



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406760 A

(43)申请公布日 2017. 11. 28

(21)申请号 201680014437.8

(22)申请日 2016.03.01

(30)优先权数据

2015-046011 2015.03.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/056155 2016.03.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/143589 JA 2016.09.15

(71)申请人 保土谷化学工业株式会社

地址 日本东京都

申请人 国立大学法人九州大学

(72)发明人 安达千波矢 高桥岳洋

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

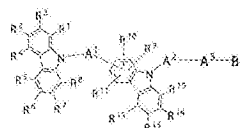
权利要求书1页 说明书41页 附图2页

(54)发明名称

发光材料及有机电致发光器件

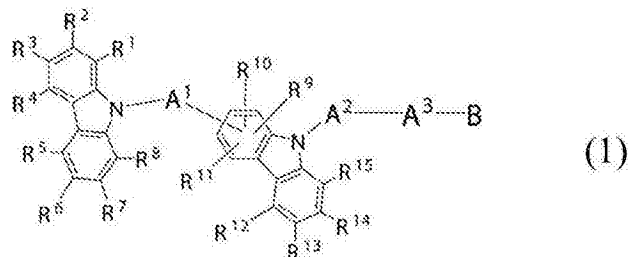
(57)摘要

作为高效率的有机电致发光器件用的材料,提供包含具有高的激发三重态能级的化合物的发光材料、特别是发光层的主体材料,进而使用该材料,提供高效率、高亮度的有机电致发光器件。[解决手段]一种发光材料,其包含下述通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物,一种有机电致发光器件,其特征在于,在具备一对电极和夹在其之间的至少包含发光层的一层或多层的有机电致发光器件中,该发光材料被用作该发光层的构成材料。



(1)

1.一种发光材料,其包含下述通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物,



式中, A^1 、 A^2 任选相同或不同, 表示取代或未取代的芳香族烃的二价基团、或者取代或未取代的稠合多环芳香族的二价基团, A^3 表示取代或未取代的芳香族烃的二价基团、取代或未取代的稠合多环芳香族的二价基团、或者单键, B 表示取代或未取代的芳香族杂环基, $R^1 \sim R^{15}$ 任选彼此相同或不同, 是氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳数 1~20 的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳数 5~10 的环烷基、任选具有取代基的碳数 2~20 的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳数 1~20 的直链状或支链状的烷氧基、任选具有取代基的碳数 5~10 的环烷氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基, $R^1 \sim R^{15}$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而形成环。

2. 根据权利要求1所述的发光材料, 其中, 所述通式(1)中, A^1 为亚苯基。

3. 根据权利要求1或2所述的发光材料, 其中, 所述通式(1)中, A^2 为亚苯基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的发光材料, 其中, 所述通式(1)中, A^3 为亚苯基。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的发光材料, 其中, 所述通式(1)中, A^3 为单键。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的发光材料, 其中, 所述通式(1)中, A^3 为亚联苯基。

7.一种有机电致发光器件,其是具备一对电极和夹在其之间的至少包含发光层的一层或多层的有机电致发光器件,其特征在于,权利要求1~6中任一项所述的发光材料被用作该发光层的构成材料。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 权利要求1~6中任一项所述的发光材料被用作该发光层的主体材料。

9. 根据权利要求7或8所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 发射迟滞荧光。

发光材料及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及对于适合于各种显示装置的自发光器件即有机电致发光器件而言合适的发光材料和该器件,详细而言,涉及包含具有咔唑环结构的化合物的发光材料、使用了该发光材料的有机电致发光器件(以下有时称为有机EL器件)。

背景技术

[0002] 有机EL器件为自发光性器件,因此与液晶器件相比更明亮、可视性优异、能够进行清晰的显示,因此进行了积极的研究。

[0003] 伊士曼柯达公司的C.W.Tang等人于1987年通过开发将各种功能分担于各材料的层叠结构器件而将使用了有机材料的有机EL器件实用化。他们将能够输送电子的荧光体与能够输送空穴的有机物层叠,将两种电荷注入至荧光体层中而使其发光,从而能够以10V以下的电压得到1000cd/m²以上的高亮度(例如参照专利文献1和专利文献2)。

[0004] 迄今,为了有机EL器件的实用化而进行了许多改良,通过将层叠结构的各种功能进一步细分并在基板上依次设置有阳极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层、阴极的电致发光器件,实现了高效率 and 耐久性(例如参照非专利文献1)。

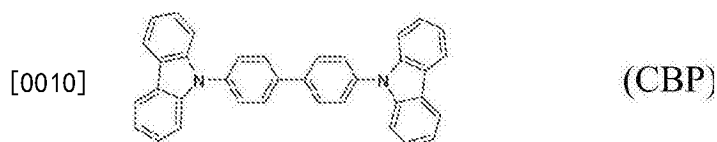
[0005] 另外,为了进一步提高发光效率而尝试利用三重态激子,研究了利用磷光发光性化合物(例如参照非专利文献2)。

[0006] 并且,还开发了利用由热激活迟滞荧光(TADF)带来的发光的器件。九州大学的安达等人于2011年利用使用了热激活迟滞荧光材料的器件而实现了5.3%的外量子效率(例如参照非专利文献3)。

[0007] 发光层也可以在通常被称为主体材料的电荷输送性化合物中掺杂荧光性化合物、磷光发光性化合物或发射迟滞荧光的材料来制作。如前述非专利文献记载的那样,有机EL器件中的有机材料的选择会大幅影响该器件的效率、耐久性等各种特性(例如参照非专利文献2)。

[0008] 磷光发光性化合物、发射迟滞荧光材料由于产生浓度猝灭,通过掺杂于通常被称为主体化合物的电荷输送性的化合物来负载。所负载的磷光发光性化合物、或发射迟滞荧光材料被称为客体化合物。

[0009] 作为这种主体化合物,通常使用下式所示的4,4'-二(N-咔唑基)联苯(CBP)(例如参照非专利文献4)。



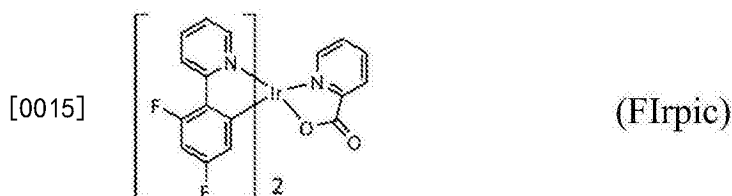
[0011] 但是,CBP由于玻璃化转变温度(T_g)低、为62℃,结晶性强,被指摘薄膜状态下的稳定性缺乏。因此,在高亮度发光等需要耐热性的情况下,得不到可以令人满意的器件特性。

[0012] 磷光发光器件的研究进展的同时,磷光发光体与主体化合物之间的能量移动过程的阐明进展,可知为了提高发光效率,主体化合物的激发三重态能级必须比磷光发光体的

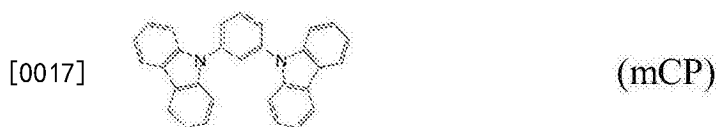
激发三重态能级高。

[0013] 将下式所示的作为蓝色磷光发光材料的FIrpic掺杂于前述CBP、形成发光层的主体化合物的情况下,磷光发光器件的外量子效率停留于6%左右。认为这是由于,相对于FIrpic的激发三重态能级为2.67eV,CBP的激发三重态能级低、为2.57eV,因此利用FIrpic实现的三重态激子的限制不充分。这通过将FIrpic掺杂于CBP的薄膜的光致发光强度表现出温度依存性来证实(例如参照非专利文献5)。

[0014] 另外已知,使用发射迟滞荧光的材料的情况下,主体化合物的激发三重态能级也需要比发光材料的激发三重态能级高(例如参照非专利文献6)。



[0016] 作为与CBP相比激发三重态能级高的主体化合物,已知下述所示的1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP),但是mCP也由于玻璃化转变温度(T_g)低、为55℃,结晶性强,因此薄膜状态下的稳定性缺乏。因此,在高亮度发光等需要耐热性的情况下,得不到可以令人满意的器件特性(例如参照非专利文献5)。



[0018] 另外,由对具有更高的激发三重态能级的主体化合物进行研究中可知,在电子输送性或双极性输送性的主体化合物掺杂铱络合物的情况下,得到高的发光效率(例如参照非专利文献7)。

[0019] 有机EL器件中,由两电极注入的电荷在发光层再结合而得到发光,为了形成高效率、低驱动电压、长寿命的有机EL器件,通过主体材料设为双极性输送性,形成电子、空穴效率良好地被注入・输送到发光层、两者可以效率良好地再结合的载流子平衡优异的器件。

[0020] 如此,为了提高实用化时的磷光发光器件、或发射迟滞荧光的器件的发光效率,需要激发三重态能级高、薄膜稳定性高的发光层的主体化合物。

[0021] 现有技术文献

[0022] 专利文献

[0023] 专利文献1:日本特开平8-48656号公报

[0024] 专利文献2:日本专利第3194657号公报

[0025] 非专利文献

[0026] 非专利文献1:应用物理学会第9次讲习会预稿集55~61页(2001)

[0027] 非专利文献2:应用物理学会第9次讲习会预稿集23~31页(2001)

[0028] 非专利文献3:AppI.Phys.Let.,98,083302(2011)

[0029] 非专利文献4:AppI.Phys.Let.,75,4(1999)

[0030] 非专利文献5:有机EL照明用材料的开发和评价技术p102-106 Science&Technology Co.,Ltd.(2010)

[0031] 非专利文献6:Sci.Rep.,3,2127(2013)

- [0032] 非专利文献7:有机EL显示器p90、Ohmsha,Ltd.(2005)
 [0033] 非专利文献8:NATURE 492,235(2012)
 [0034] 非专利文献9:有机EL讨论会第1次例会稿集、19(2005)

发明内容

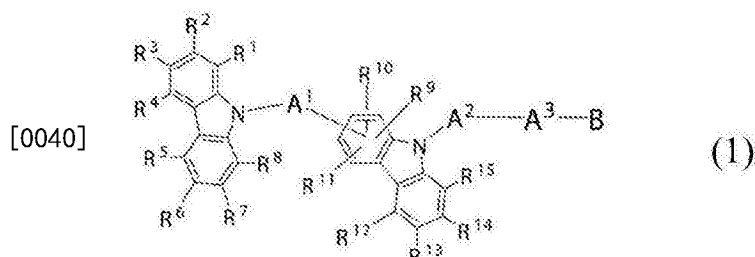
[0035] 发明要解决的问题

[0036] 本发明的目的在于,作为高效率的有机EL器件用的材料,提供包含具有高的激发三重态能级的化合物的发光材料、特别是发光层的主体材料,进而使用该材料,提供高效率、高亮度的有机EL器件。作为本发明想要提供的材料所应该具备的物理的特性,可列举出(1)包含激发三重态能级高的化合物、(2)包含具有双极性输送性的化合物、(3)薄膜状态稳定、(4)耐热性优异。另外,作为本发明想要提供的有机EL器件所应该具备的物理的特性,可列举出(1)发光效率高、(2)发光开始电压低、(3)实用驱动电压低、(4)寿命长。

[0037] 用于解决问题的方案

[0038] 因此,本发明人等为了达成上述目的,着眼于具有空穴输送性高的咔唑环结构和电子输送性高的三嗪环等杂环结构的化合物,将由理论计算得到的激发三重态能级作为指标设计化合物并进行化学合成,实际上测定激发三重态能级,由此发现包含具有适于发射迟滞荧光的发光器件的特性的咔唑环结构的化合物的发光材料(主体材料)。接着,使用该材料试制各种有机EL器件,深入进行器件的特性评价,结果完成了本发明。

[0039] 1)即,本发明为一种发光材料,其包含下述通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物,



[0041] (式中, A^1 、 A^2 任选相同或不同,表示取代或未取代的芳香族烃的二价基团、或者取代或未取代的稠合多环芳香族的二价基团, A^3 表示取代或未取代的芳香族烃的二价基团、取代或未取代的稠合多环芳香族的二价基团、或者单键,B表示取代或未取代的芳香族杂环基, $R^1 \sim R^{15}$ 任选彼此相同或不同,是氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、任选具有取代基的碳数1~20的直链状或支链状的烷基、任选具有取代基的碳数5~10的环烷基、任选具有取代基的碳数2~20的直链状或支链状的烯基、任选具有取代基的碳数1~20的直链状或支链状的烷氧基、任选具有取代基的碳数5~10的环烷氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基团、取代或未取代的芳氧基、或者被选自芳香族烃基、芳香族杂环基或稠合多环芳香族基团中的基团取代的二取代氨基, $R^1 \sim R^{15}$ 任选介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而形成环)。

[0042] 2) 另外,本发明为上述1)所述的发光材料,其中,前述通式(1)中, A^1 为亚苯基。

[0043] 3) 另外,本发明为上述1)或2)所述的发光材料,其中,前述通式(1)中, A^2 为亚苯

基。

[0044] 4) 另外,本发明为上述1)~3)中任一项所述的发光材料,其中,前述通式(1)中, A^3 为亚苯基。

[0045] 5) 另外,本发明为上述1)~3)中任一项所述的发光材料,其中,前述通式(1)中, A^3 为单键。

[0046] 6) 另外,本发明为上述1)~3)中任一项所述的发光材料,其中,前述通式(1)中, A^3 为亚联苯基。

[0047] 7) 另外,本发明为一种有机EL器件,其是具备一对电极和夹在其之间的至少包含发光层的一层或多层的有机EL器件,其特征在于,上述1)~6)中任一项所述的发光材料被用作该发光层的构成材料。

[0048] 8) 另外,本发明为上述7)所述的有机EL器件,其特征在于,上述1)~6)中任一项所述的发光材料被用作该发光层的主体材料。

[0049] 9) 另外,本发明为上述7)或8)所述的有机EL器件,其特征在于,发射迟滞荧光。

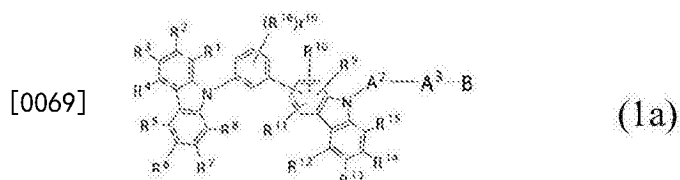
[0050] 作为通式(1)中的A¹、A²、A³所示的“取代或未取代的芳香族烃的二价基团”或“取代或未取代的稠合多环芳香族的二价基团”中的“取代或未取代的芳香族烃”或“取代或未取代的稠合多环芳香族”的“芳香族烃”或“稠合多环芳香族”，具体而言，可列举出苯、联苯、三联苯、四联苯、苯乙烯、萘、蒽、苊烯、芴、菲、二氢化茚、茈、茌、荧蒹、苯并菲等。

[0051] 通式(1)中的A¹、A²、A³所示的“取代或未取代的芳香族烃的二价基团”或“取代或未取代的稠合多环芳香族的二价基团”表示从上述“芳香族烃”或“稠合多环芳香族”去除两个氢原子而成的二价基团。

[0052] 作为通式(1)中的 A^1 、 A^2 、 A^3 所示的“取代芳香族烃的二价基团”或“取代稠合多环芳香族的二价基团”中的“取代芳香族烃”或“取代稠合多环芳香族”的“取代基”，具体而言，可列举出氟原子、氰基、硝基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤原子；甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等碳数1~6的直链状或支链状的烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳数1~6的直链状或支链状的烷氧基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯氧基、甲苯氧基等芳氧基；苄氧基、苯乙氧基等芳基烷氧基；苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茈基、花基、荧蒽基、苯并菲基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基团；吡啶基、嘧啶基、三嗪基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、毗唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咔啉基等芳香族杂环基；苯乙烯基、萘基乙烯基等芳基乙烯基；乙酰基、苯甲酰基等酰基之类基团，这些取代基可以进一步取代前述例示的取代基。

[0053] 另外,这些取代基之间可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而形成环。

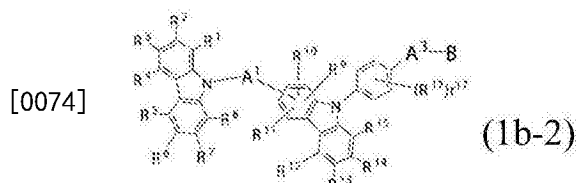
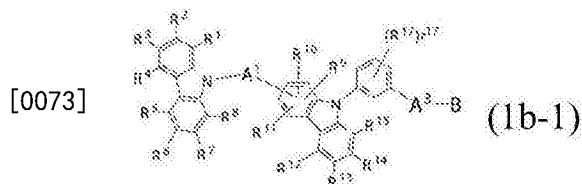
[0054] 作为通式(1)中的B所示的“取代或未取代的芳香族杂环基”中的“芳香族杂环基”，具体而言，可列举出吡啶基、联吡啶基、三联吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、呋喃基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、蔡啶基、吡啶基、异吡啶基、苯并咪唑基、苯并三唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、吡啶并吡咯基、吡啶并咪唑基、吡啶并三唑基、蝶啶基、吡啶基、吩嗪基、菲咯啉基、



[0070] (式中, R^{16} 表示取代基, r^{16} 表示 0~4 的整数, A^2 、 A^3 、 B 、 $R^1 \sim R^{15}$ 的定义如前述通式 (1) 中记载那样)。

[0071] 作为通式 (1) 中的 A^2 , 优选为由苯、联苯、萘、茚、或菲去除两个氢原子而成的二价基团, 更优选为由苯、或萘去除两个氢原子而成的二价基团, 特别优选为由苯去除两个氢原子而成的二价基团。

[0072] 通式 (1) 中的 A^2 为由苯去除两个氢原子而成的二价基团 (亚苯基) 的情况下, 作为连接基团 (A^2) 即亚苯基的优选键合的方式, 优选为如下述通式 (1b-1) 所示那样利用苯环的 1,3-位 (间亚苯基)、或者如下述通式 (1b-2) 所示那样利用苯环的 1,4-位 (对亚苯基) 实现的连接, 更优选为利用 1,3-位 (间亚苯基) 实现的连接。

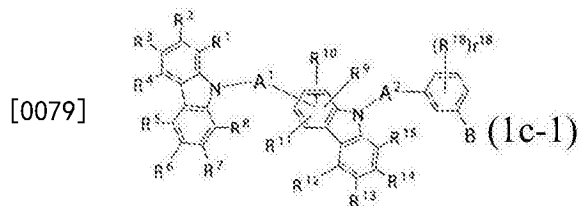


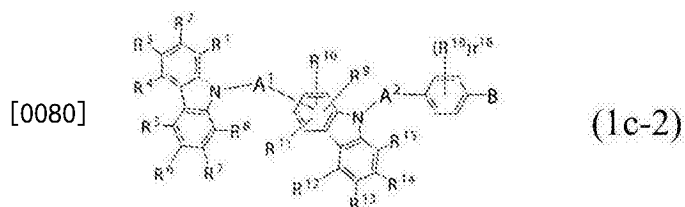
[0075] (式中, R^{17} 表示取代基, r^{17} 表示 0~4 的整数, A^1 、 A^3 、 B 、 $R^1 \sim R^{15}$ 的定义如前述通式 (1) 中记载那样)。

[0076] 作为通式 (1) 中的 A^3 , 优选为由苯、联苯、萘、茚、或菲去除两个氢原子而成的二价基团、或单键, 更优选为由苯、联苯、或萘去除两个氢原子而成的二价基团、或单键, 特别是优选为由苯、或联苯去除两个氢原子而成的二价基团、或单键。

[0077] 通式 (1) 中的 A^3 为由苯去除两个氢原子而成的二价基团 (亚苯基) 的情况下, 作为连接基团 (A^3) 即亚苯基的优选键合的方式, 优选为如下述通式 (1c-1) 所示那样利用苯环的 1,3-位 (间亚苯基)、或者如下述通式 (1c-2) 所示那样利用苯环的 1,4-位 (对亚苯基) 实现的连接。

[0078] 另外, 通式 (1) 中的 A^3 为由联苯去除两个氢原子而成的二价基团 (亚联苯基) 的情况下, 优选为 3,3'-亚联苯基。





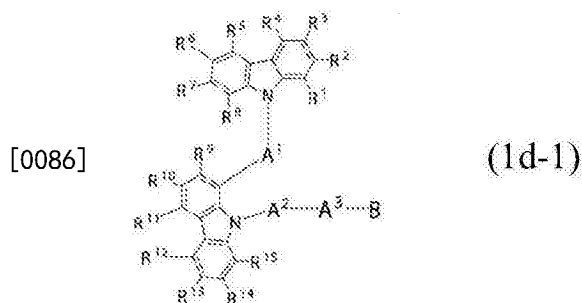
[0081] (式中, R^{18} 表示取代基, r^{18} 表示0~4的整数, A^1 、 A^2 、 B 、 $R^1 \sim R^{15}$ 的定义如前述通式(1)中记载那样)。

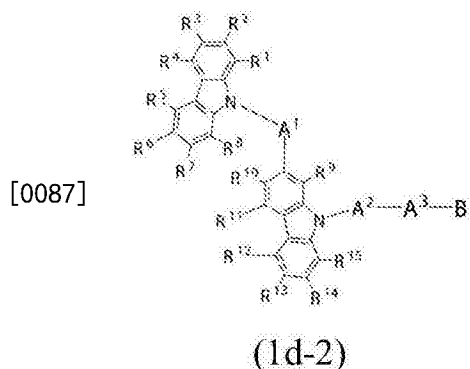
[0082] 作为通式(1a)、(1b-1)、(1b-2)、(1c-1)、(1c-2)中的 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 所示的“取代基”,可列举出与关于前述通式(1)中的 A^1 、 A^2 、 A^3 所示的“取代芳香族烃的二价基团”或“取代稠合多环芳香族的二价基团”中的“取代芳香族烃”或“取代稠合多环芳香族”的“取代基”示出的基团相同的基团,在相同的苯环存在多个的情况(r^{16} 、 r^{17} 、 r^{18} 为2~4的整数的情况)下,这些基团之间可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而形成环。

[0083] 另外,这些基团可以进一步被关于前述通式(1)中的 A^1 、 A^2 、 A^3 所示的“取代芳香族烃的二价基团”或“取代稠合多环芳香族的二价基团”中的“取代芳香族烃”或“取代稠合多环芳香族”的“取代基”示出的基团取代,这些取代基团之间可以介由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子彼此键合而形成环。

[0084] 作为通式(1)中的B所示的“取代或未取代的芳香族杂环基”,优选为吡啶基、联吡啶基、三联吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、吡唑基、咪唑基、三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、茶啉基、吡啶基、异吡啶基、苯并咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、吡啶并吡咯基、吡啶并咪唑基、吡啶并三唑基、蝶啶基、吡啶基、吩嗪基、菲咯啉基、咔啉基、咕吨基等含氮杂环基之类的受电子性高的芳香族杂环基、或者在其部分结构包含这些基团的基团,更优选为吡啶基、联吡啶基、三联吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、茶啉基、苯并咪唑基、苯并三唑基、苯并噻二唑基、吡啶并吡咯基、吡啶并咪唑基、吡啶并三唑基、菲咯啉基、咔啉基,特别是吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基等单环(没有形成稠合环)的含氮杂环基由于形成优选的激发三重态能级而优选。

[0085] 作为本发明的通式(1)所示的具有卟啉环结构的化合物中、两个卟啉环的键合位置,一者为9位(氮原子)、另一者可以为1~4位中的任意一位,但是优选为如下述通式(1d-1)所示那样1位、或者如下述通式(1d-2)所示那样2位。





[0088] (式中, A^1 、 A^2 、 A^3 、 B 、 $R^1 \sim R^{15}$ 的定义如前述通式 (1) 中记载那样。)

[0089] 作为通式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{15}$ 所示的“任选具有取代基的碳数 1~20 的直链状或支链状的烷基”中的“碳数 1~20 的直链状或支链状的烷基”, 优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等“碳数 1~6 的直链状或支链状的烷基”。

[0090] 作为通式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{15}$ 所示的“任选具有取代基的碳数 2~20 的直链状或支链状的烯基”中的“碳数 2~20 的直链状或支链状的烯基”, 优选为乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基等“碳数 2~6 的直链状或支链状的烯基”。

[0091] 作为通式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{15}$ 所示的“任选具有取代基的碳数 1~20 的直链状或支链状的烷氧基”中的“碳数 1~20 的直链状或支链状的烷氧基”, 优选为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等“碳数 1~6 的直链状或支链状的烷氧基”。

[0092] 本发明的包含通式 (1) 所示的具有咪唑环结构的化合物的发光材料, 具有作为发射磷光的发光层、或者发射迟滞荧光的发光层的发光材料 (主体材料) 合适的激发三重态能级, 作为发光层的发光材料 (主体材料)、特别是发射迟滞荧光的发光层的发光材料 (主体材料) 具有优异的能力。

[0093] 本发明的包含通式 (1) 所示的具有咪唑环结构的化合物的发光材料, 可以用作有机 EL 器件的发光层的构成材料。通过使用包含与以往的材料相比双极性输送性优异的本发明的化合物的发光材料, 具有功率效率提高、实用驱动电压降低的效果。

[0094] 发明的效果

[0095] 本发明的包含通式 (1) 所示的具有咪唑环结构的化合物的发光材料, 作为有机 EL 器件的发光层的主体材料是有用的, 通过使用该材料制作有机 EL 器件, 可以得到高发光效率、低驱动电压的有机 EL 器件。

附图说明

[0096] 图1为本发明实施例1的化合物 (化合物6) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0097] 图2为本发明实施例2的化合物 (化合物3) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0098] 图3为本发明实施例3的化合物 (化合物5) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0099] 图4为本发明实施例4的化合物 (化合物4) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0100] 图5为表示实施例8、比较例1的 EL 器件结构的图。

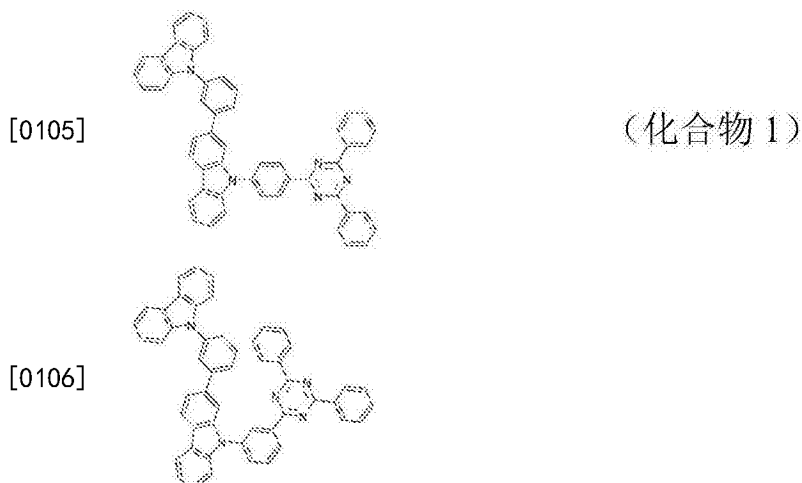
具体实施方式

[0101] 通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物例如可以如下所述合成。首先,通过进行在咪唑衍生物的9位导入了卤化芳基的物质、与咪唑衍生物的硼酸或硼酸酯物的Suzuki偶联等交叉偶联反应,或者在咪唑衍生物导入了溴基等卤基或三氟甲磺酰氧基等的物质、与咪唑衍生物的Buchwald-Hartwig反应等缩合反应,可以合成两个咪唑环用芳香族烃的二价基团、或稠合多环芳香族的二价基团连接而成的化合物。

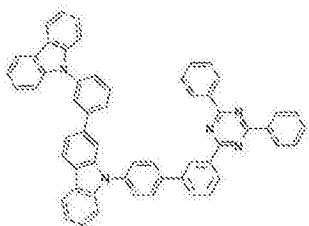
[0102] 通过进行该两个咪唑环用芳香族烃的二价基团、或稠合多环芳香族的二价基团连接而成的化合物、与具有芳香族杂环基作为取代基的芳基卤化物的Buchwald-Hartwig反应等缩合反应,可以合成通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物。

[0103] 另外,通过首先在上述两个咪唑环用芳香族烃的二价基团、或稠合多环芳香族的二价基团连接而成的化合物导入卤化芳基后,形成硼酸或硼酸酯物,接着进行与具有芳香族杂环基作为取代基的芳基卤化物的Suzuki偶联等交叉偶联反应,可以合成通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物。

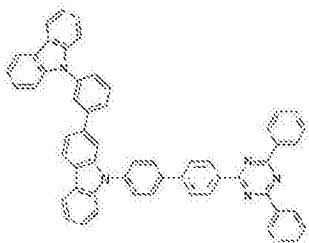
[0104] 通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物之中,优选的化合物的具体例如以下所示,但是本发明不限于这些化合物。



(化合物 2)

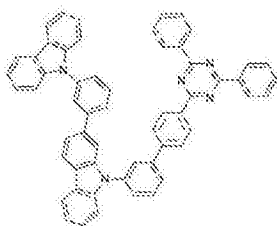


(化合物 3)

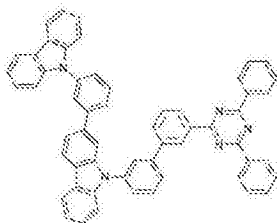


(化合物 4)

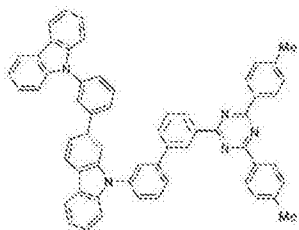
[0107]



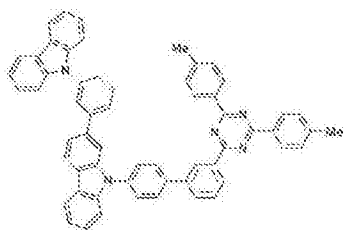
(化合物 5)



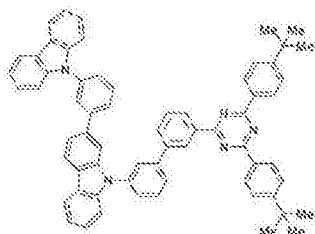
(化合物 6)



(化合物 7)

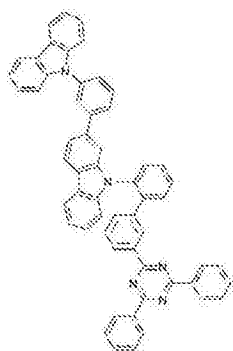


(化合物 8)

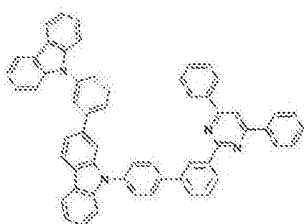


(化合物 9)

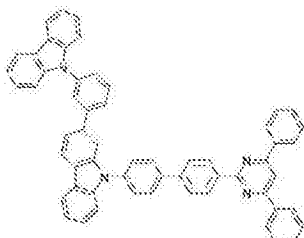
[0108]



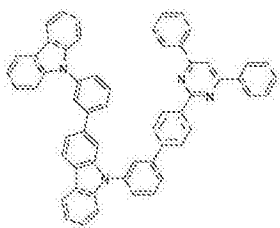
(化合物 10)



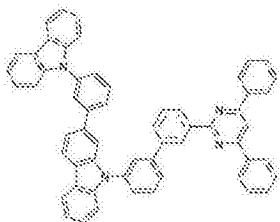
(化合物 11)



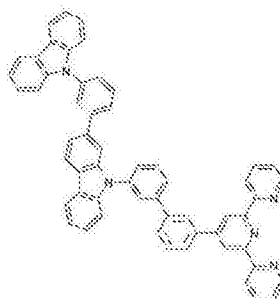
(化合物 12)



(化合物 13)

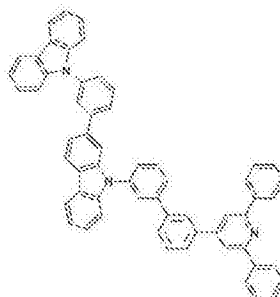


(化合物 14)

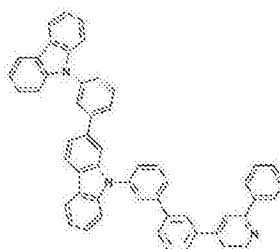


[0109]

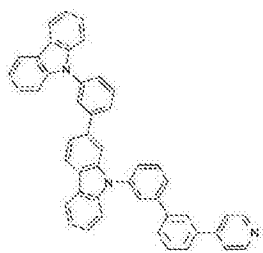
(化合物 15)



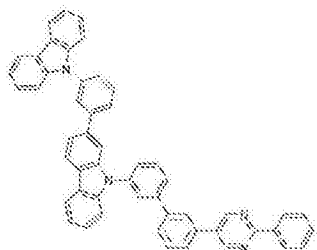
(化合物 16)



(化合物 17)

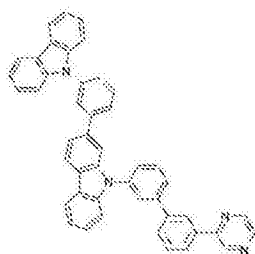


(化合物 18)

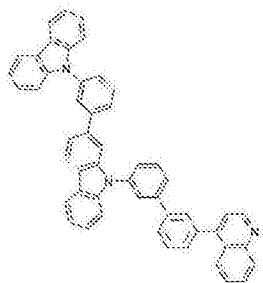


(化合物 19)

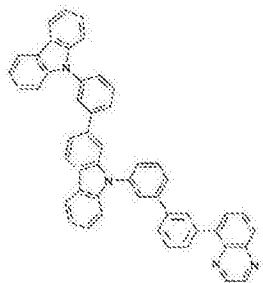
[0110]



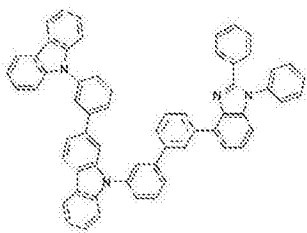
(化合物 20)



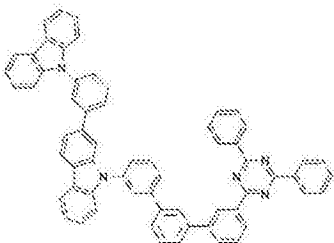
(化合物 21)



(化合物 22)

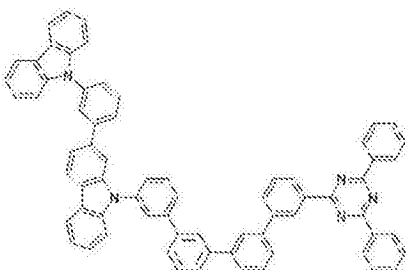


(化合物 23)

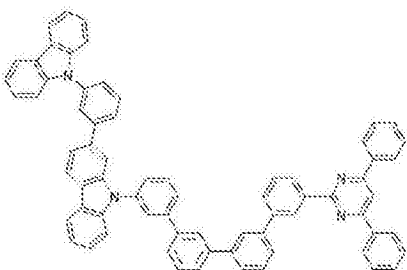


(化合物 24)

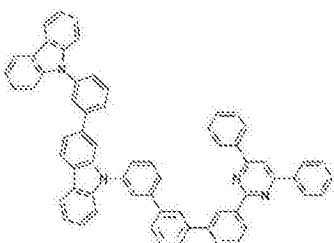
[0111]



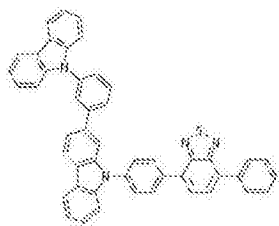
(化合物 25)



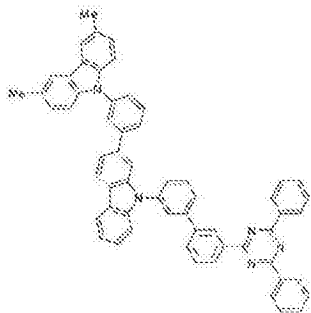
(化合物 26)



(化合物 27)

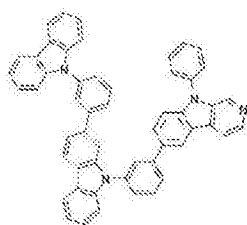


(化合物 28)

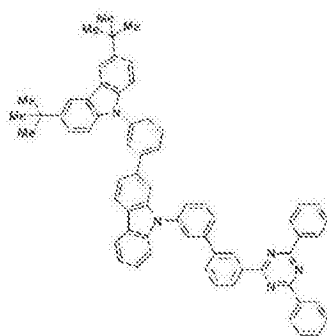


(化合物 29)

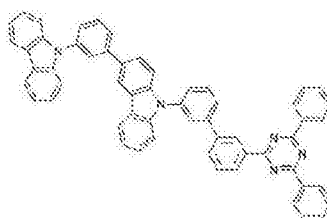
[0112]



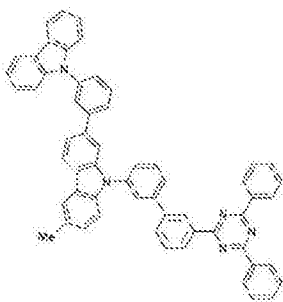
(化合物 30)



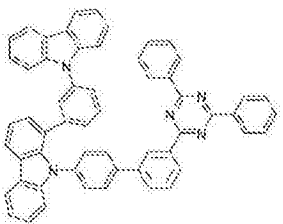
(化合物 31)



(化合物 32)

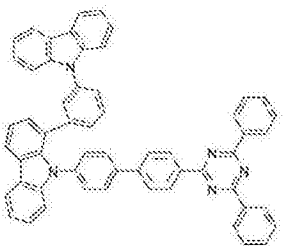


(化合物 33)

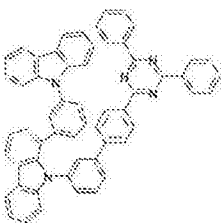


(化合物 34)

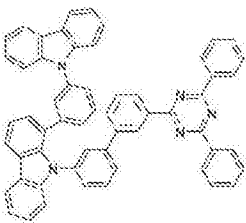
[0113]



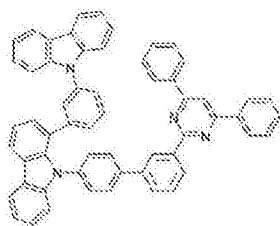
(化合物 35)



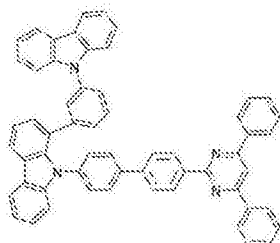
(化合物 36)



(化合物 37)

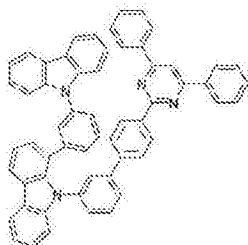


(化合物 38)

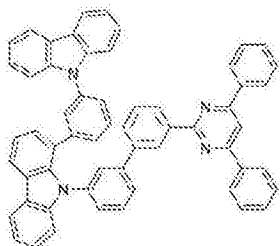


(化合物 39)

[0114]



(化合物 40)



(化合物 41)

[0115] 这些化合物的纯化通过利用柱色谱的纯化、利用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附纯化、利用溶剂的重结晶、析晶法、升华纯化法等进行。化合物的鉴定利用NMR分析进行。

[0116] 作为物性值,进行功函数的测定。功函数成为作为发光层的材料的能级的指标,或者空穴阻挡能力的指标。

[0117] 另外,关于功函数,在ITO基板上制作100nm的薄膜,在大气中使用光电子分光装置(理研计器制、AC-3型)测定。

[0118] 作为本发明的有机EL器件的结构,可列举出在基板上依次具有阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层、阴极的结构;此外,在阳极与空穴输送层之间具有空穴注入层的结构;在发光层与空穴输送层之间具有电子阻挡层的结构;在发光层与电子输送层之间具有空穴阻挡层的结构;进而在发光层的阳极侧和/或阴极侧具有激子阻挡层的结构。这些多层结构中省略几层有机层,例如,也可以制成兼任电子输送层和电子注入层的

结构,即,制成在基板上依次具有阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层、阴极的结构。

[0119] 此外,可以制成将具有相同功能的有机层层叠2层以上的结构,也可以制成将空穴输送层层叠2层的结构、将发光层层叠2层的结构、将电子输送层层叠2层的结构等。

[0120] 作为本发明的有机EL器件的阳极,可以使用ITO、金之类的功函数大的电极材料。作为本发明的有机EL器件的空穴注入层,除了铜酞菁所代表的卟啉化合物之外,还可以使用苯二胺衍生物、星型的三苯胺衍生物、分子中具有3个以上三苯胺结构通过单键或不杂原子的二价基团连接的结构芳胺化合物等三苯胺三聚体及四聚体、六氰基氮杂苯并[9,10]菲(hexacyanoazatriphenylene)这样的受体性杂环化合物、涂布型高分子材料。这些材料可以通过蒸镀法、以及旋涂法、喷墨法等公知方法来形成薄膜。

[0121] 作为本发明的有机EL器件的空穴输送层,除了含有间咔唑基苯基的化合物之外,还可以使用N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘基)联苯胺(NPD)、N,N,N',N'-四联苯基联苯胺等联苯胺衍生物、1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、各种三苯胺三聚体及四聚体等。它们可以单独地成膜,也可以与其它材料一起混合成膜而成的单层的形式来使用,还可以制成单独成膜而成的层彼此的层叠结构、混合成膜而成的层彼此的层叠结构、或者单独成膜而成的层与混合成膜而成的层的层叠结构。另外,作为空穴的注入·输送层,可以使用聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PSS)。这些材料可以通过蒸镀法、以及旋涂法、喷墨法等公知方法来形成薄膜。

[0122] 此外,空穴注入层或空穴输送层中,也可以使用对于该层中通常使用的材料进一步P掺杂三溴苯胺六氯化铋、轴烯衍生物(例如参照国际公开第2014/009310号)等而成的物质、其部分结构中具有TPD等联苯胺衍生物的结构的高分子化合物等。

[0123] 作为本发明的有机EL器件的电子阻挡层,可以使用4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、9,9-双[4-(咔唑-9-基)苯基]芴、1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)、2,2-双(4-咔唑-9-基苯基)金刚烷(Ad-Cz)等咔唑衍生物、9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基甲硅烷基)苯基]-9H-芴所代表的具有三苯基甲硅烷基和三芳胺结构的化合物、电子阻挡性高的单胺化合物、各种三苯胺二聚体等具备电子阻挡作用的化合物。它们可以单独地成膜,也可以与其它材料一起混合成膜而成的单层的形式来使用,还可以制成单独成膜而成的层彼此的层叠结构、混合成膜而成的层彼此的层叠结构、或者单独成膜而成的层与混合成膜而成的层的层叠结构。这些材料可以通过蒸镀法、以及旋涂法、喷墨法等公知方法来形成薄膜。

[0124] 作为本发明的有机EL器件的发光层,优选使用包含通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物的发光材料。除此之外,还可以使用以Alq₃为首的羟基喹啉衍生物的金属络合物等各种金属络合物、具有嘧啶环结构的化合物、蒽衍生物、双苯乙烯基苯衍生物、茈衍生物、噻唑衍生物、聚对亚苯基亚乙烯基(polyparaphenylenevinylene)衍生物等。此外,可以由主体材料和掺杂材料构成发光层,此时,作为主体材料,优选使用包含通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物的发光材料,除此之外,还可以使用mCP、噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基芴衍生物、具有吡啶环作为稠合环的部分结构的杂环化合物等。此外,作为掺杂材料,可以使用茈衍生物、蒽衍生物、喹吖啶酮、香豆素、红荧烯、茈和它们的衍生物、苯并吡喃衍生物、罗丹明衍生物、氨基苯乙烯基衍生物、螺环双芴衍生物等。它们可以单独地成膜,也可以与其它材料一起混合成膜而成的单层的形式来使用,还可以制成单独成膜而成

的层彼此的层叠结构、混合成膜而成的层彼此的层叠结构、或者单独成膜而成的层与混合成膜而成的层的层叠结构。

[0125] 另外,作为本发明的有机EL器件的发光层,作为发光材料,优选使用磷光性的发光体作为掺杂材料。作为磷光性的发光体,可以使用铱、铂等的金属络合物的磷光发光体。可以使用Ir(ppy)₃等绿色的磷光发光体、FIrpic、FIr6等蓝色的磷光发光体、Btp₂Ir(acac)等红色的磷光发光体等,作为此时的主体材料,优选使用包含通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物的发光材料,除此之外,还可以使用具有吡啶环作为稠合环的部分结构的杂环化合物,作为空穴注入・输送性的主体材料,可以使用4,4'-二(N-咔唑基)联苯(CBP)、TCTA、mCP等咔唑衍生物等。作为电子输送性的主体材料,可以使用对双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)等,可以制作高性能的有机EL器件。

[0126] 关于磷光性的发光体向主体材料中的掺杂,为了避免浓度淬灭,优选以相对于发光层整体为1~30重量百分数的范围通过共蒸镀而进行掺杂。

[0127] 另外,作为本发明的有机EL器件的发光层,作为发光材料,更优选使用发射迟滞荧光材料作为掺杂材料。作为发射迟滞荧光材料,可以使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等CDCB衍生物等(例如参照非专利文献3、8)等。作为此时的主体材料,优选使用包含通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物的发光材料,除此之外,还可以使用在使用前述的CBP、TCTA、mCP等咔唑衍生物、具有吡啶环作为稠合环的部分结构的杂环化合物等磷光性的发光体的情况下优选的掺杂材料。

[0128] 此时,也优选将前述发射迟滞荧光材料和前述的发光材料、特别是荧光性的发光材料(掺杂材料)混合来使用的方式,也优选将包含通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物的发光材料和前述的发光材料(主体材料)混合来使用的方式。

[0129] 这些材料可以通过蒸镀法、以及旋涂法、喷墨法等公知方法来形成薄膜。

[0130] 另外,也可以制作在使用包含通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物的发光材料制作的发光层邻接、层叠使用功函数不同的化合物作为主体材料制作的发光层的结构的器件(例如参照非专利文献9)。

[0131] 作为本发明的有机EL器件的空穴阻挡层,除了通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物之外,还可以使用浴铜灵(BCP)等菲咯啉衍生物、铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚盐(BAlq)等喹啉醇衍生物的金属络合物、以及各种稀土类络合物、噻唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物等具有空穴阻挡作用的化合物。这些材料也可以兼作电子输送层的材料。它们可以单独地成膜,也可以与其它材料一起混合成膜而成的单层的形式来使用,也可以制成单独成膜而成的层彼此的层叠结构、混合成膜而成的层彼此的层叠结构、或单独成膜而成的层与混合成膜而成的层的层叠结构。这些材料可以通过蒸镀法、以及旋涂法、喷墨法等公知方法来形成薄膜。

[0132] 作为本发明的有机EL器件的电子输送层,除了以Alq₃、BAlq为首的羟基喹啉衍生物的金属络合物之外,还可以使用各种金属络合物、三唑衍生物、三嗪衍生物、噻二唑衍生物、吡啶衍生物、苯并咪唑衍生物、噻二唑衍生物、噻吩衍生物、碳二亚胺衍生物、喹啉衍生物、吡啶并咪唑衍生物、菲咯啉衍生物、噻吩衍生物等。它们可以单独地成膜,也可以与其它材料一起混合成膜而成的单层的形式来使用,也可以制成单独成膜而成的层彼此的层叠

结构、混合成膜而成的层彼此的层叠结构、或单独成膜而成的层与混合成膜而成的层的层叠结构。这些材料可以通过蒸镀法、以及旋涂法、喷墨法等公知方法来形成薄膜。

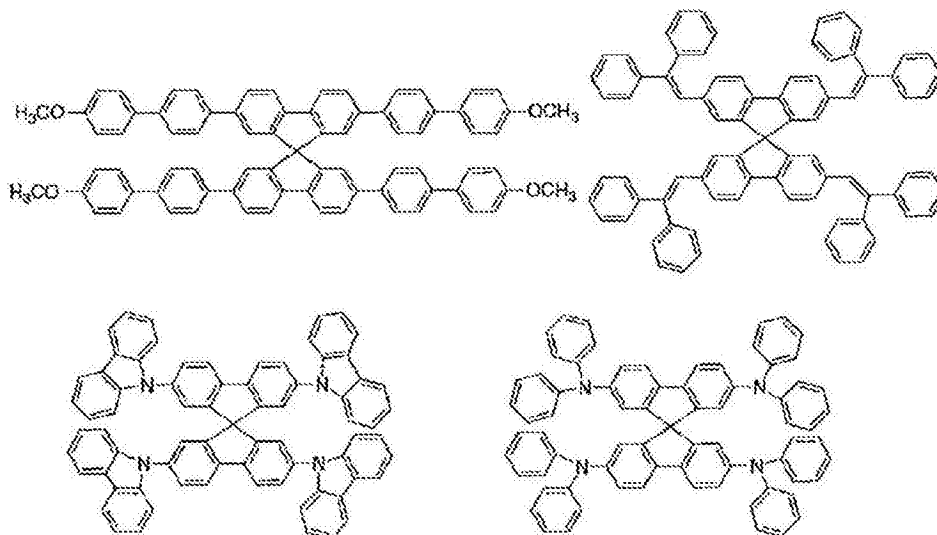
[0133] 作为本发明的有机EL器件的电子注入层,可以使用氟化锂、氟化铯等碱金属盐、氟化镁等碱土金属盐、羟基喹啉锂等羟基喹啉衍生物的金属络合物、氧化铝等金属氧化物等,在电子输送层和阴极的优选选择中,可以将其省略。

[0134] 进而,在电子注入层或电子输送层中,对于该层中通常使用的材料,可以使用进而N掺杂铯等金属、三芳基氧化膦衍生物(例如参照国际公开第2014/195482号)等而成的材料。

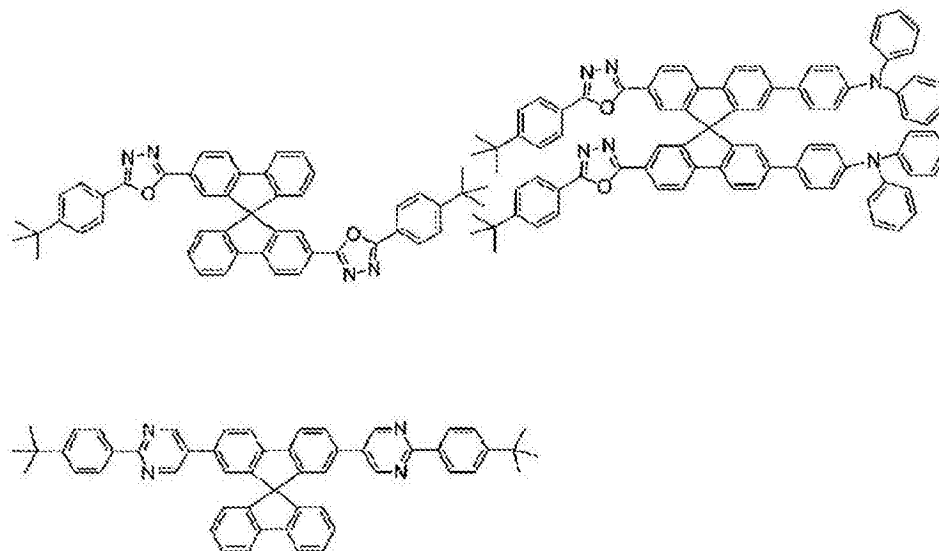
[0135] 作为本发明的有机EL器件的阴极,铝之类的功函数低的电极材料、镁银合金、镁铜合金、铝镁合金之类的功函数更低的合金可用作电极材料。

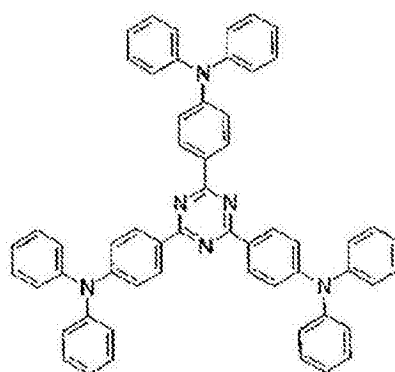
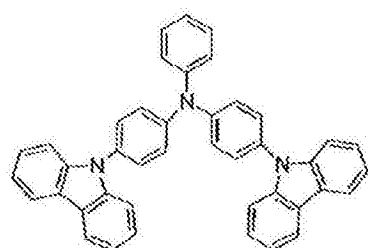
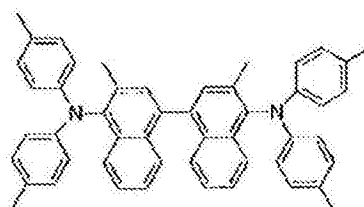
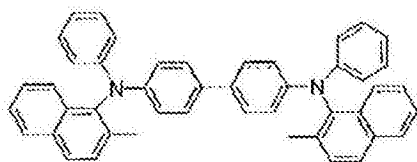
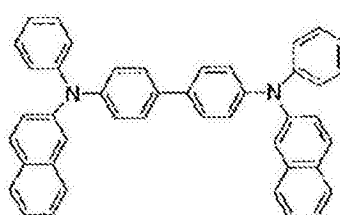
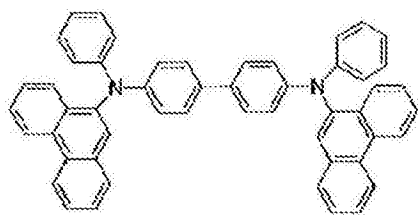
[0136] 以下对于可以用于本发明的有机EL器件的优选材料进行具体例示。但是,本发明中可以使用的材料不被以下的例示化合物限定解释。另外,即使是作为具有特定功能的材料例示的化合物,也能够转用作具有其它功能的材料。需要说明的是,以下的例示化合物的结构式中的R、R₂~R₇各自独立地表示氢原子或取代基。n表示3~5的整数。

[0137] 首先列举出也可以用作发光层的主体材料的优选的化合物例。

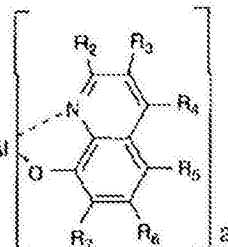
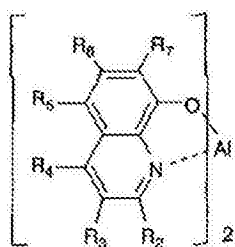
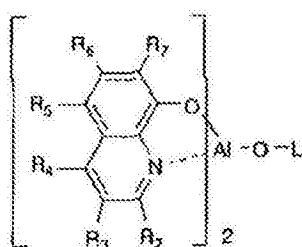
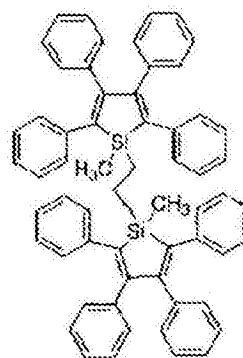
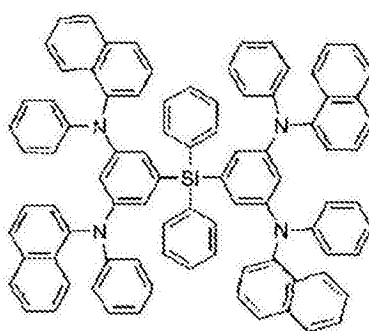
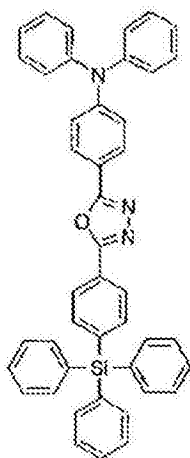


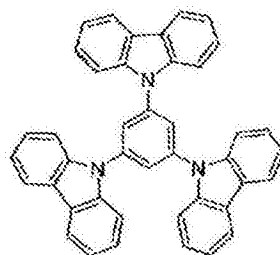
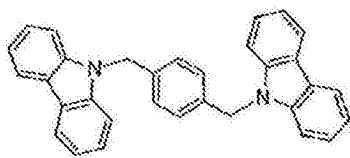
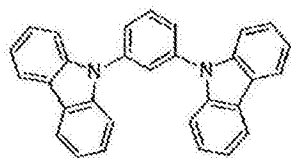
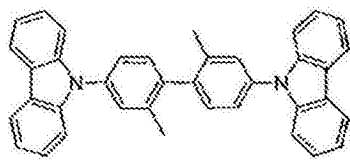
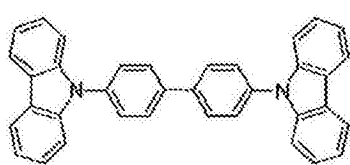
[0138]



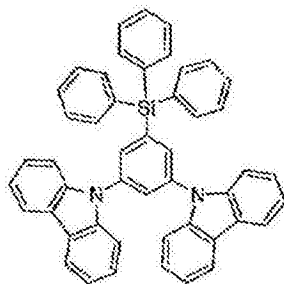
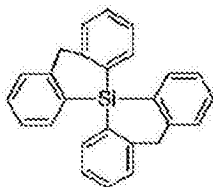
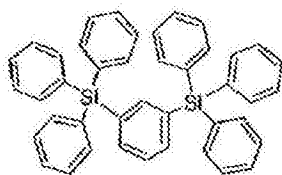
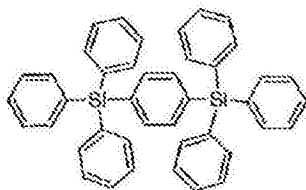


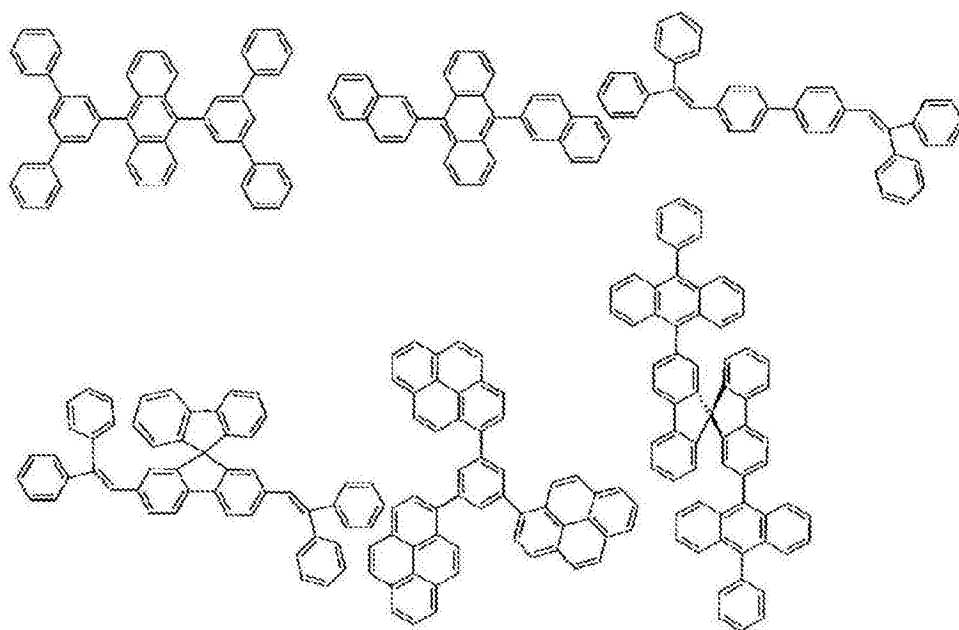
[0139]



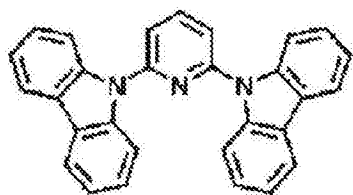
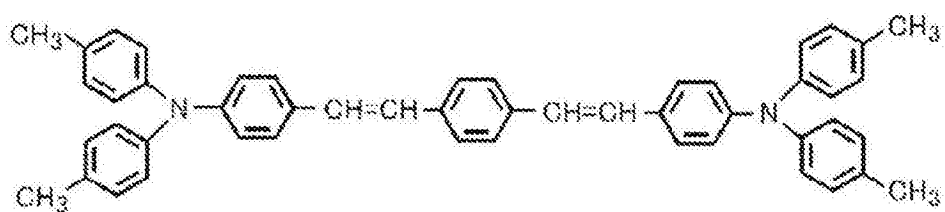
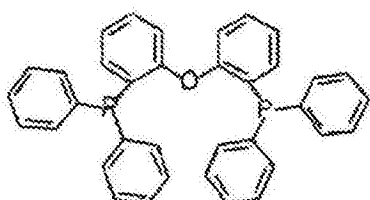
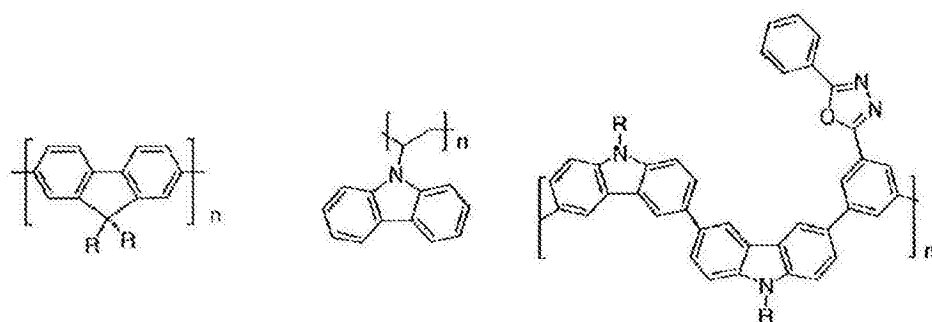


[0140]

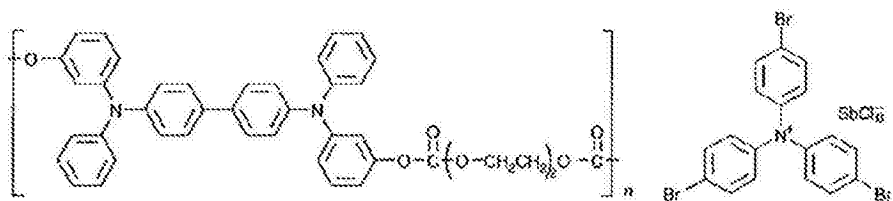
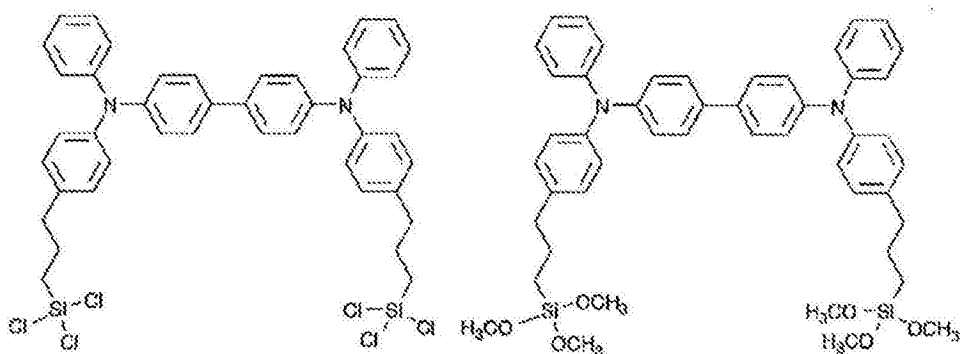




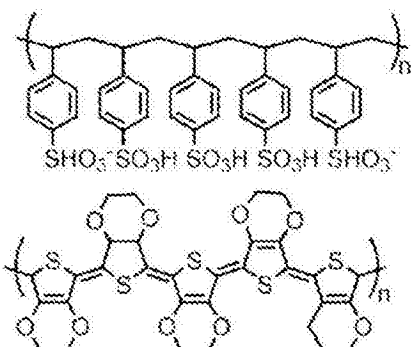
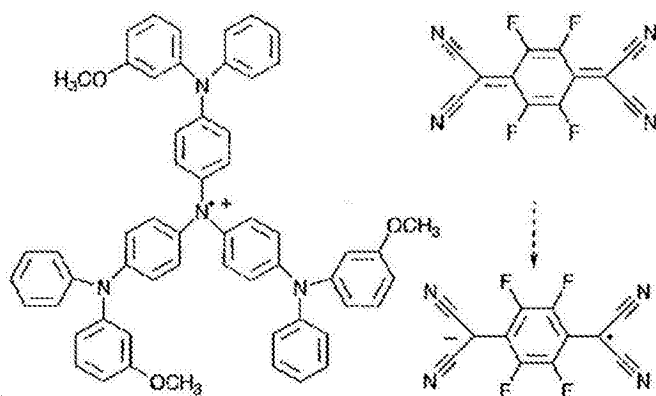
[0141]



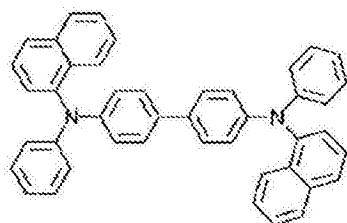
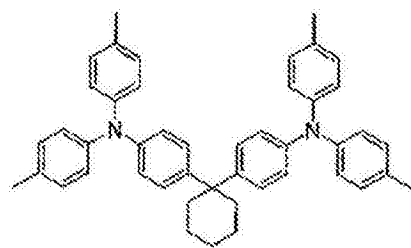
[0142] 接着列举出也可以用作空穴注入层的材料的优选的化合物例。



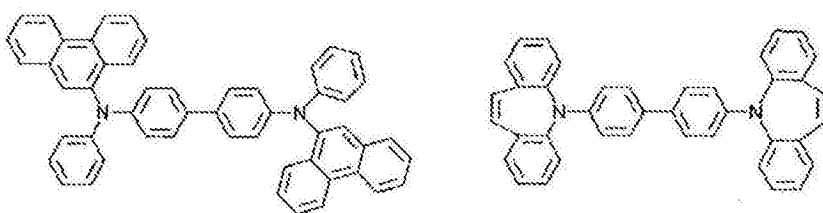
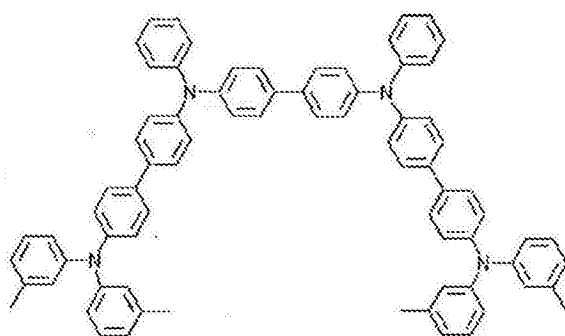
[0143]

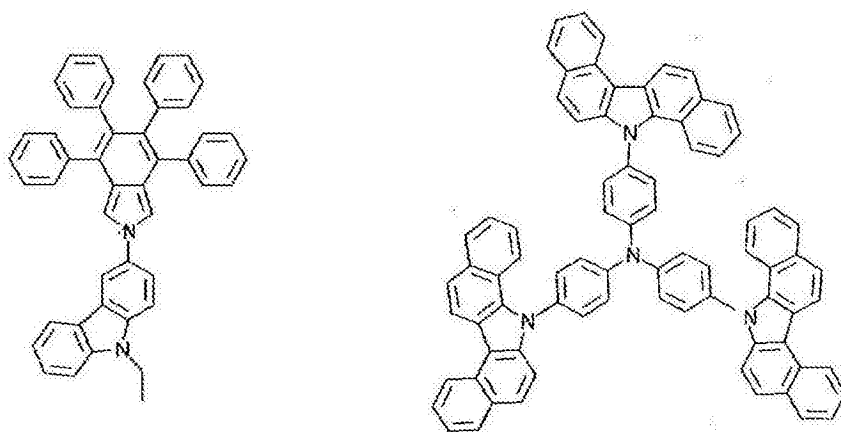


[0144] 接着列举出也可以用作空穴输送层的材料的优选的化合物例。

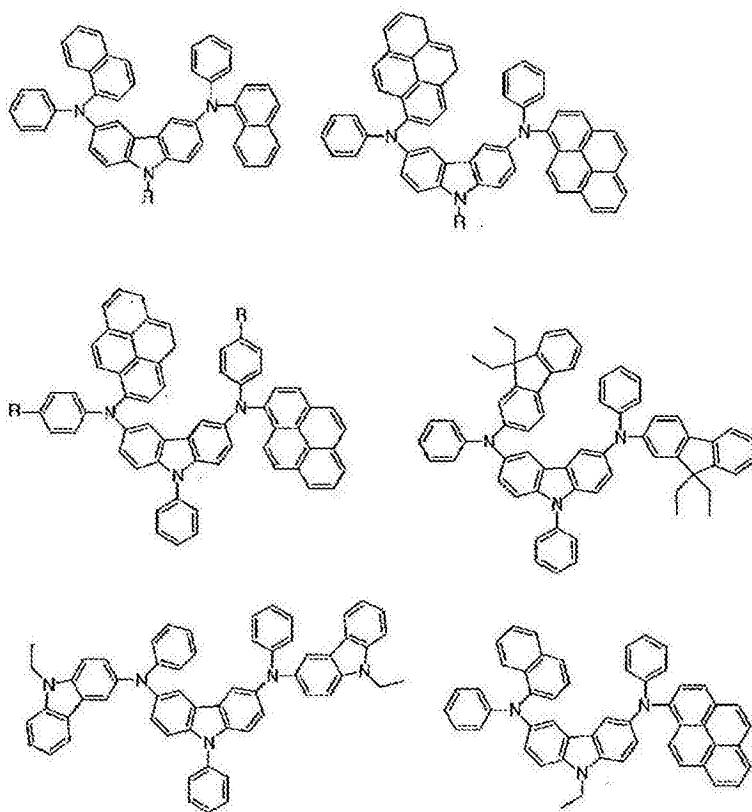


[0145]

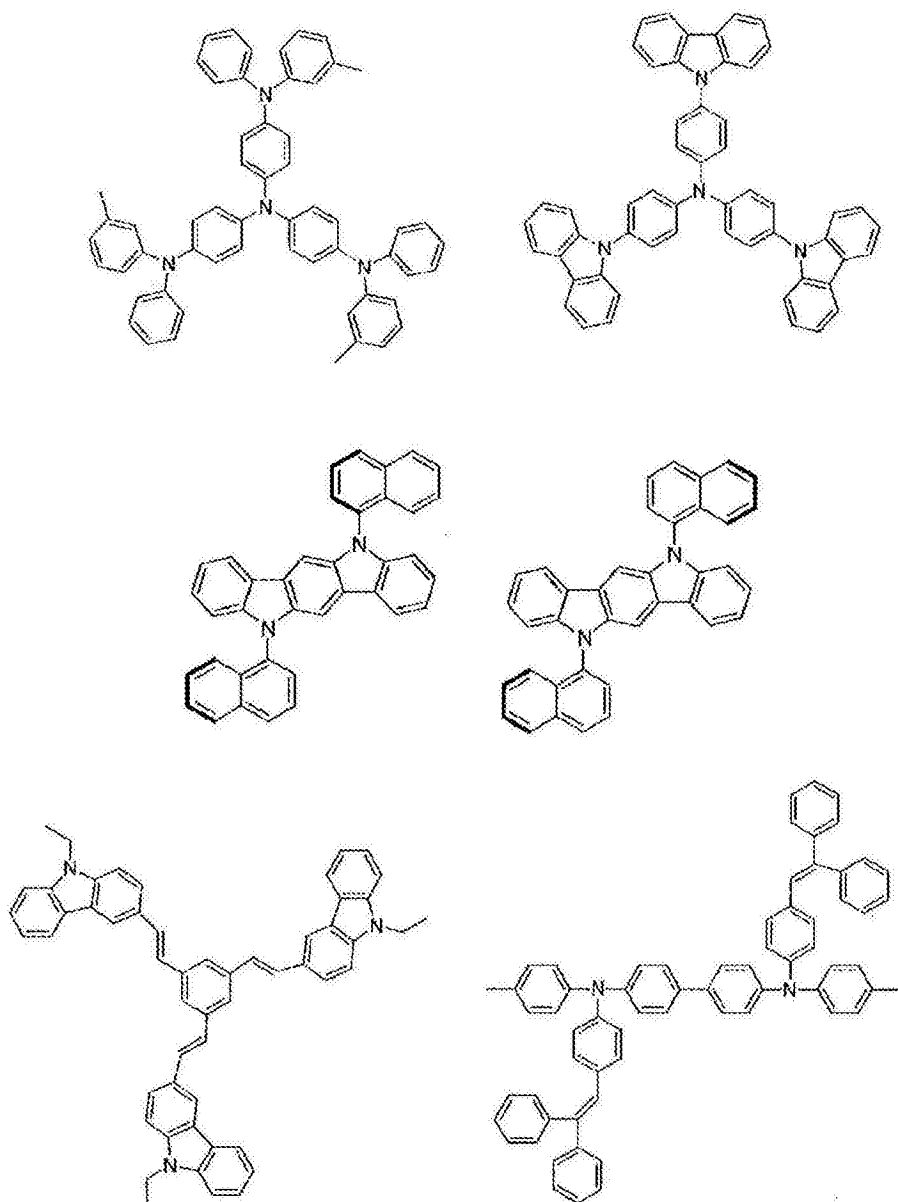




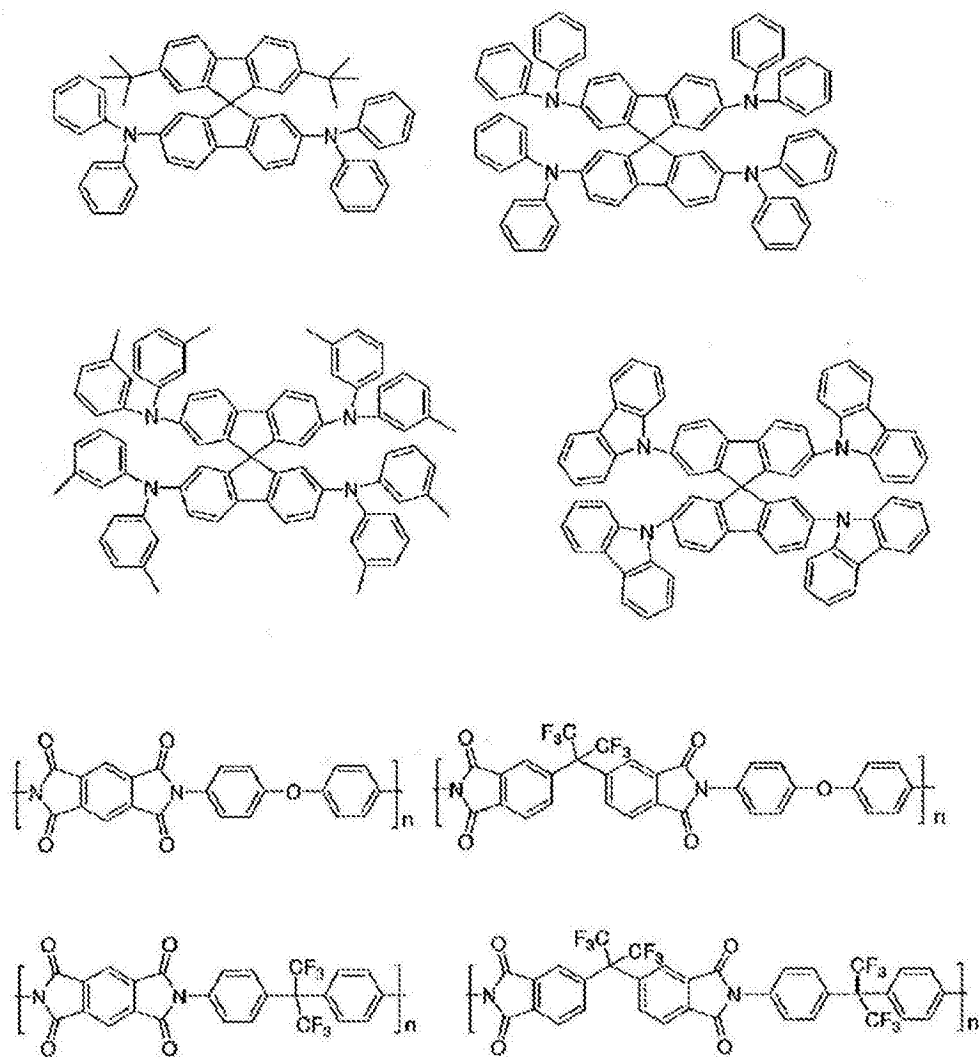
[0146]

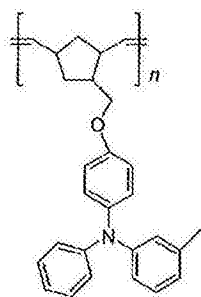


[0147]

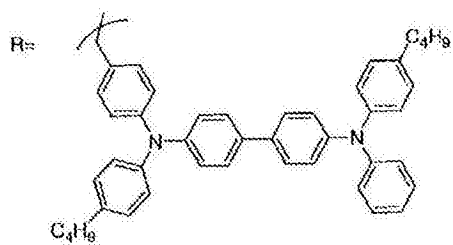
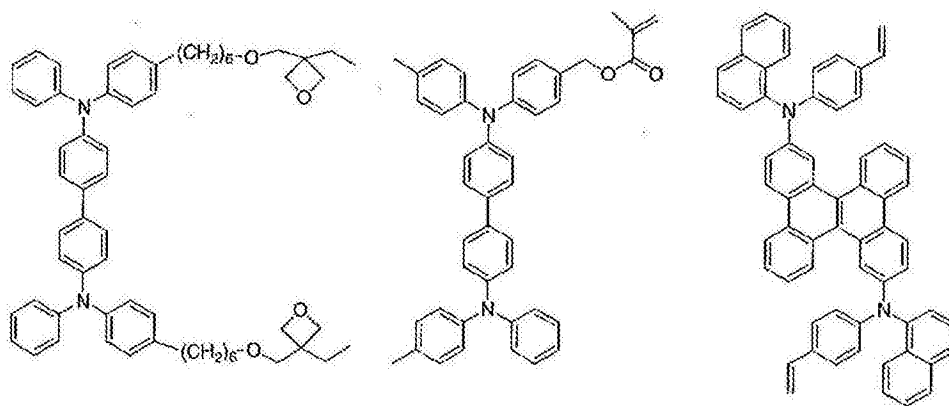


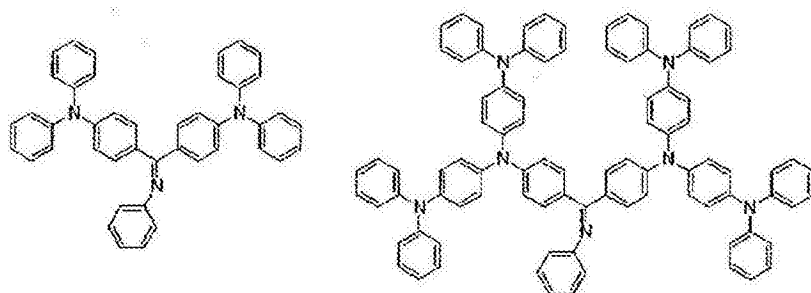
[0148]



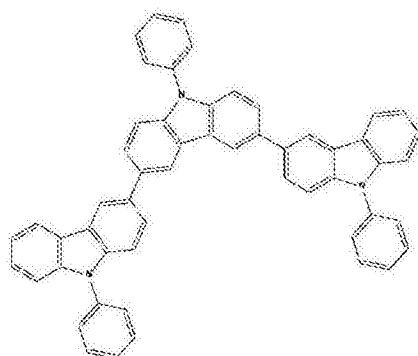
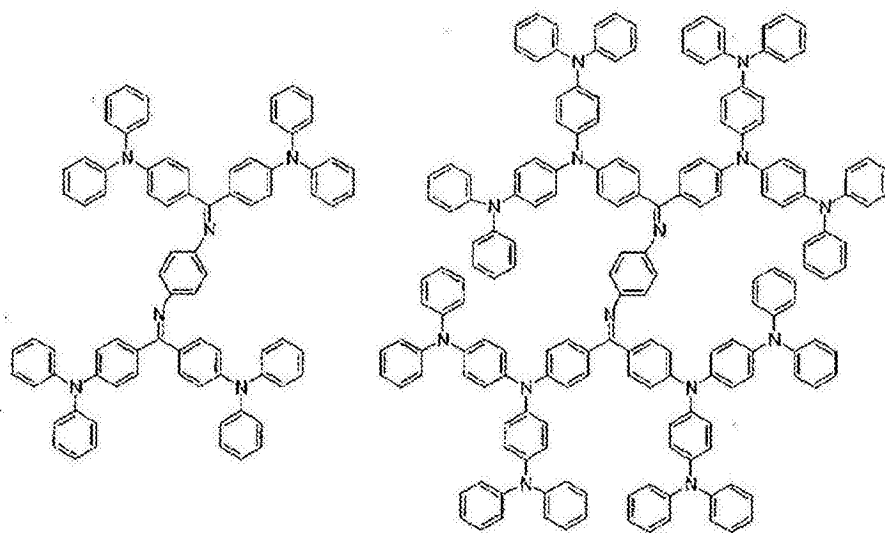


[0149]



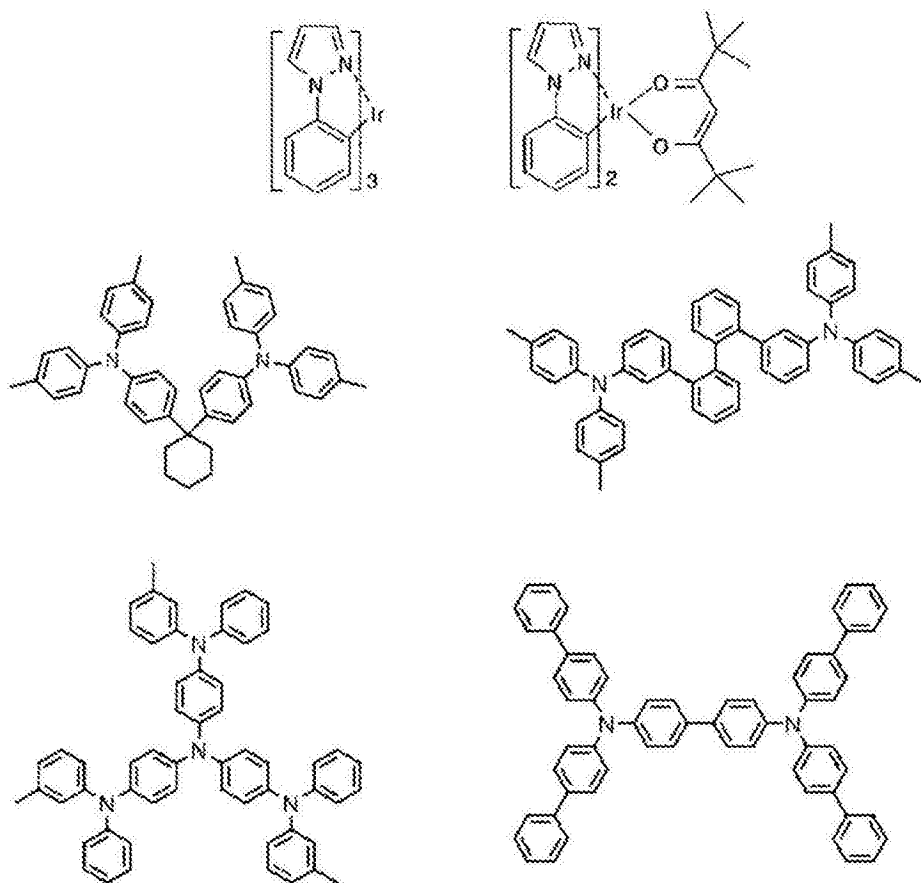


[0150]



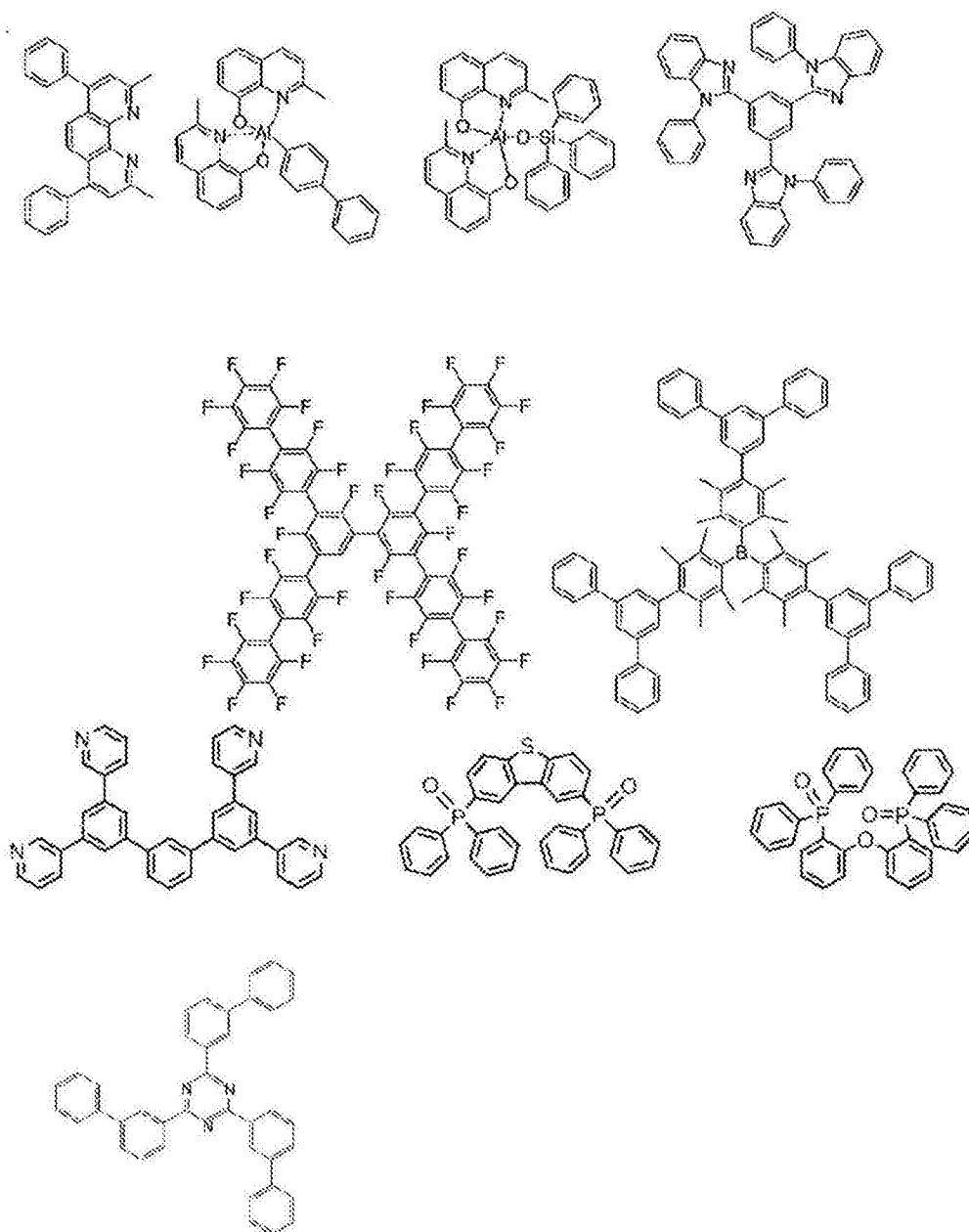
[0151] 接着列举出也可以用作电子阻挡层的材料的优选的化合物例。

[0152]

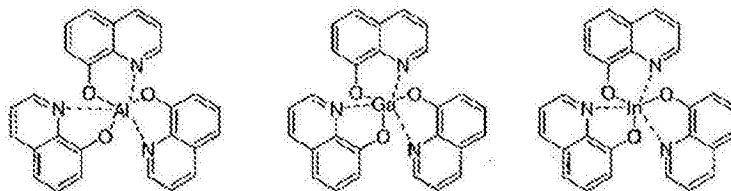
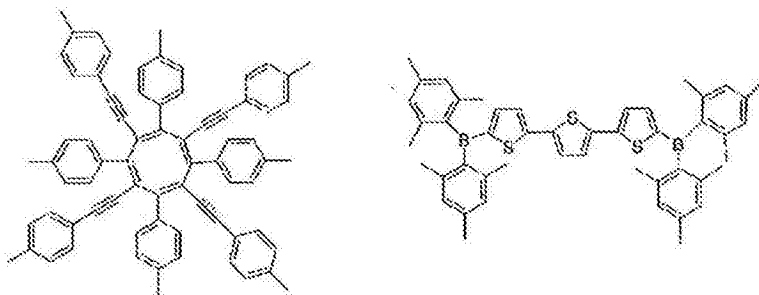


[0153] 接着列举出也可以用作空穴阻挡层的材料的优选的化合物例。

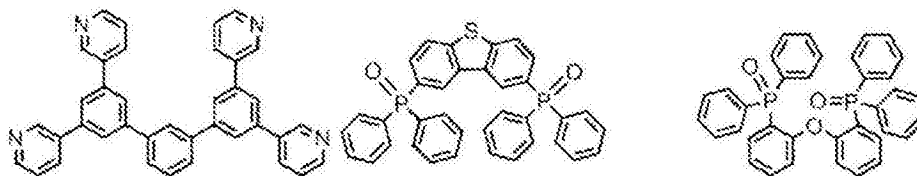
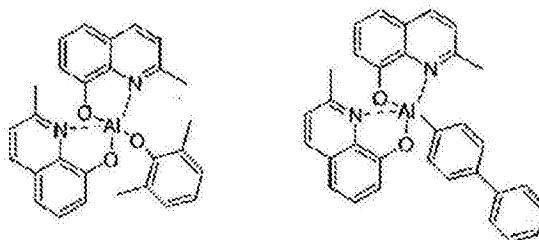
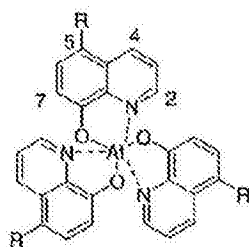
[0154]

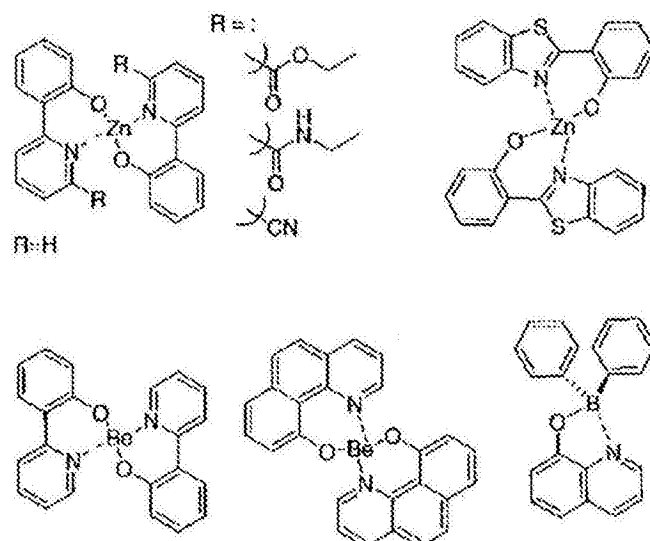


[0155] 接着列举出也可以用作电子输送层的材料的优选的化合物例。

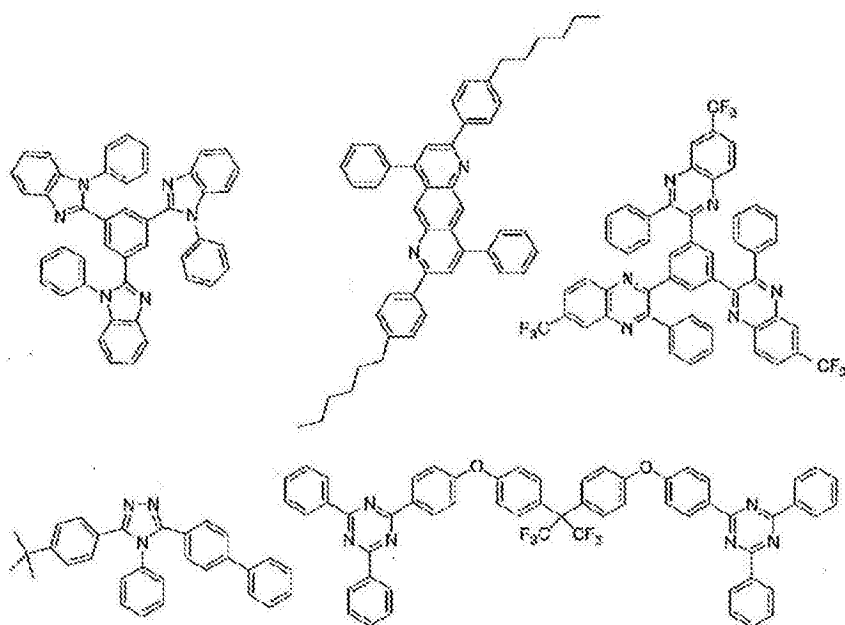


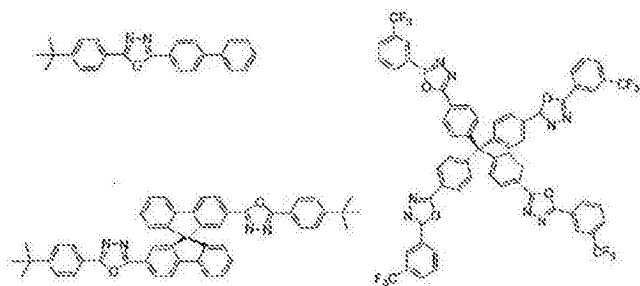
[0156]



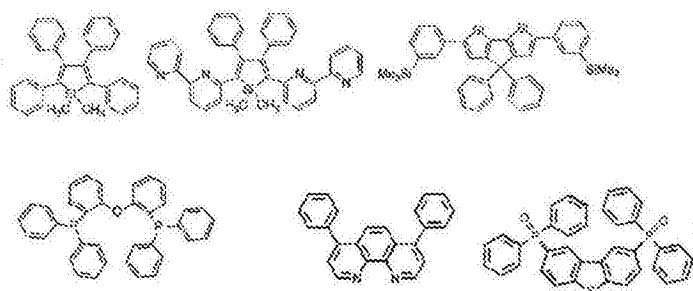


[0157]



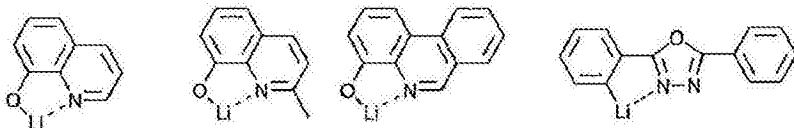


[0158]

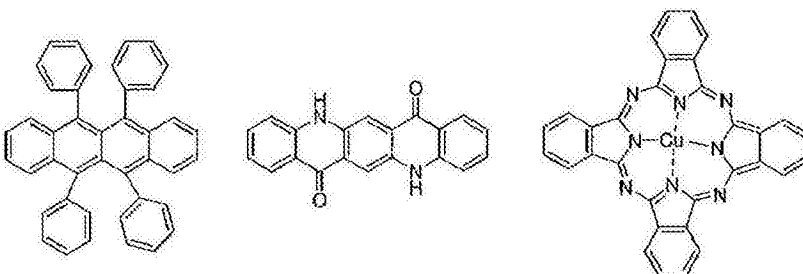


[0159] 接着列举出也可以用作电子注入层的材料的优选的化合物例。

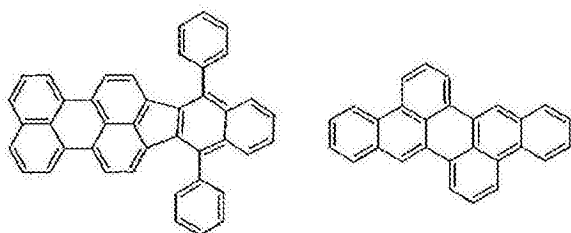
[0160]



[0161] 进而列举出作为能够添加的材料优选的化合物例。例如认为作为稳定化材料添加。



[0162]



[0163] 以下,针对本发明的实施方式,利用实施例进行具体说明,但是本发明只要不超过其主旨则不被以下的实施例限定。

[0164] 实施例1

[0165] <[3'-[2-{3-(9H-咪唑-9-基)苯基}-9H-咪唑-9-基]联苯-3-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物6)的合成>

[0166] 向进行了氮气置换的反应容器加入2-羟基咪唑(5.0g)、吡啶(100mL)并进行冷却,搅拌的同时在0℃下滴加三氟甲磺酸酐(12.0g)。升温至室温,搅拌3小时后,加入水、氯仿,

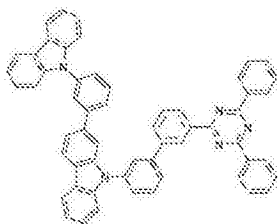
进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到2-三氟甲磺酰氧基咪唑的白色固体(收率:83%)。

[0167] 将所得到的2-三氟甲磺酰氧基咪唑(5.8g)、3-(9H-咪唑-9-基)苯基硼酸(5.0g)、碳酸钾(3.6g)、甲苯(100mL)、乙醇(25mL)、水(25mL)加入到进行了氮气置换的反应容器后,在氮气气流下加入四(三苯基膦)钯(2.0g),搅拌的同时加热回流3小时。自然冷却至室温,加入水、乙酸乙酯,进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到2-{3-(9H-咪唑-9-基)苯基}-9H-咪唑的白色固体(收率:82%)。

[0168] 另一方面,向进行了氮气置换的反应容器加入3'-溴联苯-3-羧酸(5.0g)、亚硫酸氯(20mL),加热回流1小时。蒸馏去除亚硫酸氯后,进行自然冷却,加入二氯甲烷(100mL)、苯甲腈(3.8mL)、氯化铈(V)(5.4g)后,搅拌的同时加热回流3小时。自然冷却至室温,将所生成的橙色固体通过过滤采集。使用二氯甲烷进行洗涤后,一点点地加入氨水(180mL),冷却至0℃的同时搅拌1小时。通过过滤采集,得到3'-(溴联苯-3-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪的白色固体(收率:55%)。

[0169] 将所得到的2-{3-(9H-咪唑-9-基)苯基}-9H-咪唑(0.88g)和3'-(溴联苯-3-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(1.0g)加入到进行了氮气置换的反应容器,进而加入三叔丁基膦(0.09g)、叔丁氧基钠(0.23g)、二甲苯(60mL),接着加入三(二苄叉基丙酮)二钯·氯仿包接体(0.07g),并进行加热,搅拌的同时加热回流3小时。冷却至室温,加入饱和食盐水(100mL)、乙酸乙酯(50mL),进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到[3'-[2-{3-(9H-咪唑-9-基)苯基}-9H-咪唑-9-基]联苯-3-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物6)的白色固体(收率:40%)。

[0170]



(化合物6)

[0171] 对于所得到的白色固体使用NMR鉴定结构。¹H-NMR测定结果如图1所示。

[0172] 通过¹H-NMR(CDC1₃)检测到以下的37个氢的信号。

[0173] δ (ppm) = 7.21 (2H)、7.31 (3H)、7.38-7.68 (15H)、7.74 (3H)、7.82 (2H)、7.87 (1H)、7.97 (1H)、8.07 (2H)、8.18 (1H)、8.22 (1H)、8.63-8.80 (5H)、9.00 (1H)。

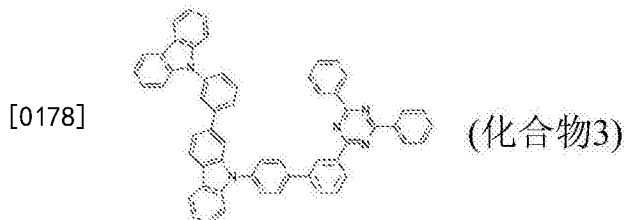
[0174] 实施例2

[0175] <[4'-[2-{3-(9H-咪唑-9-基)苯基}-9H-咪唑-9-基]联苯-3-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物3)的合成>

[0176] 向进行了氮气置换的反应容器加入4'-溴联苯-3-羧酸(5.0g)、亚硫酸氯(20mL),加热回流1小时。蒸馏去除亚硫酸氯后,进行自然冷却,加入二氯甲烷(100mL)、苯甲腈(3.8mL)、氯化铈(V)(5.4g)后,搅拌的同时加热回流3小时。自然冷却至室温,将所生成的橙色固体通过过滤采集。使用二氯甲烷进行洗涤后,一点点地加入氨水(180mL),冷却至0℃的同时搅拌1小时。通过过滤采集,得到(4'-溴联苯-3-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪的白色固体(收率:53%)。

[0177] 将所得到的(4'-溴联苯-3-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(1.0g)、实施例1中合成

的2-{3-(9H-咔唑-9-基)苯基}-9H-咔唑(0.88g)加入到进行了氮气置换的反应容器,进而加入三叔丁基膦(0.09g)、叔丁氧基钠(0.23g)、二甲苯(60mL),接着加入三(二苄叉基丙酮)二钯·氯仿包接体(0.07g),并进行加热,搅拌的同时加热回流3小时。冷却至室温,加入饱和食盐水(100mL)、乙酸乙酯(50mL),进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到[4'-[2-{3-(9H-咔唑-9-基)苯基}-9H-咔唑-9-基]联苯-3-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物3)的白色固体(收率:35%)。



[0179] 对于所得到的白色固体使用NMR鉴定结构。¹H-NMR测定结果如图2所示。

[0180] 通过¹H-NMR (CDCl₃) 检测到以下的37个氢的信号。

[0181] δ (ppm) = 7.18-7.85 (24H)、7.85-7.95 (2H)、7.94 (1H)、8.13 (2H)、8.19 (1H)、8.24 (1H)、8.74-8.85 (5H)、9.08 (1H)。

[0182] 实施例3

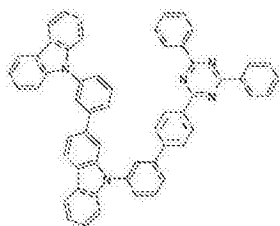
[0183] <[3'-[2-{3-(9H-咔唑-9-基)苯基}-9H-咔唑-9-基]联苯-4-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物5)的合成>

[0184] 向进行了氮气置换的反应容器加入4-碘苯甲酸(5.0g)、亚硫酸氯(50mL),加热回流1小时。蒸馏去除亚硫酸氯后,进行自然冷却,加入二氯甲烷(100mL)、苯甲腈(4.2mL)、氯化铈(V)(6.0g)后,搅拌的同时加热回流3小时。自然冷却至室温,将所生成的橙色固体通过过滤采集。使用二氯甲烷进行洗涤后,一点点地加入氨水(180mL),冷却至0℃的同时搅拌1小时。通过过滤采集,得到4-碘苯基-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪的白色固体(收率:84%)。

[0185] 将所得到的4-碘苯基-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(5.0g)、3-溴苯基硼酸(2.5g)、碳酸钾(1.9g)、甲苯(100mL)、乙醇(20mL)、水(20mL)加入到进行了氮气置换的反应容器,进而在氮气气流下加入四(三苯基膦)钯(1.3g),并进行加热,搅拌的同时加热回流3小时。冷却至室温,加入水、甲苯,进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到(3'-溴联苯-4-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪的白色固体(收率:44%)。

[0186] 将所得到的(3'-溴联苯-4-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(1.0g)、实施例1中合成的2-{3-(9H-咔唑-9-基)苯基}-9H-咔唑(0.88g)加入到进行了氮气置换的反应容器,进而加入三叔丁基膦(0.09g)、叔丁氧基钠(0.23g)、二甲苯(60mL),接着加入三(二苄叉基丙酮)二钯·氯仿包接体(0.07g),并进行加热,搅拌的同时加热回流3小时。冷却至室温,加入饱和食盐水(100mL)、乙酸乙酯(50mL),进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到[3'-[2-{3-(9H-咔唑-9-基)苯基}-9H-咔唑-9-基]联苯-4-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物5)的白色固体(收率:35%)。

[0187]



(化合物5)

[0188] 对于所得到的白色固体使用NMR鉴定结构。¹H-NMR测定结果如图3所示。

[0189] 通过¹H-NMR (CDCl₃) 检测到以下的37个氢的信号。

[0190] δ (ppm) = 7.21-8.00 (27H)、8.13 (2H)、8.19 (1H)、8.24 (1H)、8.51-8.95 (6H)。

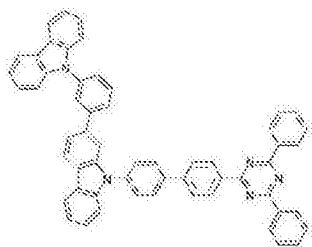
[0191] 实施例4

[0192] <[4'-[2-{3-(9H-咔唑-9-基) 苯基}-9H-咔唑-9-基]联苯-4-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物4)的合成>

[0193] 向进行了氮气置换的反应容器加入4'-溴联苯-4-羧酸(5.0g)、亚硫酰氯(20mL)、N,N-二甲基甲酰胺,加热回流1小时。蒸馏去除亚硫酰氯后,进行自然冷却,加入二氯甲烷(100mL)、苯甲腈(3.8mL)、氯化铈(V)(5.4g)后,搅拌的同时加热回流3小时。自然冷却至室温,将所生成的橙色固体通过过滤采集。使用二氯甲烷进行洗涤后,一点点地加入氨水(180mL),冷却至0℃的同时搅拌1小时。通过过滤采集,得到(4'-溴联苯-4-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪的白色固体(收率:53%)。

[0194] 将所得到的(4'-溴联苯-4-基)-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(1.0g)、实施例1中合成的2-{3-(9H-咔唑-9-基) 苯基}-9H-咔唑(0.88g)加入到进行了氮气置换的反应容器,进而加入三叔丁基膦(0.09g)、叔丁氧基钠(0.23g)、二甲苯(60mL),接着加入三(二苄叉基丙酮)二钨·氯仿包接体(0.07g),并进行加热,搅拌的同时加热回流3小时。冷却至室温,加入饱和食盐水(100mL)、乙酸乙酯(50mL),进行萃取操作,由此采集有机层。蒸馏去除溶剂后,利用柱色谱进行纯化,由此得到[4'-[2-{3-(9H-咔唑-9-基) 苯基}-9H-咔唑-9-基]联苯-4-基]-3,5-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物4)的白色固体(收率:42%)。

[0195]



(化合物4)

[0196] 对于所得到的白色固体使用NMR鉴定结构。¹H-NMR测定结果如图4所示。

[0197] 通过¹H-NMR (CDCl₃) 检测到以下的37个氢的信号。

[0198] δ (ppm) = 7.21-8.00 (27H)、8.13 (2H)、8.19 (1H)、8.24 (1H)、8.51-8.95 (6H)。

[0199] 实施例5

[0200] 使用实施例1的化合物(化合物6),在ITO基板上制作膜厚100nm的蒸镀膜,大气中利用光电子分光装置(理研计器制、AC-3型)测定功函数。

[0201] 功函数

[0202] 实施例1的化合物 6.10eV

[0203] CBP 6.00eV

[0204] 如此,通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物具有与作为发光主体通常使用的

CBP相同程度的、作为发光层的材料合适的能级。

[0205] 另外,具有比NPD、TPD等通常的空穴输送材料所具有的功函数5.4eV更深的值,具有大的空穴阻挡能力。

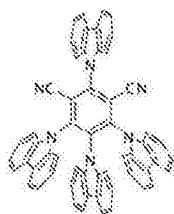
[0206] 实施例6

[0207] 另外,在使用了上述实施例1的化合物(化合物6)的薄膜(100nm)的紫外-可见吸收光谱中,由其吸收端为355nm算出带隙3.49eV。因此,由上述功函数的值(6.10eV)算出实施例1的化合物(化合物6)的电子亲合力2.61eV。

[0208] 如此可知,通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物具有比TPBi等通常的电子输送材料所具有的电子亲合力2.7eV浅的值,电子注入性也优异。

[0209] 实施例7

[0210] 在玻璃基板上,将实施例1的化合物(化合物6)和下述结构式的2,4,5,6-9H-四咔唑基-9-基-二氰基苯(4Cz1PN)以蒸镀速度比达到实施例1的化合物(化合物6):4Cz1PN=94:6的蒸镀速度进行二元蒸镀,制作膜厚100nm的薄膜,形成有机光致发光(PL)器件。通过绝对PL量子收率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制、Quantaurs-QY型)在氮气气流下、300K下测定,结果PL量子效率为57%。



[0211]

(4Cz1PN)

[0212] 实施例8

[0213] 有机EL器件如下制作:如图5所示那样,在玻璃基板1上预先形成ITO电极来作为透明阳极2,并在其上依次蒸镀空穴输送层3、发光层4、电子输送层5、电子注入层6、阴极(铝电极)7,从而制作。

[0214] 具体而言,将成膜有膜厚100nm的ITO的玻璃基板1用有机溶剂洗涤后,通过UV臭氧处理洗涤表面。然后,将该附带ITO电极的玻璃基板安装在真空蒸镀机内,减压至0.001Pa以下。

[0215] 接着,以覆盖透明阳极2的方式,形成膜厚达到35nm的NPD作为空穴输送层3。在该空穴输送层3上,将实施例1的化合物(化合物6)与前述结构式的4Cz1PN以蒸镀速度比达到实施例1的化合物(化合物6):4Cz1PN=95:5的蒸镀速度进行二元蒸镀,形成膜厚达到15nm的发光层4。在该发光层4上,形成膜厚达到65nm的TPBi作为电子输送层5。在该电子输送层5上,形成膜厚达到0.8nm的氟化锂来作为电子注入层6。最后,蒸镀膜厚达到70nm的铝而形成阴极7。针对所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0216] 将对使用实施例1的化合物(化合物6)制作的有机EL器件施加直流电压时的发光特性的测定结果总结示于表1。

[0217] [比较例1]

[0218] 为了对比,在实施例8中,发光层4的材料,使用CBP来替代实施例1的化合物(化合物6),以蒸镀速度比达到CBP:4Cz1PN=95:5的蒸镀速度进行二元蒸镀,以膜厚达到15nm的

方式形成,除此之外,在相同的条件下制作有机EL器件。针对制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。将对制作的有机EL器件施加直流电压时的发光特性的测定结果总结示于表1。

[0219] [表1]

[0220]

	化合物	电压[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/cm ²] (@10mA/cm ²)	电力效率[1m/W] (@10mA/cm ²)
实施例8	化合物6	6.6	1168	11.1
比较例1	CBP	7.8	799	6.6

[0221] 如表1所示,关于流通电流密度10mA/cm²的电流时的驱动电压,相对于使用了CBP的比较例1的有机EL器件的7.8V,使用了实施例1的化合物(化合物6)的实施例8的有机EL器件中低电压化、为6.6V。另外,关于流通电流密度10mA/cm²的电流时的亮度,相对于使用了CBP的比较例1的有机EL器件的799cd/m²,使用了实施例1的化合物(化合物6)的实施例8的有机EL器件中,大幅提高、为1168cd/m²。另外,关于电力效率,相对于使用了CBP的比较例1的有机EL器件的6.6lm/W,使用了实施例1的化合物(化合物6)的实施例8的有机EL器件中,大幅提高、为11.1lm/W。

[0222] 如此可知,本发明的有机EL器件,与使用了用作通常的发光材料(主体材料)的CBP的器件相比,驱动电压、发光亮度和电力效率优异。

[0223] 如以上所述,通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物具有合适的能级,另外,电子注入性也优异、具有大的空穴阻挡能力,因此具有合适的限制三重态能量的能力。

[0224] 产业上的可利用性

[0225] 通式(1)所示的具有咪唑环结构的化合物,具有合适的能级、具有合适的限制三重态能量的能力,因此作为发光层的主体化合物和空穴阻挡性的化合物优异。另外,通过使用该化合物制作有机EL器件,可以改良以往的有机EL器件的亮度和电力(发光)效率。

[0226] 附图标记说明

[0227] 1 玻璃基板

[0228] 2 透明阳极

[0229] 3 空穴输送层

[0230] 4 发光层

[0231] 5 电子输送层

[0232] 6 电子注入层

[0233] 7 阴极

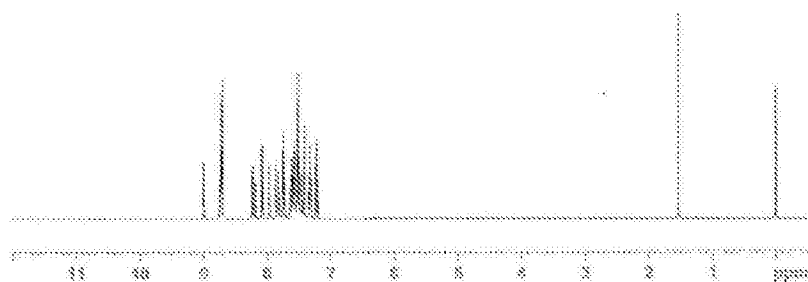


图1

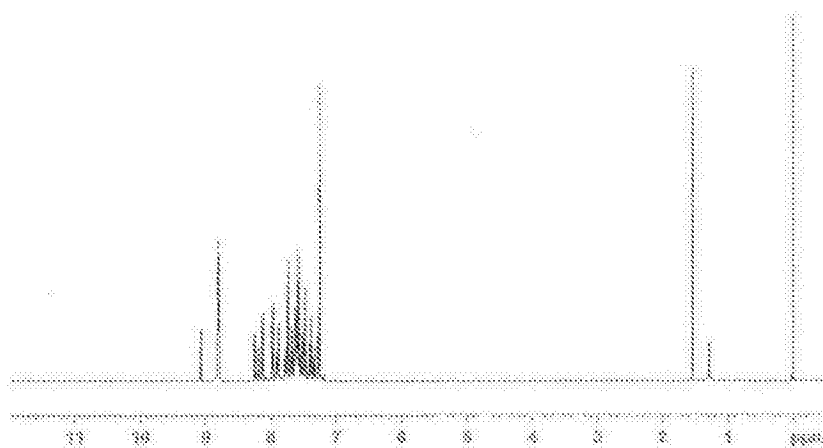


图2

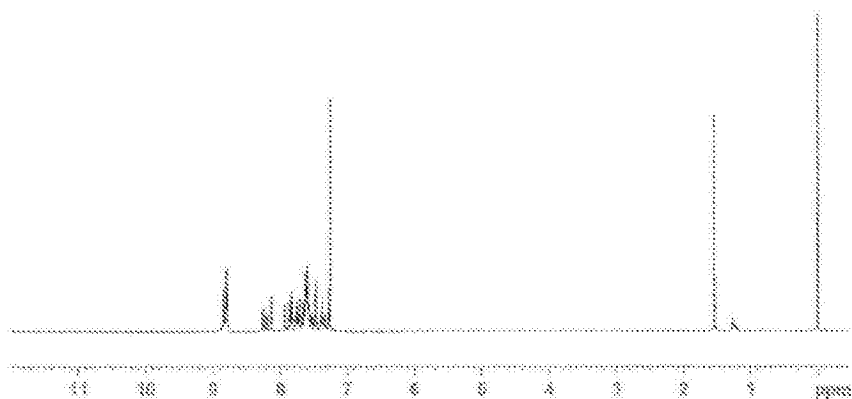


图3

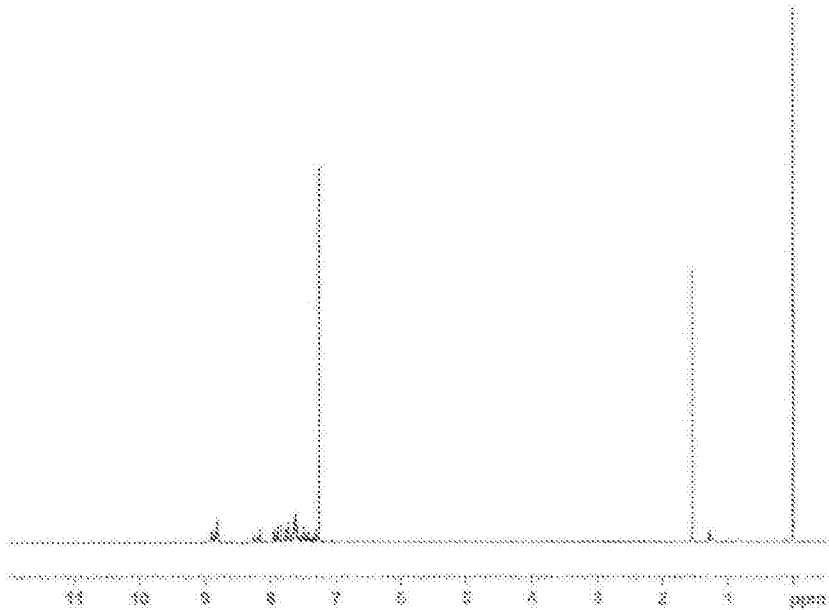


图4

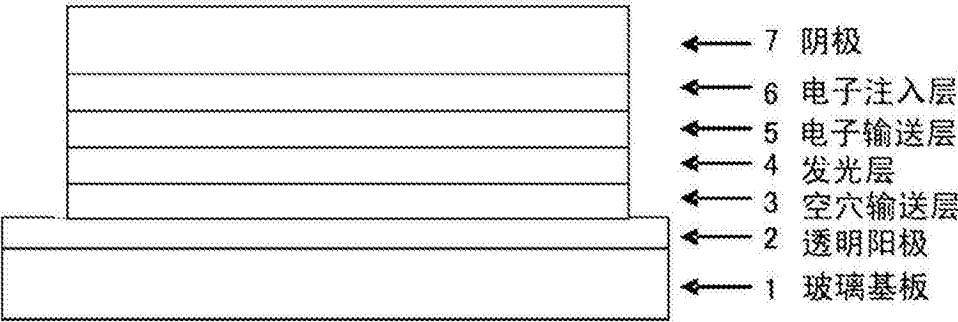
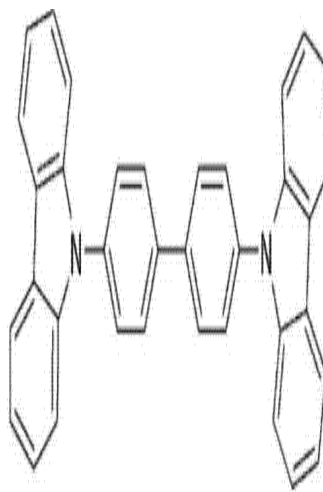


图5

专利名称(译)	发光材料及有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN107406760A	公开(公告)日	2017-11-28
申请号	CN201680014437.8	申请日	2016-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人九州大学		
[标]发明人	安达千波矢 高桥岳洋		
发明人	安达千波矢 高桥岳洋		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D403/14 C09K11/02 C09K11/06 H01L51/50 C09K2211/1018 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5016		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2015046011 2015-03-09 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

作为高效率的有机电致发光器件用的材料，提供包含具有高的激发三重态能级的化合物的发光材料、特别是发光层的主体材料，进而使用该材料，提供高效率、高亮度的有机电致发光器件。[解决手段]一种发光材料，其包含下述通式(1)所示的具有咔唑环结构的化合物，一种有机电致发光器件，其特征在于，在具备一对电极和夹在其之间的至少包含发光层的一层或多层的有机电致发光器件中，该发光材料被用作该发光层的构成材料。



(CBP)