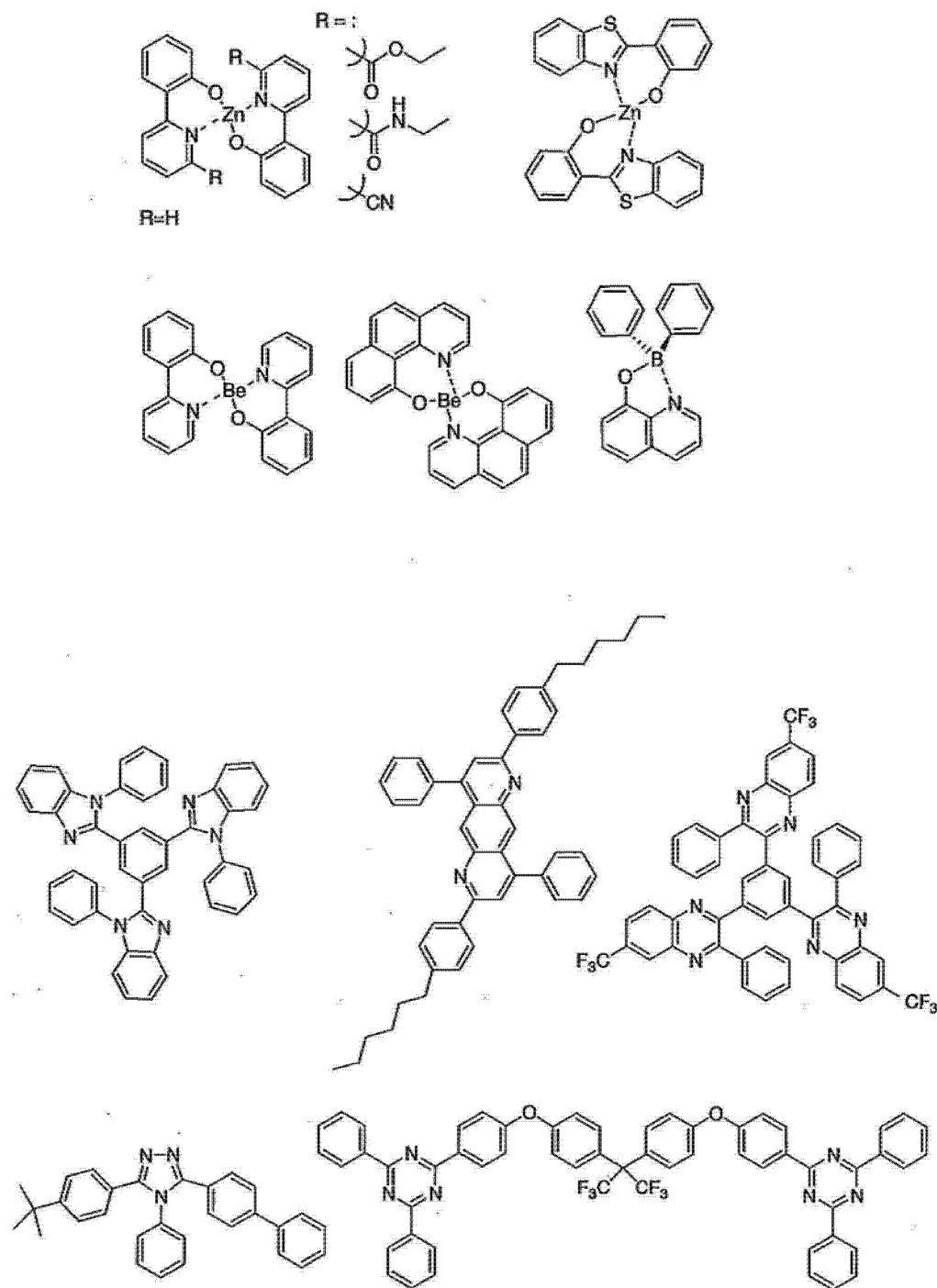


[0129] 接着,列举出可以用作电子传输材料的优选化合物例子。

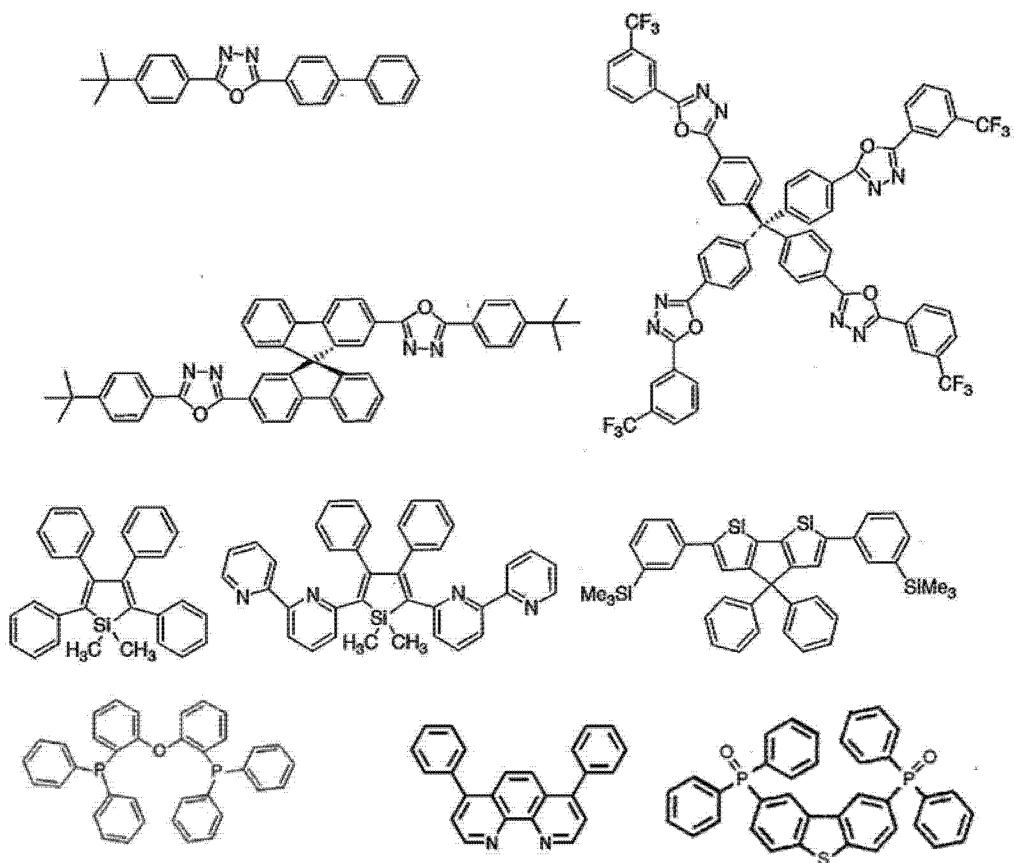
[0130]



[0131]

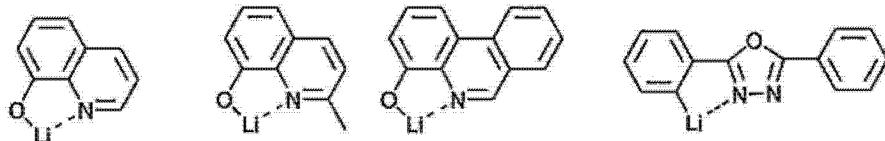


[0132]



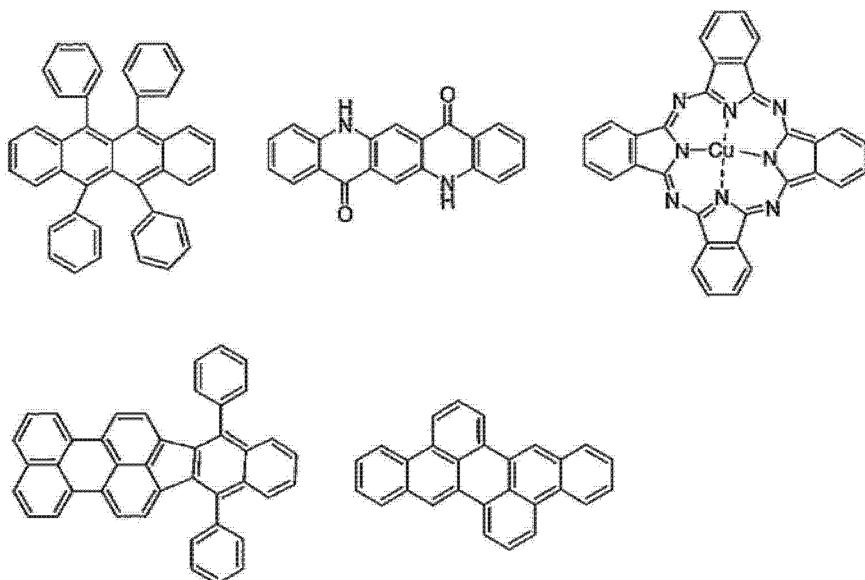
[0133] 接着,列举出可以用作电子注入材料的优选化合物例子。

[0134]



[0135] 进一步列举出作为可以添加的材料而优选的化合物例子。例如,可以考虑作为稳定化材料而添加等。

[0136]



[0137] 通过上述的方法制作的有机电致发光元件通过在所得到的元件的阳极与阴极之间施加电场而发光。此时,若为基于激发单重态能量的发光,则与其能量水平相应的波长的光可作为荧光发光以及迟滞荧光发光而得到确认。此外,若为基于激发三重态能量的发光,则与其能量水平相应的波长可作为磷光而得到确认。通常的荧光比迟滞荧光发光的荧光寿命短,因此发光寿命可以根据荧光和迟滞荧光来区分。

[0138] 另一方面,关于磷光,对于本发明的化合物那样的通常的有机化合物而言,激发三重态能量不稳定且会变换为热等,寿命短且立即失活,因此在室温下几乎无法观测。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的条件下的发光来测定。

[0139] 本发明的有机电致发光元件可以任意应用于单一的元件、由配置为阵列状的结构形成的元件、阳极与阴极配置为X-Y矩阵状的结构。根据本发明,通过使发光层中含有由通式(1)表示的化合物而得到发光效率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,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,详细而言,可以参照时任静士、安达千波矢、村田英幸合著的“有机EL显示器”(Ohmsha, Ltd.)。此外,特别是本发明的有机电致发光元件也可以应用于需求较大的有机电致发光照明、背光源。

[0140] 实施例

[0141] 以下列举出实施例来进一步具体地说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨即可以适宜地变更。因此,本发明的范围并不受以下示例出的具体例子的限定性解释。

[0142] (实施例1)

[0143] (1) 有机光致发光元件(有机PL元件)的制作

[0144] 将6重量%的化合物1和PYD2进行共蒸镀,由此在石英基板上制膜,测定PL发射光谱、PL量子收率、PL瞬态衰减。图2中示出激发波长337nm下的PL发射光谱。共蒸镀膜显示出蓝色发光,PL量子收率显示出高达32%的值。

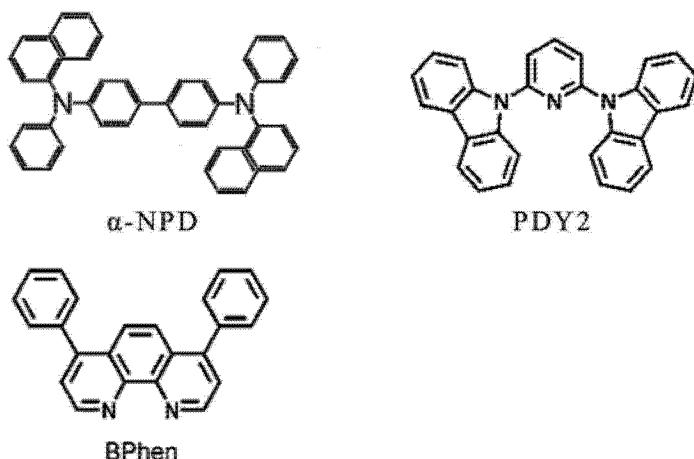
[0145] 接着,为了研究化合物1的迟滞荧光特性,使用条纹照像机测定共蒸镀膜的PL瞬态衰减。测定结果示于图3。PL瞬态衰减曲线的2个成分的匹配非常一致。此外,边鼓泡氮气边测定时观测到4ns的短寿命成分与1.2μs的长寿命成分,未鼓泡氮气而进行测定时观测到5ns的短寿命成分与256ns的长寿命成分。即,根据化合物1,在短寿命的荧光的基础上还观测到源自长寿命成分的迟滞荧光。

[0146] (2) 有机电致发光元件(有机EL元件)的制作

[0147] 按照以下的顺序制造具有图1中示出的层结构的有机电致发光元件。

[0148] 在玻璃上以约30~100nm的厚度对铟/锡氧化物(ITO)进行制膜,进而在其上以60nm的厚度对α-NPD进行制膜。接着,通过共蒸镀6重量%的化合物1和PYD2来以20nm的厚度对发光层进行制膜。进而,在其上以厚度40nm对Bphen进行制膜。接着,真空蒸镀100nm的镁-银(MgAg),接着将铝(A1)蒸镀为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。制成的有机EL元件的EL发射光谱示于图4。与图2的PL光谱非常一致,因此确认自元件的发光来自化合物1。

[0149]



[0150] (实施例 2)

[0151] (1) 有机光致发光元件的制作

[0152] 将 6 重量% 的化合物 101 和 PYD2 进行共蒸镀, 由此在石英基板上制膜, 测定 PL 发射光谱与 PL 量子收率。图 5 中示出激发波长 337nm 下的 PL 发射光谱。共蒸镀膜显示出红色发光, PL 量子收率显示出高达 91% 的值。使用条纹照像机测定 77K、100K、150K、200K、250K、300K 下的 PL 瞬态衰减的结果示于图 6。根据图 6, 确认到迟滞荧光依赖于温度。

[0153] (2) 有机电致发光元件的制作

[0154] 按照以下的顺序制造具有图 1 中示出的层结构的有机电致发光元件。

[0155] 在玻璃上以约 30 ~ 100nm 的厚度对铟 / 锡氧化物 (ITO) 进行制膜, 进而在其上以 60nm 的厚度对 a -NPD 进行制膜。接着, 通过共蒸镀 6 重量% 的化合物 101 和 PYD2 共同蒸镀来以 20nm 的厚度对发光层进行制膜。进而, 在其上以厚度 40nm 对 Bphen 进行制膜。接着, 真空蒸镀 100nm 的镁 - 银 (MgAg), 接着将铝 (Al) 蒸镀为 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。图 7 示出电致发光 (EL) 光谱。与 PL 光谱非常一致, 因此确认自元件的发光来自化合物 101。图 8 示出电流密度 - 电压特性 - 亮度特性, 图 9 示出外量子效率 - 电流密度特性。可确认到外量子效率高达 13.85%。

[0156] (实施例 3)

[0157] 与实施例 1 以及 2 同样操作, 对于化合物 2 ~ 23 以及化合物 102 ~ 123 也能够确认到有用性。

[0158] 产业上的可利用性

[0159] 由通式 (1) 表示的化合物作为有机发光元件的发光材料是有用的。此外, 由通式 (1) 表示的化合物中包含显示迟滞荧光的物质、发光效率极其高的物质。因此, 使用由通式 (1) 表示的化合物作为发光材料的有机发光元件显示出迟滞荧光、或显示出高发光效率, 因此极其有用。因此, 本发明在产业上的可利用性高。

[0160] 附图标记说明

[0161] 1 基板

[0162] 2 阳极

[0163] 3 空穴注入层

[0164] 4 空穴传输层

[0165] 5 发光层

[0166] 6 电子传输层

[0167] 7 阴极

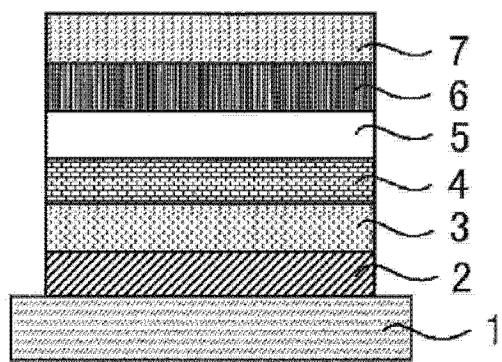


图 1

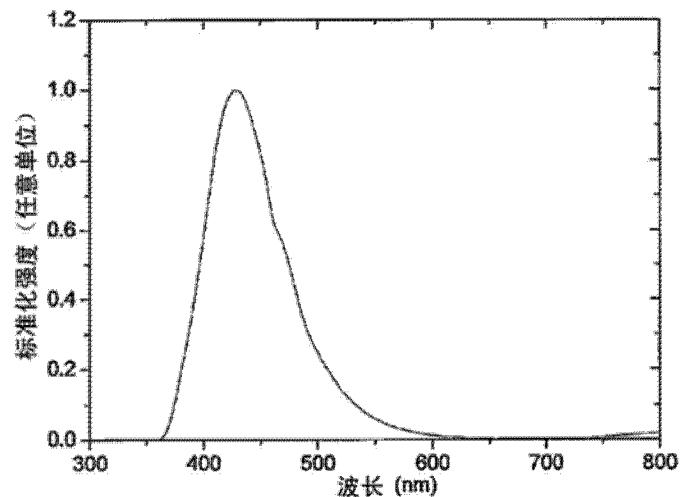


图 2

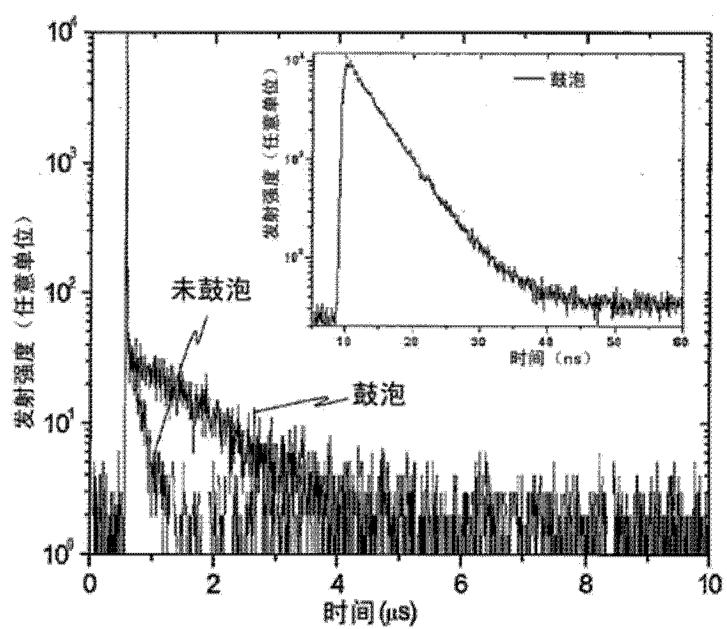


图 3

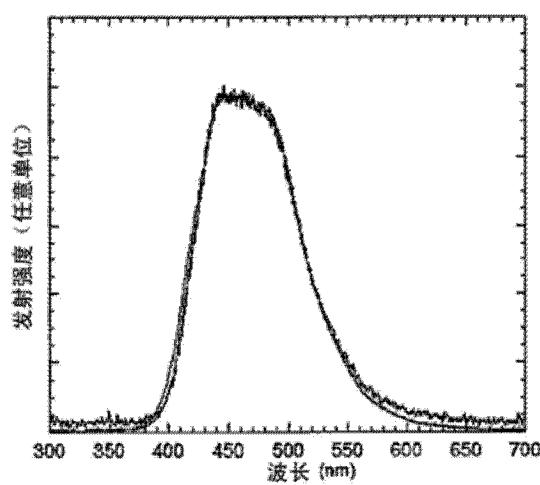


图 4

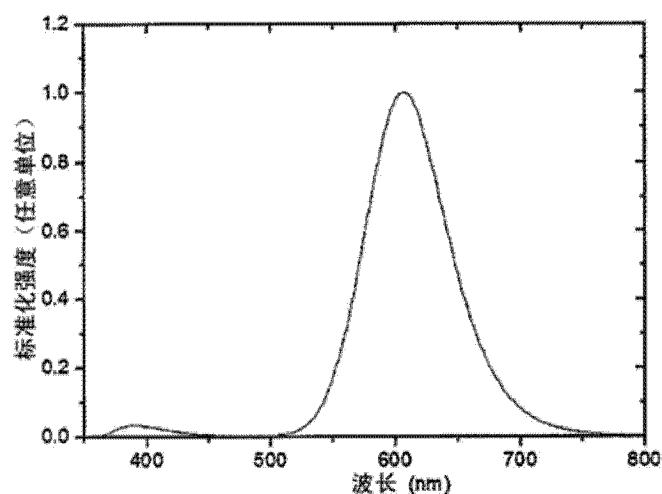


图 5

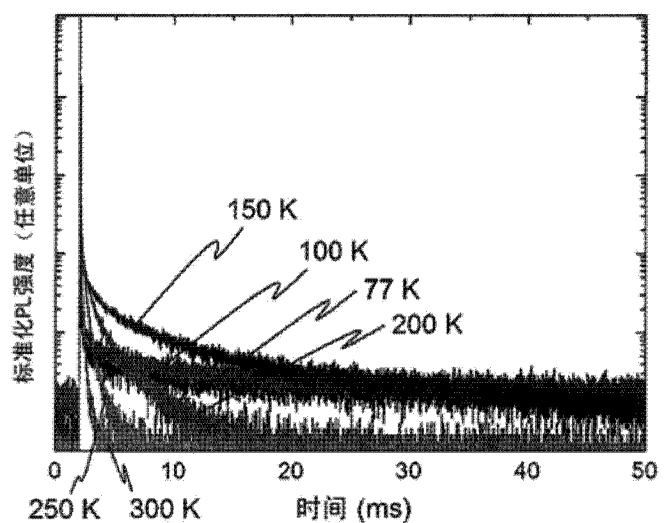


图 6

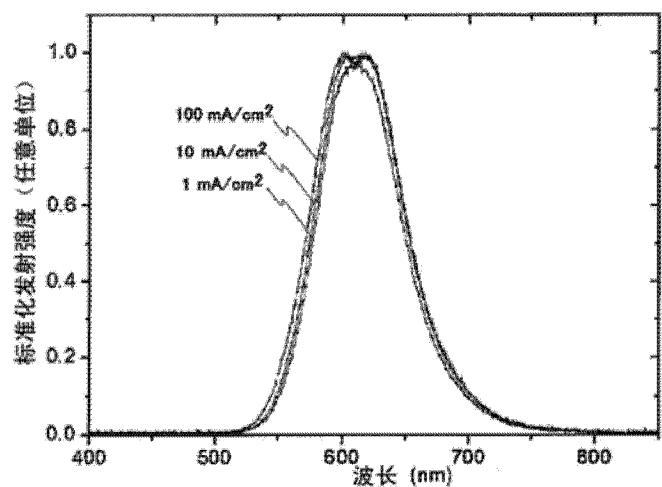


图 7

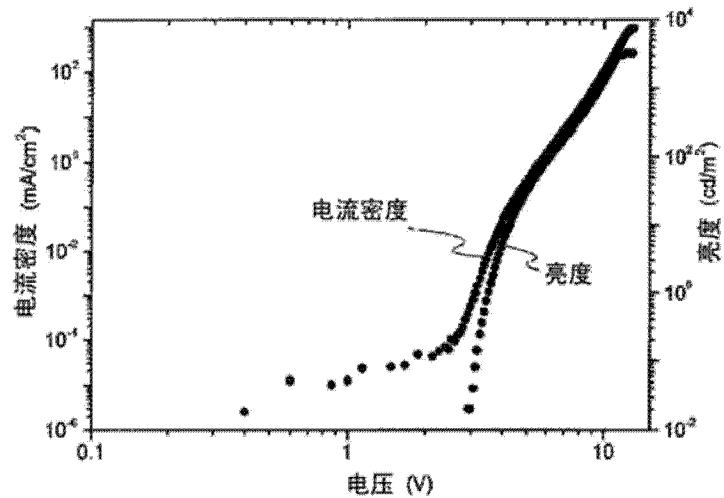


图 8

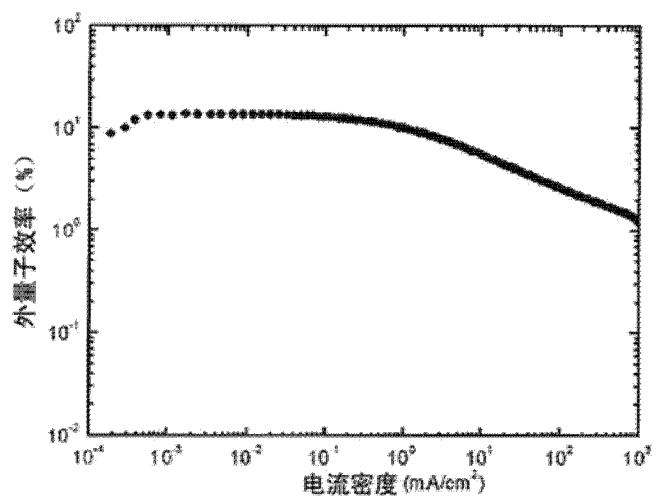


图 9

专利名称(译)	发光材料以及有机发光元件		
公开(公告)号	CN104159994A	公开(公告)日	2014-11-19
申请号	CN201380013353.9	申请日	2013-03-07
[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	安达千波矢 中川哲也 李杰		
发明人	安达千波矢 中川哲也 李杰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/16 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1007 C09K2211/1014 H01L51/0061 H01L51/5012 C07D487/16 C09K11/06 C09K2211/1074 H01L51/0072 H01L51/0067		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2012053437 2012-03-09 JP		
其他公开文献	CN104159994B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

由下述通式表示的化合物作为有机发光元件的发光材料是有用的。下述通式的Z1、Z2以及Z3各自独立地表示取代基。

