



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104396042 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201380034130.0

(22)申请日 2013.05.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104396042 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(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

(73)专利权人 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)

(56)对比文件

CN 101580451 A, 2009.11.18,

WO 2011/136484 A1, 2011.11.03,

CN 101671227 A, 2010.03.17,

审查员 李纯菊

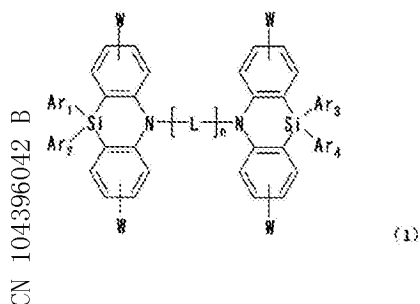
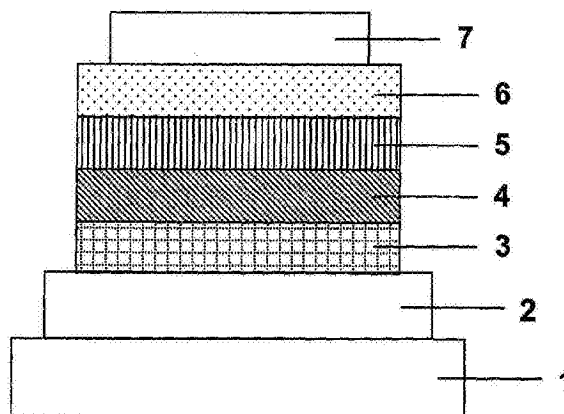
权利要求书2页 说明书32页 附图1页

(54)发明名称

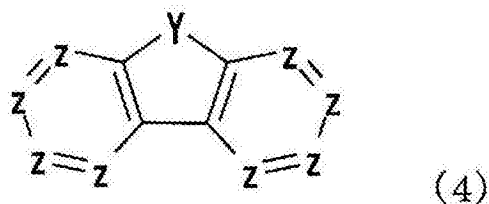
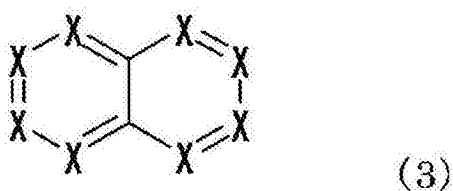
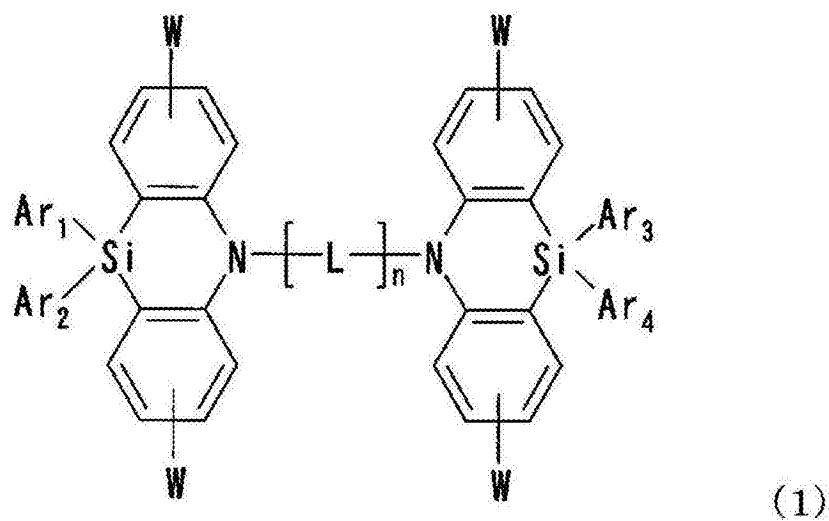
有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件

(57)摘要

本发明提供一种新型有机电致发光元件用材料及其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。



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, 是用于在基板上层叠阳极、至少1个有机层及阴极而成的有机EL元件的有机层的材料:



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;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。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料,其中,

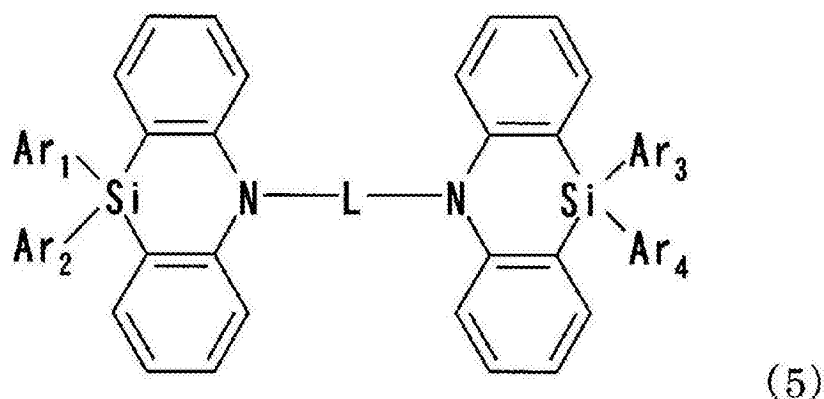
通式(1)中,L为式(2)或(4)表示的2价的芳香族基。

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,

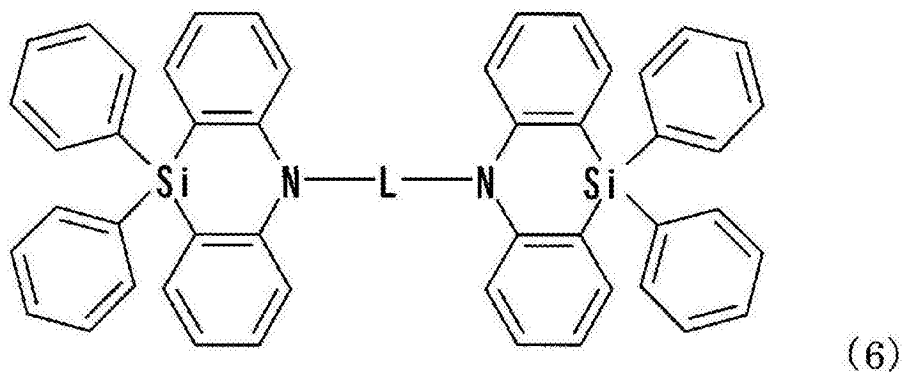
其为通式(5)表示的化合物:



通式(5)中,L及Ar₁~Ar₄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。

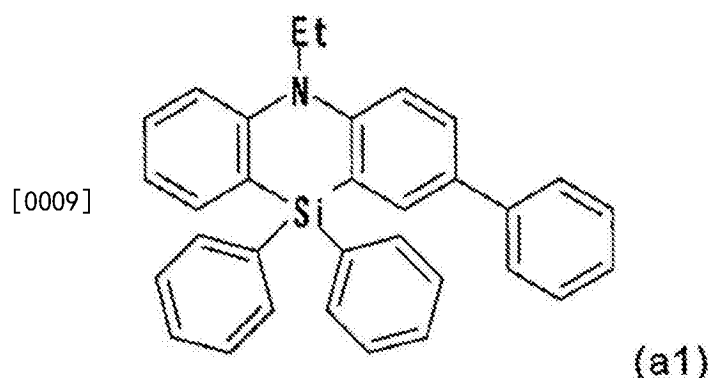
[0005] 为了得到高发光效率,与上述掺杂剂材料同时使用的主体材料是重要的。作为主体材料而提出的代表性的材料,可列举专利文献2所介绍的咔唑化合物4,4'-双(9-咔唑基)联苯(以下称为CBP)。CBP在作为以三(2-苯基吡啶)铕络合物(以下称为Ir(ppy)₃)为代表的绿色磷光发光材料的主体材料使用的情况下,显示比较良好的发光特性。另一方面,在作为蓝色磷光发光材料的主体材料使用的情况下,不能得到充分的发光效率。这起因于,由于CBP的最低激发三重态的能级比一般的蓝色磷光发光材料的最低激发三重态的能级低,因此蓝色磷光发光材料的三重激发能量移动至CBP。即,由于磷光主体材料具有比磷光发光材料高的三重激发能量,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))铕络合物(以下称为Flrpic)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

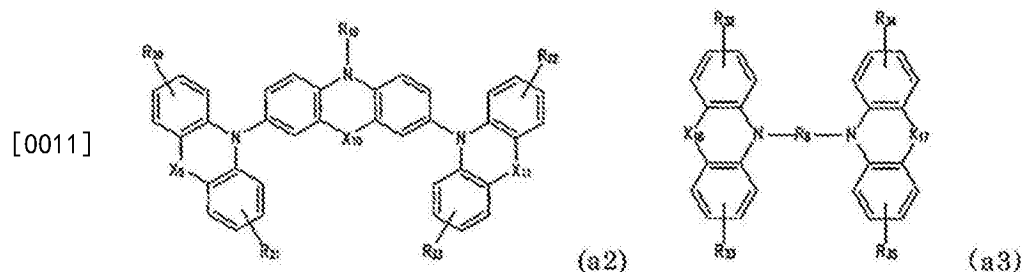
性。由于CBP相对于空穴传输能力而言电子传输能力差,发光层中的电荷的平衡被破坏,过量的空穴流出到阴极侧,招致发光层中的再结合概率的降低所导致的发光效率降低。进而,此时,由于发光层的再结合区域被限制在阴极侧的界面附近的窄的区域,因此使用Alq3那样的相对于Ir(ppy)₃最低激发三重态的能级低的电子传输材料的情况下,也可发生由于三重激发能量从掺杂剂向电子传输材料的移动所导致的发光效率降低。

[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。



[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。



[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

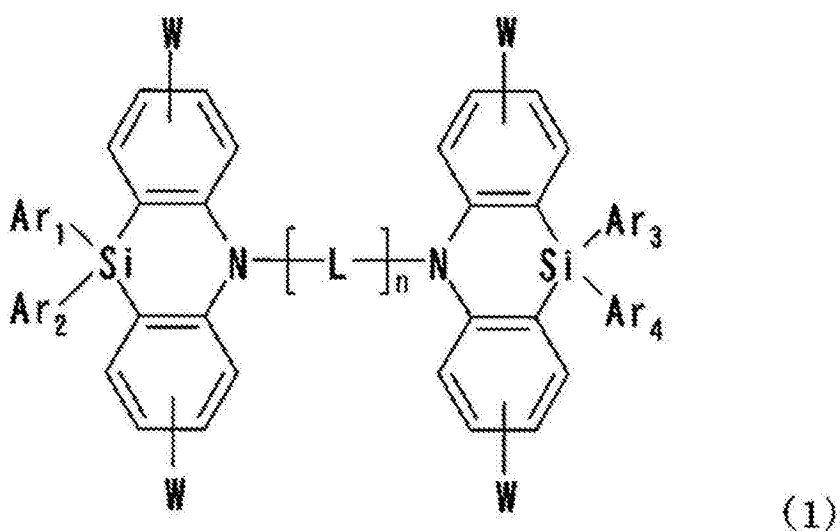
[0021] 发明所要解决的课题

[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。

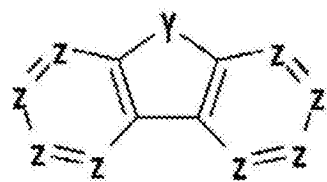
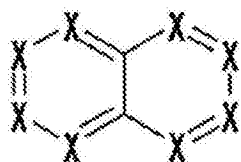
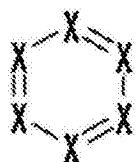
[0023] 用于解决课题的手段

[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。



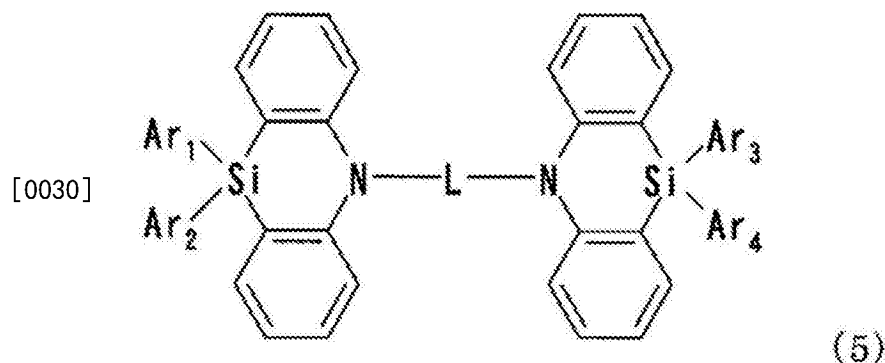
[0026]



[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。



[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] 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。

[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。

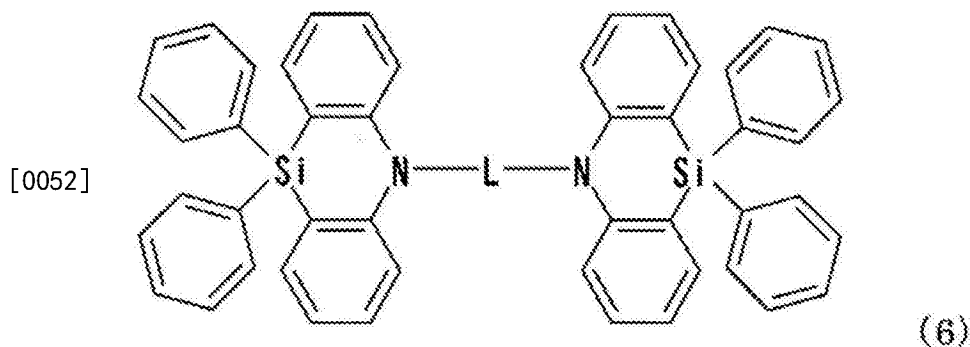
[0047] L成为芳香族杂环基的情况下,式(2)中,优选6个X中的2个为C、1~3个为N、1~3个为次甲基或取代次甲基,式(3)中,优选8个X中的2个为C、1~4个为N、2~5个为次甲基或取代次甲基。

[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、萘啶、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、Ar₁~Ar₄与通式(1)同义,但L限制于芳香族杂环基。另外,通式(5)中,Ar₁~Ar₄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。



[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、联噻啶、联三嗪、三联吡啶、双三嗪苯(ビストリアジルベンゼン)、双咔唑基苯、咔唑基联苯、双咔唑基联苯、咔唑基三联苯、苯基吡啶、苯基咔唑、二苯基咔唑、二苯基吡啶、苯基噻啶、二苯基噻啶、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ェニルベンゼン)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、茛、萘、甘菊环、庚搭烯、辛搭烯(オクタレン)、苯并二茛、苊烯、非那烯、菲、蒽、三茛(trindene)、荧蒽、醌菲烯、苯并苊烯、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]苯并苊烯(cholanthrylene)、螺烯、己芬、玉红省、晕苯、联三萘、庚芬、吡蒽、呔喃、苯并呔喃、异苯并呔喃、咕吨、Oxathrene、二苯并呔喃、迫咕吨并咕吨、噻吩、噻吨、噻蒽、吩噻噻、硫茛、异硫茛、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、碲唑、硒唑、噻唑、异噻唑、噁唑、呔咱、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、咧噪嗪、咧噪、异咧噪、咧唑、嘿吟、喹嗪、异喹琳、咪唑、咪唑、蔡啖、酞嗪、喹唑琳、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、蔡嵌间二氮杂苯、菲绕啉、吩嗪、咔啉、吩碇嗪、吩碇嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶并[2,3-b][1,8]蔡啶(anthyridine)、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、蔡、菲、蒽、苯并菲、芘、丁苯、并四苯、茈、戊芬、并五苯、呋喃、苯并呋喃、咕吨、二苯并呋喃、噻吩、噻吨、噻蒽、硫茚、二苯并噻吩、吡咯、吡唑、噻唑、噻唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、吡啶、咪唑、咪唑、蔡啶、喹啉、菲绕啉、咔啉、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。

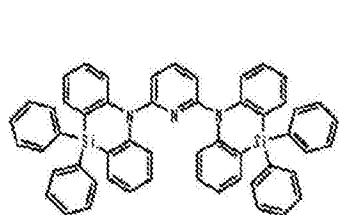
[0062] 另外,芳香族烃基或芳香族杂环基可以具有取代基,优选的取代基为碳数1~6的烷基。

[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。

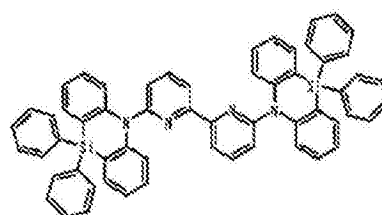
[0064] 通式(1)中,W分别独立地为氢或烷基等基团。作为烷基等基团及其具体例,与作为取代次甲基的取代基说明的烷基等基团同样。W优选为氢。

[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。

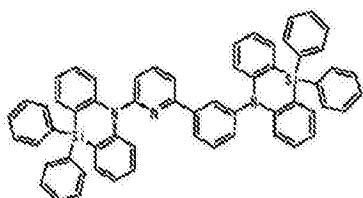
[0066] 以下示出通式(1)表示的本发明的化合物的具体例,但本发明的化合物并不限定于这些。



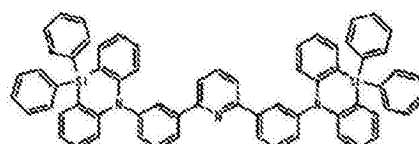
(1-1)



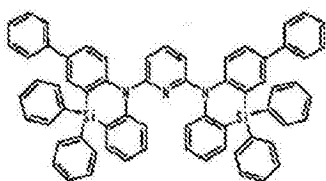
(1-2)



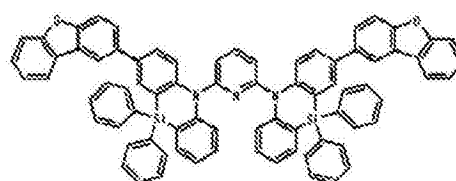
(1-3)



(1-4)

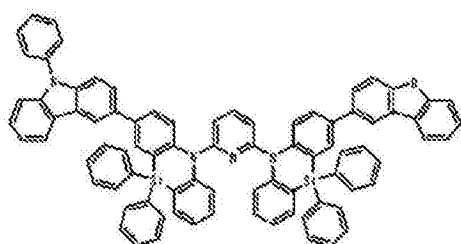


(1-5)

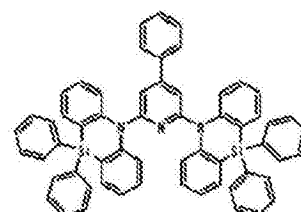


(1-6)

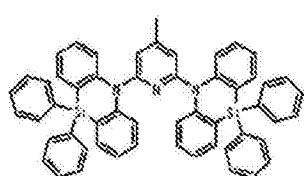
[0067]



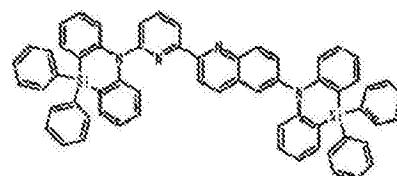
(1-7)



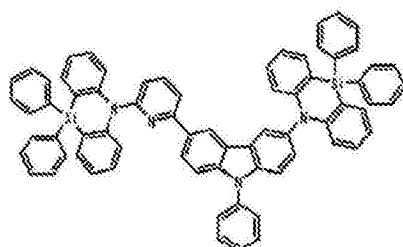
(1-8)



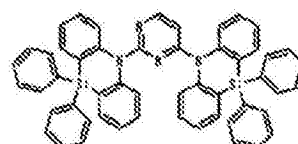
(1-9)



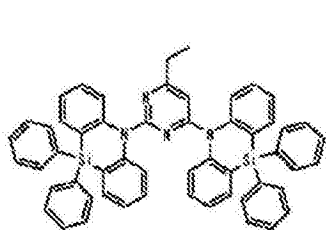
(1-10)



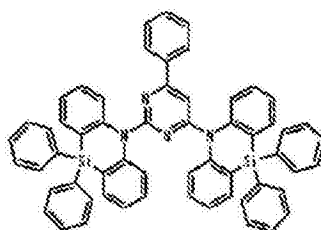
(1-11)



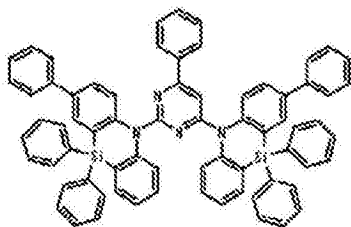
(1-12)



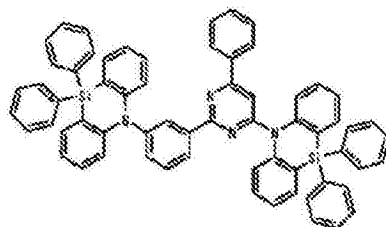
(1-13)



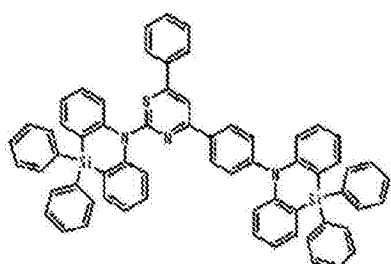
(1-14)



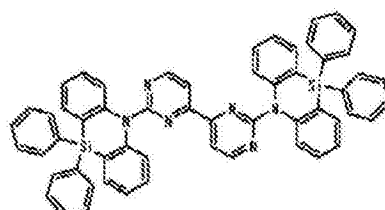
(1-15)



(1-16)

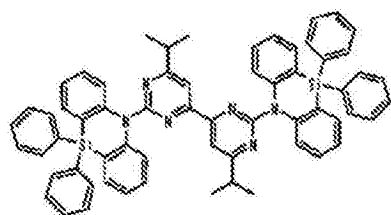


(1-17)

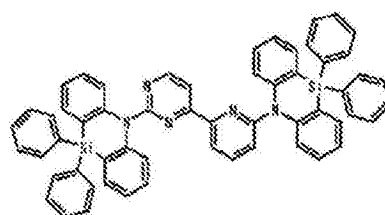


(1-18)

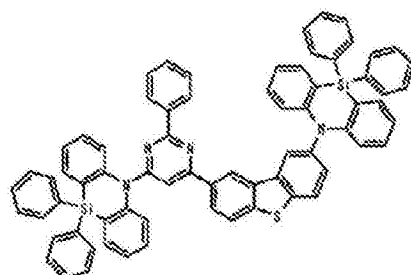
[0068]



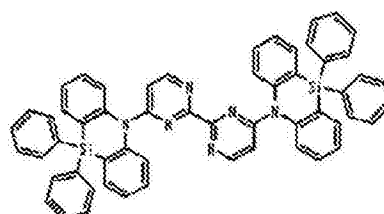
(1-19)



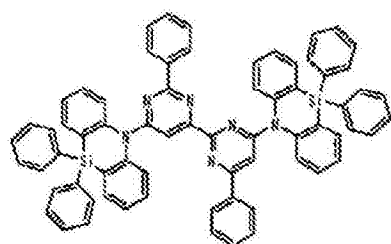
(1-20)



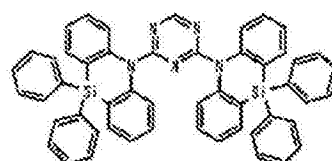
(1-21)



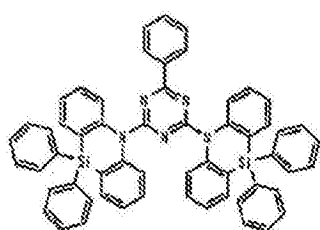
(1-22)



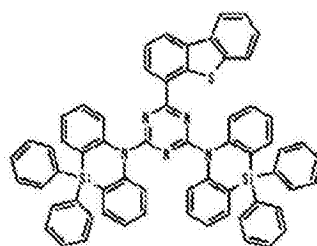
(1-23)



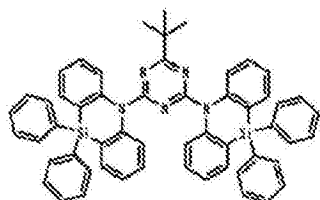
(1-24)



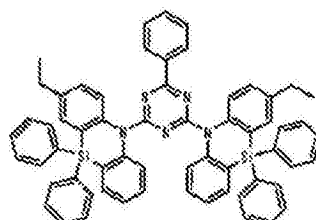
(1-25)



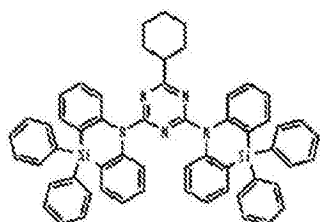
(1-26)



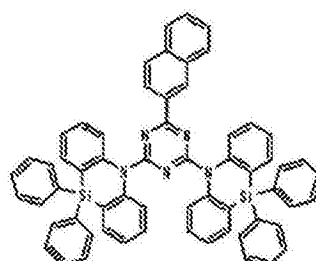
(1-27)



(1-28)

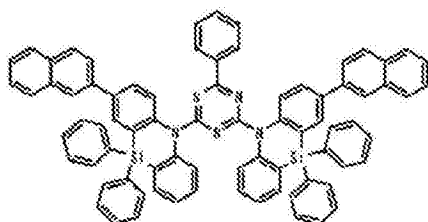


(1-29)

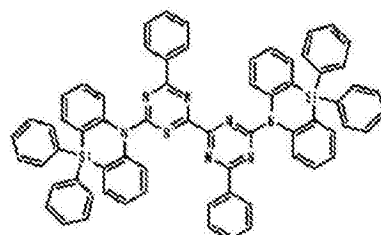


(1-30)

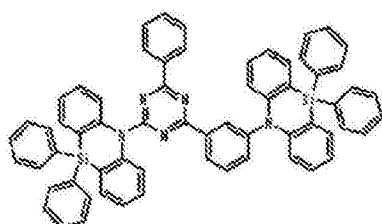
[0069]



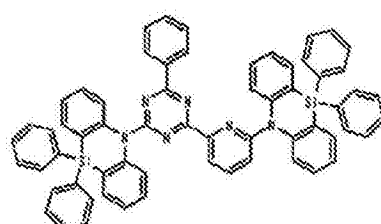
(1-31)



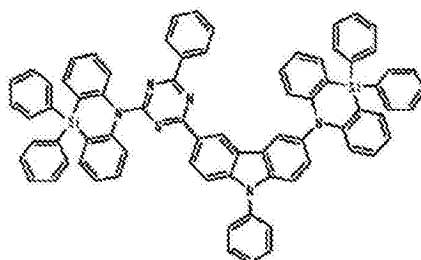
(1-32)



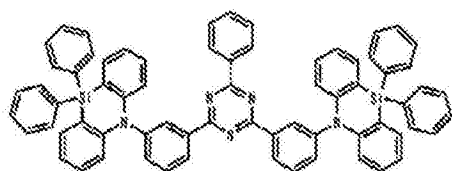
(1-33)



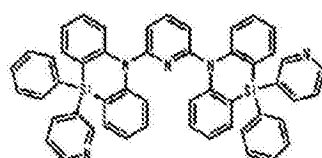
(1-34)



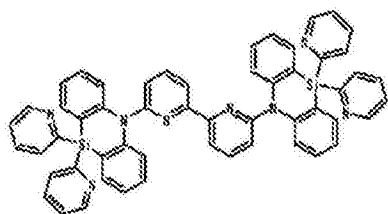
(1-35)



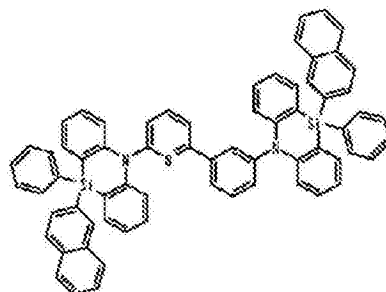
(1-36)



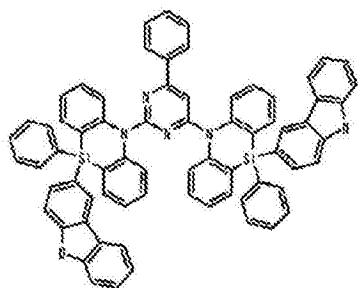
(1-37)



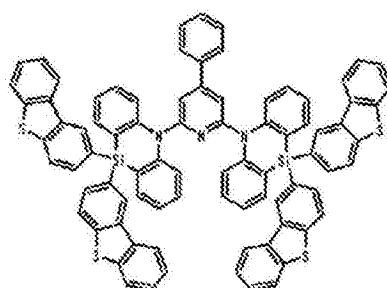
(1-38)



(1-39)

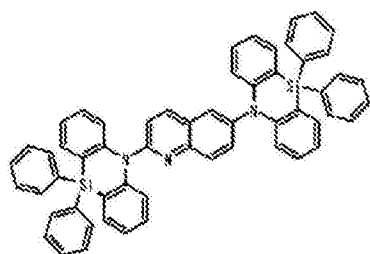


(1-40)

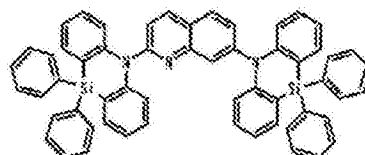


(1-41)

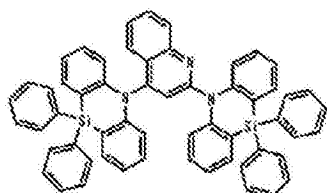
[0070]



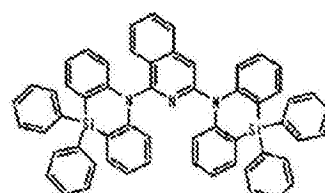
(2-1)



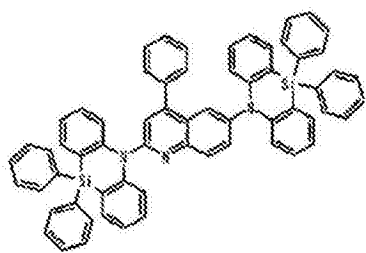
(2-2)



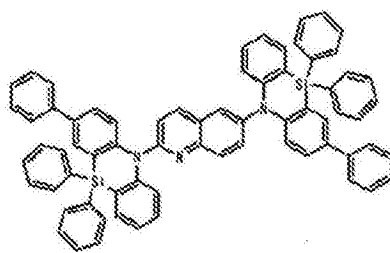
(2-3)



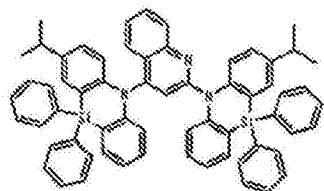
(2-4)



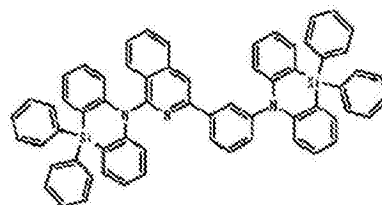
(2-5)



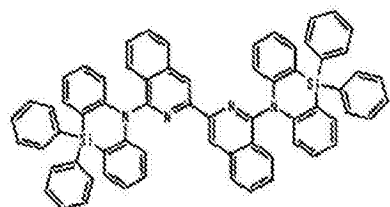
(2-6)



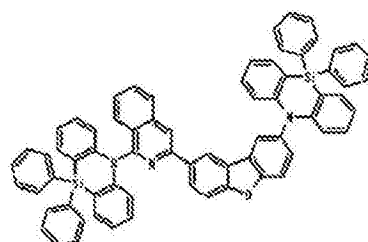
(2-7)



(2-8)

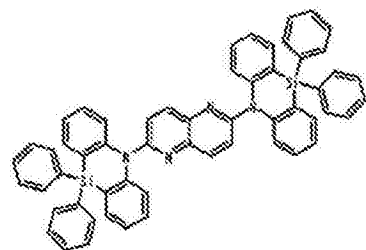


(2-9)

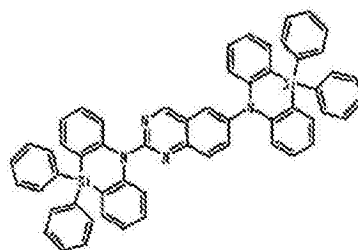


(2-10)

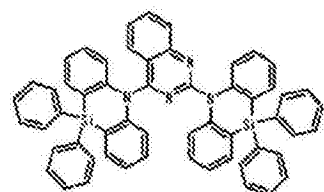
[0071]



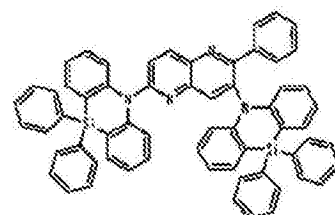
(2-11)



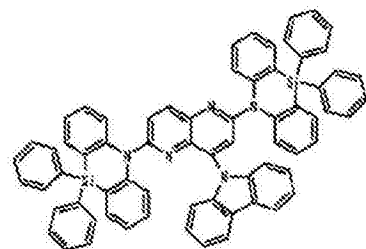
(2-12)



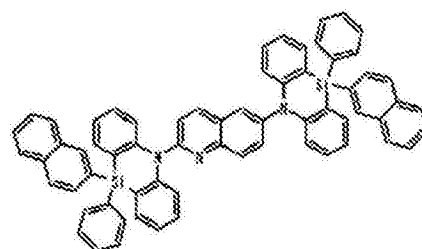
(2-13)



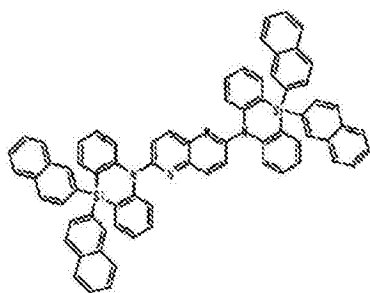
(2-14)



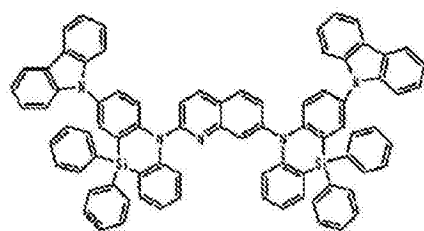
(2-15)



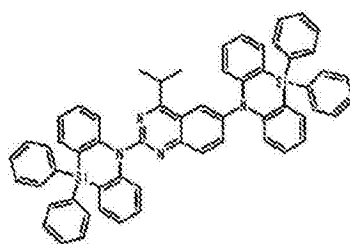
(2-16)



(2-17)

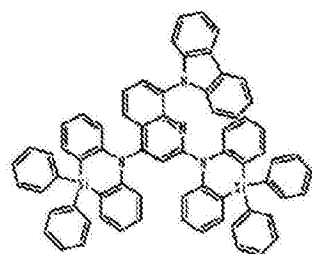


(2-18)

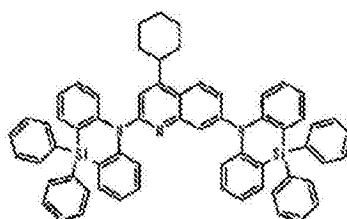


(2-19)

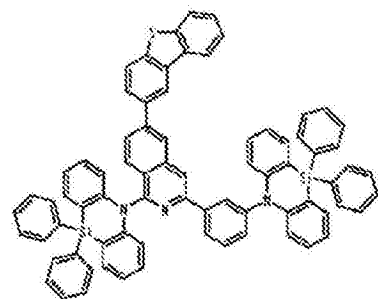
[0072]



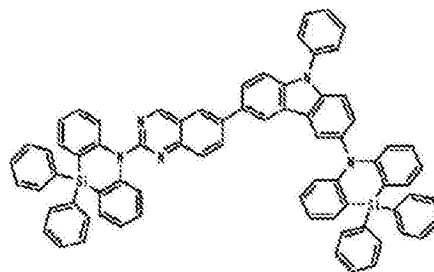
(2-20)



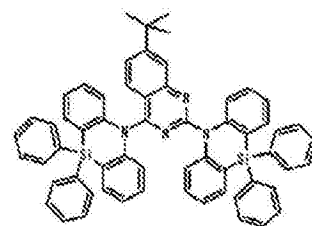
(2-21)



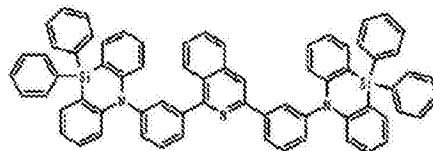
(2-22)



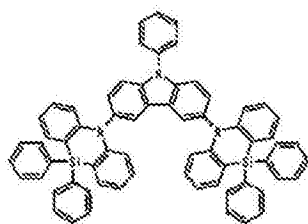
(2-23)



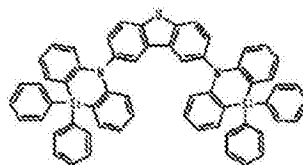
(2-24)



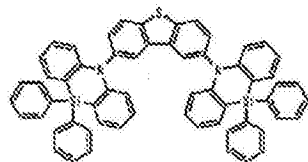
(2-25)



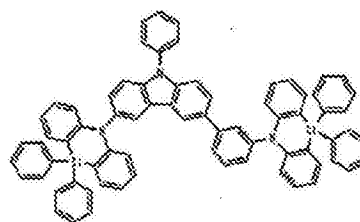
(3-1)



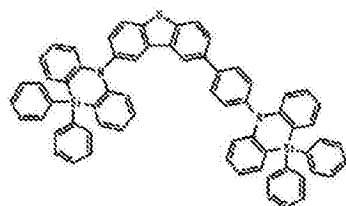
(3-2)



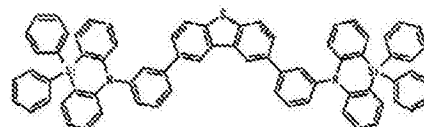
(3-3)



(3-4)

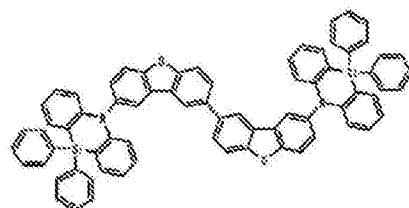


(3-5)

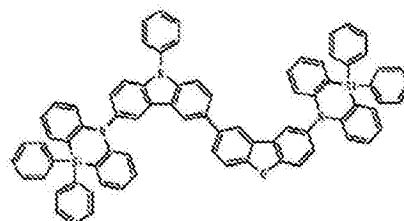


(3-6)

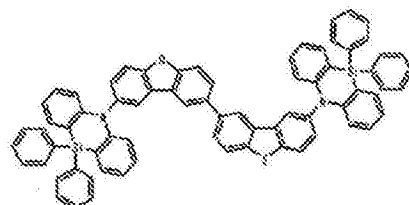
[0073]



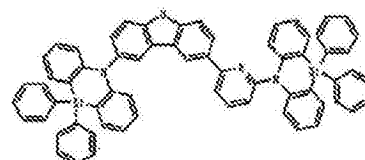
(3-7)



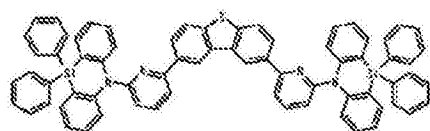
(3-8)



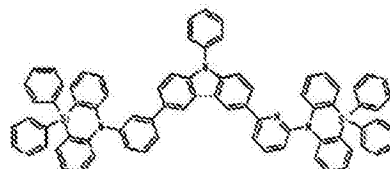
(3-9)



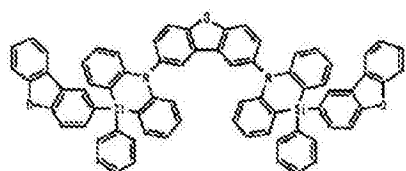
(3-10)



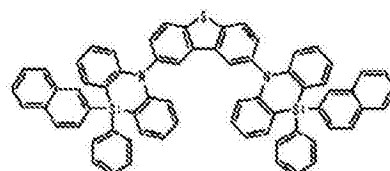
(3-11)



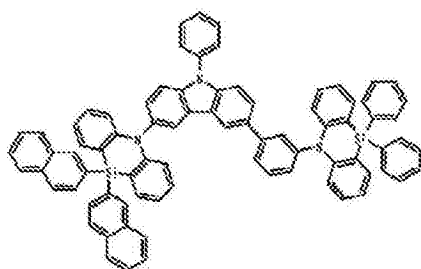
(3-12)



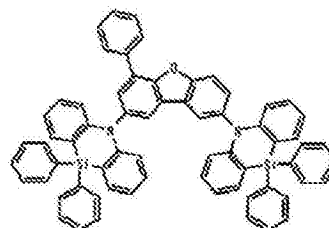
(3-13)



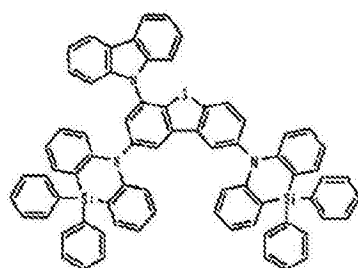
(3-14)



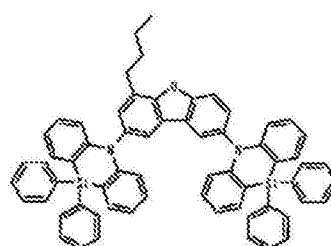
(3-15)



(3-16)

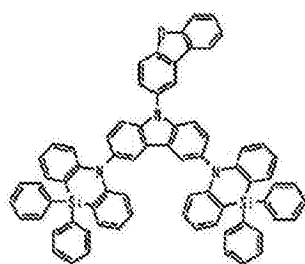


(3-17)

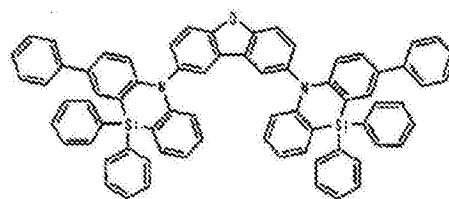


(3-18)

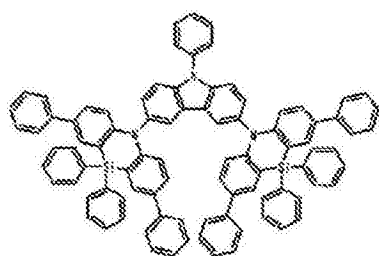
[0074]



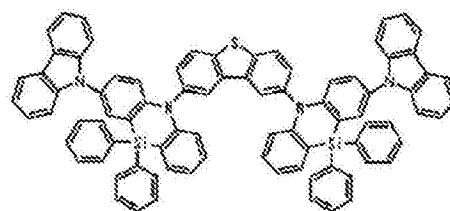
(3-19)



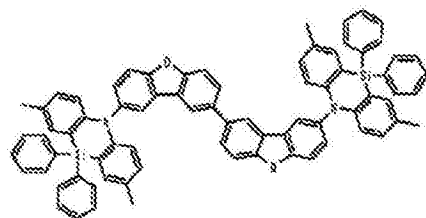
(3-20)



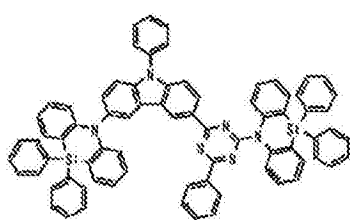
(3-21)



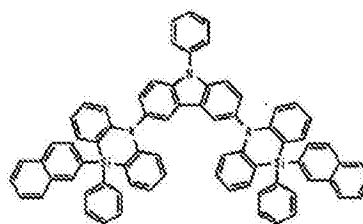
(3-22)



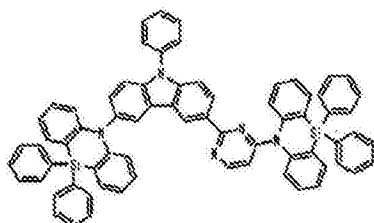
(3-23)



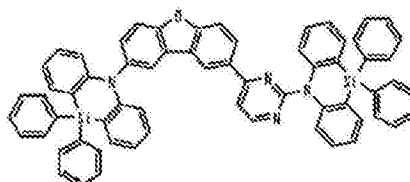
(3-24)



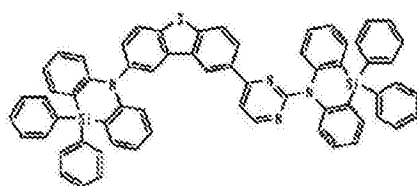
(3-25)



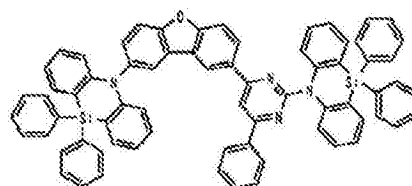
(3-26)



(3-27)

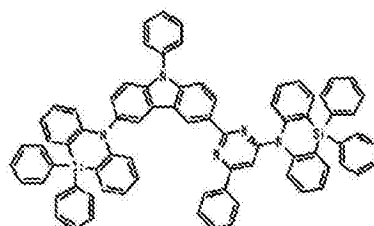


(3-28)

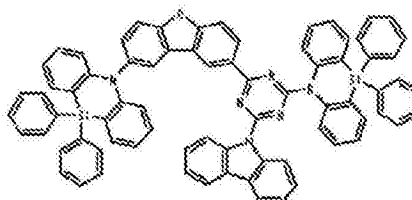


(3-29)

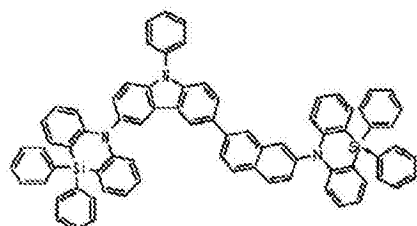
[0075]



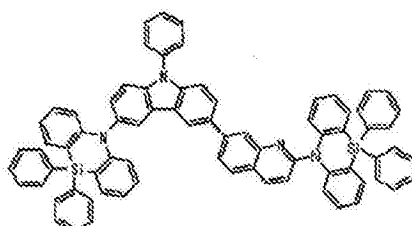
(3-30)



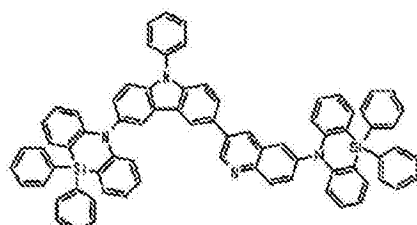
(3-31)



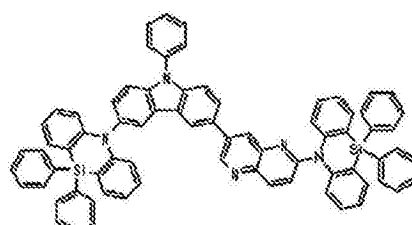
(3-32)



(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)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。另外,还可以使用IDIXO(In₂O₃-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(100μm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Ω/□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/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、锂/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 $\sim$ 5 μm 、优选50 $\sim$ 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 $\sim$ 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、苯乙烯基苯衍生物、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、双苯乙烯基蒽衍生物、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、苯乙烯基胺衍生物、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、聚亚苯基亚乙烯基等聚合物化合物、有机硅烷衍生物等。优选可列举缩合芳香族化合物、苯乙烯基化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、吡咯亚甲基金属络合物、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、花、荧蒽、苝并荧蒽(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、二苯并苝、蔡并[2,1-f]异喹啉、 α -蔡并菲啶(α -ナフタフェナントリジン)、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 $\sim$ 20重量%、优选0.1 $\sim$ 10重量%的范围。

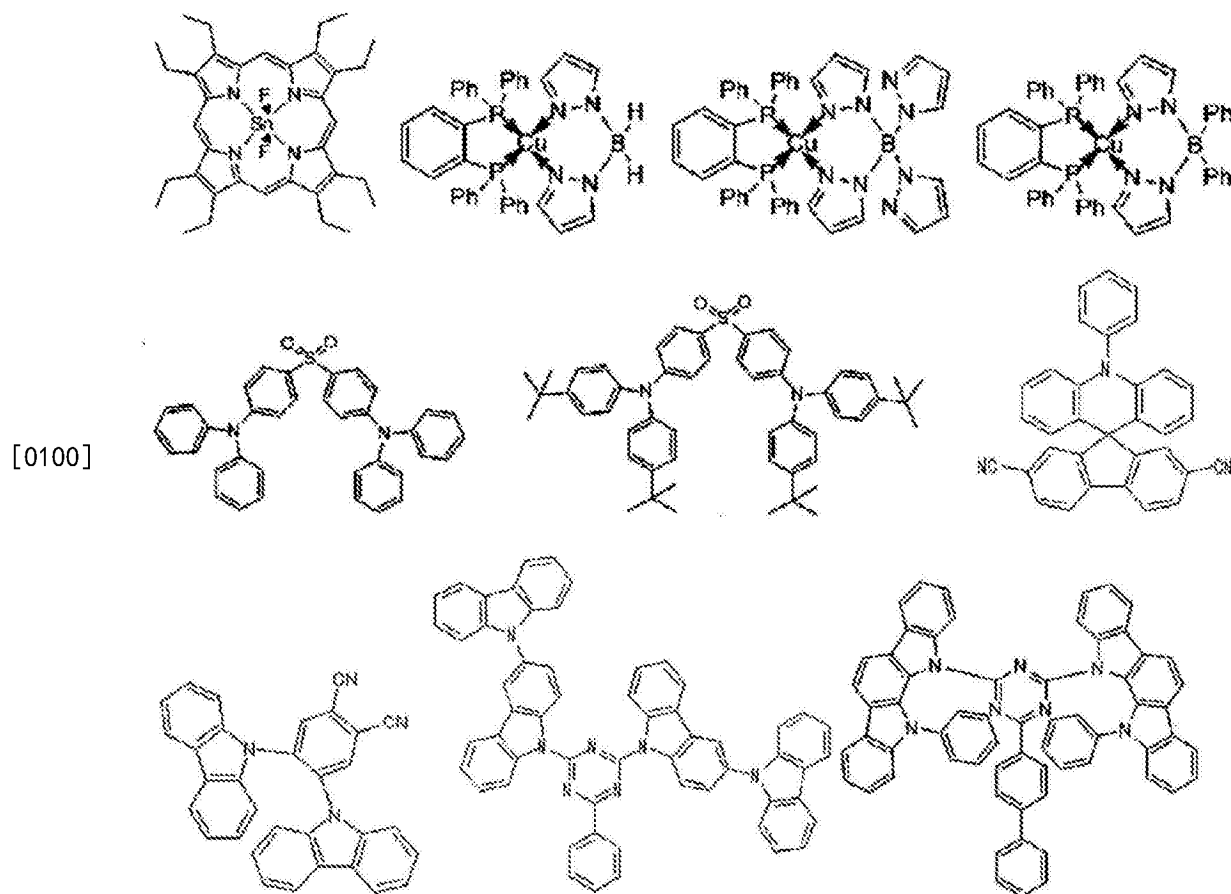
[0096] 通常,有机EL元件由阳极、阴极的两电极将电荷注入于发光物质、生成激发状态的发光物质并使其发光。电荷注入型的有机EL元件的情况下,生成的激子中,据说被激发为激发单重态的物质为25%,剩余75%被激发为激发三重态。如几个文献中已知的那样,已知有

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AppI. Phys. Lett. 98, 083302(2011)中所记载的卟啉并咪唑啉衍生物、Nature 492, 234(2012)中所记载的咪唑啉衍生物等,但并不限于这些化合物。

[0099] 下述表示延迟荧光材料的具体例,但并不限于下述的化合物。



[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。

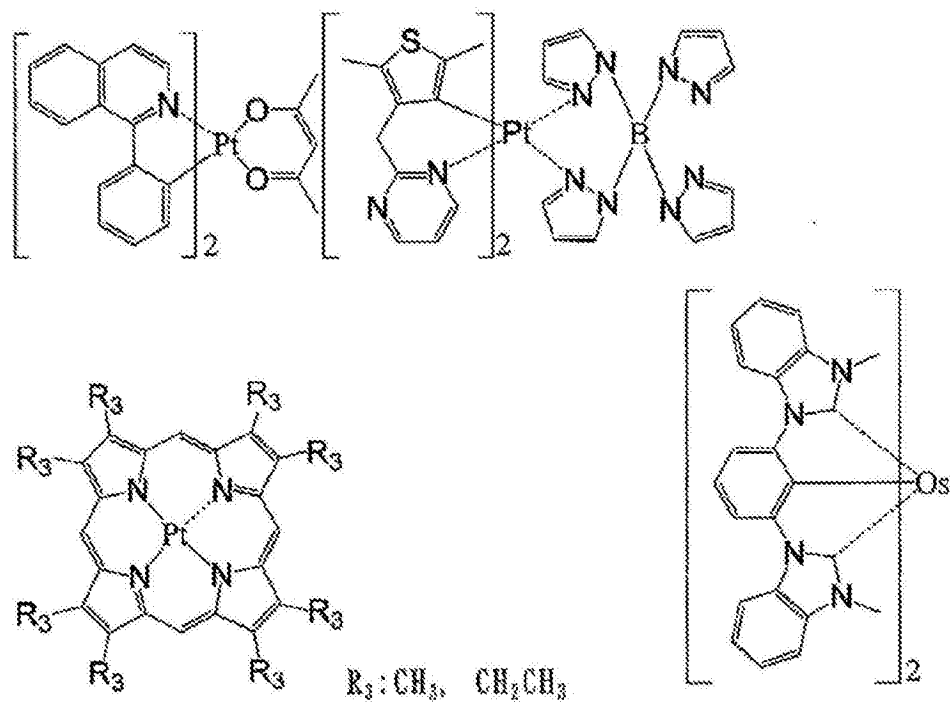
[0102] 作为发光层中的延迟荧光主体材料,可以使用本发明化合物,但也可以从本发明化合物以外的化合物中选择。可以使用例如萘、蒽、菲、芘、稠二萘、萘并萘、苯并菲、花、荧蒽、茈、茇等具有缩合芳基环的化合物或其衍生物、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等的芳香族胺衍生物、以三(8-喹啉)铝(III)为代表的金属螯合化类噻星(oxinoid)化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茈衍生物、香豆素衍生物、噻二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、

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、咪唑衍生物、咪唑并咪唑衍生物、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、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基硅烷衍生物等,但没有特别限定。

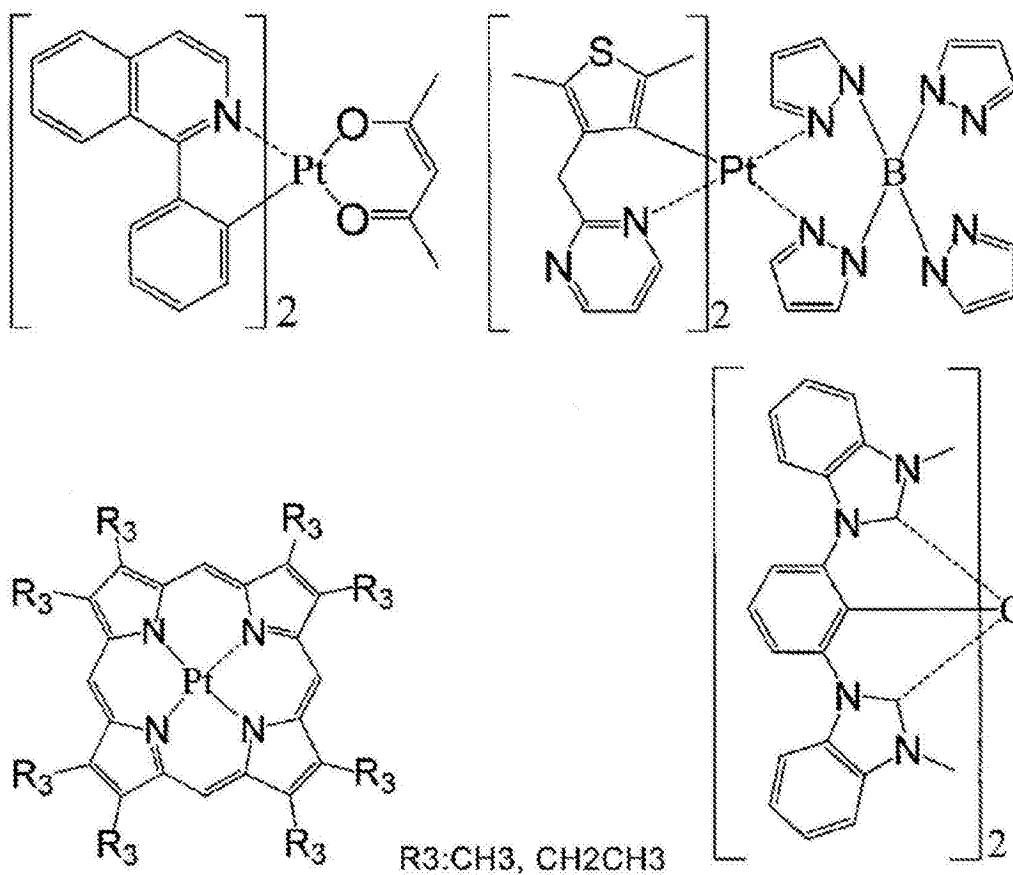
[0103] 发光层为磷光发光层的情况下,含有磷光发光掺杂剂和主体材料。作为磷光发光掺杂剂材料,可包含含有选自钇、铈、钡、银、镧、铕、铽、铂及金中的至少一种金属的有机金属络合物的材料。具体而言,可列举以下的专利公报中所记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[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。



[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、吡啶衍生物、吡啶酮衍生物、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、蒽衍生物、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、苯并噻唑、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-乙基基咪唑)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)(BAIq)。

[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、腺衍生物、茈衍生物、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。

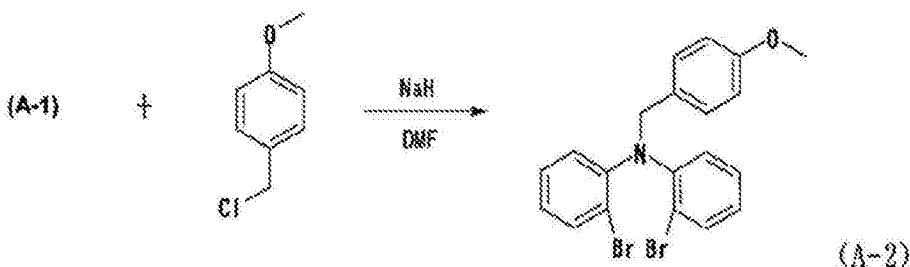
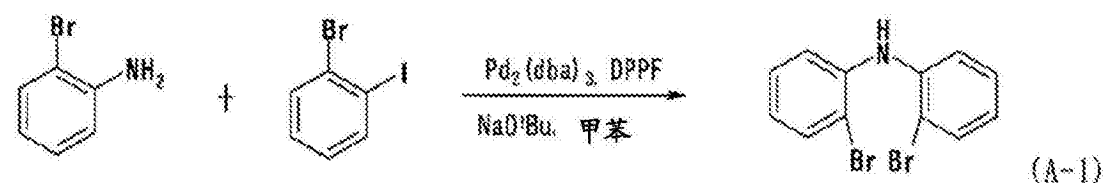
[0129] 实施例

[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。

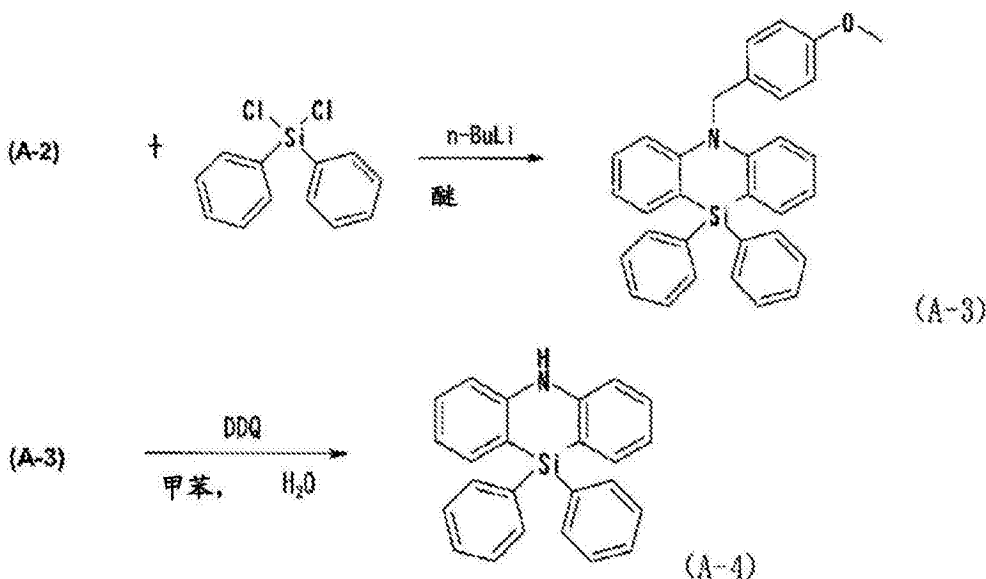
[0131] 根据以下所示的途径合成本发明的化合物。另外,化合物编号对应于上述化学式所带的编号。

[0132] 实施例1

[0133] 化合物(1-25)的合成



[0134]



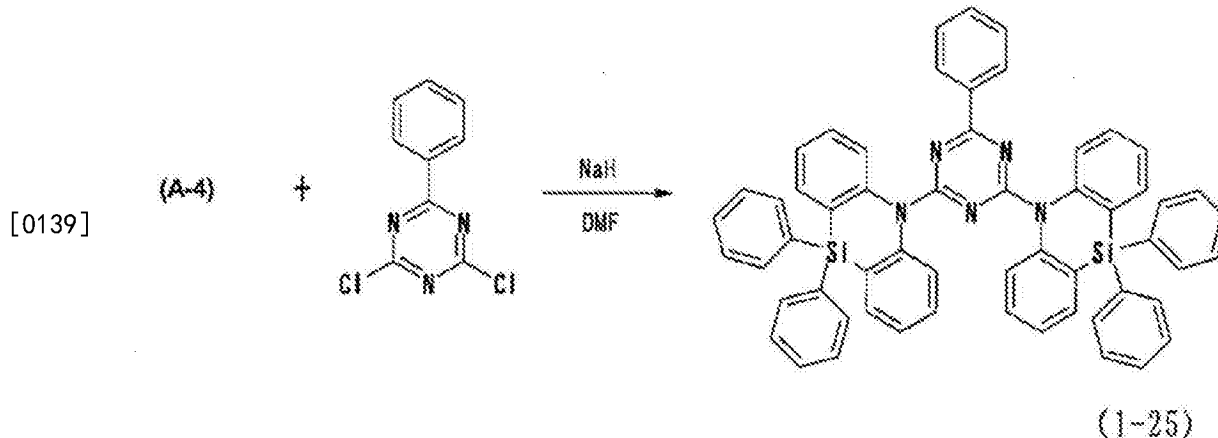
[0135] 在氮气氛下加入1-氨基-2-溴苯34.4g(0.20mol)、1-溴-2-碘苯67.9g(0.24mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)9.16g(0.01mol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁11.1g(0.02mol)、甲苯400mL,在120℃下搅拌3小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体(A-1)55.8g(0.17mol、收率85%)。

[0136] 在氮气氛下加入纯度56.4%的氢化钠7.4g(0.17mol)、DMF150mL,在室温下搅拌。向其中滴加溶解于DMF200mL的中间体(A-1)47.5g(0.15mol),搅拌1小时。向其中滴加溶解于DMF150mL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-BuLi/hex100mL(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%)。

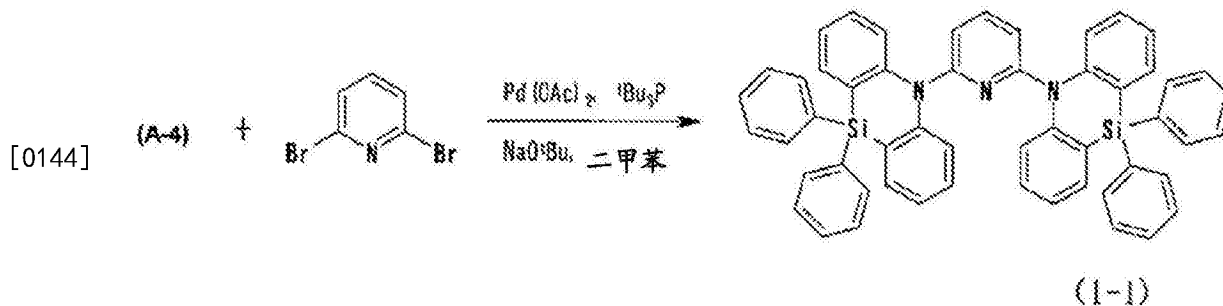


[0140] 在氮气氛下加入56.4%的氢化钠1.1g(0.027mol)、DMF50ml,在室温下搅拌。向其中滴加溶解于DMF100ml的中间体(A-4)7.8g(0.022mol)并搅拌0.5小时。向其中滴加溶解于DMF50ml的二氯苯基三嗪2.4g(0.011mol),在室温下搅拌8小时。其后,加入蒸馏水1000ml,将析出的固体进行过滤分离。使过滤分离的固体溶解于二氯甲烷,将有机层用蒸馏水(2×100ml)清洗,其后,将得到的有机层用无水硫酸镁进行干燥后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到化合物(1-25)2.5g(0.003mol、收率28%)。

[0141] 将APCI-TOFMS, m/z 852[M+H]⁺, ¹H-NMR测定结果(测定溶剂:THF-d₈)示于图2。

[0142] 实施例2

[0143] 化合物(1-1)的合成

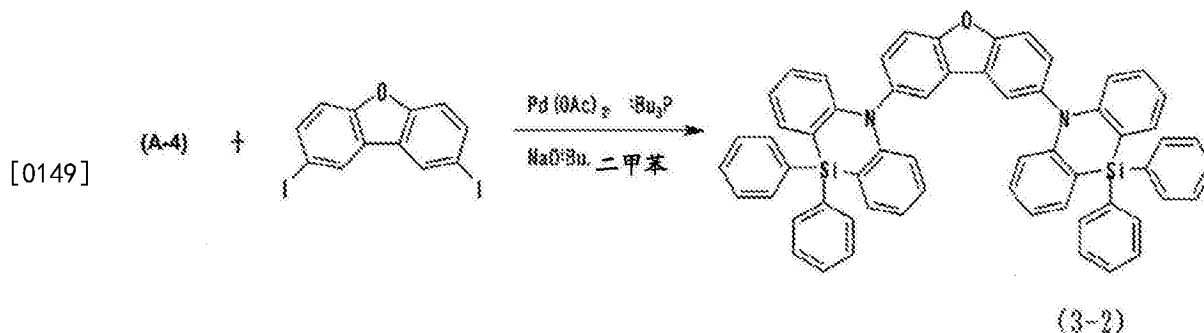


[0145] 在氮气氛下加入醋酸钯0.05g(0.00023mol)、二甲苯8ml,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦0.19g(0.00092mol),在80℃下搅拌1小时。另外,在氮气氛下加入中间体(A-4)8.0g(0.023mol)、2,6-二溴吡啶1.51g(0.011mol)、叔丁醇钠4.4g(0.046mol)、二甲苯80ml,在80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在145℃下搅拌2小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到化合物(1-1)7.6g(0.01mol、收率89%)。

[0146] APCI-TOFMS, m/z 774[M+H]⁺

[0147] 实施例3

[0148] 化合物(3-2)的合成

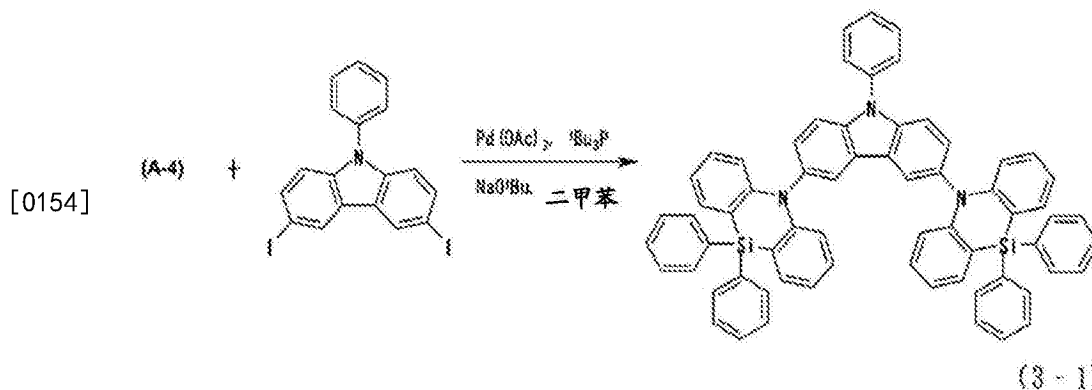


[0150] 在氮气氛下加入醋酸钯0.08g(0.00036mol)、二甲苯10mL,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦0.29g(0.0014mol),在80℃下搅拌1小时。另外,氮气氛下加入中间体(A-4)12.6g(0.036mol)、2,8-二碘二苯并呋喃7.11g(0.017mol)、叔丁醇钠6.92g(0.072mol)、二甲苯100mL,在80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在145℃下搅拌2小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到化合物(3-2)9.8g(0.011mol、收率67%)。

[0151] APCI-TOFMS, m/z 863[M+H]⁺

[0152] 实施例4

[0153] 化合物(3-1)的合成

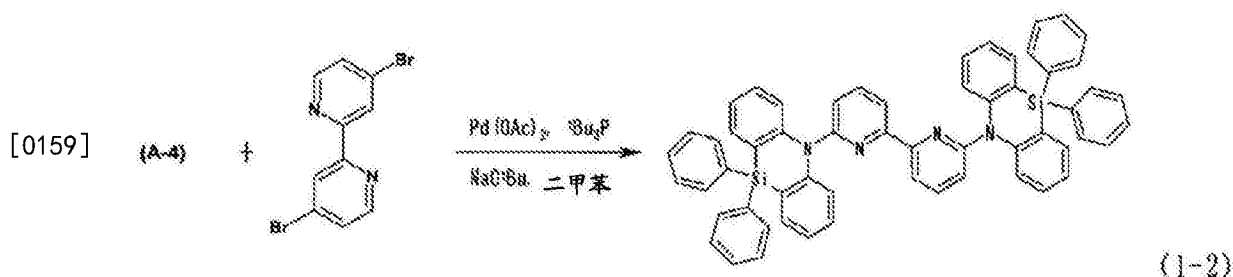


[0155] 在氮气氛下加入醋酸钯0.07g(0.00031mol)、二甲苯10mL,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦0.24g(0.0012mol),在80℃下搅拌1小时。另外,在氮气氛下加入中间体(A-4)10.8g(0.031mol)、3,6-二碘-9-苯基咔唑7.33g(0.015mol)、叔丁醇钠5.96g(0.062mol)、二甲苯100mL,在80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在145℃下搅拌2小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到化合物(3-1)9.1g(0.0097mol、收率65%)。

[0156] APCI-TOFMS, m/z 938[M+H]⁺

[0157] 实施例5

[0158] 化合物(1-2)的合成

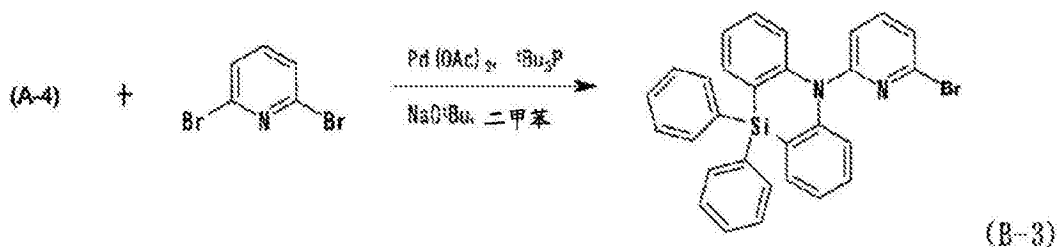
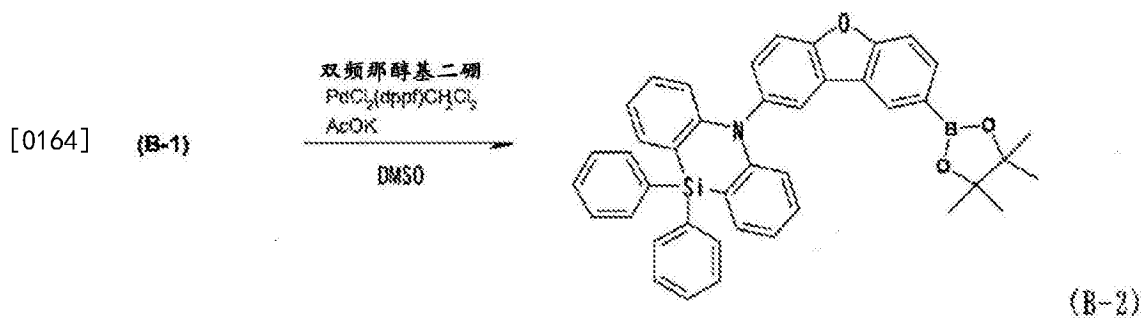
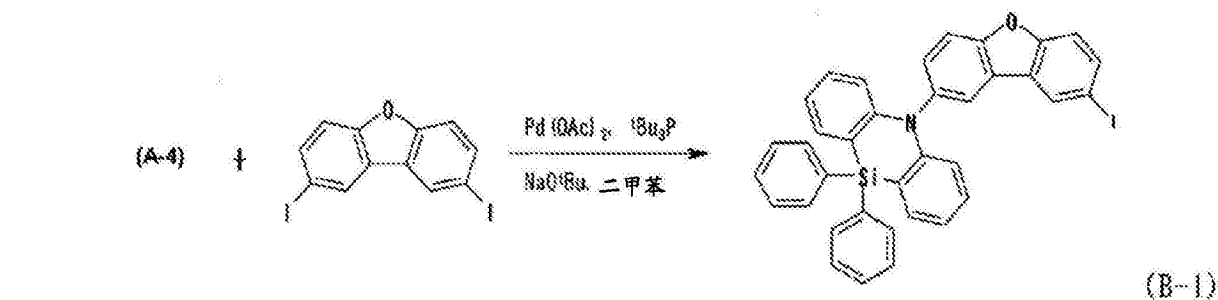


[0160] 在氮气氛下加入醋酸钯0.05g(0.00023mol)、二甲苯8mL,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦0.19g(0.00092mol),在80℃下搅拌1小时。另外,氮气氛下加入中间体(A-4)8.0g(0.023mol)、6,6'-二溴-2,2'-联吡啶3.45g(0.011mol)、叔丁醇钠4.4g(0.046mol)、二甲苯80mL,在80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在145℃下搅拌2小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精制,得到化合物(1-2)5.8g(0.007mol、收率62%)。

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

[0162] 实施例6

[0163] 化合物(3-10)的合成



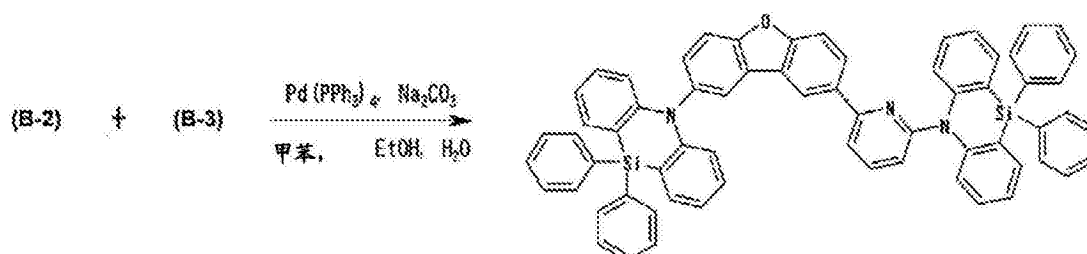
[0165] 在氮气氛下加入醋酸钯0.04g(0.00018mol)、二甲苯5mL,在室温下搅拌。向其中加入叔丁基膦0.15g(0.0007mol),在80℃下搅拌1小时。另外,在氮气氛下加入中间体(A-4)6.3g(0.018mol)、2,8-二碘二苯并呋喃7.11g(0.017mol)、叔丁醇钠3.47g(0.036mol)、二甲苯100mL,在80℃下搅拌。向其中加入之前制备的溶液,在145℃下搅拌2小时。接着,将反应溶液冷却至室温,将无机盐进行过滤分离后,减压馏去溶剂。将得到的残渣用柱色谱法精

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2.5mA/cm²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。

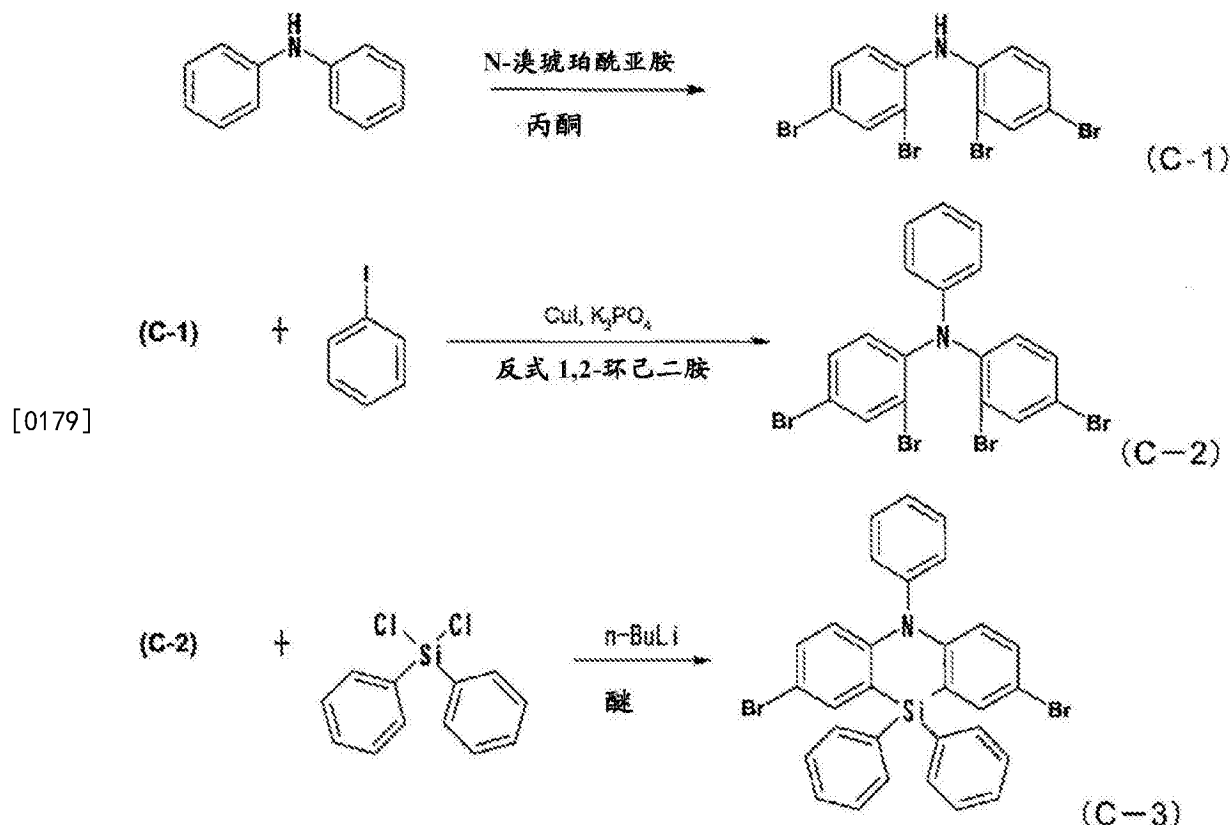
[0174] 实施例8~12

[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

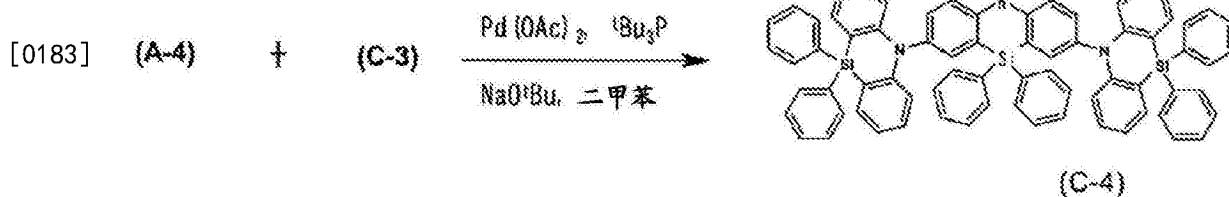


[0180] 在氮气氛下加入二苯基胺15.0g(0.089mol)、N-溴琥珀酰亚胺79.2g(0.445mol)、丙酮1000mI,在室温下搅拌24小时。其后,减压馏去溶剂,将得到的残渣用柱色谱法精制,得到中间体(C-1)38.8g(0.080mol、收率90%)。

[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300mI并进行搅拌。冷却至0℃,向其中滴加2.69M n-BuLi/hex20mI(0.054mol)。直接在0℃下搅拌0.5小时后,滴加溶解于醚100mI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(2×100mI)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%)。



[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]

	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
[0189] 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

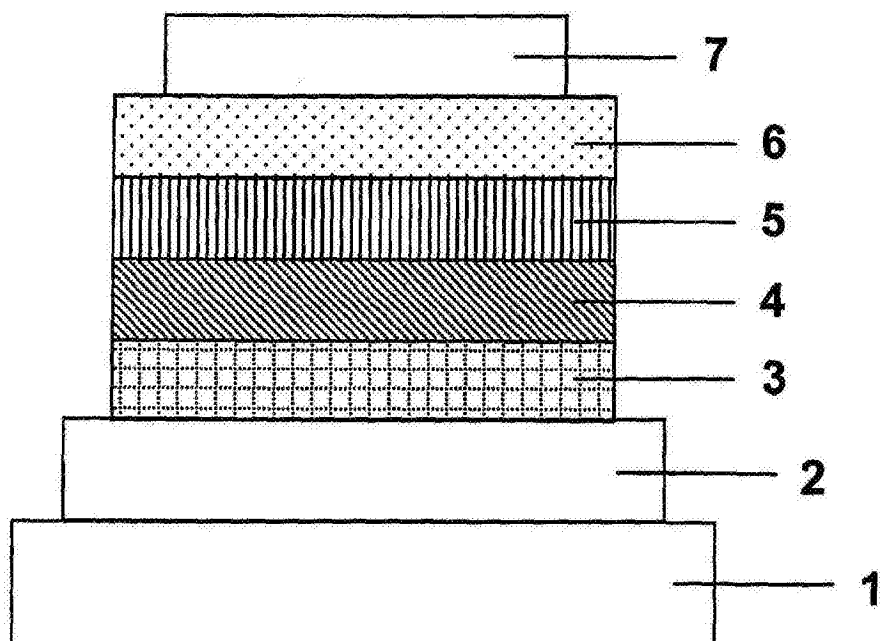


图1

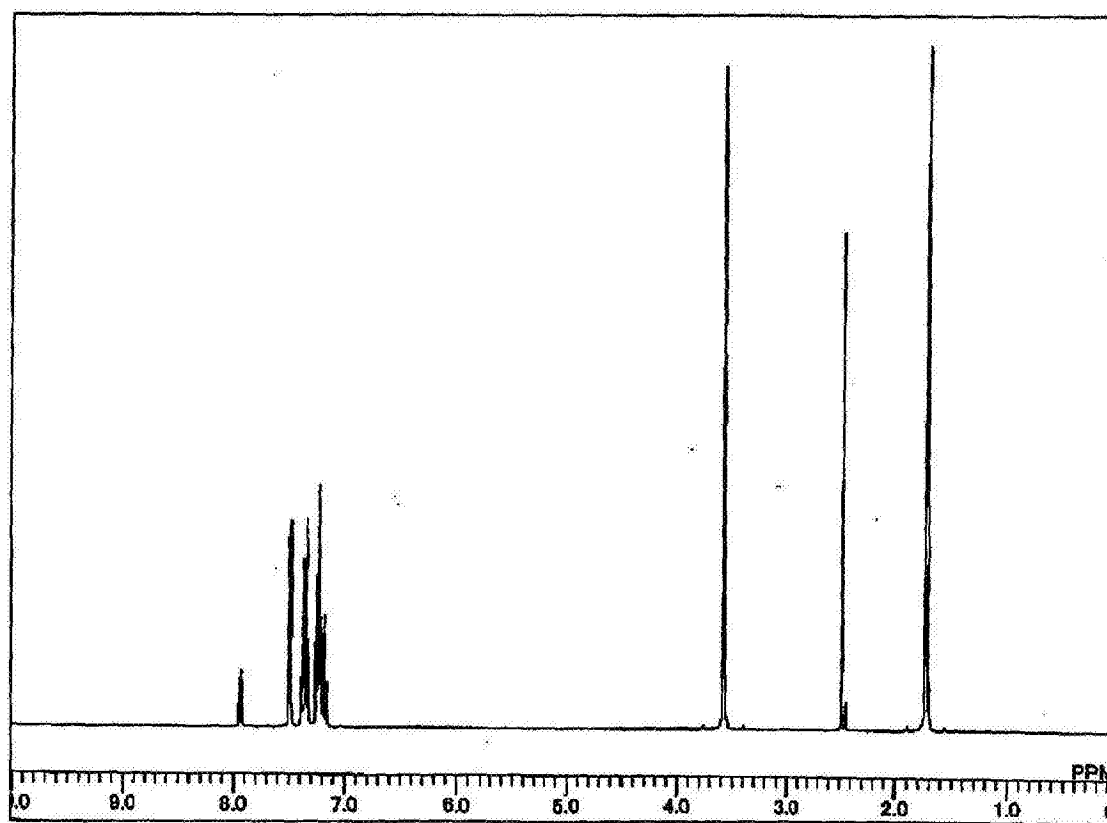


图2

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	CN104396042B	公开(公告)日	2016-10-12
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		
代理人(译)	李英		
优先权	2012145210 2012-06-28 JP		
其他公开文献	CN104396042A		
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。

