



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107408639 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201680019667.3

(22)申请日 2016.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107408639 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(30)优先权数据  
2015-070114 2015.03.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/058506 2016.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/158454 JA 2016.10.06

(73)专利权人 日铁化学材料株式会社  
地址 日本东京

(72)发明人 小川淳也 上田季子 多田匡志  
甲斐孝弘

(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 刘强

(51)Int.Cl.  
H01L 51/50(2006.01)  
C09K 11/06(2006.01)  
C07F 5/02(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2014/103910 A1,2014.07.03,全文.  
CN 103988329 A,2014.08.13,全文.  
US 2012/0319088 A1,2012.12.20,说明书  
第0011-0103段.  
WO 2014/103724 A1,2014.07.03,全文.

审查员 陈刚

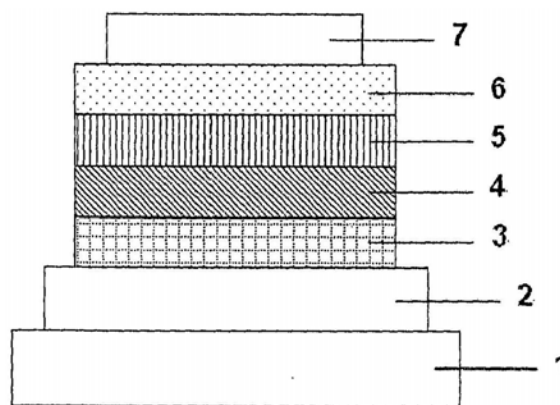
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

### (54)发明名称

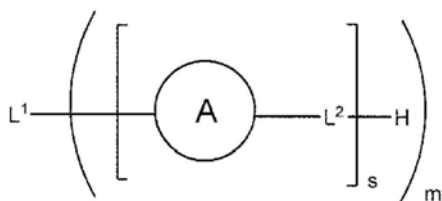
有机电致发光元件用材料和使用其的有机电致发光元件

### (57)摘要

本发明提供具有高效率且高驱动稳定性的有机EL元件及适于其的化合物。本发明为有机电致发光元件用材料以及将该有机电致发光元件用材料在发光层、电子传输层或空穴阻挡层中使用的有机电致发光元件,该有机电致发光元件用材料包含碳硼烷化合物,该碳硼烷化合物具有如下结构:芳族烃基或芳族杂环基取代于 $C_2B_{10}H_{12}$ 的碳硼烷环的1或2个硼原子,碳硼烷环的2个碳原子与芳族烃基或芳族杂环基,或者在具有多个碳硼烷环的情况下与其他碳硼烷环结合。



1. 有机电致发光元件用材料, 其特征在于, 包含由通式 (1) 表示的碳硼烷化合物:  
[化1]

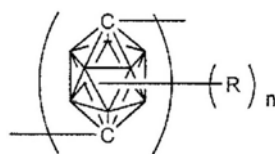


(1)

[化2]



(a 1)



(b 1)

其中, 环A表示由式 (a1) 或式 (b1) 表示的2价的碳硼烷基, 在分子内存在多个环A时可以相同也可不同,  $s$  为重复数, 为1~2的整数,  $m$  为取代数, 为整数1,

$L^1$  表示  $m$  价的取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团,

$L^2$  独立地表示单键、或者2价的取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团, 末端的  $L^2-H$  可以为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、或者乙酰基,

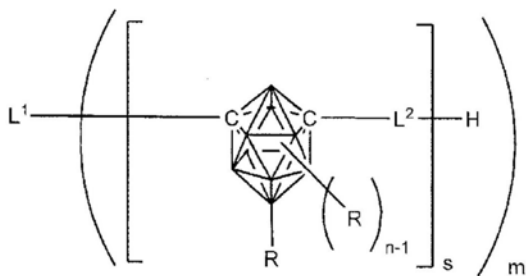
$R$  独立地表示取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团,  $n$  表示1或2的整数,

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $R$  在为芳族烃基、芳族杂环基、或者连结芳族基团时, 可以具有取代基, 该取代基为碳数1~30二芳基氨基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、或者乙酰基。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料, 其中, 在通式 (1) 中, 环A为由式 (a1) 表示的2价的碳硼烷基。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料, 其特征在于, 包含由通式 (2) 表示的碳硼烷化合物:

[化3]



(2)

其中,  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R$ 、 $s$ 、 $m$  和  $n$  与通式 (1) 同义。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件用材料, 其中,  $L^1$  和  $L^2$  各自独立地为取代或

未取代的碳数6~18的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~17的芳族杂环基、或者选自该芳族烃基和该芳族杂环基中的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团。

5. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件用材料,其中, $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地为取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者选自该芳族杂环基中的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团。

6. 有机电致发光元件,其特征在于,其是在基板上将阳极、有机层和阴极层叠而成的有机电致发光元件,具有包含权利要求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,包含有机电致发光元件用材料的有机层为选自发光层、电子传输层和空穴阻挡层中的至少一个层。

8. 根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其特征在于,包含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。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光元件,其中,磷光发光掺杂剂的发光波长在550nm以下具有发光极大波长。

## 有机电致发光元件用材料和使用其的有机电致发光元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及将碳硼烷化合物作为有机电致发光元件用材料使用的有机电致发光元件,详细而言,涉及对包含有机化合物的发光层施加电场而发出光的薄膜型器件。

### 背景技术

[0002] 一般地,有机电致发光元件(以下称为有机EL元件)作为其最简单的结构,由发光层和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:如果在两电极间施加电场,则从阴极注入电子,从阳极注入空穴,它们在发光层中再结合,发出光。

[0003] 近年来,逐步进行使用了有机薄膜的有机EL元件的开发。特别地,为了提高发光效率,以提高从电极的载流子注入的效率为目的,进行电极的种类的最优化,通过在电极间作为薄膜设置了由芳族二胺构成的空穴传输层和由8-羟基喹啉铝络合物( $\text{Alq}_3$ )构成的发光层的元件的开发,与以往的使用了蒽等的单晶的元件相比,进行了大幅的发光效率的改善,因此以向具有自发光·高速响应性这样的特征的高性能平板的实用化为目标不断发展。

[0004] 另外,作为提高元件的发光效率的尝试,也研究了不是荧光而使用磷光。以上述的设置了由芳族二胺构成的空穴传输层和由 $\text{Alq}_3$ 构成的发光层的元件为首的大量的元件利用了荧光发光,但通过使用磷光发光、即利用来自三重态激发状态的发光,与以往的使用了荧光(单重态)的元件相比,期待3~4倍左右的效率提高。为了该目的,研究了以香豆素衍生物、二苯甲酮衍生物作为发光层,但只获得了极低的亮度。另外,作为利用三重态状态的尝试,研究了使用铕络合物,但其也没有达到高效率的发光。近年来,如专利文献1中列举那样,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的研究。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:W001/041512 A1

[0008] 专利文献2:日本特开2001-313178号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2005-162709号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2005-166574号公报

[0011] 专利文献5:US2012/0319088 A1

[0012] 专利文献6:W02013/094834 A1

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献1:J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17982-17990

[0015] 非专利文献2:J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6578-6587

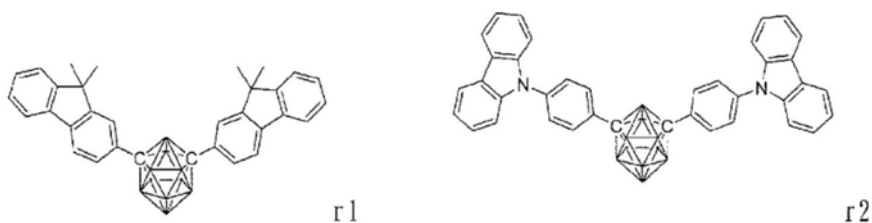
[0016] 为了获得高发光效率,与上述掺杂剂材料同时使用的主体材料变得重要。作为主体材料提出的代表性的材料,可列举出专利文献2中介绍的咔唑化合物的4,4'-双(9-咔唑基)联苯(CBP)。CBP作为以三(2-苯基吡啶)铕络合物( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )为代表的绿色磷光发光材料的主体材料使用的情况下,CBP由于容易流过空穴而难以流过电子的特性,结果将电荷注

入平衡破坏,过剩的空穴向电子传输层侧流出,结果来自Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光效率降低。

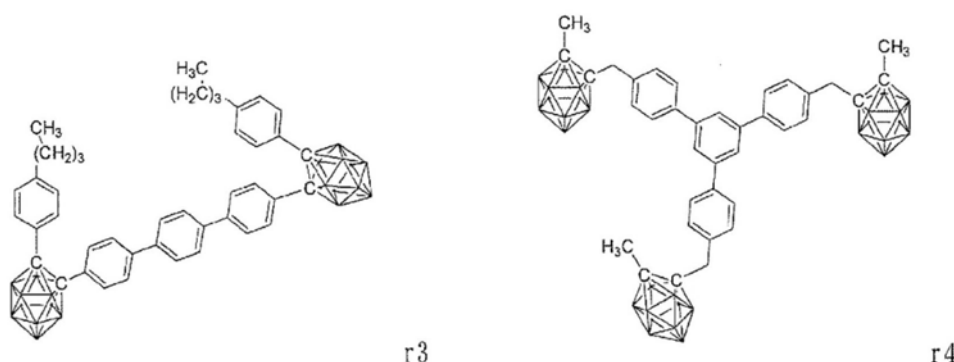
[0017] 如上述那样,为了在有机EL元件中获得高发光效率,需要具有高的三重态激发能量并且在两电荷(空穴·电子)注入传输特性上获得了平衡的主体材料。进而,希望有电化学上稳定、具有高耐热性的同时具有优异的无定形稳定性的化合物,需要进一步的改进。

[0018] 专利文献3、4、5、6和非专利文献1、2中,公开了以下所示的碳硼烷化合物。

[0019] [化1]



[0020]



[0021] 但是,没有教导将碳硼烷环的硼原子上进行了芳族取代的碳硼烷化合物的有用性。

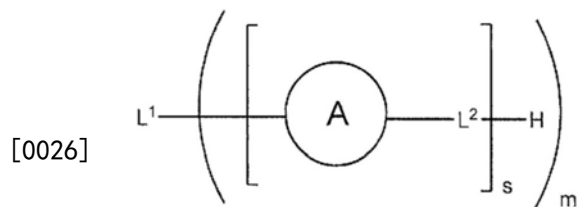
## 发明内容

[0022] 为了将有机EL元件应用于平板显示器等显示元件,需要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。本发明鉴于上述现状,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。

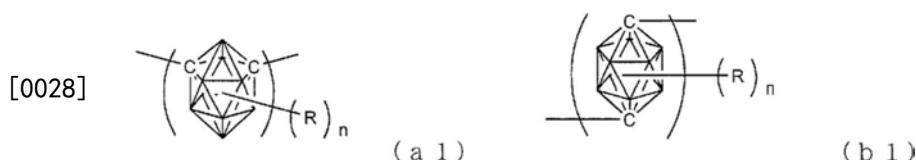
[0023] 本发明人锐意研究,结果发现通过将用芳族基团将碳硼烷环的硼原子上取代了的碳硼烷化合物用于有机EL元件,从而显示优异的特性,完成了本发明。

[0024] 本发明为包含由下述通式(1)所示的碳硼烷化合物的有机电致发光元件用材料。

[0025] [化2]



[0027] [化3]



[0029] 其中,环A表示由式(a1)或式(b1)表示的2价的碳硼烷基,在分子内存在多个环A时可以相同也可不同。 $s$ 为重复数,为1~2的整数, $m$ 为取代数, $m$ 为1~4的整数。不过, $m=2$ 时 $s=1$ 。

[0030]  $L^1$ 表示单键、 $m$ 价的取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团,连结芳族基团的情况下可以为直链状,也可以为分支状,连结的芳香环可以相同也可不同, $m=2$ 以外时不为单键, $m=2$ 时为包含至少1个芳族杂环基的基团或单键。

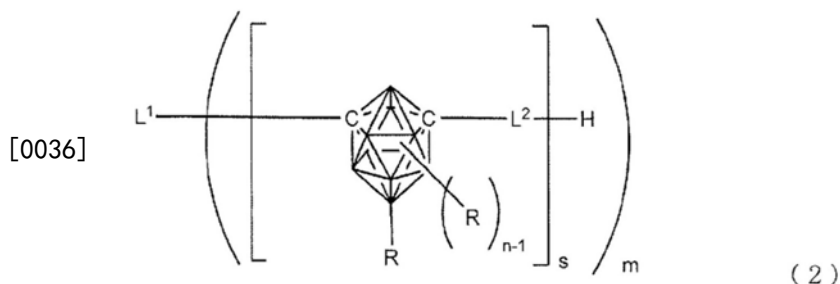
[0031]  $L^2$ 表示单键、或者2价的取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团,连结芳族基团的情况下可以为直链状,也可以为分支状,连结的芳香环可以相同也可不同,末端的 $L^2-H$ 可以为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、或者乙酰基。

[0032] 式(a1)、(b1)中的 $R$ 表示取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团,连结芳族基团的情况下可以为直链状,也可以为分支状,连结的芳香环可以相同也可不同。 $n$ 表示1或2的整数。

[0033] 分子内存在多个 $L^2$ 、 $R$ 的情况下,可以相同也可不同。

[0034] 上述通式(1)中,环A为由式(a1)表示的2价的碳硼烷基是优选的形态。另外,通式(1)为下述通式(2)是优选的形态。

[0035] [化4]



[0037] 上述通式(2)中, $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R$ 、 $s$ 、 $m$ 和 $n$ 与通式(1)同义。而且,优选通式(2)中的 $L^1$ 、 $L^2$ 或 $m$ 满足以下的1)~3)中的任一个以上。

[0038] 1)  $m$ 为1或2的整数,优选为1的整数。

[0039] 2)  $L^1$ 、 $L^2$ 各自独立地为取代或未取代的碳数6~18的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~17的芳族杂环基、或者选自该芳族烃基和该芳族杂环基中的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团。

[0040] 3)  $L^1$ 、 $L^2$ 各自独立地为取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者选自该芳族杂环基中的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团。

[0041] 另外,本发明为有机电致发光元件,其特征在于,其为在基板上将阳极、有机层和阴极层叠而成的有机电致发光元件,具有包含上述的有机电致发光元件用材料的有机层。

[0042] 优选包含上述的有机电致发光元件用材料的有机层为选自发光层、电子传输层和空穴阻挡层中的至少一个层或者为含有磷光发光掺杂剂的发光层;包含磷光发光掺杂剂的情况下,优选其发光波长在550nm以下具有发光极大波长。

[0043] 本发明的磷光元件用材料形成用芳族基团将碳硼烷骨架上的硼原子取代的结构。具有这样的结构的特征的碳硼烷化合物由于对电子注入传输性产生影响的最低空轨道(LUMO)在分子全体广泛地分布,因此能够以高水平控制元件的电子注入传输性。进而由于具有足以将掺杂剂的最低三重态激发能量(T1能量)封闭的高T1能量,因此使得来自掺杂剂的高效率的发光成为可能。由于以上的特征,通过将其在有机EL元件中使用,能够实现元件的驱动电压的降低以及高的发光效率。

[0044] 另外,本发明的有机电致发光元件用材料由于在显示出良好的无定形特性和高的热稳定性的同时,激发状态下极其稳定,因此使用了其的有机EL元件的驱动寿命长,具有实用水平的耐久性。

## 附图说明

[0045] 图1为表示有机EL元件的一结构例的截面图。

## 具体实施方式

[0046] 本发明的有机电致发光元件用材料为由上述通式(1)或(2)表示的碳硼烷化合物。认为该碳硼烷化合物通过具有碳硼烷骨架上的硼原子被芳族基团取代的结构,从而带来上述这样的优异的效果。通式(1)和(2)中共用的记号具有相同的含义。

[0047]  $L^1$ 表示m价的取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团。连结芳族基团的情况下,可以为直链状,也可以为分支状,连结的芳香环可以相同也可不同。 $L^2$ 、R为连结芳族基团的情况下也同样。不过,m=2的情况下, $L^1$ 可以为单键,为单键以外时,为上述的芳族杂环基或含有至少1个芳族杂环的上述的连结芳族基团。

[0048]  $L^2$ 表示单键、或者2价的取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者这些芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团,末端的 $L^2$ -H可以为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基或乙酰基。

[0049] 其中,环A表示由式(a1)或式(b1)所示的2价的碳硼烷基,在分子内存在多个环A的情况下,可以相同也可不同。在上述碳硼烷基中,优选由式(a1)表示的碳硼烷基。

[0050] R表示取代或未取代的碳数6~30的芳族烃基、取代或未取代的碳数3~30的芳族杂环基、或者该芳族烃基或芳族杂环基的芳族环2~6个连结而构成的连结芳族基团。R与构成碳硼烷环的硼原子结合。未取代的2价的碳硼烷基用 $C_2B_{10}H_{10}$ 表示,n个R取代的2价的碳硼烷基用 $C_2B_{10}H_{10}-nR_n$ 表示。其中,n为1或2。

[0051] 通式(1)、(2)中,s表示重复数,为1~2的整数,优选表示1的整数。

[0052] m表示取代数,为1~4的整数,优选为1或2的整数。不过,m=2时,为s=1。

[0053] 对于 $L^1$ 、 $L^2$ 、R为芳族烃基、芳族杂环基或连结芳族基团的情形进行说明。再有,为这些基团的情况下, $L^1$ 为m价的基团, $L^2$ 为2价的基团,R为1价的基团。

[0054] 作为未取代的芳族烃基的具体例,可列举出从苯、萘、蒽、菲、苯并[9,10]菲、四

亚苯基、荧蒽、芘、**蒽**等芳族烃化合物中去除氢而生成的基团,优选为从苯、萘、苊、菲或苯并[9,10]菲去除氢而生成的基团。

[0055] 作为未取代的芳族杂环基的具体例,可列举出从吡啶、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、喹唑啉、萘啶、呋唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡啶、氮杂卓、三苯并氮杂卓、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、二苯并磷杂环戊二烯(ジベンゾホスホール)、二苯并硼杂环戊二烯(ジベンゾボロール)等芳族杂环化合物中除去氢而生成的连结基,优选为从吡啶、嘧啶、三嗪、呋唑、喹唑啉、二苯并呋喃或二苯并噻吩除去氢而生成的基团。

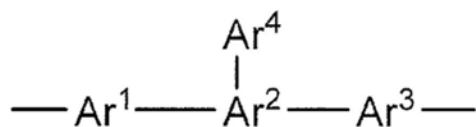
[0056] 本说明书中,将从芳族烃化合物或芳族杂环化合物的芳族环用单键多个连结而成的芳族化合物中去除氢而生成的基团称为连结芳族基团。连结芳族基团是芳族环2~6个连结而构成的基团,所连结的芳族环可以相同也可不同,可含有芳族烃基和芳族杂环基这两者。所连结的芳族环的数优选2~4,更优选为2或3。构成连结芳族基团的各芳族基团的碳数是 $L^1$ 、 $L^2$ 、R为芳族烃基或芳族杂环基时的碳数的范围内,合计的碳数可为60以下,优选为40以下。

[0057] 作为上述连结芳族基团的具体例,可列举出从联苯、三联苯、四联苯、苯基萘、二苯基萘、苯基蒽、二苯基蒽、二苯基苊、联吡啶、联嘧啶、联三嗪、联呋唑、联二苯并呋喃、联二苯并噻吩、苯基吡啶、苯基嘧啶、苯基三嗪、苯基呋唑、苯基二苯并呋喃、二苯基吡啶、二苯基三嗪、双呋唑基苯、双二苯并呋喃基苯等中去除氢而生成的基团。

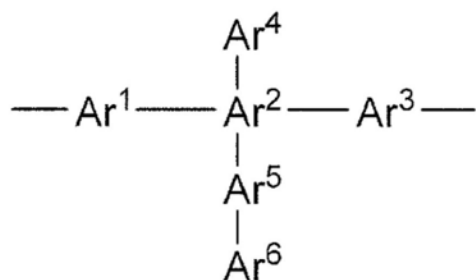
[0058] 上述芳族烃基、芳族杂环基或连结芳族基团可具有取代基,具有取代基的情况下,作为优选的取代基,为碳数1~30的二芳基氨基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、或乙酰基。更优选为碳数1~30的二芳基氨基、碳数1~4的烷基、碳数1~2的烷氧基、或者乙酰基。本说明书中,对于碳数的计算,理解为包含取代基的碳数。但是,优选包含取代基的碳数的合计的碳数满足上述碳数。

[0059] 其中,上述连结芳族基团为2价的基团的情况下,例如由下式表示,可以以直链状或分支状连结。

[0060] [化5]



[0061]





[0062]  $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$  表示取代或未取代的芳族烃环或芳族杂环。

[0063] 对末端的  $\text{L}^2\text{-H}$  为烃基、烷氧基的情形进行说明。

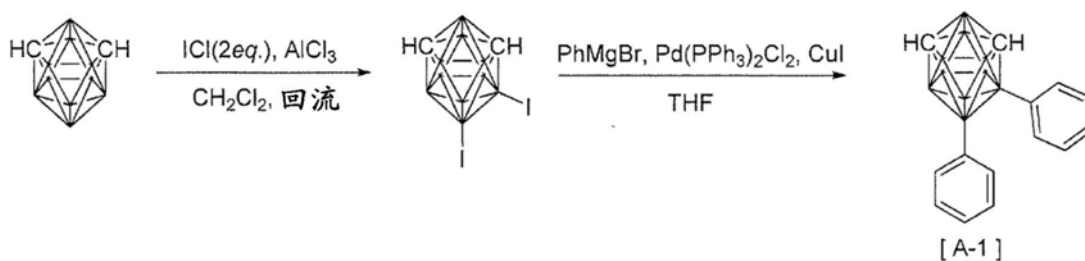
[0064] 烃基可以为饱和,也可以为不饱和,可以为直链状、分支状、环状,作为具体例,优选地可列举出甲基、乙基、乙烯基、丙基、丙烯基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基等碳数1~8的烷基、环戊基、环己基等碳数5~8的环烷基。

[0065] 烷氧基可以为直链状、分支状,作为具体例,优选地可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、2-乙基丁氧基、己氧基、辛氧基等碳数1~8的烷氧基。

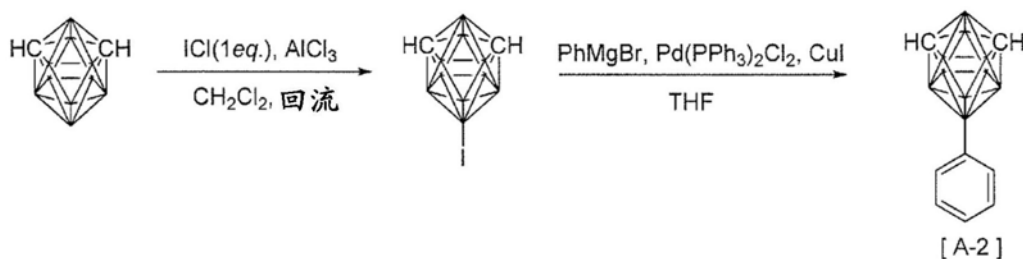
[0066] 由通式(1)或(2)表示的碳硼烷化合物能够根据目标的化合物的结构选择原料,使用公知的手法合成。

[0067] 能够参考Inorganic Chemistry,1995,34,第2095-2100页中所示的合成例,根据以下的反应式合成(A-1)和(A-2)。

[0068] [化6]

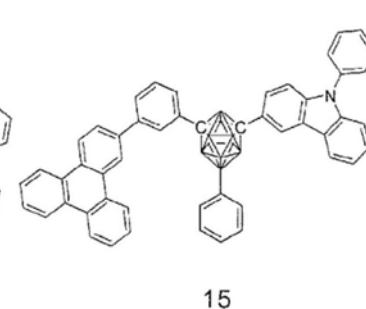
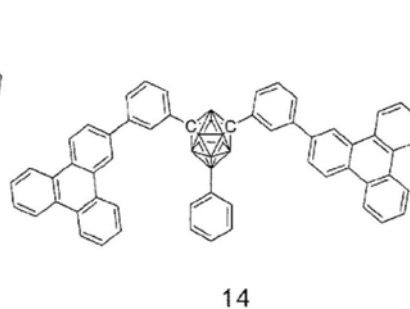
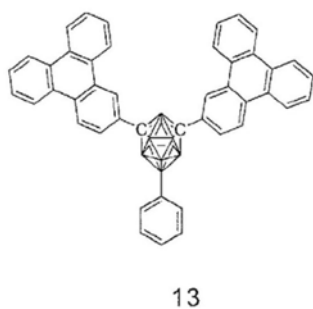
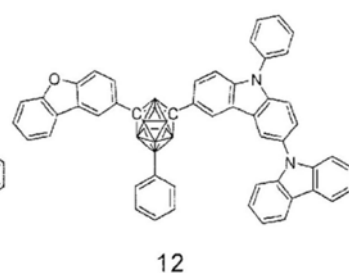
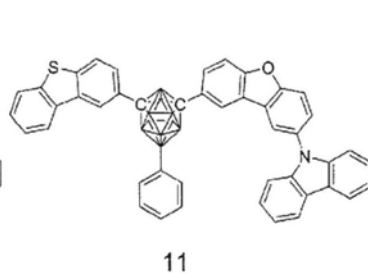
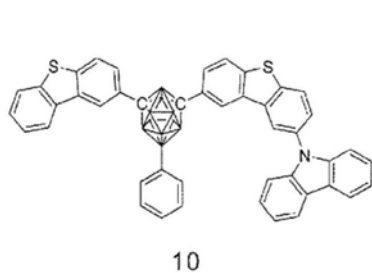
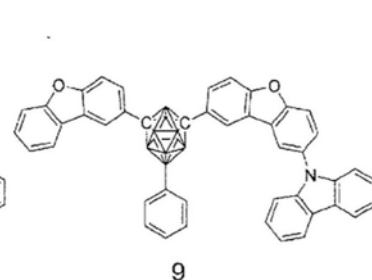
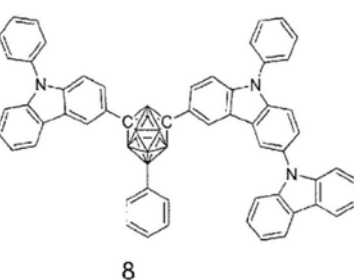
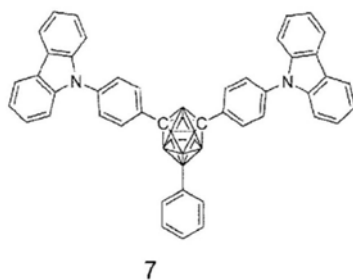
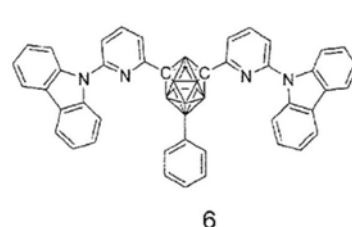
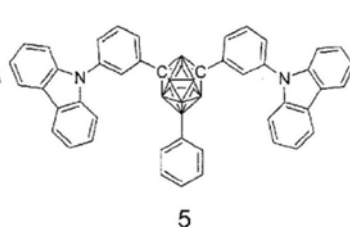
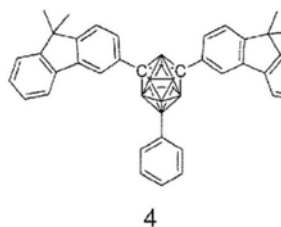
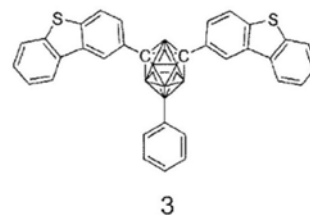
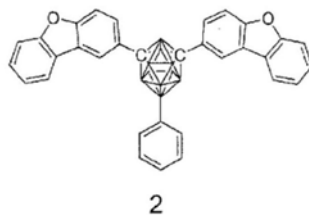
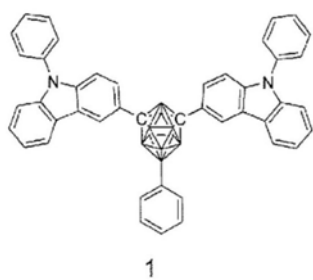


[0069]



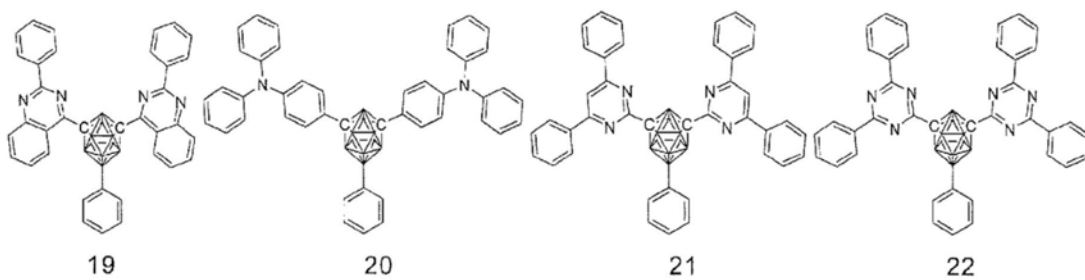
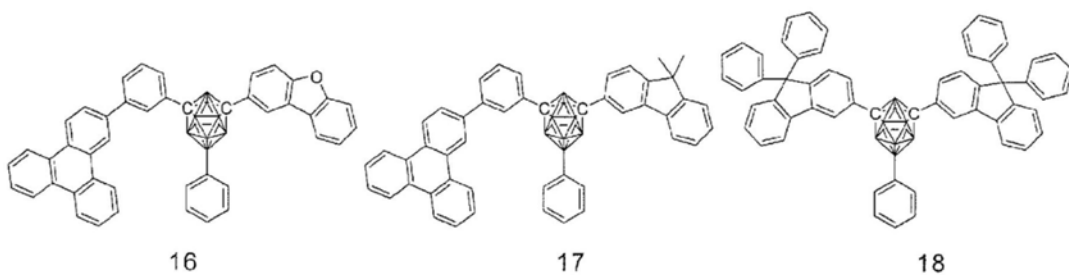
[0070] 以下示出由通式(1)、(2)表示的碳硼烷化合物的具体例,但本发明的有机电致发光元件用材料并不限于这些。

[0071] [化7]

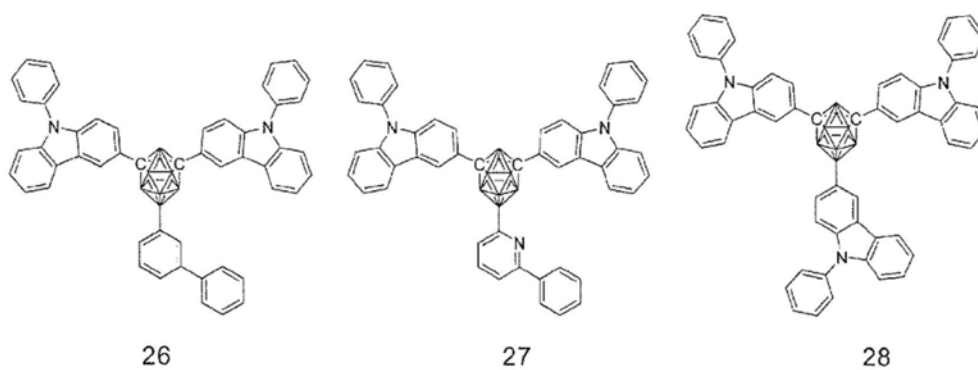
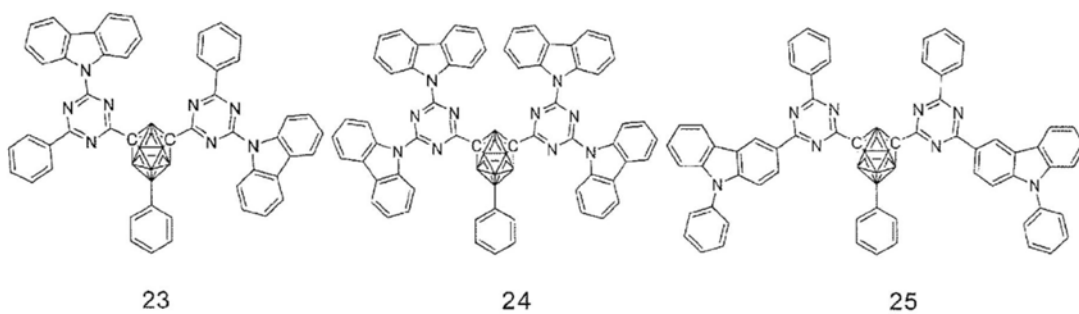


[0072]

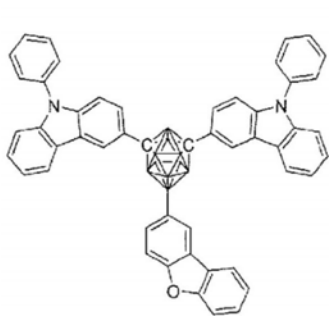
[0073] [化8]



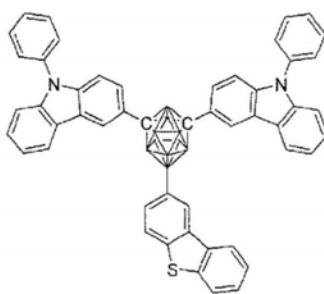
[0074]



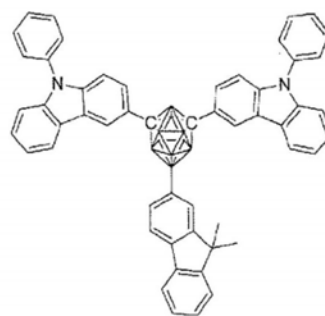
[0075] [化9]



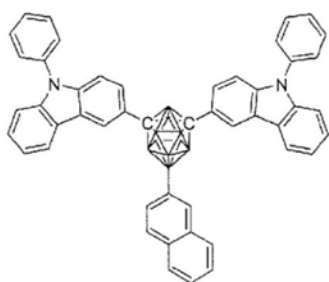
29



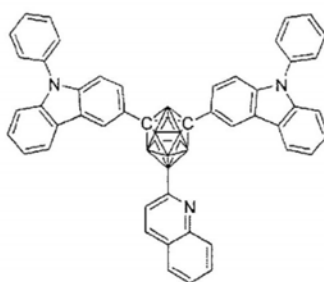
30



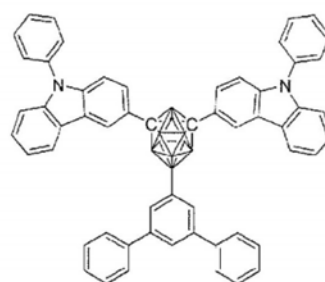
31



32

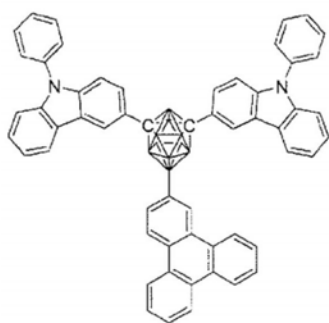


33

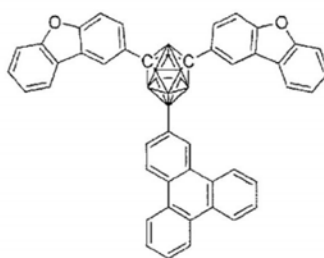


34

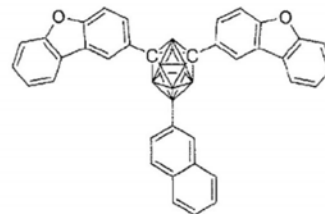
[0076]



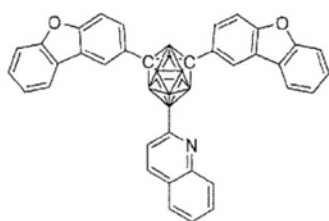
35



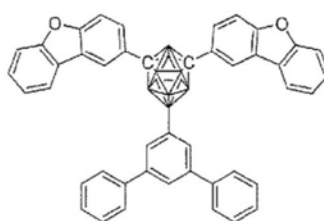
36



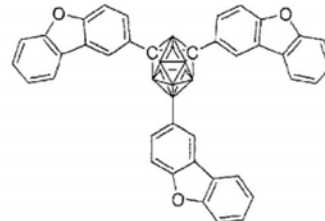
37



38

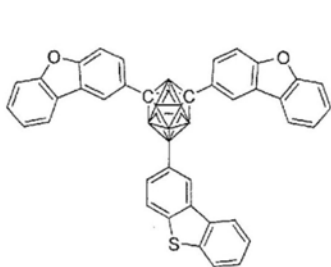


39

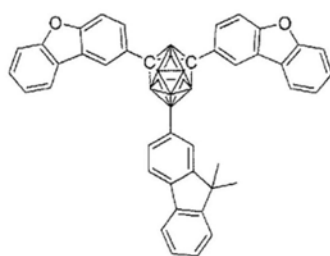


40

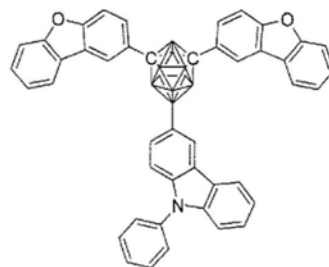
[0077] [化10]



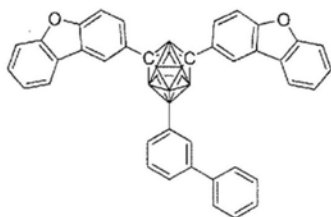
41



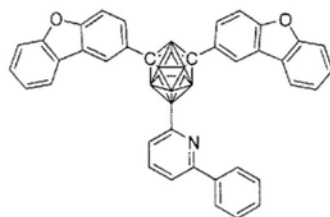
42



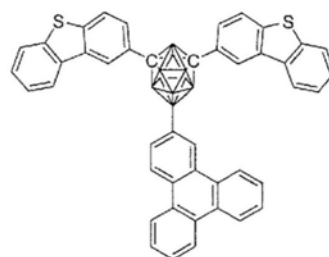
43



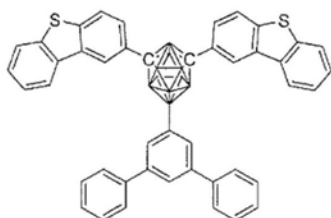
44



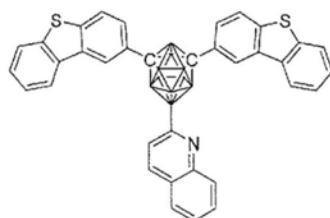
45



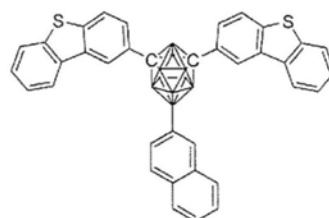
46



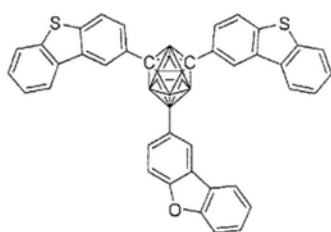
47



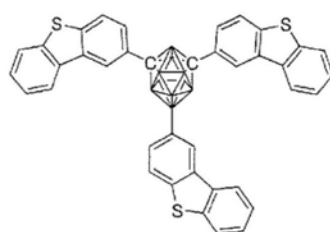
48



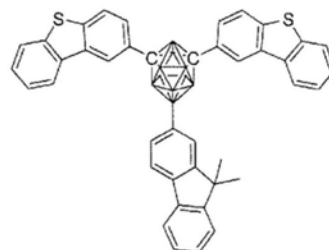
49



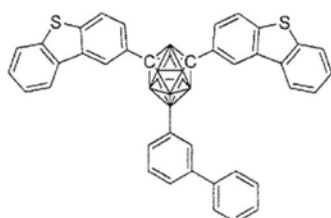
50



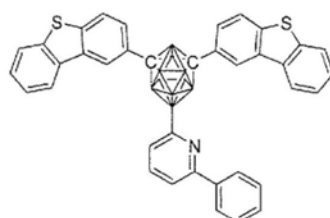
51



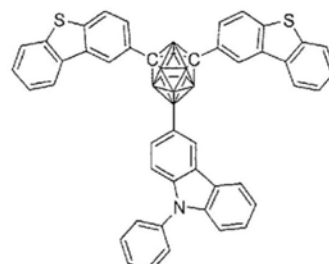
52



53



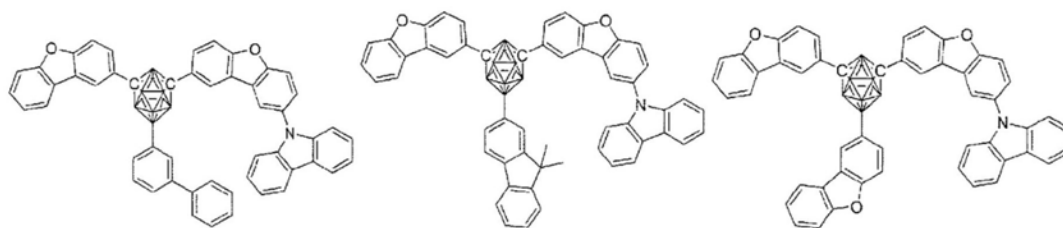
54



55

[0078]

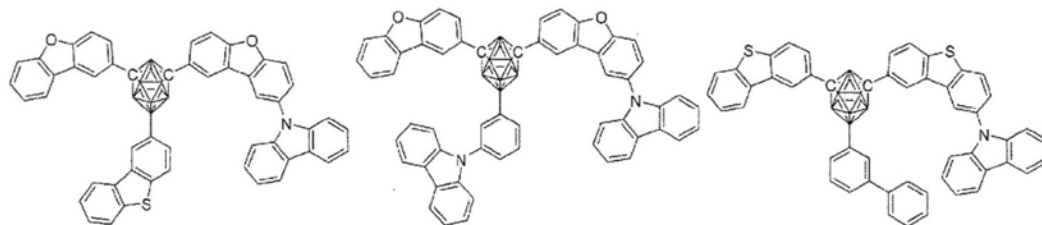
[0079] [化11]



56

57

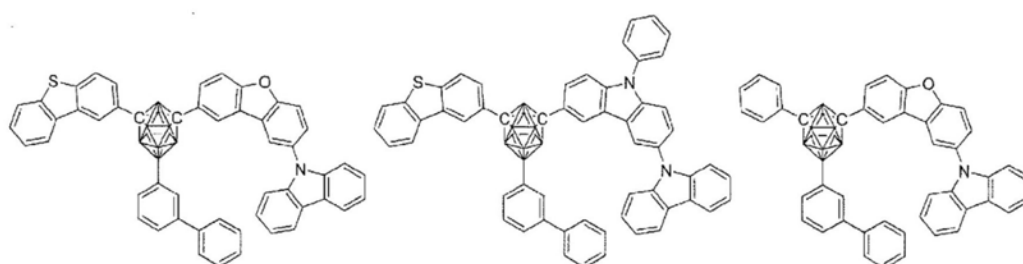
58



59

60

61

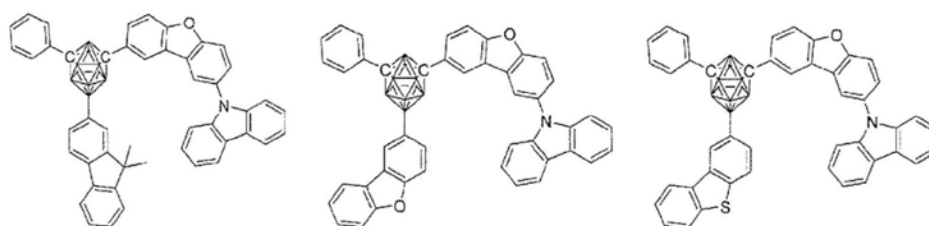


62

63

64

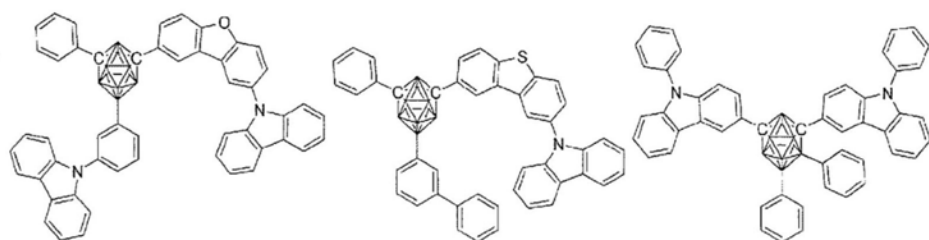
[0080]



65

66

67

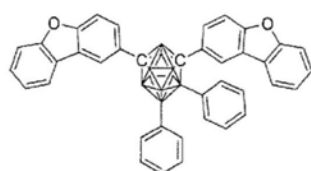


68

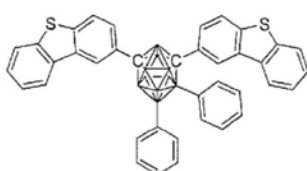
69

70

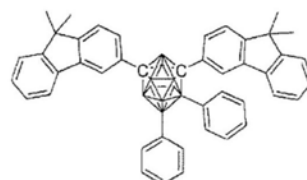
[0081] [化12]



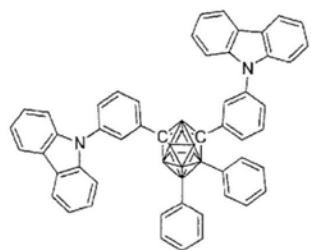
71



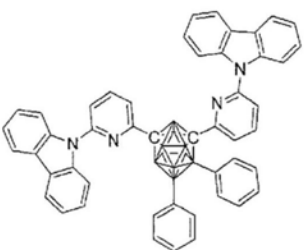
72



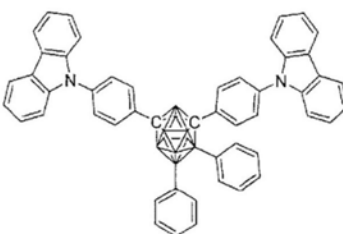
73



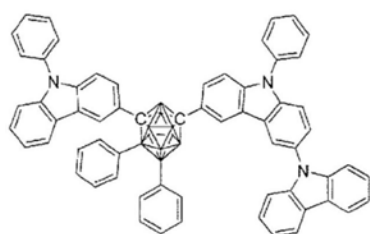
74



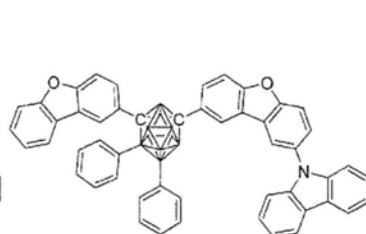
75



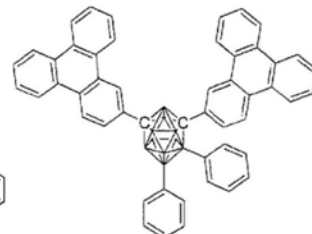
76



77

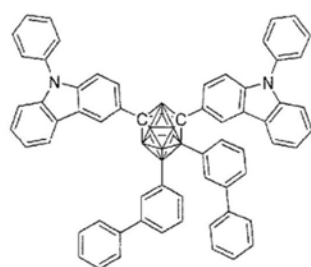


78

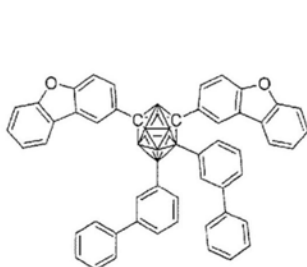


79

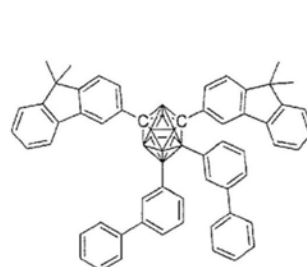
[0082]



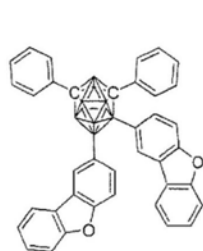
80



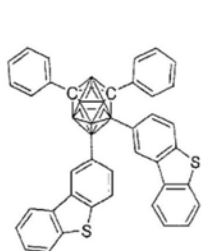
81



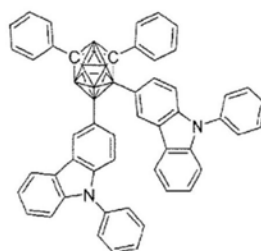
82



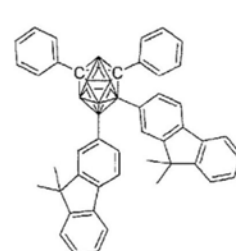
83



84



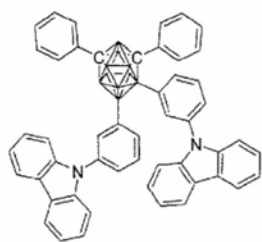
85



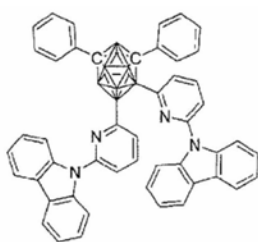
86

[0083]

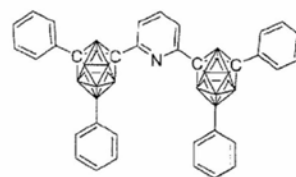
[化13]



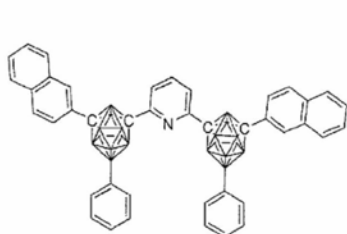
87



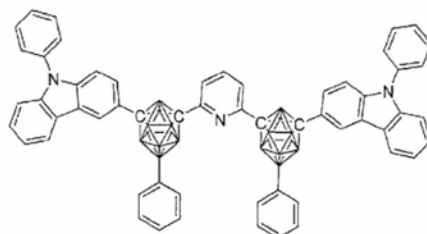
88



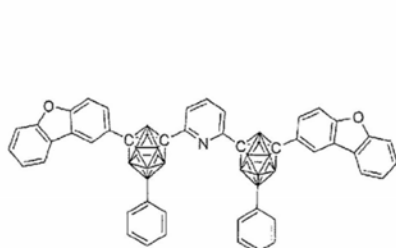
89



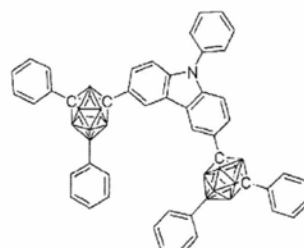
90



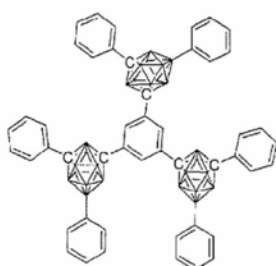
91



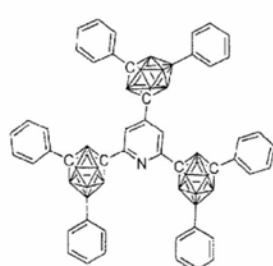
92



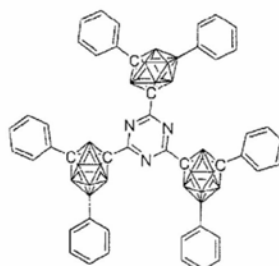
93



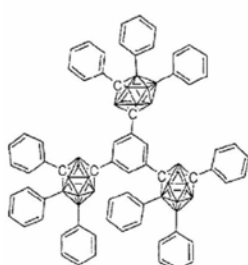
94



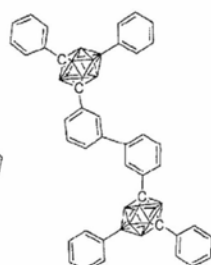
95



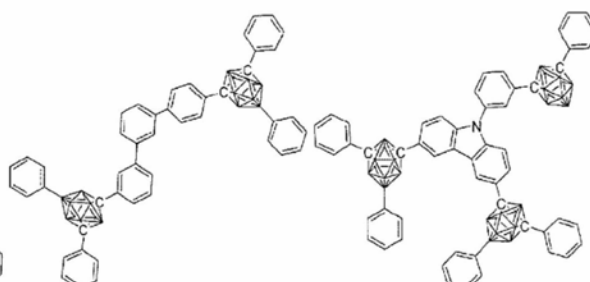
96



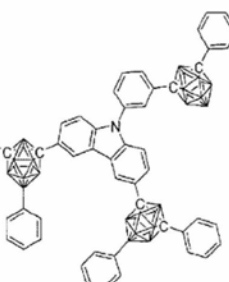
97



98



99

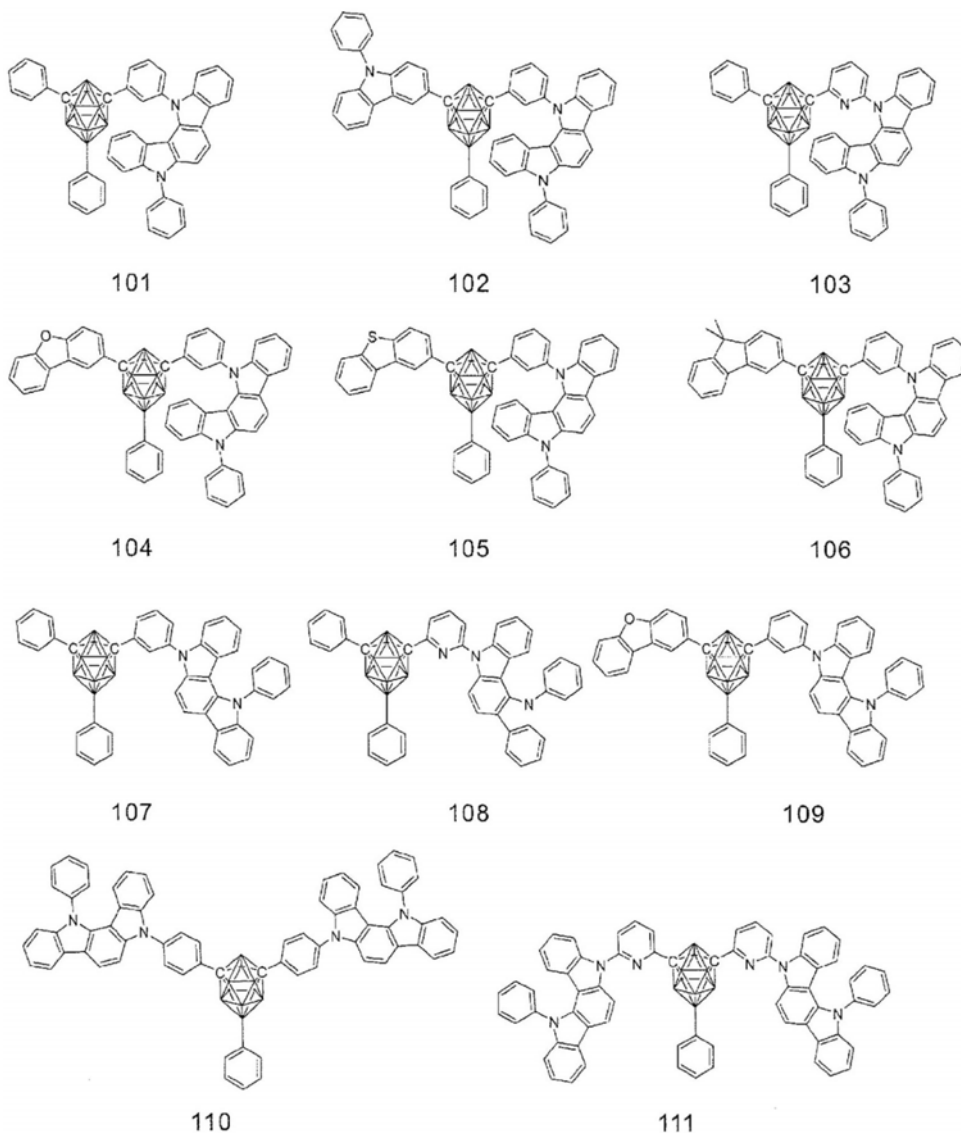


100

[0084]

[0085] [化14]





[0086]

[0087] 通过使在基板上将阳极、多个有机层和阴极层叠而成的有机EL元件的至少1个有机层中含有本发明的有机电致发光元件用材料(也称为本发明的化合物或由通式(1)表示的化合物或碳硼烷化合物。),从而给予优异的有机电致发光元件。作为含有其的有机层,发光层、电子传输层或空穴阻挡层适合。其中,在发光层中使用的情况下,除了能够作为含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性的掺杂剂的发光层的主体材料使用以外,也能够将本发明的化合物作为发射荧光和延迟荧光的有机发光材料使用。作为发射荧光和延迟荧光的有机发光材料使用的情况下,优选将激发单重态能量、激发三重态能量的至少任一者具有比本发明的化合物高的值的其他有机化合物作为主体材料使用。特别优选含有本发明的化合物作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料。

[0088] 接下来,对使用了本发明的有机电致发光元件用材料的有机EL元件进行说明。

[0089] 本发明的有机EL元件在基板上层叠的阳极与阴极之间具有有机层,该有机层具有至少一个发光层,并且至少一个有机层包含本发明的有机电致发光元件用材料。有利地,在发光层中与磷光发光掺杂剂一起含有本发明的有机电致发光元件用材料。

[0090] 接下来,参照附图对本发明的有机EL元件的结构进行说明,但本发明的有机EL元件的结构丝毫不限定于图示的结构。

[0091] 图1为表示本发明中使用的一般的有机EL元件的结构例的截面图,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。在本发明的有机EL元件中,可与发光层邻接地具有激子阻挡层,另外,可在发光层与空穴注入层之间具有电子阻挡层。激子阻挡层能够插入发光层的阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以两侧同时地插入。在本发明的有机EL元件中,具有基板、阳极、发光层和阴极作为必要的层,在必要的层以外的层中可具有空穴注入传输层、电子注入传输层,可进一步在发光层与电子注入传输层之间具有空穴阻挡层。应予说明,空穴注入传输层意味着空穴注入层和空穴传输层的任一者或两者,电子注入传输层意味着电子注入层和电子传输层的任一者或两者。

[0092] 应予说明,也可以与图1相反的结构,即,在基板1上以阴极7、电子传输层6、发光层5、空穴传输层4、阳极2的顺序进行层叠,这种情况下,也可根据需要追加层或者省略层。

[0093] -基板-

[0094] 本发明的有机EL元件优选支承于基板。对于该基板,并无特别限制,只要是以往在有机EL元件中惯用的基板即可,例如能够使用由玻璃、透明塑料、石英等制成的基板。

[0095] -阳极-

[0096] 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、导电性化合物和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,可列举出Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等导电性透明材料。此外,也可使用IDIXO( $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO)等可制作非晶质、透明导电膜的材料。就阳极而言,可采用蒸镀、溅射等方法使这些电极物质形成薄膜,采用光刻法形成所期望的形状的图案,或者不太需要图案精度的情况下(100 $\mu\text{m}$ 以上左右)可在上述电极物质的蒸镀、溅射时经由所期望的形状的掩模,形成图案。或者,使用如有机导电性化合物那样可涂布的物质的情况下,也能够使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。从该阳极将发光取出的情况下,优选使透射率比10%大,另外,作为阳极的薄层电阻优选数百 $\Omega/\square$ 以下。进而,膜厚也因材料而异,但通常在10~1000nm、优选在10~200nm的范围内选择。

[0097] -阴极-

[0098] 另一方面,作为阴极,使用以功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物和它们的混合物作为电极物质的阴极。作为这样的电极物质的具体例,可列举出钠、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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、铟/铝混合物、稀土类金属等。这些中,从电子注入性和对于氧化等的耐久性的方面出发,优选电子注入性金属与作为功函数的值比其大且稳定的金属的第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极能够通过采用蒸镀、溅射等方法使这些电极物质形成薄膜而制作。另外,作为阴极的薄层电阻优选数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常在10nm~5 $\mu\text{m}$ 、优选在50~200nm的范围内选择。再有,为了使发出的光透过,有机EL元件的阳极或阴极的任一者只要为透明或半透明,则发光亮度提高而有利。

[0099] 另外,以1~20nm的膜厚将上述金属制作为阴极后,通过在其上制作在阳极的说明中列举的导电性透明材料,从而能够制作透明或半透明的阴极,通过将其应用,从而能够制作阳极和阴极两者具有透射性的元件。

[0100] -发光层-

[0101] 发光层是通过从阳极和阴极分别注入的空穴和电子再结合而生成了激子后进行发光的层,在发光层中含有有机发光材料和主体材料。

[0102] 发光层为荧光发光层的情况下,荧光发光材料可单独使用至少1种荧光发光材料,优选使用荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂,包含主体材料。

[0103] 作为发光层中的荧光发光材料,能够使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,由于已通过大量的专利文献等已知,因此也能够从它们中选择。例如可列举出苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、多苯基衍生物、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、稠合芳族化合物、茈酮(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、苯乙烯基胺衍生物、二酮基吡咯并吡咯衍生物、芳族二次甲基(ジメチリジン)化合物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、甲撑吡咯衍生物的金属络合物、稀土类络合物、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。优选地,可列举出稠合芳族化合物、苯乙烯基化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、甲撑吡咯金属络合物、过渡金属络合物、镧系元素络合物,更优选地,可列举出并四苯、茈、**蒽**、苯并[9,10]菲、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、并五苯、茈、荧蒽、茈并荧蒽、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]并四苯、并六苯、二苯并茈、蔡并[2,1-f]异喹啉、 $\alpha$ -蔡并菲啶、菲并噁唑、喹啉并[6,5-f]喹啉、苯并蔡并噻吩等。它们可具有烷基、芳基、芳族杂环基、二芳基氨基作为取代基。

[0104] 作为发光层中的荧光主体材料,能够使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,由于已通过大量的专利文献等已知,因此也能够从它们中选择。例如能够使用蔡、蒽、菲、茈、**蒽**、并四苯、苯并[9,10]菲、茈、荧蒽、茈、茈等具有稠合芳基环的化合物、其衍生物、N,N'-二蔡基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳族胺衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝(III)为首的金属螯合化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、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、茈酮衍生物、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,在聚合物系中,能够使用聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚茈衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物等,并无特别限定。

[0105] 使用上述荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂,包含主体材料的情况下,荧光发光掺杂剂在发光层中所含有的量可在0.01~20重量%、优选在0.1~10重量%的范围内。

[0106] 通常,有机EL元件从阳极、阴极这两电极将电荷注入发光物质,生成激发状态的发光物质,使其发光。在电荷注入型的有机EL元件的情况下,据说生成的激子中被激发至单重态激发状态的激子为25%,剩余75%被激发至三重态激发状态。如Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806. 中所示那样,已知特定的荧光发光物质通过系间跨越等向三重态激发状态进行了能量迁移后,通过三重态-三重态衰灭或热能的吸收,向单重态激发状态反系间跨越而发射荧光,显现热活化延迟荧光。即使是本发明的有机EL元件,也能够显现延迟荧光。这种情况下,也能够包含荧光发光和延迟荧光发光这两者。不过,发光的一部分或部分

地可具有来自主体材料的发光。

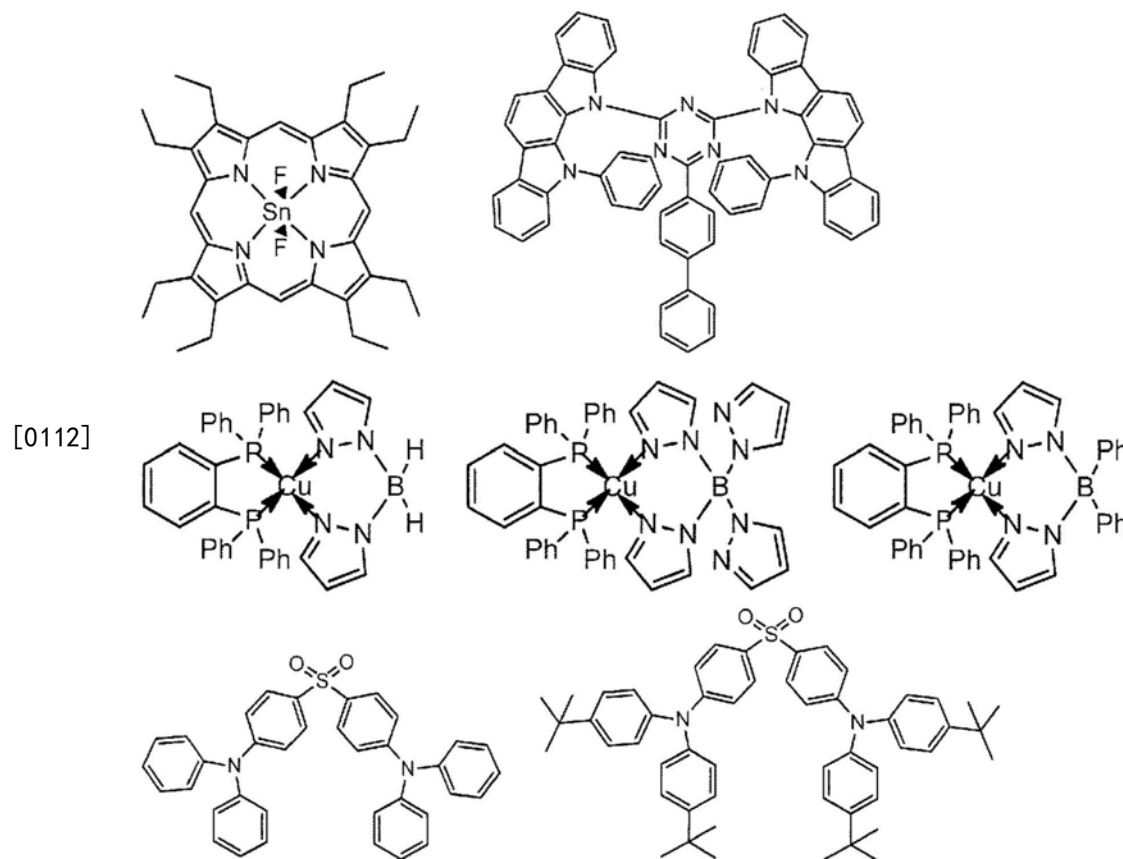
[0107] 发光层为延迟荧光发光层的情况下,延迟发光材料可单独使用至少1种延迟发光材料,优选使用延迟荧光材料作为延迟荧光发光掺杂剂,包含主体材料。

[0108] 作为发光层中的延迟荧光发光材料,能够使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,也能够从公知的延迟荧光发光材料中选择。例如可列举出锡络合物、吡啶并咪唑衍生物、铜络合物、咪唑衍生物等。具体地,可列举出以下的非专利文献、专利文献中记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0109] 1) Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806、2) Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011)、3) 日本特开2011-213643号公报、4) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709。

[0110] 示出延迟发光材料的具体例子,但并不限于下述的化合物。

[0111] [化15]



[0113] 使用上述延迟荧光发光材料作为延迟荧光发光掺杂剂、包含主体材料的情况下,延迟荧光发光掺杂剂在发光层中所含有的量可在0.01~50重量%的范围内,优选可在0.1~20重量%的范围内,更优选可在0.01~10%的范围内。

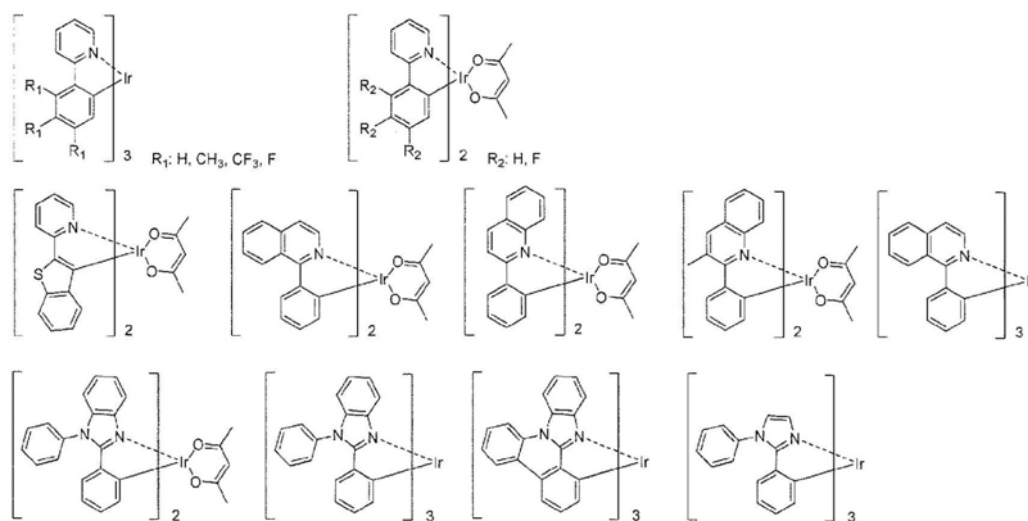
[0114] 作为发光层中的延迟荧光主体材料,能够使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,也能够从碳硼烷以外的化合物中选择。例如能够使用萘、蒽、菲、芘、**蒽**、并四苯、苯并[9,10]菲、花、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳基环的化合物、其衍生物、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳族胺衍生物、以三(8-喹啉)铝(III)为首的金属螯合化oxinoid化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噻二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、芘酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍

生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并咪喃衍生物、呋唑衍生物、吡啶并呋唑衍生物、三嗪衍生物,在聚合物系中能够使用聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚茈衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基硅烷衍生物等,但并无特别限定。

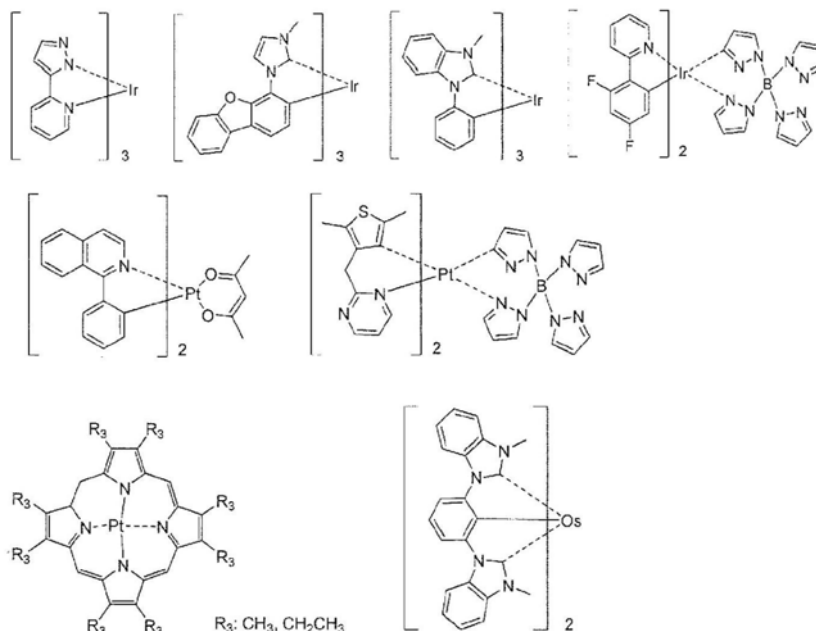
[0115] 发光层为磷光发光层的情况下,发光层包含磷光发光掺杂剂和主体材料。作为磷光发光掺杂剂材料,可含有包含选自钇、铈、钡、银、镧、铕、铽、铂和金中的至少一个金属的有机金属络合物。

[0116] 作为优选的磷光发光掺杂剂,可列举出具有Ir等贵金属元素作为中心金属的Ir(pppy)<sub>3</sub>等络合物类、Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub>等络合物类、PtOEt<sub>3</sub>等络合物类。以下示出这些络合物类的具体例,但并不限定于下述的化合物。

[0117] [化16]



[0118]



[0119] 上述磷光发光掺杂剂在发光层中所含有的量可在2~40重量%的范围内,优选可在5~30重量%的范围内。

[0120] 发光层为磷光发光层的情况下,作为发光层中的主体材料,优选使用本发明的碳硼烷化合物。但是,将该碳硼烷化合物在发光层以外的其他的任一个有机层中使用的情况

下,在发光层中使用的材料可以是碳硼烷化合物以外的其他的主体材料。另外,可将碳硼烷化合物与其他主体材料并用。进而,可将公知的主体材料多种并用来使用。

[0121] 作为能够使用的公知的主体化合物,优选为具有空穴传输能力、电子传输能力、并且防止发光的长波长化、并且具有高玻璃化转变温度的化合物。

[0122] 这样的其他主体材料通过多个专利文献等已知,因此能够从它们中选择。作为主体材料的具体例,并无特别限定,可列举出吡啶衍生物、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、多芳基烷烃衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉酮衍生物、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、腺衍生物、均二苯代乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、芳族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳族二亚甲基系(ジメチリデン)化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、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。

[0123] 发光层可以为荧光发光层、延迟荧光发光层或磷光发光层的任一种,优选为磷光发光层。

[0124] -注入层-

[0125] 注入层是为了驱动电压降低、发光亮度提高而在电极与有机层间设置的层,有空穴注入层和电子注入层,可存在于阳极与发光层或空穴传输层之间以及阴极与发光层或电子传输层之间。能够根据需要设置注入层。

[0126] -空穴阻挡层-

[0127] 空穴阻挡层从广义上讲具有电子传输层的功能,由具有传输电子的功能、同时传输空穴的能力显著小的空穴阻挡材料构成,通过在传输电子的同时阻挡空穴,从而能够提高电子与空穴的再结合概率。

[0128] 优选在空穴阻挡层中使用本发明的碳硼烷化合物,但在将碳硼烷化合物在其他的任一个有机层中使用的情况下,可使用公知的空穴阻挡层材料。另外,作为空穴阻挡层材料,能够根据需要使用后述的电子传输层的材料。

[0129] -电子阻挡层-

[0130] 电子阻挡层由具有传输空穴的功能、同时传输电子的能力显著小的材料构成,通过在传输空穴的同时阻挡电子,从而能够提高电子与空穴再结合的概率。

[0131] 作为电子阻挡层的材料,能够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。

[0132] -激子阻挡层-

[0133] 激子阻挡层是用于阻止在发光层内通过空穴与电子再结合而产生的激子扩散到电荷传输层的层,通过本层的插入,可以有效地将激子封闭在发光层内,能够提高元件的发光效率。激子阻挡层能够与发光层邻接地插入阳极侧、阴极侧的任一侧,也可两者同时地插入。

[0134] 作为激子阻挡层的材料,能够使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,作为其他材料,例如可列举出1,3-二咪唑基苯(mCP)、双(2-甲基-8-羟基喹啉合)-4-苯基苯酚铝(III)

(BA1q)。

[0135] -空穴传输层-

[0136] 空穴传输层由具有传输空穴的功能的空穴传输材料构成,空穴传输层能够设置单层或多层。

[0137] 作为空穴传输材料,为具有空穴的注入或传输、电子的屏蔽性的任一者的材料,有机物、无机物均可。作为能够使用的公知的空穴传输材料,优选使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,能够从以往公知的化合物中选择任意的化合物来使用。作为能够使用的公知的空穴传输材料,例如可列举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物和吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、均二苯代乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及导电性高分子低聚物,特别是噻吩低聚物等,优选使用卟啉化合物、芳族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳族叔胺化合物。

[0138] -电子传输层-

[0139] 电子传输层由具有传输电子的功能的材料构成,电子传输层能够设置单层或多层。

[0140] 作为电子传输材料(也有时兼作空穴阻挡材料),只要具有将从阴极注入的电子传送至发光层的功能即可。在电子传输层中优选使用本发明的碳硼烷化合物,但能够从以往公知的化合物中选择任意的化合物来使用,例如可列举出硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷和蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,在上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子置换为硫原子的噻二唑衍生物、具有已知作为吸电子基团的喹喔啉环的喹喔啉衍生物也能够用作电子传输材料。进而也能够使用将这些材料导入了高分子链或者以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0141] 实施例

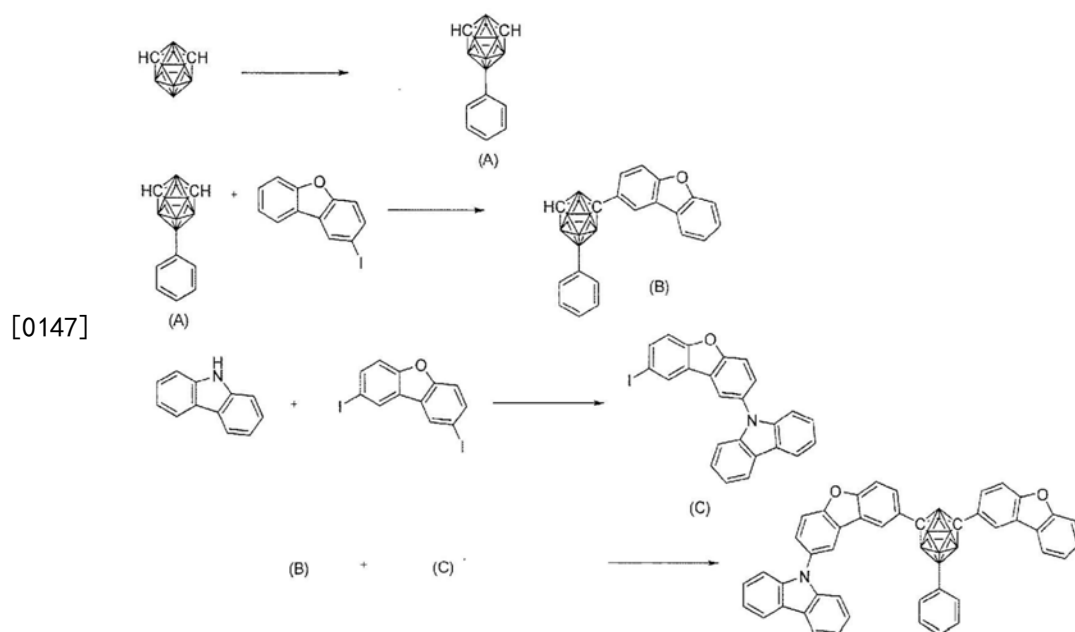
[0142] 以下通过实施例对本发明更详细地说明,但本发明当然并不限于这些实施例,只要不超越其主旨,可以以各种实施方式实施。

[0143] 根据以下所示的路线合成了成为有机电致发光元件用材料的碳硼烷化合物。应予说明,化合物序号对应于上述化学式中所标的序号。

[0144] 实施例1(合成例)

[0145] 按照以下的反应式合成了化合物9。

[0146] [化17]



[0148] 在氮气氛下加入间-碳硼烷41.6g (0.28mol)、一氯化碘92.4g (0.56mol)、氯化铝4.0g (0.03mol)、二氯甲烷1L,在室温下搅拌了6小时。然后,滤取析出的结晶,用二氯甲烷进行重结晶,得到了57.6g (0.26mol、收率93%)的中间体A。

[0149] 在氮气氛下加入中间体A 53.5g (0.243mol)、1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 350mL,将得到的DME溶液冷却到0℃。滴入2.69M的正丁基锂己烷溶液96.8mL,在冰冷下搅拌了30分钟。加入吡啶67mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I) 75.6g (0.763mol),在65℃下搅拌了30分钟。然后,加入2-碘二苯并呋喃76.4g (0.260mol),在95℃下搅拌了一晚。将反应溶液冷却到室温后,滤取析出的结晶,将溶剂减压馏除。将得到的残渣用硅胶柱色谱进行精制,得到了37.6g (97.2mmol、收率40%)的中间体B。

[0150] 在氮气氛下加入2,8-二碘二苯并呋喃30.0g (0.07mol)、喹唑11.9g (0.07mol)、碘化铜1.33g (7.0mmol)、磷酸三钾44.6g (0.21mol)、反式-1,2-环己二胺2.4g (21.0mmol)、1,4-二噁烷1L,在115℃下搅拌了一晚。将反应溶液冷却到室温后,滤取析出的结晶,将溶剂减压馏除。用硅胶柱色谱对得到的残渣进行精制,作为白色固体得到了15.8g (3.43mmol、收率49%)的中间体C。

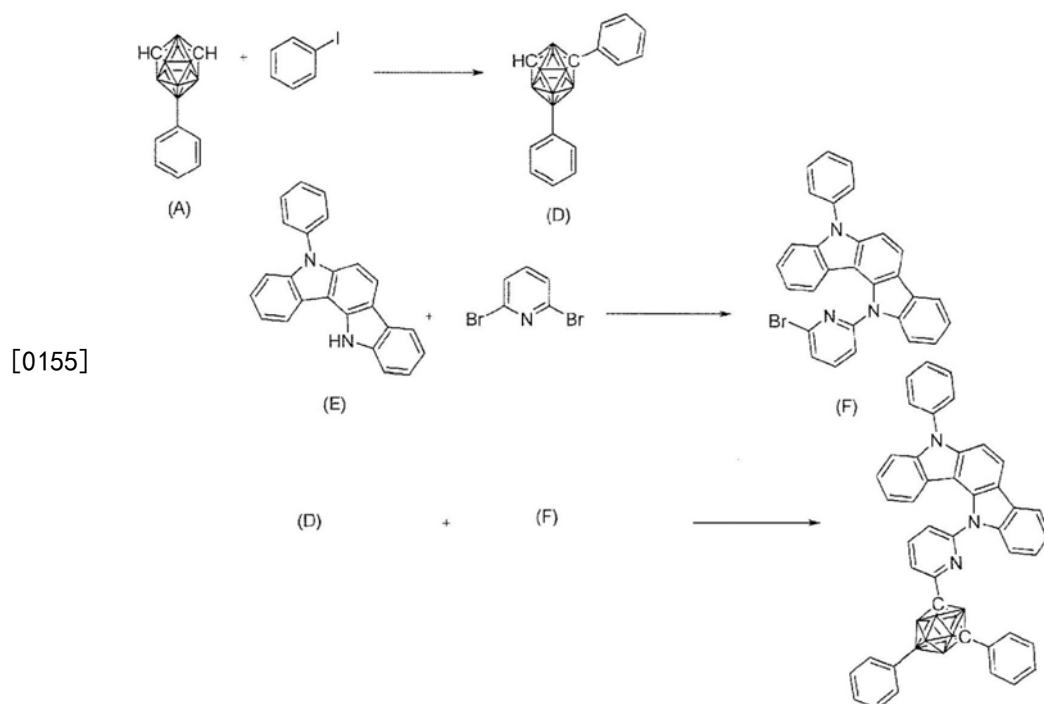
[0151] 在氮气氛下加入中间体B 11.0g (0.0285mol)、1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 63.0mL,将得到的DME溶液冷却到0℃。滴入2.69M的正丁基锂己烷溶液11.3mL,在冰冷下搅拌了30分钟。加入吡啶7.8mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I) 8.7g (88.4mmol),在65℃下搅拌了30分钟。然后,加入中间体C14.0g (0.0305mol),在95℃下搅拌了四日。将反应溶液冷却到室温后,滤取析出的结晶,将溶剂减压馏除。用硅胶柱色谱对得到的残渣进行精制,得到了4.09g (5.70mmol、收率20%)的化合物9 (APCI-TOFMS,  $m/z$  720  $[M+H]^+$ )。

[0152] 实施例2(合成例)

[0153] 按照以下的反应式合成了化合物103。

[0154] [化18]





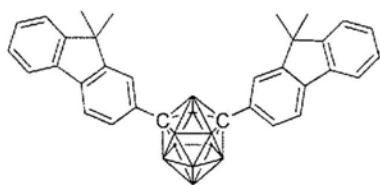
[0156] 在氮气氛下加入中间体A 53.5g (0.243mol)、1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 340mL,将得到的DME溶液冷却到0℃。滴入2.69M的正丁基锂己烷溶液96.6mL,在冰冷下搅拌了30分钟。加入吡啶70mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I) 74.6g (0.753mol),在65℃下搅拌了30分钟。然后,加入碘苯53.0g (0.260mol),在95℃下搅拌一晚。将反应溶液冷却到室温后,滤取析出的结晶,将溶剂减压馏除。用硅胶柱色谱对得到的残渣进行精制,得到了57.7g (0.195mol、收率80.1%)的中间体D。

[0157] 在氮气氛下加入中间体E 50.0g (0.15mol)、2,6-二溴吡啶142.6g (0.60mol)、碘化铜5.60g (0.028mol)、磷酸三钾160g (0.760mol)、反式-1,2-环己二胺34.0g (0.30mol)、1,4-二噁烷1.5L,在120℃下搅拌了一晚。将反应溶液冷却到室温后,滤取析出的结晶,将溶剂减压馏除。用硅胶柱色谱对得到的残渣进行精制,作为白色固体得到了42.8g (87.6mmol、收率58.4%)的中间体F。

[0158] 在氮气氛下加入中间体D 11.4g (0.0383mol)、DME 85mL,将得到的DME溶液冷却到0℃。滴入2.65M的正丁基锂己烷溶液15.0mL,冰冷下搅拌了30分钟。加入吡啶10.5mL,在室温下搅拌了10分钟后,加入氯化铜(I) 11.8g (0.118mol),在65℃下搅拌了30分钟。然后,加入中间体F20g (0.041mol),在95℃下搅拌了2日。将反应溶液冷却到室温后,滤取析出的结晶,将溶剂减压馏除。用硅胶柱色谱对得到的残渣进行精制,得到了5.2g (7.35mmol、收率19.2%)的化合物103 (APCI-TOFMS,  $m/z$  706[M+H]<sup>+</sup>)。

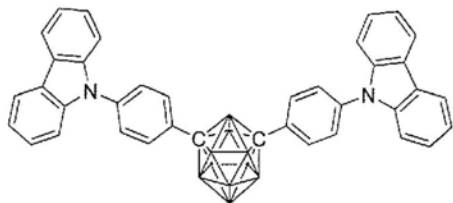
[0159] 按照上述合成例,合成了化合物1、7、26、56、57、94和110。另外,合成了用于比较的化合物H-1和H-2。

[0160] [化19]



H-1

[0161]



H-2

[0162] 实施例3

[0163] 在形成了膜厚70nm的由氧化铟锡 (ITO) 构成的阳极的玻璃基板上,采用真空蒸镀法、在真空度 $2.0 \times 10^{-5}$ Pa下层叠了各薄膜。首先,在ITO上将铜酞菁 (CuPC) 形成为30nm的厚度作为空穴注入层。接下来,将二苯基萘基二胺 (NPB) 形成为15nm的厚度作为空穴传输层。接下来,在空穴传输层上将作为发光层的主体材料的化合物1和作为掺杂剂的蓝色磷光材料即铱络合物[双(4,6-二-氟苯基)-吡啶合-N,C2']吡啶甲酰合铱(III)] (FIrpic) 从不同的蒸镀源进行共蒸镀,将发光层形成为30nm的厚度。FIrpic的浓度为20%。接下来,将Alq<sub>3</sub>形成为25nm厚度作为电子传输层。进而,在电子传输层上将氟化锂 (LiF) 形成为1.0nm厚度作为电子注入层。最后,在电子注入层上将铝 (Al) 形成为70nm的厚度作为电极。得到的有机EL元件具有在图1中所示的有机EL元件中在阴极与电子传输层之间追加了电子注入层的层结构。

[0164] 将外部电源连接至得到的有机EL元件,施加直流电压,结果确认了具有表1中所示的发光特性。表1中,亮度、电压和发光效率表示 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的值(初期特性)。应予说明,元件发光光谱的极大波长为475nm,可知获得了来自FIrpic的发光。

[0165] 实施例4~11

[0166] 除了作为实施例3中的发光层的主体材料,代替化合物1而使用了化合物7、9、26、56、57、94、103或110以外,与实施例3同样地制作了有机EL元件。

[0167] 比较例1

[0168] 除了使用了mCP作为实施例3中的发光层的主体材料以外,与实施例3同样地制作了有机EL元件。

[0169] 比较例2~3

[0170] 除了使用了化合物H-1或H-2作为实施例3中的发光层的主体材料以外,与实施例3同样地制作了有机EL元件。

[0171] 对于实施例4~11和比较例1~3中得到的有机EL元件,与实施例3同样地评价,结果确认了具有表1中所示的发光特性。再有,这些有机EL元件的发光光谱的极大波长都为475nm,确定获得了来自FIrpic的发光。

[0172] [表1]

[0173]

|        | 主体材料<br>化合物 | 亮度<br>( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) | 电压<br>(V) | 视觉发光效率<br>( $\text{lm}/\text{W}$ ) |
|--------|-------------|----------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 实施例 3  | 1           | 1 7 0                            | 7. 3      | 2. 9                               |
| 实施例 4  | 7           | 1 7 0                            | 8. 1      | 2. 6                               |
| 实施例 5  | 9           | 1 7 0                            | 6. 7      | 3. 2                               |
| 实施例 6  | 2 6         | 1 8 0                            | 8. 1      | 2. 8                               |
| 实施例 7  | 5 6         | 1 7 0                            | 6. 7      | 3. 2                               |
| 实施例 8  | 5 7         | 1 6 0                            | 6. 7      | 3. 0                               |
| 实施例 9  | 9 4         | 1 7 0                            | 5. 9      | 3. 6                               |
| 实施例 10 | 1 0 3       | 1 6 0                            | 6. 9      | 2. 9                               |
| 实施例 11 | 1 1 0       | 1 6 0                            | 7. 3      | 2. 7                               |
| 比较例 1  | m C P       | 1 4 0                            | 8. 7      | 2. 0                               |
| 比较例 2  | H-1         | 1 0 0                            | 7. 7      | 1. 6                               |
| 比较例 3  | H-2         | 1 4 0                            | 7. 5      | 2. 3                               |

[0174] 由表1可知,在发光层中使用了本发明的碳硼烷化合物的实施例3~11与比较例1~3相比,显示了良好的发光效率。

[0175] 实施例12

[0176] 在形成了膜厚70nm的由氧化铟锡(ITO)构成的阳极的玻璃基板上,采用真空蒸镀膜法、在真空度 $2.0 \times 10^{-5}$ Pa下层叠了各薄膜。首先,在ITO上将铜酞菁(CuPC)形成为30nm的厚度作为空穴注入层。接下来,将二苯基萘基二胺(NPD)形成为15nm的厚度作为空穴传输层。接下来,在空穴传输层上将作为发光层的主体材料的化合物1和作为掺杂剂的Ir(pppy)<sub>3</sub>从不同的蒸镀源进行共蒸镀,将发光层形成为30nm的厚度。Ir(pppy)<sub>3</sub>的浓度为10%。接下来,将Alq<sub>3</sub>形成为25nm厚度作为电子传输层。进而,在电子传输层上将氟化锂(LiF)形成为1nm厚度作为电子注入层。最后,在电子注入层上将铝(Al)形成为70nm的厚度作为电极,制作了有机EL元件。

[0177] 将外部电源连接至得到的有机EL元件,施加直流电压,结果确认了具有表2中所示的发光特性。表2中,亮度、电压和发光效率表示以 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 驱动时的值(初期特性)。元件发光光谱的极大波长为530nm,可知获得了来自Ir(pppy)<sub>3</sub>的发光。

[0178] 实施例13~20

[0179] 除了作为实施例13中的发光层的主体材料,代替化合物1而使用了化合物7、9、26、56、57、94、103或110以外,与实施例12同样地制作了有机EL元件。

[0180] 比较例4~6

[0181] 除了使用了CBP、H-1或H-2作为实施例12中的发光层的主体材料以外,与实施例8同样地制作了有机EL元件。

[0182] 对于上述实施例和比较例中得到的有机EL元件,与实施例12同样地进行了评价,

结果确认了具有表2中所示的发光特性。应予说明,上述实施例和比较例中得到的有机EL元件的发光光谱的极大波长都为530nm,确定获得了来自Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光。

[0183] [表2]

[0184]

|        | 主体材料<br>化合物 | 亮度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压<br>(V) | 视觉发光效率<br>(lm/W) |
|--------|-------------|----------------------------|-----------|------------------|
| 实施例 12 | 1           | 2 2 0 0                    | 8. 8      | 3. 9             |
| 实施例 13 | 7           | 1 8 0 0                    | 9. 8      | 2. 9             |
| 实施例 14 | 9           | 2 1 0 0                    | 8. 1      | 4. 1             |
| 实施例 15 | 2 6         | 2 2 0 0                    | 9. 8      | 3. 5             |
| 实施例 16 | 5 6         | 2 1 0 0                    | 8. 1      | 4. 1             |
| 实施例 17 | 5 7         | 2 1 0 0                    | 8. 1      | 4. 1             |
| 实施例 18 | 9 4         | 1 7 0 0                    | 7. 1      | 3. 8             |
| 实施例 19 | 1 0 3       | 2 0 0 0                    | 8. 4      | 3. 8             |
| 实施例 20 | 1 1 0       | 2 0 0 0                    | 8. 9      | 3. 5             |
| 比较例 4  | C B P       | 1 1 0 0                    | 8. 7      | 2. 0             |
| 比较例 5  | H - 1       | 1 2 0 0                    | 8. 5      | 2. 2             |
| 比较例 6  | H - 2       | 1 0 0 0                    | 8. 3      | 1. 9             |

[0185] 由表2可知,在发光层中使用了本发明的碳硼烷化合物的实施例12~20与比较例4~6相比,显示了良好的发光效率。

[0186] 实施例21

[0187] 在形成了膜厚70nm的由氧化铟锡(ITO)构成的阳极的玻璃基板上,采用真空蒸镀法、在真空度 $2.0 \times 10^{-5}$ Pa下层叠了各薄膜。首先,在ITO上将铜酞菁(CuPC)形成为30nm的厚度作为空穴注入层。接下来,将二苯基萘基二胺(NPD)形成为15nm的厚度作为空穴传输层。接下来,在空穴传输层上将作为发光层的主体材料的mCP和作为掺杂剂的FIrpic从不同的蒸镀源进行共蒸镀,将发光层形成为30nm的厚度。FIrpic的浓度为20%。接下来,在发光层上将化合物1形成为5nm的厚度作为空穴阻挡层。接下来,将Alq<sub>3</sub>形成为20nm厚度作为电子传输层。进而,在电子传输层上将氟化锂(LiF)形成为1.0nm厚度作为电子注入层。最后,在电子注入层上将铝(Al)形成为70nm厚度作为电极。得到的有机EL元件具有在图1中所示的有机EL元件中在阴极与电子传输层之间追加了电子注入层以及在发光层与电子传输层之间追加了空穴阻挡层的层构成。

[0188] 将外部电源连接至得到的有机EL元件,施加直流电压,结果确认了具有表3中所示的发光特性。表3中,亮度、电压和发光效率表示以20mA/cm<sup>2</sup>驱动时的值(初期特性)。元件发光光谱的极大波长为475nm,可知获得了来自FIrpic的发光。

[0189] 实施例22~27

[0190] 除了作为实施例14中的空穴阻挡材料,代替化合物1而使用了化合物7、9、26、56、

57或94以外,与实施例21同样地制作了有机EL元件。

[0191] 比较例7

[0192] 除了使实施例21中的作为电子传输层的Alq<sub>3</sub>的膜厚成为25nm,没有设置空穴阻挡层以外,与实施例21同样地制作了有机EL元件。

[0193] 比较例8~9

[0194] 除了使用了化合物H-1或H-2作为实施例21中的空穴阻挡材料以外,与实施例21同样地制作了有机EL元件。

[0195] 对于上述实施例和比较例中得到的有机EL元件,与实施例21同样地进行了评价,结果确认了具有表3中所示的发光特性。应予说明,上述实施例和比较例中得到的有机EL元件的发光光谱的极大波长为475nm,确定获得了来自FIrpic的发光。应予说明,实施例22~27和比较例7~9中使用的发光层的主体材料都为mCP。

[0196] [表3]

|        | 主体材料<br>化合物 | 亮度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压<br>(V) | 视觉发光效率<br>(lm/W) |
|--------|-------------|----------------------------|-----------|------------------|
| 实施例 21 | 1           | 2 0 0                      | 8 . 3     | 3 . 0            |
| 实施例 22 | 7           | 2 0 0                      | 8 . 2     | 3 . 1            |
| 实施例 23 | 9           | 1 8 0                      | 7 . 5     | 3 . 0            |
| 实施例 24 | 2 6         | 2 2 0                      | 8 . 4     | 3 . 3            |
| 实施例 25 | 5 6         | 1 8 0                      | 6 . 8     | 3 . 3            |
| 实施例 26 | 5 7         | 1 9 0                      | 7 . 0     | 3 . 4            |
| 实施例 27 | 9 4         | 1 9 0                      | 7 . 2     | 3 . 3            |
| 比较例 7  | —           | 1 4 0                      | 8 . 7     | 2 . 0            |
| 比较例 8  | H - 1       | 1 7 0                      | 8 . 2     | 2 . 6            |
| 比较例 9  | H - 2       | 1 8 0                      | 8 . 3     | 2 . 7            |

[0198] 由表3可知,将本发明的碳硼烷化合物用于空穴阻挡层的实施例21~27与没有使用空穴阻挡材料的比较例7和使用了其他化合物的比较例8、9相比,显示出良好的特性。

[0199] 产业上的可利用性

[0200] 通过使在基板上将阳极、有机层和阴极层叠而成的有机EL元件的至少1个有机层中含有本发明的有机电致发光元件用材料,从而给予优异的有机电致发光元件。作为含有其的有机层,发光层、电子传输层或空穴阻挡层适合。其中,在发光层中使用,除了能够作为含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性的掺杂剂的发光层的主体材料使用以外,还能够将本发明的化合物作为发射荧光和延迟荧光的有机发光材料使用。

[0201] 附图标记的说明

[0202] 1基板、2阳极、3空穴注入层、4空穴传输层、5发光层、6电子传输层、7阴极。

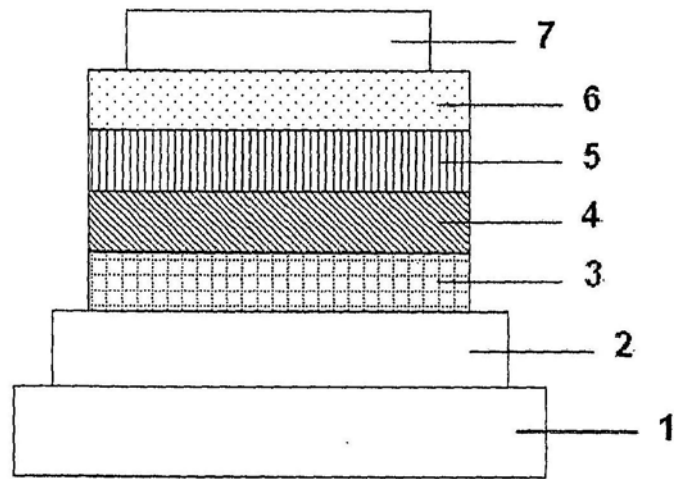


图1

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电致发光元件用材料和使用其的有机电致发光元件                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN107408639B</a>                                                                                                                                                                                                                                                              | 公开(公告)日 | 2019-11-22 |
| 申请号            | CN201680019667.3                                                                                                                                                                                                                                                                          | 申请日     | 2016-03-17 |
| [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                                                                                                                                                                                                                                                                               |         |            |
| [标]发明人         | 小川淳也<br>上田季子<br>多田匡志<br>甲斐孝弘                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| 发明人            | 小川淳也<br>上田季子<br>多田匡志<br>甲斐孝弘                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 C07F5/02                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| CPC分类号         | C07D209/86 C07D307/91 C07D405/10 C07D405/14 C09K11/025 C07F5/02 C09K11/06 H05B33/20 H01L51/50 B32B2457/206 C07F5/027 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1088 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5096 |         |            |
| 代理人(译)         | 刘强                                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 审查员(译)         | 陈刚                                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 优先权            | 2015070114 2015-03-30 JP                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 其他公开文献         | CN107408639A                                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                                                                                                                                                                            |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供具有高效率且高驱动稳定性的有机EL元件及适于其的化合物。本发明为有机电致发光元件用材料以及将该有机电致发光元件用材料在发光层、电子传输层或空穴阻挡层中使用的有机电致发光元件，该有机电致发光元件用材料包含碳硼烷化合物，该碳硼烷化合物具有如下结构：芳族烃基或芳族杂环基取代于C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>的碳硼烷环的1或2个硼原子，碳硼烷环的2个碳原子与芳族烃基或芳族杂环基，或者在具有多个碳硼烷环的情况下与其他碳硼烷环结合。

