



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103440 B

(45)授权公告日 2019.03.26

(21)申请号 201580015946.8

(22)申请日 2015.04.15

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106103440 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据  
2014-086315 2014.04.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/002077 2015.04.15

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/159541 JA 2015.10.22

(73)专利权人 保土谷化学工业株式会社  
地址 日本东京都  
专利权人 九州有机光材股份有限公司

(72)发明人 安达千波矢 安田琢磨 志津功将  
高桥岳洋

(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

(51)Int.Cl.  
C07D 471/14(2006.01)  
C09K 11/06(2006.01)  
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件  
US 20120193619 A1, 2012.08.02, 说明书第  
77页, 第0316-0322段.

JP 特开2005-330219 A, 2005.12.02, 说明  
书第0004-0006, 0016-0024段.

US 7282586 B1, 2007.10.16, 说明书第7栏  
表1, 权利要求5-7.

JP 特开2007-189001 A, 2007.07.26, 说明  
书第0018-0037, 0051-0052, 0075, 0084-0105段.

JP 特开2014-9224 A, 2014.01.20, 说明书  
第0033-0036, 0049-0064段.

审查员 冯媛

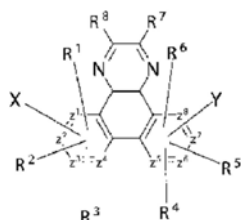
权利要求书4页 说明书65页 附图3页

### (54)发明名称

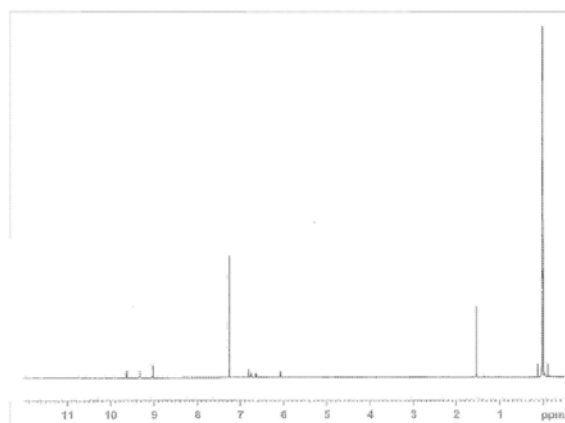
具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、发光材  
料和有机电致发光器件

### (57)摘要

作为高效率的有机电致发光器件用的材料,  
提供发射荧光和迟滞荧光的化合物,进而使用该  
化合物,提供有机光致发光器件、高效率、高亮度  
的有机电致发光器件。一种通式(1)所示的具有  
四氮杂苯并菲环结构的化合物;一种有机电致发  
光器件,其为具有一对电极和夹在其间的至少一  
层有机层的有机电致发光器件,其特征在于,使  
用该化合物作为至少1个有机层的构成材料。

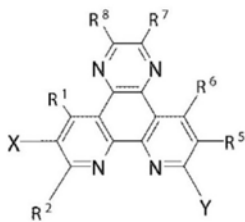


(1)









(1 a - 3)

式(1a-3)中,X、Y彼此可以相同也可以不同,为选自取代或未取代的呋唑基、吩噻嗪基、吡啶基、吩嗪基、或者被芳香族烃基取代的二取代氨基中的基团; $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同,为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基,

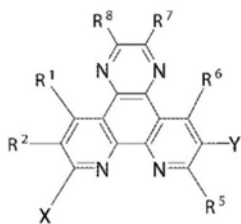
其中,X、Y所示的“被芳香族烃基取代的二取代氨基”中的“芳香族烃基”选自:

苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、苊基、花基、荧蒽基、三亚苯基中的基团；

X、Y所示的“取代的咪唑基、吩噁嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、吩嗪基”中的“取代基”选自：

氕原子、氰基、硝基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基、乙烯基、烯丙基、苯基氧基、甲苯基氧基、苄基氧基、苯乙基氧基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咪唑基、吡啶基、吩嗪基、苯乙烯基、萘基乙烯基、乙酰基、苯甲酰基、二甲基氨基、二乙基氨基、二苯基氨基、二萘基氨基、二苄基氨基、二苯乙基氨基、二吡啶基氨基、二噻吩基氨基、二烯丙基氨基中的基团。

5. 根据权利要求1所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物, 其用下述通式(1a-4)表示,



(1 a - 4)

式(1a-4)中,X、Y彼此可以相同也可以不同,为选自取代或未取代的呋唑基、吩噻嗪基、吡啶基、吩嗪基、或者被芳香族烃基取代的二取代氨基中的基团; $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同,为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基,

其中,X、Y所示的“被芳香族烃基取代的二取代氨基”中的“芳香族烃基”选自:

苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、苊基、花基、荧蒽基、三亚苯基中的基团；

X、Y所示的“取代的咔唑基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、吩噻基”中的“取代基”选自：

氘原子、氰基、硝基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基、乙烯基、烯丙基、苯基氧基、甲基苯基氧基、苄基氧基、苯乙基氧基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、芘基、花基、荧蒽基、三亚苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咔啉基、吡啶基、吩噻基、苯乙烯基、萘基乙烯基、乙酰基、苯甲酰基、二甲基氨基、二乙基氨基、二苯基氨基、二萘基氨基、二苄基氨基、二苯乙基氨基、二吡啶基氨基、二噻吩基氨基、二烯丙基氨基中的基团。

6. 一种发光材料，其包含所述权利要求1所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物。

7. 根据权利要求6所述的发光材料，其发射迟滞荧光。

8. 一种有机电致发光器件，其为具有一对电极和夹在其间的至少一层有机层的有机电致发光器件，其中，使用所述权利要求1所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物作为至少1个有机层的构成材料。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件，其中，所述有机层为发光层。

10. 根据权利要求9所述的有机电致发光器件，其中，所述有机层发射迟滞荧光。

11. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件，其中，所述有机层为电子传输层。

12. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件，其中，所述有机层为空穴阻挡层。

## 具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、发光材料和有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在作为适于各种显示装置的自发光器件的有机电致发光器件中适用的化合物和该器件,详细而言,涉及具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、包含该化合物的发光材料、以及使用了该化合物的有机电致发光器件。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件为自发光性器件,因此与液晶器件相比,明亮且可视性优异,能够进行清晰的显示,因而进行了活跃的研究。

[0003] 近年来,作为提高器件的发光效率的尝试,开发了使用磷光发光体产生磷光的器件,即利用由三重态激发态发出的光的器件。根据激发态的理论,使用磷光发光时,可以期待能够实现以往荧光发光的约4倍的发光效率这样的发光效率的明显提高。

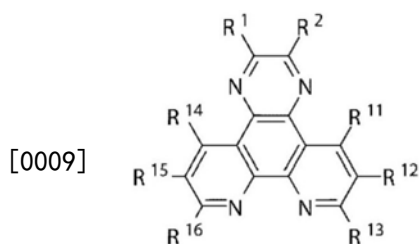
[0004] 1993年,普林斯顿大学的M.A.Baldo等人通过使用铱络合物的磷光发光器件实现了8%的外量子效率。

[0005] 另外,还开发了利用基于热活化迟滞荧光(TADF)的发光的器件。2011年,九州大学的安达等人通过使用热活化迟滞荧光材料的器件而实现了5.3%的外量子效率(例如参见非专利文献1)。

[0006] 有机电致发光器件(以下简称为有机EL器件。)中,自正负两电极向发光物质中注入载流子,生成激发态的发光物质而使其发光。通常,载流子注入型的有机EL器件的情况下,可以说在生成的激子之中,25%被激发至激发单重态,剩余75%被激发至激发三重态。因此可以认为: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,磷光的激发三重态的寿命长,因此会发生激发态的饱和、发生由于与激发三重态的激子的相互作用造成的能量失活,因此一般来说量子效率不高的情况较多。

[0007] 因此,可以考虑利用表现出迟滞荧光的材料的有机EL器件。对于某种荧光物质,由于系间窜越等而向激发三重态发生能量迁移,然后三重态-三重态猝灭或通过热能量的吸收而反向系间窜越至激发单重态并发射荧光。有机EL器件中,可以认为表现出后者的热活化型的迟滞荧光的材料特别有用。此处,有机EL器件使用迟滞荧光材料时,激发单重态的激子如通常那样发射荧光。另一方面,激发三重态的激子吸收器件发出的热而系间窜越至激发单重态并发射荧光。上述情况下,由于为源自激发单重态的发光,所以是与荧光相同的波长下的发光,且通过从激发三重态向激发单重态的反向系间窜越而产生的光的寿命、即发光寿命比通常的荧光、磷光要长,因此观察到的是比通常的荧光、磷光更长效的荧光。可以将其定义为迟滞荧光。通过利用这样的热活化型的激子迁移机制、即载流子注入后经过热能量的吸收,从而可以将通常仅能生成25%的激发单重态的化合物的比率提高至25%以上。使用在低于100℃的较低的温度下也发出较强的荧光和迟滞荧光的化合物时,利用器件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,发射迟滞荧光,因而发光效率飞跃性地提高(例如参见专利文献1和专利文献2)。

[0008] 作为电子传输材料,提出了具有下述通式(X)所示的四氮杂苯并菲结构的化合物(例如参见专利文献3)。



(X)

[0010] 然而,并未公开这些化合物作为使自身发光的发光材料,也没有公开或启示了会实现迟滞荧光。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2004-241374号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2006-024830号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2005-281136号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:Appl.Phys.Let., 98, 083302 (2011)

[0018] 非专利文献2:Synth.Comm., 11, 513 (1981)

[0019] 非专利文献3:Appl.Phys.Let., 101, 093306 (2012)

[0020] 非专利文献4:Chem.Comm., 48, 11392 (2012)

[0021] 非专利文献5:NATURE 492, 235 (2012)

[0022] 非专利文献6:有机EL研讨会第1次例会预稿集、19 (2005) (有機EL討論会第1回例会予稿集、19 (2005))

## 发明内容

[0023] 发明要解决的问题

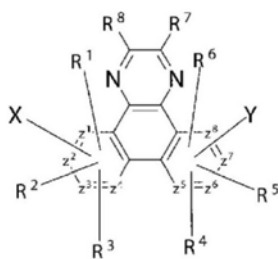
[0024] 本发明的目的在于,作为高效率的有机EL器件用材料,提供发射荧光和迟滞荧光的化合物,进而使用该化合物来提供有机光致发光器件(以下简称为有机PL器件。)、高效率、高亮度的有机EL器件。

[0025] 用于解决问题的方案

[0026] 因而,本发明人等为了实现上述目的,着眼于在四氮杂苯并菲环结构中具有咪唑环、吩噻嗪环、二氢吡啶环等杂环结构、和/或二苯基氨基等二芳基氨基结构的化合物,以通过理论计算得到的激发三重态能量与激发单重态能量之差( $\Delta E_{ST}$ )以及振子强度(f)作为指标,设计化合物并进行化学合成,实际测定发光(PL)光谱,从而发现了发射迟滞荧光的新型的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物。并且,试制使用了该化合物的各种有机EL器件,深入进行了器件的特性评价,结果完成了本发明。

[0027] 1) 即,本发明为一种具有四氮杂苯并菲环结构的化合物,其用下述通式(1)表示。

[0028]

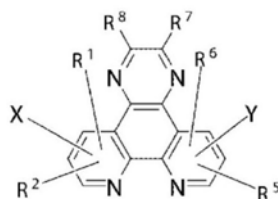


(1)

[0029] (式中,X表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基;Y表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基; $R^1 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同,为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基, $R^1 \sim R^8$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。 $Z^1 \sim Z^8$ 为碳原子或氮原子, $Z^1 \sim Z^4$ 中的至少一者为氮原子,且 $Z^5 \sim Z^8$ 中的至少一者为氮原子,此时的氮原子上不具有作为 $R^1 \sim R^6$ 的氢原子或取代基。)

[0030] 2) 另外,本发明是根据上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物,其用下述通式(1a)表示。

[0031]



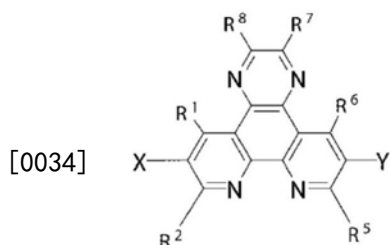
(1 a)

[0032] (式中,X表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基;Y表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基



氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基； $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同，为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基， $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。)

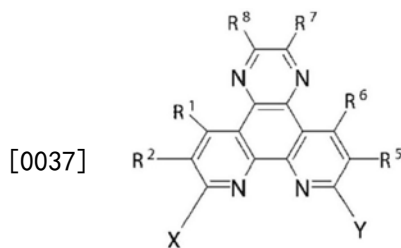
[0033] 3) 另外，本发明是根据上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物，其用下述通式(1a-1)表示。



(1a-1)

[0035] (式中，X表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基；Y表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基； $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同，为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基， $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。)

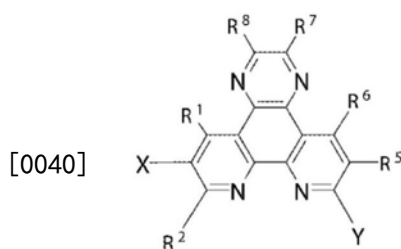
[0036] 4) 另外，本发明是根据上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物，其用下述通式(1a-2)表示。



## (1 a - 2)

[0038] (式中,X表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基;Y表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基;R<sup>1</sup>~R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>彼此可以相同也可以不同,为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基,R<sup>1</sup>~R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。)

[0039] 5) 另外,本发明是根据上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物,其用下述通式(1a-3)表示。

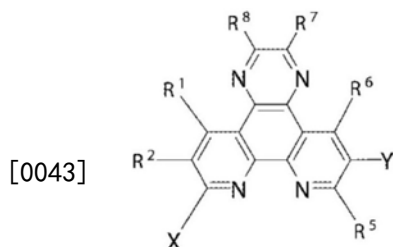


## (1 a - 3)

[0041] (式中,X表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基;Y表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基

氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基； $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同，为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基， $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。)

[0042] 6) 另外，本发明是根据上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物，其用下述通式(1a-4)表示。



(1 a - 4)

[0044] (式中，X表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基；Y表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基； $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 彼此可以相同也可以不同，为氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基、任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳基氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基， $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。)

[0045] 7) 另外，本发明是根据上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物，其中，前述通式(1)中，X、Y彼此可以相同也可以不同，为选自取代或未取代的咪唑基、吩噻嗪基、吩

噻嗪基、吡啶基、吩嗪基、或者被芳香族烃基或稠合多环芳香族基团取代的二取代氨基中的基团。

[0046] 8) 另外,本发明是一种发光材料,其包含上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物。

[0047] 9) 另外,本发明是根据上述8)所述的发光材料,其特征在于,其发射热活化迟滞荧光。

[0048] 10) 另外,本发明是一种有机电致发光器件,其为具有一对电极和夹在其间的至少一层有机层的有机电致发光器件,其特征在于,使用上述1)所述的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物作为至少1个有机层的构成材料。

[0049] 11) 另外,本发明是根据上述10)所述的有机电致发光器件,其中,前述有机层为发光层。

[0050] 12) 另外,本发明是根据上述11)所述的有机电致发光器件,其特征在于,其发射迟滞荧光。

[0051] 13) 另外,本发明是根据上述10)所述的有机电致发光器件,其中,前述有机层为电子传输层。

[0052] 14) 另外,本发明是根据上述10)所述的有机电致发光器件,其中,前述有机层为空穴阻挡层。

[0053] 作为通式(1)中的X所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”,具体而言,可列举出苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茛基、芘基、花基、荧蒽基、三亚苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基、吡啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基和咔啉基等。

[0054] 作为通式(1)中的X所示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基团”中的“取代基”，具体而言，可列举出氖原子、氰基、硝基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子；甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基；甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基；苄基氧基、苯乙基氧基等芳基烷基氧基；苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团；吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、卟啉基、吡啶基、吩嗪基等芳香族杂环基；苯乙烯基、萘基乙烯基等芳基乙烯基；乙酰基、苯甲酰基等酰基；二甲基氨基、二乙基氨基等二烷基氨基；二苯基氨基、二萘基氨基等被芳香族烃基或稠合多环芳香族基团取代的二取代氨基；二苄基氨基、二苯乙基氨基等二芳烷基氨基；二吡啶基氨基、二噻吩基氨基等被芳香族杂环基取代的二取代氨基；二烯丙基氨基等二烯基氨基；被选自烷基、芳香族烃

基、稠合多环芳香族基团、芳烷基、芳香族杂环基或者烯基中的取代基取代的二取代氨基之类的基团,这些取代基可以进一步被前述例示的取代基取代。另外,这些取代基彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而成环。

[0055] 作为通式(1)中的X所示的“被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”,可列举出与针对上述的通式(1)中的X所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”例示出的基团相同的基团。另外,这些基团可以具有取代基,作为取代基,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基团”的“取代基”例示出的基团相同的取代基,可呈现的形态也可列举出相同的形态。

[0056] 作为通式(1)中的X,优选为“取代或未取代的芳香族杂环基”、“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”或者“被选自芳香族烃基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基”,更优选为“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“被芳香族烃基取代的二取代氨基”,特别优选为咪唑基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、吩嗪基、二苯基氨基。此处,作为吡啶基、吩嗪基,优选为9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶基、10-苯基吩嗪基。

[0057] 另外,作为这些基团中具有取代基,优选为咪唑基、被芳香族烃基取代的二取代氨基,更优选为咪唑基、二苯基氨基。

[0058] 作为通式(1)中的Y所示的“任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“碳原子数5~10的环烷基”或者“碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”，具体而言，可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基等。另外，这些基团彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或者硫原子相互键合而成环。

[0059] 作为通式(1)中的Y所示的“具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”,具体而言,可列举出氖原子、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苄乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茛基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噁吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咔啉基、吡啶基、吩嗪基等芳香族杂环基之类的基团,这些取代基可以进一步被前述例示的取代基取代。另外,这些取代基彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而成环。

[0060] 作为通式(1)中的Y所示的“任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基”或者“任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基”中的“碳原子数1~6的直

链状或支链状的烷基氧基”或者“碳原子数5~10的环烷基氧基”,具体而言,可列举出甲基氧基、乙基氧基、正丙基氧基、异丙基氧基、正丁基氧基、叔丁基氧基、正戊基氧基、正己基氧基、环戊基氧基、环己基氧基、环庚基氧基、环辛基氧基、1-金刚烷基氧基、2-金刚烷基氧基等。另外,这些基团彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或者硫原子相互键合而成环。

[0061] 作为通式(1)中的Y所示的“具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基”或者“具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基”中的“取代基”,具体而言,可列举出氘原子、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苯乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茛基、茈基、茚基、芘基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噁嗪基、吩噻嗪基、咪唑基、吡啶基、吩嗪基等芳香族杂环基之类的基团,这些取代基可以进一步被前述例示的取代基取代。另外,这些取代基彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而成环。

[0062] 作为通式(1)中的Y所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”例示出的基团相同的基团。另外,这些基团可以具有取代基,作为取代基,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基团”的“取代基”例示出的基团相同的取代基,可呈现的形态也可列举出相同的形态。

[0063] 作为通式(1)中的Y所示的“取代或未取代的芳基氧基”中的“芳基氧基”,具体而言,可列举出苯基氧基、联苯基氧基、三联苯基氧基、萘基氧基、蒽基氧基、菲基氧基、芴基氧基、茚基氧基、茚基氧基、茚基氧基等。

[0064] 作为通式(1)中的Y所示的“取代芳基氧基”中的“取代基”,具体而言,可列举出氖原子、三氟甲基、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苄基、萘基甲基、苯乙基等芳烷基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苯乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茛基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、𫂰唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噁嗪基、吩噻嗪基、𫂰啉基、𫂰啶基、吩嗪基等芳香族杂环基;苯乙烯基、萘基乙烯基等芳基乙烯基;乙酰基、苯甲酰基等酰基;二甲基氨基、二乙基氨基等二烷基氨基;二苯基氨基、二萘基氨基等被芳香族烃基或稠合多环芳香族基团取代的二取代氨基;二苄

基氨基、二苯乙基氨基等二芳烷基氨基；二吡啶基氨基、二噻吩基氨基等被芳香族杂环基取代的二取代氨基；二烯丙基氨基等二烯基氨基；被选自烷基、芳香族烃基、稠合多环芳香族基团、芳烷基、芳香族杂环基或者烯基中的取代基取代的二取代氨基之类的基团，这些取代基可以进一步取代有前述例示的取代基。另外，这些取代基任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。

[0065] 作为通式(1)中的Y所示的“被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”例示出的基团相同的基团。另外,这些基团可以具有取代基,作为取代基,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基团”的“取代基”例示出的基团相同的取代基,可呈现的形态也可列举出相同的形态。

[0066] 作为通式(1)中的Y,优选为“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”,更优选为“取代或未取代的芳香族杂环基”,特别优选为具有吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、吩噻基、或者被芳香族烃基或稠合多环芳香族基团取代的二取代氨基作为取代基的咪唑基。此处,作为吡啶基、吩噻基,优选为9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶基、10-苯基吩噻基。

[0067] 另外,作为这些基团中具有取代基,优选为咪唑基、被芳香族烃基取代的二取代氨基,更优选为咪唑基、二苯基氨基。

[0068] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 所示的“任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“任选具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“碳原子数5~10的环烷基”或者“碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”，具体而言，可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基等。另外，这些基团彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或者硫原子相互键合而成环。

[0069] 作为通式(1)中的R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>所示的“具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”,具体而言,可列举出氕原子、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苄乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、茛基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噁吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噁吩基、吲哚基、呔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、呔啉基、吡啶基、吩嗪基等芳香族杂环基之类的基团,这些取代基可以进一步被前述例示的取代基取代。另外,这些取代基彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而成环。

[0070] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 所示的“任选具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基”或者“任选具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基”或者“碳原子数5~10的环烷基氧基”,具体而言,可列举出甲基氧基、乙基氧基、正丙基氧基、异丙基氧基、正丁基氧基、叔丁基氧基、正戊基氧基、正己基氧基、环戊基氧基、环己基氧基、环庚基氧基、环辛基氧基、1-金刚烷基氧基、2-金刚烷基氧基等。另外,这些基团彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或者硫原子相互键合而成环。

[0071] 作为通式(1)中的R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>所示的“具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基”或者“具有取代基的碳原子数5~10的环烷基氧基”中的“取代基”,具体而言,可列举出氖原子、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苯乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噁嗪基、吩噻嗪基、咪唑基、吲哚基、吩嗪基等芳香族杂环基之类的基团,这些取代基可以进一步被前述例示的取代基取代。另外,这些取代基彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而成环。

[0072] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”，具体而言，可列举出苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、苊基、花基、荧蒽基、三亚苯基、吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基和卟啉基等。另外，这些基团彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或者硫原子相互键合而成环。

[0073] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 所示的“取代芳香族烷基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基团”中的“取代基”,具体而言,可列举出氕原子、三氟甲基、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苄基、萘基甲基、苯乙基等芳烷基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苯乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噁吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噁吩基、吲哚基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、噻喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咪唑基、吡啶基、吩嗪基等芳香族杂环基;苯乙烯基、萘基乙烯基等芳基乙烯基;乙酰基、苯甲酰基等酰基;二甲基氨基、二乙基氨基等二烷基氨基;二苯基氨基、二萘基氨基等被芳香族烃基或稠合多环芳香族基团取代的二取代氨基;二苄基氨基、二苯乙基氨基等二芳



烷基氨基；二吡啶基氨基、二噻吩基氨基等被芳香族杂环基取代的二取代氨基；二烯丙基氨基等二烯基氨基；被选自烷基、芳香族烃基、稠合多环芳香族基团、芳烷基、芳香族杂环基或者烯基中的取代基取代的二取代氨基之类的基团，这些取代基可以进一步取代有前述例示的取代基。另外，这些取代基任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。

[0074] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 所示的“取代或未取代的芳基氧基”中的“芳基氧基”,具体而言,可列举出苯基氧基、联苯基氧基、三联苯基氧基、萘基氧基、蒽基氧基、菲基氧基、苐基氧基、茚基氧基、茚基氧基、茚基氧基等。另外,这些基团彼此可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或者硫原子相互键合而成环。

[0075] 作为通式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 所示的“取代芳基氧基”中的“取代基”,具体而言,可列举出氕原子、三氟甲基、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基;甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苄基、萘基甲基、苯乙基等芳烷基;苯基氧基、甲苯基氧基等芳基氧基;苄基氧基、苯乙基氧基等芳基烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、花基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团;吡啶基、嘧啶基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吩噁嗪基、吩噻嗪基、卟啉基、吖啶基、吩嗪基等芳香族杂环基;苯乙烯基、萘基乙烯基等芳基乙烯基;乙酰基、苯甲酰基等酰基;二甲基氨基、二乙基氨基等二烷基氨基;二苯基氨基、二萘基氨基等被芳香族烃基或稠合多环芳香族基团取代的二取代氨基;二苄基氨基、二苯乙基氨基等二芳烷基氨基;二吡啶基氨基、二噻吩基氨基等被芳香族杂环基取代的二取代氨基;二烯丙基氨基等二烯基氨基;被选自烷基、芳香族烃基、稠合多环芳香族基团、芳烷基、芳香族杂环基或者烯基中的取代基取代的二取代氨基之类的基团,这些取代基可以进一步取代有前述例示的取代基。另外,这些取代基任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而成环。

[0076] 作为通式(1)中的R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>所示的“被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基团”例示出的基团相同的基团。另外,这些基团可以具有取代基,作为取代基,可列举出与针对上述通式(1)中的X所示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基团”的“取代基”例示出的基团相同的取代基,可呈现的形态也可列举出相同的形态。

[0077] 本发明的通式(1)中, $Z^1 \sim Z^8$ 表示碳原子或氮原子。

[0078] 此处,  $Z^1 \sim Z^4$  中的任意 1~3 个为氮原子, 另外,  $Z^5 \sim Z^8$  中的任意 1~4 个为氮原子。

[0079] 此时,  $Z^1 \sim Z^4$  中的任意1个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^3$  的氢原子或取代基;  $Z^1 \sim Z^4$  中的任意2个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^2$ 、 $R^3$  的氢原子或取代基;  $Z^1 \sim Z^4$  中的任意3个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  的氢原子或取代基。

[0080] 同样地,  $Z^5 \sim Z^8$  中的任意1个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^4$  的氢原子或取代基;  $Z^5 \sim Z^8$  中的任意2个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^4$ 、 $R^5$  的氢原子或取代基;  $Z^5 \sim Z^8$  中的任意3个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  的氢原子或取代基;  $Z^5 \sim Z^8$  中的任意4个为氮原子时, 表示不存在作为  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $Y$  的氢原子或取代基。

[0081] 本发明的通式 (1) 中, 优选的是,  $Z^1 \sim Z^4$  中的任意1个为氮原子,  $Z^5 \sim Z^8$  中的任意1个为氮原子; 更优选的是,  $Z^4$  和  $Z^5$  为氮原子。

[0082] 本发明的通式 (1) 所示的、具有四氮杂苯并菲环结构的化合物由于根据理论计算得到的激发三重态能量与激发单重态能量之差 ( $\Delta E_{ST}$ ) 小, 且振子强度 ( $f$ ) 较大, 因此发光效率高, 且能够发射迟滞荧光, 另外, 薄膜状态稳定。

[0083] 本发明的通式 (1) 所示的、具有四氮杂苯并菲环结构的化合物可以用作有机EL器件的发光层的构成材料。通过使用发射迟滞荧光的本发明的化合物, 从而具有发光效率飞跃性地提高的作用。

[0084] 本发明的通式 (1) 所示的、具有四氮杂苯并菲环结构的化合物可以用作有机EL器件的电子传输层的构成材料。通过使用与现有材料相比电子的注入/移动速度高的材料, 从而具有以下作用: 从电子传输层向发光层传输电子的效率提高, 发光效率提高, 且驱动电压降低, 有机EL器件的耐久性提高。

[0085] 本发明的通式 (1) 所示的、具有四氮杂苯并菲环结构的化合物也可以用作有机EL器件的空穴阻挡层的构成材料。通过使用在空穴的阻挡能力优异的同时, 与现有材料相比电子传输性优异且薄膜状态的稳定性高的材料, 从而具有以下作用: 具有高发光效率, 且驱动电压降低, 电流耐性得以改善, 有机EL器件的最大发光亮度提高。

[0086] 发明的效果

[0087] 本发明的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物作为有机EL器件的发光层的发光材料(掺杂化合物)或电子传输层或者空穴阻挡层的构成材料是有用的, 能够发射迟滞荧光, 薄膜状态稳定, 耐热性优异。通过使用该化合物制作有机EL器件, 从而可以得到高效率、高亮度、低驱动电压的有机EL器件。

## 附图说明

[0088] 图1为本发明实施例1的化合物(化合物1)的 $^1H$ -NMR谱图。

[0089] 图2为本发明实施例2的化合物(化合物35)的 $^1H$ -NMR谱图。

[0090] 图3为本发明实施例3的化合物(化合物4)的 $^1H$ -NMR谱图。

[0091] 图4为本发明实施例4的化合物(化合物3)的 $^1H$ -NMR谱图。

[0092] 图5为实施例12、比较例1的EL器件构成的示意图。

## 具体实施方式

[0093] 本发明的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物例如可以如下那样地合成。首先, 通过利用溴、N-溴代琥珀酰亚胺等对1, 10-菲咯啉进行溴化而导入溴基后, 使其与溴化钾和硫酸-硝酸混合液反应, 从而合成具有溴基的1, 10-菲咯啉-5, 6-二酮, 进而, 通过与乙二胺反应, 能够合成具有溴基的四氮杂苯并菲衍生物。通过进行该具有溴基的四氮杂苯并菲衍生物与含氮杂环等胺类的Buchwald-Hartwig反应等缩合反应、或者与由相应的卤代芳基合成

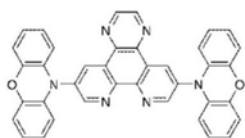
的硼酸酯化体的Suzuki偶联等交叉偶联反应(例如参见非专利文献2),能够合成本发明的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物。

[0094] 另外,通过使1,10-菲咯啉-5,6-二酮与乙二胺反应,首先合成四氮杂苯并菲后,利用N-溴代琥珀酰亚胺等进行溴化,从而合成具有溴基的四氮杂苯并菲衍生物,与上述同样地进行Suzuki偶联等交叉偶联反应或Buchwald-Hartwig反应等缩合反应,能够合成本发明的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物。

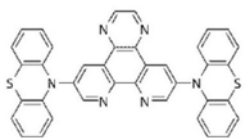
[0095] 需要说明的是,通过变更溴化的试剂、条件,能够得到取代位置不同的溴取代物。

[0096] 同样地,通过使用1,10-菲咯啉的同族体、即菲咯啉环上的氮位置不同的异构体来代替作为起始物质的1,10-菲咯啉,能够合成四氮杂苯并菲环上的氮位置不同的本发明的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物。

[0097] 通式(1)所示的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物之中,将优选化合物的具体例示于以下,但本发明不限于这些化合物。

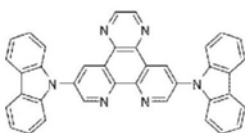


(化合物1)

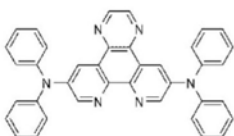


(化合物2)

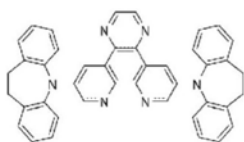
[0098]



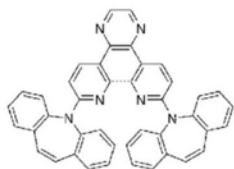
(化合物3)



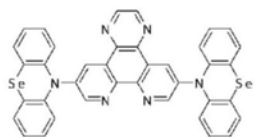
(化合物4)



(化合物 5)

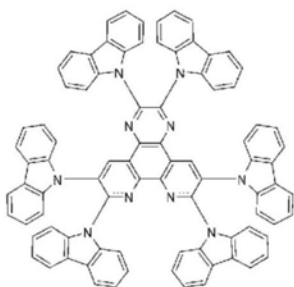


(化合物 6)

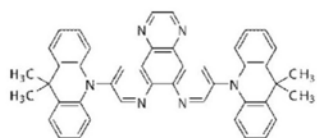


[0099]

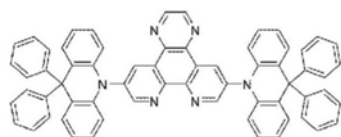
(化合物 7)



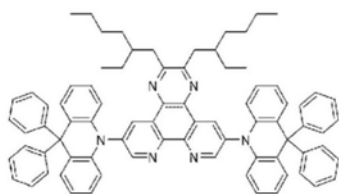
(化合物 8)



(化合物 9)

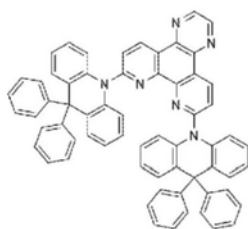


(化合物 10)

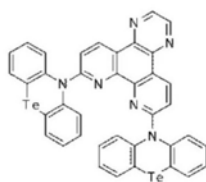


(化合物 11)

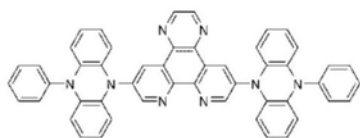
[0100]



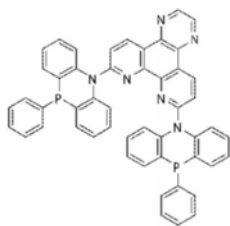
(化合物 12)



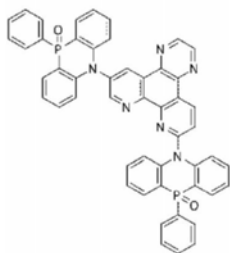
(化合物 13)



(化合物 14)

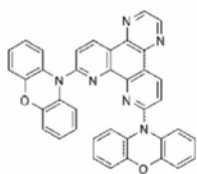


(化合物 15)

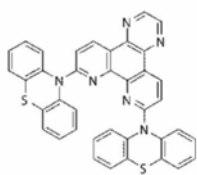


(化合物 16)

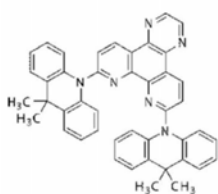
[0101]



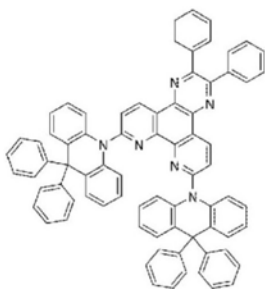
(化合物 17)



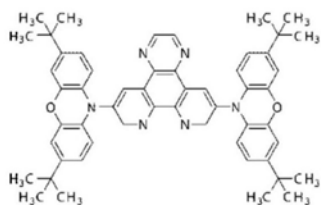
(化合物 18)



(化合物 19)

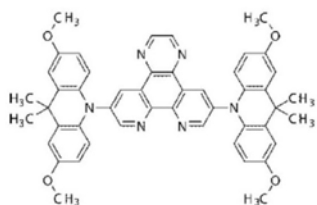


(化合物 20)

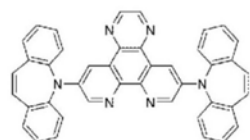


(化合物 21)

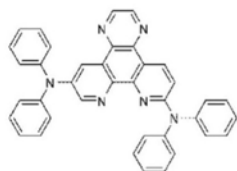
[0102]



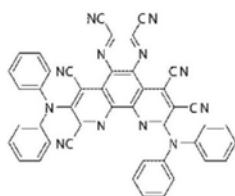
(化合物 22)



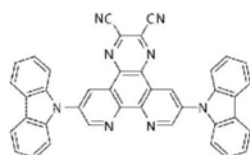
(化合物 23)



(化合物 24)

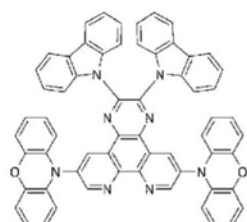


(化合物 25)

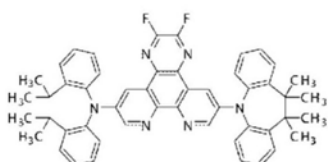


(化合物 26)

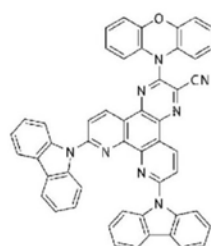
[0103]



(化合物 27)

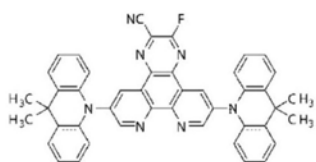


(化合物 28)

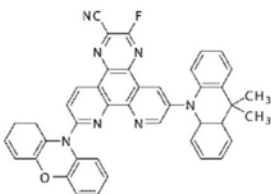


(化合物 29)



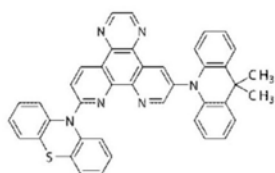


(化合物 30)

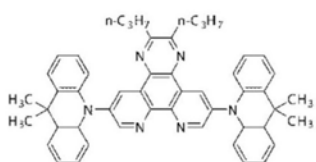


(化合物 31)

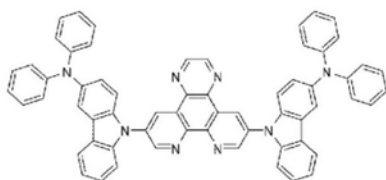
[0104]



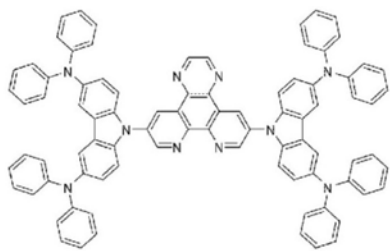
(化合物 32)



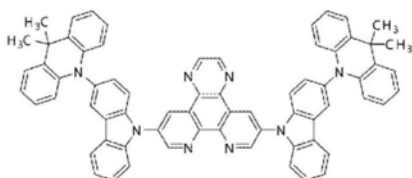
(化合物 33)



(化合物 34)

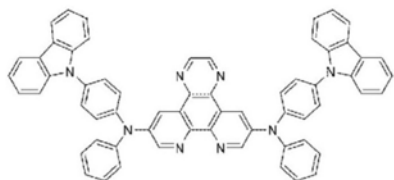


(化合物 3 5)

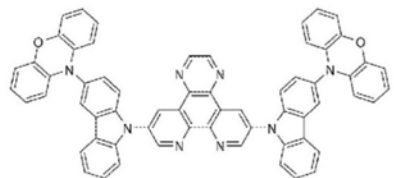


(化合物 3 6)

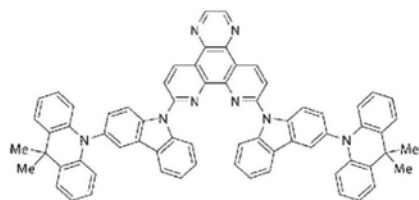
[0105]



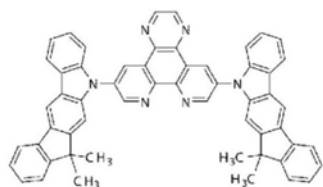
(化合物 3 7)



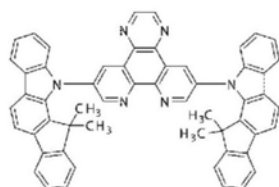
(化合物 3 8)



(化合物 3 9)

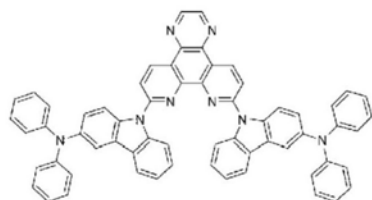


(化合物 40)

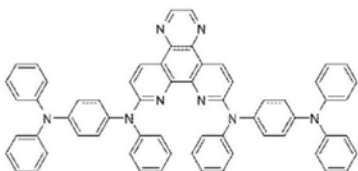


(化合物 41)

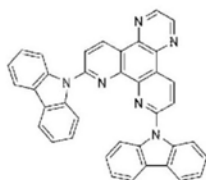
[0106]



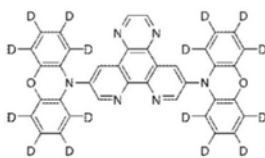
(化合物 42)



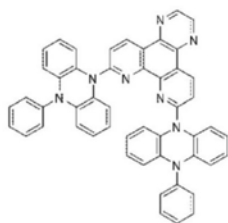
(化合物 43)



(化合物 44)

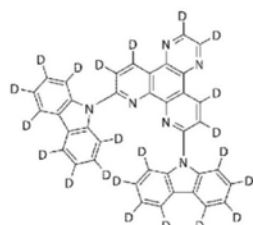


(化合物 4 5)

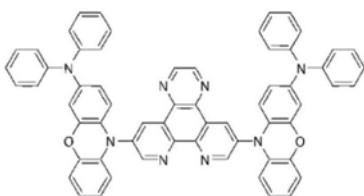


(化合物 4 6)

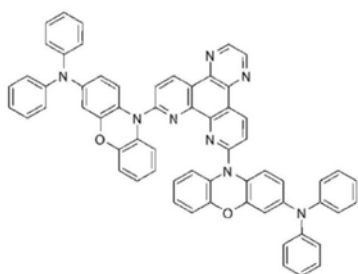
[0107]



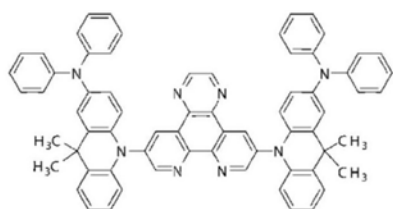
(化合物 4 7)



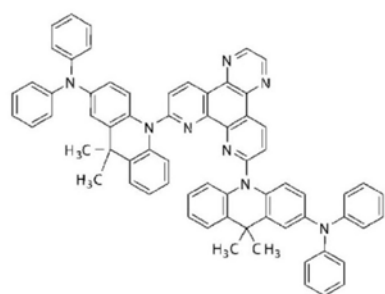
(化合物 4 8)



(化合物 4 9)

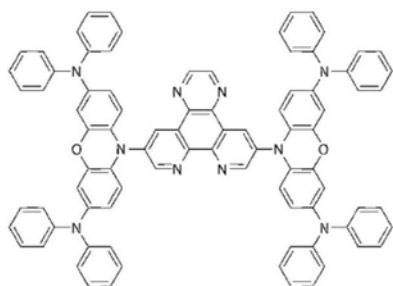


(化合物 5 0)

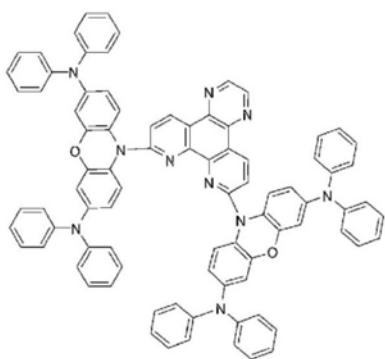


(化合物 5 1)

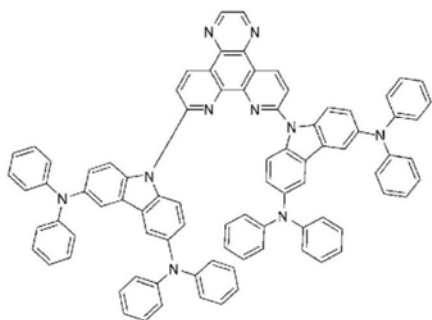
[0108]



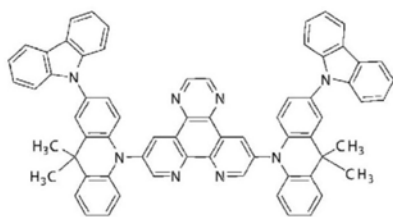
(化合物 5 2)



(化合物 5 3)

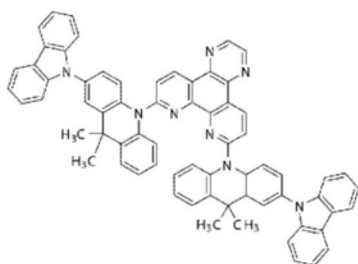


(化合物 5 4)

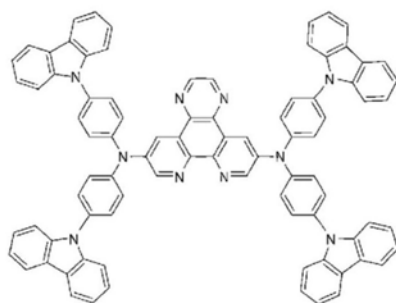


(化合物 5 5)

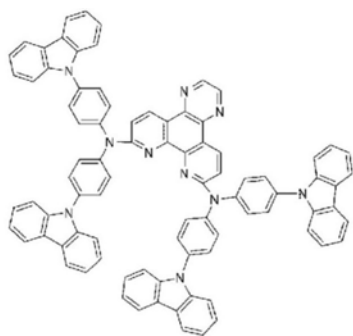
[0109]



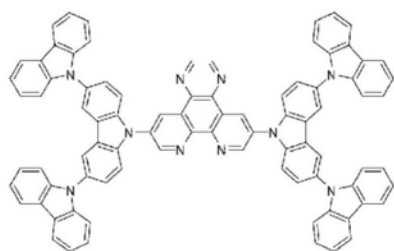
(化合物 5 6)



(化合物 5 7)

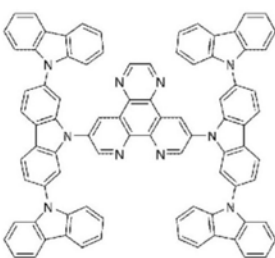


(化合物 5 8)

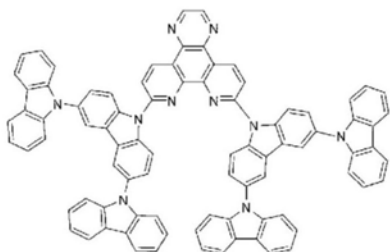


(化合物 5 9)

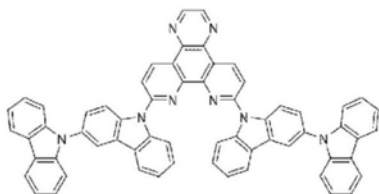
[0110]



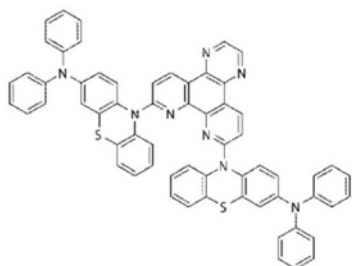
(化合物 6 0)



(化合物 6 1)

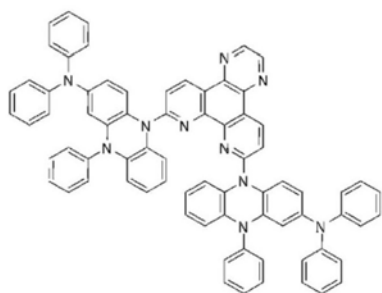


(化合物 6 2)

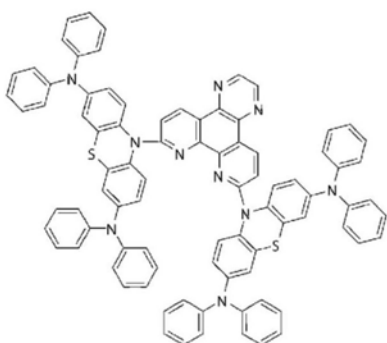


(化合物 6 3)

[0111]

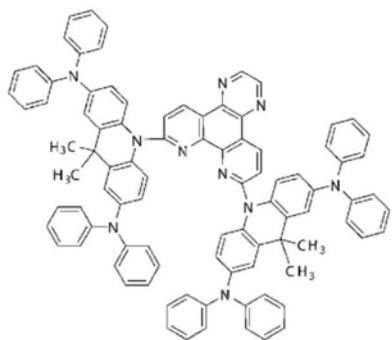


(化合物 6 4)



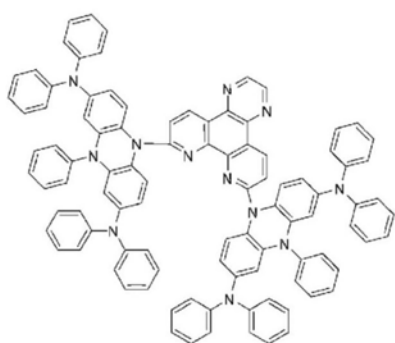
(化合物 6 5)



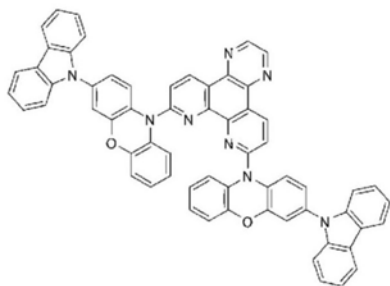


(化合物 6 6)

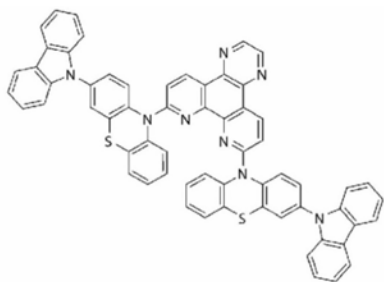
[0112]



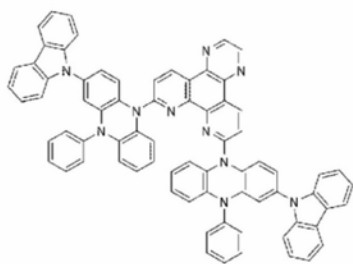
(化合物 6 7)



(化合物 6 8)

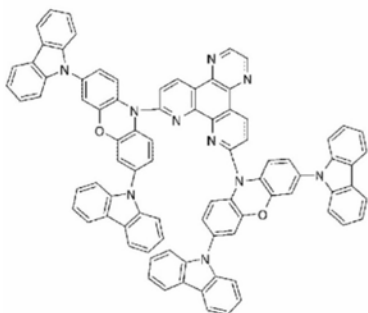


(化合物 69)

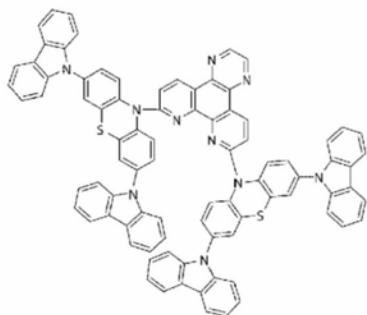


(化合物 70)

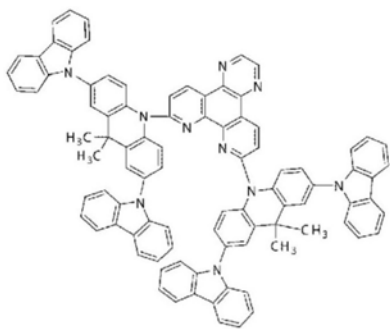
[0113]



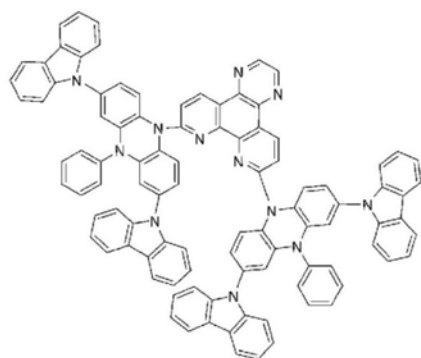
(化合物 71)



(化合物 72)

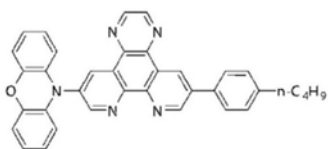


(化合物 7 3)

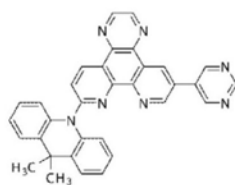


[0114]

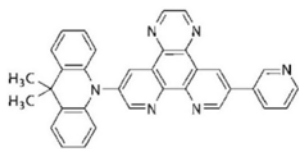
(化合物 7 4)



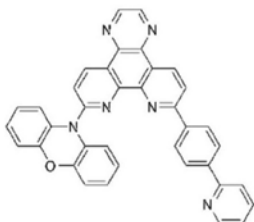
(化合物 7 5)



(化合物 7 6)

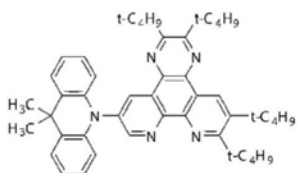


(化合物 77)

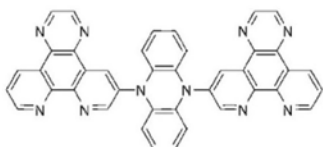


(化合物 78)

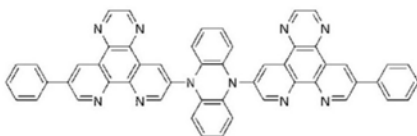
[0115]



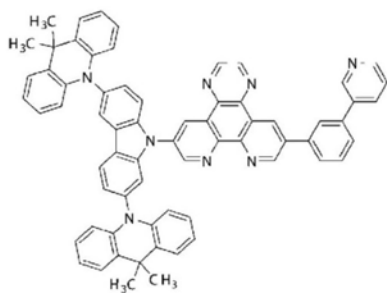
(化合物 79)



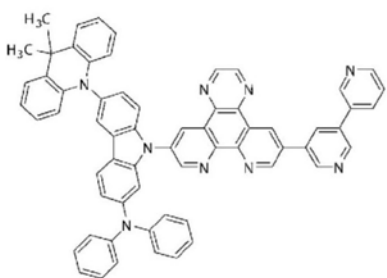
(化合物 80)



(化合物 81)

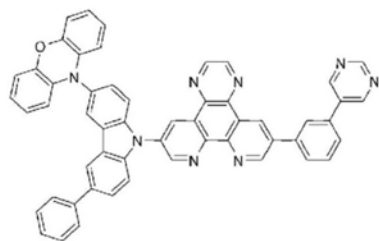


(化合物 8 2)

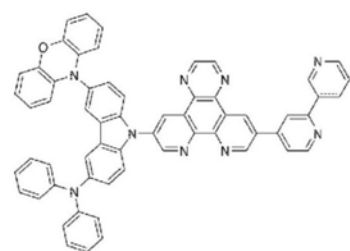


(化合物 8 3)

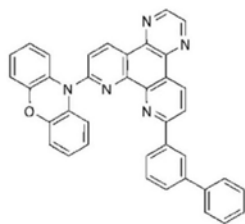
[0116]



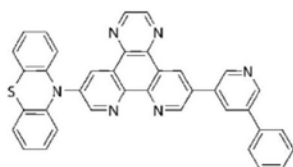
(化合物 8 4)



(化合物 8 5)

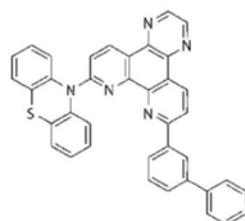


(化合物 86)

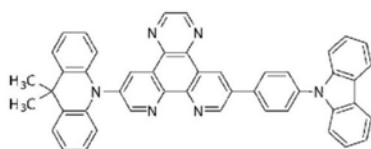


(化合物 87)

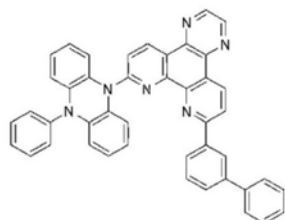
[0117]



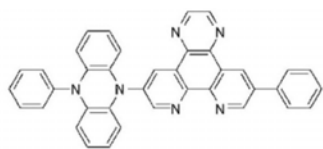
(化合物 88)



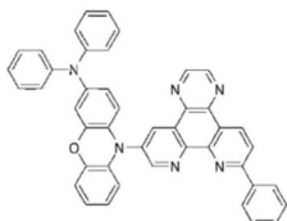
(化合物 89)



(化合物 90)

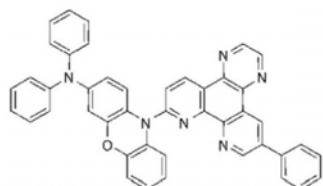


(化合物 9 1)

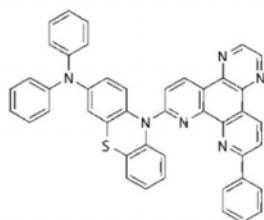


(化合物 9 2)

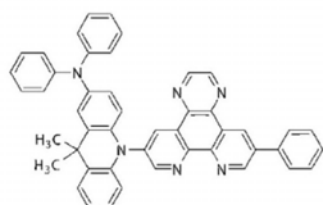
[0118]



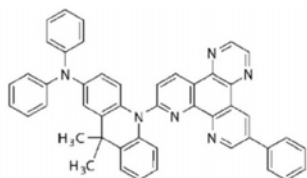
(化合物 9 3)



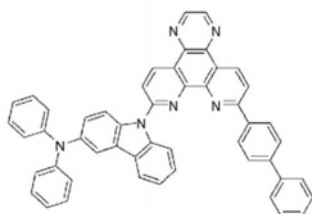
(化合物 9 4)



(化合物 9 5)

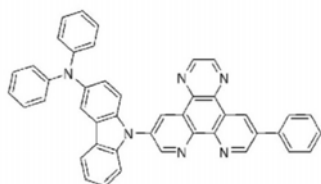


(化合物 9 6)

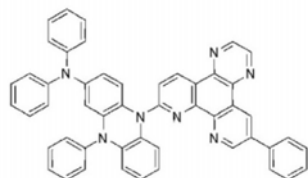


(化合物 9 7)

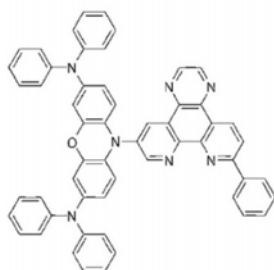
[0119]



(化合物 9 8)

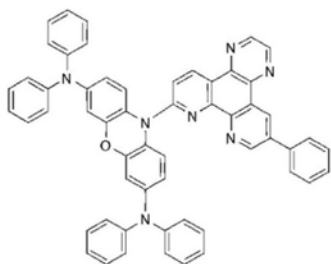


(化合物 9 9)

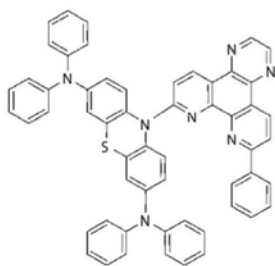


(化合物 1 0 0)



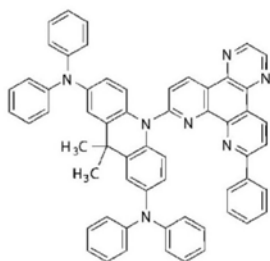


(化合物 101)

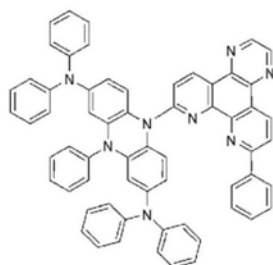


(化合物 102)

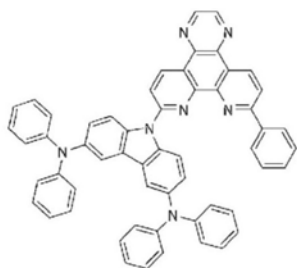
[0120]



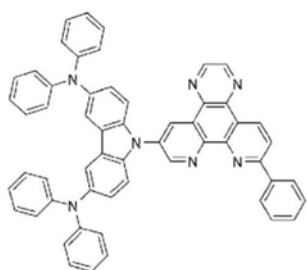
(化合物 103)



(化合物 104)

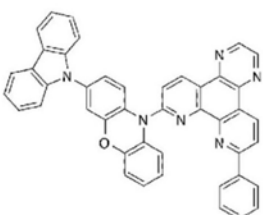


(化合物 105)

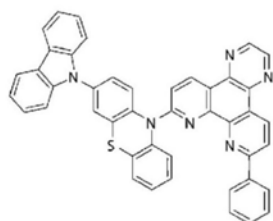


(化合物 106)

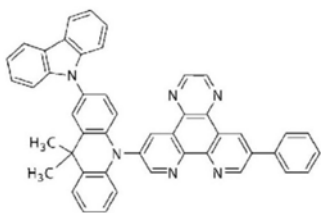
[0121]



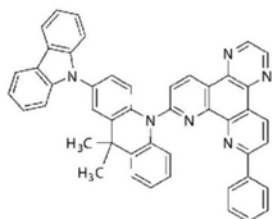
(化合物 107)



(化合物 108)

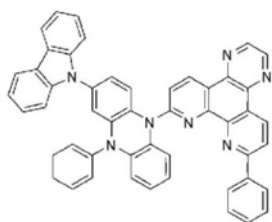


(化合物 109)

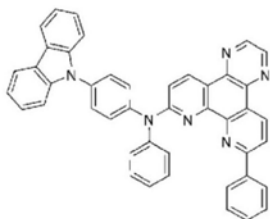


(化合物 110)

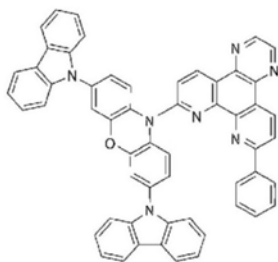
[0122]



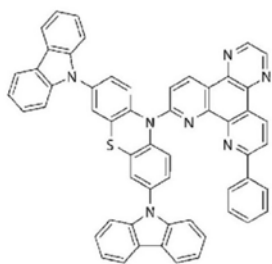
(化合物 111)



(化合物 112)

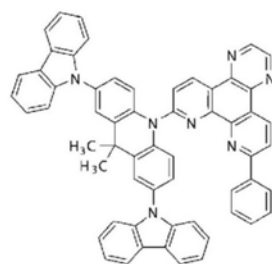


(化合物 1 1 3)

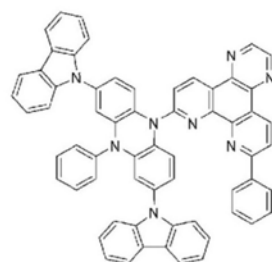


(化合物 1 1 4)

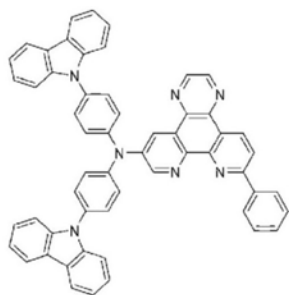
[0123]



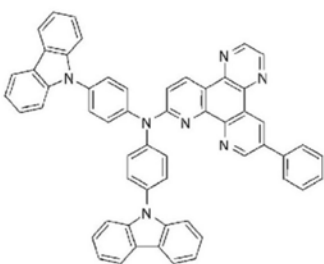
(化合物 1 1 5)



(化合物 1 1 6)

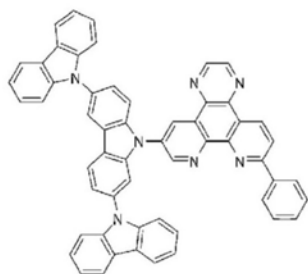


(化合物 1 1 7)

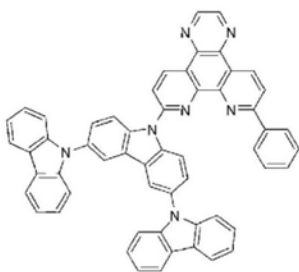


(化合物 1 1 8)

[0124]



(化合物 1 1 9)



(化合物 1 2 0)

[0125] 这些化合物的纯化通过利用柱色谱的纯化、利用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附纯化、利用溶剂的重结晶、晶析法、升华纯化法等来进行。化合物的鉴定通过NMR分析来进行。作为物性值,进行功函数的测定。功函数为作为发光层材料的能级的指标、或者成为空

穴阻挡能力的指标。

[0126] 对于功函数,在ITO基板上制作100nm的薄膜,利用大气中光电子能谱装置(理研计器株式会社制、AC-3型)来测定。

[0127] 作为本发明的有机EL器件的结构,可列举出:在基板上依次包含阳极、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、阴极的结构;以及在阳极与空穴传输层之间具有空穴注入层的结构;在电子传输层与阴极之间具有电子注入层的结构;在发光层与空穴传输层之间具有电子阻挡层的结构。这些多层结构中,可以省略几层有机层,例如也可以制成在基板上依次具有阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极的构成。

[0128] 前述发光层、前述空穴传输层、前述电子传输层中,可以是分别层叠2层以上的结构。

[0129] 作为本发明的有机EL器件的阳极,可以使用ITO、金之类的功函数大的电极材料。作为本发明的有机EL器件的空穴注入层,除了以铜酞菁为代表的卟啉化合物之外,还可以使用萘二胺衍生物、星型三苯基胺衍生物、分子中具有用单键或不含杂原子的2价基团连接3个以上三苯基胺结构而成的结构的芳基胺化合物等三苯基胺三聚体和四聚体、六氰基氮杂苯并菲那样的受体性杂环化合物、涂布型的高分子材料。这些材料除了蒸镀法之外还可以通过旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。

[0130] 作为本发明的有机EL器件的空穴传输层,除了使用包含间咔唑基苯基的化合物之外,还可以使用N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二( $\alpha$ -萘基)联苯胺(NPD)、N,N,N',N'-四联苯基联苯胺等联苯胺衍生物、1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、各种三苯基胺三聚体和四聚体、咔唑衍生物等。它们可以单独成膜,也可以与其它材料一同混合成膜而以单层的形式使用,还可以制成单独成膜的层彼此的层叠结构、混合成膜的层彼此的层叠结构、或者单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。另外,作为空穴的注入/传输层,可以使用聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)/聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)等涂布型的高分子材料。这些材料除了蒸镀法之外还可以通过旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。

[0131] 另外,空穴注入层或空穴传输层中,可以使用:向该层通常使用的材料中进一步P掺杂了三溴苯基胺六氯锑、轴烯衍生物(例如参见国际公开第2014/009310号)等而得到的物质;其部分结构中具有TPD等联苯胺衍生物的结构的高分子化合物等。

[0132] 作为本发明的有机EL器件的电子阻挡层,可以使用4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA)、9,9-双[4-(咔唑-9-基)苯基]芴、1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)、2,2-双(4-咔唑-9-基苯基)金刚烷(Ad-Cz)等咔唑衍生物、9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基甲硅烷基)苯基]-9H-芴所代表的具有三苯基甲硅烷基和三芳基胺结构的化合物等具备电子阻挡作用的化合物。它们可以单独成膜,也可以与其它材料一同混合成膜而以单层的形式使用,还可以制成单独成膜的层彼此的层叠结构、混合成膜的层彼此的层叠结构、或者单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。这些材料除了蒸镀法之外还可以通过旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。

[0133] 作为本发明的有机EL器件的发光层,可以使用本发明的通式(1)所示的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、PIC-TRZ(例如参见非专利文献1)、CC2TA(例如参见非专利文献3)、PXZ-TRZ(例如参见非专利文献4)、4CzIPN等CDCB衍生物(例如参见非专利文献5)等发射

迟滞荧光材料;以三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )为首的喹啉醇衍生物的金属络合物等各种金属络合物、蒽衍生物、联苯乙烯苯衍生物、茈衍生物、噻唑衍生物、聚对苯乙炔衍生物等。另外,发光层可以由主体材料和掺杂材料构成,此时,作为主体材料,可以使用本发明的通式(1)所示的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、mCP、噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基茈衍生物等。另外,作为掺杂材料,可以使用本发明的通式(1)所示的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等CDCB衍生物等发射迟滞荧光材料、喹吖啶酮、香豆素、红荧烯、蒽、茈和它们的衍生物、苯并吡喃衍生物、若丹明衍生物、氨基苯乙烯基衍生物等。它们可以单独成膜,也可以与其它材料一同混合成膜而以单层的形式使用,还可以制成单独成膜的层彼此的层叠结构、混合成膜的层彼此的层叠结构、或者单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。

[0134] 另外,作为发光材料,也可以使用磷光性的发光材料。作为磷光性的发光体,可以使用铱、铂等的金属络合物的磷光发光体。可以使用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 等绿色的磷光发光体、 $\text{FIrpic}$ 、 $\text{FIr6}$ 等蓝色的磷光发光体、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 等红色的磷光发光体等,关于此时的主体材料,作为空穴注入/传输性的主体材料,可以使用4,4'-二(N-咔唑基)联苯(CBP)、TCTA、mCP等咔唑衍生物等。作为电子传输性的主体材料,可以使用对双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)等。它们可以单独成膜,也可以与其它材料一同混合成膜而以单层的形式使用,还可以制成单独成膜的层彼此的层叠结构、混合成膜的层彼此的层叠结构、或者单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。

[0135] 关于磷光性的发光材料向主体材料中的掺杂,为了避免浓度淬灭,优选以相对于发光层整体为1~30重量百分数的范围通过共蒸镀进行掺杂。

[0136] 这些材料除了蒸镀法之外还可以通过旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。

[0137] 另外,可以制作如下结构的器件:将使用本发明化合物制作的发光层与使用功函数不同的化合物作为主体材料而制作的发光层相邻地层叠而成的结构的器件(例如参见非专利文献6)。

[0138] 作为本发明的有机EL器件的空穴阻挡层,除了使用本发明的通式(1)所示的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、浴铜灵(BCP)等菲咯啉衍生物、双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)( $\text{BA1q}$ )等喹啉醇衍生物的金属络合物、2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩(以后简称为PPT)等二苯并噻吩衍生物之外,还可以使用各种稀土络合物、噻唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物等具有空穴阻挡作用的化合物。这些材料可以兼作电子传输层的材料。它们可以单独成膜,也可以与其它材料一同混合成膜而以单层的形式使用,还可以制成单独成膜的层彼此的层叠结构、混合成膜的层彼此的层叠结构、或者单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。这些材料除了蒸镀法之外还可以通过旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。

[0139] 作为本发明的有机EL器件的电子传输层,除了使用本发明的通式(1)所示的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物、以 $\text{Alq}_3$ 、 $\text{BA1q}$ 为首的喹啉醇衍生物的金属络合物之外,还可以使用各种金属络合物、三唑衍生物、三嗪衍生物、噻二唑衍生物、噻二唑衍生物、碳二亚胺衍生物、喹喔啉衍生物、菲咯啉衍生物、噻咯衍生物、TPBI等苯并咪唑衍生物等。它们可以单

独成膜,也可以与其它材料一同混合成膜而以单层的形式使用,还可以制成单独成膜的层彼此的层叠结构、混合成膜的层彼此的层叠结构、或者单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。这些材料除了蒸镀法之外还可以通过旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。

[0140] 作为本发明的有机EL器件的电子注入层,可以使用:氟化锂、氟化铯等碱金属盐、氟化镁等碱土金属盐、氧化铝等金属氧化物等,在电子传输层和阴极的优选选择中可以将其省略。

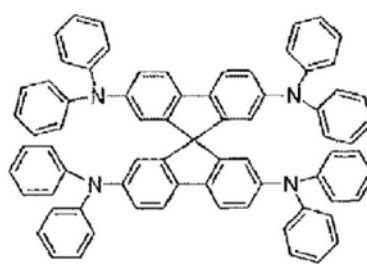
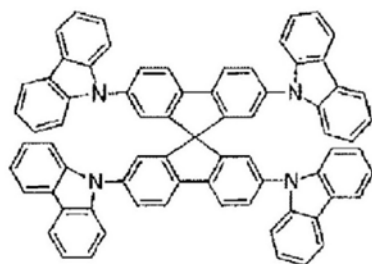
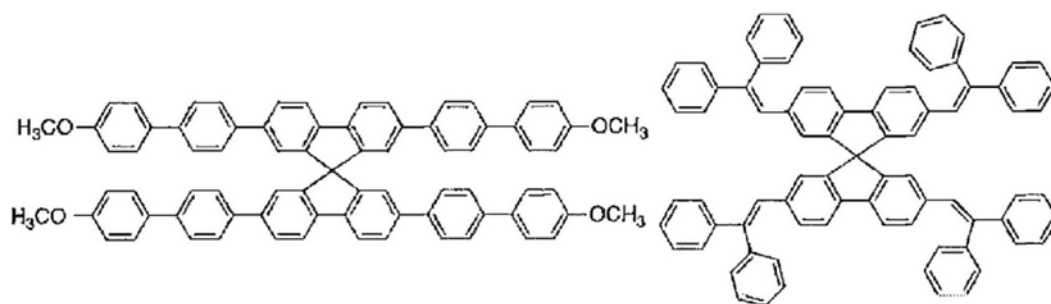
[0141] 进而,电子注入层或电子传输层中,可以使用在该层通常使用的材料中进一步N掺杂铯等金属、三芳基氧化膦衍生物(例如参见国际公开第2014/195482号)而得到的物质。

[0142] 作为本发明的有机EL器件的阴极,可以使用铝那样的功函数低的电极材料;镁银合金、镁铟合金、铝镁合金那样的功函数更低的合金作为电极材料。

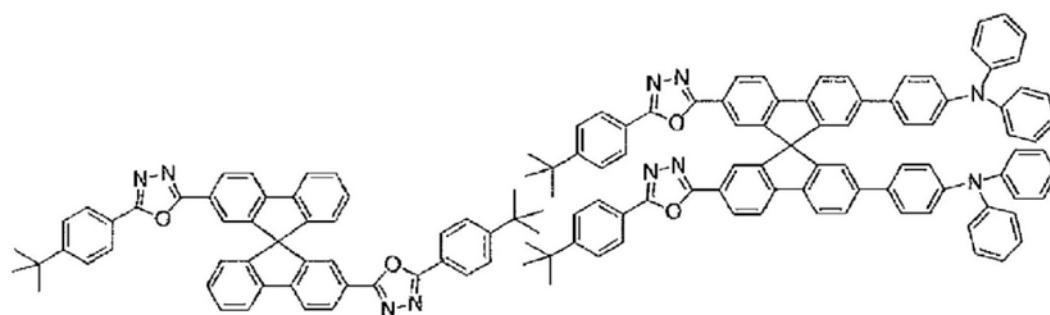
[0143] 以下,具体例示本发明的有机EL器件中能够使用的优选的材料。其中,本发明中能够使用的材料不受以下例示化合物的限定性解释。另外,即使是作为具有特定的功能的材料而例示的化合物,也可以作为具有其他功能的材料而转用。需要说明的是,以下例示化合物的结构式中的R、R<sub>2</sub>~R<sub>7</sub>分别独立地表示氢原子或者取代基。n表示3~5的整数。

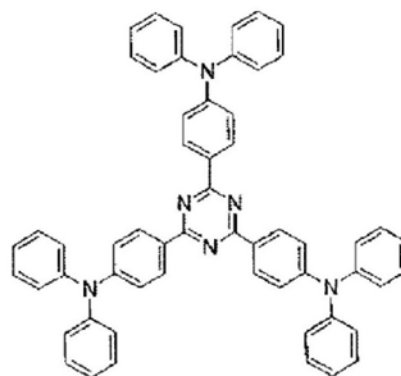
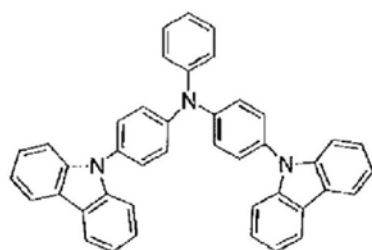
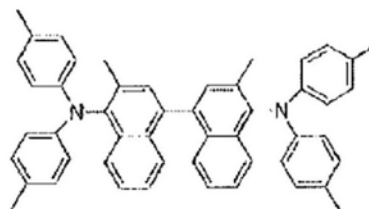
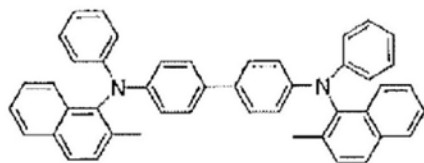
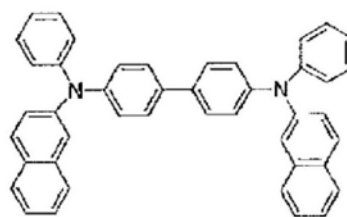
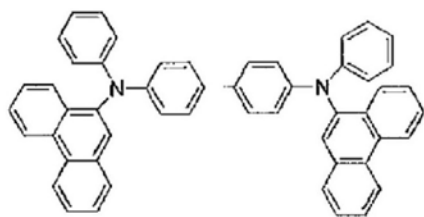
[0144] 首先,列举出也能够用作发光层的主体材料的优选化合物例。



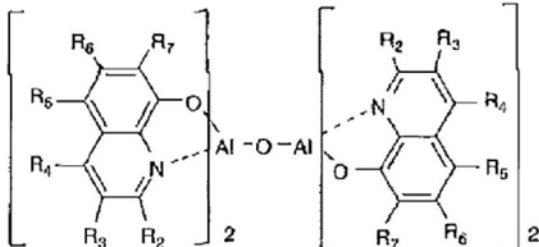
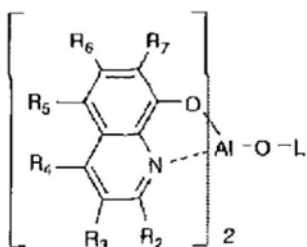
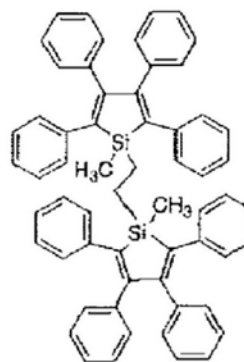
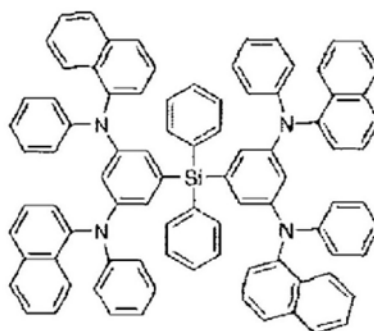
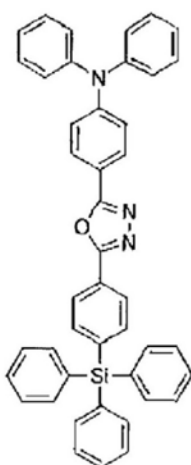


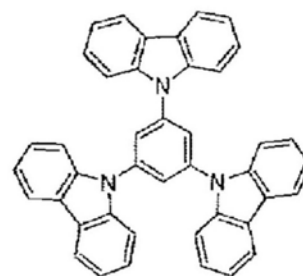
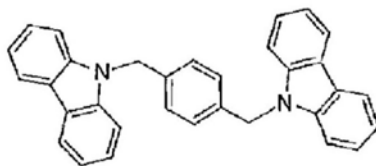
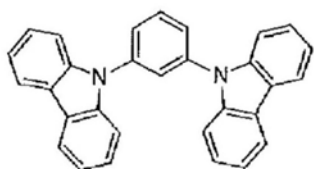
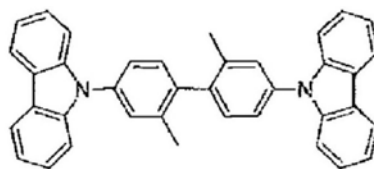
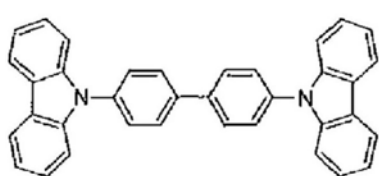
[0145]



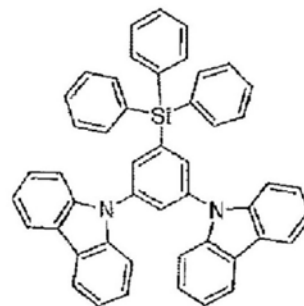
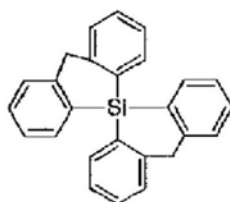
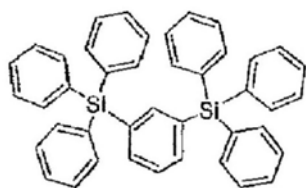
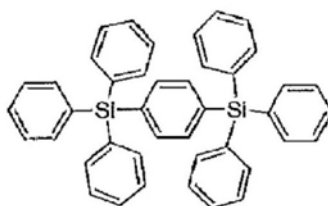


[0146]

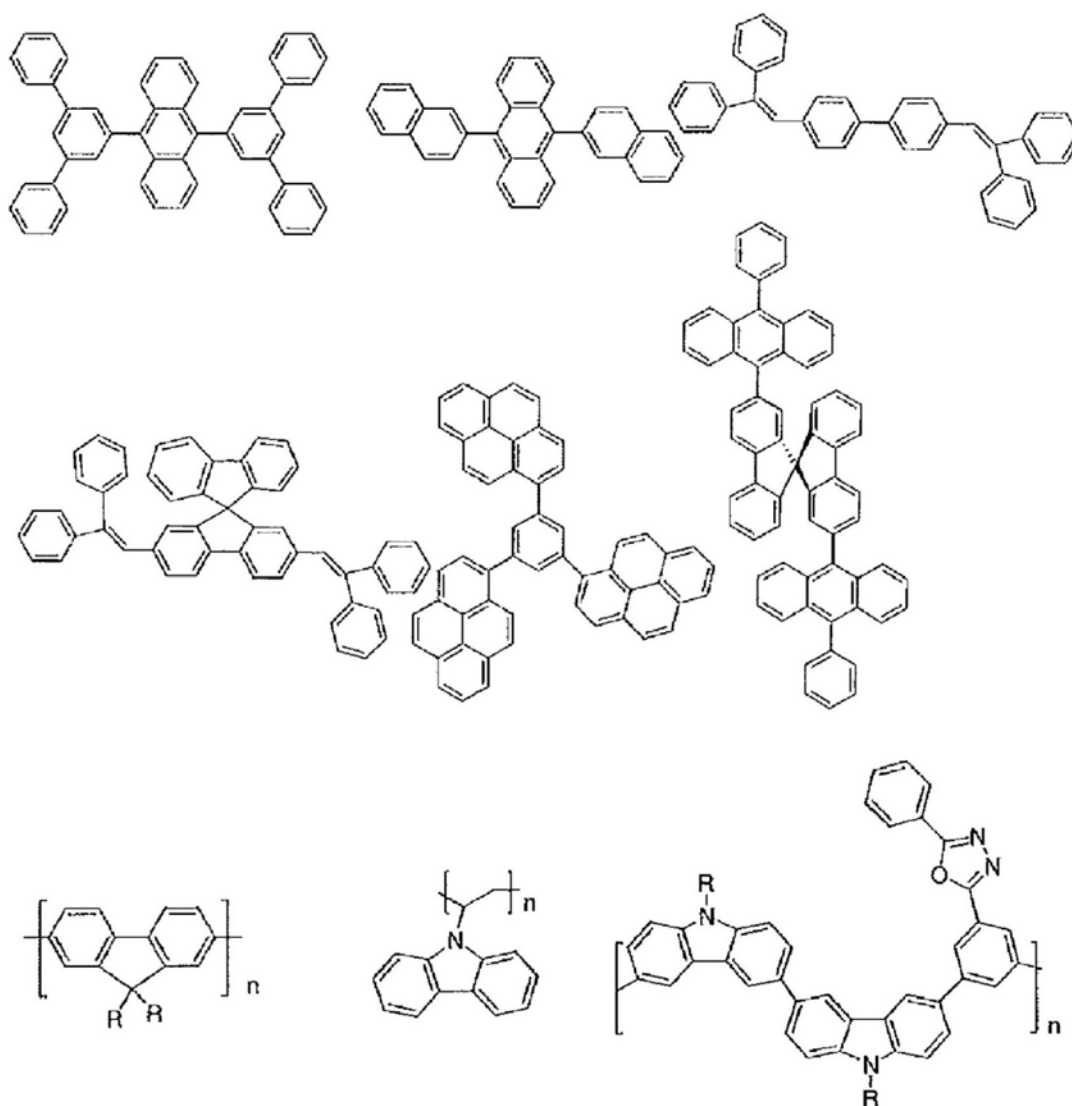


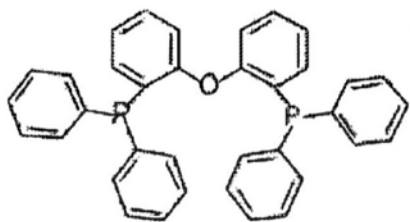


[0147]

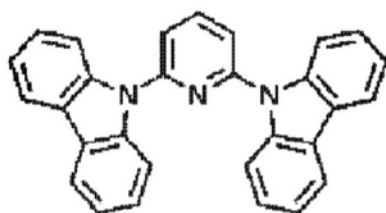
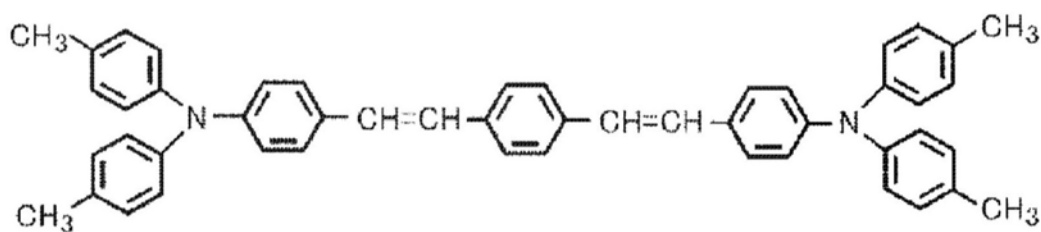


[0148]

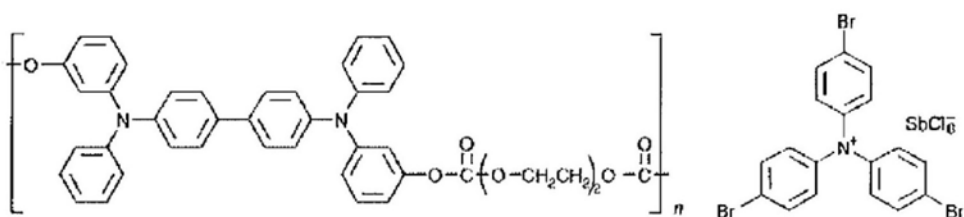
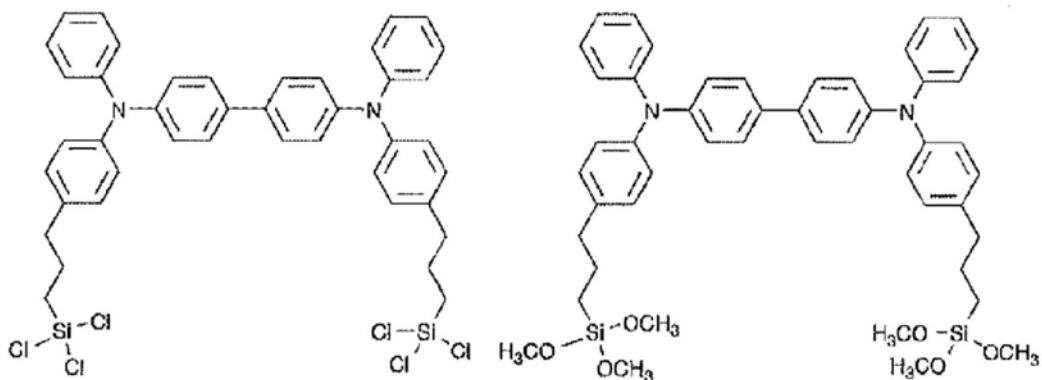




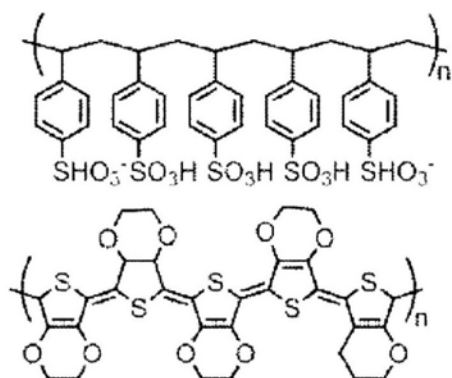
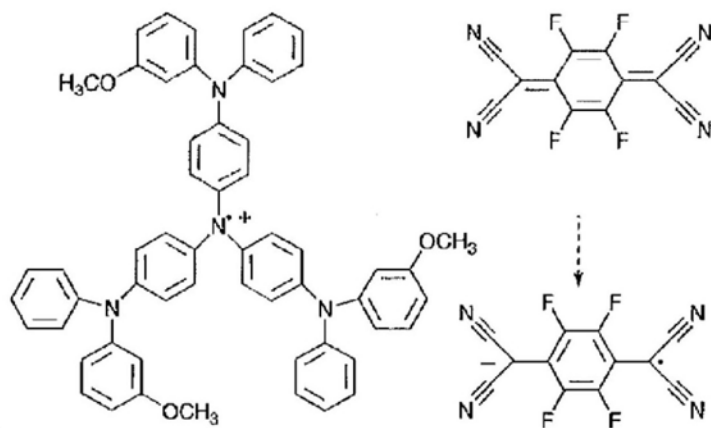
[0149]



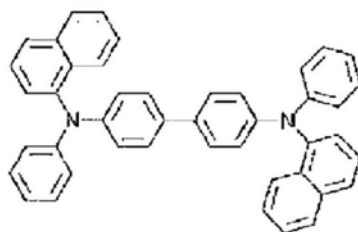
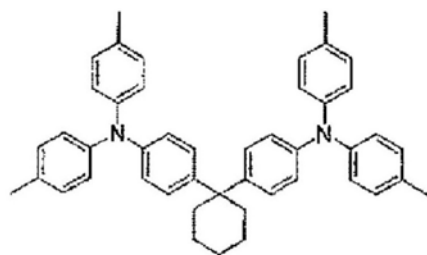
[0150] 接着,列举出也可用作空穴注入层的材料的优选化合物例。



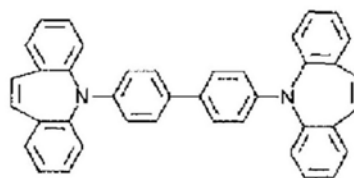
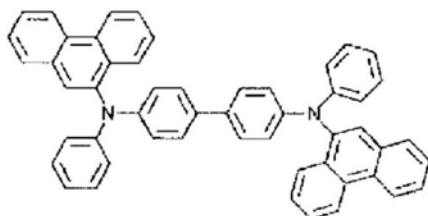
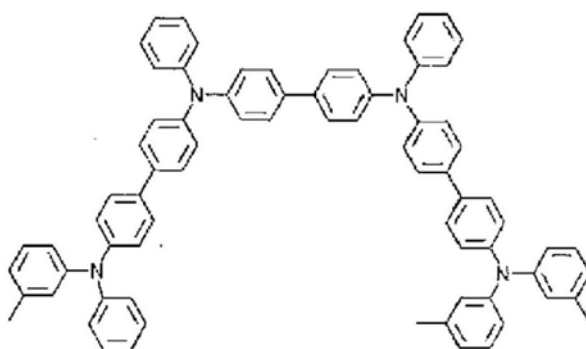
[0151]

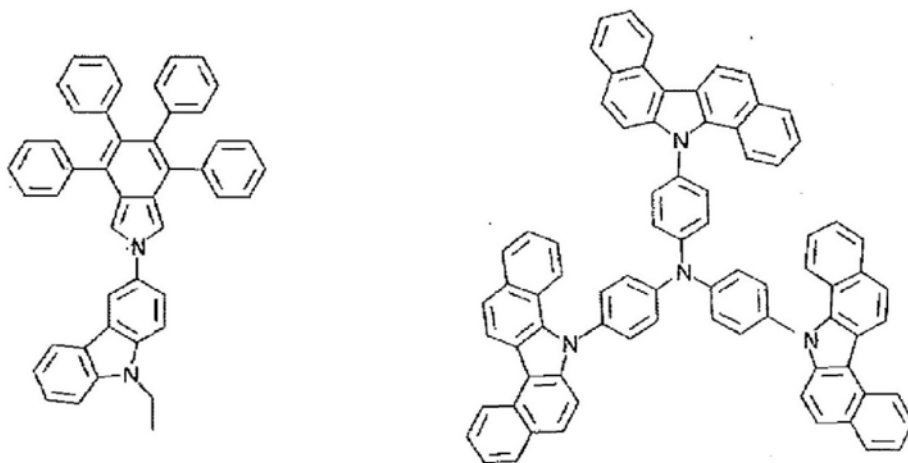


[0152] 接着,列举出也可用作空穴传输层的材料的优选化合物例。

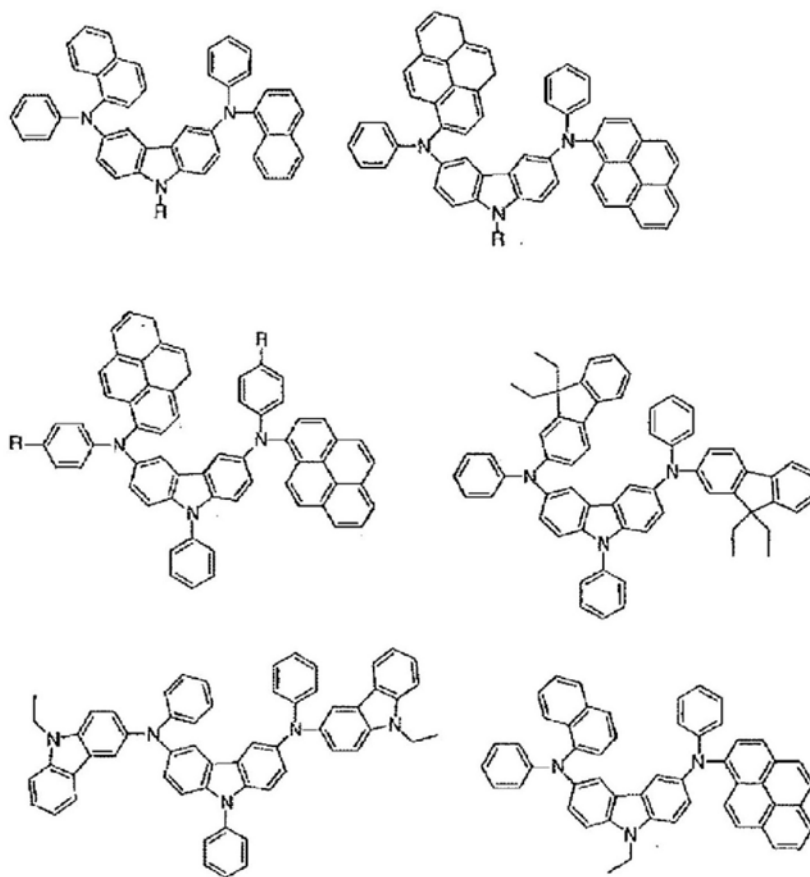


[0153]

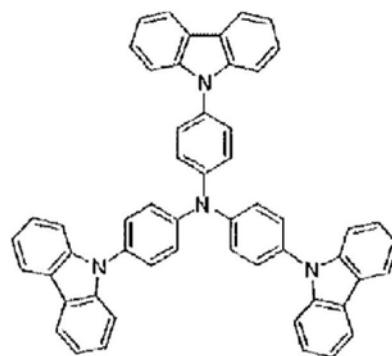
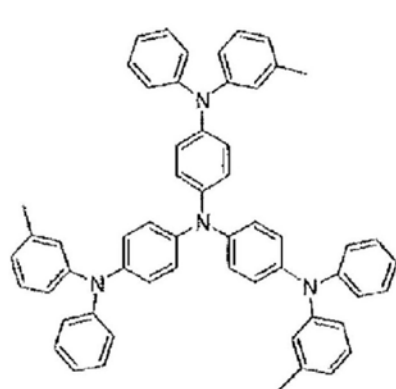




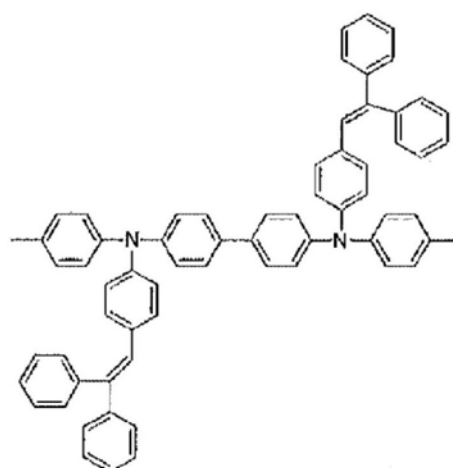
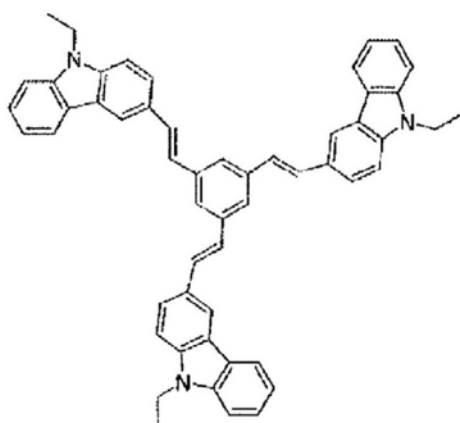
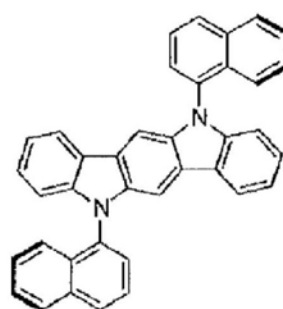
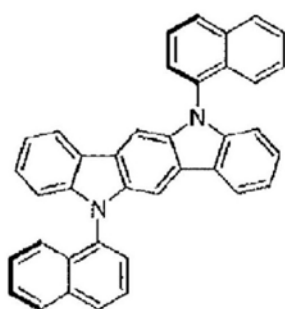
[0154]



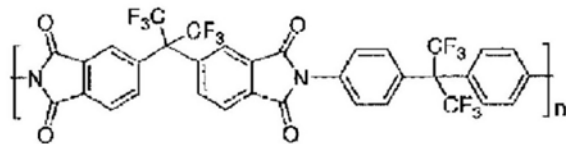
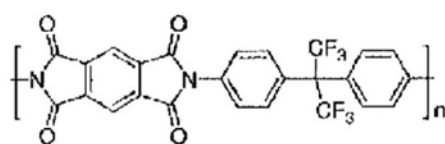
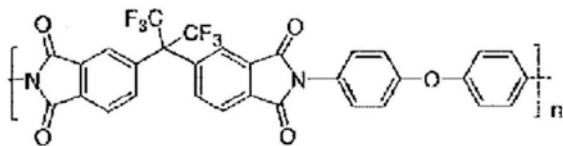
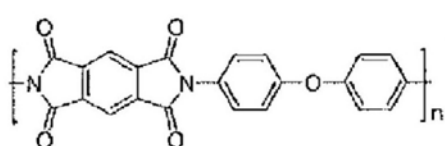
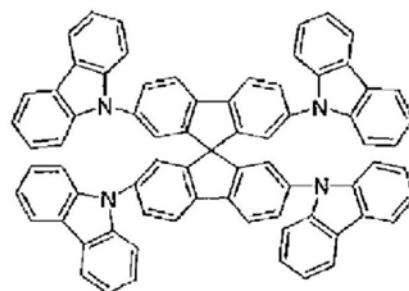
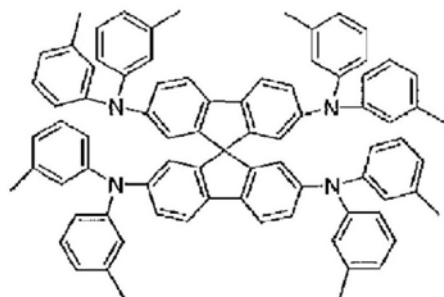
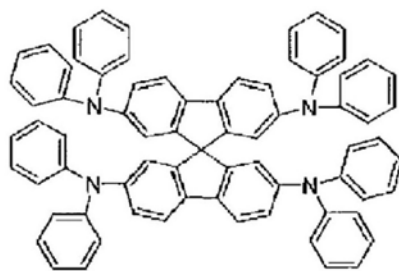
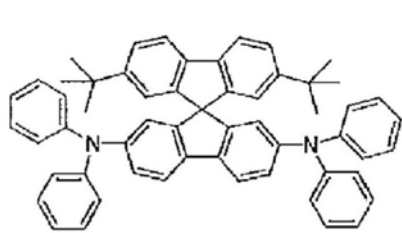


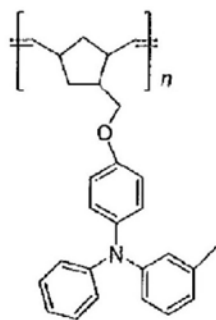


[0155]

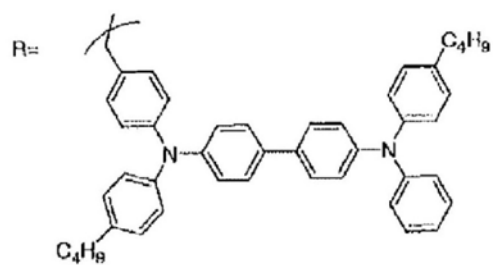
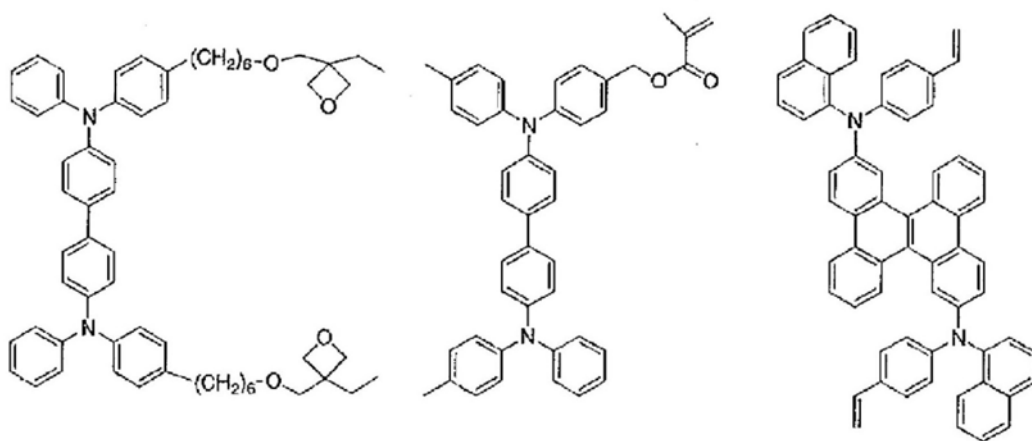


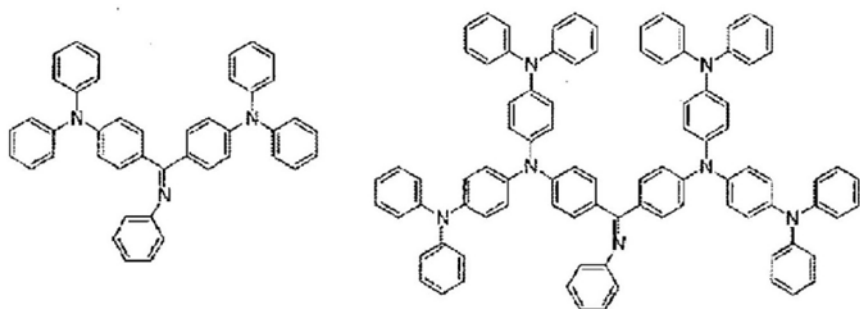
[0156]



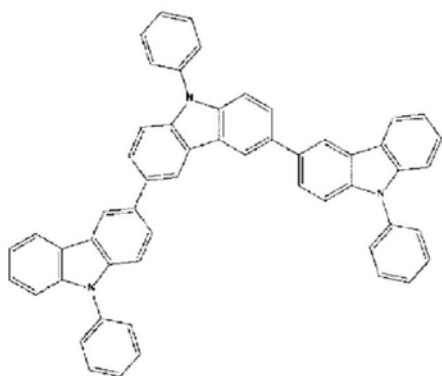
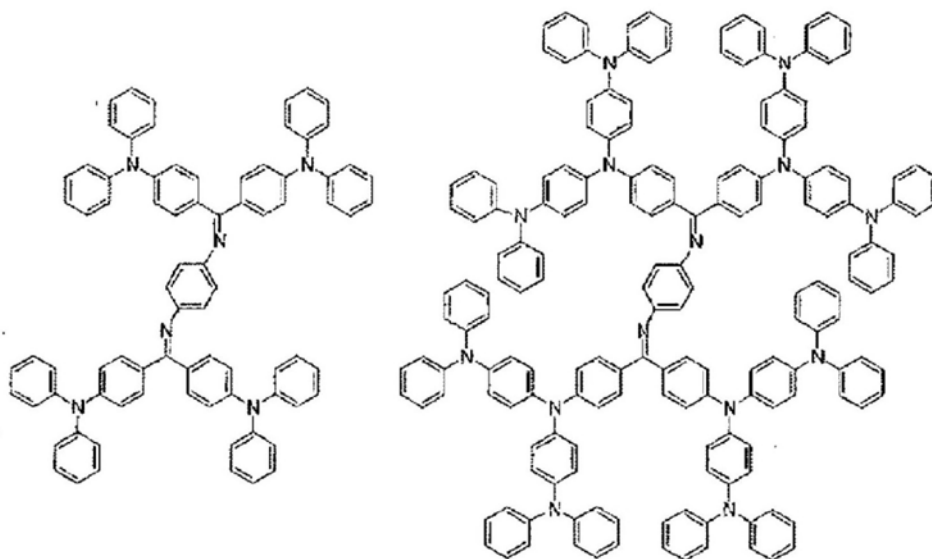


[0157]

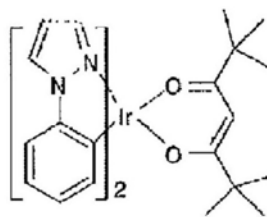
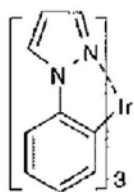




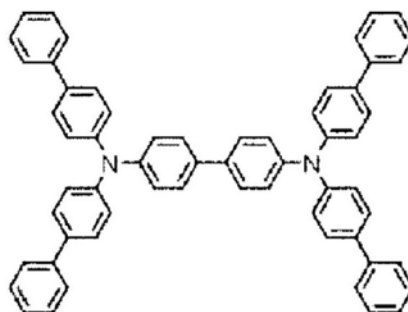
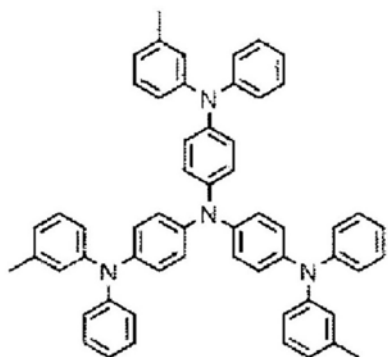
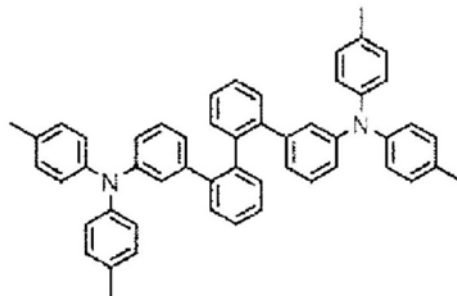
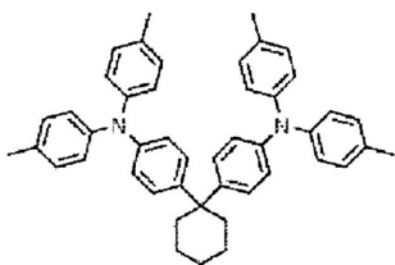
[0158]



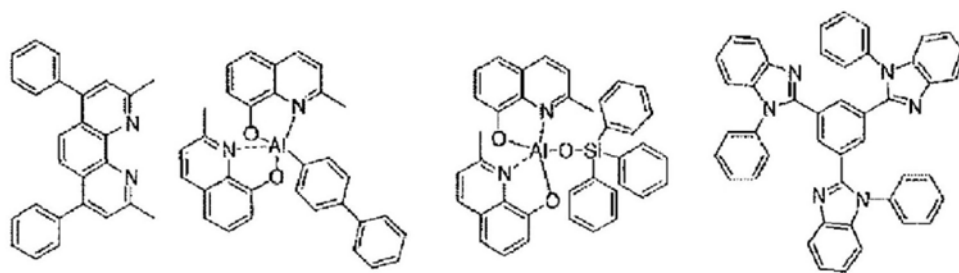
[0159] 接着,列举出也可用作电子阻挡层的材料的优选化合物例。



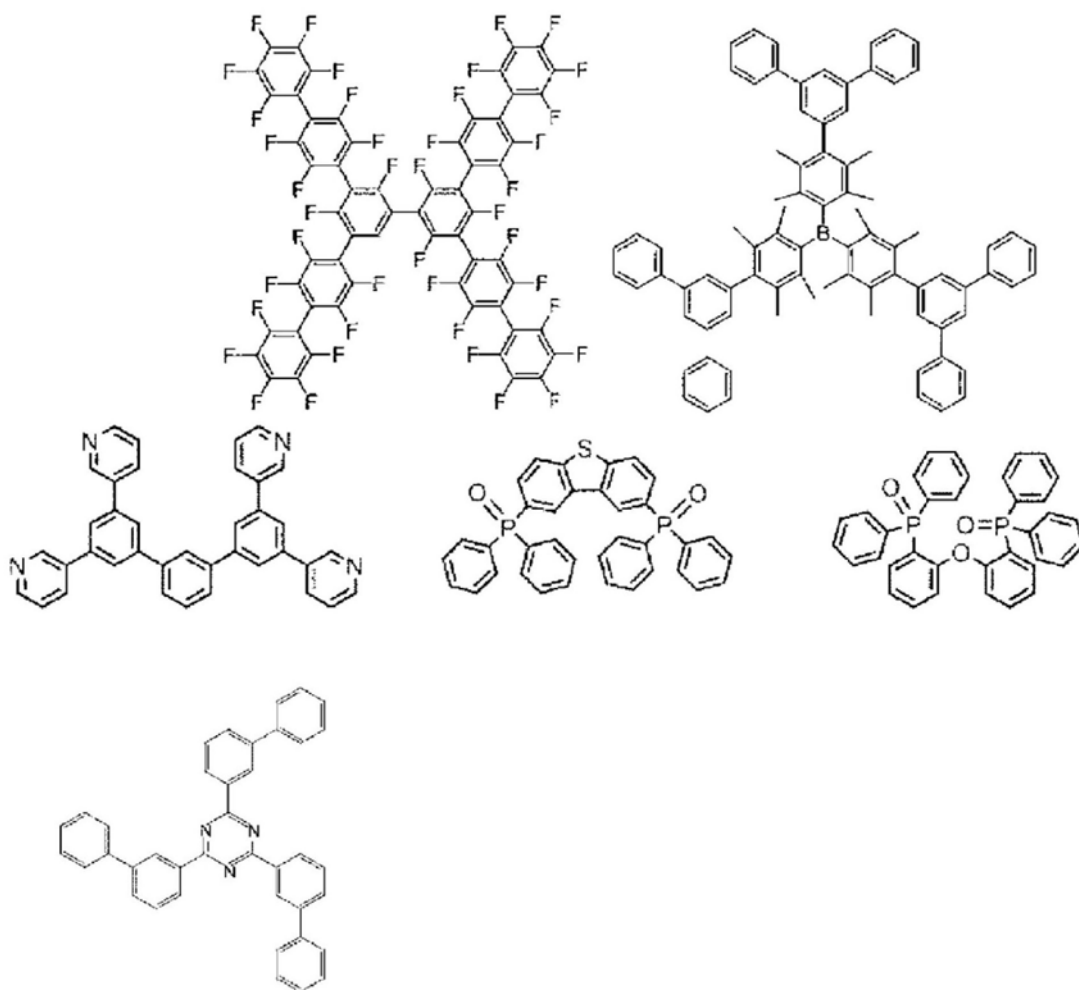
[0160]



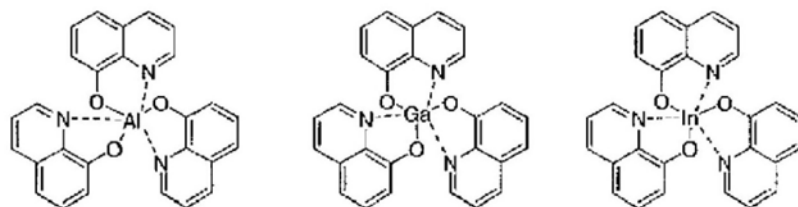
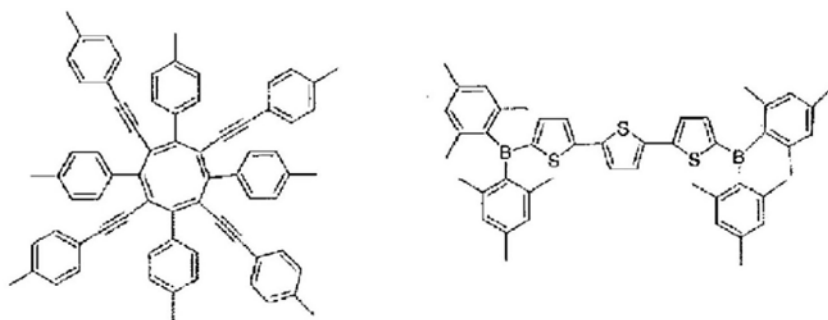
[0161] 接着,列举出也可用作空穴阻挡层的材料的优选化合物例。



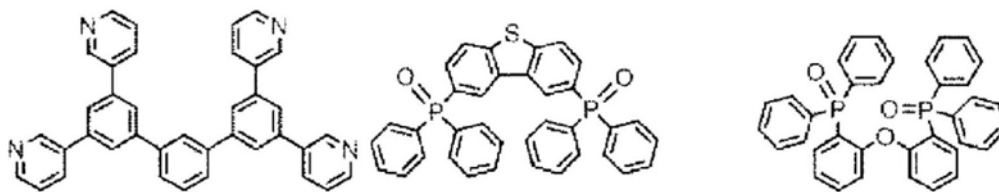
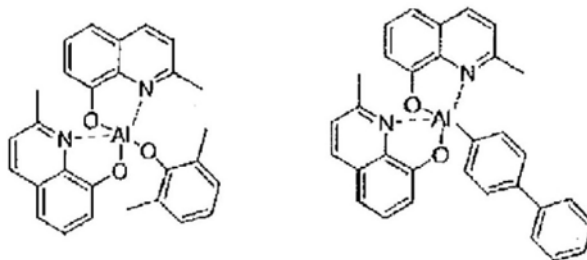
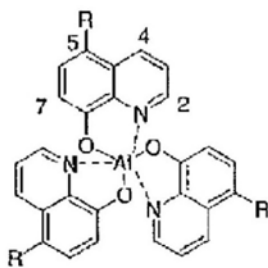
[0162]

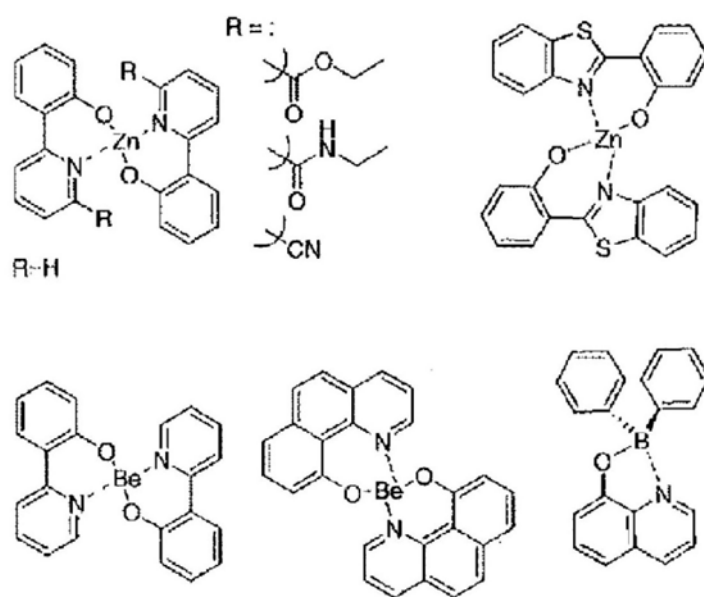


[0163] 接着,列举出也可用作电子传输层的材料的优选化合物例。

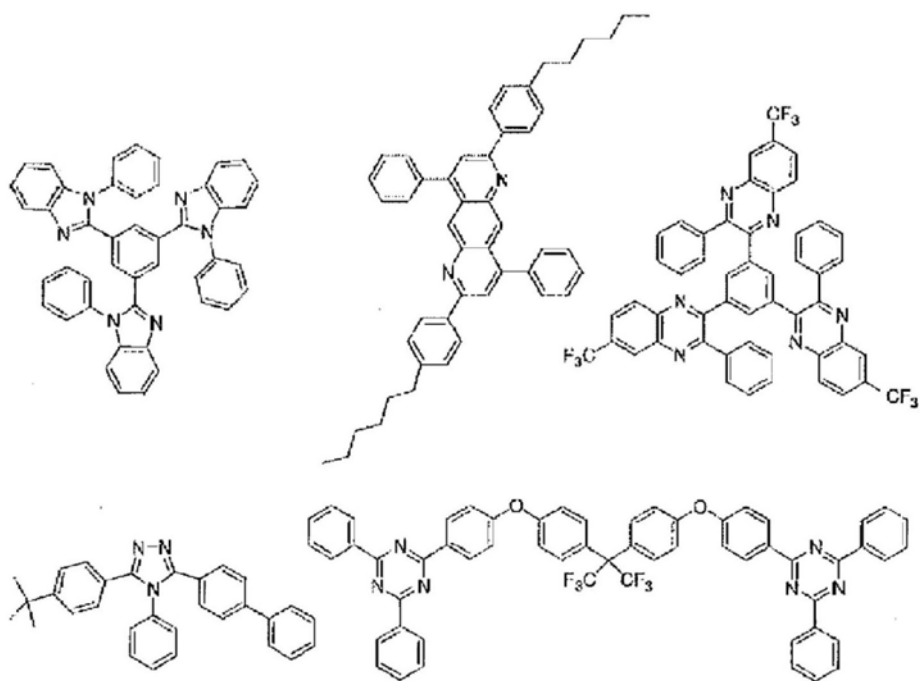


[0164]

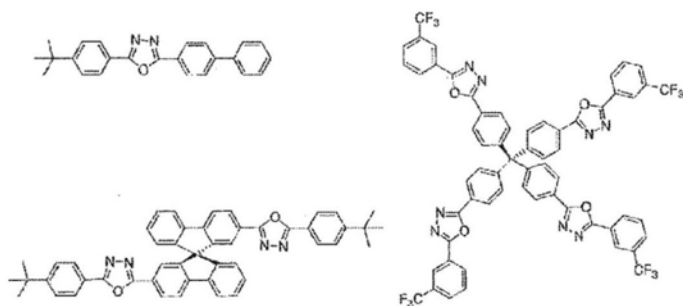




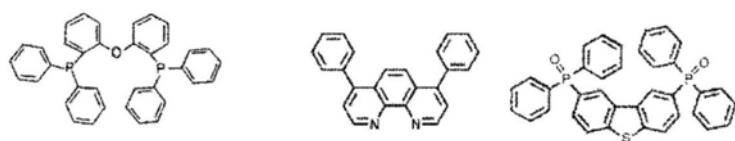
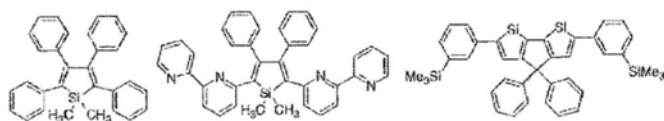
[0165]



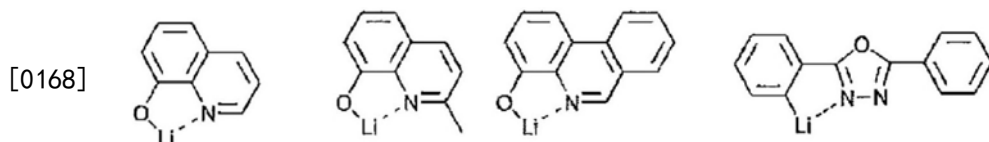




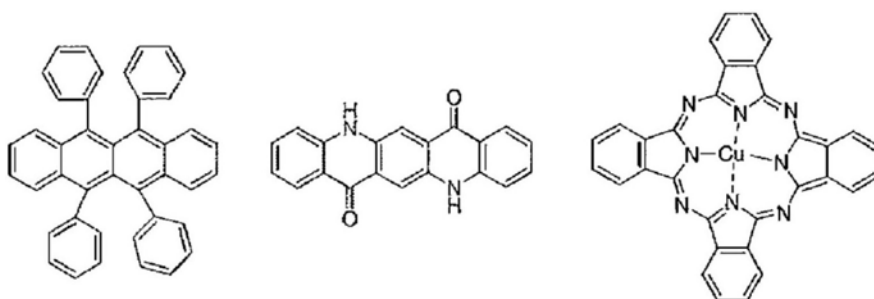
[0166]



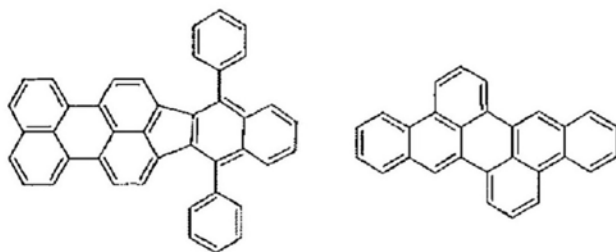
[0167] 接着,列举出也可用作电子注入层的材料的优选化合物例。



[0169] 进而,作为能够添加的材料而列举出优选化合物例。例如,可以考虑作为稳定化材料进行添加等。



[0170]



[0171] 以下,针对本发明的实施方式,通过实施例来具体说明,但本发明不限于以下的实施例。

[0172] 实施例1

[0173] &lt;6,11-双(吩噻嗪-10-基)-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物1)的合成&gt;

[0174] 向进行了氮气置换的反应容器中加入1,10-菲咯啉·一水合物(22g)、二氯化二硫

(49g)、吡啶(30mL)、1-氯丁烷(300mL),一边搅拌一边滴加溴(57g)。接着,一边搅拌一边加热,加热回流6小时。冷却至室温后,添加18M的氢氧化钠水溶液(300mL)、氯仿(400mL),在室温下搅拌1小时,然后以沸石作为助剂进行过滤。进行提取操作,采取氯仿层,使用饱和盐水进行清洗后,蒸馏去除溶剂。通过利用柱色谱对残渣进行纯化,从而得到3,8-二溴-1,10-菲咯啉(收率50%)。

[0175] 将所得3,8-二溴-1,10-菲咯啉(10g)、溴化钾(5g)添加至进行了氮气置换的反应容器中,耗费30分钟滴加硫酸-硝酸混合液。接着,一边搅拌一边加热,加热回流1小时。冷却至室温后,将反应液注入至冰水中,小心地添加氢氧化钠水溶液直至溶液的pH达到5为止。使用氯仿进行提取操作,用无水硫酸镁使其干燥后,蒸馏去除溶剂。将所得残渣用乙醇清洗,得到3,8-二溴-1,10-菲咯啉-5,6-二酮(收率98%)。

[0176] 将所得3,8-二溴-1,10-菲咯啉-5,6-二酮(5g)、THF(50mL)添加至进行了氮气置换的反应容器中,接着添加乙二胺(10mL)。在室温下搅拌1小时后,蒸馏去除反应液的溶剂,将所得残渣用甲醇进行清洗。添加氯仿(100mL)、硅胶(10g)并加热,一边搅拌一边加热回流18小时。冷却至室温,过滤去除不溶物后,蒸馏去除溶剂,将所得粗产物用甲醇清洗,从而得到6,11-二溴-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(收率35%)。

[0177] 将所得6,11-二溴-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(1.0g)、吩噻嗪(1.5g)、叔丁醇钠(0.6g)、三叔丁基膦(0.1g)、甲苯(80mL)添加至进行了氮气置换的反应容器中,一边搅拌一边对反应液进行脱气后,添加三(二苄叉基丙酮)钯·氯仿包接体(0.07g)并加热,一边搅拌一边加热回流10小时。放冷后,添加甲醇,通过过滤采取所析出的粗产物,利用硅胶柱色谱进行纯化,从而得到6,11-双(吩噻嗪-10-基)-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物1)的黄色粉末(收率30%)。

[0178] 针对所得黄色粉末,使用NMR进行结构鉴定。将<sup>1</sup>H-NMR测定结果示于图1。

[0179] 利用<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)检测出以下的22个氢的信号。 $\delta$ (ppm)=9.63(2H)、9.32(2H)、9.03(2H)、6.66-6.57(12H)、6.07(4H)。

[0180] 实施例2

[0181] <6,11-双{3-(二苯基氨基)咔唑-9-基}-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物35)的合成>

[0182] 将通过实施例1合成的6,11-二溴-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(1.0g)、3-(二苯基氨基)咔唑(2.0g)、叔丁醇钠(0.6g)、三叔丁基膦(0.1g)、二甲苯(60mL)添加至进行了氮气置换的反应容器中,一边搅拌一边对反应液进行脱气后,添加三(二苄叉基丙酮)钯·氯仿包接体(0.07g)并加热,一边搅拌一边加热回流5小时。放冷后,添加甲醇,通过过滤采取所析出的粗产物,利用硅胶柱色谱进行纯化,从而得到6,11-双{3-(二苯基氨基)咔唑-9-基}-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物35)的黄白色粉末(收率10%)。

[0183] 针对所得黄白色粉末,使用NMR进行结构鉴定。将<sup>1</sup>H-NMR测定结果示于图2。

[0184] 利用<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)检测出以下的40个氢的信号。 $\delta$ (ppm)=9.79(2H)、9.63(2H)、9.05(2H)、8.07(2H)、8.00(2H)、7.62(2H)、7.57(2H)、7.49(2H)、7.39-7.13(20H)、7.00(4H)。

[0185] 实施例3

[0186] <6,11-双(二苯基氨基)-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物4)的合成>

[0187] 将通过实施例1合成的6,11-二溴-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(1.0g)、二苯基胺(1.2g)、叔丁醇钠(0.6g)、三叔丁基膦(0.1g)、二甲苯(60mL)添加至进行了氮气置换的反应容器中,一边搅拌一边对反应液进行脱气后,添加三(二苄叉基丙酮)钯·氯仿包接体(0.07g)并加热,一边搅拌一边加热回流5小时。放冷后,添加甲醇,通过过滤采取所析出的粗产物,利用硅胶柱色谱进行纯化,从而得到6,11-双(二苯基氨基)-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物4)的白色粉末(收率40%)。

[0188] 针对所得白色粉末,使用NMR进行结构鉴定。将<sup>1</sup>H-NMR测定结果示于图3。

[0189] 利用<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)检测出以下的26个氢的信号。 $\delta$ (ppm)=8.97(2H)、8.94(2H)、8.79(2H)、7.34(8H)、7.23(8H)、7.14(4H)。

[0190] 实施例4

[0191] <6,11-双(咪唑-9-基)-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物3)的合成>

[0192] 将通过实施例1合成的6,11-二溴-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(1.0g)、咪唑(1.2g)、叔丁醇钠(0.6g)、三叔丁基膦(0.1g)、二甲苯(60mL)添加至进行了氮气置换的反应容器中,一边搅拌一边对反应液进行脱气后,添加三(二苄叉基丙酮)钯·氯仿包接体(0.07g)并加热,一边搅拌一边加热回流5小时。放冷后,添加甲醇,通过过滤采取所析出的粗产物,利用硅胶柱色谱进行纯化,从而得到6,11-双(咪唑-9-基)-1,4,8,9-四氮杂苯并菲(化合物3)的黄白色粉末(收率36%)。

[0193] 针对所得黄白色粉末,使用NMR进行结构鉴定。将<sup>1</sup>H-NMR测定结果示于图4。

[0194] 利用<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)检测出以下的22个氢的信号。 $\delta$ (ppm)=9.81(2H)、9.63(2H)、9.05(2H)、8.23(4H)、7.65(4H)、7.52(4H)、7.41(4H)。

[0195] 实施例5

[0196] 使用本发明实施例1和3的化合物(化合物1、4),在ITO基板上制作膜厚100nm的蒸镀膜,利用大气中光电子能谱装置(理研计器株式会社制、AC-3型)测定功函数。

[0197] 功函数

[0198] 本发明实施例1的化合物 5.70eV

[0199] 本发明实施例3的化合物 5.60eV

[0200] 像这样,本发明实施例1和3的化合物(化合物1、4)具有比NPD、TPD等一般的空穴传输材料具备的功函数5.4eV更大的值,具有大的空穴阻挡能力。

[0201] 实施例6

[0202] 针对本发明实施例1的化合物(化合物1),制备10<sup>-5</sup>mol/L的甲苯溶液。针对该甲苯溶液,一边通入氮气一边在300K下照射紫外光时,观测到峰波长为587nm的荧光。

[0203] 另外,针对该甲苯溶液,使用小型荧光寿命测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、Quantaurs-tau型)测定通入氮气前后的时间分解光谱时,观测到发光寿命为0.02μs的荧光、以及发光寿命为1.08μs的迟滞荧光。

[0204] 另外,针对该甲苯溶液,使用绝对PL量子效率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、Quantaurs-QY型),在300K下测定通入氮气前后的光致发光(以下简称为PL)量子效率时,通入氮气之前为2.9%、通入氮气之后为9.1%。

[0205] 实施例7

[0206] 实施例6中,制备本发明实施例2的化合物(化合物35)的10<sup>-5</sup>mol/L的甲苯溶液来代

替本发明实施例1的化合物(化合物1),利用同样的操作进行特性评价。其结果,观测到峰波长为584nm的荧光,观测到发光寿命为4.82ns的荧光、以及发光寿命为0.02 $\mu$ s和1.29 $\mu$ s的迟滞荧光。

[0207] 另外,PL量子效率在通入氮气之前为5.3%、在通入氮气之后为10.6%。

[0208] 实施例8

[0209] 实施例6中,制备本发明实施例3的化合物(化合物4)的 $10^{-5}$ mol/L的甲苯溶液来代替本发明实施例1的化合物(化合物1),利用同样的操作进行特性评价。其结果,观测到峰波长为532nm的荧光。

[0210] 另外,PL量子效率在通入氮气之前为13.3%、在通入氮气之后为19.2%。

[0211] 实施例9

[0212] 实施例6中,制备本发明实施例4的化合物(化合物3)的 $10^{-5}$ mol/L的甲苯溶液来代替本发明实施例1的化合物(化合物1),利用同样的操作进行特性评价。其结果,观测到峰波长为584nm的荧光,观测到发光寿命为7ns的荧光和发光寿命为0.2 $\mu$ s的迟滞荧光。

[0213] 另外,PL量子效率在通入氮气之前为14.8%、在通入氮气之后为17.4%。

[0214] 实施例10

[0215] 在玻璃基板上,以蒸镀速度比为mCP:本发明实施例1的化合物(化合物1)=94:6的蒸镀速度二元蒸镀mCP和本发明实施例1的化合物(化合物1),制作膜厚100nm的薄膜,作为有机PL器件。利用绝对PL量子效率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、Quantaaurus-QY型),在氮气气流下以300K进行测定时,PL量子效率为39.1%。接着,通过N<sub>2</sub>激光对制作的有机PL器件照射337nm光,用条纹照相机(Hamamatsu Photonics K.K.制、C4334型)进行此时的时间分解光谱的评价。将发光寿命为115 $\mu$ s以下的成分判断为荧光、将发光寿命长于115 $\mu$ s的成分判断为迟滞荧光。其结果,在器件发光之中,荧光成分为40%、迟滞荧光成分为60%。

[0216] 实施例11

[0217] 实施例6中,将mCP和本发明实施例1的化合物(化合物1)替换成mCP和本发明实施例3的化合物(化合物4),在相同的条件下制作有机PL器件。针对所制作的有机PL器件,利用同样的操作进行特性评价。其结果,PL量子效率为52.6%。另外,器件发光之中,荧光成分为19%、迟滞荧光成分为81%。

[0218] 实施例12

[0219] 有机EL器件如图5所示那样,在玻璃基板1上预先形成作为透明阳极2的ITO电极,然后在其上依次蒸镀空穴传输层3、发光层4、空穴阻挡层5、电子传输层6、电子注入层7、阴极(铝电极)8来制作。

[0220] 具体而言,将成膜有膜厚100nm的ITO的玻璃基板1用有机溶剂清洗,然后利用UV臭氧处理清洗表面。其后,将该带有ITO电极的玻璃基板安装在真空蒸镀机内,减压至0.001Pa以下。

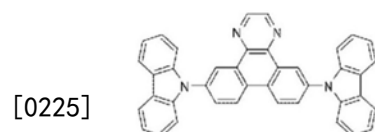
[0221] 接着,按照覆盖透明阳极2的方式以2.0 $\text{\AA}/\text{sec}$ 的蒸镀速度形成膜厚达到35nm的NPD来作为空穴传输层3。在该空穴传输层3上,以蒸镀速度比为mCP:本发明实施例1的化合物(化合物1)=95:5的蒸镀速度二元蒸镀mCP和本发明实施例1的化合物(化合物1),以使膜厚达到15nm来作为发光层4。在该发光层4上,以2.0 $\text{\AA}/\text{sec}$ 的蒸镀速度形成膜厚达到10nm的前

述PPT来作为空穴阻挡层5。在该空穴阻挡层5上,以 $2.0\text{\AA}/\text{sec}$ 的蒸镀速度形成膜厚达到55nm的前述TPBI来作为电子传输层6。在该电子传输层6上,以 $0.1\text{\AA}/\text{sec}$ 的蒸镀速度形成膜厚达到0.8nm的氟化锂来作为电子注入层7。最后,以膜厚达到70nm的方式蒸镀铝来形成阴极8。针对所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0222] 将对使用本发明的实施例1的化合物(化合物1)制作的有机EL器件施加直流电压时的发光特性的测定结果总结示于表1。

[0223] [比较例1]

[0224] 为了对比,将实施例12中的发光层4的材料从mCP和本发明实施例1的化合物(化合物1)替换成mCP和日本特开2010-505241号公报所述的下述结构式的化合物(比较化合物A),在相同的条件下制作有机EL器件。针对所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。将对制作的有机EL器件施加直流电压时的发光特性的测定结果总结示于表1。



(比较化合物A)

[0226] [表1]

[0227]

	化合物	电压[V] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	亮度[cd/m <sup>2</sup> ] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	发光效率[cd/A] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	电力效率[lm/W] (@10mA/cm <sup>2</sup> )
实施例12	化合物1	7.8	2396	22.1	8.9
比较例1	比较化合物A	8.4	82	0.9	0.4

[0228] 如表1所示那样,关于流通了电流密度10mA/cm<sup>2</sup>的电流时的亮度,使用了比较化合物A的比较例1的有机EL器件为82cd/m<sup>2</sup>,与此相对,实施例12的有机EL器件大幅提高至2396cd/m<sup>2</sup>。另外,关于发光效率,使用了比较化合物A的比较例1的有机EL器件为0.9cd/A,与此相对,实施例12的有机EL器件也大幅提高至22.1cd/A。进而,针对电力效率,使用了比较化合物A的比较例1的有机EL器件为0.4lm/W,与此相对,实施例12的有机EL器件大幅提高至8.9lm/W。

[0229] 如上所述可知:与使用了比较化合物A的有机EL器件相比,使用了本发明化合物的有机EL器件能够实现发光效率的大幅提高。

[0230] 产业上的可利用性

[0231] 本发明的具有四氮杂苯并菲环结构的化合物能够发射迟滞荧光,薄膜稳定性也良好,因此,作为发光层的材料、尤其是发光层的掺杂材料是优异的。另外,通过使用该化合物制作有机EL器件,能够显著地改善以往的有机EL器件的亮度和发光效率。

[0232] 附图标记说明

[0233] 1 玻璃基板

[0234] 2 透明阳极

[0235] 3 空穴传输层

[0236] 4 发光层

- [0237] 5 空穴阻挡层
- [0238] 6 电子传输层
- [0239] 7 电子注入层
- [0240] 8 阴极

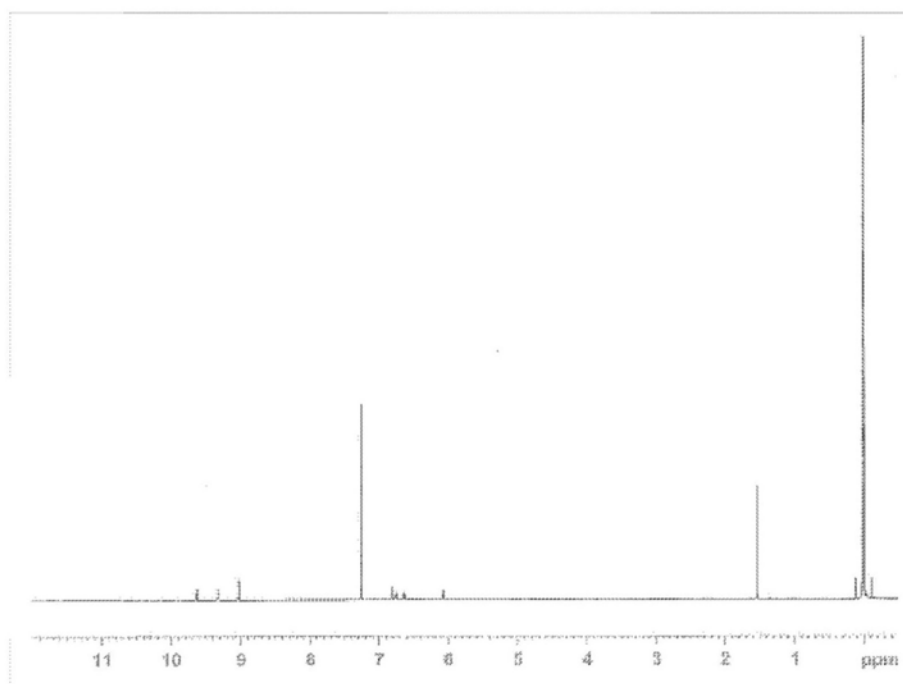


图1

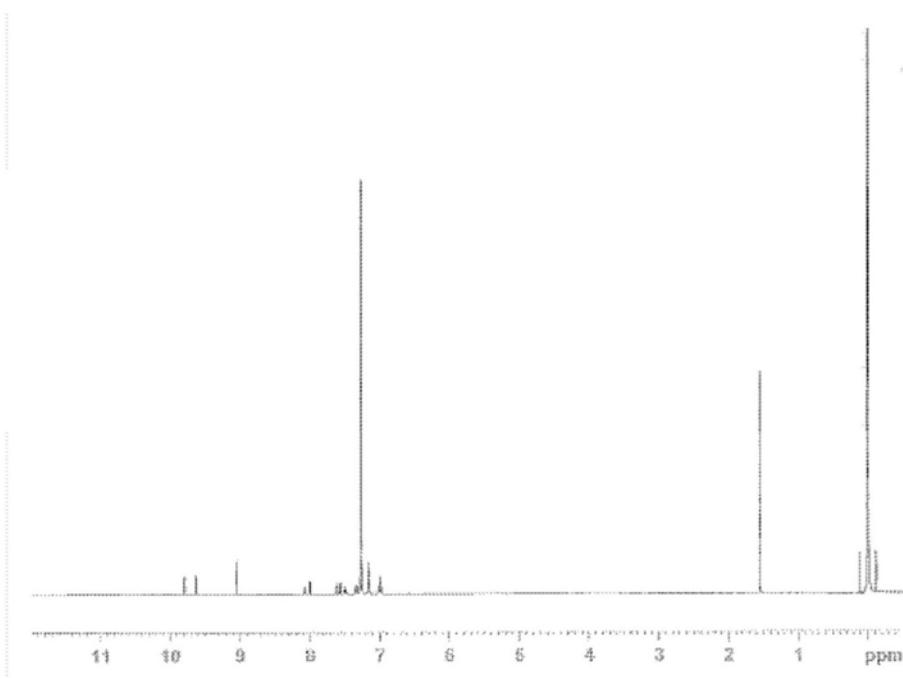


图2

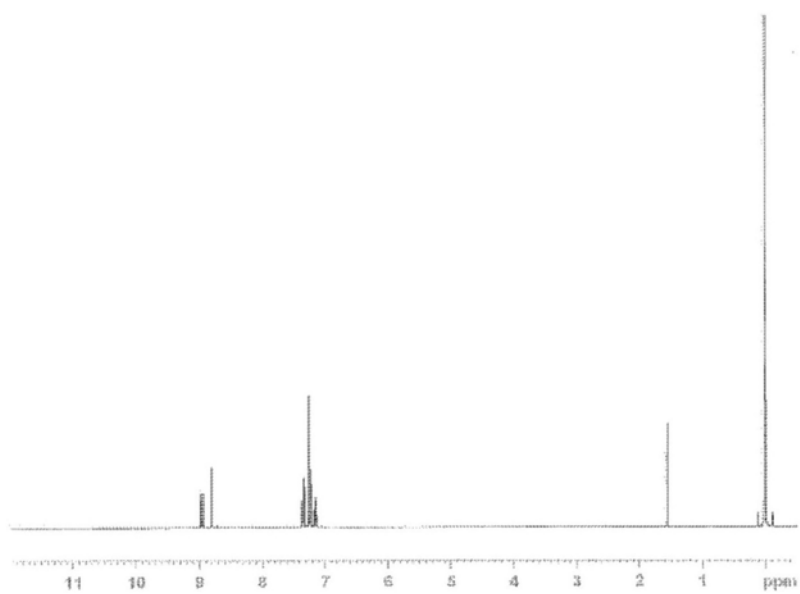


图3

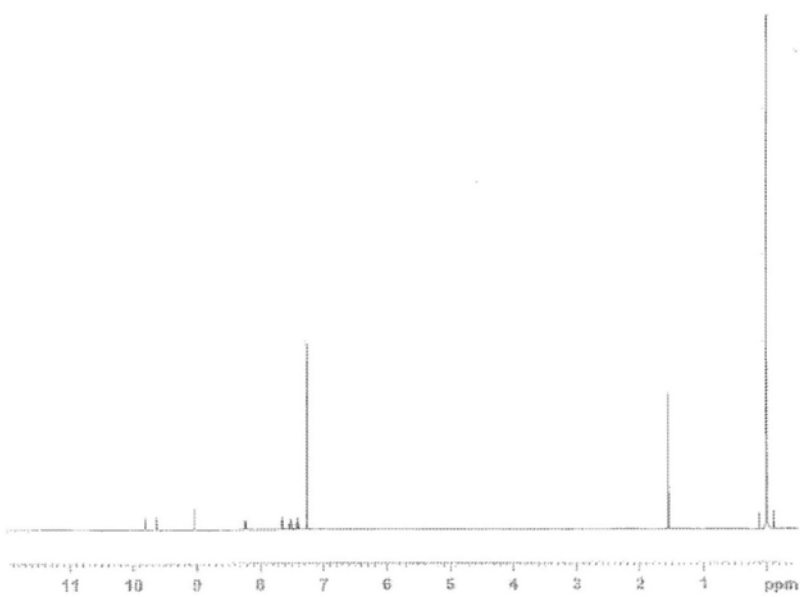


图4



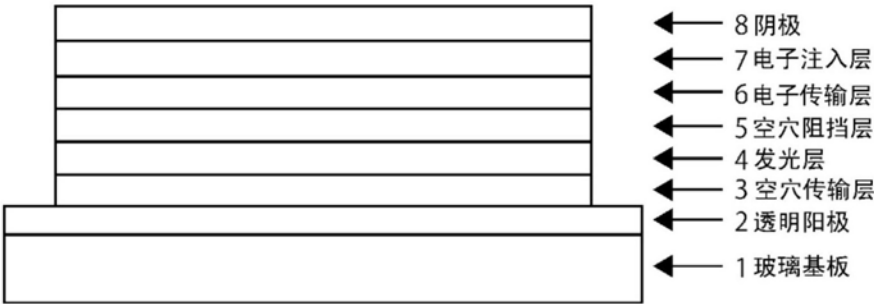


图5