



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101965333 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 02

(21) 申请号 200980106476. 0

(22) 申请日 2009. 02. 25

(30) 优先权数据

2008-043788 2008. 02. 26 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/053396 2009. 02. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/107651 JA 2009. 09. 03

(71) 申请人 保土谷化学工业株式会社

地址 日本东京都

申请人 国立大学法人信州大学

(72) 发明人 横山纪昌 林秀一 长冈诚

谷口彬雄 市川结

(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 213/22(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

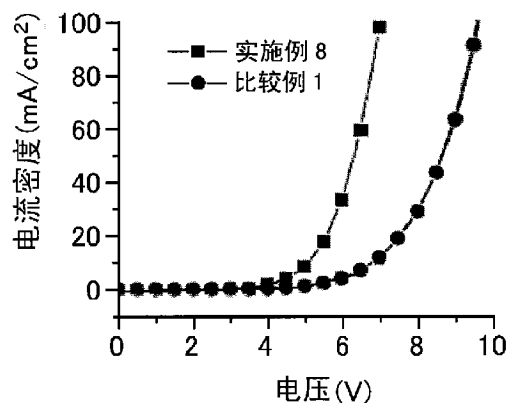
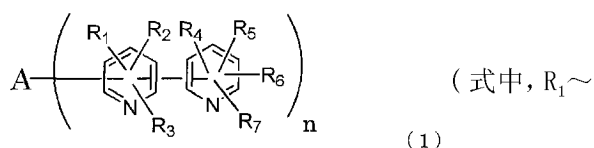
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 4 页

(54) 发明名称

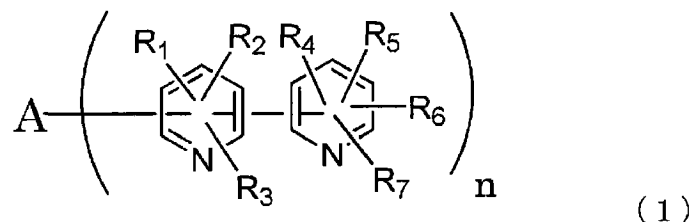
取代的联吡啶化合物和有机电致发光器件

(57) 摘要

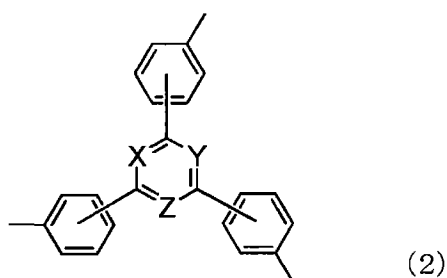
本发明涉及一种通式(1)所示的取代的联吡啶化合物,涉及一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件具有一对电极和夹于该电极之间的至少一层有机层,其特征在于,该化合物作为至少1层有机层的构成材料使用。



1. 一种下述通式 (1) 所示的取代的联吡啶化合物,



式 (1) 中, $R_1 \sim R_7$ 可以相同也可以不同, 表示氢原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数 1 ~ 6 的直链状或支链状的烷基、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团或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团, n 表示 2 ~ 4 的整数, A 表示取代或未取代的芳香族烃的 2 ~ 4 价基团、取代或未取代的芳香族杂环的 2 ~ 4 价基团、取代或未取代的稠合多环芳香族的 2 ~ 4 价基团或下述通式 (2) 所示的 3 价基团, 其中, $n = 2$ 的情况下, 2 个联吡啶结构之间能够直接键合, 此时 A 不是基团,



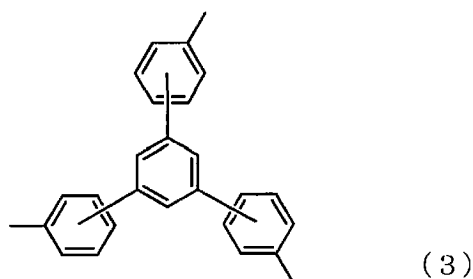
式 (2) 中, X, Y, Z 表示碳原子或氮原子。

2. 根据权利要求 1 所述的取代的联吡啶化合物, 所述通式 (1) 中, A 为从苯除去 3 或 4 个氢原子而形成的 3 或 4 价基团。

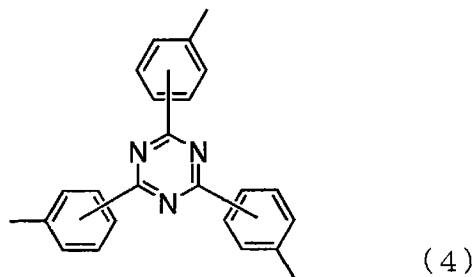
3. 根据权利要求 1 所述的取代的联吡啶化合物, 所述通式 (1) 中, A 为从联苯除去 3 或 4 个氢原子而形成的 3 或 4 价基团。

4. 根据权利要求 1 所述的取代的联吡啶化合物, 所述通式 (1) 中, A 为从三嗪除去 3 个氢原子而形成的 3 价基团。

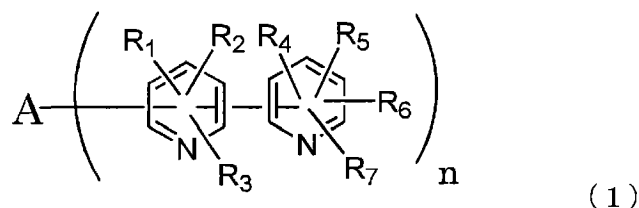
5. 根据权利要求 1 所述的取代的联吡啶化合物, 所述通式 (1) 中, A 为下述通式 (3) 所示的 3 价基团,



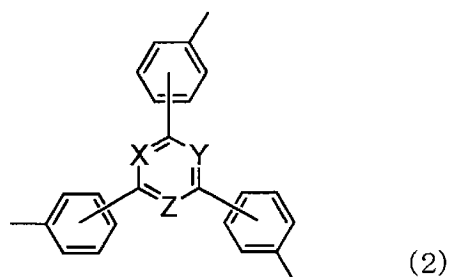
6. 根据权利要求 1 所述的取代的联吡啶化合物, 所述通式 (1) 中, A 为下述通式 (4) 所示的 3 价基团,



7. 一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件具有一对电极和夹于该电极之间的至少一层有机层,其特征在于,下述通式(1)所示的取代的联吡啶化合物作为至少1层有机层的构成材料使用,



式(1)中, $R_1 \sim R_7$ 可以相同也可以不同,表示氢原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、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团或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团, n 表示2~4的整数, A 表示取代或未取代的芳香族烃的2~4价基团、取代或未取代的芳香族杂环的2~4价基团、取代或未取代的稠合多环芳香族的2~4价基团或下述通式(2)所示的3价基团,其中, $n=2$ 的情况下,2个联吡啶结构之间能够直接键合,此时 A 不是基团,



式(2)中, X 、 Y 、 Z 表示碳原子或氮原子。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层为电子输送层,上述通式(1)所示的化合物在该电子输送层中作为至少一种构成材料使用。

9. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层为空穴阻挡层,上述通式(1)所示的化合物在该空穴阻挡层中作为至少一种构成材料使用。

10. 根据权利要求2所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层为发光层,上述通式(1)所示的化合物在该发光层中作为至少一种构成材料使用。

11. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层为电子注入层,上述通式(1)所示的化合物在该电子注入层中作为至少一种构成材料使用。

取代的联吡啶化合物和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及适于有机电致发光 (EL) 器件的化合物和器件,所述有机电致发光 (EL) 器件为适于各种显示装置的自发光器件。详细而言,涉及取代的联吡啶化合物、和使用该化合物的有机 EL 器件。

背景技术

[0002] 由于有机 EL 器件为自发光性器件,与液晶器件相比更为明亮、可见度优异,能够进行清晰的显示,因此其研究正在积极进行。

[0003] 在 1987 年,Eastman Kodak Company 的 C.W. Tang 等通过开发具有层叠结构的器件而将使用有机材料的有机 EL 器件投入实际应用,在所述的层叠结构中将各种职能分配到各材料。他们通过将能够输送电子的荧光体和能够输送空穴的有机物进行层叠,使两者的电荷注入到荧光体的层中以发光,由此在 10V 以下的电压下达到 1000cd/m² 以上的高亮度(例如参照专利文献 1 和专利文献 2)。

[0004] 专利文献 1:日本特开平 8-48656 号公报

[0005] 专利文献 2:日本专利第 3194657 号公报

[0006] 至今为止,为了有机 EL 器件的实用化而进行了许多改良,通过电致发光器件已经实现了高效率 and 耐久性,在所述电致发光器件中将阳极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层、阴极顺次设置在基板上,以进一步划分各种职能(例如,参照非专利文献 1)。

[0007] 非专利文献 1:应用物理学会第 9 次讲习会预稿集 55 ~ 61 页 (2001)

[0008] 另外,为了进一步提高发光效率而尝试利用了三重态激子,并研究了磷光发光体的应用(例如,参照非专利文献 2)。

[0009] 非专利文献 2:应用物理学会第 9 次讲习会预稿集 23 ~ 31 页 (2001)

[0010] 发光层也可以通过在通常被称为基质材料的电荷输送性的化合物中掺杂荧光体或磷光发光体来制备。如在上述讲习会预稿集中记载的那样,有机 EL 器件中的有机材料的选择对该器件的效率或耐久性等特性造成很大影响。

[0011] 在有机 EL 器件中,从两电极注入的电荷在发光层中再结合而实现发光,然而,由于空穴的迁移率高于电子的迁移率,由此会产生由部分空穴通过发光层所导致的效率降低的问题。因此,需要开发电子迁移率高的电子输送材料。

[0012] 代表性的发光材料即三(8-羟基喹啉)铝(以下,简称为 Alq₃)通常也作为电子输送材料使用,但不能说其具有空穴阻挡性能。

[0013] 作为防止部分空穴通过发光层、并提高发光层中的电荷再结合的概率的措施,有插入空穴阻挡层的方法。作为空穴阻挡材料,迄今为止已提出了三唑衍生物(例如,参照专利文献 3)、浴铜灵(以下,简称为 BCP)、铝的混合配体络合物(BAlq)(例如,参照非专利文献 2)等。

[0014] 例如,作为空穴阻挡性优异的电子输送材料,提出了 3-(4-联苯基)-4-苯

基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(以下,简称为TAZ)(例如,参照专利文献3)。

[0015] 专利文献3:日本专利第2734341号公报

[0016] 由于TAZ具有高达6.6eV的功函数,并且空穴阻挡能力高,因而将其用作电子输送性的空穴阻挡层,而层叠在通过真空蒸镀、涂布等制备的荧光发光层或磷光发光层的阴极侧,有助于增加有机EL器件的效率(例如,参照非专利文献3)。

[0017] 非专利文献3:第50次应用物理学关系连合讲演会28p-A-6讲演预稿集1413页(2003)

[0018] 然而,TAZ具有电子输送性低的较大问题,需要与电子输送性较高的电子输送材料组合来制备有机EL器件(例如,参照非专利文献4)。

[0019] 非专利文献4:应用物理学会有机分子·生物电子学分科会会志11卷1号13~19页(2000)

[0020] 另外,BCP也具有高达6.7eV的功函数和高空穴阻挡能力,但由于其玻璃化转变点(T_g)低至83℃,因此在薄膜的稳定性方面较差,作为空穴阻挡层无法充分发挥功能。因此,作为在磷光发光器件中延长寿命的方案,还提出了将BA1q用作空穴阻挡层。在该器件中,虽然长寿命化得到改善,但BA1q的功函数较小、为5.8eV,因而空穴无法有效封闭在发光层中,与使用BCP的器件相比,发现效率降低,不能说是充分的。

[0021] 非专利文献5:应用物理学会有机分子·生物电子学分科会第9次讲习会23~31页(2001)

[0022] 所有的材料均膜稳定性不足,或阻挡空穴的功能不充分。为了改善有机EL器件的器件特性,需要电子的注入和输送性能与空穴阻挡能力优异、薄膜状态下的稳定性高的有机化合物。

发明内容

[0023] 发明要解决的问题

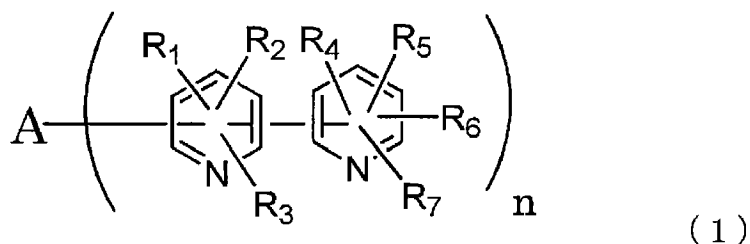
[0024] 本发明的目的在于,提供一种有机化合物,其作为用于具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件的材料,具有优异的特性,即电子的注入和输送性能优良,具有空穴阻挡能力,且在薄膜状态下的稳定性高,此外还提供使用该化合物得到的具有高效率和高耐久性的有机EL器件。作为适于本发明的有机化合物的物理特性,可列举出:(1)电子的注入特性良好,(2)电子的迁移率高,(3)空穴阻挡能力优良,(4)薄膜状态稳定,以及(5)耐热性优良。此外,作为适于本发明的器件的物理特性,可列举出:(1)发光效率高,(2)发光开始电压低,(3)实用驱动电压低。

[0025] 用于解决问题的方案

[0026] 因此,为了实现上述目的,本发明人等着眼于电子亲和性的吡啶环的氮原子具有与金属配位的能力、以及耐热性优异,设计并化学合成了取代的联吡啶化合物,使用该化合物试制了各种有机电致发光器件,并深入评价了器件的特性,结果完成了本发明。

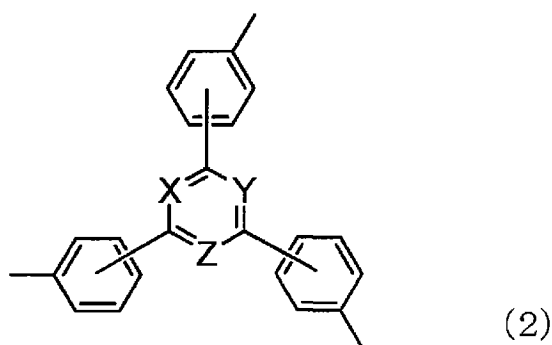
[0027] 即本发明涉及一种通式(1)所示的取代的联吡啶化合物,涉及一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件具有一对电极和夹于该电极之间的至少一层有机层,其特征在于,该化合物作为至少1层有机层的构成材料使用。

[0028]



[0029] (式(1)中, $R_1 \sim R_7$ 可以相同也可以不同, 表示氢原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数 1 ~ 6 的直链状或支链状的烷基、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团或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团, n 表示 2 ~ 4 的整数, A 表示取代或未取代的芳香族烃的 2 ~ 4 价基团、取代或未取代的芳香族杂环的 2 ~ 4 价基团、取代或未取代的稠合多环芳香族的 2 ~ 4 价基团或下述通式 (2) 所示的 3 价基团, 其中, $n = 2$ 的情况下, 2 个联吡啶结构之间能够直接键合, 此时 A 不是基团。)

[0030]



[0031] 式 (2) 中, X 、 Y 、 Z 表示碳原子或氮原子。

[0032] 作为通式 (1) 中的 A 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团或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团的芳香族烃基、芳香族杂环基团或稠合多环芳香族基团, 具体而言可列举出以下基团: 苯基、联苯基、三联苯基、四苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、茚基、芴基、菲基、芘基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、呋喃基、吡喃基、噻吩基、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、萘啶基、菲咯啉基。

[0033] 作为通式 (1) 中的 A 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团或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团的取代基, 具体而言可列举出氟原子、氯原子、氰基、羟基、硝基、碳原子数 1 ~ 6 的直链状或支链状的烷基之类的基团, 这些基团可进一步被取代。

[0034] 作为通式 (1) 中的 $R_1 \sim R_7$ 所示的取代或未取代的芳香族烃基的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基团或者取代或未取代的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、四苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、茚基、芴基、菲基、茚基、芘基、吡啶基、联吡啶基、嘧啶基、呋喃基、吡喃基、噻吩基、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、萘啶基、菲咯啉基、吡啶基。

[0035] 作为通式 (1) 中的 $R_1 \sim R_7$ 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团或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团的取代基, 具体而言可列举出氟原子、氯原子、三氟甲基、碳原子数 1 ~ 6 的直链状或支链状的烷基、苯基、联苯基、三联苯基、

四苯基、苯乙烯基、萘基、茚基、菲基、茚基、芘基、吡啶基、联吡啶基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、咪唑基、噻唑基、噻吩基、吡唑基，这些基团可进一步被取代。

[0036] 本发明的通式 (1) 所示的取代的联吡啶化合物与现有的电子输送材料相比，电子的迁移较快，具有优异的空穴阻挡能力，且薄膜状态稳定。

[0037] 本发明的通式 (1) 所示的取代的联吡啶化合物能够作为有机电致发光器件（以下，简称为有机 EL 器件。）的电子输送层的构成材料使用。通过使用与现有的材料相比电子的注入和迁移率更高的材料，从而具有从电子输送层向发光层的电子输送效率提高、发光效率提高、同时驱动电压降低、有机 EL 器件的耐久性提高的作用。

[0038] 本发明的通式 (1) 所示的取代的联吡啶化合物能够作为有机 EL 器件的空穴阻挡层的构成材料使用。通过使用具有优异的空穴的阻挡能力、以及与现有的材料相比电子输送性优异且薄膜状态的稳定性高的材料，从而具有发光效率高、且驱动电压降低、耐电流性得到改善、有机 EL 器件的最大发光亮度提高的作用。

[0039] 本发明的通式 (1) 所示的取代的联吡啶化合物还能够作为有机 EL 器件的发光层的构成材料使用。通过将具有与现有的材料相比电子输送性优异、且带隙较宽的本发明材料用作发光层的基质材料，并在其上负载被称为掺杂剂的荧光体或磷光发光体而作为发光层使用，从而具有能够实现驱动电压降低、发光效率得到改善的有机 EL 器件的作用。

[0040] 本发明的有机 EL 器件由于使用了与现有的电子输送材料相比电子的迁移较快、具有优异的空穴的阻挡能力、且薄膜状态稳定的取代的联吡啶化合物，因而能够实现高效率、高耐久性。

[0041] 发明的效果

[0042] 本发明的取代的联吡啶化合物由于电子的迁移较快，具有优异的空穴的阻挡能力，薄膜状态稳定，因而作为有机 EL 器件的电子输送层、空穴阻挡层或发光层的构成材料是有用的。使用取代的联吡啶化合物制作的有机 EL 器件提高了发光效率，同时驱动电压降低，能够提高耐久性。

附图说明

[0043] 图 1 为本发明实施例 1 的化合物（化合物 6）的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0044] 图 2 为本发明实施例 2 的化合物（化合物 8）的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0045] 图 3 为本发明实施例 3 的化合物（化合物 15）的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0046] 图 4 为本发明实施例 4 的化合物（化合物 29）的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0047] 图 5 为本发明实施例 5 的化合物（化合物 63）的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0048] 图 6 所示为实施例 8 ~ 11 和比较例 1 ~ 2 的 EL 器件构成的图。

[0049] 图 7 为将实施例 8 与比较例 1 的电压 / 电流密度特性进行比较的图。

[0050] 图 8 为将实施例 8 与比较例 1 的电流密度 / 外部量子效率进行比较的图。

[0051] 附图标记说明

[0052] 1 玻璃基板

[0053] 2 透明阳极

[0054] 3 空穴输送层

[0055] 4 发光层

- [0056] 5 空穴阻挡层
- [0057] 6 电子输送层
- [0058] 7 电子注入层
- [0059] 8 阴极

具体实施方式

[0060] 本发明的取代的联吡啶化合物为新型的化合物,这些化合物可通过例如以下方式合成:将各种芳香族烃化合物、稠合多环芳香族化合物或芳香族杂环化合物的卤化物与频那醇硼烷或联硼酸频那醇酯反应,合成硼酸或硼酸酯(例如,参照非专利文献6),并将其与各种卤代吡啶进行 Suzuki 偶联等交联反应(例如,参照非专利文献7),从而能够合成取代的联吡啶化合物。另外,还能够通过对具有腈基的各种芳香族烃化合物、稠合多环芳香族化合物或芳香族杂环化合物进行使用氢化钠的三嗪环形成反应(例如,参照专利文献4),来合成连结有三嗪环的取代的联吡啶化合物。

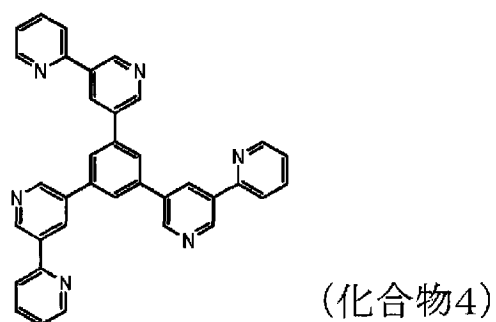
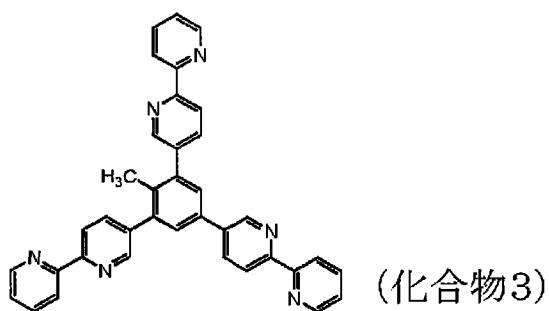
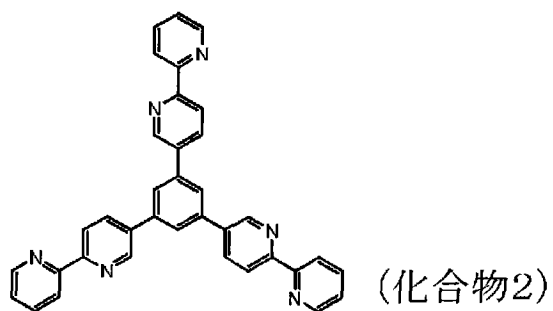
[0061] 非专利文献6:J. Org. Chem., 60, 7508 (1995)

[0062] 非专利文献7:Synth. Commun., 11, 513 (1981)

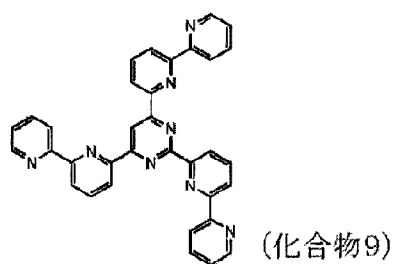
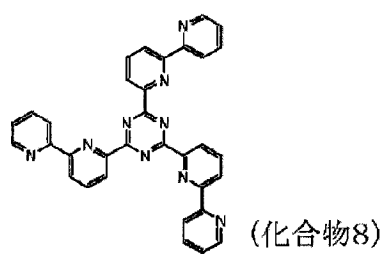
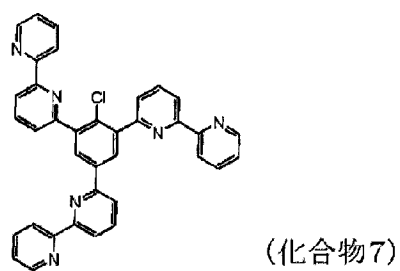
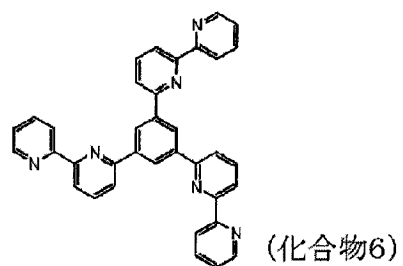
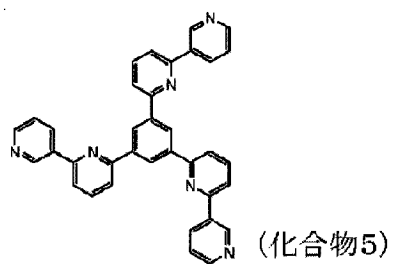
[0063] 专利文献4:日本特开 2004-284971

[0064] 在通式(1)所示的取代的联吡啶化合物中,以下示出优选的化合物的具体例子,但本发明不限于这些化合物。

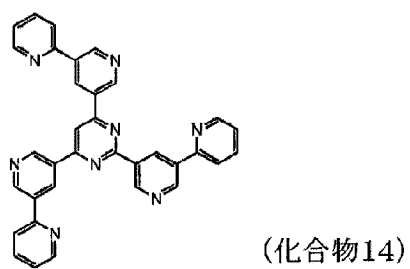
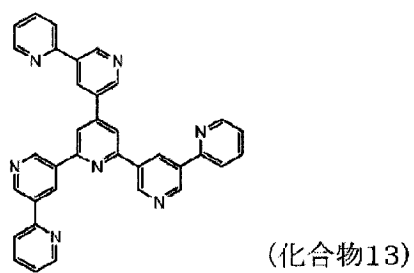
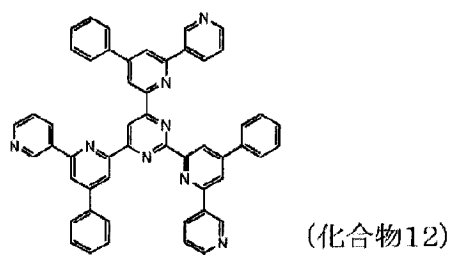
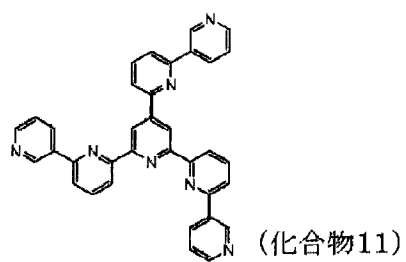
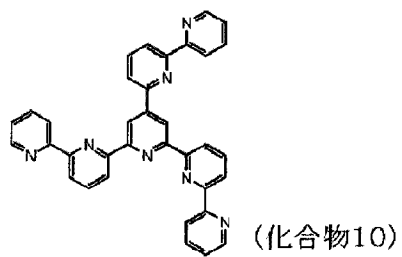
[0065]



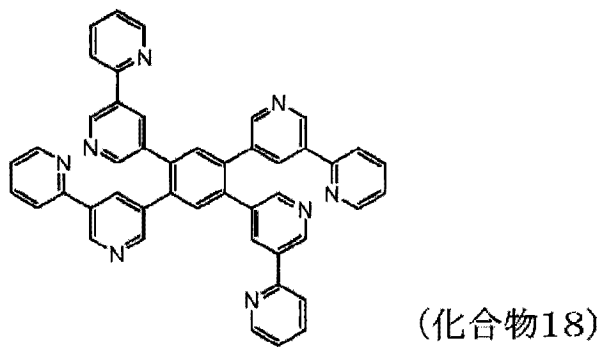
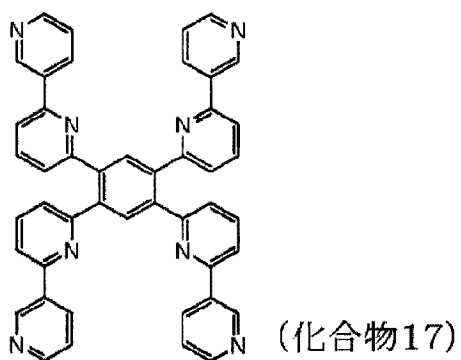
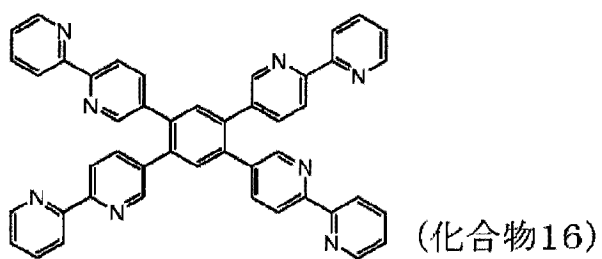
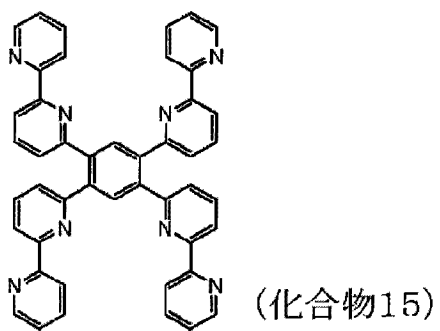
[0066]



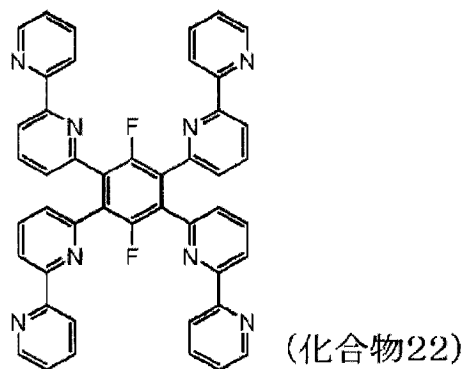
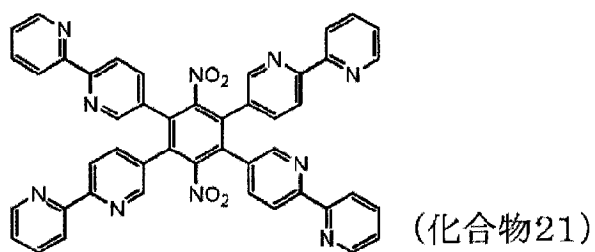
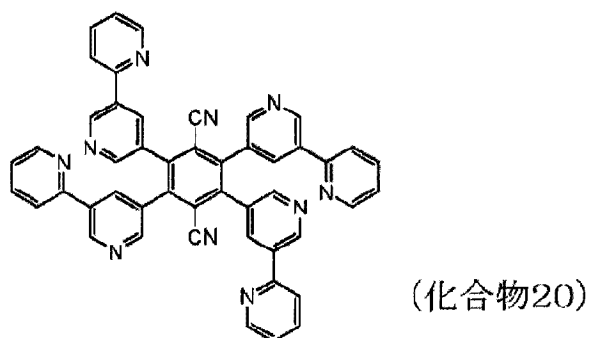
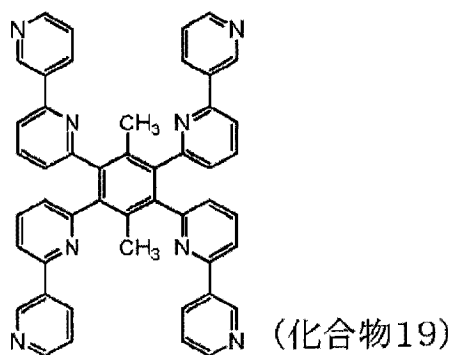
[0067]



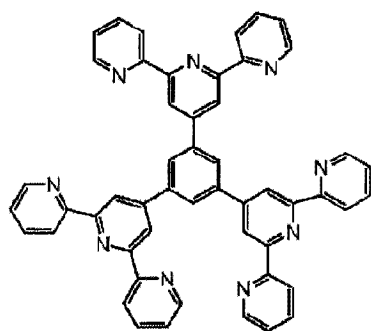
[0068]



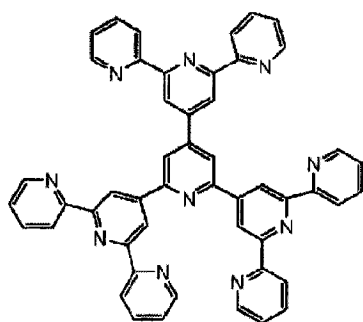
[0069]



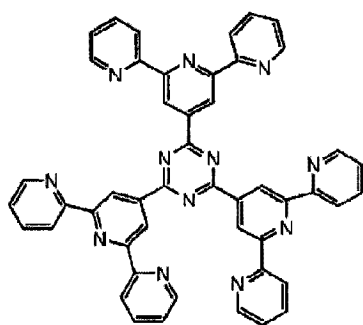
[0070]



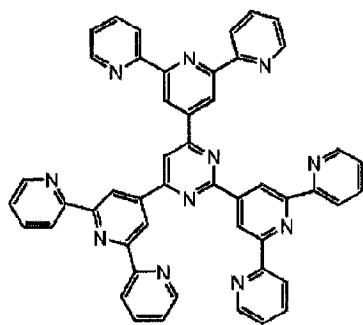
(化合物23)



(化合物24)

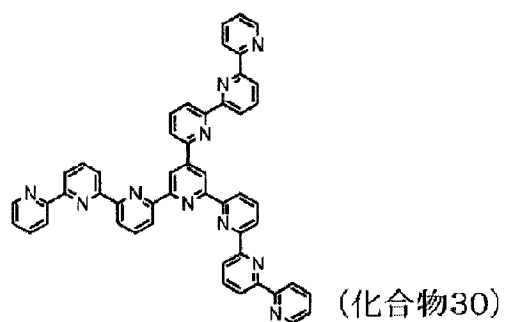
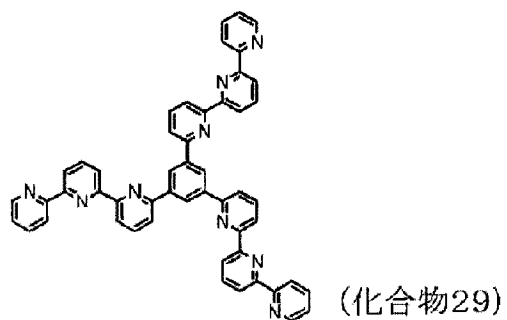
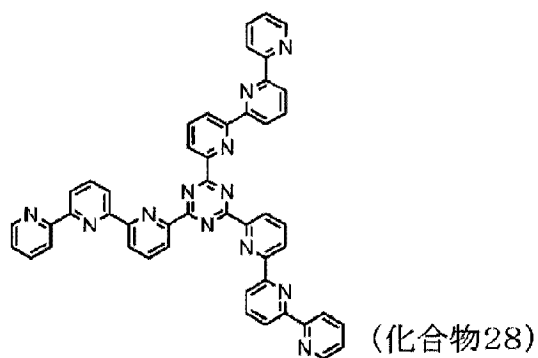
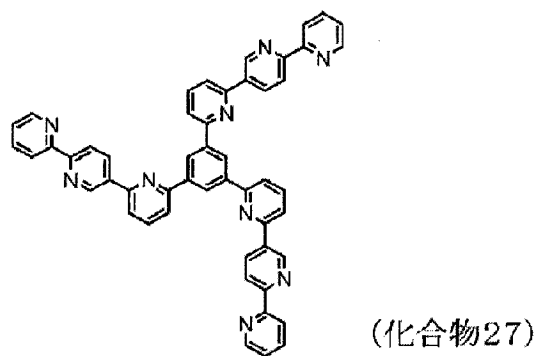


(化合物25)

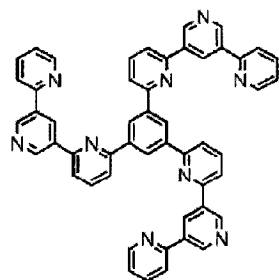


(化合物26)

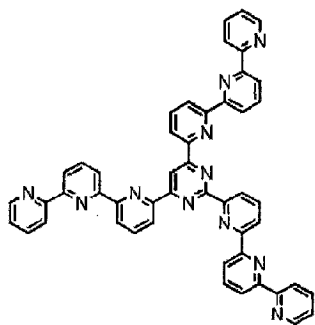
[0071]



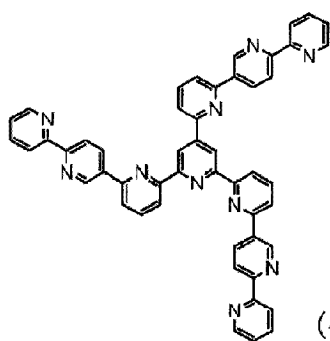
[0072]



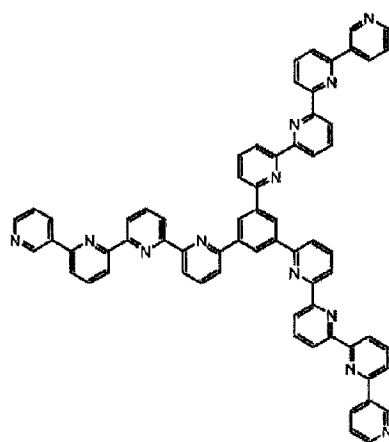
(化合物31)



(化合物32)

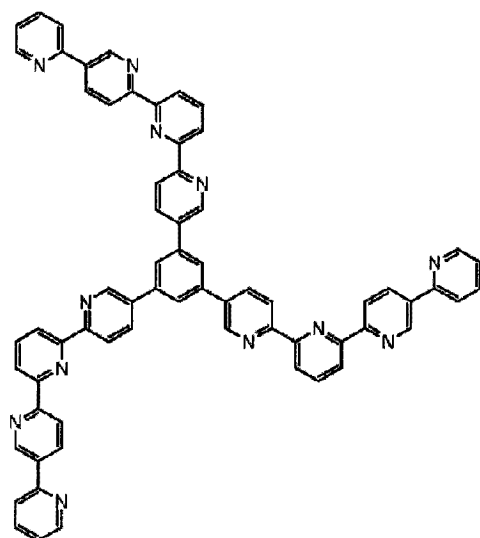


(化合物33)

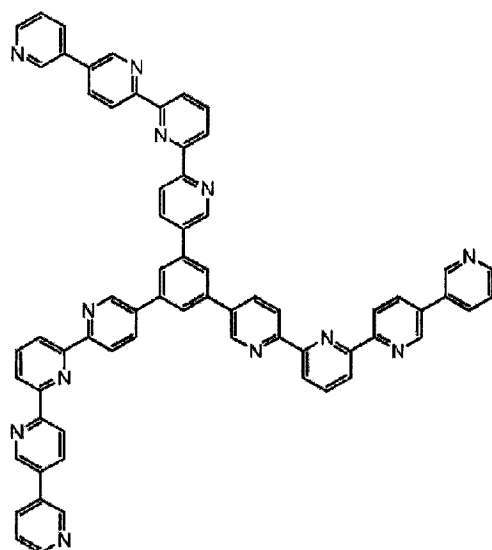


(化合物34)

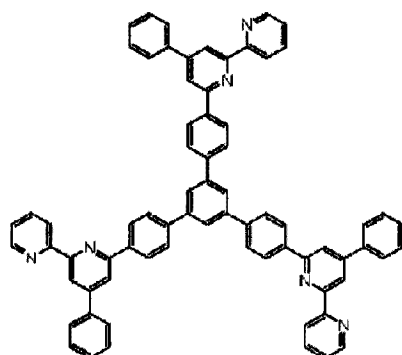
[0073]



(化合物35)

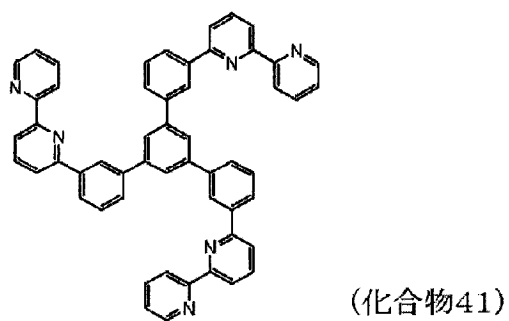
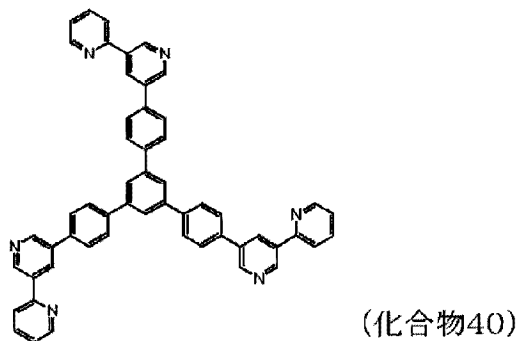
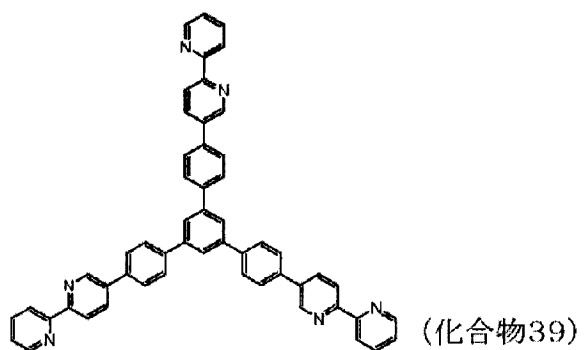
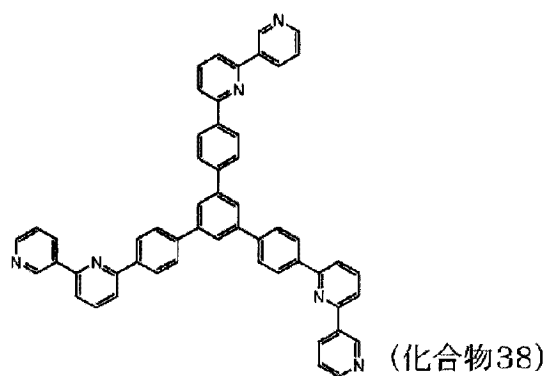


(化合物36)

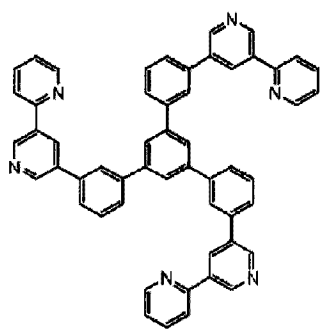


(化合物37)

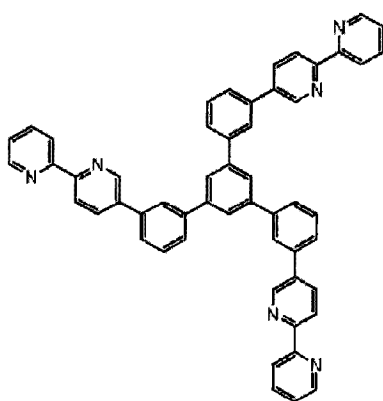
[0074]



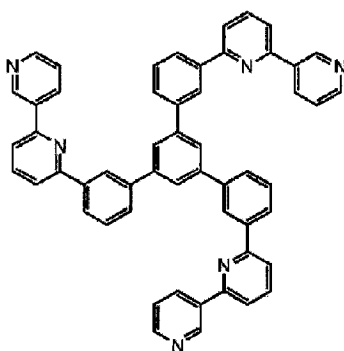
[0075]



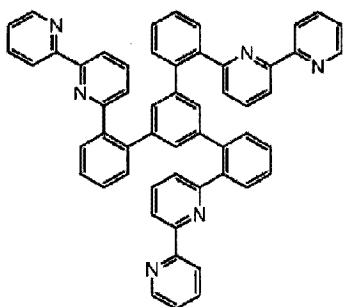
(化合物42)



(化合物43)

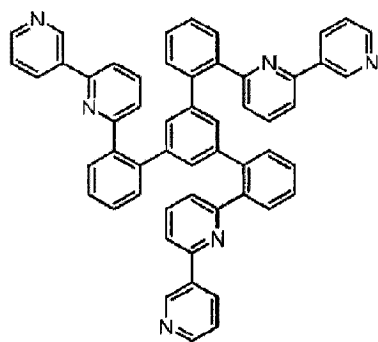


(化合物44)

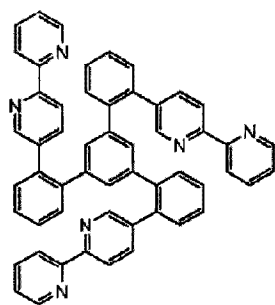


(化合物45)

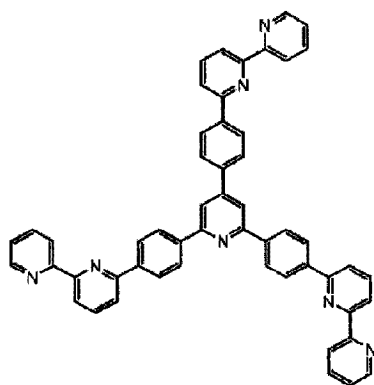
[0076]



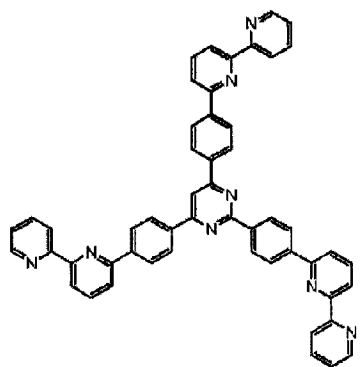
(化合物46)



(化合物47)

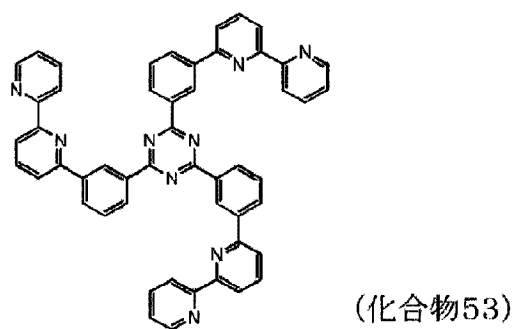
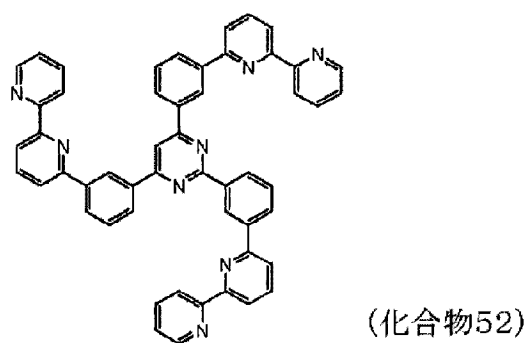
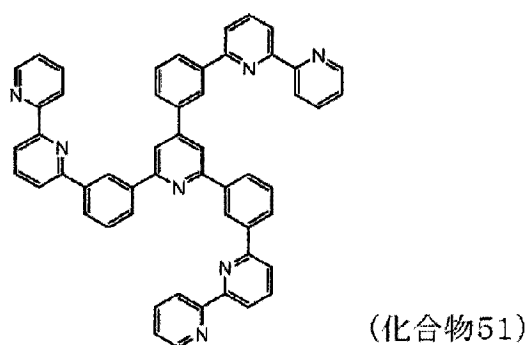
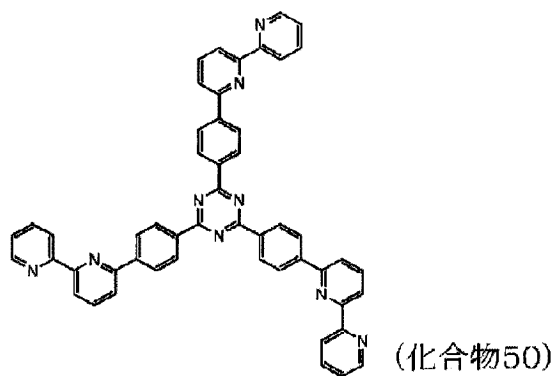


(化合物48)

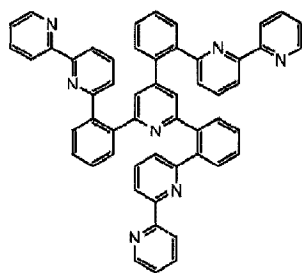


(化合物49)

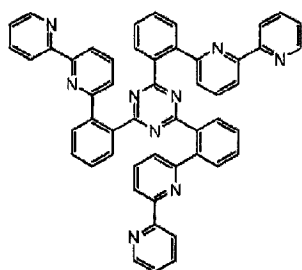
[0077]



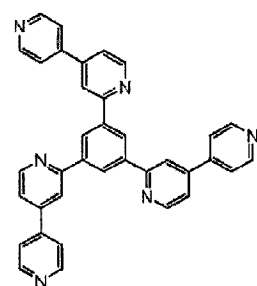
[0078]



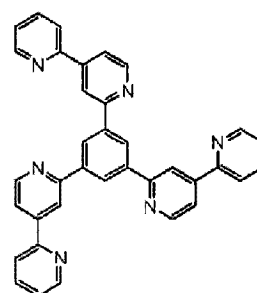
(化合物54)



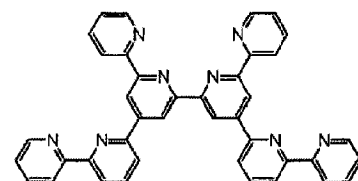
(化合物55)



(化合物56)

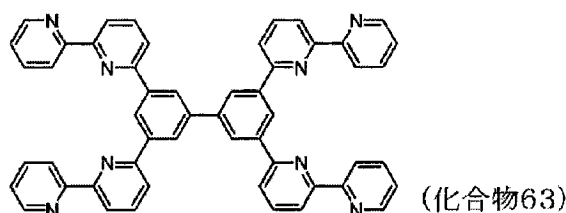
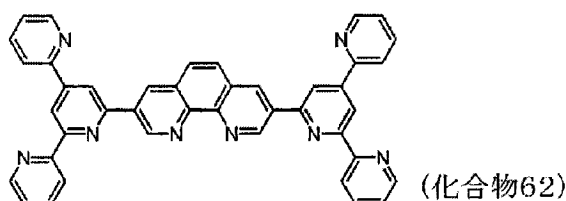
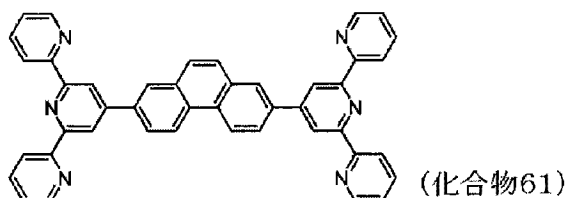
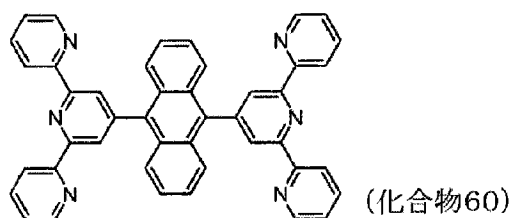
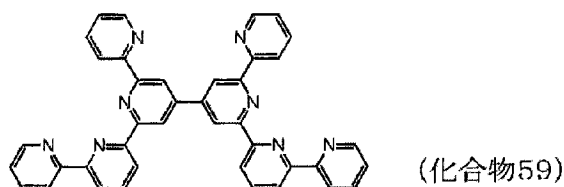


(化合物57)



(化合物58)

[0079]



[0080] 这些化合物的纯化通过利用柱色谱的纯化、吸附纯化、利用溶剂的重结晶或晶析法等进行。化合物的鉴定通过 NMR 分析进行。作为物性值,进行 DSC 测定 (T_g) 和熔点的测定。熔点为蒸镀性的指标,玻璃化转变点 (T_g) 为薄膜状态的稳定性的指标。

[0081] 熔点和玻璃化转变点通过利用粉末,并使用 Seiko Instruments Inc. 制的高灵敏度差示扫描量热仪 DSC6200 而测定。

[0082] 另外功函数通过在 ITO 基板上制作 100nm 的薄膜,并使用理研计器制的大气中光电子分光装置 AC3 型而测定。功函数为空穴阻挡能力的指标。

[0083] 作为本发明的有机 EL 器件的结构,可列举出在基板上顺次由阳极、空穴输送层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层、阴极构成的结构;另外,在阳极和空穴输送层之间具有空穴注入层的结构;在电子输送层与阴极之间具有电子注入层的结构。在这些多层结构中,能够省略几层有机层,例如也能够在基板上顺次形成阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层、阴极。

[0084] 作为有机 EL 器件的阳极,可使用 ITO、金之类的功函数大的电极材料。作为空穴注入层,除了铜酞菁(以下,简称为 CuPc)以外,还能够使用星型的三苯基胺衍生物等的材料、涂布型的材料。

[0085] 空穴输送层能够使用作为联苯胺衍生物的 N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)-联苯胺(以下,简称为 TPD)或 N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)-联苯胺(以下,简称为 NPD)、各种三苯基胺四聚体等。另外,作为空穴的注入和输送层,能够使用 PEDOT/PSS 等涂布型的高分子材料。

[0086] 作为本发明的有机 EL 器件的发光层、空穴阻挡层、电子输送层,除了取代的联吡啶化合物以外,还能够使用 BAlq 等铝的络合物、噻唑衍生物、噁唑衍生物、呋唑衍生物、聚二烷基茆衍生物、BCP 等菲咯啉衍生物、或 TAZ 等三唑衍生物等、具有空穴阻挡作用的化合物等。

[0087] 通过将铝的络合物、苯乙烯基衍生物等现有的发光材料用于发光层,将取代的联吡啶化合物用作空穴阻挡层、电子输送层,能够制作高性能的有机 EL 器件。另外,作为发光层的基质材料,能够使用例如喹吖啶酮、香豆素、红荧烯等荧光体。作为磷光发光体,可使用苯基吡啶的铱络合物 Ir(ppy)₃ 等绿色的磷光发光体,FIrpic、FIr6 等蓝色的磷光发光体, Btp2Ir(acac) 等红色的磷光发光体等,作为此时的基质材料,空穴注入性和输送性的基质材料能够使用 4,4'-二(N-呋唑基)联苯(以下,简称为 CBP)或 4,4',4''-三(N-呋唑基)三苯基胺(以下,简称为 TCTA)、1,3-双(呋唑-9-基)苯(以下,简称为 mCP)等呋唑衍生物等,电子输送性的基质材料能够使用 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以下,简称为 TPBI)等,能够制作高性能的有机 EL 器件。

[0088] 此外,能够对取代的联吡啶化合物重叠、或共蒸镀现有的电子输送性的材料而作为电子输送层使用。

[0089] 本发明的有机 EL 器件可以具有电子注入层。作为电子注入层,能够使用氟化锂等。作为阴极,可使用铝之类的功函数低的电极材料、或铝镁之类的功函数更低的合金作为电极材料。

[0090] 以下,通过实施例对本发明的实施方式进行更具体的说明,但只要不超过其主旨,则本发明不受以下实施例的限制。

[0091] 实施例 1

[0092] <1,3,5-三(2,2'-联吡啶-6-基)苯(化合物 6)的合成>

[0093] 向经氮气置换的反应容器中加入 1,3,5-三溴苯 8.6g、联硼酸频那醇酯 25.0g、醋酸钾 24.1g、预先用分子筛 4A 脱水的二甲基亚砜 250ml、PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂ 1.4g 并加热,在 80℃下搅拌 20 小时。冷却至室温后,将反应液加入水 1000ml 中,搅拌 30 分钟。通过过滤采集析出物,用甲醇洗涤析出物,得到粗产品。将粗产品溶解于乙酸乙酯 200ml 中后,通过过滤除去不溶物,并将滤液浓缩干固,从而得到 1,3,5-三(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二

氧硼戊环-2-基)苯 7.1g(收率 57%)的白色粉末。

[0094] 将所得到的 1,3,5-三(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼戊环-2-基)苯 2.5g、6-溴-[2,2']-联吡啶 3.8g、1M 碳酸钾水溶液 32.3ml、四(三苯基膦)钯(0)0.3g、甲苯 108ml、乙醇 27ml 加入经氮气置换的反应容器中,一边搅拌一边加热回流 18 小时。冷却至室温,加入水 100ml、甲苯 100ml 进行分液,进而用水 100ml 洗涤有机层。将有机层用无水硫酸镁脱水后,通过浓缩得到粗产品。用柱色谱(载体:NH 硅胶,洗脱液:氯仿/正己烷)纯化粗产品,得到 1,3,5-三(2,2'-联吡啶-6-基)苯(化合物 6)1.1g(收率 38%)的白色粉末。

[0095] 对于所得到的白色粉末,使用 NMR 鉴定结构。将 $^1\text{H-NMR}$ 测定结果示于图 1 中。

[0096] 通过 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 检测到以下的 24 个氢的信号。 $\delta(\text{ppm}) = 9.02(3\text{H}), 8.76(6\text{H}), 8.47(3\text{H}), 7.99-8.04(6\text{H}), 7.89(3\text{H}), 7.37(3\text{H})$ 。

[0097] 实施例 2

[0098] <2,4,6-三(2,2'-联吡啶-6-基)-[1,3,5]三嗪(化合物 8)的合成>

[0099] 向经氮气置换的反应容器中加入 [2,2']-联吡啶-6-腈 5.0g、氢化钠 0.2g 并加热,在 150°C 下搅拌 7 小时。冷却至室温后,向反应液中加入甲醇 15ml,进而搅拌 1 小时。接着,加入水 70ml、氯仿 100ml 进行分液,进而用水 50ml 洗涤有机层。将有机层用无水碳酸钠脱水后,通过浓缩得到粗产品。通过使用邻二氯苯 70ml 使粗产品重结晶而将其纯化,得到 2,4,6-三(2,2'-联吡啶-6-基)-[1,3,5]三嗪(化合物 8)2.3g(收率 46%)的淡黄色粉末。

[0100] 对于所得到的淡黄色粉末,使用 NMR 鉴定结构。将 $^1\text{H-NMR}$ 测定结果示于图 2 中。

[0101] 通过 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 检测到以下的 21 个氢的信号。 $\delta(\text{ppm}) = 8.99(6\text{H}), 8.75(6\text{H}), 8.17(3\text{H}), 7.97(3\text{H}), 7.42(3\text{H})$ 。

[0102] 实施例 3

[0103] <1,2,4,5-四(2,2'-联吡啶-6-基)苯(化合物 15)的合成>

[0104] 与所述实施例 1 同样地,从 1,2,4,5-四溴苯和联硼酸频那醇酯合成 1,2,4,5-四(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼戊环-2-基)苯。将所得到的 1,2,4,5-四(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼戊环-2-基)苯 2.1g、6-溴-2,2'-联吡啶 4.1g、2M 碳酸钾水溶液 21.8ml、四(三苯基膦)钯(0)0.2g、甲苯 120ml、乙醇 30ml 加入到经氮气置换的反应容器中,一边搅拌一边加热回流 25 小时。冷却至室温,加入水 100ml、氯仿 300ml 进行分液,进而用水 100ml 洗涤有机层。将有机层用无水硫酸镁脱水后,通过浓缩而得到粗产品。用柱色谱(载体:NH 硅胶,洗脱液:氯仿/正己烷)纯化粗产品,得到 1,2,4,5-四(2,2'-联吡啶-6-基)苯(化合物 15)0.3g(收率 12%)的白色粉末。

[0105] 对于所得到的白色粉末,使用 NMR 鉴定结构。将 $^1\text{H-NMR}$ 测定结果示于图 3 中。

[0106] 通过 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 检测到以下的 30 个氢的信号。 $\delta(\text{ppm}) = 8.62(4\text{H}), 8.26(6\text{H}), 8.12(4\text{H}), 7.71(4\text{H}), 7.60(4\text{H}), 7.37(4\text{H}), 7.23(4\text{H})$ 。

[0107] 实施例 4

[0108] <1,3,5-三(2,2':6',2''-三联吡啶-6-基)苯(化合物 29)的合成>

[0109] 将所述实施例 1 中得到的 1,3,5-三(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼戊环-2-基)苯 3.0g、6-溴-[2,2':6',2'']-三联吡啶 6.2g、1M 碳酸钾水溶液 59.2ml、四(三

苯基膦) 钯 (0) 0.39g、甲苯 131ml、乙醇 33ml 加入到经氮气置换的反应容器中, 一边搅拌一边加热回流 18 小时。冷却至室温, 加入水 100ml、甲苯 100ml 进行分液, 进而用水 100ml 洗涤有机层。将有机层用无水硫酸镁脱水后, 通过浓缩而得到粗产品。用柱色谱 (载体: NH 硅胶, 洗脱液: 氯仿 / 正己烷) 纯化粗产品, 得到 1,3,5-三(2,2';6',2"-三联吡啶-6-基) 苯 (化合物 29) 1.8g (收率 35%) 的白色粉末。

[0110] 对于所得到的白色粉末, 使用 NMR 鉴定结构。将 $^1\text{H-NMR}$ 测定结果示于图 4 中。

[0111] 通过 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 检测到以下的 33 个氢的信号。 δ (ppm) = 9.09 (3H), 8.83 (3H), 8.74 (3H), 8.70 (6H), 8.51 (3H), 8.06 (9H), 7.90 (3H), 7.37 (3H)。

[0112] 实施例 5

[0113] <3,5,3',5'-四(2,2'-联吡啶-6-基)联苯 (化合物 63) 的合成>

[0114] 与前述实施例 1 同样地, 从 3,5,3',5'-四溴联苯和联硼酸频那醇酯合成 3,5,3',5'-四(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧硼戊环-2-基)联苯。将所得到的 3,5,3',5'-四(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧硼戊环-2-基)联苯 3.2g、6-溴-2,2'-联吡啶 4.5g、2M 碳酸钾水溶液 28.7ml、四(三苯基膦)钯 (0) 0.3g、甲苯 110ml、乙醇 25ml 加入到经氮气置换的反应容器中, 一边搅拌一边加热回流 22 小时。冷却至室温, 加入水 100ml、氯仿 300ml 进行分液, 进而用水 100ml 洗涤有机层。将有机层用无水硫酸镁脱水后, 通过浓缩而得到粗产品。用柱色谱 (载体: NH 硅胶, 洗脱液: 氯仿 / 正己烷) 纯化粗产品, 得到 3,5,3',5'-四(2,2'-联吡啶-6-基)联苯 (化合物 63) 2.4g (收率 64%) 的白色粉末。

[0115] 对于所得到的白色粉末, 使用 NMR 鉴定结构。将 $^1\text{H-NMR}$ 测定结果示于图 5 中。

[0116] 通过 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 检测到以下的 34 个氢的信号。 δ (ppm) = 8.96 (2H), 8.72 (8H), 8.63 (4H), 8.47 (4H), 8.00 (8H), 7.77 (4H), 7.32 (4H)。

[0117] 实施例 6

[0118] 对于本发明的化合物, 通过高灵敏度差示扫描量热仪 (Seiko Instruments Inc. 制, DSC6200) 求得熔点和玻璃化转变点。

[0119]	熔点	玻璃化转变点
[0120] 本发明实施例 1 的化合物	240°C	74°C
[0121] 本发明实施例 2 的化合物	327°C	86°C
[0122] 本发明实施例 3 的化合物	310°C	115°C
[0123] 本发明实施例 4 的化合物	305°C	110°C
[0124] 本发明实施例 5 的化合物	310°C	无

[0125] 本发明的化合物具有 70°C 以上的玻璃化转变点, 或者没有确认到玻璃化转变点。这表明, 本发明的化合物在薄膜状态下是稳定的。

[0126] 实施例 7

[0127] 使用本发明的化合物, 在 ITO 基板上制作膜厚 100nm 的蒸镀膜, 通过大气中光电子分光装置 (理研计器制, AC3 型) 测定功函数。

[0128]	功函数
[0129] 本发明实施例 1 的化合物	6.45eV
[0130] 本发明实施例 2 的化合物	6.70eV
[0131] 本发明实施例 3 的化合物	6.58eV

[0132] 本发明实施例 4 的化合物 6.60eV

[0133] 本发明实施例 5 的化合物 6.38eV

[0134] 这样,本发明的化合物具有与 NPD、TPD 等一般的空穴输送材料所具有的功函数 5.4eV 相比更大的值,具有较大的空穴阻挡能力。

[0135] 实施例 8

[0136] 如图 6 所示,有机 EL 器件通过在预先形成有 ITO 透明电极作为阳极 2 的玻璃基板 1 上依次蒸镀空穴输送层 3、发光层 4、空穴阻挡层 5、电子输送层 6、电子注入层 7、和阴极(铝电极)8 来制备。将形成有膜厚 150nm 的 ITO 膜的玻璃基板 1 用有机溶剂洗涤后,将表面通过 UV 臭氧处理来洗涤。将其固定于真空蒸镀机内,减压至 0.001Pa 以下。

[0137] 随后,以 6nm/min 的蒸镀速度在其上形成约 30nm 的 NPD 作为空穴输送层 3。以 6nm/min 的蒸镀速度在其上形成约 40nm 的 CBP 和 Ir(ppy)₃ 作为发光层 4,并将组成比控制在 7 重量%。在该发光层 4 上,以 6nm/min 的蒸镀速度形成约 45nm 的本发明实施例 1 的化合物(化合物 6)作为空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6。在该空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6 上,以 0.6nm/min 的蒸镀速度形成约 0.5nm 的氟化锂作为电子注入层 7。最后,蒸镀约 200nm 的铝而形成阴极 8。所制作的器件保存于真空干燥器中,在大气中、常温下进行特性测定。

[0138] 对使用本发明的实施例 1 的化合物(化合物 6)制作的有机 EL 器件施加直流电压,测定发光特性,结果示于图 7 和图 8 中。即,从 3.3V 开始观察到 100cd/m² 的发光,在 5.1V 下流过 10mA/cm² 的电流,获得 3900cd/m² 的绿色发光。在该亮度下的外部量子效率为 12%。

[0139] [比较例 1]

[0140] 为了进行比较,将实施例 8 的空穴阻挡层 5 替换为 BCP,将电子输送层 6 替换为 Alq₃,在与实施例 8 同样的条件下制作有机 EL 器件,并研究其特性。即,以 6nm/min 的蒸镀速度形成约 15nm 的 BCP 作为空穴阻挡层 5,以 6nm/min 的蒸镀速度形成约 30nm 的 Alq₃ 作为电子输送层 6。对所制作的有机 EL 器件施加直流电压,测定发光特性,结果示于图 7 和图 8 中。即,从 4.2V 开始观察到 100cd/m² 的发光,在 7.0V 下流过 10mA/cm² 的电流,获得 3800cd/m² 的绿色发光。在该亮度下的外部量子效率为 12%。

[0141] 这样,可知本发明的有机 EL 器件与空穴阻挡层使用 BCP、电子输送层使用作为一般的电子输送材料而使用的 Alq₃ 的器件相比,能够实现驱动电压的显著降低,而不会降低外部量子效率。

[0142] 实施例 9

[0143] 与实施例 8 同样地,将形成有膜厚 150nm 的 ITO 膜的玻璃基板 1 用有机溶剂洗涤后,将表面通过 UV 臭氧处理来洗涤。将其固定于真空蒸镀机内,减压至 0.001Pa 以下。然后,为了覆盖透明阳极 2,以 6nm/min 的蒸镀速度形成约 30nm 的 NPD 作为空穴输送层 3。以 6nm/min 的蒸镀速度在其上形成约 40nm 的 mCP 和 FIr6 作为发光层 4,并将组成比控制在 6 重量%。在该发光层 4 上,以 6nm/min 的蒸镀速度形成约 45nm 的本发明实施例 1 的化合物(化合物 6)作为空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6。在该空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6 上,以 0.6nm/min 的蒸镀速度形成约 0.5nm 的氟化锂作为电子注入层 7。最后,蒸镀约 200nm 的铝而形成阴极 8。所制作的器件保存于真空干燥器中,在大气中、常温下进行特性测定。

[0144] 对使用本发明的实施例 1 的化合物(化合物 6)制作的有机 EL 器件流过电流密度

10mA/cm² 的电流,测定此时的发光特性,将结果归纳示于表 1 中。

[0145] 实施例 10

[0146] 在实施例 9 中使用本发明实施例 3 的化合物(化合物 15)作为空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6,除此以外通过同样的方法制作有机 EL 器件。对所制作的有机 EL 器件流过电流密度 10mA/cm² 的电流,测定此时的发光特性,将结果归纳示于表 1 中。

[0147] 实施例 11

[0148] 在实施例 9 中使用本发明实施例 4 的化合物(化合物 29)作为空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6,除此以外通过同样的方法制作有机 EL 器件。对所制作的有机 EL 器件流过电流密度 10mA/cm² 的电流,测定此时的发光特性,将结果归纳示于表 1 中。

[0149] [比较例 2]

[0150] 为了进行比较,在实施例 9 中使用 TPBI 作为空穴阻挡层兼电子输送层 5 和 6,除此以外通过同样的方法制作有机 EL 器件。对所制作的有机 EL 器件流过电流密度 10mA/cm² 的电流,测定此时的发光特性,将结果归纳示于表 1 中。

[0151] 表 1

[0152]

		电压 [V] (@10mA/cm ²)	亮度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	发光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	能量利用系数[lm/W] (@10mA/cm ²)
实施例 9	化合物 6	7.36	1011	10.11	4.04
实施例 10	化合物 15	7.41	1029	10.29	4.36
实施例 11	化合物 29	7.38	986	9.86	4.20
比较例 2	TPBI	8.73	881	8.81	3.17

[0153] 如表 1 所示,关于流过电流密度 10mA/cm² 的电流时的驱动电压,相对于 TPBI 的 8.73V,本发明的化合物均为低电压化。此外,流过电流密度 10mA/cm² 的电流时的亮度、发光效率和能量利用系数相对于 TPBI 均大幅度提高。

[0154] 这样,可知本发明的蓝色磷光发光有机 EL 器件与使用了作为一般的电子输送材料而使用的 TPBI 的器件相比,发光效率和能量利用系数优异,此外能够实现实用驱动电压的显著降低。

[0155] 产业上的可利用性

[0156] 本发明的取代的联吡啶化合物由于电子的注入和输送性能良好,空穴阻挡能力也优异,薄膜状态稳定,因而作为有机 EL 器件用的化合物是优异的。通过使用该化合物制作有机 EL 器件,能够降低驱动电压,能够改善耐久性。例如,能够在家庭电器制品或照明的用途中展开。

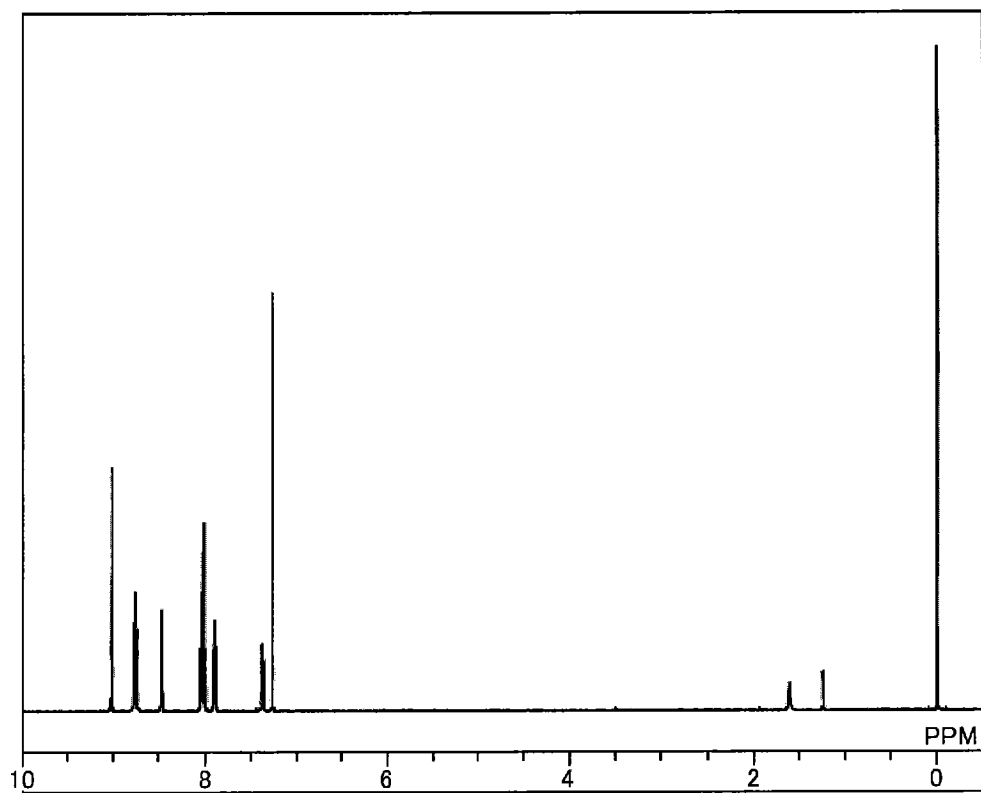


图 1

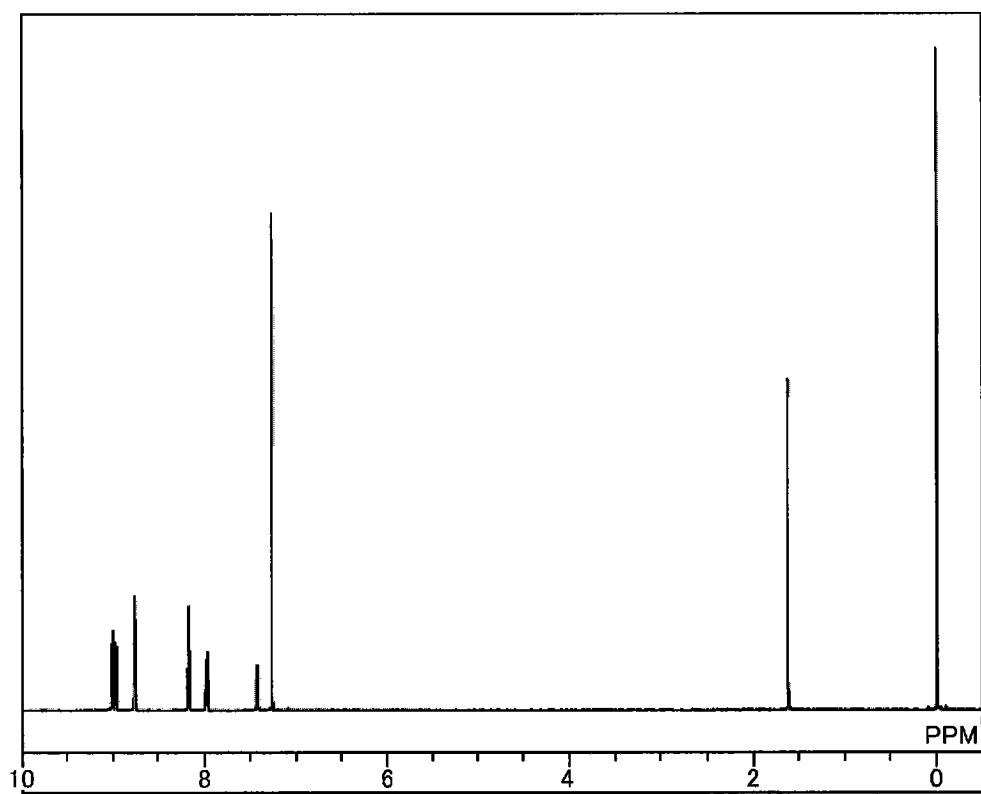


图 2

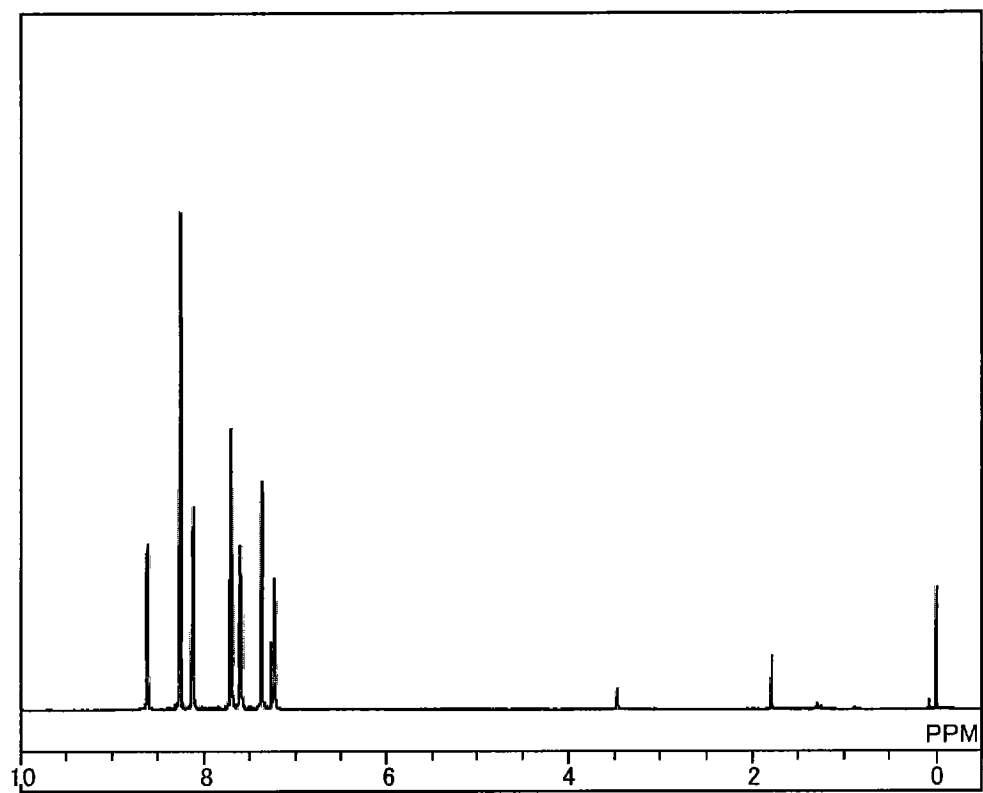


图 3

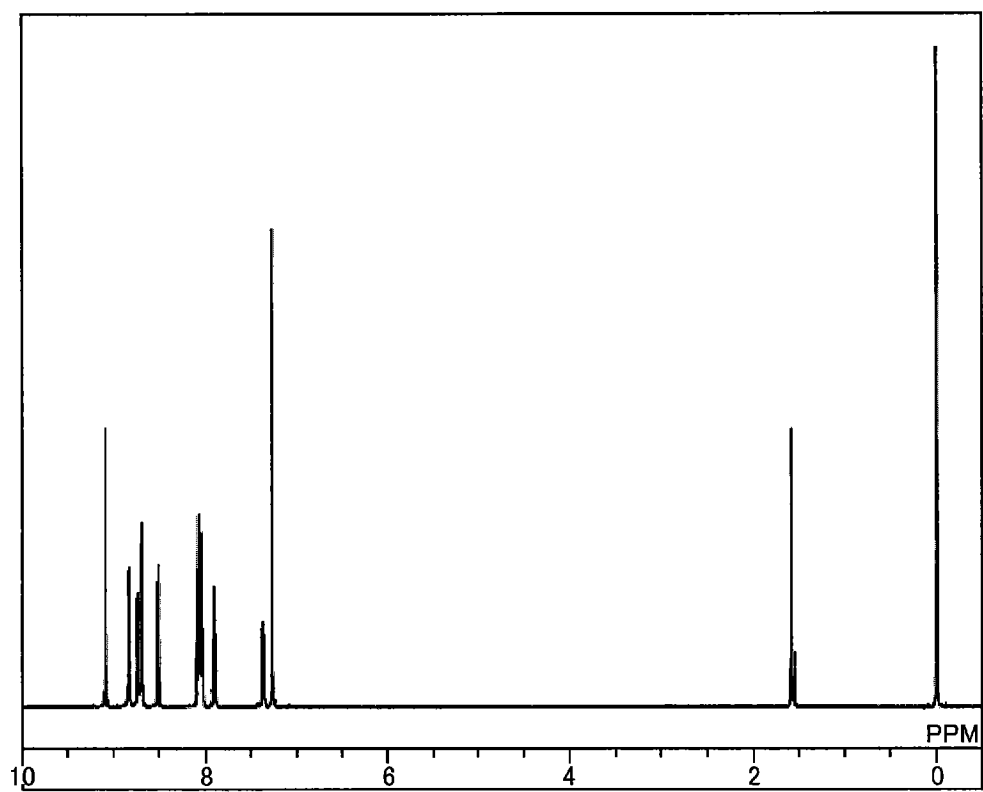


图 4

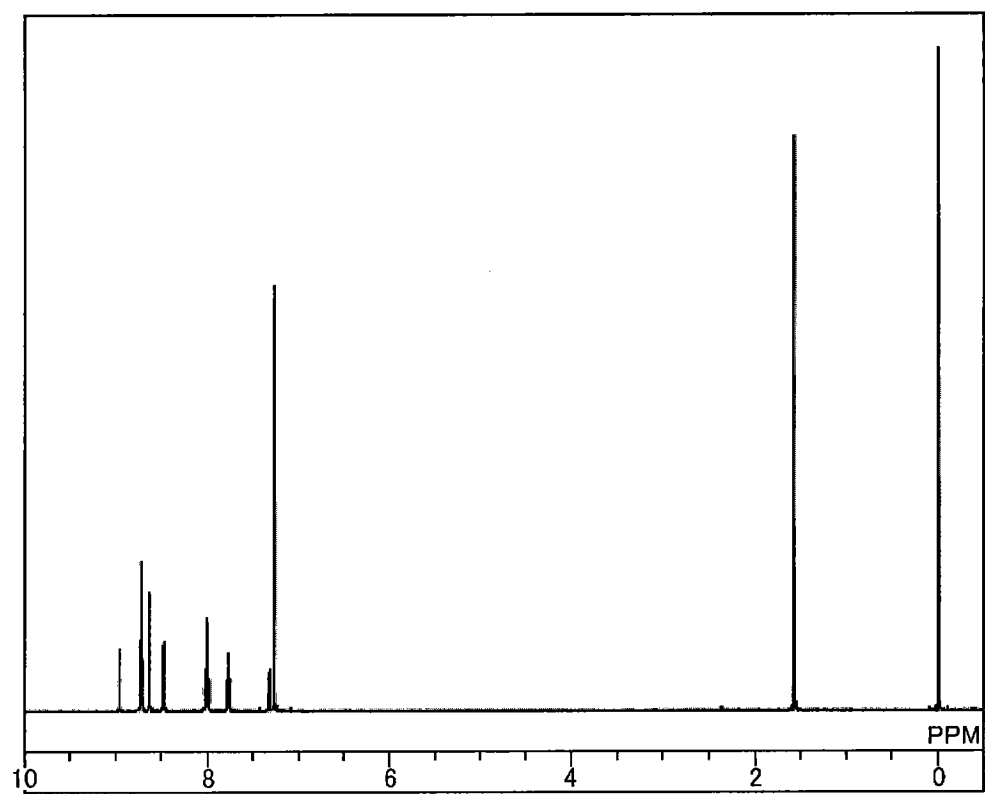


图 5

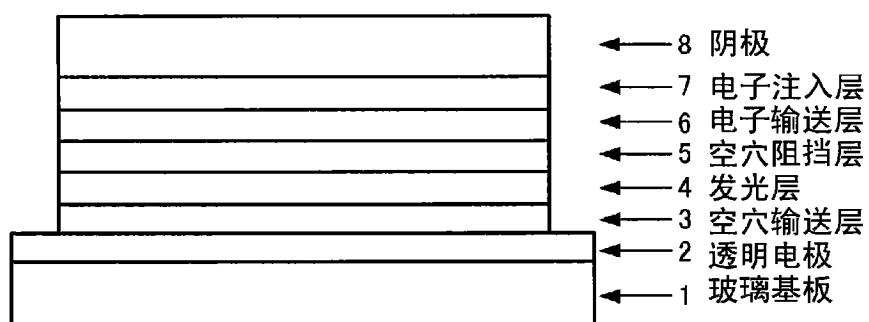


图 6

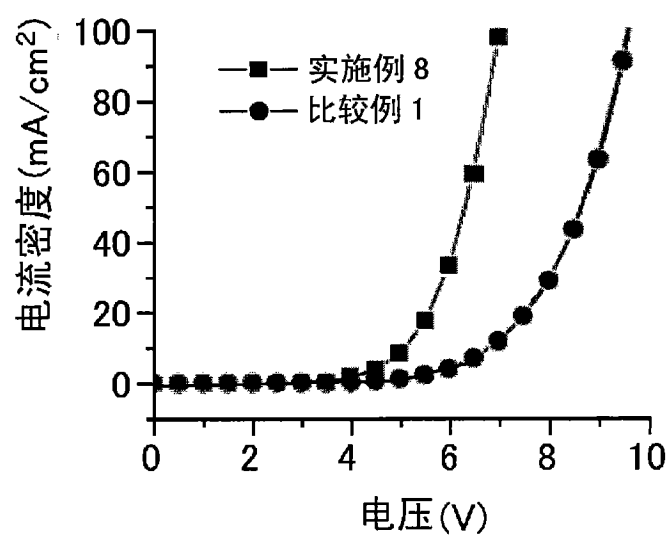


图 7

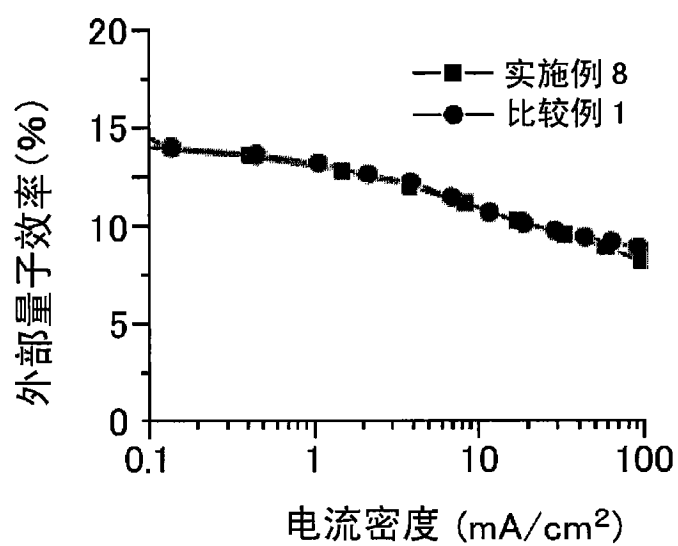


图 8

专利名称(译)	取代的联吡啶化合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101965333A	公开(公告)日	2011-02-02
申请号	CN200980106476.0	申请日	2009-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人信州大学		
申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人信州大学		
当前申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人信州大学		
[标]发明人	横山纪昌 林秀一 长冈诚 谷口彬雄 市川结		
发明人	横山纪昌 林秀一 长冈诚 谷口彬雄 市川结		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D213/22		
CPC分类号	C09K2211/1011 H05B33/10 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K11/06 H01L51/0085 C09K2211/1059 H01L51/0067 C07D213/22		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2008043788 2008-02-26 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种通式(1)所示的取代的联吡啶化合物，涉及一种有机电致发光器件，该有机电致发光器件具有一对电极和夹于该电极之间的至少一层有机层，其特征在于，该化合物作为至少1层有机层的构成材料使用。(式中，R1~R7可以相同也可以不同，表示氢原子、取代或未取代的芳香族杂环基团等，n表示2~4的整数，A表示取代或未取代的芳香族烃的2~4价基团、取代或未取代的芳香族杂环的2~4价基团、或取代或未取代的稠合多环芳香族的2~4价基团等。其中，n=2的情况下，2个联吡啶结构之间能够直接键合，此时A不是基团)。

