



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104396042 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201380034130. 0

(22) 申请日 2013. 05. 15

(30) 优先权数据

2012-145210 2012. 06. 28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/063497 2013. 05. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/002629 JA 2014. 01. 03

(71) 申请人 新日铁住金化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 须田充

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 李英

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

C07F 7/08(2006. 01)

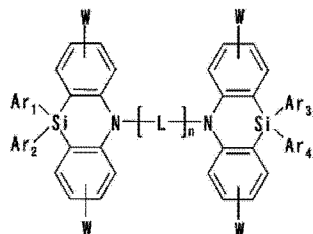
权利要求书2页 说明书34页 附图1页

(54) 发明名称

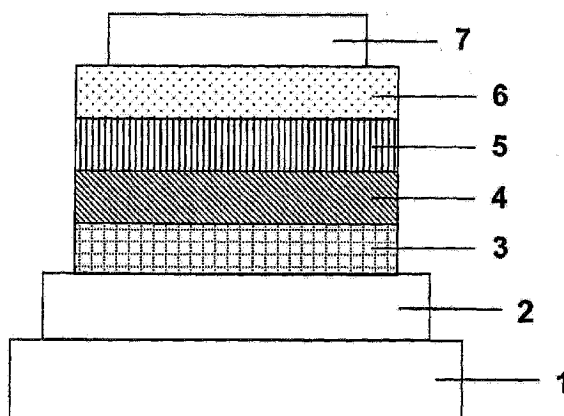
有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件

(57) 摘要

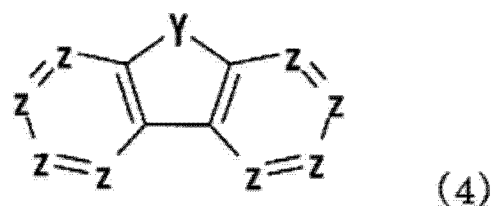
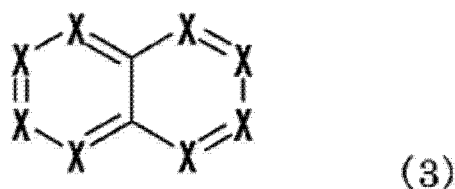
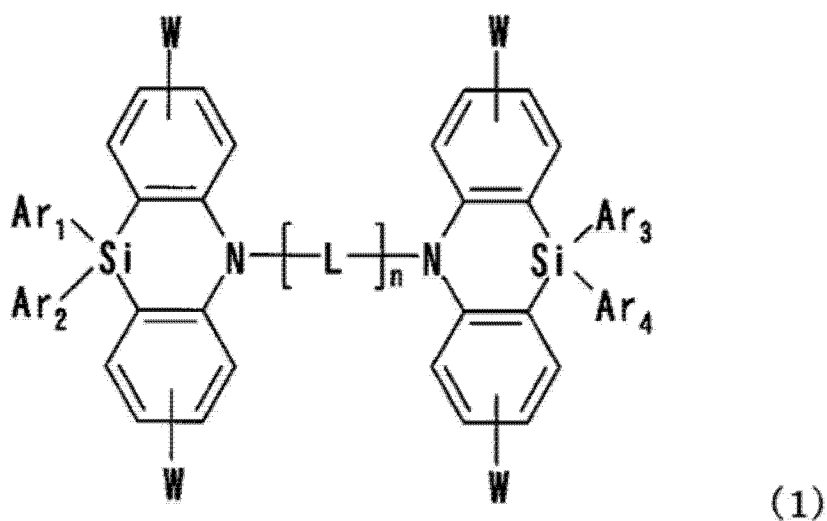
本发明提供一种新型有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件。其为包含下述式 (1) 表示的化合物的有机电致发光元件用材料。本发明的有机电致发光元件是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成, 在有机层中含有该有机电致发光元件用材料。该有机电致发光元件用材料适合作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料。式中, L 为含有至少 1 个芳香族杂环基的芳香族基, $Ar_1 \sim Ar_4$ 为芳香族基。



(1)



1. 一种有机电致发光元件用材料,其特征在于,包含通式(1)表示的化合物:



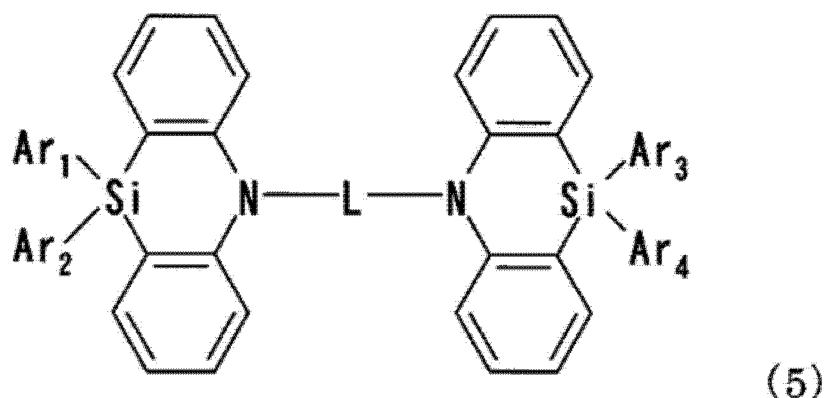
通式(1)中,L表示选自式(2)、(3)或(4)表示的碳数6~50的芳香族烃基或碳数3~50的芳香族杂环基的2价的芳香族基,n表示1~6的整数,在n为1的情况下,L为芳香族杂环基,在n为2以上的情况下,至少一个L为芳香族杂环基;式(2)、式(3)中,X分别独立地表示次甲基、取代次甲基、碳原子或氮,X的2个为碳原子;式(4)中,Y表示NR、氧、或硫,R表示碳数6~50的芳香族烃基或碳数3~50的芳香族杂环基,Z分别独立地表示次甲基、取代次甲基、碳原子或氮,Z的2个为碳原子;X或Z为取代次甲基的情况下的取代基分别独立地表示碳数1~30的烷基、碳数3~30的环烷基、碳数2~30的烯基、碳数2~30的炔基、碳数6~50的芳香族烃基或碳数3~50的芳香族杂环基;W分别独立

地表示氢、碳数 1 ~ 30 的烷基、碳数 3 ~ 30 的环烷基、碳数 2 ~ 30 的烯基、碳数 2 ~ 30 的炔基、碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基； $Ar_1 \sim Ar_4$ 分别独立地表示碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中,
通式 (1) 中, L 为式 (2) 或 (4) 表示的 2 价的芳香族基。

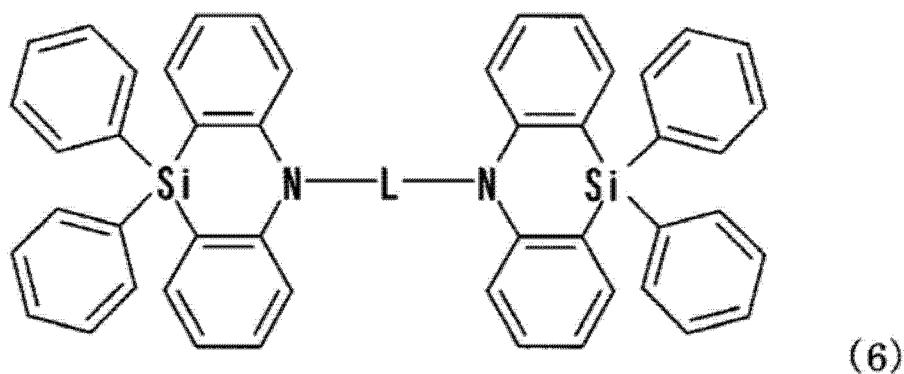
3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中,
通式 (1) 中, L 为式 (2) 或 (4) 表示的 2 价的芳香族基, 式 (2) 中的 X 的至少 1 个为氮,
式 (4) 中的 Z 的 6 个为次甲基, 2 个为碳原子。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中,
其为通式 (5) 表示的化合物:



通式 (5) 中, L 及 $Ar_1 \sim Ar_4$ 与通式 (1) 同义。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中,
其为通式 (6) 表示的化合物;



通式 (6) 中, L 与通式 (1) 同义。

6. 一种有机电致发光元件, 其特征在于, 在基板上层叠阳极、至少一个有机层及阴极而成, 具有含有权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的有机电致发光元件用材料的有机层。

7. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光元件, 其中,

所述含有有机电致发光元件用材料的有机层为选自由发光层、电子传输层、空穴传输层、电子阻挡层及空穴阻挡层组成的组中的至少一个层。

8. 根据权利要求 7 所述的有机电致发光元件, 其中,

所述含有有机电致发光元件用材料的有机层为含有磷光发光掺杂剂的发光层。

有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件,详细而言,涉及一种对包含有机化合物的发光层施加电场而放出光的薄膜型器件。

背景技术

[0002] 一般地对于有机电致发光元件(以下,称为有机 EL 元件)而言,作为其最简单的结构,由发光层及夹持该层的一对对向电极构成。即,在有机 EL 元件中,利用如下现象:在两电极间施加电场时,从阴极注入电子,从阳极注入空穴,它们在发光层中再结合并放出光。

[0003] 近年来,转向进行使用了有机薄膜的有机 EL 元件的开发。特别是为了提高发光效率,以提高来自电极的载流子注入效率为目的而进行电极种类的最优化,通过在电极间以薄膜的形式设置了包含芳香族二胺的空穴传输层和包含 8-羟基喹啉铝络合物(以下称为 Alq3)的发光层的元件的开发,完成了与以往使用有葱等单晶的元件相比大幅度的发光效率的改善,因此以在具有自发光、高速应答性这样的特征的高性能平板中的实用化为目标而得到进展。

[0004] 另外,作为提高元件的发光效率的尝试,还研究不使用荧光而使用磷光。以上述的设置了包含芳香族二胺的空穴传输层和包含 Alq3 的发光层的元件为代表的许多元件利用了荧光发光,但通过使用磷光发光、即利用来自三重激发态的发光,与以往的使用了荧光(单态)的元件相比,期待 3~4 倍左右的效率提高。出于该目的,对将香豆素衍生物、二苯甲酮衍生物作为发光层进行了研究,但只得到极低的亮度。另外,作为利用三重态的尝试,对使用铕络合物进行了研究,但其也达不到高效率的发光。近年来,如专利文献 1 中列举的那样以发光的高效率化、长寿命化为目的、以铕络合物等有机金属络合物为中心进行了大量研究。

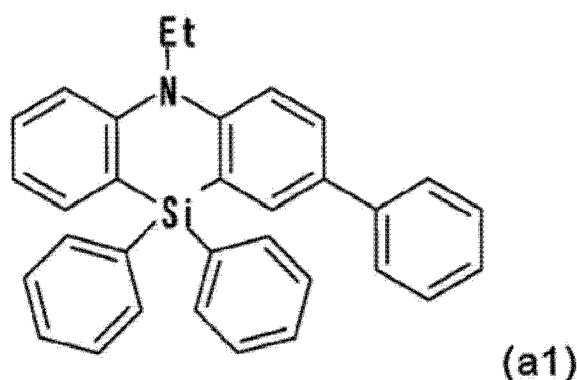
[0005] 为了得到高发光效率,与上述掺杂剂材料同时使用的主体材料是重要的。作为主体材料而提出的代表性的材料,可列举专利文献 2 所介绍的咔唑化合物 4,4'-双(9-咔唑基)联苯(以下称为 CBP)。CBP 在作为以三(2-苯基吡啶)铱络合物(以下称为 Ir(ppy)₃)为代表的绿色磷光发光材料的主体材料使用的情况下,显示比较良好的发光特性。另一方面,在作为蓝色磷光发光材料的主体材料使用的情况下,不能得到充分的发光效率。这起因于,由于 CBP 的最低激发三重态的能级比一般的蓝色磷光发光材料的最低激发三重态的能级低,因此蓝色磷光发光材料的三重激发能量移动至 CBP。即,由于磷光主体材料具有比磷光发光材料高的三重激发能量,因此可有效地约束磷光发光材料的三重激发能量,其结果达到高发光效率。以该能量约束效果改善为目的,在非专利文献 1 中通过 CBP 的结构改变来使三重激发能量提高,由此使双[2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C2'] (吡啶甲酰合(ピコリナト))铱络合物(以下称为 FIrpic)的发光效率提高。另外,在非专利文献 2 中,通过将 1,3-二咔唑基苯(以下称为 mCP)用于主体材料,通过同样的效果来改善发光效率。但是,对于这些材料,特别是从耐久性的观点出发,并不是在实用上能够满足的材料。

[0006] 另外,为了得到高发光效率,需要平衡良好的两电荷(空穴·电子)的注入传输特性。由于CBP相对于空穴传输能力而言电子传输能力差,发光层中的电荷的平衡被破坏,过量的空穴流出到阴极侧,招致发光层中的再结合概率的降低所导致的发光效率降低。进而,此时,由于发光层的再结合区域被限制在阴极侧的界面附近的窄的区域,因此使用Alq3那样的相对于Ir(ppy)₃最低激发三重态的能级低的电子传输材料的情况下,也可发生由于三重激发能量从掺杂剂向电子传输材料的移动所导致的发光效率降低。

[0007] 如上所述,为了在有机EL元件中得到高发光效率,需要具有高的三重激发能量、且在两电荷(空穴·电子)注入传输特性中可取得平衡的主体材料。进而,期望电化学方面稳定、同时具备高耐热性和优异的无定形稳定性的化合物,谋求进一步的改良。

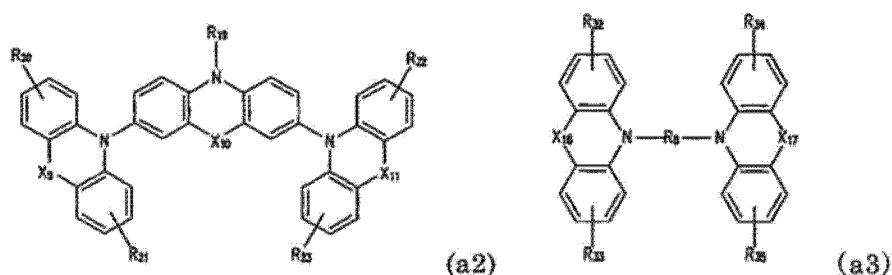
[0008] 另外,作为使用了在环中含有Si的环状化合物的有机EL元件,在专利文献3中公开有使用以下所示的化合物(a1)作为空穴传输层材料的有机EL元件。

[0009]



[0010] 另外,作为使用了在环中含有Si的环状化合物的有机EL元件,在专利文献4中公开有使用以下所示的化合物(a2)、(a3)作为空穴传输材料的有机EL元件。在此,X₁₀、X₁₁、X₁₆、X₁₇为CR₂、O、S、NR、SiR₂、或GeR₂,R₈为取代或未取代的亚烷基、或2价的芳香族烃基。但是,化合物(a2)是指三聚物,化合物(a3)是指用烃基连结的二聚物。

[0011]



[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:W001/041512A

[0015] 专利文献2:日本特开2001-313178号公报

[0016] 专利文献3:日本特开平8-302339号公报

[0017] 专利文献4:W02006/041263A

[0018] 非专利文献

[0019] 非专利文献1:Applied Physics Letters, 2003, 83, 569-571.

[0020] 非专利文献 2 :Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424.

发明内容

[0021] 发明所要解决的课题

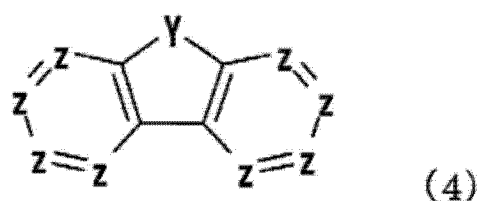
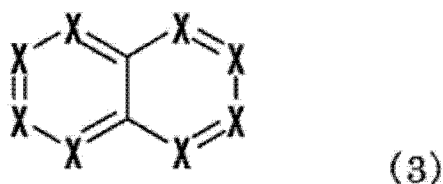
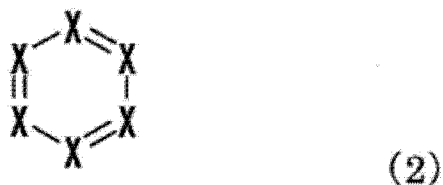
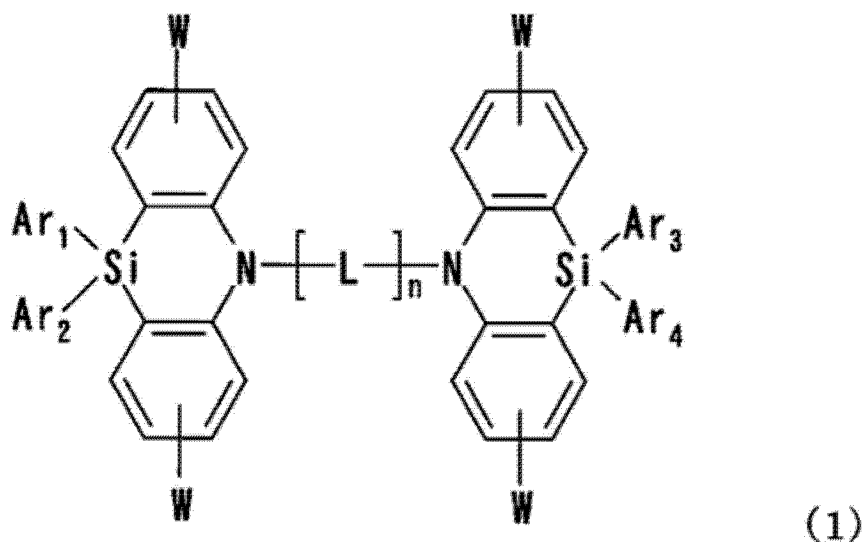
[0022] 为了将有机 EL 元件应用于平板显示器等显示元件,必须在改善元件的发光效率的同时充分地确保驱动时的稳定性。本发明是鉴于上述现状,其目的在于提供具有高效率且高驱动稳定性的实用上有用的有机 EL 元件及适于其的化合物。

[0023] 用于解决课题的手段

[0024] 本发明人等潜心研究的结果发现:将含有 Si 的环用芳香族杂环取代基连结的新型的化合物作为有机电致发光元件用材料具有优异的特性。而且发现,通过将其用于有机电致发光元件,可显现高效率、长寿命等优异的特性,进而完成了本发明。

[0025] 本发明涉及一种有机电致发光元件用材料,其特征在于,包含通式 (1) 表示的化合物。

[0026]



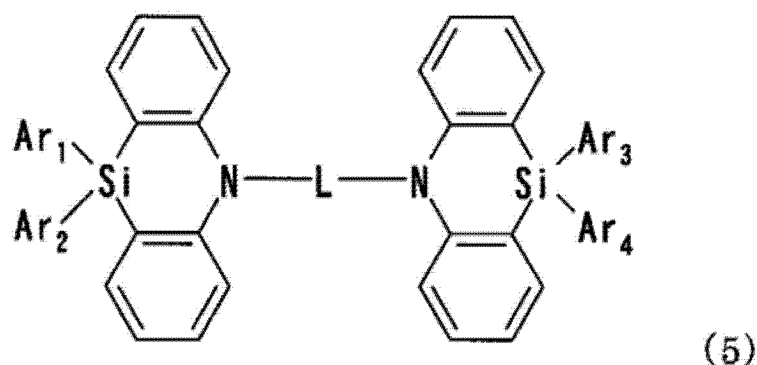
[0027] 通式 (1) 中, L 表示选自上述式 (2)、(3) 或 (4) 表示的碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基的 2 价的芳香族基, n 表示 1 ~ 6 的整数。n 为 1 的情况下, L 为芳香族杂环基, n 为 2 以上的情况下, 至少 1 个 L 为芳香族杂环基。式 (2)、式 (3) 中, X 分别独立地表示次甲基、取代次甲基、碳原子或氮, 任意 2 个为给予 2 价的基团的碳原子。式 (4) 中, Y 表示 NR、氧、硫, R 表示碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基, Z 分别独立地表示次甲基、取代次甲基、碳原子或氮, 任意 2 个为给予 2 价的基团的碳原子。X 或 Z 为取代次甲基的情况下的取代基分别独立地表示碳数 1 ~ 30 的烷基、碳数 3 ~ 30 的环烷基、碳数 2 ~ 30 的烯基、碳数 2 ~ 30 的炔基、碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。W 分别独立地为与上述取代次甲基的情况下的取代基相同的基团

或氢。Ar₁ ~ Ar₄ 分别独立地表示碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。

[0028] 上述通式 (1) 中, L 优选为式 (2) 或 (4) 表示的 2 价的芳香族基。另外, 优选式 (2) 中的 X 的至少 1 个为氮, 优选式 (4) 中的 Z 的 6 个为次甲基、2 个为碳原子。

[0029] 上述通式 (1) 表示的化合物中, 优选下述通式 (5) 表示的化合物。

[0030]



[0031] 通式 (5) 中, L、Ar₁ ~ Ar₄ 与通式 (1) 同义。优选的 Ar₁ ~ Ar₄ 为苯基。但是, 通式 (5) 中的 L 限制于 2 价的芳香族杂环基。

[0032] 另外, 本发明的其它方式涉及一种有机电致发光元件, 其特征在于, 其在基板上层叠阳极、至少一层有机层及阴极而成, 具有含有包含通式 (1) 表示的化合物的有机电致发光元件用材料的有机层。

[0033] 含有上述有机电致发光元件用材料的有机层优选为选自由发光层、电子传输层、空穴传输层、电子阻挡层及空穴阻挡层组成的组中的至少 1 个层, 更优选为含有磷光发光掺杂剂的发光层。

[0034] 发明的效果

[0035] 成为本发明的有机电致发光元件用材料的用芳香族杂环基连结的通式 (1) 表示的化合物 (以下, 也称为本发明的化合物) 对空穴传输性高的单元连结电子传输性高的芳香族杂环基, 通过提高电子传输性, 离子化电位、电子亲和力、三重激发能量的各种能量值的平衡变得良好。进而, 可以认为, 通过在空穴传输性高的单元中存在 HOMO、在电子传输性高的芳香族杂环基上存在 LUMO, 可以具有高耐电荷特性和良好的电荷平衡。

附图说明

[0036] 图 1 是表示有机 EL 元件的一个结构例的示意剖面图。

[0037] 图 2 是化合物 (1-25) 的 ¹H-NMR 图。

具体实施方式

[0038] 本发明的有机电致发光元件用材料包含通式 (1) 表示的化合物。

[0039] 通式 (1) 中, L 表示式 (2)、(3) 或 (4) 表示的 2 价的芳香族基, 优选为式 (2) 或 (4)。该 2 价的芳香族基为碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基, n 个 L 中的至少 1 个为芳香族杂环基。N 表示 1 ~ 6 的整数, 优选为 1 ~ 3, 进一步优选为 1。

[0040] W 分别独立地表示氢、碳数 1 ~ 30 的烷基、碳数 3 ~ 30 的环烷基、碳数 2 ~ 30 的

烯基、碳数 2 ~ 30 的炔基、碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。

[0041] $Ar_1 \sim Ar_4$ 分别独立地表示碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。

[0042] 式 (2)、式 (3) 中, X 分别独立地表示次甲基、取代次甲基、碳原子或氮。

[0043] 式 (4) 中, Y 表示 NR、氧或硫, R 表示碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基, Z 分别独立地表示次甲基、取代次甲基、碳原子或氮。

[0044] 由于 L 为 2 价的基团, 因此, 式 (2) ~ (4) 中的 2 个 X 或 Z 为给予 2 价的基团的碳原子。

[0045] X 或 Z 为取代次甲基的情况下的取代基与上述 W 的说明中列举的基团相同 (不包括氢)。

[0046] 式 (2) 中, 优选 6 个 X 中的 2 个为 C、0 ~ 3 个为 N、1 ~ 4 个为次甲基或取代次甲基, 更优选至少 1 个为 N。式 (3) 中, 优选 8 个 X 中的 2 个为 C、0 ~ 4 个为 N、2 ~ 6 个为次甲基或取代次甲基, 更优选至少 1 个为 N。式 (4) 中, 优选 8 个 Z 中的 2 个为 C、0 ~ 4 个为 N、2 ~ 6 个为次甲基或取代次甲基, 更优选 6 个为次甲基。

[0047] L 成为芳香族杂环基的情况下, 式 (2) 中, 优选 6 个 X 中的 2 个为 C、1 ~ 3 个为 N、1 ~ 3 个为次甲基或取代次甲基, 式 (3) 中, 优选 8 个 X 中的 2 个为 C、1 ~ 4 个为 N、2 ~ 5 个为次甲基或取代次甲基。

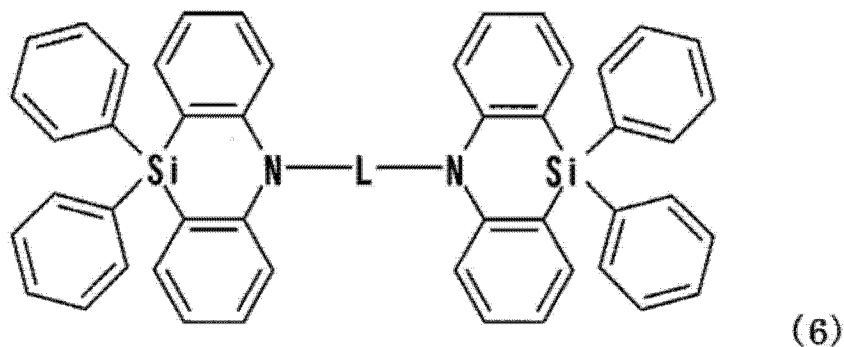
[0048] 另外, 式中的 X 或 Z 为次甲基或取代次甲基的情况下, 优选次甲基比取代次甲基多。更优选取代次甲基为 0 或 1。

[0049] 作为 L 为 2 价的无取代的芳香族基的情况的具体例, 可列举从苯、萘等中去除了 2 个氢而产生的芳香族烃基; 和从二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、异喹啉、呋唑、茶啉、酞嗪、喹啉、喹喔啉、噌啉、喹啉及蝶啶等中去除了 2 个氢而产生的芳香族杂环基。优选可列举从苯或萘中去除了 2 个氢而产生的芳香族烃基和从二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、或呋唑中去除了 2 个氢而产生的芳香族杂环基, 更优选可列举从二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡啶、三嗪、或呋唑中去除了 2 个氢而产生的芳香族杂环基。这些 2 价的无取代的芳香族基优选为单环的芳香族基或 2 ~ 3 环缩合成的芳香族基。

[0050] L 为 2 价的无取代的芳香族基的情况为式 (2) 或 (3) 中 X 为次甲基或氮的情况、和式 (4) 中 Z 为次甲基或氮、Y 为氧或硫的情况。L 为芳香族杂环基的情况为式 (2) 或 (3) 中、X 的至少 1 个为氮的情况和为式 (4) 的情况。

[0051] n 为 1 的情况下, L 为 2 价的芳香族杂环基。通式 (1) 中, n 为 1 且 W 为 H 的情况下, 用上述通式 (5) 表示。在此, L、 $Ar_1 \sim Ar_4$ 与通式 (1) 同义, 但 L 限制于芳香族杂环基。另外, 通式 (5) 中, $Ar_1 \sim Ar_4$ 为苯基的情况下, 用通式 (6) 表示。这些物质为优选的化合物之一。

[0052]



[0053] n 为 2 以上的情况下, 连结有 n 个 L, 但被连结的芳香族基可以相同, 也可以不同, 结合的连接位置没有限定。至少 1 个为芳香族杂环基。

[0054] 作为连结 n 个 L 而产生的无取代的芳香族基的具体例, 可列举从联吡啶、联嘧啶、联三嗪、三联吡啶、双三嗪苯 (ビストリアジルベンゼン)、双呋唑基苯、呋唑基联苯、双呋唑基联苯、呋唑基三联苯、苯基吡啶、苯基呋唑、二苯基呋唑、二苯基吡啶、苯基嘧啶、二苯基嘧啶、苯基三嗪、二苯基三嗪、苯基二苯并呋喃、苯基二苯并噻吩、二苯基二苯并呋喃、二苯基二苯并噻吩、联二苯并呋喃、联二苯并噻吩、双二苯并呋喃基苯、双二苯并噻吩基苯 (ビスジベンゾチオフエニルベンゼン) 等中去除了 2 个氢而产生的 2 价的基团。

[0055] 构成 L 的芳香族基可以具有取代基, 相当于通式 (2)、(3) 或 (4) 中、X 或 Z 为取代次甲基的情况、和 Y 为 NR 的情况。

[0056] 通式 (2)、(3) 或 (4) 中, 作为 X 或 Z 为取代次甲基的情况下的取代基, 表示碳数 1 ~ 30 的烷基、碳数 3 ~ 30 的环烷基、碳数 2 ~ 30 的烯基、碳数 2 ~ 30 的炔基、碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基、碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。优选为碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 3 ~ 10 的环烷基、碳数 2 ~ 10 的烯基、碳数 2 ~ 10 的炔基、碳数 6 ~ 24, 更优选为 6 ~ 12 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 19, 更优选为 3 ~ 10 的芳香族杂环基。芳香族烃基或芳香族杂环基可以为单环, 也可以为缩合环, 但优选 1 ~ 3 环的单环或缩合环。

[0057] 作为烷基的具体例, 可列举: 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基, 优选可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基。上述烷基可以为直链, 也可以为支链。

[0058] 作为环烷基的具体例, 可列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、十氢萘基, 优选为环己基。

[0059] 作为烯基或炔基的具体例, 可列举: 乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基, 优选列举乙烯基、丙烯基、丁烯基、乙炔基、丙炔基。上述烯基及炔基可以为直链, 也可以为支链。

[0060] 作为芳香族烃基或芳香族杂环基的具体例, 可列举从苯、并环戊二烯、茚、萘、甘菊环、庚搭烯、辛搭烯 (オクタレン)、苯并二茚、茈萘、菲、蒽、三茚 (trindene)、荧蒽、醋菲烯、苯并茈萘、苯并菲、芘、稠二萘 (クリセン)、丁苯、并四苯、七曜烯、苝、花、戊芬、并五苯、亚四苯基、苯并 [j] 苯并茈萘 (cholanthrylene)、螺烯、己芬、玉红省、晕苯、联三萘、庚芬、吡蒽、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、咕吨、Oxathrene、二苯并呋喃、迫咕吨并咕吨、噻吩、噻吨、噻蒽、吩噻噻、硫茚、异硫茚、噻吩 [2, 3-b] 并噻吩 (チオフテン)、萘并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡唑、碇唑、硒唑、噻唑、异噻唑、噁唑、呋喃、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、吡

噪嗟、咧噪、异咧噪、咧唑、嘌呤、喹嗟、异喹啉、咪唑、咪唑、萘啶、酞嗟、喹唑啉、苯并二氮杂卓（ベンゾジアゼピン）、喹喔啉、噌啉、喹啉、蝶啶、菲啶、吡啶、萘啶间二氮杂苯、菲绕啉、吩嗟、咪啉、吩噻嗟、吩噻嗟、吩噻嗟、吩噻嗟、吡啶并 [2, 3-b] [1, 8] 萘啶 (anthryridine)、苯并噻唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并异噻唑或这些芳香环多个连结而成的芳香族化合物等中去除 1 个氢而产生的 1 价的基团。优选可列举从苯、萘、菲、蒽、苯并菲、芘、丁苯、并四苯、芘、戊芬、并五苯、呋喃、苯并呋喃、咕吨、二苯并呋喃、噻吩、噻吨、噻蒽、硫茛、二苯并噻吩、吡咯、吡唑、噻唑、噻唑、吡啶、吡嗟、噻啶、哒嗟、三嗟、咧噪、咪唑、咪唑、萘啶、喹啉、菲绕啉、咪啉、苯并噻唑、苯并咪唑、苯并噻唑、或这些芳香环多个连结而成的芳香族化合物中去除 1 个氢而产生的 1 价的基团。

[0061] 另外,芳香族杂环基优选在环中具有1~3个氮、氧或硫。芳香族烃基或芳香族杂环基多个连结的情况下,连结的芳香族环的数优选为1~5,更优选为1~3。

[0062] 另外,芳香族烃基或芳香族杂环基可以具有取代基,优选的取代基为碳数1~6的烷基。

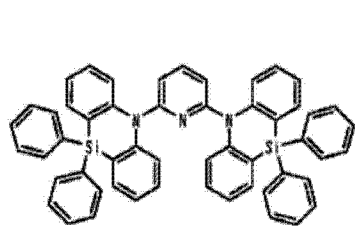
[0063] 式(4)中,Y为NR的情况下的R为碳数6~50的芳香族烃基或碳数3~50的芳香族杂环基,优选为碳数6~24的芳香族烃基或碳数3~19的芳香族杂环基。芳香族烃基或芳香族杂环基的具体例与作为取代次甲基的取代基说明的芳香族烃基或芳香族杂环基同样。

[0064] 通式(1)中,W 分别独立地为氢或烷基等基团。作为烷基等基团及其具体例,与作为取代次甲基的取代基说明的烷基等基团同样。W 优选为氢。

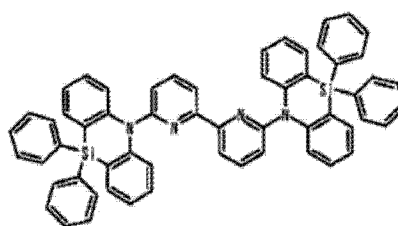
[0065] 通式(1)中, Ar₁ ~ Ar₄ 分别独立地表示碳数 6 ~ 50 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 50 的芳香族杂环基。优选为碳数 6 ~ 24, 更优选为 6 ~ 12 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 19, 更优选为 3 ~ 10 的芳香族杂环基。进一步优选为苯基。芳香族烃基或芳香族杂环基的具体例与取代次甲基的取代基中说明的芳香族烃基或芳香族杂环基同样。

[0066] 以下示出通式(1)表示的本发明的化合物的具体例,但本发明的化合物并不限于这些。

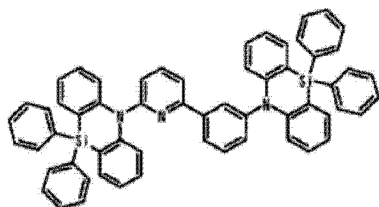
[0067]



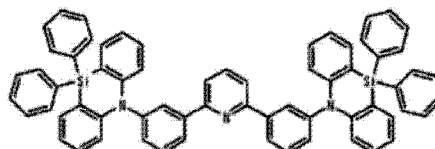
(1-1)



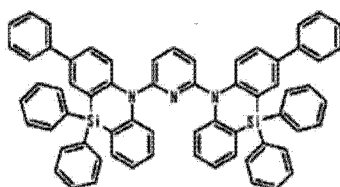
(1-2)



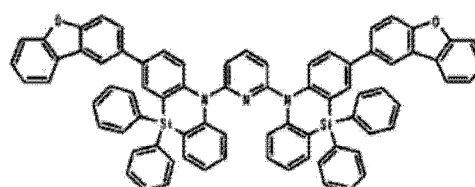
(1-3)



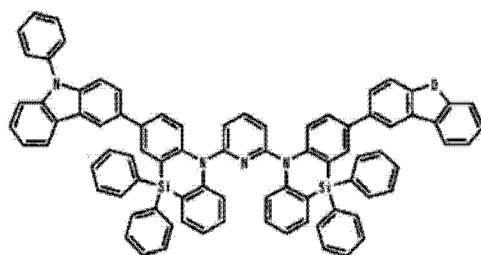
(1-4)



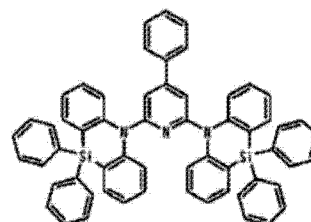
(1-5)



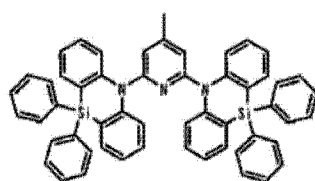
(1-6)



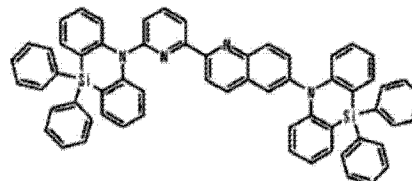
(1-7)



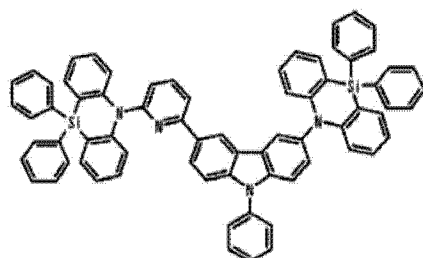
(1-8)



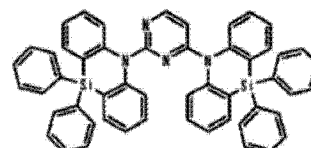
(1-9)



(1-10)

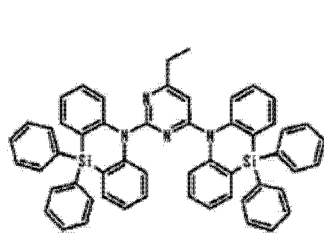


(1-11)

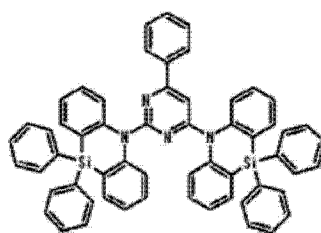


(1-12)

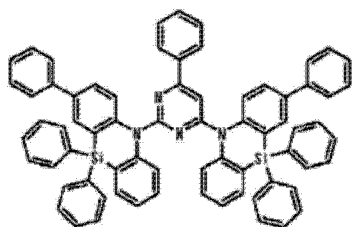
[0068]



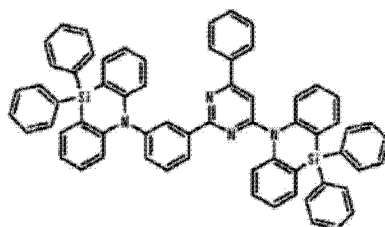
(1-13)



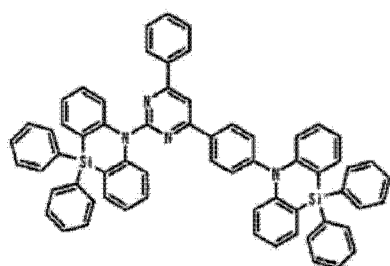
(1-14)



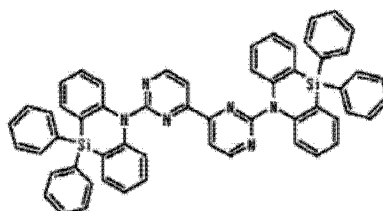
(1-15)



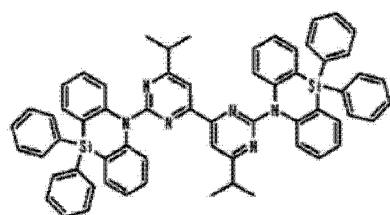
(1-16)



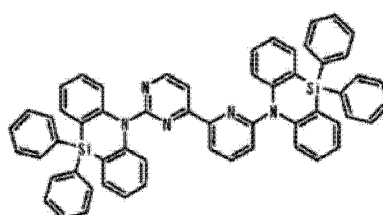
(1-17)



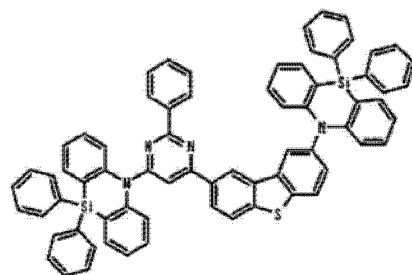
(1-18)



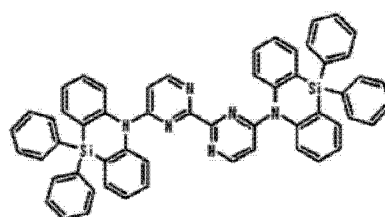
(1-19)



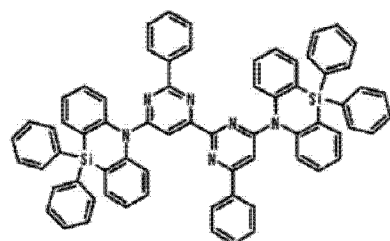
(1-20)



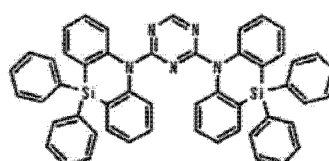
(1-21)



(1-22)

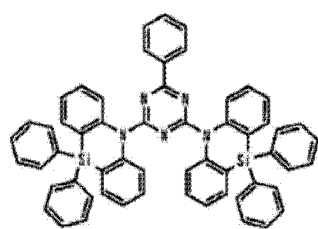


(1-23)

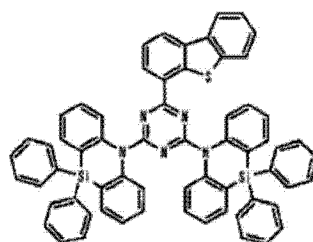


(1-24)

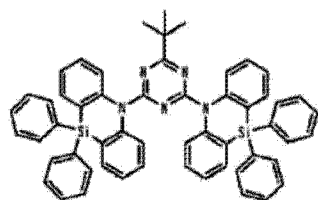
[0069]



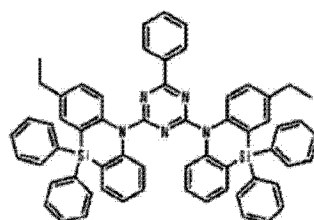
(1-25)



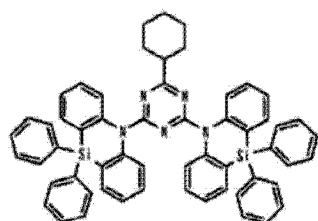
(1-26)



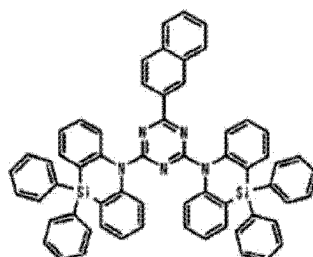
(1-27)



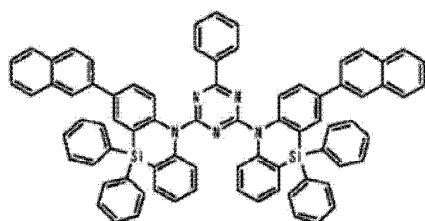
(1-28)



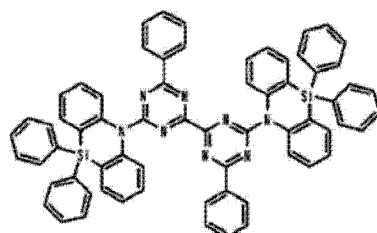
(1-29)



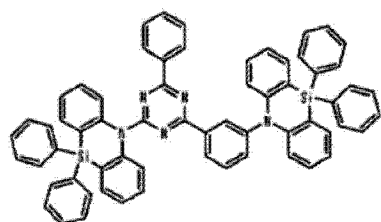
(1-30)



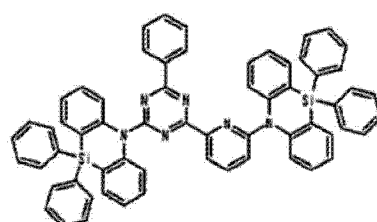
(1-31)



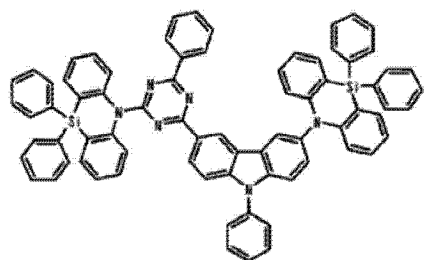
(1-32)



(1-33)

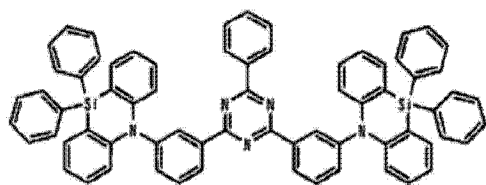


(1-34)

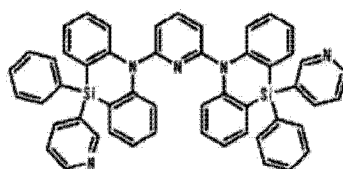


(1-35)

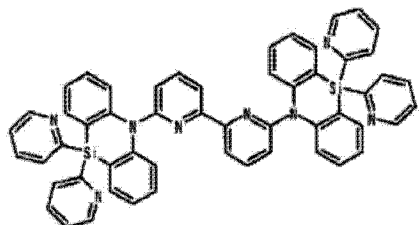
[0070]



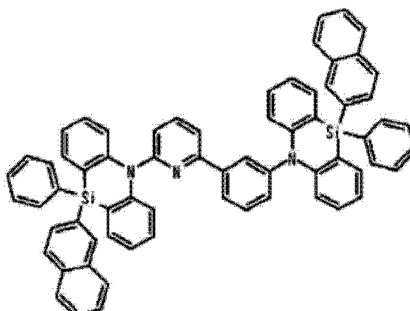
(1-36)



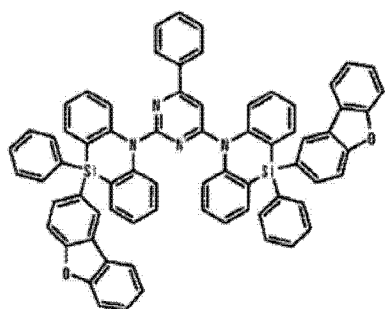
(1-37)



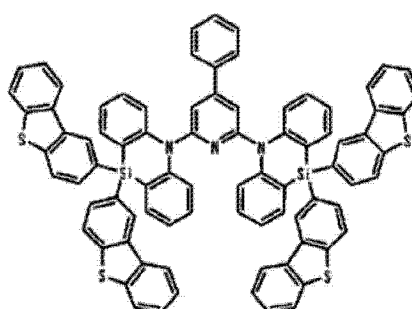
(1-38)



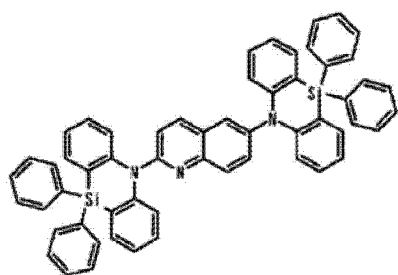
(1-39)



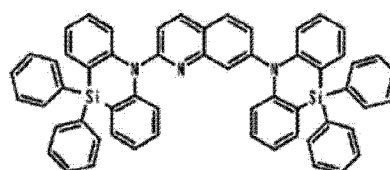
(1-40)



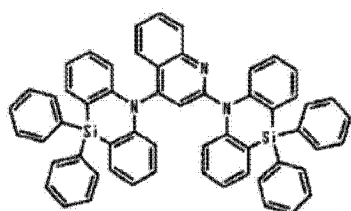
(1-41)



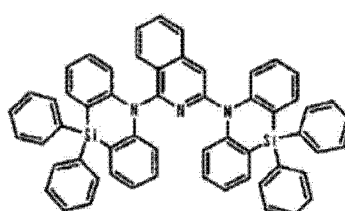
(2-1)



(2-2)

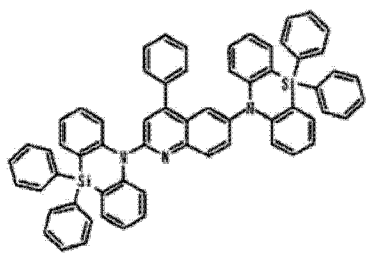


(2-3)

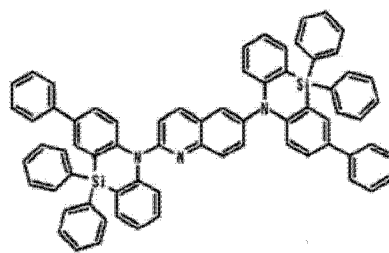


(2-4)

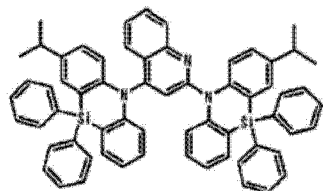
[0071]



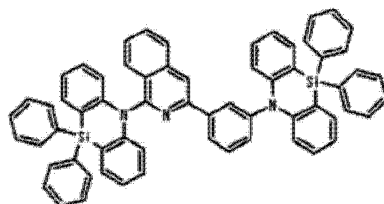
(2-5)



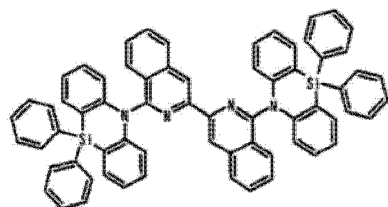
(2-6)



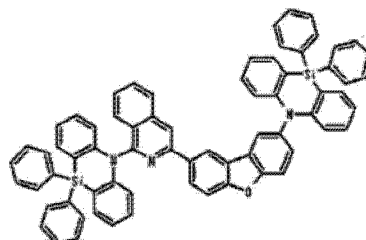
(2-7)



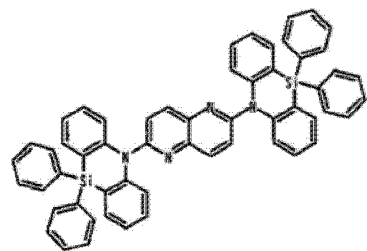
(2-8)



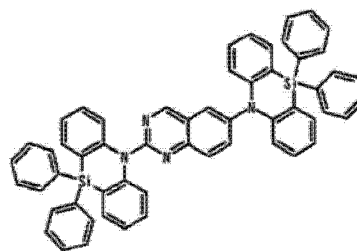
(2-9)



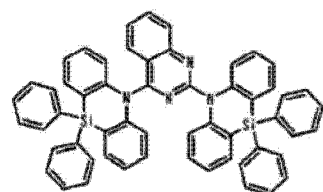
(2-10)



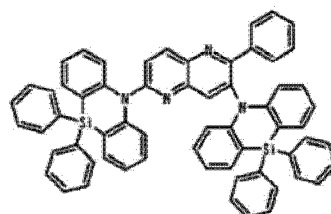
(2-11)



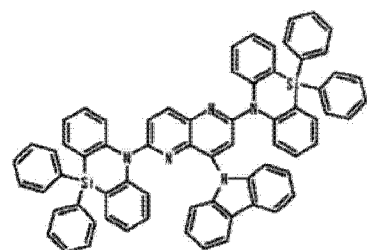
(2-12)



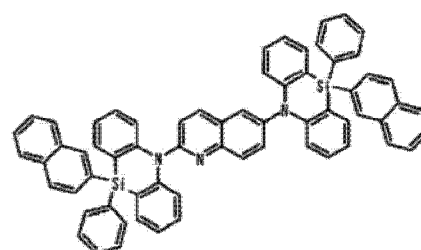
(2-13)



(2-14)

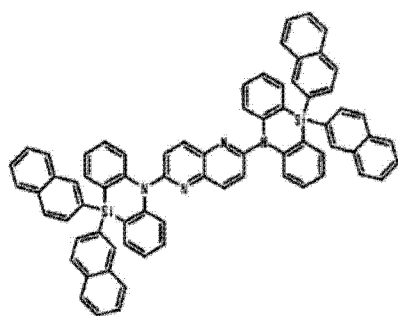


(2-15)

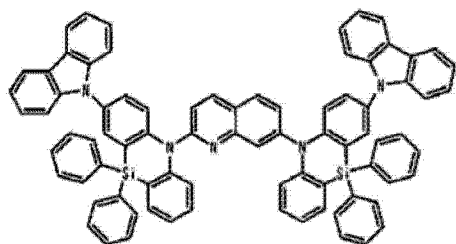


(2-16)

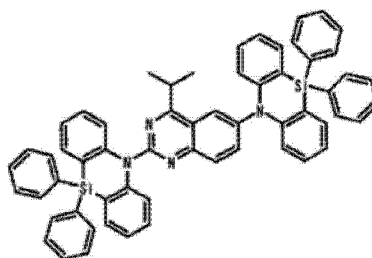
[0072]



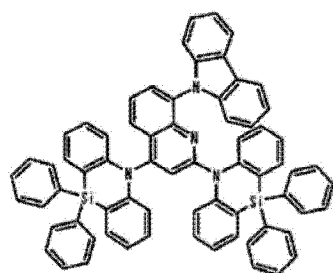
(2-17)



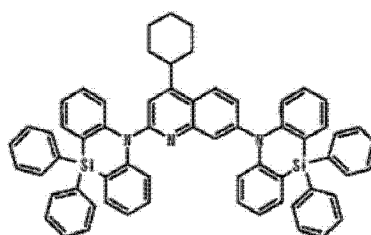
(2-18)



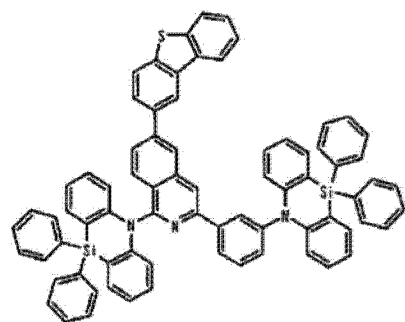
(2-19)



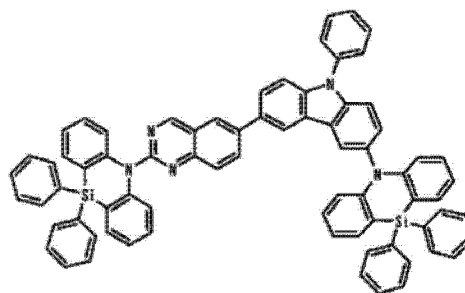
(2-20)



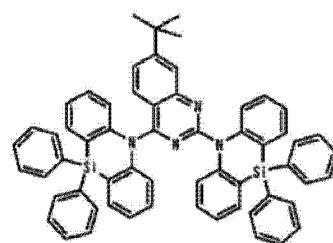
(2-21)



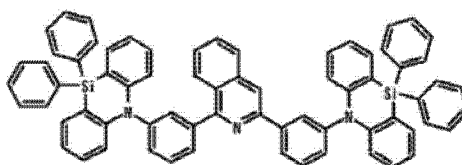
(2-22)



(2-23)

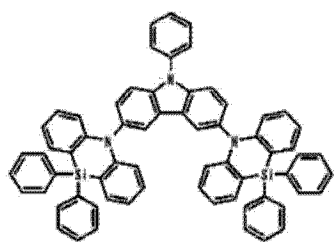


(2-24)

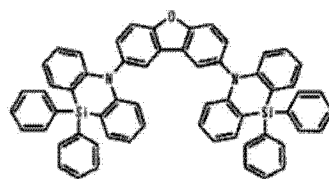


(2-25)

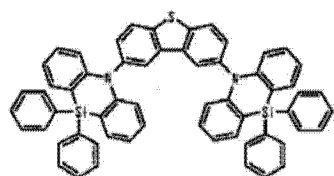
[0073]



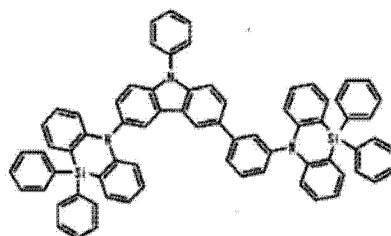
(3-1)



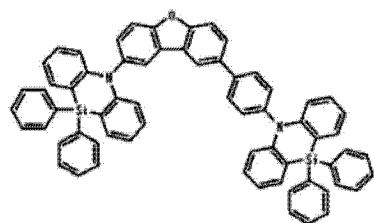
(3-2)



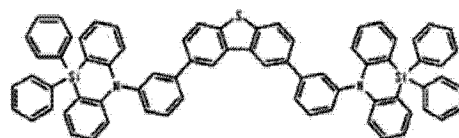
(3-3)



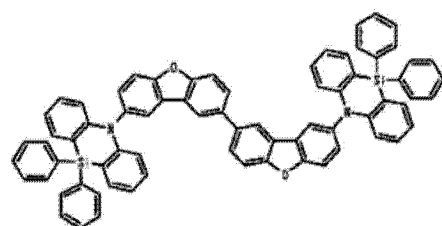
(3-4)



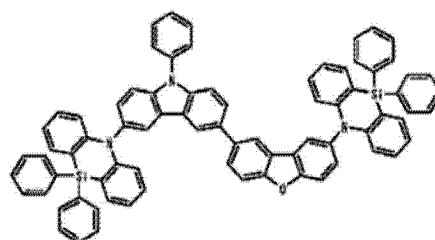
(3-5)



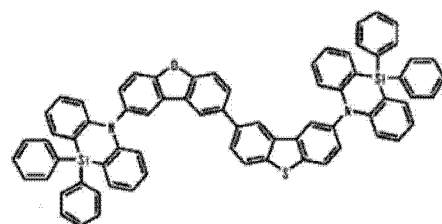
(3-6)



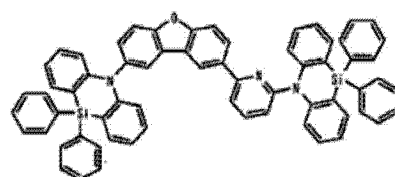
(3-7)



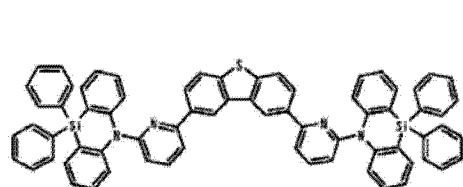
(3-8)



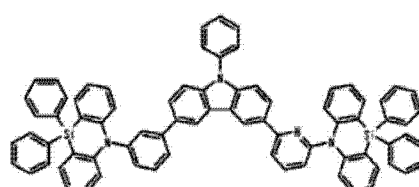
(3-9)



(3-10)

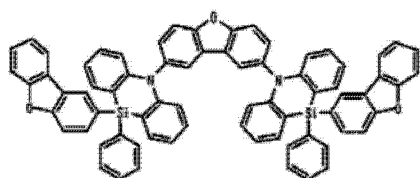


(3-11)

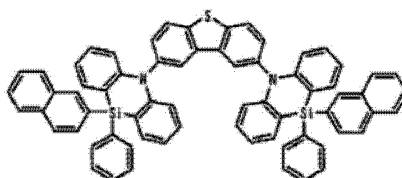


(3-12)

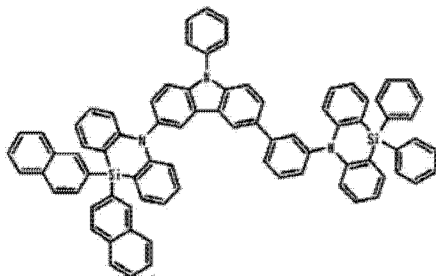
[0074]



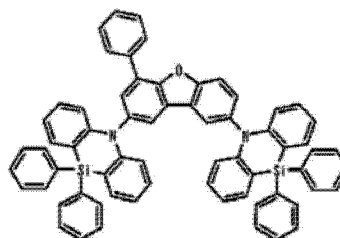
(3-13)



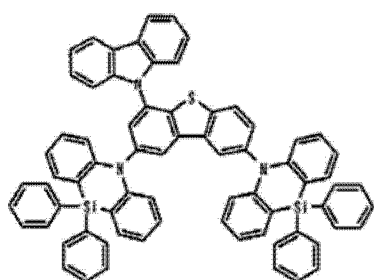
(3-14)



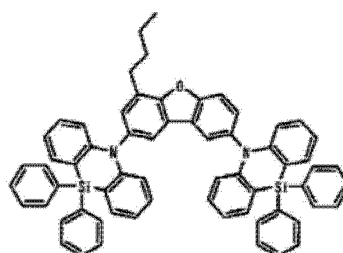
(3-15)



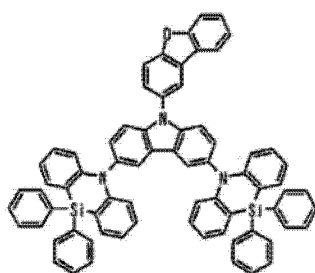
(3-16)



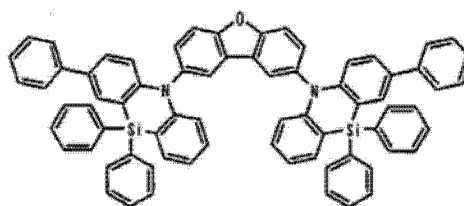
(3-17)



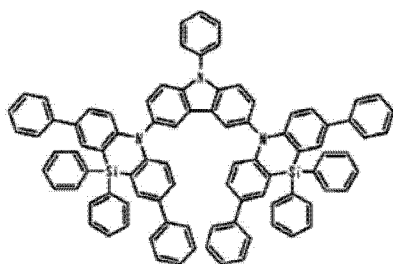
(3-18)



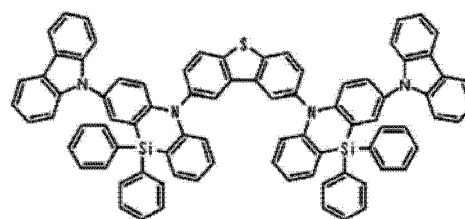
(3-19)



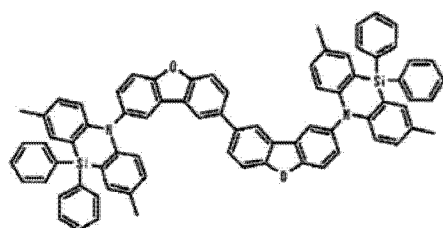
(3-20)



(3-21)

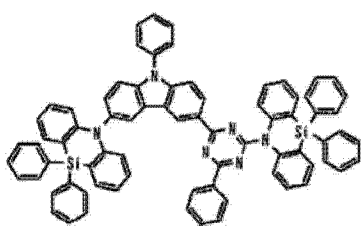


(3-22)

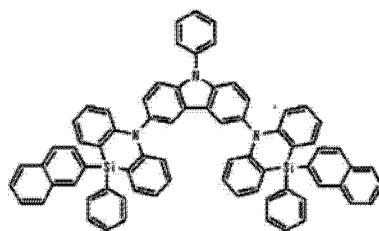


(3-23)

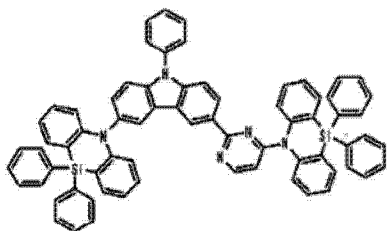
[0075]



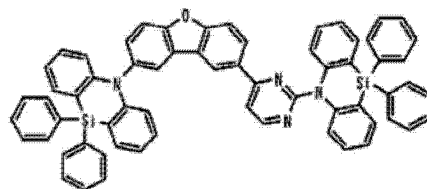
(3-24)



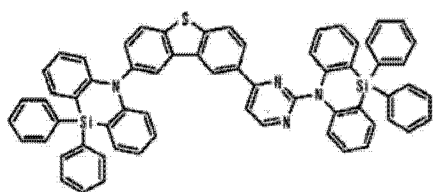
(3-25)



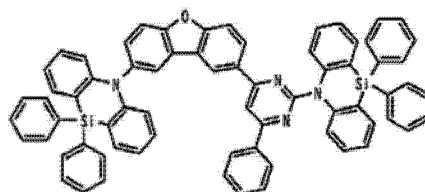
(3-26)



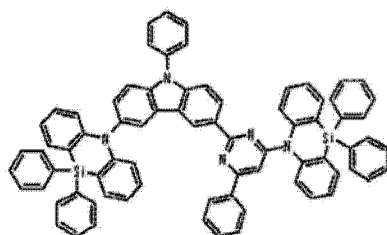
(3-27)



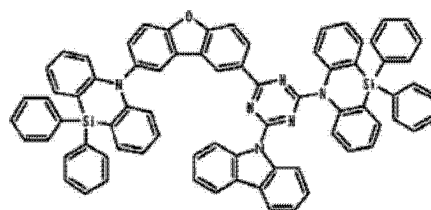
(3-28)



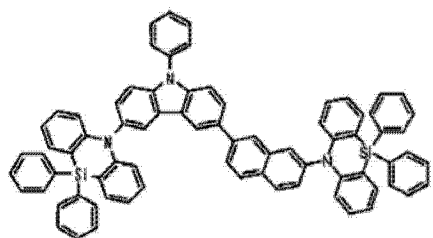
(3-29)



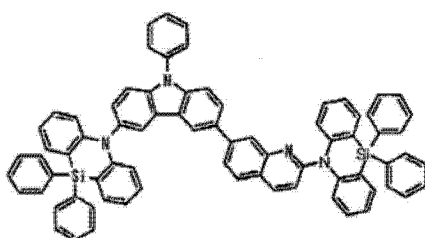
(3-30)



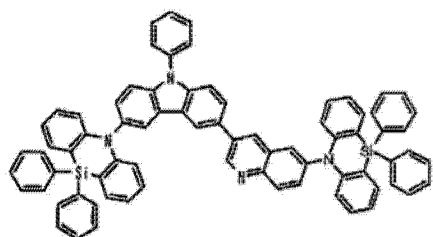
(3-31)



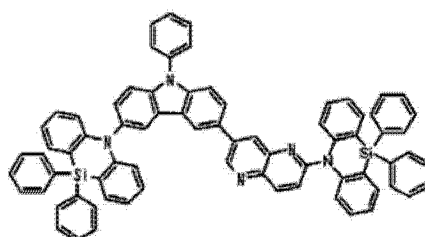
(3-32)



(3-33)



(3-34)



(3-35)

[0076] 下面,对本发明的有机 EL 元件用材料及本发明的有机 EL 元件进行说明。本发明的有机 EL 元件用材料包含通式 (1) 表示的本发明的化合物。通式 (1) 表示的化合物为本

发明的有机电致发光元件用材料。

[0077] 本发明的有机 EL 元件用材料可以与其它有机 EL 元件用材料混合使用,另外,可以含有各种掺杂剂。作为掺杂剂,可以使用例如:香豆素、喹吖酮、红荧烯、芪系衍生物及荧光色素、铱络合物、铂络合物等贵金属络合物。

[0078] 本发明的有机 EL 元件是在基板上层叠阳极、至少一个有机层及阴极而成的有机电致发光元件,其中,具有含有本发明的有机 EL 元件用材料的有机层。

[0079] 具体而言,为在基板上层叠阳极、至少 1 个有机层及阴极而成的有机 EL 元件,为在上述至少 1 个有机层中含有上述的本发明的化合物或有机 EL 元件用材料的有机 EL 元件。含有本发明的化合物的有机层优选为选自自由发光层、电子传输层、空穴传输层、电子阻挡层及空穴阻挡层构成的组中的至少一个层,更优选为含有磷光发光掺杂剂的发光层。

[0080] 对本发明的有机 EL 元件的结构一边参照图 1 一边进行说明,但本发明的有机 EL 元件的结构完全不限于图示的结构。

[0081] 图 1 是表示用于本发明的一般的有机 EL 元件的结构例的剖面图,1 表示基板,2 表示阳极,3 表示空穴注入层,4 表示空穴传输层,5 表示发光层,6 表示电子传输层,7 表示阴极。本发明的有机 EL 元件中,可以与发光层邻接地具有激子阻挡层,另外,也可以在发光层和空穴注入层之间具有电子阻挡层。激子阻挡层也可以插入发光层的阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以同时插入两者。本发明的有机 EL 元件中,具有基板、阳极、发光层及阴极作为必须的层,但可以在必须的层以外的层中具有空穴注入传输层、电子注入传输层,进而可以在发光层和电子注入传输层之间具有空穴阻挡层。予以说明,空穴注入传输层是指空穴注入层和空穴传输层的任一者或两者,电子注入传输层是指电子注入层和电子传输层的任一者或两者。

[0082] 予以说明,也可以为与图 1 相反的结构、即在基板 1 上依次层叠阴极 7、电子传输层 6、发光层 5、空穴传输层 4、阳极 2,此时,也可以根据需要追加层、或省略层。

[0083] 本发明的化合物或有机 EL 元件用材料在有机 EL 元件中的任一层中也可以使用。优选在发光层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层中使用,特别优选作为发光层、电子传输层、空穴阻挡层使用。

[0084] - 基板 -

[0085] 本发明的有机 EL 元件优选支撑于基板。对于该基板,没有特别限制,为自以往在有机 EL 元件中常用的基板即可,例如可以使用包含玻璃、透明塑料、石英等的材料。

[0086] - 阳极 -

[0087] 作为有机 EL 元件中的阳极,优选使用以功函数大(4eV 以上)的金属、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的阳极。作为这样的电极物质的具体例,可列举 Au 等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 SnO_2 、ZnO 等导电性透明材料。另外,还可以使用 IDIXO(In_2O_3 -ZnO) 等可制作非晶质、透明导电膜的材料。对于阳极而言,可以将这些电极物质通过蒸镀、溅射等方法形成薄膜、通过光刻法形成所期望形状的图案,或者在不怎么需要图案精度的情况下(100 μm 以上左右)、也可以在上述电极物质的蒸镀、溅射时经由所期望形状的掩模形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物那样可涂布的物质,的情况下,也可以使用印刷方式、涂敷方式等湿式成膜法。在从该阳极取出发光的情况下,优选使透过率大于 10%,另外,作为阳极的薄层电阻优选数百 $\Omega/\square$ 以下。进而,膜厚也取决于材料,但通常

在 10 ~ 1000nm、优选 10 ~ 200nm 的范围内选择。

[0088] - 阴极 -

[0089] 另一方面,作为阴极,可使用以功函数小(4eV 以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的阴极。作为这种电极物质的具体例,可列举:钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟、铟/铝混合物、稀土金属等。其中,从电子注入性及对氧化等的耐久性方面考虑,适宜的是电子注入性金属与功函数的值比其大且稳定的金属即第二金属的混合物、例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟/铝混合物、铝等。阴极可以通过将这些电极物质利用蒸镀、溅射等方法使其形成薄膜来制作。另外,作为阴极的薄层电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常在 10nm ~ 5 μm 、优选 50 ~ 200nm 的范围内选择。予以说明,为了使发出的光透过,如果有机 EL 元件的阳极或阴极的任一者为透明或半透明,则发光亮度提高,是合适的。

[0090] 另外,在阴极中以 1 ~ 20nm 的膜厚制作上述金属之后,通过在其上制作阳极的说明中列举的导电性透明材料,可以制作透明或半透明的阴极,可以通过应用其来制作阳极和阴极的两者具有透过性的元件。

[0091] - 发光层 -

[0092] 发光层可以为荧光发光层、磷光发光层的任一层,但优选为磷光发光层。

[0093] 发光层为荧光发光层的情况下,荧光发光材料可以单独使用至少 1 种荧光发光材料,但优选使用荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂、含有主体材料。

[0094] 作为发光层中的荧光发光材料,可以使用本发明的化合物,但将该化合物在其它任一有机层中使用的情况下,可通过许多的专利文献等得知,因此,也可以从它们中选择。可列举例如:苯并噁唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯乙炔基苯衍生物、聚苯衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、蔡二甲酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、缩合芳香族化合物、紫环酮(ペリノン)衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、醛连氮衍生物、吡咯烷(ピラリジン)衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙炔基蒽衍生物、喹吖酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、环戊二烯衍生物、苯乙炔基胺衍生物、二酮吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基(ジメチリジン)化合物、以 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、吡咯亚甲基衍生物的金属络合物、稀土络合物、过渡金属络合物为代表的各种金属络合物等、聚噻吩、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙炔基等聚合物化合物、有机硅烷衍生物等。优选可列举缩合芳香族化合物、苯乙炔基化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、吡咯亚金属络合物、过渡金属络合物、钪系元素络合物,更优选可列举蔡并蔡、苝、稠二蔡、苯并菲、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、并五苯、苳、荧蒽、苳并荧蒽(アセナフソフルオランテン)、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]蔡并蔡、并六苯、二苯并苳、蔡并[2,1-f]异喹啉、 α -蔡并菲啶(α -ナフトフェナントリジン)、菲并噁唑、喹啉并[6,5-f]喹啉、苯并蔡并噻吩等。这些物质可以具有芳基、杂芳香环基、二芳基氨基、烷基作为取代基。

[0095] 将上述荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂使用、且含有主体材料的情况下,发光层中所含有的荧光发光掺杂剂的量可在 0.01 ~ 20 重量%、优选 0.1 ~ 10 重量%的范围。

[0096] 通常,有机 EL 元件由阳极、阴极的两电极将电荷注入于发光物质、生成激发状态的发光物质并使其发光。电荷注入型的有机 EL 元件的情况下,生成的激子中,据说被激

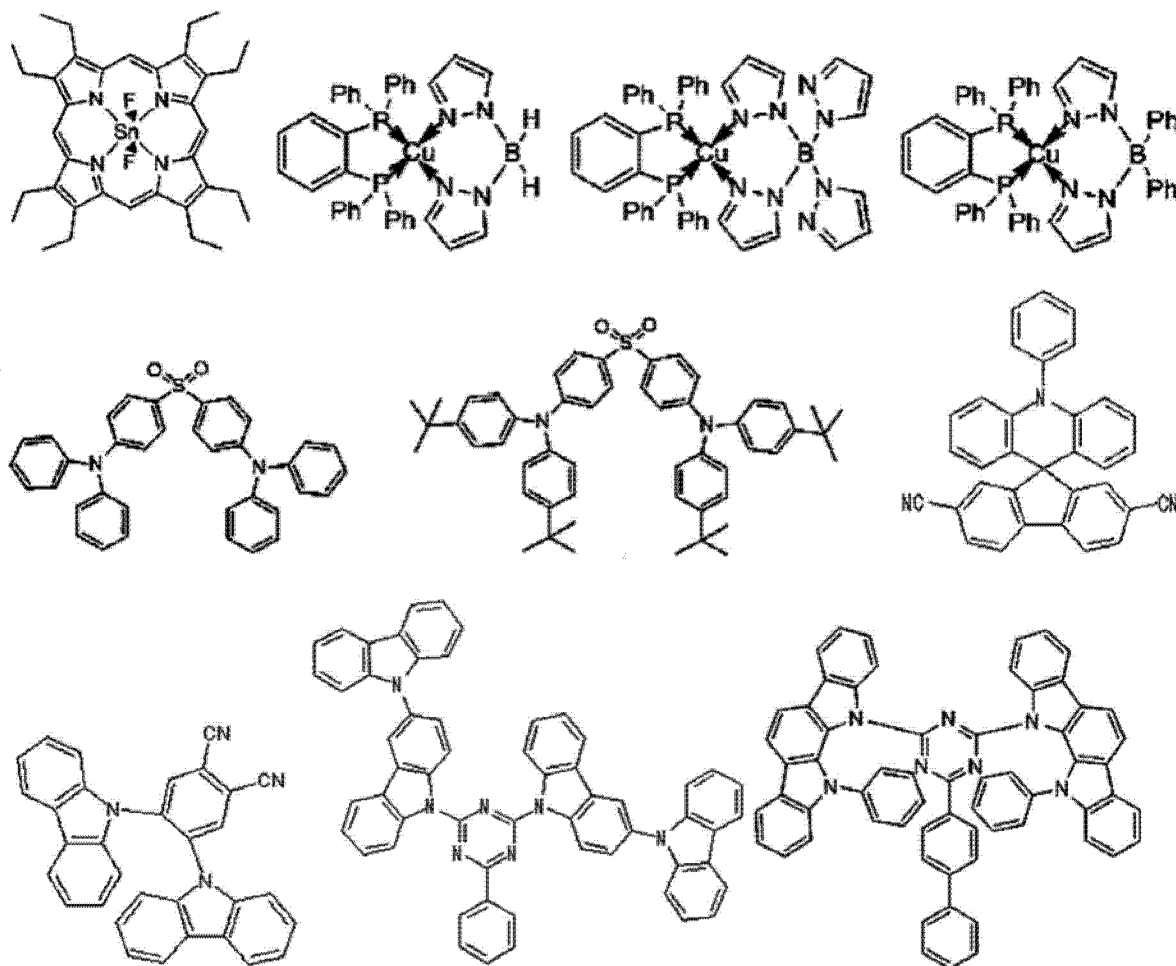
发为激发单重态的物质为 25%，剩余 75% 被激发为激发三重态。如几个文献中已知的那样，已知有特定的荧光发光物质的能量通过系间窜越等而向激发三重态转移后，通过三重态-三重态湮灭或热能量的吸收，而反系间窜越至激发单重态并放射荧光，显现热活性延迟荧光。使用有本发明的化合物的有机 EL 元件也可以显现延迟荧光。该情况下，也可以包含荧光发光及延迟荧光发光的两者。其中，发光的一部分或部分地可以为来自主体材料的发光。

[0097] 发光层为延迟荧光发光层的情况下，也可以在发光层中单独使用延迟荧光材料，但优选将延迟荧光材料作为延迟荧光发光掺杂剂使用、且混合主体材料。

[0098] 作为发光层中的延迟荧光发光材料，可以使用本发明化合物，但也可以从公知的延迟荧光发光材料中选择。可列举例如非专利文献 Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011) 中所记载的吡啶并咪唑衍生物、Nature 492, 234 (2012) 中所记载的咪唑衍生物等，但并不限定于这些化合物。

[0099] 下述表示延迟荧光材料的具体例，但并不限定于下述的化合物。

[0100]



[0101] 将上述延迟荧光发光材料作为延迟荧光发光掺杂剂使用、且含有主体材料的情况下，发光层中所含有的延迟荧光发光掺杂剂的量可在 0.01 ~ 50 重量%、优选 0.1 ~ 20 重量%、更优选 0.01 ~ 10% 的范围。

[0102] 作为发光层中的延迟荧光主体材料，可以使用本发明化合物，但也可以从本发明

化合物以外的化合物中选择。可以使用例如萘、蒽、菲、芘、稠二萘、萘并萘、苯并菲、茈、蒹、蒽、芴、茚等具有缩合芳基环的化合物或其衍生物、N, N' - 二萘基 -N, N' - 二苯基 -4, 4' - 二苯基 -1, 1' - 二胺等的芳香族胺衍生物、以三 (8- 喹啉) 铝 (III) 为代表的金属螯合化类噁星 (oxinoid) 化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、呋唑衍生物、吡啶并呋唑衍生物、三嗪衍生物、聚合物系中可以使用聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚茚衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基硅烷衍生物等, 但没有特别限定。

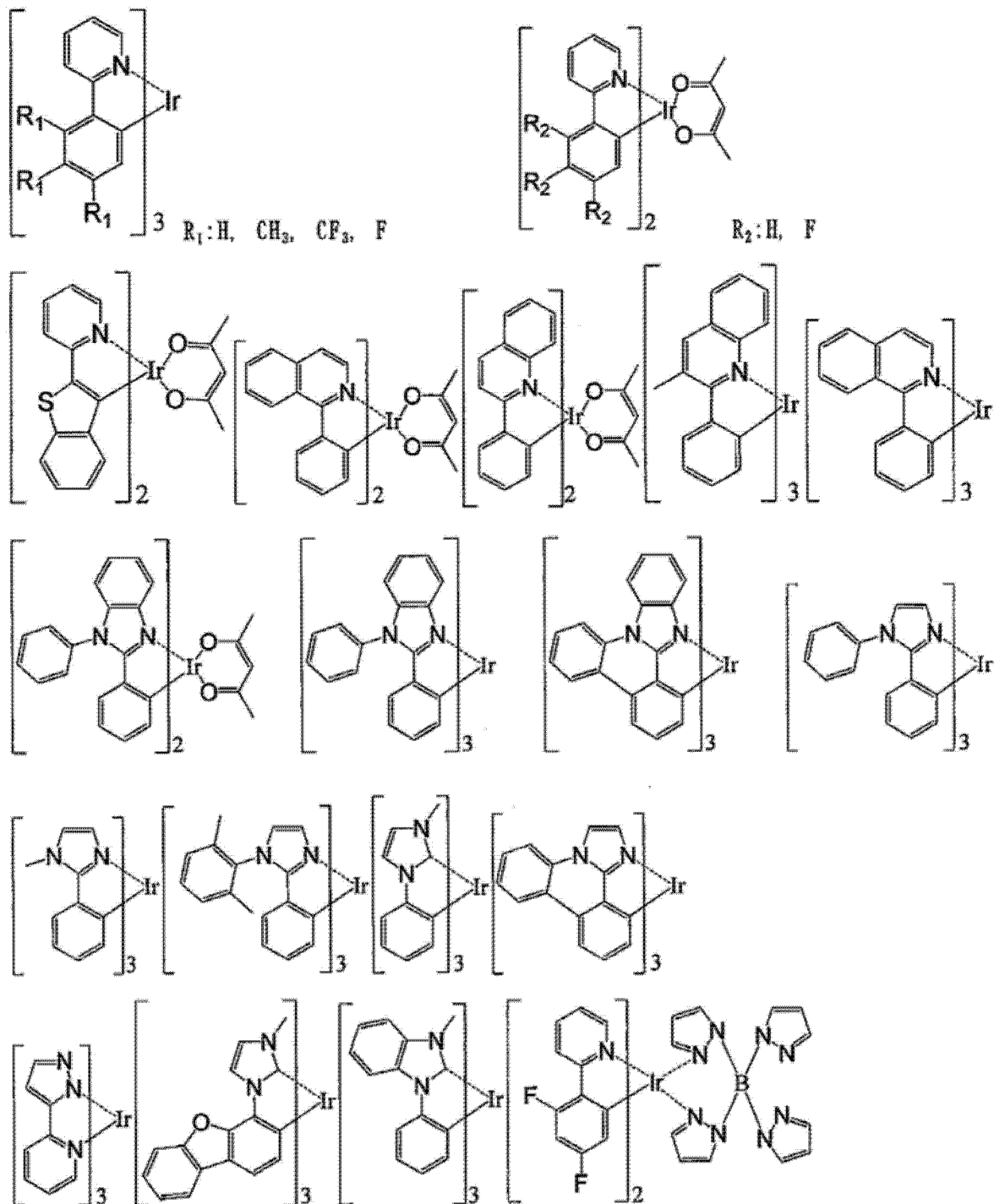
[0103] 发光层为磷光发光层的情况下,含有磷光发光掺杂剂和主体材料。作为磷光发光掺杂剂材料,可包含含有选自钇、铈、钡、银、镧、铕、铽、铂及金中的至少一种金属的有机金属络合物的材料。具体而言,可列举以下的专利公报中所记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0104] W02009/073245 号公报、W02009/046266 号公报、W02007/095118 号公报、W02008/156879 号公报、W02008/140657 号公报、US2008/261076 号公报、日本特表 2008-542203 号公报、W02008/054584 号公报、日本特表 2008-505925 号公报、日本特表 2007-522126 号公报、日本特表 2004-506305 号公报、日本特表 2006-513278 号公报、日本特表 2006-50596 号公报、W02006/046980 号公报、W02005/113704 号公报、US2005/260449 号公报、US2005/2260448 号公报、US2005/214576 号公报、W02005/076380 号公报、US2005/119485 号公报、W02004/045001 号公报、W02004/045000 号公报、W02006/100888 号公报、W02007/004380 号公报、W02007/023659 号公报、W02008/035664 号公报、日本特开 2003-272861 号公报、日本特开 2004-111193 号公报、日本特开 2004-319438 号公报、日本特开 2007-2080 号公报、日本特开 2007-9009 号公报、日本特开 2007-227948 号公报、日本特开 2008-91906 号公报、日本特开 2008-311607 号公报、日本特开 2009-19121 号公报、日本特开 2009-46601 号公报、日本特开 2009-114369 号公报、日本特开 2003-253128 号公报、日本特开 2003-253129 号公报、日本特开 2003-253145 号公报、日本特开 2005-38847 号公报、日本特开 2005-82598 号公报、日本特开 2005-139185 号公报、日本特开 2005-187473 号公报、日本特开 2005-220136 号公报、日本特开 2006-63080 号公报、日本特开 2006-104201 号公报、日本特开 2006-111623 号公报、日本特开 2006-213720 号公报、日本特开 2006-290891 号公报、日本特开 2006-298899 号公报、日本特开 2006-298900 号公报、W02007-018067 号公报、W02007/058080 号公报、W02007/058104 号公报、日本特开 2006-131561 号公报、日本特开 2008-239565 号公报、日本特开 2008-266163 号公报、日本特开 2009-57367 号公报、日本特开 2002-117978 号公报、日本特开 2003-123982 号公报、日本特开 2003-133074 号公报、日本特开 2006-93542 号公报、日本特开 2006-131524 号公报、日本特开 2006-261623 号公报、日本特开 2006-303383 号公报、日本特开 2006-303394 号公报、日本特开 2006-310479 号公报、日本特开 2007-88105 号公报、日本特开 2007-258550 号公报、日本特开 2007-324309 号公报、日本特开 2008-270737 号公报、日本特开 2009-96800 号公报、日本特开 2009-161524 号公报、W02008/050733 号公报、日本特开 2003-73387 号公报、日本特开 2004-59433 号公报、日本特开 2004-155709 号公报、日本特开 2006-104132 号公报、日本特开 2008-37848 号公报、日本特开 2008-133212 号公报、日本特开 2009-57304 号公报、日本

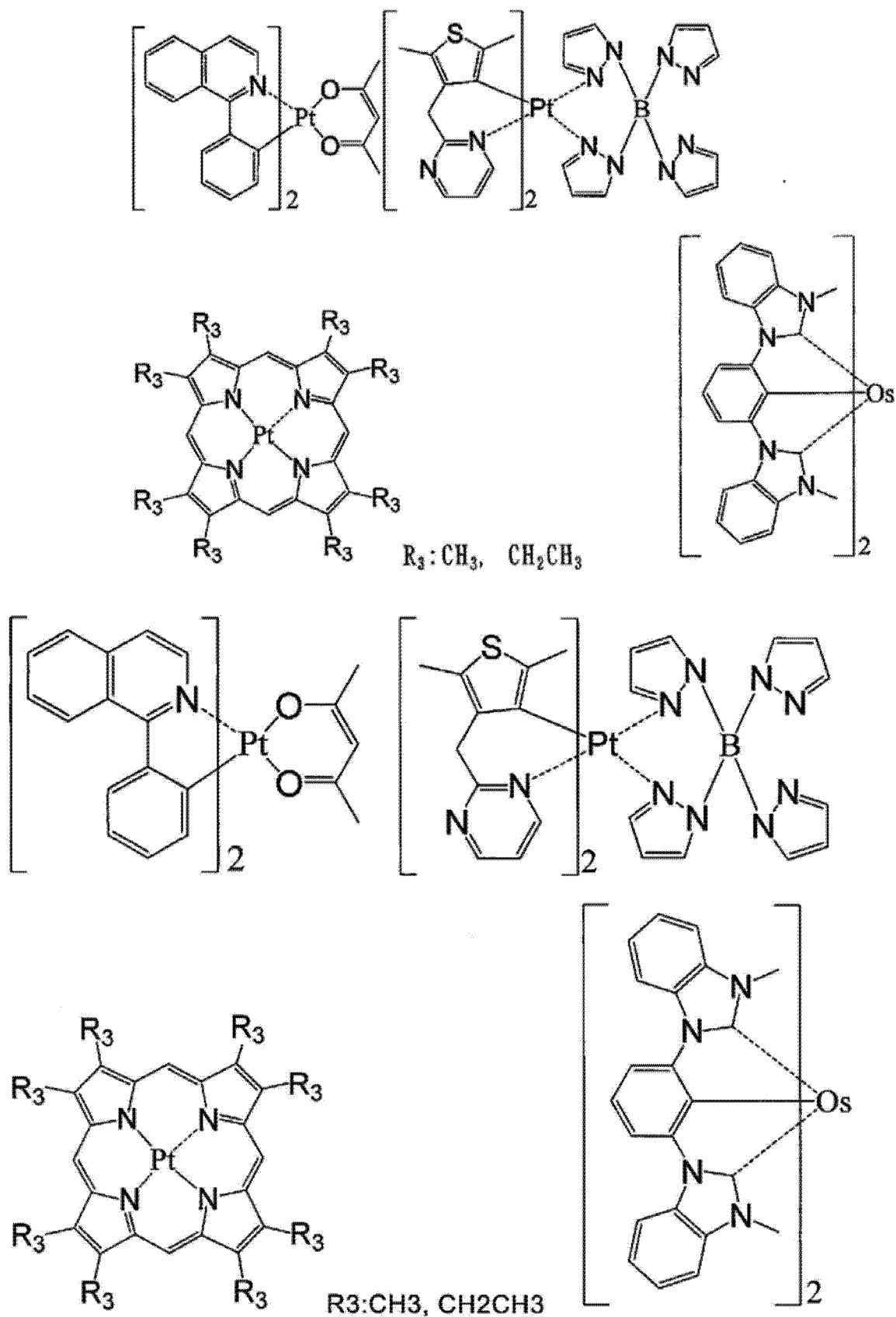
特开 2009-286716 号公报、日本特开 2010-83852 号公报、日本特表 2009-532546 号公报、日本特表 2009-536681 号公报、日本特表 2009-542026 号公报等。

[0105] 作为优选的磷光发光掺杂剂,可列举具有 Ir 等贵金属元素作为中心金属的 Ir(ppy)₃ 等络合物类、Ir(bt)₂•acac₃ 等络合物类、PtOEt₃ 等络合物类。以下示出这些络合物类的具体例,但并不限于下述的化合物。

[0106]



[0107]



[0108] 发光层中所含有的上述磷光发光掺杂剂的量优选在 0.1 ~ 50 重量%的范围。更优选为 1 ~ 30 重量%。

[0109] 作为发光层中的主体材料,优选使用本发明的化合物。但是,将该化合物用于发光

层以外的其它任一有机层中的情况下,发光层中所使用的材料可以为本发明的化合物以外的其它主体材料。另外,可以并用本发明的化合物和其它主体材料。进而,可以并用多种公知的主体材料而使用。

[0110] 作为可以使用的公知的主体化合物,优选为具有空穴传输能力或电子传输能力、且防止发光的长波长化、并且具有高的玻璃化转变温度的化合物。

[0111] 这种其它主体材料可通过许多的专利文献等得知,因此,可以从它们中选择。作为主体材料的具体例,没有特别限定,可列举:吡啶衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基链烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亚甲基系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷(アントラキノジメタン)衍生物、蒽酮衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘花(ナフタレンペリレン)等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、以8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、金属酞菁、苯并噁唑、苯并噻唑衍生物的金属络合物为代表的各种金属络合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚亚苯基衍生物、聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚茚衍生物等高分子化合物等。

[0112] - 注入层 -

[0113] 注入层是为了驱动电压降低、发光亮度提高而设置于电极和有机层间的层,有空穴注入层和电子注入层,可以存在于阳极与发光层或空穴传输层之间、及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层可以根据需要设置。作为注入材料,可以使用本发明的化合物,但将该化合物用于其它任一有机层的情况下,可以从以往公知的化合物中选择任意的化合物。

[0114] - 空穴阻挡层 -

[0115] 空穴阻挡层,广义具有电子传输层的功能,包含具有传输电子的功能的同时传输空穴的能力显著地小的空穴阻挡材料,通过传输电子的同时阻挡空穴,可以提高电子和空穴的再结合概率。

[0116] 空穴阻挡层中优选使用本发明的化合物,但将该化合物用于其它任一有机层的情况下,可以使用公知的空穴阻挡层材料。另外,作为空穴阻挡层材料,可以根据需要使用后述的电子传输层的材料。

[0117] - 电子阻挡层 -

[0118] 电子阻挡层包含具有传输空穴的功能的同时传输电子的能力显著地小的材料,通过传输空穴的同时阻挡电子,可以提高电子和空穴再结合的概率。

[0119] 作为电子阻挡层的材料,优选使用本发明的化合物,但将该化合物用于其它任一有机层的情况下,可以根据需要使用后述的空穴传输层的材料。电子阻挡层的膜厚优选为3~100nm,更优选为5~30nm。

[0120] - 激子阻挡层 -

[0121] 激子阻挡层为用于阻止由于空穴和电子在发光层内再结合而产生的激子向电荷传输层扩散的层,通过本层的插入可将激子有效地约束在发光层内,可以使元件的发光效率提高。激子阻挡层可以邻接于发光层而插入阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以同时插入两

者。

[0122] 作为激子阻挡层的材料,可以使用通式(1)表示的本发明的化合物,但将该化合物用于其它任一有机层的情况下,可以从以往公知的化合物中选择任意的化合物而使用。可列举例如 mCP、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)(BA1q)。

[0123] - 空穴传输层 -

[0124] 空穴传输层包含具有传输空穴的功能的空穴传输材料,空穴传输层可以设置单层或多层。

[0125] 作为空穴传输材料,为具有空穴的注入或传输、电子的阻隔性的任一功能的材料,可以为有机物、无机物的任一种。在空穴传输层中优选使用本发明的化合物,将该化合物用于其它任一有机层的情况下,可以从以往公知的化合物中选择任意的化合物而使用。作为可以使用的公知的空穴传输材料,可列举例如:卟啉化合物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基链烷烃衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、氨基取代查耳酮(カルコン)衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、及导电性高分子低聚物、特别是噻吩低聚物等,但优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0126] - 电子传输层 -

[0127] 电子传输层包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可以设置单层或多层。

[0128] 作为电子传输材料(有时兼做空穴阻挡材料),只要具有将从阴极注入的电子传递至发光层的功能即可。在电子传输层中优选使用本发明的化合物,将该化合物用于其它任一有机层的情况下,可以从以往公知的化合物中选择任意的化合物而使用,可列举例如:硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳化二亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子替换为硫原子的噻二唑衍生物、作为电子吸引基团已知的具有喹啉环的喹啉衍生物也可以作为电子传输材料使用。进而,也可以使用将这些材料导入于高分子链的、或以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0129] 实施例

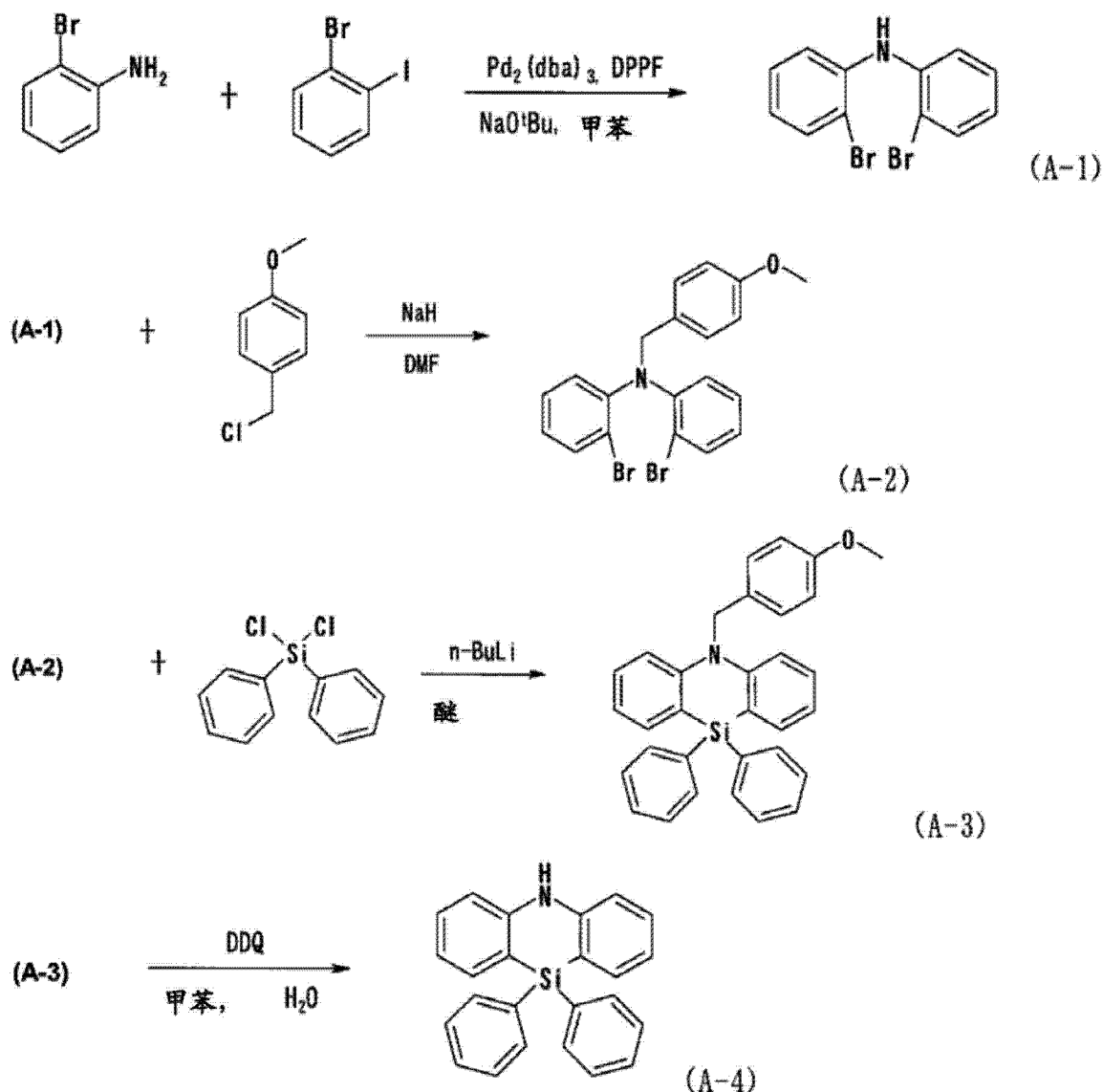
[0130] 以下,通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例,只要不超出其宗旨,可以以各种方式实施。

[0131] 根据以下所示的途径合成本发明的化合物。另外,化合物编号对应于上述化学式所带的编号。

[0132] 实施例 1

[0133] 化合物(1-25)的合成

[0134]



[0135] 在氮气氛下加入 1-氨基-2-溴苯 34.4g(0.20mol)、1-溴-2-碘苯 67.9g(0.24mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) 9.16g(0.01mol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁 11.1g(0.02mol)、甲苯 400ml,在 120℃下搅拌 3 小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体 (A-1) 55.8g(0.17mol、收率 85%)。

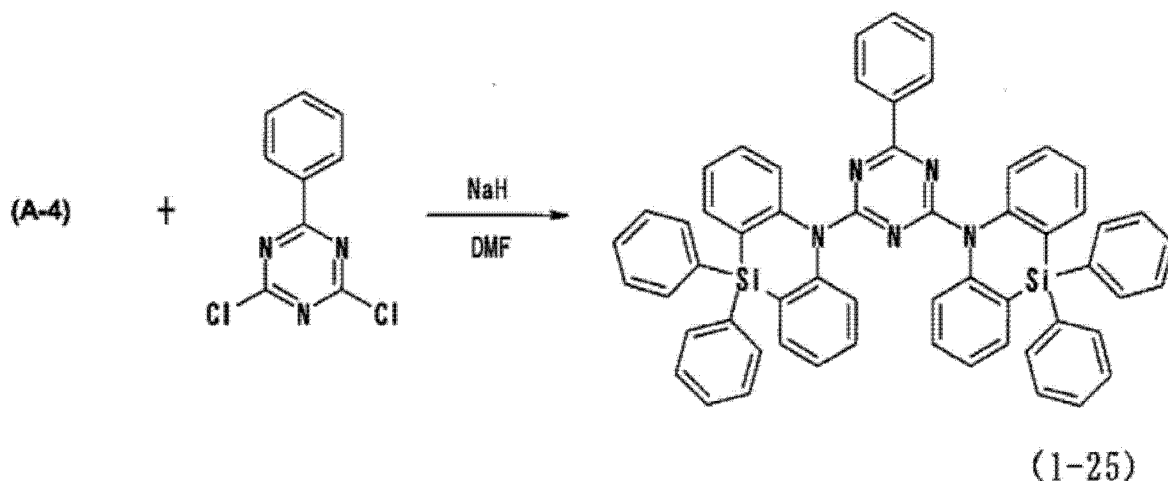
[0136] 在氮气氛下加入纯度 56.4% 的氢化钠 7.4g(0.17mol)、DMF 150ml,在室温下搅拌。向其中滴加溶解于 DMF 200ml 的中间体 (A-1) 47.5g(0.15mol),搅拌 1 小时。向其中滴加溶解于 DMF 150ml 的对甲氧基苄基氯化物 25.0g(0.16mol),在室温下搅拌 14 小时。其后,加入蒸馏水 2000ml,将析出的固体进行过滤分离。使过滤分离的固体溶解于二氯甲烷,用蒸馏水 (2×100ml) 清洗有机层,其后,将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体 (A-2) 58.8g(0.13mol、收率 88%)。

[0137] 在氮气氛下加入中间体 (A-2) 56.0g(0.125mol)、醚 400ml 并进行搅拌。冷却至 0℃,向其中滴加 2.69M $n\text{-BuLi}$ /hex 100ml (0.269mol)。直接在 0℃下搅拌 0.5 小时后,滴加溶解于醚 100ml 的二氯二苯基硅烷 33.2g(0.131mol)。其后,在室温下搅拌 2 小时。接着,减压馏去溶剂并溶解于醋酸乙酯,将有机层用蒸馏水 (2×100ml) 清洗,其后,将得到的有

机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体 (A-3) 53.3g (0.11mol、收率 91%)。

[0138] 在氮气氛下加入中间体 (A-3) 50.0g (0.11mol)、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 26.5g (0.12mol)、甲苯 500ml、蒸馏水 50ml,在 80℃ 下搅拌 14 小时。其后,减压馏去溶剂并溶解于醋酸乙酯,将有机层用蒸馏水 (2×100ml) 清洗,其后,将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体 (A-4) 17.7g (0.051mol、收率 48%)。

[0139]



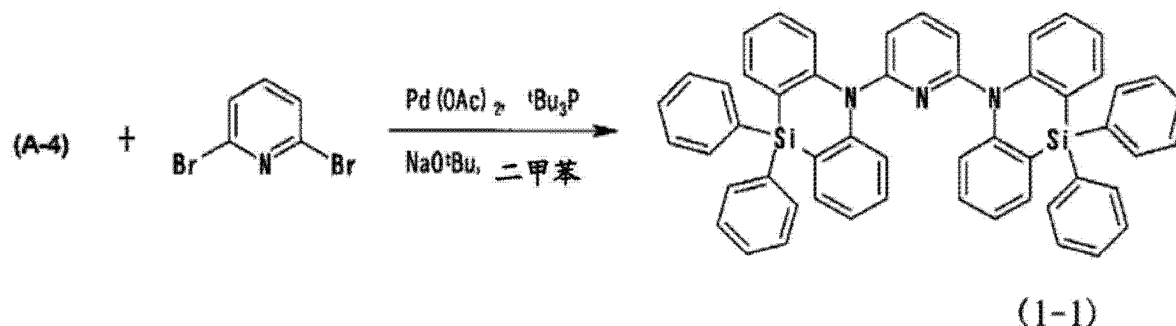
[0140] 在氮气氛下加入 56.4% 的氢化钠 1.1g (0.027mol)、DMF 50ml,在室温下搅拌。向其中滴加溶解于 DMF 100ml 的中间体 (A-4) 7.8g (0.022mol) 并搅拌 0.5 小时。向其中滴加溶解于 DMF 50ml 的二氯苯基三嗪 2.4g (0.011mol),在室温下搅拌 8 小时。其后,加入蒸馏水 1000ml,将析出的固体进行过滤分离。使过滤分离的固体溶解于二氯甲烷,将有机层用蒸馏水 (2×100ml) 清洗,其后、将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到化合物 (1-25) 2.5g (0.003mol、收率 28%)。

[0141] 将 APCI-TOFMS, m/z 852 $[M+H]^+$ 、 1H -NMR 测定结果 (测定溶剂: THF- d_8) 示于图 2。

[0142] 实施例 2

[0143] 化合物 (1-1) 的合成

[0144]



[0145] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.05g (0.00023mol)、二甲苯 8ml,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.19g (0.00092mol),在 80℃ 下搅拌 1 小时。另外,在氮气氛下加入中间体 (A-4) 8.0g (0.023mol)、2,6-二溴吡啶 1.51g (0.011mol)、叔丁醇钠 4.4g (0.046mol)、二甲

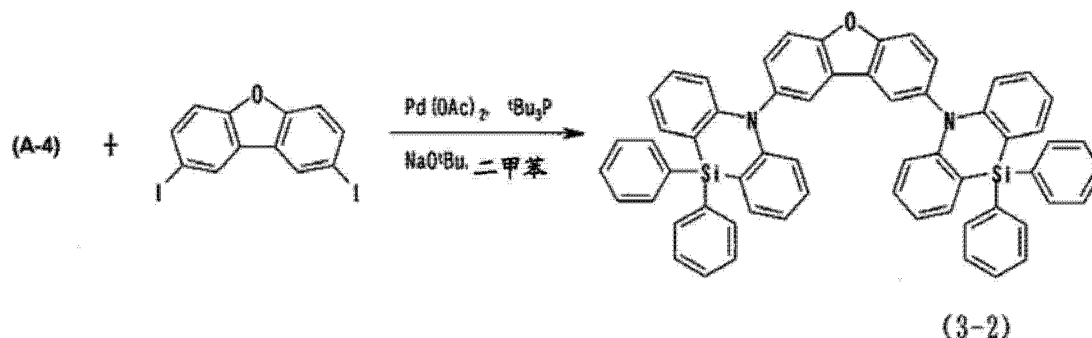
苯 80ml, 在 80℃ 下搅拌。向其中加入之前制备的溶液, 在 145℃ 下搅拌 2 小时。接着, 将反应溶液冷却至室温, 将无机盐进行过滤分离后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到化合物 (1-1) 7.6g (0.01mol、收率 89%)。

[0146] APCI-TOFMS, m/z 774 $[M+H]^+$

[0147] 实施例 3

[0148] 化合物 (3-2) 的合成

[0149]



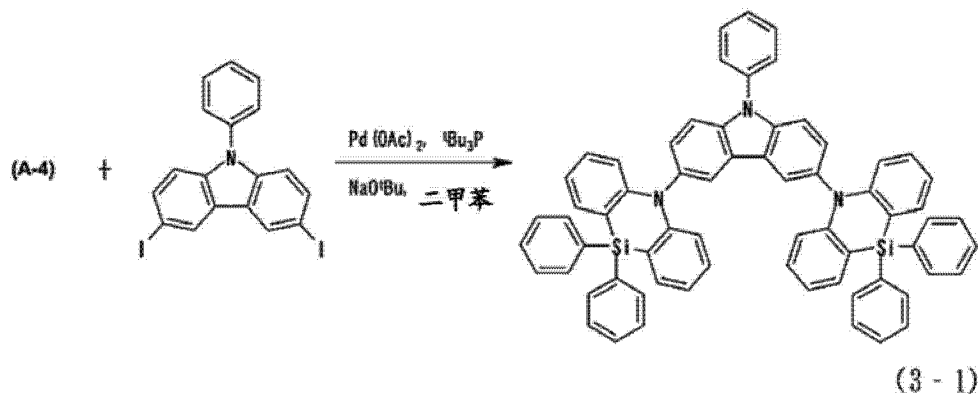
[0150] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.08g (0.00036mol)、二甲苯 10ml, 在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.29g (0.0014mol), 在 80℃ 下搅拌 1 小时。另外, 氮气氛下加入中间体 (A-4) 12.6g (0.036mol)、2,8-二碘二苯并呋喃 7.11g (0.017mol)、叔丁醇钠 6.92g (0.072mol)、二甲苯 100ml, 在 80℃ 下搅拌。向其中加入之前制备的溶液, 在 145℃ 下搅拌 2 小时。接着, 将反应溶液冷却至室温, 将无机盐进行过滤分离后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到化合物 (3-2) 9.8g (0.011mol、收率 67%)。

[0151] APCI-TOFMS, m/z 863 $[M+H]^+$

[0152] 实施例 4

[0153] 化合物 (3-1) 的合成

[0154]



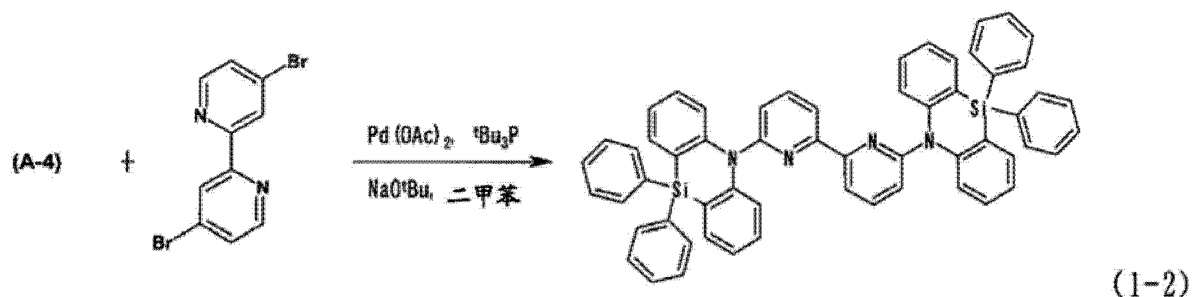
[0155] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.07g (0.00031mol)、二甲苯 10ml, 在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.24g (0.0012mol), 在 80℃ 下搅拌 1 小时。另外, 在氮气氛下加入中间体 (A-4) 10.8g (0.031mol)、3,6-二碘-N-苯基咔唑 7.33g (0.015mol)、叔丁醇钠 5.96g (0.062mol)、二甲苯 100ml, 在 80℃ 下搅拌。向其中加入之前制备的溶液, 在 145℃ 下搅拌 2 小时。接着, 将反应溶液冷却至室温, 将无机盐进行过滤分离后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到化合物 (3-1) 9.1g (0.0097mol、收率 65%)。

[0156] APCI-TOFMS, m/z 938 $[M+H]^+$

[0157] 实施例 5

[0158] 化合物 (1-2) 的合成

[0159]



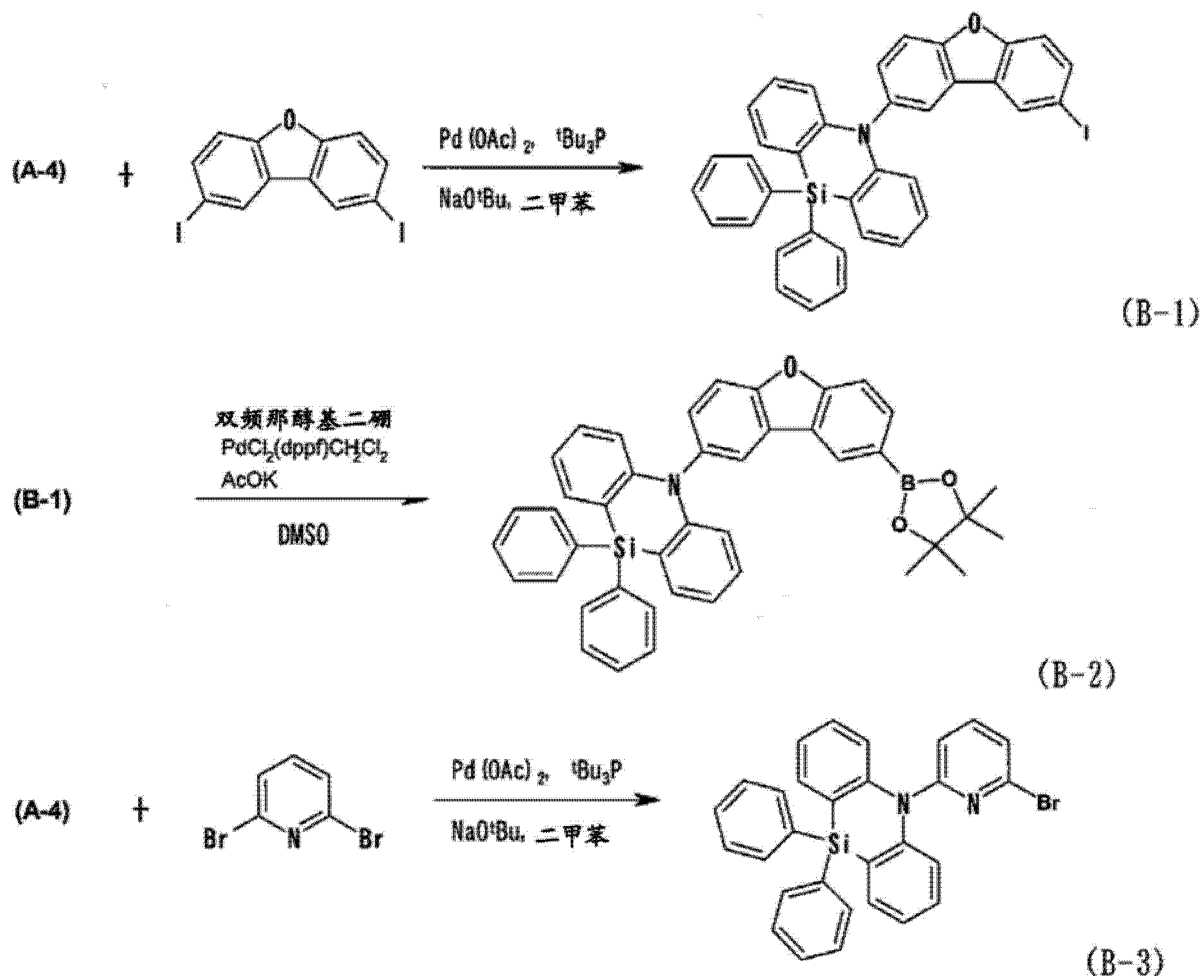
[0160] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.05g(0.00023mol)、二甲苯 8ml, 在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.19g(0.00092mol), 在 80℃ 下搅拌 1 小时。另外, 氮气氛下加入中间体 (A-4) 8.0g(0.023mol)、6,6'-二溴-2,2'-联吡啶 3.45g(0.011mol)、叔丁醇钠 4.4g(0.046mol)、二甲苯 80ml, 在 80℃ 下搅拌。向其中加入之前制备的溶液, 在 145℃ 下搅拌 2 小时。接着, 将反应溶液冷却至室温, 将无机盐进行过滤分离后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到化合物 (1-2) 5.8g(0.007mol、收率 62%)。

[0161] APCI-TOFMS, m/z 851 $[M+H]^+$

[0162] 实施例 6

[0163] 化合物 (3-10) 的合成

[0164]



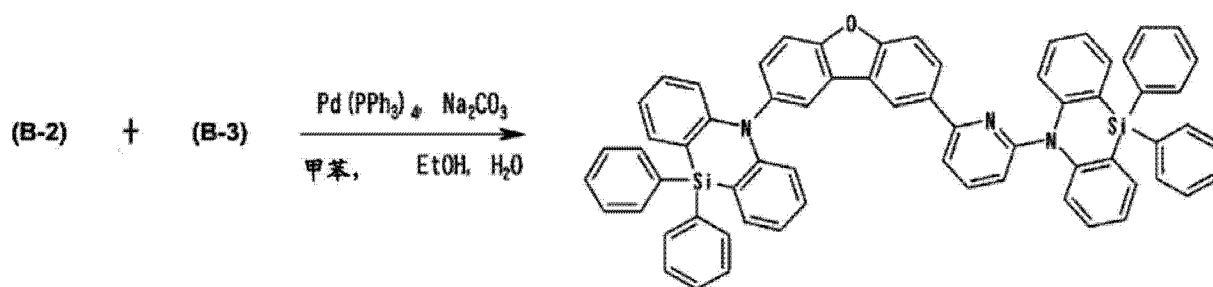
[0165] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.04g(0.00018mol)、二甲苯 5ml,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.15g(0.0007mol),在 80℃下搅拌 1 小时。另外,在氮气氛下加入中间体 (A-4)6.3g(0.018mol)、2,8-二碘二苯并呋喃 7.11g(0.017mol)、叔丁醇钠 3.47g(0.036mol)、二甲苯 100ml,在 80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在 145℃下搅拌 2 小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体 (B-1) 4.6g(0.007mol、收率 42%)。

[0166] 在氮气氛下加入中间体 (B-1)7.0g(0.011mol)、双频那醇基二硼 5.5g(0.022mol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁-二氯化钯(II)-二氯甲烷络合物 1.8g(0.0022mol)、醋酸钾 8.6g(0.088mol)、DMSO 200ml,在 90℃下搅拌 4 小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,将滤液滴加于蒸馏水 1000ml 中。将析出的个体进行过滤分离后,使其溶解于甲苯,将有机层用蒸馏水 (2×100ml) 清洗,其后,将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体 (B-2) 3.5g(0.005mol、收率 50%)。

[0167] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.03g(0.00012mol)、二甲苯 4ml,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.1g(0.00046mol),在 80℃下搅拌 1 小时。另外,在氮气氛下加入中间体 (A-4)4.0g(0.012mol)、2,6-二溴吡啶 1.51g(0.011mol)、叔丁醇钠 2.2g(0.023mol)、二甲苯 80ml,在 80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在 145℃下搅拌 2 小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精

制,得到中间体 (B-3) 2.11g(0.004mol、收率 38%)。

[0168]



(3-10)

[0169] 加入中间体 (B-2) 5.0g(0.008mol)、(B-3) 3.94g(0.008mol)、四(三苯基膦)钯 [0]0.1g(0.0008mol)、甲苯 100ml、乙醇 50ml 并进行搅拌。向其中加入用水 50ml 溶解有碳酸钠 3.1g(0.032mol) 的碳酸钠水溶液,在 100℃ 下搅拌 8 小时。将反应溶液冷却至室温。将有机层用蒸馏水 (2×100ml) 清洗,其后、将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到白色粉末的化合物 (3-10) 5.9g(0.006mol、收率 81%)。

[0170] APCI-TOFMS, m/z 940 $[M+H]^+$

[0171] 实施例 7

[0172] 在形成有由膜厚 110nm 的氧化铟锡 (ITO) 构成的阳极的玻璃基板上将各薄膜用真空蒸镀法、以真空度 2.0×10^{-5} Pa 层叠。首先,在 ITO 上将作为空穴注入层的铜酞菁 (CuPC) 形成为 25nm 的厚度。接着,将作为空穴传输层的 N,N-二(萘-1-基)-N,N-二苯基-联苯胺 (NPB) 形成为 90nm 的厚度。接着,在空穴传输层上,将作为发光层的主体材料的化合物 (1-25) 和作为掺杂剂的蓝色磷光材料的铱络合物 FIrpic 由不同的蒸镀源共蒸镀,将发光层形成为 30nm 的厚度。FIrpic 的浓度为 10%。接着,将作为电子传输层的 Alq3 形成为 30nm 的厚度。进而,在电子传输层上将作为电子注入层的氟化锂 (LiF) 形成为 1.0nm 的厚度。最后,在电子注入层上将作为电极的铝 (Al) 形成为 70nm 的厚度,制作有机 EL 元件。

[0173] 在得到的有机 EL 元件上连接外部电源并施加直流电压,结果,确认具有表 1 那样的发光特性。表 1 中,亮度、电压及发光效率表示 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的值。予以说明,元件发光光谱的极大波长为 475nm,可知得到来自 FIrpic 的发光。

[0174] 实施例 8 ~ 12

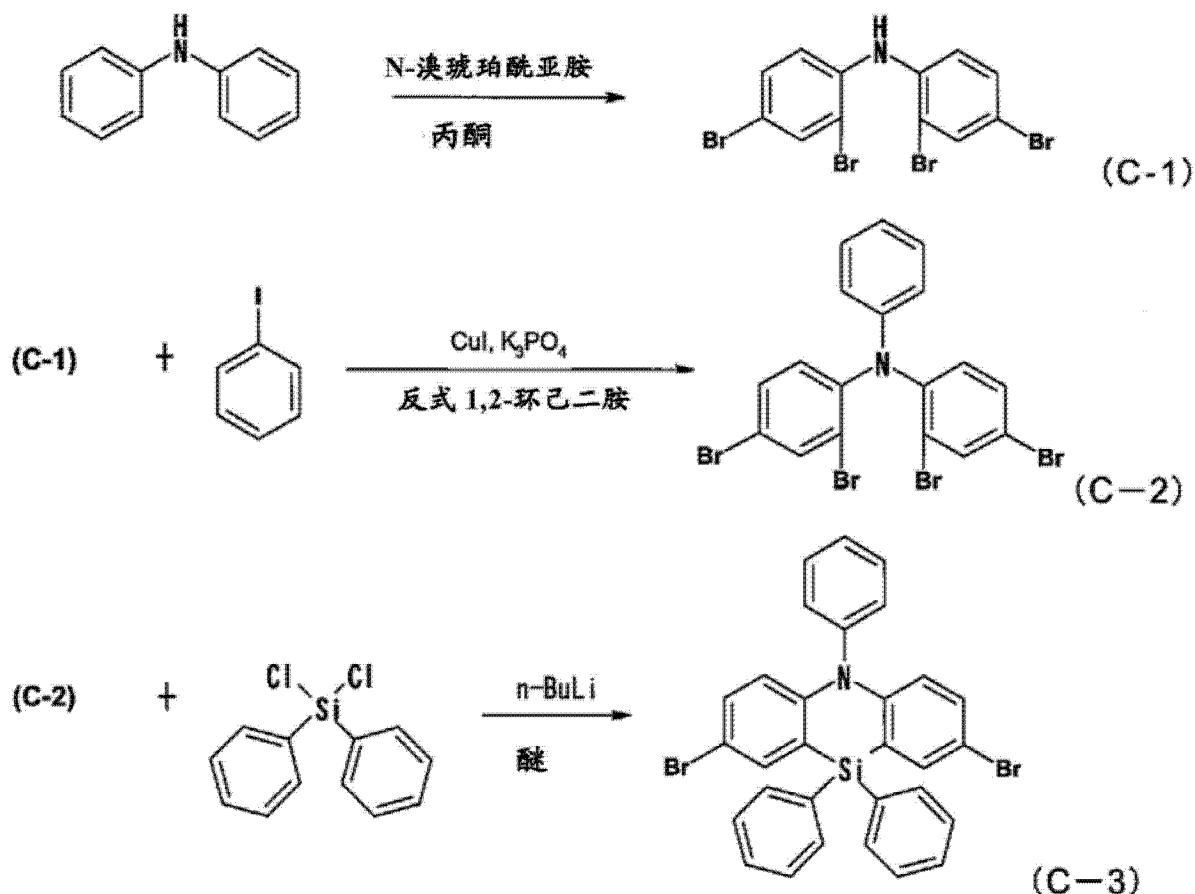
[0175] 作为实施例 7 的发光层的主体材料,使用化合物 (1-1)、(3-2)、(3-1)、(1-2)、或 (3-10) 代替化合物 (1-25),除此之外,与实施例 7 同样地操作,制作有机 EL 元件。元件发光光谱的极大波长为 475nm,鉴定为得到来自 FIrpic 的发光。

[0176] 比较例 1

[0177] 作为发光层的主体材料,除使用 mCP 之外,与实施例 1 同样地操作,制作有机 EL 元件。元件发光光谱的极大波长为 475nm,鉴定为得到来自 FIrpic 的发光。

[0178] 比较例 2

[0179]

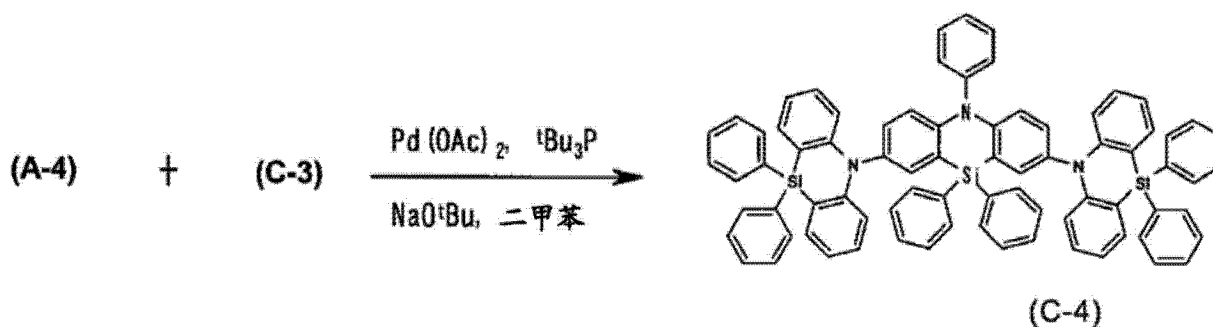


[0180] 在氮气氛下加入二苯基胺 15.0g (0.089mol)、N- 溴琥珀酰亚胺 79.2g (0.445mol)、丙酮 1000ml, 在室温下搅拌 24 小时。其后, 减压馏去溶剂, 将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到中间体 (C-1) 38.8g (0.080mol、收率 90%)。

[0181] 在氮气氛下加入中间体 (C-1) 20.0g (0.041mol)、碘苯 836.4g (4.1mol)、碘化铜 (I) 0.78g (0.0041mol)、磷酸三钾 34.8g (0.16mol)、反式 1,2- 环己二胺 4.68g (0.041mol), 在 180℃ 下搅拌 6 小时。接着, 将反应溶液冷却至室温, 将无机盐进行过滤分离后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到化合物 (C-2) 19.6g (0.035mol、收率 85%)。

[0182] 在氮气氛下加入中间体 (C-2) 15.0g (0.027mol)、醚 300ml 并进行搅拌。冷却至 0℃, 向其中滴加 2.69M n-BuLi/hex 20ml (0.054mol)。直接在 0℃ 下搅拌 0.5 小时后, 滴加溶解于醚 100ml 的二氯二苯基硅烷 6.8g (0.027mol)。其后, 在室温下搅拌 2 小时。接着, 减压馏去溶剂并溶解于醋酸乙酯, 将有机层用蒸馏水 (2×100ml) 清洗, 其后, 将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到中间体 (C-3) 8.8g (0.015mol、收率 54%)。

[0183]



[0184] 在氮气氛下加入醋酸钯 0.03g (0.00014mol)、二甲苯 10ml, 在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦 0.11g (0.0006mol), 在 80℃ 下搅拌 1 小时。另外, 在氮气氛下加入中间体 (A-4) 5.0g (0.014mol)、中间体 (C-3) 4.1g (0.015mol)、叔丁醇钠 2.82g (0.030mol)、二甲苯 100ml, 在 80℃ 下搅拌。向其中加入之前制备的溶液, 在 145℃ 下搅拌 2 小时。接着, 将反应溶液冷却至室温, 将无机盐进行过滤分离后, 减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制, 得到化合物 (C-4) 11.2g (0.01mol、收率 71%)。

[0185] APCI-TOFMS, m/z 1120 $[M+H]^+$

[0186] 作为发光层的主体材料, 除使用化合物 (C-4) 之外, 与实施例 1 同样地操作, 制作有机 EL 元件。元件发光光谱的极大波长为 475nm, 鉴定为得到来自 FIrpic 的发光。

[0187] 将使用的主体材料和测定发光特性 (@2.5mA/cm²) 的结果归纳于表 1 表示。

[0188] [表 1]

[0189]

	主体 化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视见发光效率 (lm/W)
实施例 7	1-25	195	8.4	2.9
8	1-1	191	8.6	2.8
9	3-2	179	8.6	2.6
10	3-1	185	8.7	2.7
11	1-2	190	8.4	2.8
12	3-10	188	8.6	2.7
比较例 1	mCP	140	8.7	2.0
2	C-4	158	8.8	2.2

[0190] 实施例 13

[0191] 在形成有由膜厚 110nm 的 ITO 构成的阳极的玻璃基板上,将各薄膜用真空蒸镀法、以真空度 4.0×10^{-5} Pa 层叠。首先,在 ITO 上将 CuPC 形成为 25nm 的厚度。接着,将作为空穴传输层的 NPB 形成为 40nm 的厚度。接着,在空穴传输层上将作为主体材料的化合物 (1-25) 和作为磷光发光掺杂剂的 Ir(ppy)₃ 由不同的蒸镀源共蒸镀,将发光层形成为 40nm 的厚度。发光层中的 Ir(ppy)₃ 的浓度为 10.0wt%。接着,将作为电子传输层的 Alq3 形成为 20nm 的厚度。进而,在电子传输层上将作为电子注入层的 LiF 形成为 1.0nm 的厚度。最后,在电子注入层上将作为电极的 Al 形成为 70nm 的厚度,制作有机 EL 元件。

[0192] 在得到的有机 EL 元件上连接外部电源并施加直流电压,结果确认具有表 2 那样的发光特性。表 2 中,亮度、电压及发光效率表示 10mA/cm² 下的值。另外,元件发光光谱的极大波长为 530nm,可知得到来自 Ir(ppy)₃ 的发光。

[0193] 实施例 14 ~ 18

[0194] 作为实施例 13 的发光层的主体材料,使用化合物 (1-1)、(3-2)、(3-1)、(1-2)、或 (3-10) 代替化合物 (1-25),除此之外,与实施例 13 同样地操作,制作有机 EL 元件。各自的元件发光光谱的极大波长为 530nm,可知得到来自 Ir(ppy)₃ 的发光。

[0195] 比较例 3 ~ 4

[0196] 作为实施例 5 中的发光层的主体材料,使用 CBP、(C-4),除此以外,与实施例 13 同样地操作,制作有机 EL 元件。元件发光光谱的极大波长为 535nm,鉴定为得到来自 Ir(ppy)₃ 的发光。

[0197] 将使用的主体材料和测定发光特性 (@10mA/cm²) 的结果归纳于表 2 表示。

[0198] [表 2]

[0199]

	主体 化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视见发光效率 (lm/W)
实施例 13	1-25	3250	7.8	13.1
14	1-1	3200	8.1	12.4
15	3-2	3180	8.4	11.9
16	3-1	3090	8.6	11.3
17	1-2	3210	8.0	12.6
18	3-10	3150	8.3	11.9
比较例 3	CBP	2420	9.3	8.2
4	C-4	2620	9.3	8.8

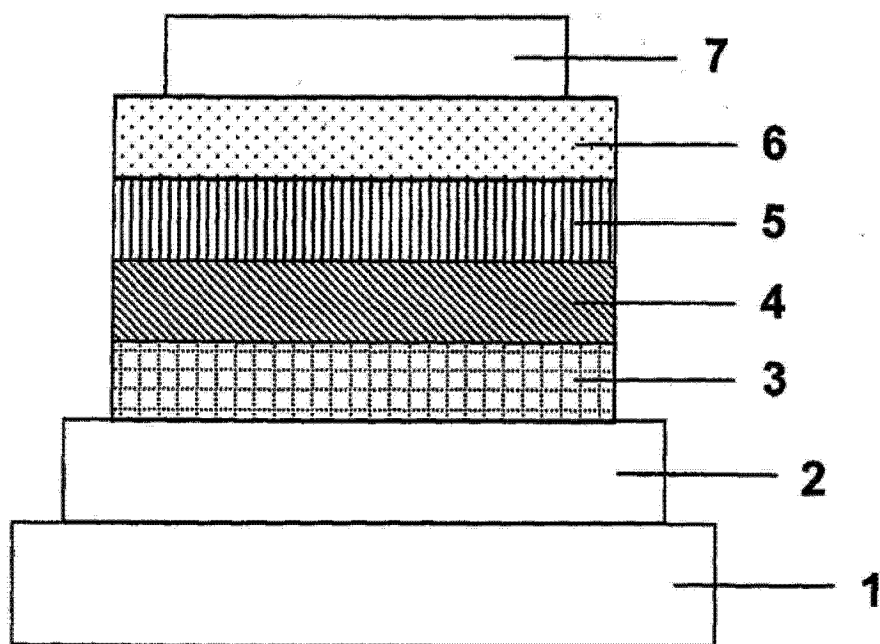


图 1

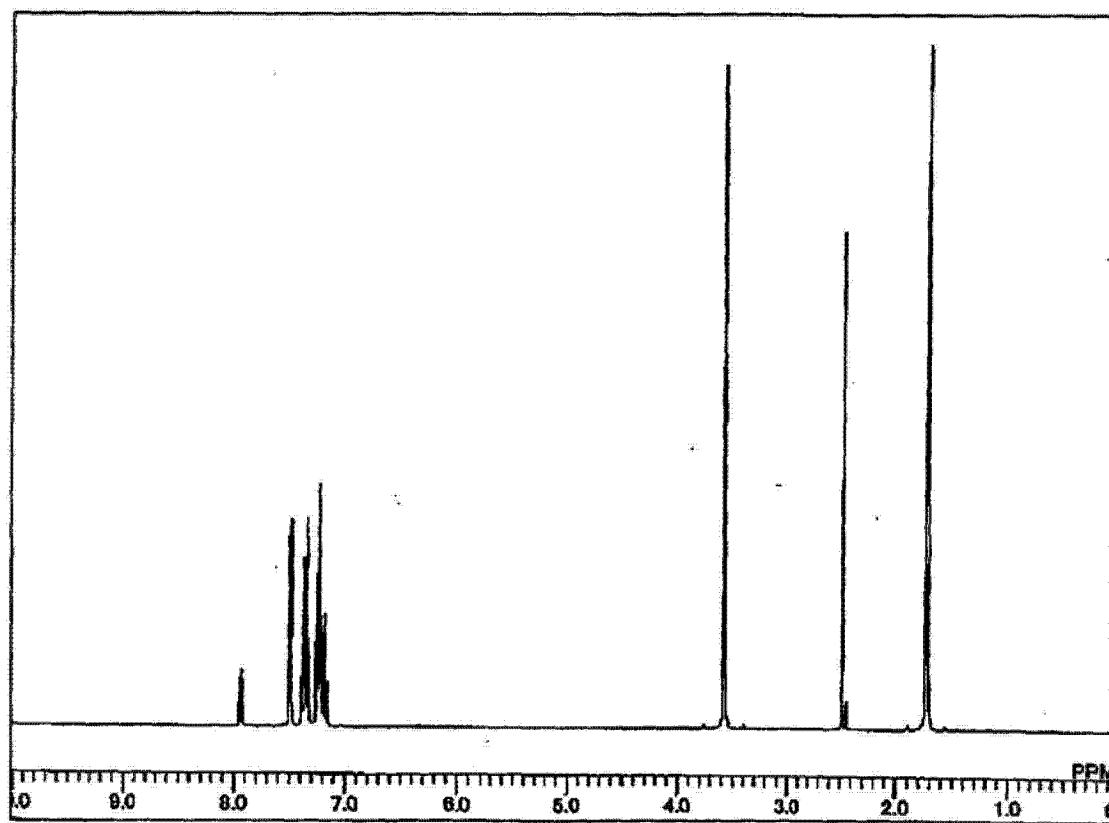


图 2

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN104396042A	公开(公告)日	2015-03-04
申请号	CN201380034130.0	申请日	2013-05-15
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	须田充		
发明人	须田充		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/08		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0067 C07F7/0816 H01L51/0073 H01L51/0094 H01L51/5016		
代理人(译)	李英		
优先权	2012145210 2012-06-28 JP		
其他公开文献	CN104396042B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种新型有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件。其为包含下述式(1)表示的化合物的有机电致发光元件用材料。本发明的有机电致发光元件是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成，在有机层中含有该有机电致发光元件用材料。该有机电致发光元件用材料适合作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料。式中，L为含有至少1个芳香族杂环基的芳香族基，Ar1～Ar4为芳香族基。

