

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780010315.2

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 307/91 (2006.01)

C07D 333/76 (2006.01)

C07D 409/14 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 4 月 8 日

[11] 公开号 CN 101405889A

[22] 申请日 2007.3.19

[21] 申请号 200780010315.2

[30] 优先权

[32] 2006. 3. 24 [33] JP [31] 082792/2006

[32] 2006. 3. 30 [33] US [31] 11/392,604

[86] 国际申请 PCT/JP2007/055478 2007.3.19

[87] 国际公布 WO2007/111176 日 2007.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.23

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 中野裕基 岩隈俊裕 松浦正英

池田秀嗣

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 李贵亮

权利要求书 5 页 说明书 49 页

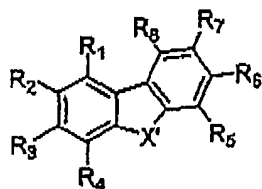
[54] 发明名称

有机电致发光元件用材料及使用它的有机电
致发光元件

[57] 摘要

本发明提供由具有特定结构的化合物构成的有机电致发光元件用材料、在阴极和阳极之间夹持了至少含有发光层的由一个层或多个层形成的有机薄膜层的有机电致发光元件中，通过使该有机薄膜层中的至少一层含有上述有机电致发光元件用材料，而达到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件。

1、一种有机电致发光元件用材料，其由下述通式（1）所示化合物构成，



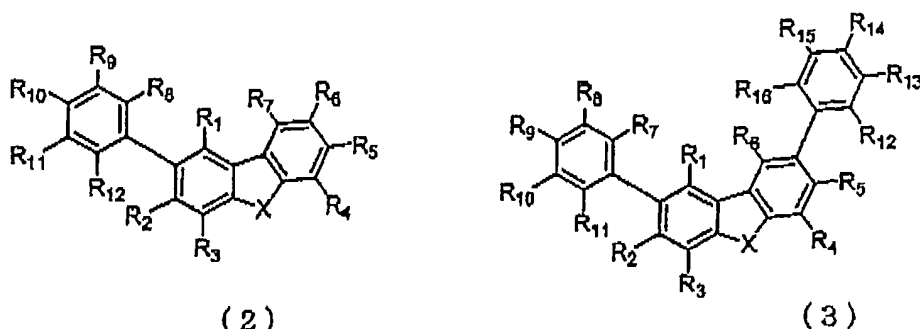
(1)

式中， $R_1 \sim R_8$ 各自独立地为氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为1~40的烷基、可以具有取代基的碳数为3~20的不是吡啶环的杂环基、可以具有取代基的碳数为1~40的烷氧基、可以具有取代基的碳数为6~40的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为6~12的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为12~40的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为6~20的芳氧基、可以具有取代基的碳数为7~20的芳烷基、可以具有取代基的碳数为2~40的烯基、可以具有取代基的碳数为1~40的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为7~60的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为3~20的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为3~20的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为7~40的酮芳基、可以具有取代基的碳数为1~40的卤化烷基或氰基，

X'表示硫原子、氧原子或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基， R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为1~40的烷基或碳数为6~20的芳基，

其中， R_2 及 R_7 中的至少一个各自独立地为可以具有取代基的碳数为6~40的非稠合芳香环、可以具有取代基的萘基、可以具有取代基的碳数为3~20的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为3~20的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳基锗基或者可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基锗基，另外， R_2 及 R_7 不是氨基。

2、一种有机电致发光元件用材料，其由下述通式（2）或（3）所示化合物构成，

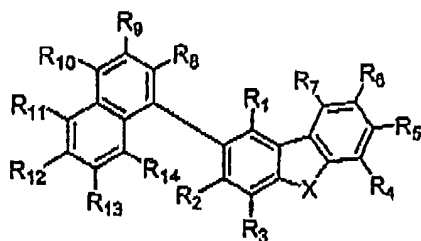


式中，R₁~R₁₆各自独立地为氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为1~40的烷基、可以具有取代基的碳数为3~20的杂环基、可以具有取代基的碳数为1~40的烷氧基、可以具有取代基的碳数为6~40的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为6~12的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为12~40的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为6~20的芳氧基、可以具有取代基的碳数为7~20的芳烷基、可以具有取代基的碳数为2~40的烯基、可以具有取代基的碳数为1~40的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为7~60的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为3~20的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为3~20的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为7~40的酮芳基、可以具有取代基的碳数为1~40的卤化烷基或氰基，

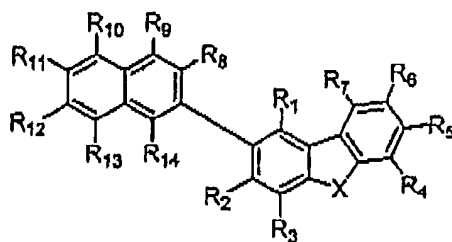
X表示硫原子、氧原子、用SiR_aR_b表示的取代硅原子或者用GeR_cR_d表示的取代锗基，R_a、R_b、R_c及R_d各自独立地表示碳数为1~40的烷基或碳数为6~20的芳基，

其中，通式（2）中的R₁₀以及通式（3）中的R₉及R₁₄不是氨基，另外，通式（2）中的R₈及R₁₂中的至少一个是氢原子。

3、根据权利要求2所述的有机电致发光元件用材料，其由下述通式（4）或（5）所示化合物构成，



(4)

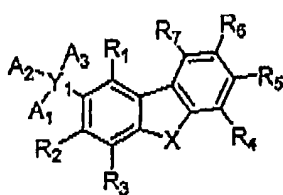


(5)

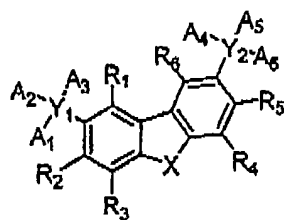
式中, $R_1 \sim R_{14}$ 各自独立地为氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基,

X 表示硫原子、氧原子、用 SiR_aR_b 表示的取代硅原子或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基。

4、一种有机电致发光元件用材料, 其由下述通式 (6) 或 (7) 所示化合物构成,



(6)



(7)

式中, $R_1 \sim R_7$ 各自独立地为氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40

的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基,

X 表示硫原子、氧原子、用 SiR_aR_b 表示的取代硅原子或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基,

Y_1 及 Y_2 各自独立地表示硅原子或锗原子, $\text{A}_1\sim\text{A}_6$ 各自独立地表示可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的芳基或可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基。

5、根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中,

上述有机电致发光元件用材料由通式 (1) 中 $\text{R}_1\sim\text{R}_8$ 中的至少一个是从二苯并呋喃、二苯并噻吩、咔唑、硅芴、锗芴或芴引出的一价基团的化合物构成。

6、根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中,

上述有机电致发光元件用材料由通式 (1) 中 R_1 和/或 R_7 是从二苯并呋喃、二苯并噻吩、咔唑、硅芴、锗芴或芴引出的一价基团的化合物构成。

7、一种有机电致发光元件, 其在阴极和阳极之间夹持有至少含有发光层的由一个层或多个层形成的有机薄膜层, 其中,

该有机薄膜层中的至少一层含有权利要求 1~6 中任一项所述的有机电致发光元件用材料。

8、根据权利要求 7 所述的有机电致发光元件, 其中,

上述发光层含有主体材料和磷光性发光材料，该主体材料由权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光元件用材料构成。

9、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

上述发光层含有主体材料和磷光性发光材料，该磷光性发光材料是含有Ir、Os或Pt金属的化合物。

10、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

上述发光层含有主体材料和磷光性发光材料，该磷光性发光材料是含有金属-碳烯键的发光材料。

11、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

上述有机电致发光元件用材料是有机电致发光元件的发光层中含有的主体材料。

12、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

上述有机电致发光元件具有空穴输送层，上述有机电致发光元件用材料是该空穴输送层中含有的材料。

13、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

上述有机电致发光元件具有电子输送层或空穴阻挡层，上述有机电致发光元件用材料是该电子输送层或空穴阻挡层中含有的材料。

14、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

在阴极和有机薄膜层的界面区域添加有还原性掺杂剂。

15、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

在上述发光层和阴极之间具有电子注入层，该电子注入层含有含氮环衍生物作为主要成分。

16、根据权利要求7所述的有机电致发光元件，其中，

上述发光层中含有最高发光辉度波长为500nm以下的蓝色系金属络合物。

有机电致发光元件用材料及使用它的有机电致发光元件

技术领域

本发明涉及有机电致发光元件用材料及使用它的有机电致发光元件，特别是发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件。

背景技术

有机电致发光元件（以下有时将电致发光简记为 EL）是利用了如下的原理的自发光元件，即，通过施加电场而利用从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子的复合能量来使荧光性物质发光。自 Eastman Kodak 公司的 C.W.Tang 等做出利用叠层型元件的低电压驱动有机 EL 元件的报告（C.W.Tang, S.A.Vanslyke, 应用物理快报（Applied Physics Letters），51 卷，913 页，1987 年等）以来，积极地开展了对于以有机材料作为构成材料的有机 EL 元件的研究。Tang 等在发光层中使用了三（8-羟基喹啉）铝，在空穴输送层中使用了三苯基二胺衍生物。作为叠层构造的优点来说，可以举出提高空穴向发光层中的注入效率、阻挡从阴极注入的电子而提高利用复合生成的激子的生成效率、将在发光层内生成的激子封闭等。作为像该例子这样的有机 EL 元件的元件构造，已知空穴输送（注入）层、电子输送发光层的双层型；或空穴输送（注入）层、发光层、电子输送（注入）层的三层型等。为了提高在这样的叠层型构造元件中注入的空穴与电子的复合效率，对元件构造或形成方法下了很多工夫。

作为有机 EL 元件的发光材料，已知的是三（8-羟基喹啉）铝络合物等螯合物络合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、二苯乙烯基芳烯衍生物、噻二唑衍生物等发光材料，据报导可以由其获得从蓝色到红色的可见光区域的发光，可期待实现彩色显示元件（例如，参见专利文献 1、专利文献 2、专利文献 3 等）。

另外，近年来还提出了在有机 EL 元件的发光层中除了荧光材料外，

使用磷光材料的方案（例如，参见非专利文献 1、非专利文献 2）。象这样在有机 EL 元件的发光层中利用有机磷光材料的激发状态的单重态和三重态，实现了高发光效率。一般认为有机 EL 元件内电子和空穴进行复合时由于自旋多重态的不同，以 1:3 的比例产生单重态激子和三重态激子，因此与仅使用荧光的元件相比使用磷光性发光材料时可达到 3~4 倍的发光效率。

在这种有机 EL 元件中，采用以不使三重态激发状态或三重态激子消光的方式依次层叠阳极、空穴输送层、有机发光层、电子输送层（空穴阻挡层）、电子输送层、阴极各层的结构，在有机发光层中使用主体化合物和发磷光性化合物（例如，专利文献 4）。其中记载了具有二苯并呋喃、二苯并噻吩骨架的主体材料。但是，与其它的咔唑骨架相比并未在元件性能上显示优越性，另外也并未记载有关二苯并呋喃、二苯并噻吩的 2,8 位取代物的内容，丝毫未记载 2,8 位取代基不会损害三重态能隙的大小，作为磷光元件用主体材料或其它输送材料时具有高优越性。

另外，已公开了含有荧光性苯并呋喃化合物及二苯并呋喃化合物的元件（专利文献 5）。但是，并未记载有关苯并呋喃的 7 位及二苯并呋喃的 2 位或 8 位取代物的内容，也未记载其优越性。

还记载了以蒽骨架作为必需成分且具有苯并噻吩骨架的化合物（专利文献 6）。但是，一般认为含有三重态能隙窄的蒽骨架难于应用于磷光元件上。另外还公开了与茈骨架结合的苯并呋喃化合物（专利文献 7），由于茈骨架的三重态能隙也窄，因此被认为难于应用于磷光型有机 EL 元件，并且未记载其实实施例。

另外还记载了二苯并噻吩及二苯并呋喃的 2 位被苯基取代的化合物（专利文献 8）。但是，并没有磷光元件的实施例，丝毫未记载 2 及 8 位取代基不会损害三重态能隙的大小，作为磷光元件用主体材料或其它输送材料，特别是作为 EL 的发光波长小于 520nm 的短波长的发光元件用材料时具有高优越性。

另外，还记载了具有芳基甲硅烷基等取代基的化合物（专利文献 9、专利文献 10）。但是，并未记载本发明涉及的化合物组，也未记载广泛地保持了三重态能隙等，可用作 EL 用材料，特别是蓝色系磷光元件用材料

的效果。

另外,还记载了芳基硅烷、芳基锆类化合物(专利文献 11、专利文献 12、专利文献 13、专利文献 14、专利文献 15、专利文献 16、专利文献 17)。虽然公开了作为蓝色系磷光元件的主体材料的实施例,但并未记载有关本发明涉及的化合物组的内容,效果也不明确。

专利文献 1: 日本特开平 8-239655 号公报

专利文献 2: 日本特开平 7-138561 号公报

专利文献 3: 日本特开平 3-200899 号公报

专利文献 4: 国际公开 WO05/101912 号公报

专利文献 5: 日本特开平 5-109485 号公报

专利文献 6: 日本特开 2004-002351 号公报

专利文献 7: 国际公开 WO04/096945 号公报

专利文献 8: 日本特开 2002-308837 号公报

专利文献 9: 日本特开 2003-138251 号公报

专利文献 10: 日本特开 2000-351966 号公报

专利文献 11: 国际公开 WO2004/095598 号公报

专利文献 12: US2004/209115 号公开公报

专利文献 13: 日本特开 2004-103463 号公报

专利文献 14: 日本特开 2005-183303 号公报

专利文献 15: 日本特开 2005-317275 号公报

专利文献 16: 日本特开 2004-200104 号公报

专利文献 17: 日本特开 2003-243178 号公报

非专利文献 1: D. F. O'Brien and M. A. Baldo et al. "Improved energy transferring electrophosphorescent devices" Applied Physics letters Vol. 74 No.3, pp442-444, January 18, 1999

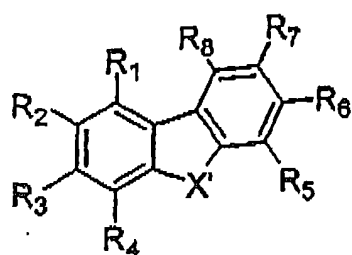
非专利文献 2: M. A. Baldo et al. "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics letters Vol. 75 No.1, pp4-6, July 5, 1999

发明内容

本发明是为了解决上述问题而做出的，目的是提供发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机 EL 元件用材料及使用其的有机 EL 元件。

为了达到上述目的，本发明人反复进行了深入研究，结果发现将下述通式 (1) 所记载的化合物用于有机 EL 元件材料，可以得到效率高、耐热性高且寿命长的有机 EL 元件，从而完成了本发明。

即，本发明提供由下述通式 (1) 表示的化合物构成的有机 EL 元件用材料。



(1)

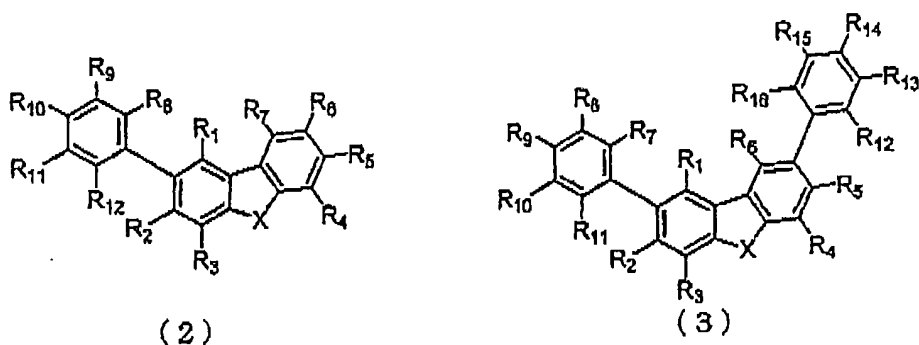
式中， $R_1 \sim R_8$ 各自独立地是氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 且不是吡啶环的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基。

X' 表示硫原子、氧原子、或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基， R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基。

但是 R_2 及 R_7 中的至少一个各自独立地是可以具有取代基的碳数为

6~40 的非稠合芳香环、可以具有取代基的萘基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基。另外, R_2 及 R_7 不是氨基。

另外, 本发明提供由下述通式 (2) 或 (3) 表示的化合物构成的有机电致发光元件用材料。

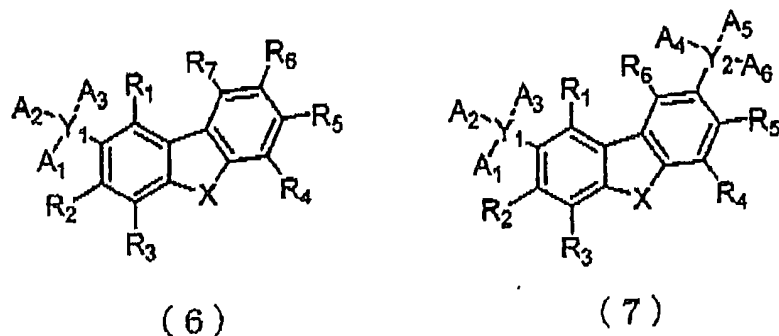


式中, $R_1 \sim R_{16}$ 各自独立地是氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基。

X 表示硫原子、氧原子、用 SiR_aR_b 表示的取代硅原子、或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基。

但是, 通式 (2) 中的 R_{10} 及通式 (3) 中的 R_9 及 R_{14} 不是氨基。另外, 通式 (2) 中的 R_8 及 R_9 中的至少一个是氢原子。

本发明还提供由下述通式 (6) 或 (7) 表示的化合物构成的有机电致发光元件用材料:



式中, $R_1 \sim R_7$ 各自独立地是氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基。

X 表示硫原子、氧原子、或用 SiR_aR_b 表示的取代硅原子、或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基。

Y_1 及 Y_2 各自独立地表示硅原子或锗原子。 $A_1 \sim A_6$ 各自独立地表示可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的芳基或可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基。

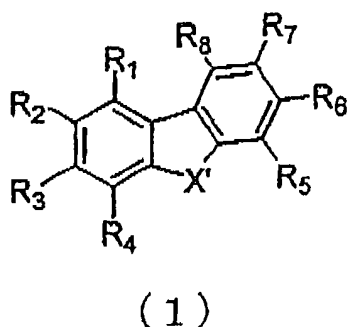
另外,本发明提供一种在阴极和阳极之间夹持了由至少含有发光层的一个层或多个层形成的有机薄膜层的有机 EL 元件,其中该有机薄膜层中的至少一层含有上述有机电致发光元件用材料

如果使用本发明的由通式(1)表示的化合物构成的有机 EL 元件用材料,可以得到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良,并且寿命长的有机 EL 元件。

因此,本发明的有机 EL 元件作为各种电子设备的光源等是极其有用的。

具体实施方式

本发明提供由下述通式(1)表示的化合物构成的有机 EL 元件用材料。



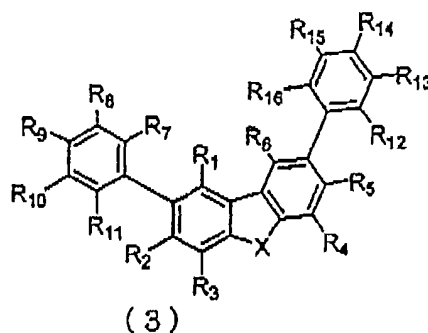
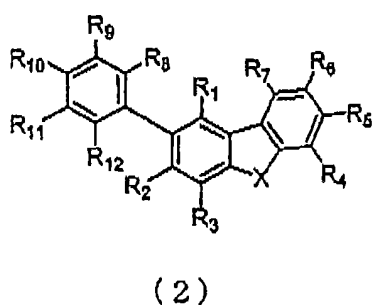
式中, $R_1 \sim R_8$ 各自独立地是氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 且不是吡啶环的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40

的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基。

X' 表示硫原子、氧原子、或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基, R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基。

但是 R_2 及 R_7 中的至少一个各自独立地是可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳香环、可以具有取代基的萘基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基或可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基。另外, R_2 及 R_7 不是氨基。

本发明提供由下述通式 (2) 或 (3) 表示的有机 EL 元件用材料。

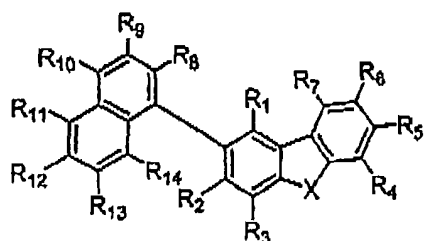


在通式 (2) 及 (3) 中, $R_1 \sim R_{16}$ 各自独立地是氢原子、卤原子、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基、可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基。

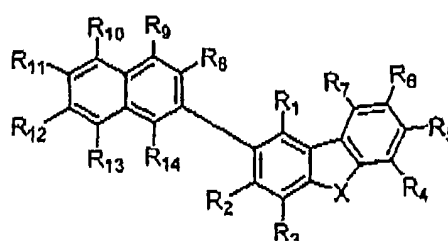
在通式(2)及(3)中, X表示硫原子、氧原子、用 SiR_aR_b 表示的取代硅原子、或用 GeR_cR_d 表示的取代锗基, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示碳数为 1~40 的烷基或碳数为 6~20 的芳基。

但是, 通式(2)中的 R_{10} 及通式(3)中的 R_9 及 R_{14} 不是氨基。另外, 通式(2)中的 R_8 及 R_9 中的至少一个是氢原子。

上述通式(2)表示的有机 EL 元件用材料优选为下述通式(4)或(5)表示的化合物。



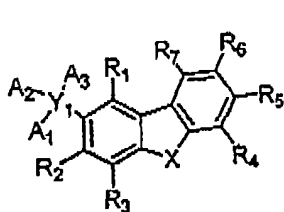
(4)



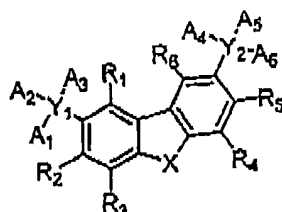
(5)

通式(4)及(5)中的 R_1 ~ R_{14} 各自独立地与上述通式(2)及(3)中的 R_1 ~ R_{16} 相同。另外, 通式(4)及(5)中的 X 也与上述通式(2)中的 X 相同。

本发明提供由下述通式(6)或(7)表示的有机 EL 元件用材料。



(6)



(7)

通式(6)及(7)中的 R_1 ~ R_7 各自独立地与上述通式(2)及(3)中的 R_1 ~ R_{16} 相同。另外, 通式(6)及(7)中的 X 也与上述通式(2)及(3)中的 X 相同。

通式(6)及(7)中的 Y_1 及 Y_2 各自独立地表示硅原子或锗原子。 A_1 ~ A_6 各自独立地表示可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、可以具有取代基的碳数为 6~40 的芳基或可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基。

本发明的有机电致发光元件用材料优选是通式(1)中的 R_1 ~ R_8 中的至少一个为由二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡啶、硅杂茚(silafluorene)、锗茚

或苻衍生的一价基团的化合物。

本发明的有机电致发光元件用材料优选是通式(1)中的 R_1 和/或 R_7 为由二苯并呋喃、二苯并噻吩、咔唑、硅苻、锗苻或苻衍生的一价基团的化合物。

作为通式(1)~(7)中的 R_1 ~ R_{16} 的卤原子,例如可以列举氟、氯、溴、碘等。

作为 R_1 ~ R_{16} 的可以具有取代基的碳数为1~40的烷基,例如可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、1-戊基己基、1-丁基戊基、1-庚基辛基、3-甲基戊基、羟甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、2-羟基异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基叔丁基、1,2,3-三氨基丙基、氰甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1,2-二氰基乙基、1,3-二氰基异丙基、2,3-二氰基叔丁基、1,2,3-三氰基丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、1,2-二硝基乙基、2,3-二硝基叔丁基、1,2,3-三硝基丙基、环戊基、环己基、环辛基、3,5-四甲基环己基等。

在这些基团中,优选列举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1-甲基戊基、1-戊基己基、1-丁基戊基、1-庚基辛基、环己基、环辛基、3,5-四甲基环己基等。

作为通式(2)~(7)中的 R_1 ~ R_{16} 的可以具有取代基的碳数为3~20的

杂环基, 例如可以列举 1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡嗪基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-咪唑基、1-吡唑基、1-𧄾𧄾𧄾基、2-𧄾𧄾𧄾基、3-𧄾𧄾𧄾基、5-𧄾𧄾𧄾基、6-𧄾𧄾𧄾基、7-𧄾𧄾𧄾基、8-𧄾𧄾𧄾基、2-咪唑并吡啶基、3-咪唑并吡啶基、5-咪唑并吡啶基、6-咪唑并吡啶基、7-咪唑并吡啶基、8-咪唑并吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-𧄾𧄾基、2-𧄾𧄾基、3-𧄾𧄾基、4-𧄾𧄾基、5-𧄾𧄾基、6-𧄾𧄾基、7-𧄾𧄾基、1-异𧄾𧄾基、2-异𧄾𧄾基、3-异𧄾𧄾基、4-异𧄾𧄾基、5-异𧄾𧄾基、6-异𧄾𧄾基、7-异𧄾𧄾基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-𧄾𧄾基、2-𧄾𧄾基、3-𧄾𧄾基、4-𧄾𧄾基、9-𧄾𧄾基、 β -𧄾𧄾-1-基、 β -𧄾𧄾-3-基、 β -𧄾𧄾-4-基、 β -𧄾𧄾-5-基、 β -𧄾𧄾-6-基、 β -𧄾𧄾-7-基、 β -𧄾𧄾-8-基、 β -𧄾𧄾-9-基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-𧄾𧄾基、2-𧄾𧄾基、3-𧄾𧄾基、4-𧄾𧄾基、9-𧄾𧄾基、1,7-菲咯啉-2-基、1,7-菲咯啉-3-基、1,7-菲咯啉-4-基、1,7-菲咯啉-5-基、1,7-菲咯啉-6-基、1,7-菲咯啉-8-基、1,7-菲咯啉-9-基、1,7-菲咯啉-10-基、1,8-菲咯啉-2-基、1,8-菲咯啉-3-基、1,8-菲咯啉-4-基、1,8-菲咯啉-5-基、1,8-菲咯啉-6-基、1,8-菲咯啉-7-基、1,8-菲咯啉-9-基、1,8-菲咯啉-10-基、1,9-菲咯啉-2-基、1,9-菲咯啉-3-基、1,9-菲咯啉-4-基、1,9-菲咯啉-5-基、1,9-菲咯啉-6-基、1,9-菲咯啉-7-基、1,9-菲咯啉-8-基、1,9-菲咯啉-10-基、1,10-菲咯啉-2-基、1,10-菲咯啉-3-基、1,10-菲咯啉-4-基、1,10-菲咯啉-5-基、2,9-菲咯啉-1-基、2,9-菲咯啉-3-基、2,9-菲咯啉-4-基、2,9-菲咯啉-5-基、2,9-菲咯啉-6-基、2,9-菲咯啉-7-基、2,9-菲咯啉-8-基、2,9-菲咯啉-10-基、2,8-菲咯啉-1-基、2,8-菲咯啉-3-基、2,8-菲咯啉-4-基、2,8-菲咯啉-5-基、2,8-菲咯啉-6-基、2,8-菲咯啉-7-基、2,8-菲咯啉-9-基、2,8-菲咯啉-10-基、2,7-菲咯啉-1-基、2,7-菲咯啉-3-基、2,7-菲咯啉-4-基、2,7-菲咯啉-5-基、2,7-菲咯啉-6-基、2,7-菲咯啉-8-基、2,7-菲咯啉-9-基、2,7-菲咯啉-10-基、1-吩嗪基、

2-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、10-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、10-吩噻基、2-噻吩基、4-噻吩基、5-噻吩基、2-噻吩基、5-噻吩基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡咯基、4-甲基-1-吡咯基、2-甲基-3-吡咯基、4-甲基-3-吡咯基、2-叔丁基-1-吡咯基、4-叔丁基-1-吡咯基、2-叔丁基-3-吡咯基、4-叔丁基-3-吡咯基、1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基、4-二苯并呋喃基、1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基、4-二苯并噻吩基、1-硅茛基、2-硅茛基、3-硅茛基、4-硅茛基、1-锗茛基、2-锗茛基、3-锗茛基、4-锗茛基等。

在这些基团中，优选 2-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、8-吡啶基、2-咪唑并吡啶基、3-咪唑并吡啶基、5-咪唑并吡啶基、6-咪唑并吡啶基、7-咪唑并吡啶基、8-咪唑并吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、2-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、9-咪唑基、1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基、4-二苯并呋喃基、1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基、4-二苯并噻吩基、1-硅茛基、2-硅茛基、3-硅茛基、4-硅茛基、1-锗茛基、2-锗茛基、3-锗茛基、4-锗茛基等。

作为通式(1)中 $R_1 \sim R_8$ 的可以具有取代基的碳数为 3~20 且不是吡啶环的杂环基，是从上述杂环基中除去 2-吡啶基、3-吡啶基及 4-吡啶基后的基团，优选例也相同。

通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基是表示为 $-OY$ 的基团，作为 Y 的具体例子，可以列举与上述烷基中所述相同的基团，优选例子也相同。

作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基，例如可以列举苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对联三

苯-4-基、对联三苯-3-基、对联三苯-2-基、间联三苯-4-基、间联三苯-3-基、间联三苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对(2-苯基丙基)苯基、4'-甲基联苯基、4''-叔丁基-对联三苯-4-基、邻枯烯基、间枯烯基、对枯烯基、2,3-二甲苯基、3,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、萘基、间联四苯基等。

在这些基团中, 优选列举苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、间联三苯-4-基、间联三苯-3-基、间联三苯-2-基、对甲苯基、3,4-二甲苯基、间联四苯-2-基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基的例子, 可以列举 1-萘基、2-萘基。

作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 12~40 的稠合非稠合混合芳基, 可以列举由前述可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基和前述可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基组合成的基团。

通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基是表示为 $-OAr$ 的基团, 作为 Ar 的具体例子, 可以列举与前述非稠合芳基中所述相同的基团, 优选例子也相同。

作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基, 例如可以列举苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基异丙基、2-苯基异丙基、苯基叔丁基、 α -萘基甲基、1- α -萘基乙基、2- α -萘基乙基、1- α -萘基异丙基、2- α -萘基异丙基、 β -萘基甲基、1- β -萘基乙基、2- β -萘基乙基、1- β -萘基异丙基、2- β -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-羟基-2-苯基异丙基、1-氯-2-苯基异丙基等。

在这些基团中, 优选列举苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基异丙基、2-苯基异丙基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 2~40 的烯

基,例如可以列举乙烯基、烯丙基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、1-甲基乙烯基、苯乙烯基、2,2-二苯基乙烯基、1,2-二苯基乙烯基、1-甲基烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、2-甲基烯丙基、1-苯基烯丙基、2-苯基烯丙基、3-苯基烯丙基、3,3-二苯基烯丙基、1,2-二甲基烯丙基、1-苯基-1-丁烯基、3-苯基-1-丁烯基等,优选列举苯乙烯基、2,2-二苯基乙烯基、1,2-二苯基乙烯基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的1~40烷基氨基,及可以具有取代基的碳数为7~60的芳烷基氨基表示为 $-NQ_1Q_2$,作为 Q_1 及 Q_2 的具体例子,可以列举各自独立地与前述烷基、前述芳基、前述芳烷基中所述相同的基团,优选例子也相同。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为3~20的烷基甲硅烷基,可以列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为8~40的芳基甲硅烷基,可以列举三苯基甲硅烷基、三联苯基甲硅烷基、二联三苯基-苯基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基甲硅烷基,可以列举三苄基甲硅烷基、苄基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苄基甲硅烷基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为3~20的烷基锆基,可以列举三甲基锆基、三乙基锆基、叔丁基二甲基锆基、乙烯基二甲基锆基、丙基二甲基锆基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为8~40的芳基锆基,可以列举三苯基锆基、三联苯基锆基、二联三苯基-苯基锆基、苯基二甲基锆基、叔丁基二苯基锆基等。

作为通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为8~40的芳烷基锆基,可以列举三苄基锆基、苄基二甲基锆基、叔丁基二苄基锆基等。

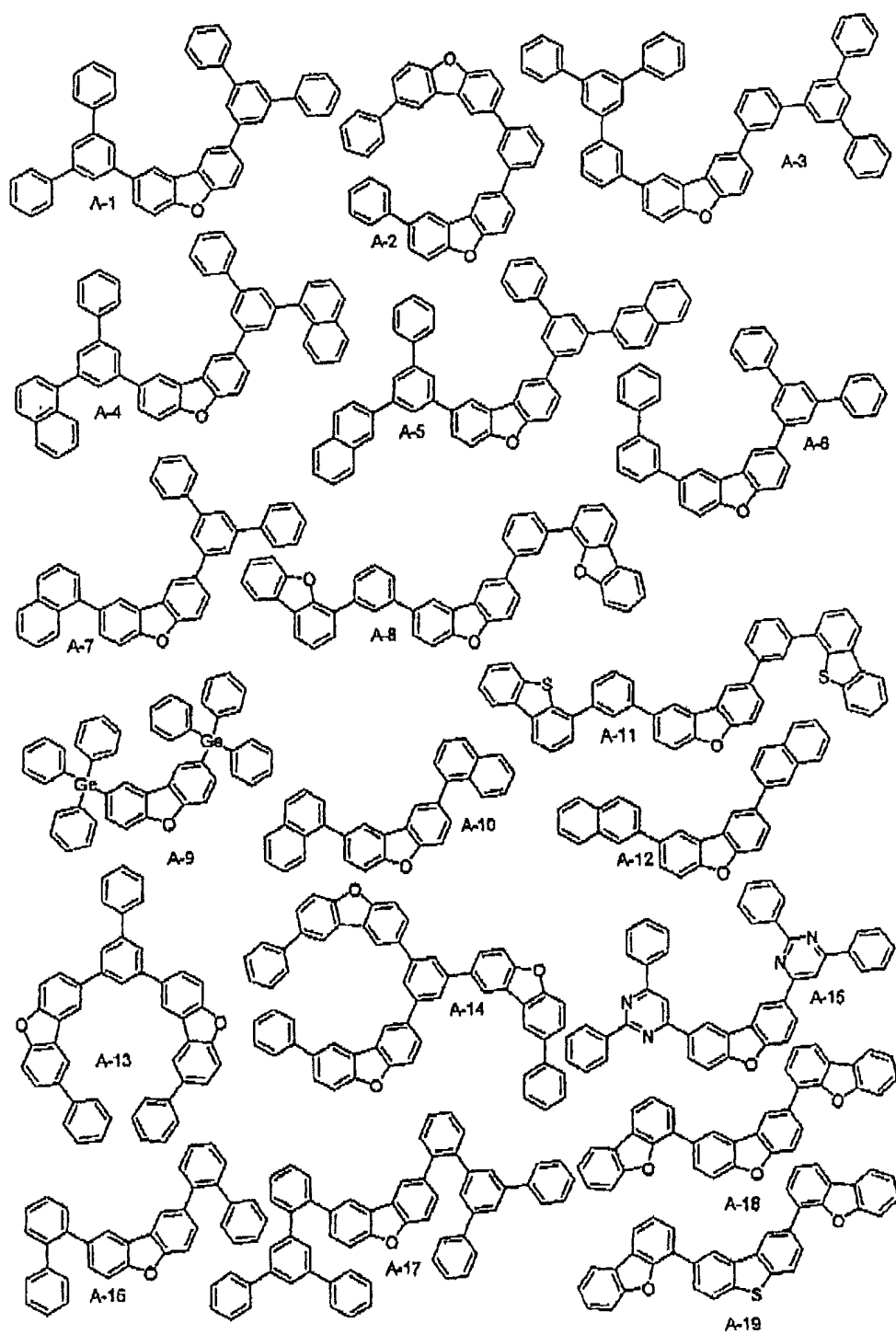
通式(1)~(7)中 $R_1\sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为7~40的酮芳基表示为 $-COAr_2$,作为 Ar_2 的具体例子,可以列举与在上述芳基中所述的基团相同的基团,优选例子也相同。

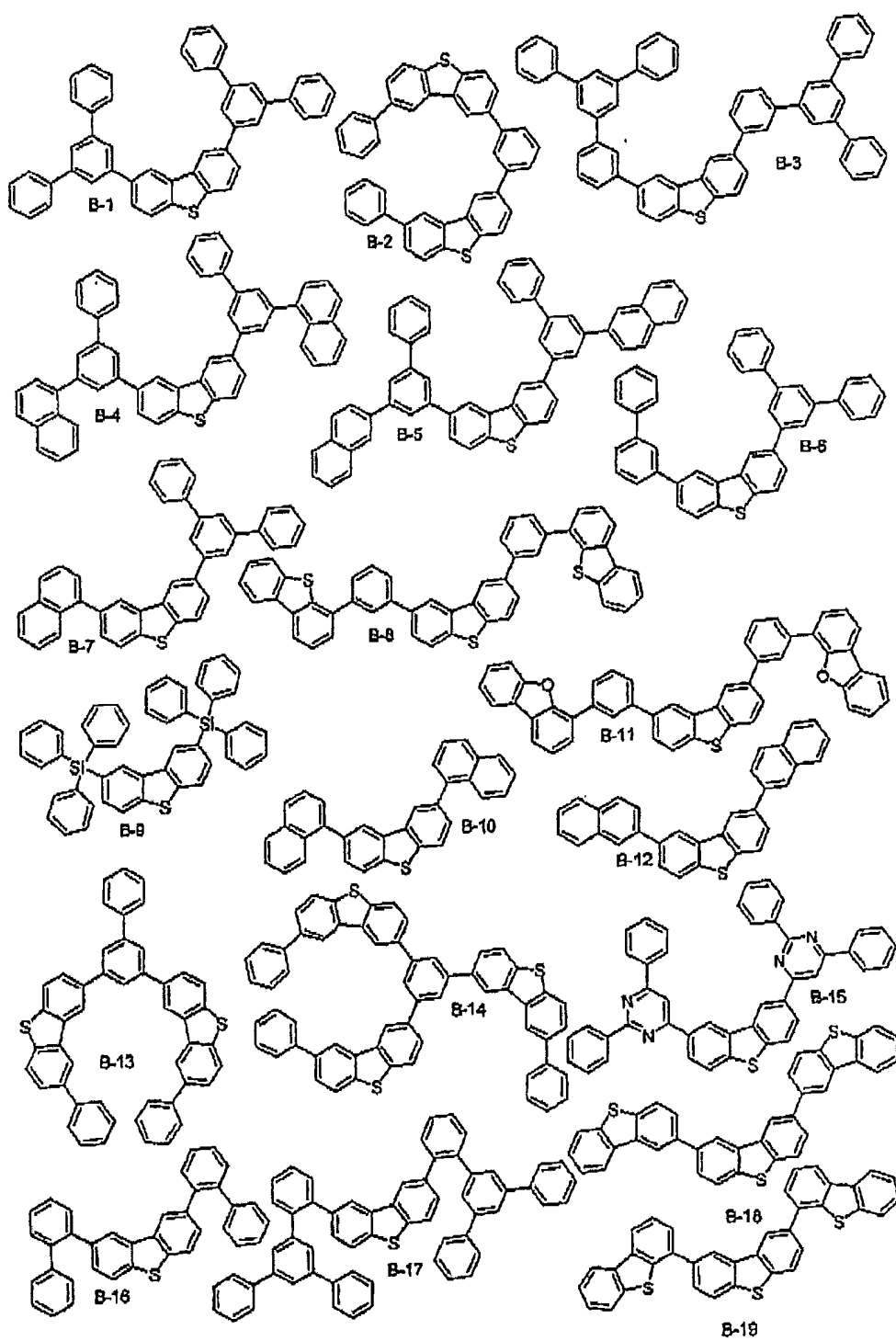
作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 的可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基,例如可以列举将上述烷基中的至少一个氢原子用卤原子取代而形成的基团,优选例子也相同。

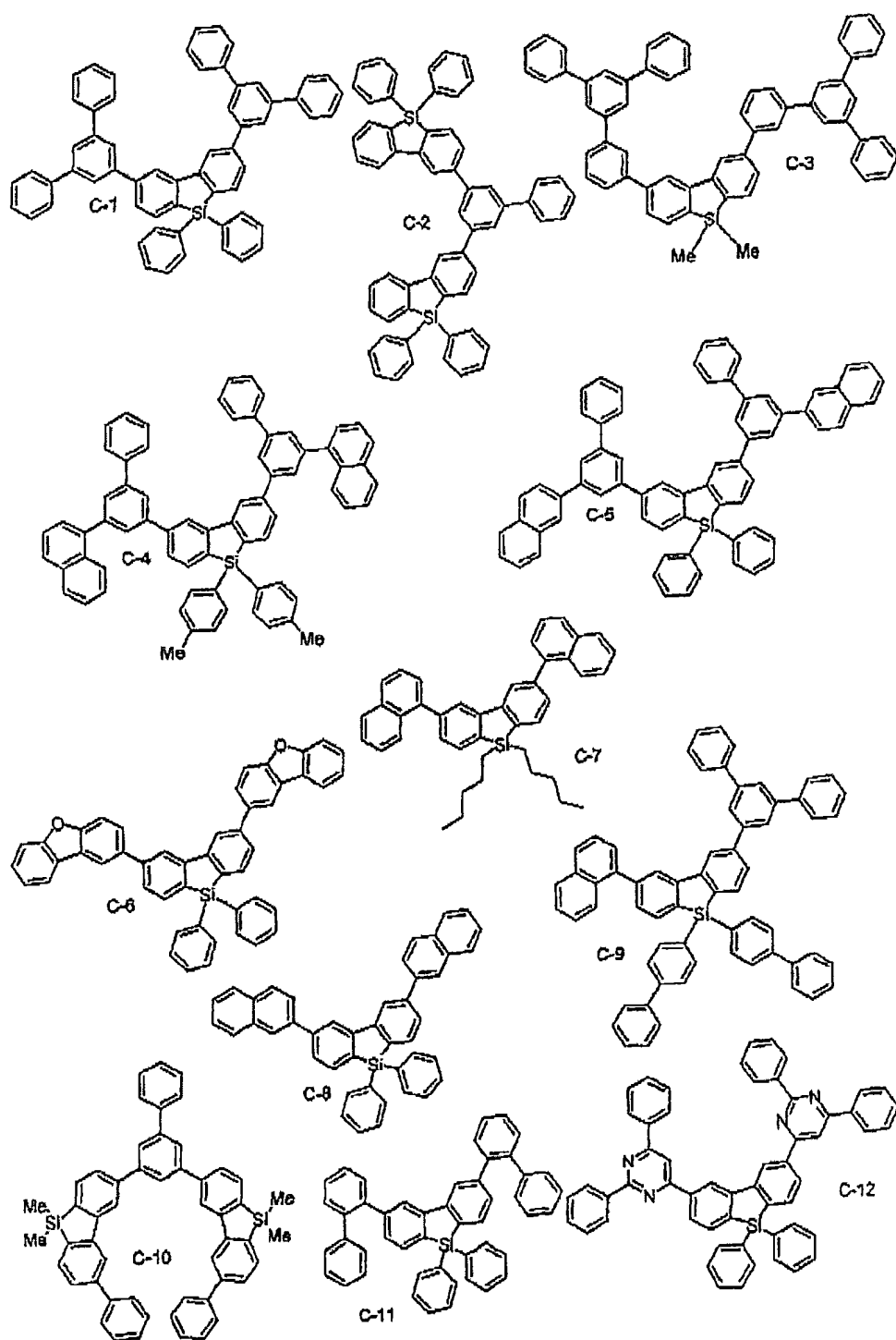
另外,作为通式(1)~(7)中 $R_1 \sim R_{16}$ 存在多个时所形成的环状结构,除了苯环等不饱和 6 元环,还可列举饱和或不饱和的 5 元环或 7 元环结构。

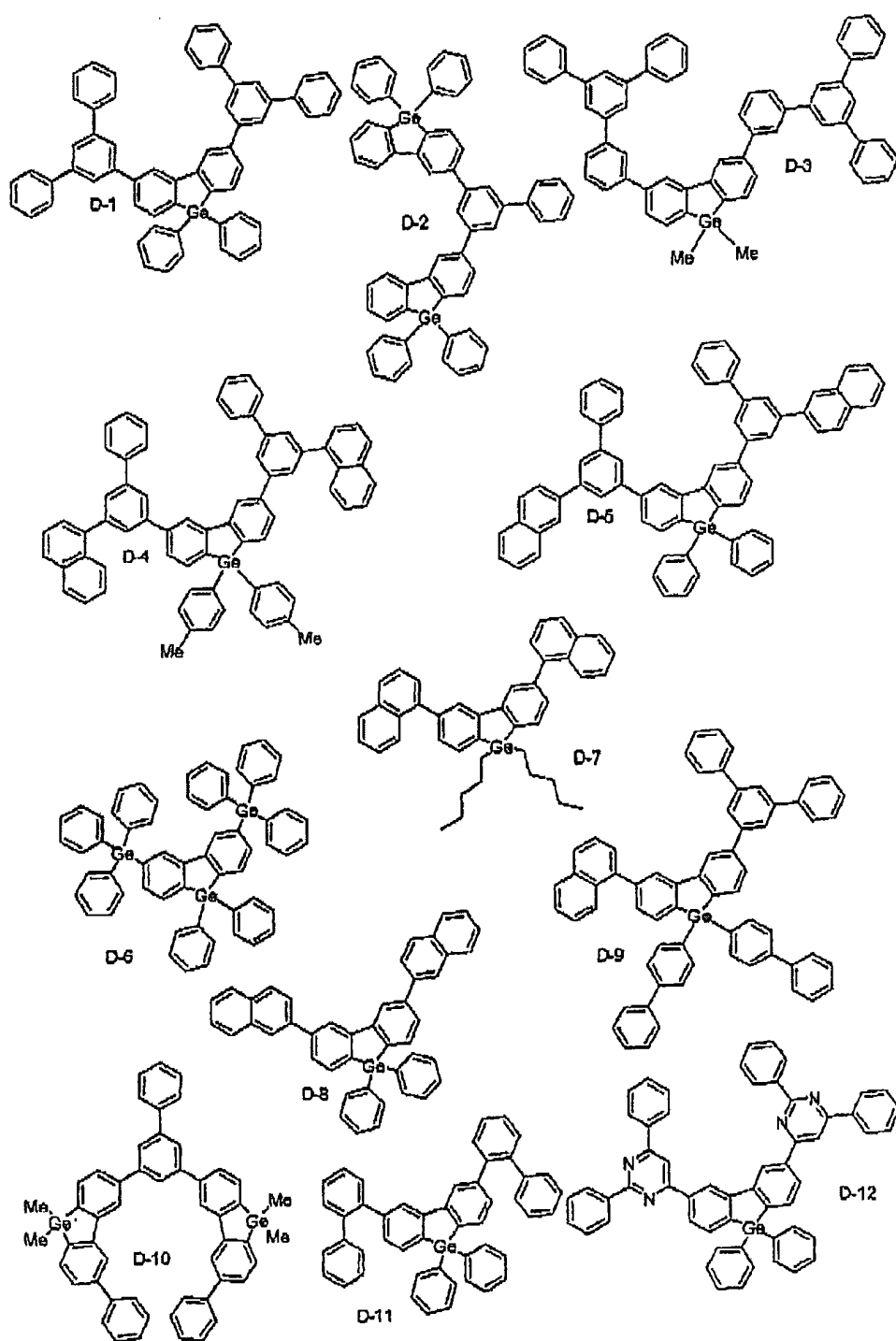
在通式(1)~(7)中的作为 X 的取代硅原子 SiR_aR_b 及取代锗 GeR_cR_d 中,作为 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 的碳数为 1~40 的烷基的例子可以列举与上述烷基相同的基团,优选甲基、乙基、丙基及丁基。另外,作为 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 的碳数为 6~20 的芳基可以列举与上述非稠合芳基相同的基团,优选苯基、对甲苯基、4-联苯基。

以下列出由本发明的上述通式(1)~(7)中任一项表示的化合物构成的有机 EL 元件用材料的具体例子,但是并不局限于这些例示的化合物。其中,Me 表示甲基。









另外,本发明的有机 EL 元件用材料优选是包含在有机 EL 元件的发光层中的主体材料。

以下,对本发明的有机 EL 元件进行说明。

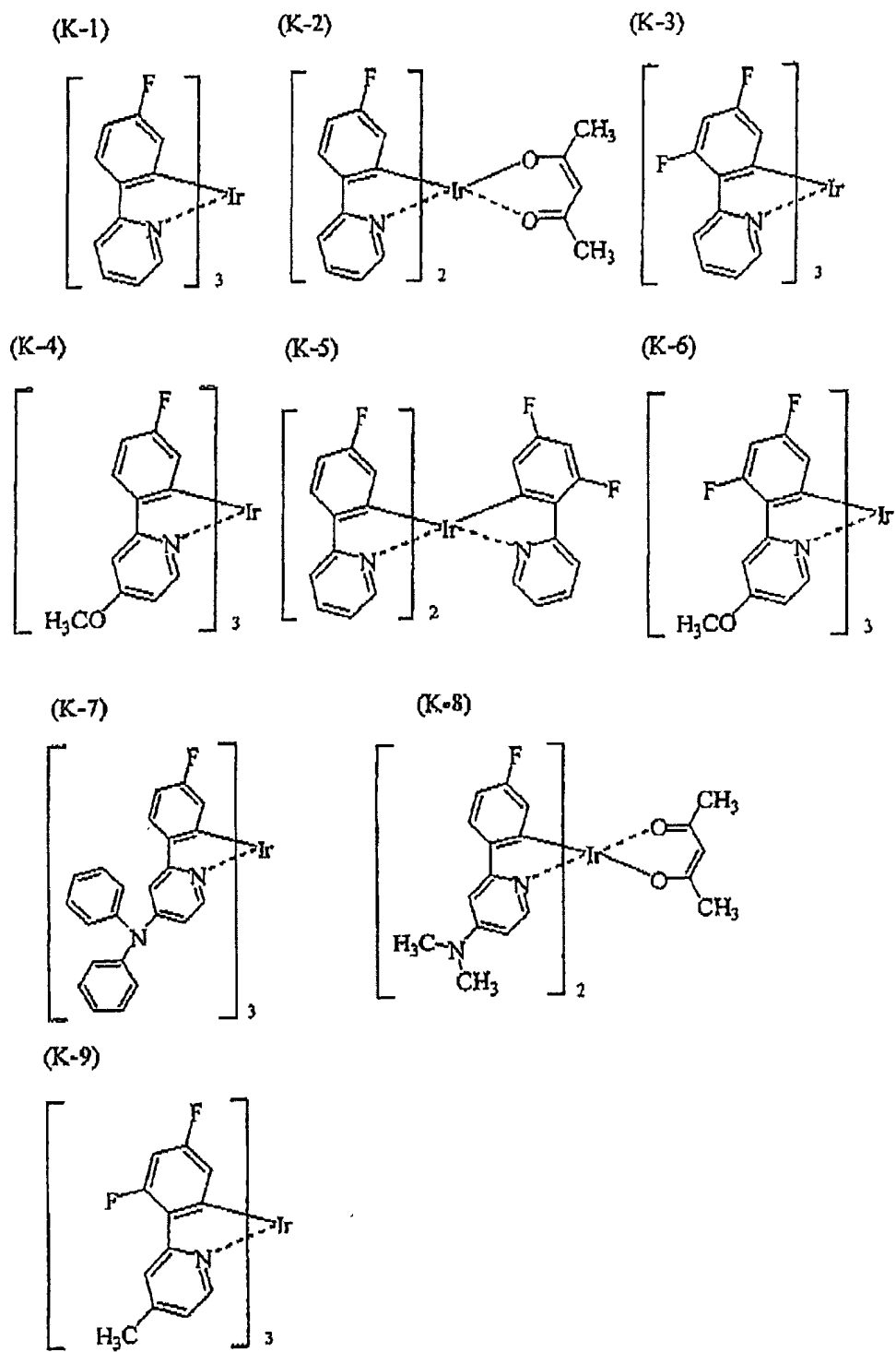
作为本发明的有机 EL 元件,在阴极和阳极之间夹持了至少含有发光层的由一个层或多个层形成的有机薄膜层的有机电致发光元件中,该有机

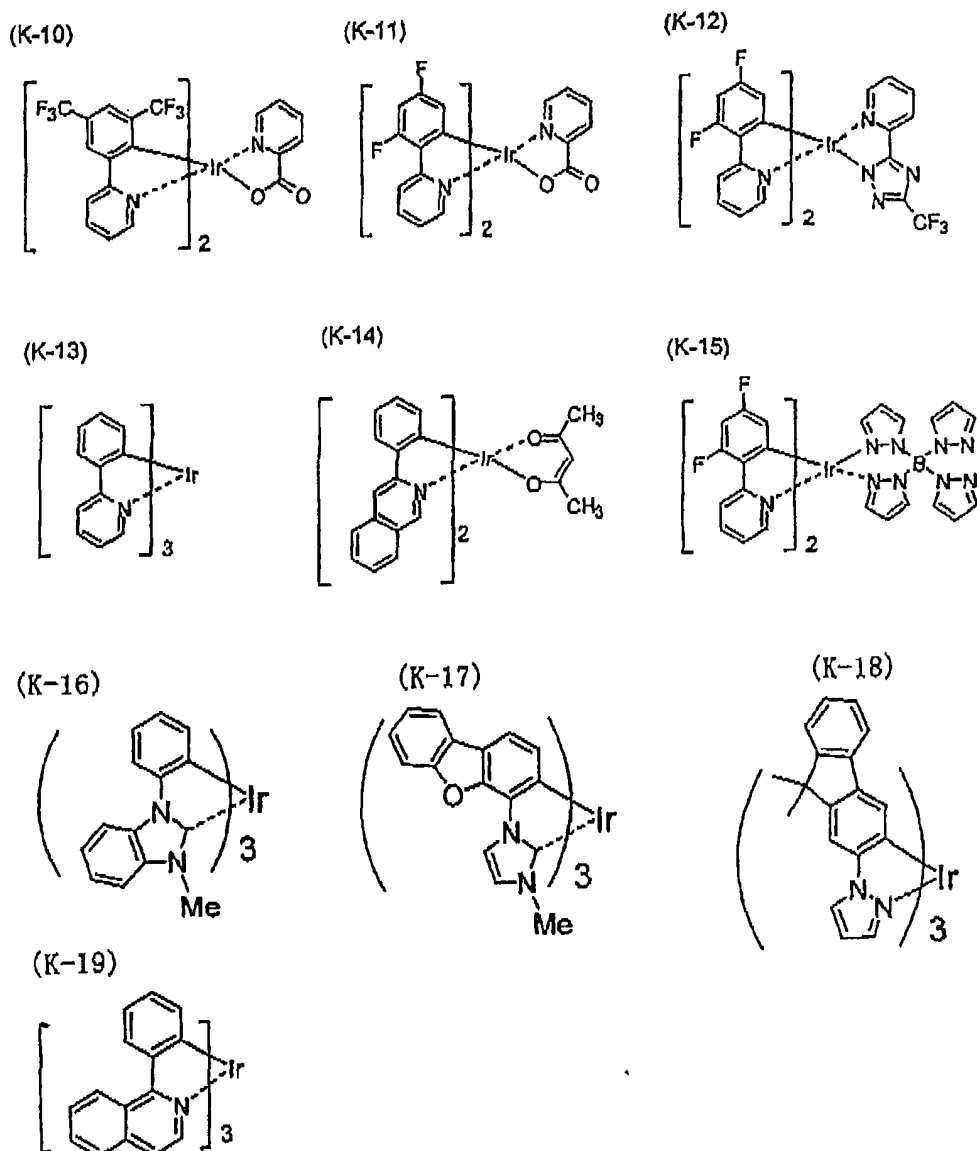
薄膜层中的至少一层含有本发明的有机 EL 元件用材料。

作为多层型有机 EL 元件的结构，例如可以列举阳极/空穴输送层（空穴注入层）/发光层/阴极、阳极/发光层/电子输送层（电子注入层）/阴极、阳极/空穴输送层（空穴注入层）/发光层/电子输送层（电子注入层）/阴极、阳极/空穴输送层（空穴注入层）/发光层/空穴阻挡层/电子输送层（电子注入层）/阴极等多层结构的层叠结构。

上述发光层由主体材料和磷光性发光材料组成，优选该主体材料由上述有机 EL 元件用材料构成。

作为磷光性发光材料，从磷光量子收率高、能够进一步提高发光元件的外部量子效率方面考虑，优选铱络合物、钕络合物、铂络合物等金属络合物，更优选铱络合物及铂络合物，最优选原金属化（*orthometalized*）铱络合物。作为原金属化金属络合物的更优选形态，优选以下所示的铱络合物。





作为本发明的有机 EL 元件，上述发光层含有主体材料和磷光性发光材料，优选磷光性发光材料是具有金属-碳烯键的发光材料。

作为本发明的有机 EL 元件，优选上述有机 EL 元件用材料是有机 EL 元件的发光层中所含的主体材料。

作为本发明的有机 EL 元件，优选上述有机 EL 元件用材料是有机 EL 元件的空穴输送层中所含的材料。

作为本发明的有机 EL 元件，优选上述有机 EL 元件用材料是有机 EL 元件的电子输送层或空穴阻挡层中所含的材料。

对于本发明的有机 EL 元件，优选阴极和有机薄膜层的界面区域是通过添加还原性掺杂剂而形成的。

作为上述还原性掺杂剂，可以列举选自碱金属、碱金属络合物、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属络合物、碱土金属化合物、稀土金属、稀土金属络合物及稀土金属化合物等中的至少一种物质。

作为上述碱金属，可以列举 Na(逸出功: 2.36eV)、K(逸出功: 2.28eV)、Rb(逸出功: 2.16eV)、Cs(逸出功: 1.95eV)等，特别优选逸出功在 2.9 eV 以下的品种。其中优选 K、Rb、Cs，更优选 Rb 或 Cs，最优选 Cs。

作为上述碱土金属，可以列举 Ca(逸出功: 2.9eV)、Sr(逸出功: 2.0~2.5eV)、Ba(逸出功: 2.52eV)等，特别优选逸出功在 2.9 eV 以下的品种。

作为上述稀土金属，可以列举 Sc、Y、Ce、Tb、Yb 等，特别优选逸出功在 2.9 eV 以下的品种。

以上金属中的优选金属尤其是还原能力高，通过在电子注入区域进行少量添加，可以达到有机 EL 元件的发光辉度的提高及长寿命化。

作为上述碱金属化合物，可以列举 Li_2O 、 Cs_2O 、 K_2O 等碱金属氧化物、LiF、NaF、CsF、KF 等碱金属卤化物等，优选 LiF、 Li_2O 、NaF 这些碱金属氧化物或碱金属氟化物。

作为上述碱土金属化合物，可以列举 BaO、SrO、CaO 及将它们混合形成的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$) 等，优选 BaO、SrO、CaO。

作为上述稀土金属化合物，可以列举 YbF_3 、 ScF_3 、 ScO_3 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 等，优选 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 。

作为上述碱金属络合物、碱土金属络合物、稀土金属络合物，只要分别含有碱金属离子、碱土金属离子、稀土金属离子中的至少一种作为金属离子即可，没有特别的限制。另外，在配位体中优选喹啉醇、苯并喹啉醇、吡啶醇、菲啶醇、羟基苯基噁唑、羟基苯基噻唑、羟基二芳基噁二唑、羟基二芳基噻二唑、羟基苯基吡啶、羟基苯基苯并咪唑、羟基苯并三唑、羟基氟甲硼烷(ヒドロキシフルボラン)、联吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、 β -二酮类、甲亚胺类及它们的衍生物等，但是并不局限于这些配位体。

作为还原性掺杂剂的添加形态，优选在上述界面区域中形成层状或岛状。作为形成方法，优选一边通过电阻加热蒸镀法蒸镀还原性掺杂剂，一

边同时蒸镀作为形成界面区域的发光材料或电子注入材料的有机物，将还原性掺杂剂分散在有机物中的方法。作为分散浓度，按摩尔比计有机物：还原性掺杂剂=100:1~1:100，优选 5:1~1:5。

将还原性掺杂剂形成层状时，使作为界面有机层的发光材料或电子注入材料形成层状后，单独通过电阻加热蒸镀法蒸镀还原掺杂剂，优选形成 0.1~15nm 的层厚。

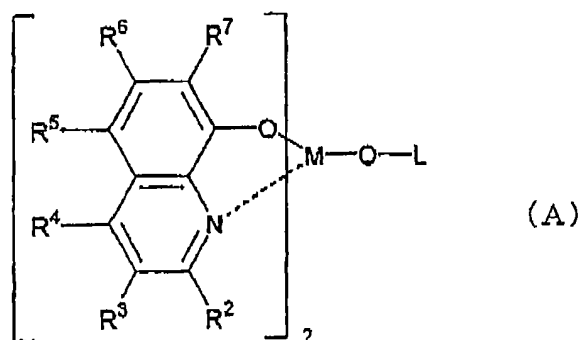
将还原性掺杂剂形成岛状时，使作为界面有机层的发光材料或电子注入材料形成岛状后，单独通过电阻加热蒸镀法蒸镀还原掺杂剂，优选形成 0.05~1nm 的岛厚。

另外，在本发明的有机 EL 元件中，作为主成分和还原性掺杂剂的比例，优选以摩尔比计主成分：还原性掺杂剂=5:1~1:5，更优选为 2:1~1:2。

对于本发明的有机 EL 元件，优选在上述发光层和阴极之间具有电子注入层，该电子注入层含有含氮环衍生物作为主成分。

作为上述电子注入层中使用的电子输送材料，优选使用分子内含有一个以上杂原子的芳香族杂环化合物，特别优选含氮环衍生物。

作为该含氮环衍生物，例如优选通式 (A) 表示的化合物。



$R^2 \sim R^7$ 各自独立地是氢原子、卤原子、氢氧基（オキシ基）、氨基或碳数为 1~40 的烃基，这些基团也可以被取代。

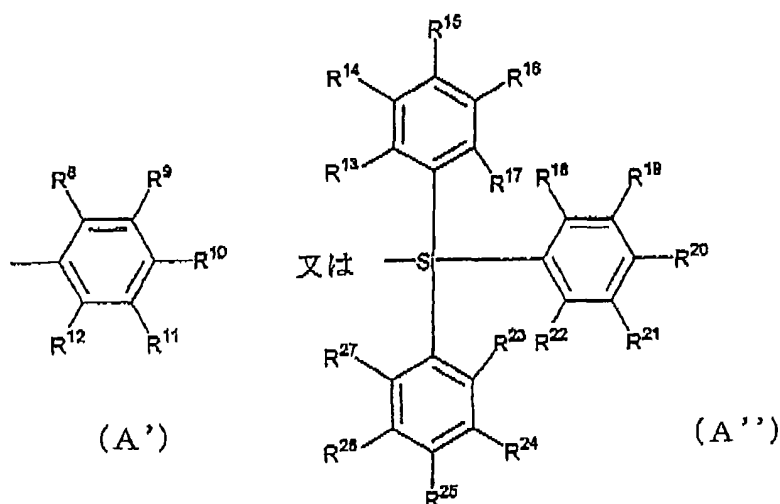
作为该卤原子的例子，可以列举与上述相同的基团。另外，作为可以被取代的氨基的例子，可以列举与上述烷基氨基、芳基氨基、芳烷基氨基相同的基团。

作为碳数为 1~40 的烃基，可以列举取代或未取代的烷基、烯基、环烷基、烷氧基、芳基、杂环基、芳烷基、芳氧基、烷氧羰基等。作为该烷

基、烯基、环烷基、烷氧基、芳基、杂环基、芳烷基、芳氧基的例子，可以列举与上述相同的基团，烷氧羰基表示为 $-\text{COOY}'$ ，作为 Y' 的例子，可以列举与上述烷基相同的基团。

M 为铝 (Al)、镓 (Ga) 或铟 (In)，优选 In。

通式 (A) 中的 L 是用下述通式 (A') 或 (A'') 表示的基团。

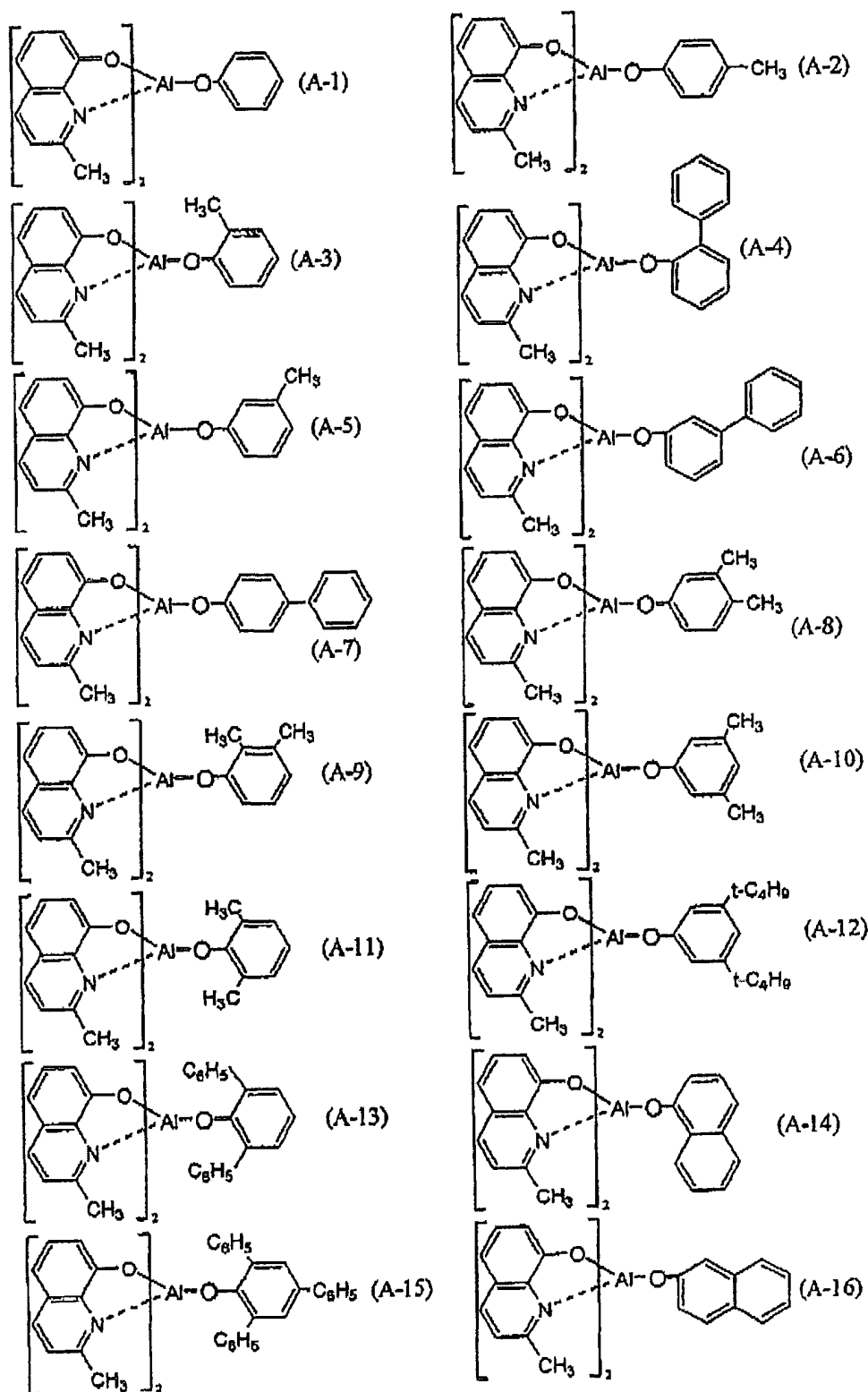


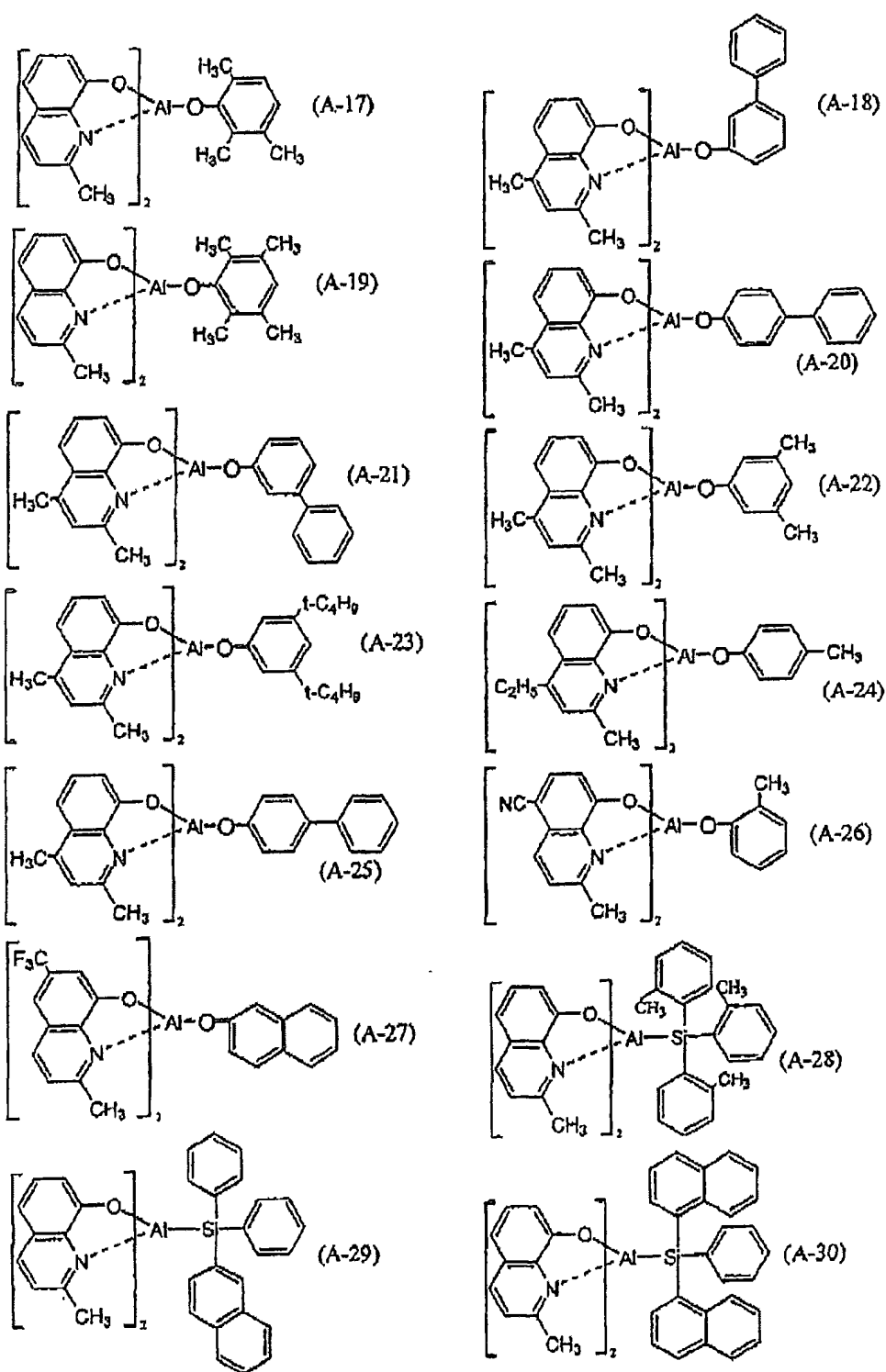
(式中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ 各自独立地是氢原子或者取代或未取代的碳数为 1~40 的烃基，相互邻接的基团可以形成环状结构。另外， $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{27}$ 各自独立地是氢原子或者取代或未取代的碳数为 1~40 的烃基，相互邻接的基团可以形成环状结构。)

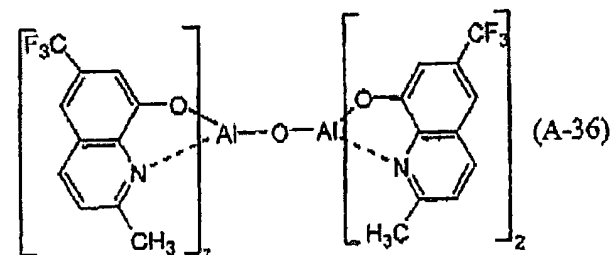
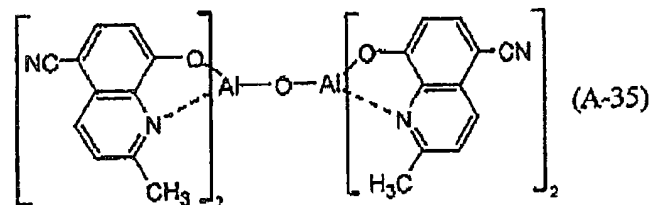
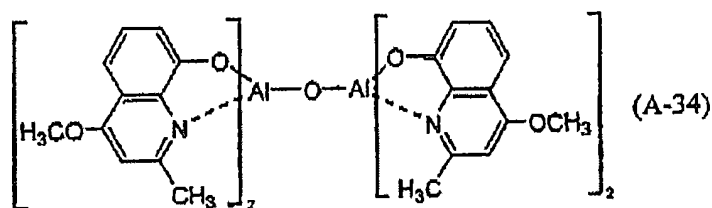
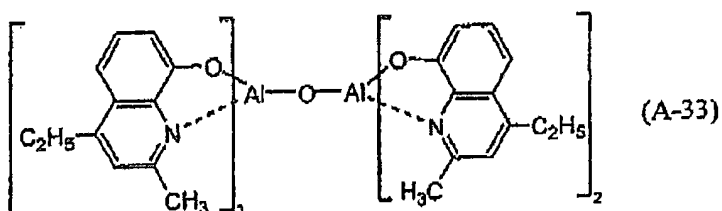
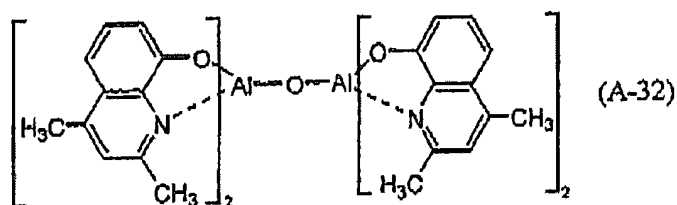
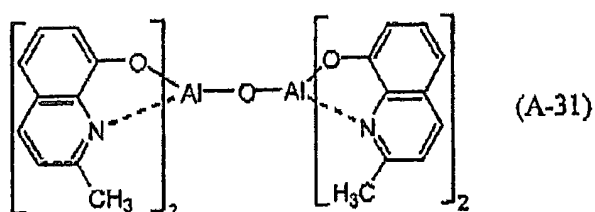
作为通式 (A') 及 (A'') 中的 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ 及 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{27}$ 所示的碳数为 1~40 的烃基，可举出与所述 $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ 的具体例相同的基团。

作为所述 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ 及 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{27}$ 的相互邻接基团形成环状结构时的 2 价基团，可以列举四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、二苯基甲烷-2,2'-二基、二苯基乙烷-3,3'-二基、二苯基丙烷-4,4'-二基等。

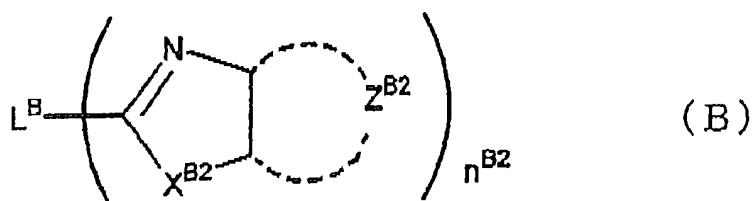
以下列出通式 (A) 表示的含氮环的金属螯合物络合物的具体例子，但并不局限于这些例示的化合物。







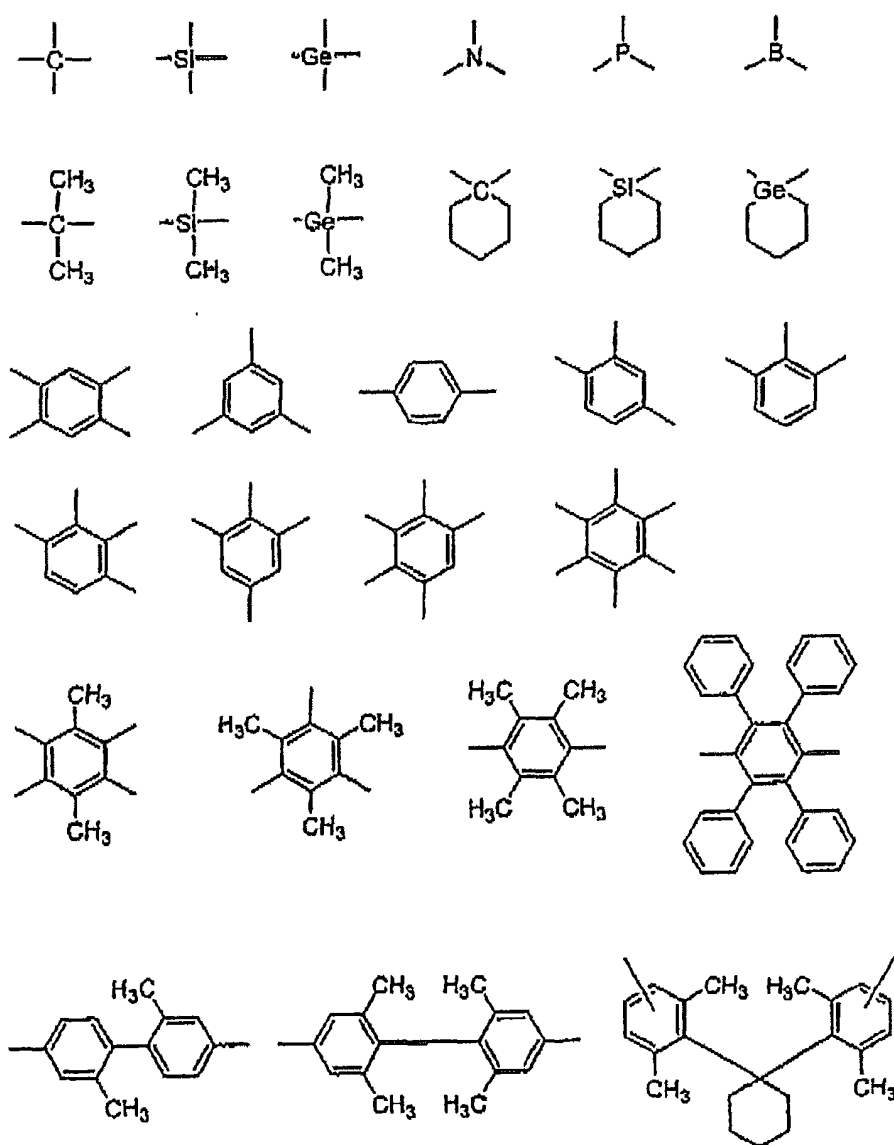
作为上述电子注入层主成分的含氮环衍生物,优选含氮5元环衍生物,作为含氮5元环,可以列举咪唑环、三唑环、四唑环、噁二唑环、噻二唑环、噁三唑环、噻三唑环等,含氮5元环衍生物是苯并咪唑环、苯并三唑环、吡啶咪唑环、嘧啶咪唑环、哒嗪咪唑环,特别优选为下述通式(B)所示的结构。



通式(B)中, L^B 表示 2 价以上的连结基, 例如碳、硅、氮、硼、氧、硫、金属 (例如, 钡、铍)、芳香烃环、芳香杂环等, 其中优选碳原子、氮原子、硅原子、硼原子、氧原子、硫原子、芳基、芳香杂环基, 更优选碳原子、硅原子、芳基、芳香杂环基。

作为 L^B 的芳基及芳香杂环基可以具有取代基, 作为取代基, 优选烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、卤原子、氰基、芳香杂环基, 更优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子、氰基、芳香杂环基, 进一步优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳香杂环基, 特别优选烷基、芳基、烷氧基、芳香杂环基。

作为 L^B 的具体具体例子, 可以列举以下所示基团。



通式(B)中的 X^{B2} 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $=N-R^{B2}$ 。 R^{B2} 表示氢原子、脂肪族烷基、芳基或杂环基。

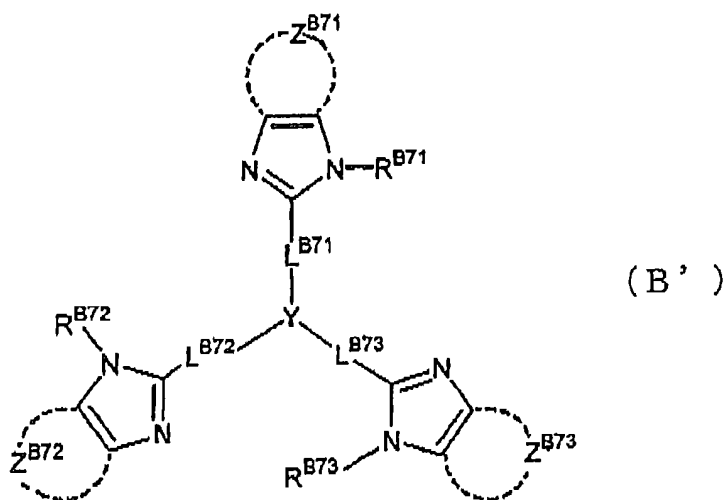
作为 R^{B2} 的脂肪族烷基是直链、支化或环状的烷基(优选碳数为1~20,更优选碳数为1~12,特别优选碳数为1~8的烷基,例如可以列举甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正辛基、正癸基、正十六烷基、环丙基、环戊基、环己基等。)、烯基(优选碳数为2~20,更优选碳数为2~12,特别优选碳数为2~8的烯基,例如可以列举乙烯基、烯丙基、2-丁烯基、3-戊烯基等。)、炔基(优选碳数为2~20,更优选碳数为2~12,特别优选碳数为2~8的炔基,例如可以列举丙炔基、3-戊炔基等。),优选烷基。

R^{B2} 的芳基是单环或稠环,优选碳数为6~30,更优选碳数为6~20,进

基、氨磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、卤原子、氰基、杂环基，更优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子、氰基、杂环基，进一步优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳香杂环基，特别优选烷基、芳基、烷氧基、芳香杂环基。

n^{B2} 是 1~4 的整数，优选为 2~3。

在上述通式 (B) 表示的含氮 5 元环衍生物中，进一步优选下述通式 (B') 表示的结构。



通式 (B') 中， R^{B71} 、 R^{B72} 及 R^{B73} 分别与通式 (B) 中的 R^{B2} 相同，优选范围也相同。

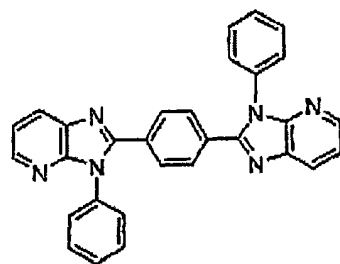
Z^{B71} 、 Z^{B72} 及 Z^{B73} 分别与通式 (B) 中的 Z^{B2} 相同，优选范围也相同。

L^{B71} 、 L^{B72} 及 L^{B73} 分别表示连结基，可以列举使通式 (B) 中 L^B 的例子为二价时的基团，优选为单键、二价芳香烃环基、二价芳香杂环基、及由它们的组合构成的连结基，更优选为单键。 L^{B71} 、 L^{B72} 及 L^{B73} 可以具有取代基，取代基与作为上述同时 (B) 中的 L^B 表示的基团的取代基而列举的基团相同，优选的取代基也相同。

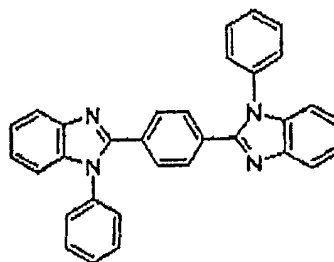
Y 表示氮原子、1,3,5-苯三基或 2,4,6-三嗪三基。1,3,5-苯三基可以在 2,4,6-位上具有取代基，作为取代基，可以列举例如烷基、芳香烃环基、卤原子等。

以下列出通式 (B) 或 (B') 表示的含氮 5 元环衍生物的具体例子，但是并不局限于这些例示的化合物。

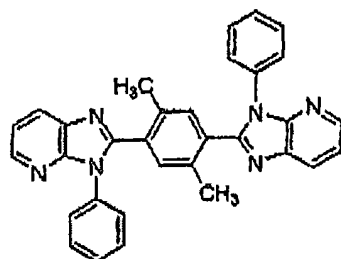
(B-1)



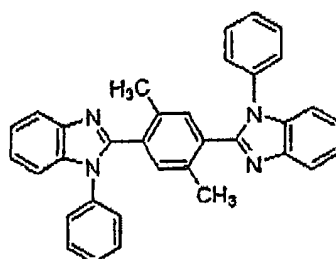
(B-5)



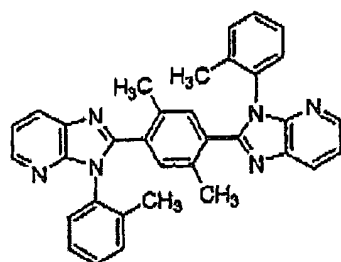
(B-2)



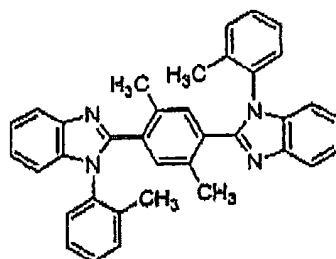
(B-6)



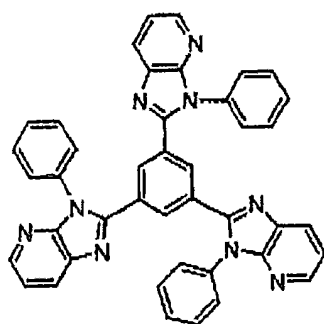
(B-3)



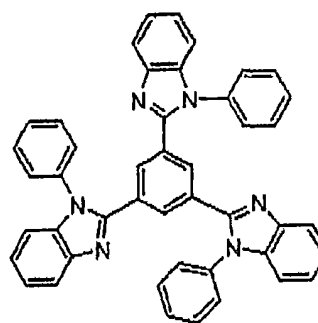
(B-7)



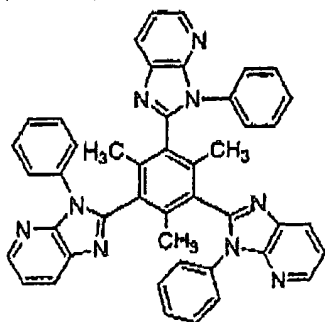
(B-4)



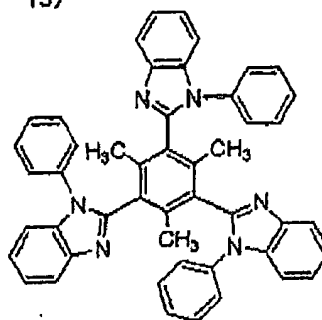
(B-8)



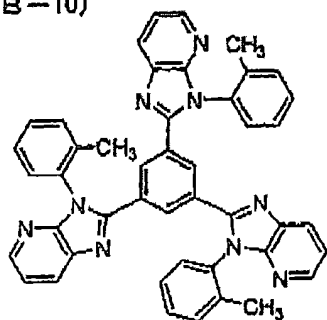
(B-9)



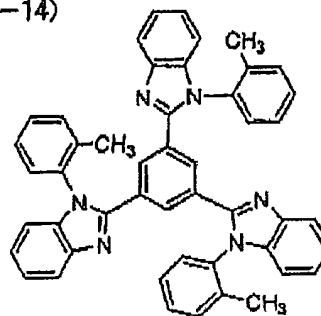
(B-13)



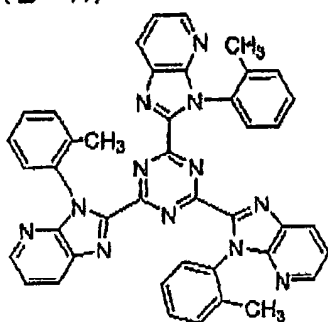
(B-10)



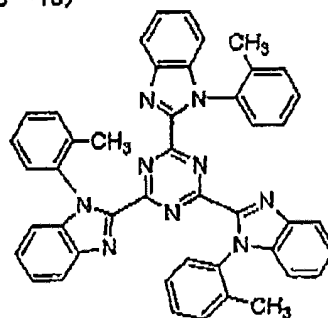
(B-14)



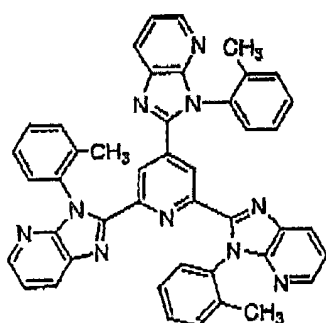
(B-11)



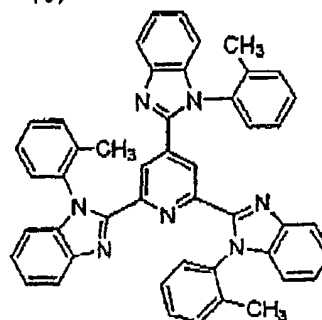
(B-15)



(B-12)



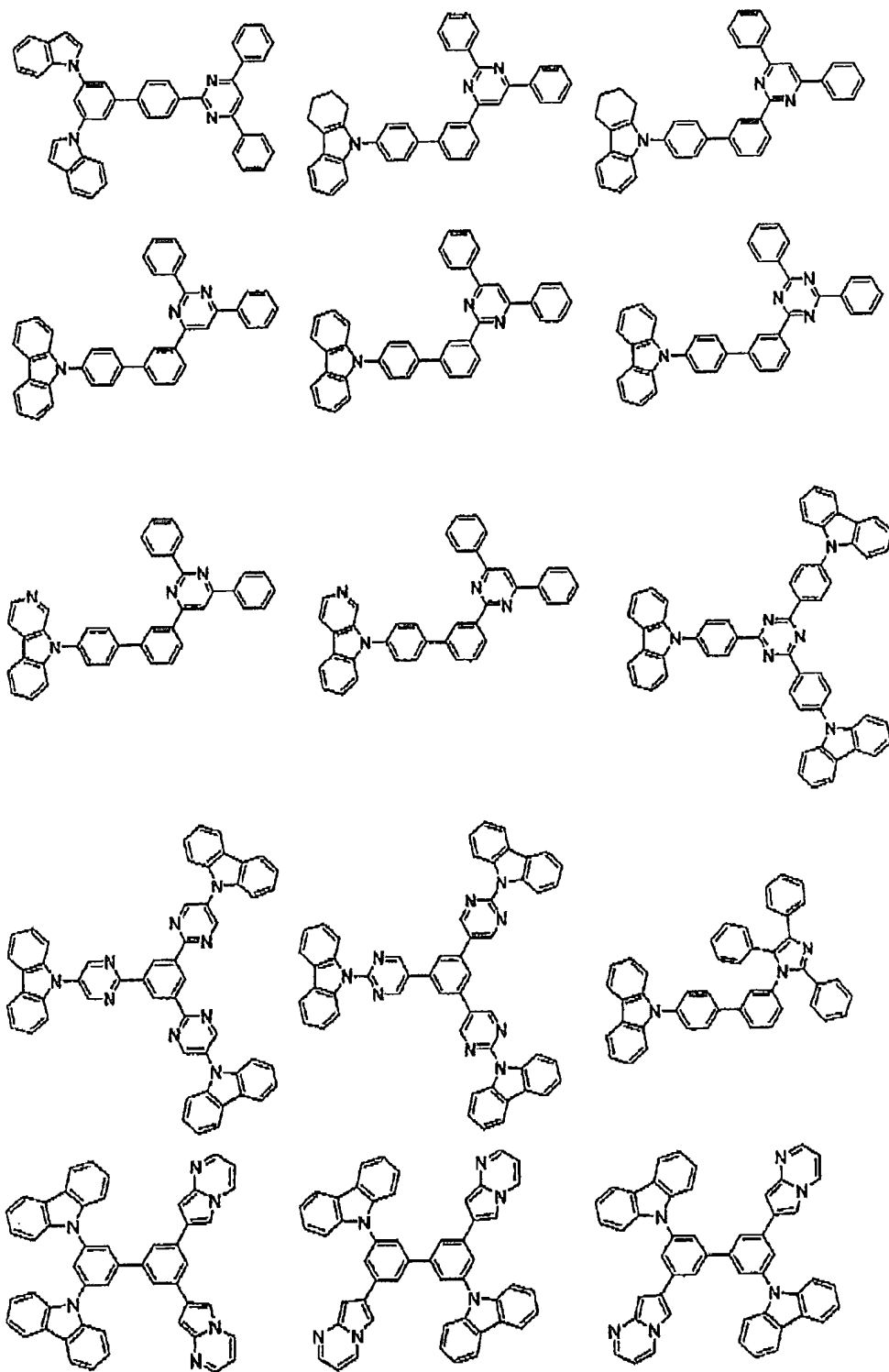
(B-16)

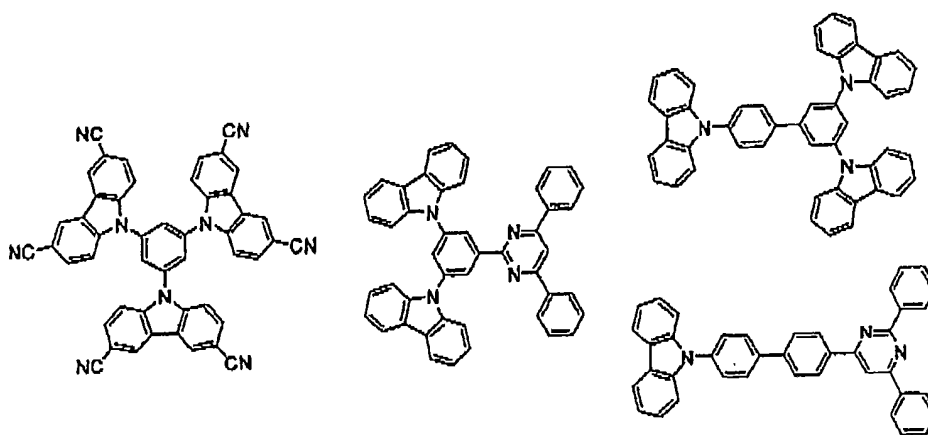


作为构成电子注入层及电子输送层的化合物，可以列举具有缺电子性含氮 5 元环或缺电子性含氮 6 元环骨架，和取代或未取代的咪唑骨架、取代或未取代的呋唑骨架、取代或未取代的氮杂呋唑骨架组合形成的结构的化合物等。另外，作为适宜的缺电子性含氮 5 元环或缺电子性含氮 6 元环骨架，可以列举吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、三唑、噁二唑、吡唑、咪唑、

喹喔啉、吡咯骨架及它们相互耦合形成的苯并咪唑、咪唑吡啶等分子骨架。在这些组合中, 优选吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪骨架, 和呋唑、吡唑、氮杂呋唑、喹喔啉骨架。上述骨架可以被取代, 也可以是未取代的。

以下列出电子输送性化合物的具体例子。





电子注入层及电子输送层可以是由上述材料中的一种或两种以上构成的单层结构，也可以是由相同组成或不同组成的多个层构成的多层结构。这些优选缺 π 电子性含氮杂环基。

另外，作为上述电子注入层的构成成分，优选使用作为上述含氮环衍生物以外的无机化合物的绝缘体或半导体。如果电子注入层由绝缘体或半导体构成，则可以有效地防止电流泄漏，从而提高电子注入性。

作为这样的绝缘体，优选使用选自碱金属硫属元素化物、碱土金属硫属元素化物、碱金属的卤化物及碱土金属的卤化物中的至少一种金属化合物。如果电子注入层由这些碱金属硫属元素化物等构成，则可以进一步提高电子注入性，就此而言是优选的。具体来说，作为优选的碱金属硫属元素化物，例如可以列举 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及 Na_2O ，作为优选的碱土金属硫属元素化物，例如可以列举 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BeS 及 CaSe 。另外，作为优选的碱金属的卤化物，例如可以列举 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及 NaCl 等。另外，作为优选的碱土金属的卤化物，例如可以列举 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及 BeF_2 等氟化物，以及氟化以外的卤化物。

另外，作为半导体，可以列举含有Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及Zn中的至少一种元素的氧化物、氮化物或氧氮化物等中的单独一种或两种以上的组合。另外，构成电子输送层的无机化合物优选为微晶或非晶的绝缘性薄膜。如果电子输送层由这些绝缘性薄膜构成，则可以形成更均质的薄膜，因此可以减少黑点等像素缺陷。还有，作为这种无机化合物，可以列举上述碱金属硫属元素化物、碱土金属硫属元素化物、碱金属的卤化物及碱土金属的卤化物等。

另外, 本发明中的电子注入层也优选含有上述还原性掺杂剂。

在本发明中, 有机 EL 元件的阳极是具有将空穴注入空穴输送层或发光层的功能的部分, 具有 4.5eV 以上的逸出功时是有效的。作为本发明中使用的阳极材料的具体例子, 适宜使用氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、金、银、铂、铜等。另外, 作为阴极, 为了向电子注入层或发光层中注入电子, 优选逸出功小的材料。阴极材料没有特别的限制, 具体来说, 可以使用铟、铝、镁、镁-铟合金、镁-铝合金、铝-锂合金、铝-铟-锂合金、镁-银合金等。

本发明的有机 EL 元件的各层的形成方法没有特别的限制。可以采用利用了以往公知的真空蒸镀法、旋涂法等形成方法。在本发明的有机 EL 元件中使用的、含有上述通式 (1) ~ (3) 任一项表示的化合物的有机薄膜层可以通过利用真空蒸镀法、分子束蒸镀法 (MBE 法) 或溶解在溶剂中形成的溶液的浸涂法、旋涂法、浇铸法、棒涂法、辊涂法等涂布法的公知方法来形成。

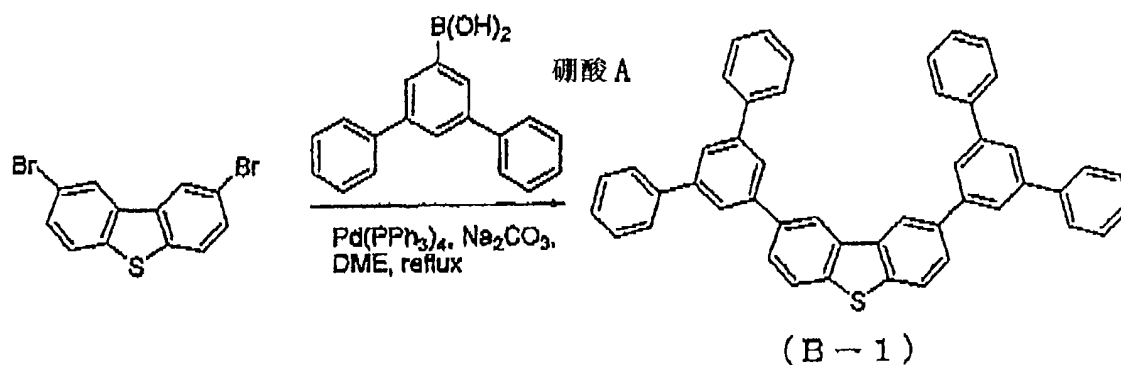
本发明的有机 EL 元件的各有机层的膜厚没有特别限制, 但是, 通常如果膜厚过小, 则容易产生针孔等缺陷, 反之如果过厚, 则需要施加高电压, 效率变差, 因此通常优选为数 nm 至 1 μ m。

实施例

以下用实施例对本发明进行更详细的说明。

合成实施例 1

化合物 (B-1) 的合成路线如以下所示。



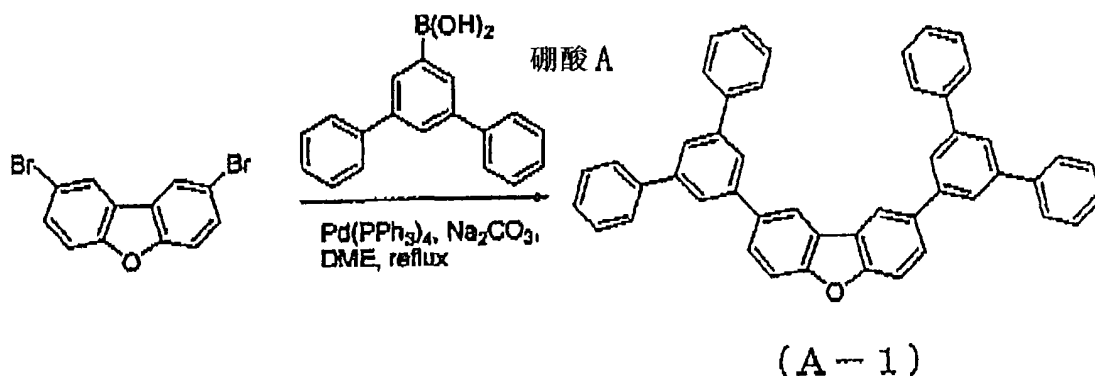
在氩气气氛中, 向 300mL 的三口烧瓶中加入 2,8-二溴二苯并噻吩 1.31g (3.83mmol)、硼酸 A 2.50g (9.12mmol)、四 (三苯基膦) 合钯 0.527g

(0.456mmol), 用氩气置换。向其中添加 1,2-二甲氧基乙烷 27.4mL、2.0M 碳酸钠水溶液 13.7mL (27.4mmol), 在氩气气氛中加热回流 9 小时。在反应液中加入水 100mL、二氯甲烷 100mL, 分离有机层, 用无水硫酸镁干燥。用蒸发器减压浓缩, 然后通过硅胶柱色谱(溶出溶剂: 二氯甲烷/己烷=1/2)精制得到的固体, 得到化合物 (B-1) 2.09g (3.26mmol, 收率 85%)。通过 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 及 FD-MS (场解吸质谱分析) 的测定确定为目标产物 (B-1)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{S}_2=640$, found: $m/z=640$ (M^+ , 100)

合成实施例 2

化合物 (A-1) 的合成路线如以下所示。

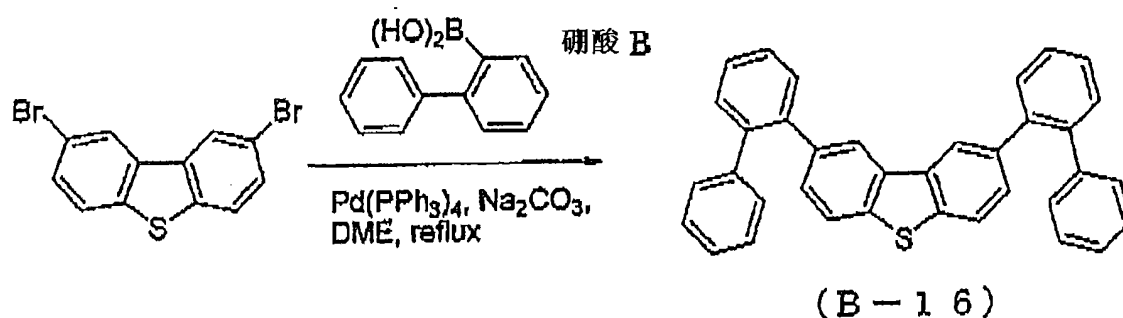


在氩气气氛中, 向 300mL 的三口烧瓶中加入 2,8-二溴二苯并呋喃 2.53g (7.76mmol)、硼酸 A 5.07g (18.5mmol)、四(三苯基膦)合钯 1.07g (0.925mmol), 用氩气置换。向其中添加 1,2-二甲氧基乙烷 55.5mL、2.0M 碳酸钠水溶液 27.8mL (55.5mmol), 在氩气气氛中加热回流 9 小时。在反应液中加入水 100mL、二氯甲烷 100mL, 分离有机层, 用无水硫酸镁干燥。用蒸发器减压浓缩, 然后通过硅胶柱色谱(溶出溶剂: 二氯甲烷/己烷=1/2)精制得到的固体, 得到化合物 (A-1) 3.83g (6.13mmol, 收率 79%)。通过 FD-MS (场解吸质谱分析) 的测定确定为目标产物 (A-1)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_2=624$, found: $m/z=624$ (M^+ , 100)

合成实施例 3

化合物 (B-16) 的合成路线如以下所示。

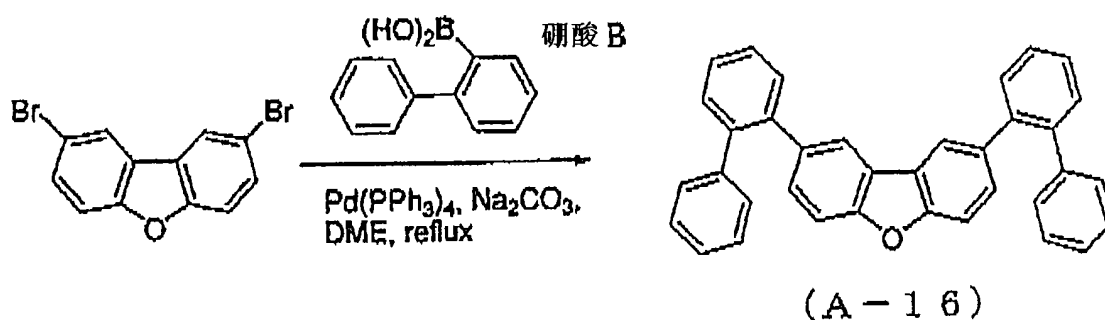


在氩气气氛中,向300mL的三口烧瓶中加入2,8-二溴二苯并噻吩2.15g (6.29mmol)、硼酸 B 2.97g (15.0mmol)、四(三苯基膦)合钯 0.867g (0.750mmol),用氩气置换。向其中添加1,2-二甲氧基乙烷45.0mL、2.0M碳酸钠水溶液22.5mL (45.0mmol),在氩气气氛中加热回流10小时。在反应液中加入水100mL、二氯甲烷100mL,分离有机层,用无水硫酸镁干燥。用蒸发器减压浓缩,然后通过硅胶柱色谱(溶出溶剂:二氯甲烷/己烷=1/2)精制得到的固体,得到化合物(B-16)1.84g (3.77mmol, 收率60%)。通过FD-MS(场解吸质谱分析)的测定确定为目标产物(B-16)。FD-MS的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{36}H_{24}S=488$, found: $m/z=488$ (M^+ , 100)

合成实施例4

化合物(A-16)的合成路线如以下所示。



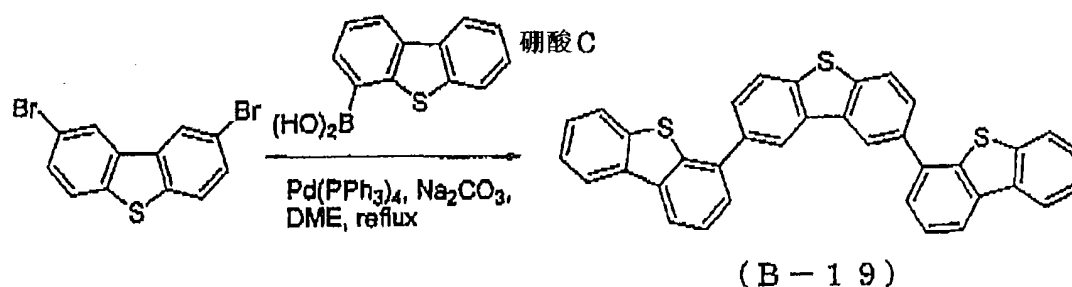
在氩气气氛中,向300mL的三口烧瓶中加入2,8-二溴二苯并呋喃1.87g (5.74mmol)、硼酸 B 2.70g (13.7mmol)、四(三苯基膦)合钯 0.792g (0.685mmol),用氩气置换。向其中添加1,2-二甲氧基乙烷41.1mL、2.0M碳酸钠水溶液20.6mL (41.1mmol),在氩气气氛中加热回流10小时。在

反应液中加入水 100mL、二氯甲烷 100mL，分离有机层，用无水硫酸镁干燥。用蒸发器减压浓缩，然后通过硅胶柱色谱（溶出溶剂：二氯甲烷/己烷=1/2）精制得到的固体，得到化合物（A-16）2.03g（4.31mmol，收率 75%）。通过 FD-MS（场解吸质谱分析）的测定确定为目标产物（A-16）。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{36}H_{24}O=472$, found: $m/z=472$ (M^+ , 100)

合成实施例 5

化合物（B-19）的合成路线如以下所示。

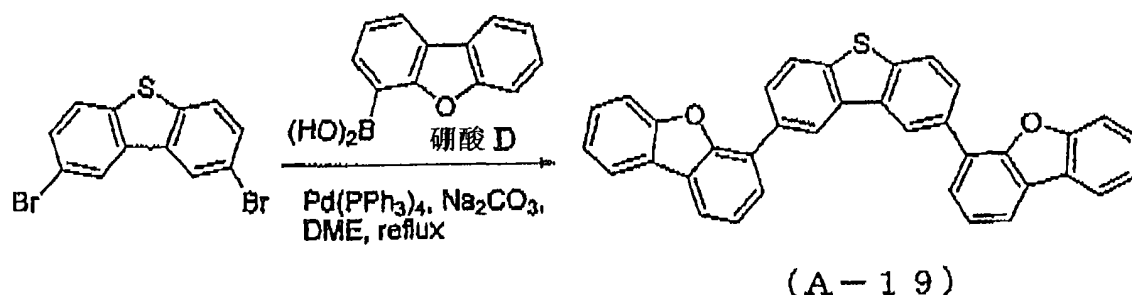


在氩气气氛中，向 300mL 的三口烧瓶中加入 2,8-二溴二苯并噻吩 2.13g（6.23mmol）、硼酸 C 3.38g（14.8mmol）、四（三苯基膦）合钯 0.855g（0.740mmol），用氩气置换。向其中添加 1,2-二甲氧基乙烷 44mL、2.0M 碳酸钠水溶液 22mL（44.4mmol），在氩气气氛中加热回流 10 小时。过滤反应液后，用水、甲醇、二氯甲烷洗涤得到的固体，从而得到化合物（B-19）2.15g（3.92mmol，收率 63%）。通过 FD-MS（场解吸质谱分析）的测定确定为目标产物（B-19）。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{36}H_{20}S_3=548$, found: $m/z=548$ (M^+ , 100)

合成实施例 6

化合物（A-19）的合成路线如以下所示。

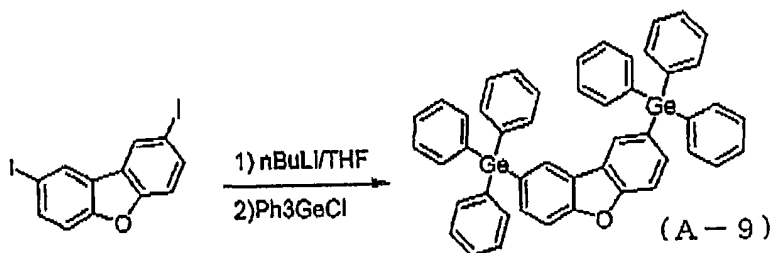


在氩气气氛中,向300mL的三口烧瓶中加入2,8-二溴二苯并噻吩 3.52g (10.3mmol)、硼酸 D 5.19g (24.5mmol)、四(三苯基膦)合钯 1.42g (1.23mmol),用氩气置换。向其中添加 1,2-二甲氧基乙烷 73.5mL、2.0M 碳酸钠水溶液 36.8mL (73.5mmol),在氩气气氛中加热回流 10 小时。过滤反应液后,用水、甲醇、二氯甲烷洗涤得到的固体,从而得到化合物 (A-19) 3.78g (7.31mmol, 收率 71%)。通过 FD-MS (场解吸质谱分析) 的测定确定为目标产物 (A-19)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{36}H_{20}O_2S=516$, found: $m/z=516$ (M^+ , 100)

合成实施例 7

化合物 (A-9) 的合成路线如以下所示。



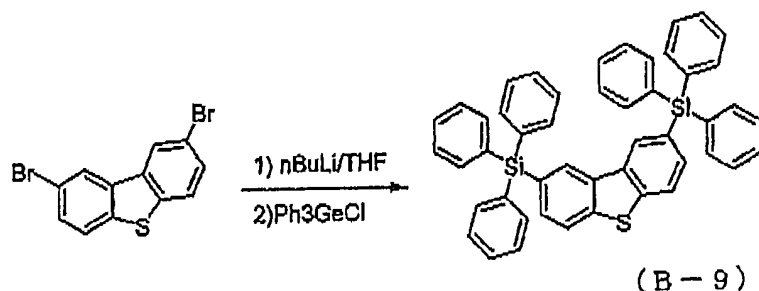
在氩气气氛中,向300mL的三口烧瓶中加入2,8-二碘二苯并呋喃 3.0g (7.16mmol)、脱水四氢呋喃 100mL,边搅拌边冷却至 -70°C 。向其中添加正丁基锂的 1.6M 己烷溶液 9.9mL (15.8mmol),在30分钟内一边搅拌一边升温至 -10°C 。再冷却至 -70°C 后,于10分钟内滴加由氯化三苯基锗 4.7g (16mmol)溶解在脱水四氢呋喃 50mL 中形成的溶液,在1小时内将反应溶液升温至室温。添加饱和氯化铵水溶液终止反应,用二氯甲烷萃取、浓缩后,通过硅胶柱色谱精制,得到化合物 (A-9) 1.92g (2.47mmol, 收率 35%)。通过 FD-MS (场解吸质谱分析) 的测定确定为目标产物 (A-9)。

FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{48}H_{36}Ge_2O=776$, found: $m/z=776,774$

合成实施例 8

化合物 (B-9) 的合成路线如以下所示。

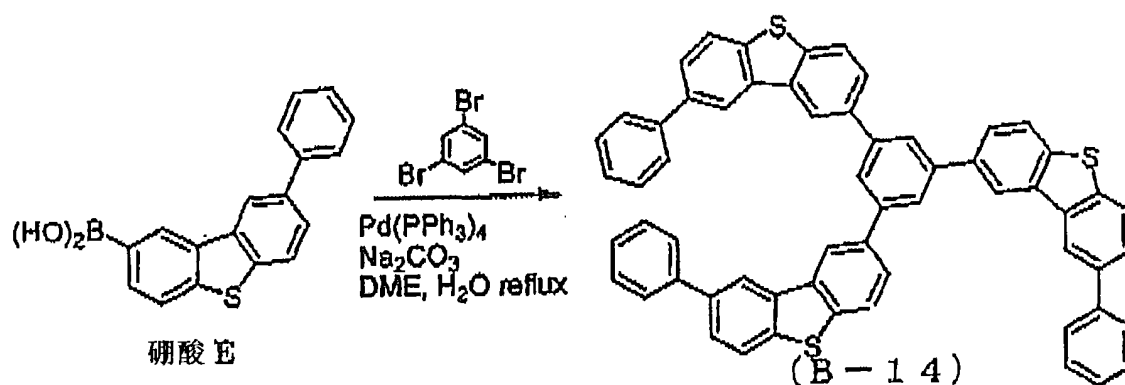


在氩气氛中,向 300mL 的三口烧瓶中加入 2,8-二溴二苯并噻吩 2.0g (5.85mmol)、脱水四氢呋喃 80mL,边搅拌边冷却至 -70°C 。向其中添加正丁基锂的 1.6M 己烷溶液 8.0mL (12.8mmol),在 30 分钟内一边搅拌一边升温至 -10°C 。再冷却至 -70°C 后,于 10 分钟内滴加由三苯基甲硅烷基氯化物 3.8g (13mmol) 溶解在脱水四氢呋喃 40mL 中形成的溶液,在 1 小时内将反应液升温至室温。添加饱和氯化铵水溶液终止反应,用二氯甲烷萃取、浓缩后,通过硅胶柱色谱精制,得到化合物 (B-9) 1.84g (2.62mmol, 收率 45%)。通过 FD-MS(场解吸质谱分析)的测定确定为目标产物(B-9)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{48}H_{36}SSi_2=700$, found: $m/z=700 (M^+, 100)$

合成实施例 9

化合物 (B-14) 的合成路线如以下所示。

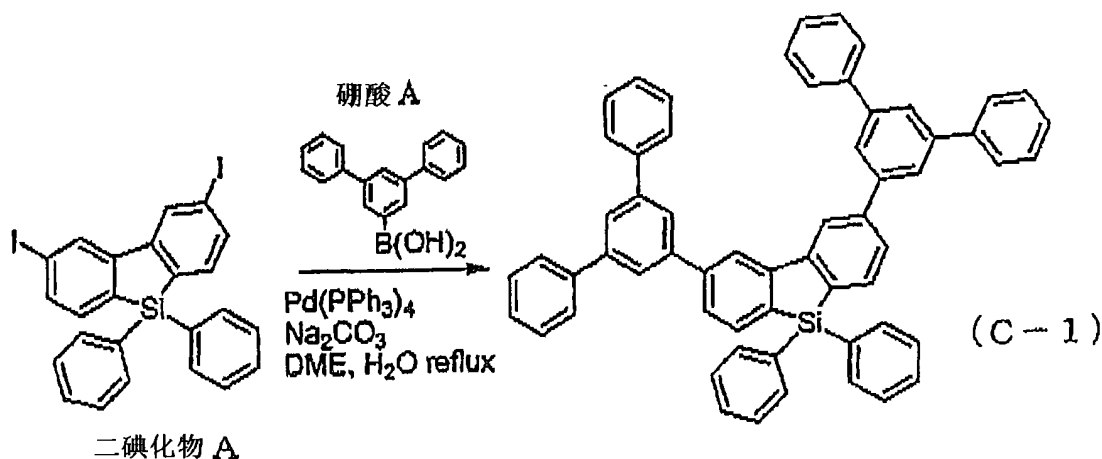


在氩气气氛中,向 300mL 的三口烧瓶中加入硼酸 E 4.0g (13.2mmol)、四(三苯基膦)合钯 760mg (0.66mmol)、三溴苯 940mg (3.0mmol),用氩气置换。向其中添加 1,2-二甲氧基乙烷 40mL、2.0M 碳酸钠水溶液 20mL (40mmol),在氩气气氛中加热回流 12 小时。用二氯甲烷萃取反应液,浓缩后,通过硅胶柱色谱精制,得到化合物(B-14) 1.13g (1.33mmol, 收率 44%)。通过 FD-MS (场解吸质谱分析)的测定确定为目标产物(B-14)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{60}H_{36}S_3$ =852, found: m/z =853,852

合成实施例 10

化合物(C-1)的合成路线如以下所示。

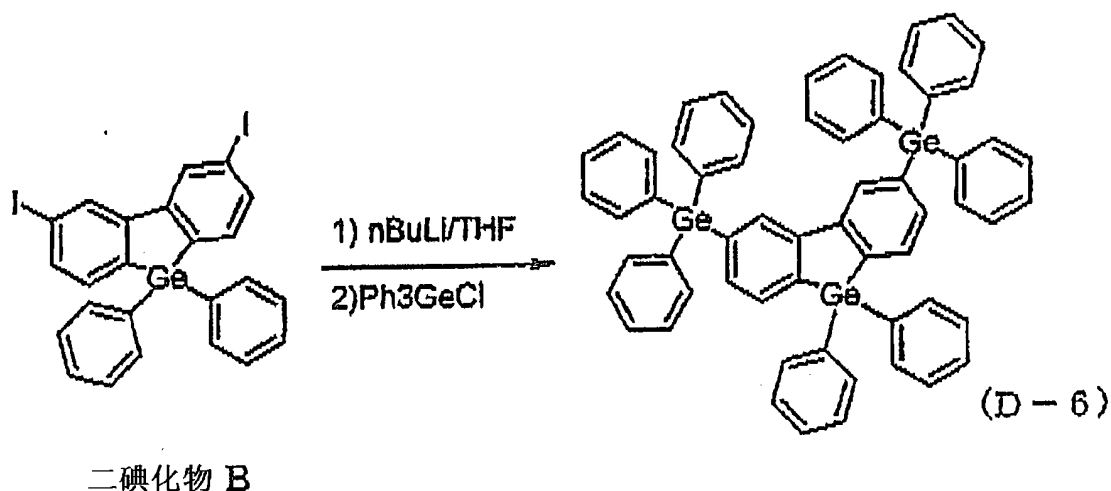


在氩气气氛中,向 300mL 的三口烧瓶中加入二碘化物 A 3.6g (6.1mmol)、硼酸 A 3.67g (13.4mmol)、四(三苯基膦)合钯 772mg (0.67mmol),用氩气置换。向其中添加 1,2-二甲氧基乙烷 50mL、2.0M 碳酸钠水溶液 20mL (40mmol),在氩气气氛中加热回流 12 小时。在反应液中加入水 100mL、二氯甲烷 100mL,萃取后用蒸发器减压浓缩。通过硅胶柱色谱精制得到的固体,得到化合物(C-1) 2.12g (2.68mmol, 收率 44%)。通过 FD-MS (场解吸质谱分析)的测定确定为目标产物(C-1)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{60}H_{42}Si$ =790, found: m/z =790 (M^+ , 100%)

合成实施例 11

化合物(D-6)的合成路线如以下所示。



在氩气气氛中，向 300mL 的三口烧瓶中加入二碘化物 B 3.5g (5.6 mmol)、脱水四氢呋喃 80mL，边搅拌边冷却至-70℃。向其中添加正丁基锂的 1.6M 己烷溶液 7.8mL (12.3mmol)，在 30 分钟内一边搅拌一边升温至-10℃。再冷却至-70℃后，于 10 分钟内滴加由氯化三苯基锗 4.4g (13mmol) 溶解在脱水四氢呋喃 50mL 中形成的溶液，在 1 小时内将反应液升温至室温。添加饱和氯化铵水溶液终止反应，用二氯甲烷萃取、浓缩后，通过硅胶柱色谱精制，得到化合物(D-6) 2.63g (2.66mmol, 收率 48%)。通过 FD-MS (场解吸质谱分析) 的测定确定为目标产物 (D-6)。FD-MS 的测定结果为以下所示。

FD-MS: calcd for $C_{60}H_{46}Ge_3=988$, found: $m/z=988, 986, 984$

还有，合成实施例 1~11 中 FD-MS (场解吸质谱分析) 测定中使用的装置及测定条件为以下所示。

<FD-MS 测定>

装置: HX110 (日本电子社制)

条件: 加速电压 8kV

扫描范围 $m/z=50\sim1500$

发射源 碳

发射电流 0mA→2mA/分→40mA (保持 10 分钟)

得到的化合物通过下述方法测定最低激发三重态能级 T_1 。

用 EPA (二乙基醚: 异戊烷: 异丙醇=5: 5: 2 容积比) 作为溶剂，在浓度 $10\mu\text{mol/l}$ ，温度 77K 条件下，使用石英池，通过 SPEX 公司的

FLUOROLOG II 测定三重态能级。对得到的磷光谱的短波长一侧的上升边画切线，求出作为其与横轴交点的波长（发光端）。将该波长换算为能量值。

对于合成的各化合物的三重态能级的测定结果示于表 1 中。

[表 1] 三重态能级

化合物	三重态能级 (eV)
A-1	2.86
B-1	2.86
A-16	2.84
B-16	2.84
A-19	2.83
B-19	2.82
A-9	2.98
B-9	3.03
B-14	2.84
C-1	2.61
D-6	2.60

以下列出有机 EL 元件的制作例。将由上述合成例所示的合成法得到的化合物全部在 10^{-1} ~ 10^{-4} Pa 的减压下升华而进行精制。

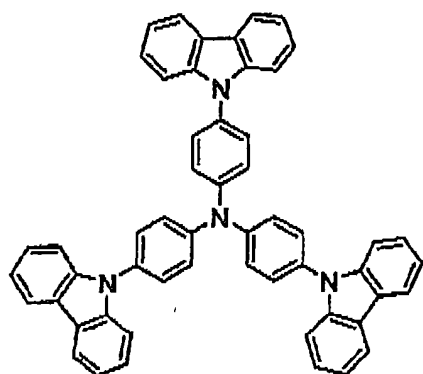
实施例 1（有机 EL 元件的制作）

在异丙醇中，对 25mm×75mm×1.1mm 厚的粘附了 ITO 透明电极的玻璃基板（兹奥马戴克（ジオマティック）社制）进行超声波清洗 5 分钟，然后进行 30 分钟的 UV 臭氧清洗。将清洗后的粘附了透明电极线的玻璃基板安装在真空蒸镀装置的基板支架上，首先在形成了透明电极线一侧的表面上以覆盖上述透明电极的方式形成厚度为 100nm 的 HTM（参见下述结构式）膜。该 HTM 膜起着空穴注入输送层的功能。在该空穴注入输送层成膜后，再于该膜上，通过电阻加热共蒸镀作为主体化合物的 A-1 和络合物 K-1，以 30nm 成膜。络合物 K-1 的浓度为 7wt%。该主体化合物：A-1 膜起着发光层的功能。在该发光层成膜后，用下述材料 ETM1 进行膜厚为 25nm 的层叠成膜，再于该 ETM1 上用下述材料 ETM2 进行膜厚为 5nm

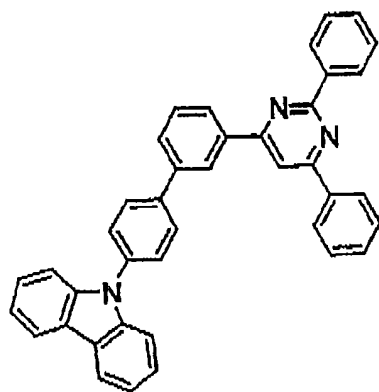
的层叠成膜。该 ETM1 层及 ETM2 层起着电子输送层、电子注入层的功能。然后用 LiF 以 $1\text{\AA}/\text{min}$ 的成膜速度形成膜厚为 0.1nm 的电子注入性电极(阴极)。在该 LiF 层上蒸镀金属 Al, 形成膜厚为 150nm 的金属阴极, 从而形成有机 EL 元件。

(有机 EL 元件的发光性能评价)

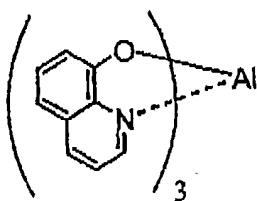
通过直流电流驱动(电流密度 $J=1\text{mA}/\text{cm}^2$)使按上述方式制作的有机 EL 元件发光, 测定辉度 (L), 求出发光效率 (L/J), 其结果示于表 2 中。



HTM



ETM1



ETM2

实施例 2~9

用表 2 中的主体化合物栏中记载的各化合物代替实施例 1 中的主体化合物 A-1, 除此之外按相同的方式制作有机 EL 元件。对于得到的各有机 EL 元件, 按与实施例 1 相同的方式测定发光效率, 结果示于表 2 中。

比较例 1~3

用日本特开平 5-109485 号公报、特开 2004-002351 及特开 2002-308837 号公报中分别记载的下述比较化合物 1~3 代替实施例 1 中的主体化合物

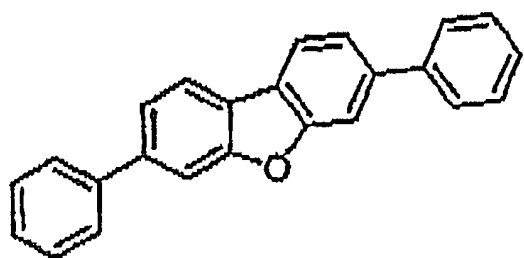
A-1, 除此之外按相同的方式制作有机 EL 元件。对于得到的各有机 EL 元件, 按与实施例 1 相同的方式测定发光效率, 结果示于表 2 中。

实施例 10~11

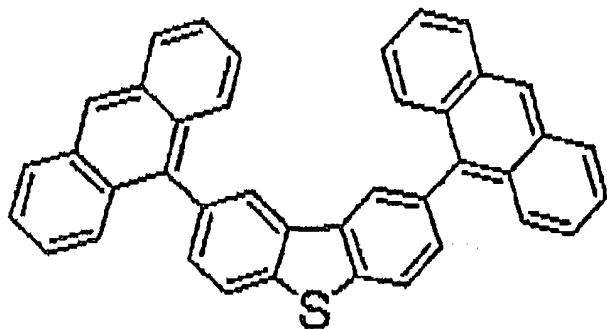
对于实施例 1, 用络合物 K-17 代替络合物 K-1, 用表 3 中的主体化合物栏中记载的各化合物代替主体化合物 A-1, 除此之外按相同的方式制作有机 EL 元件。对于得到的各有机 EL 元件, 按与实施例 1 相同的方式测定发光效率, 结果示于表 3 中。

比较例 5~7

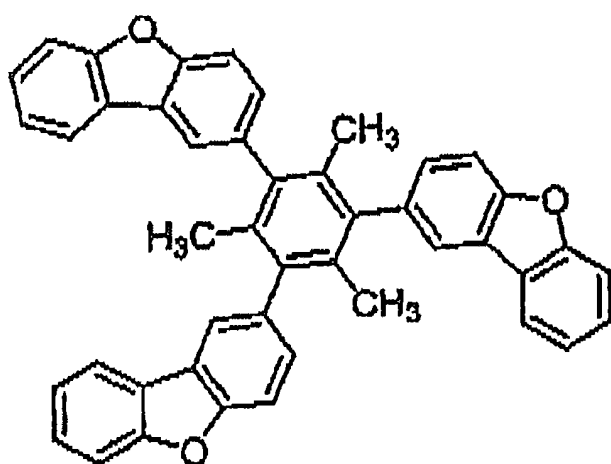
用日本特开平 5-109485 号公报、特开 2004-002351 及特开 2002-308837 号公报中分别记载的下述比较化合物 1~3 代替实施例 1 中的主体化合物 A-1, 除此之外按相同的方式制作有机 EL 元件。对于得到的各有机 EL 元件, 按与实施例 1 相同的方式测定发光效率, 结果示于表 3 中。



比较化合物 1



比较化合物 2



比较化合物 3

[表 2]

	主体化合物 No	J (mA/cm ²)	L (cd/m ²)	L/J (cd/A)	发光波长 $\lambda_{\max}$ (nm)
实施例 1	A-1	1.0	466	47	487
实施例 2	B-1	1.0	418	42	486
实施例 3	A-16	1.0	321	32	487
实施例 4	B-16	1.0	350	35	486
实施例 5	A-19	1.0	487	49	487

实施例 6	B-19	1.0	491	49	487
实施例 7	A-9	1.0	320	32	485
实施例 8	B-9	1.0	304	30	485
实施例 9	B-14	1.0	438	44	486
比较例 1	比较化合物 1	1.0	102	10	487
比较例 2	比较化合物 2	1.0	—	络合物不发光	—
比较例 3	比较化合物 3	1.0	228	23	487

[表 3]

	主体化合物 No	J (mA/cm ²)	L (cd/m ²)	L/J (cd/A)	发光波长 $\lambda_{\max}$ (nm)
实施例 10	A-9	1.0	98	10	440
实施例 11	B-9	1.0	128	13	440
比较例 5	比较化合物 1	1.0	—	络合物不发光	—
比较例 6	比较化合物 2	1.0	—	络合物不发光	—
比较例 7	比较化合物 3	1.0	34	3	441

由该表可知, 将本发明的化合物用于发光层的有机 EL 元件的发光效率高。该结果表明本发明的化合物作为有机 EL 元件用途是有效的。

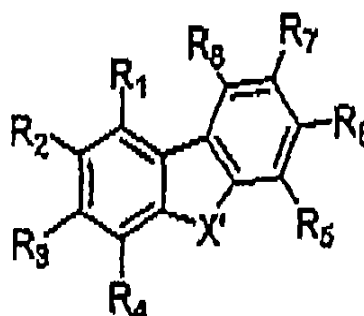
工业实用性

如以上详细说明所述, 如果利用由本发明的通式 (1) ~ (7) 任一项表示的化合物构成的有机 EL 元件用材料, 则可以得到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机 EL 元件。因此, 本发明的有机 EL 元件作为各种电子设备的光源等是极为有用的。

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料及使用它的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN101405889A	公开(公告)日	2009-04-08
申请号	CN200780010315.2	申请日	2007-03-19
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	中野裕基 岩隈俊裕 松浦正英 池田秀嗣		
发明人	中野裕基 岩隈俊裕 松浦正英 池田秀嗣		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D307/91 C07D333/76 C07D409/14 C07F15/00		
CPC分类号	H01L51/0072 C09K2211/1092 C09K2211/1029 H01L51/0061 H01L51/5048 C09K2211/1096 C09K2211/185 H05B33/14 H01L51/0074 C09K11/06 H01L51/0073 C09K2211/186 C09K2211/1059 C09K2211/1088 H01L51/0094 C09K2211/1014 H05B33/20 H01L51/0067 C09K2211/1044 H01L51/0081 H01L51/5016 C07D307/91 C07D333/76 C07D409/14 C09K2211/1007 H01L51/0059 H01L51/5012		
代理人(译)	李贵亮		
优先权	2006082792 2006-03-24 JP 11/392604 2006-03-30 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供由具有特定结构的化合物构成的有机电致发光元件用材料、在阴极和阳极之间夹持了至少含有发光层的由一个层或多个层形成的有机薄膜层的有机电致发光元件中，通过使该有机薄膜层中的至少一层含有上述有机电致发光元件用材料，而达到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件。



(1)