



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108475735 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680076801.3

(22)申请日 2016.11.16

(30)优先权数据

2015-257189 2015.12.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/084002 2016.11.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/115577 JA 2017.07.06

(71)申请人 大电株式会社

地址 日本福冈县久留米市

(72)发明人 渡边正敬 小坪正信 福岛智子

楨泉 纳户光治

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 吕琳 朴秀玉

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C07F 9/53(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

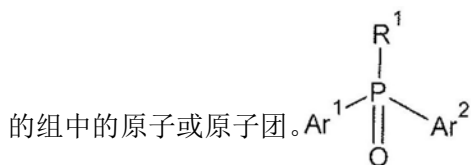
权利要求书3页 说明书36页 附图1页

(54)发明名称

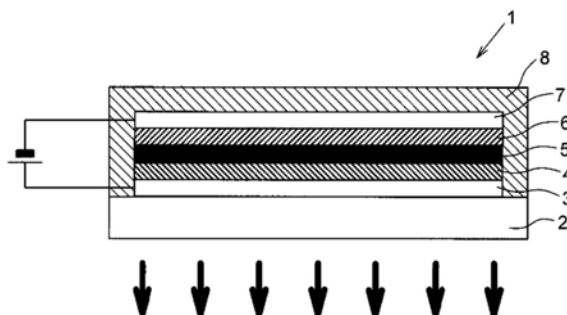
有机电子传输材料以及使用了该有机电子传输材料的有机电致发光元件

(57)摘要

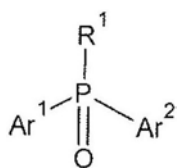
一种有机电子传输材料,其特征在于,包含下述式(1)所示的氧化磷衍生物。 R^1 表示具有芳基以及杂芳基的一方或者双方,并且可以具有一个或多个氧化磷基团的原子团, $R^2 \sim R^{11}$ 分别独立地表示选自自由氢原子、卤素原子、氰基、硝基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基以及三氟甲基构成的



(1)



1. 一种有机电子传输材料,其特征在于,包含下述式(1)所示的氧化磷衍生物,
[化1]



(1)

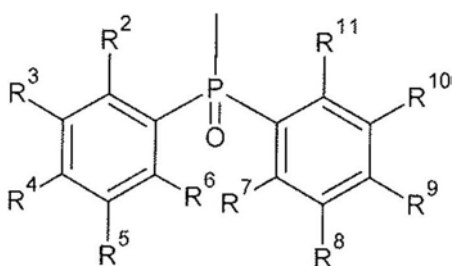
在式(1)中,

R¹表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化磷基团的原子团,

Ar¹以及Ar²分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化磷基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者,

R¹、Ar¹以及Ar²中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的σ值为正值的吸电子基团,

[化2]



(2)

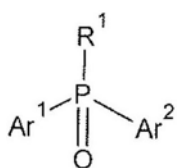
在式(2)中,R²~R¹¹分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

2. 根据权利要求1所述的有机电子传输材料,其特征在于,

所述吸电子基团选自由卤素原子、氰基、硝基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基以及三氟甲基构成的组。

3. 一种有机电致发光元件,其特征在于,具备:一对电极,由阳极以及阴极构成;以及发光层,以能从电极直接或经由其他薄膜层注入空穴以及电子的方式形成于所述一对电极之间,通过从所述电极注入的空穴与电子的复合而被电激发进行发光,所述有机电致发光元件包含下述式(1)所示的氧化磷衍生物,并具有配置为与所述发光层的阴极侧相接的电子传输层,

[化3]



(1)

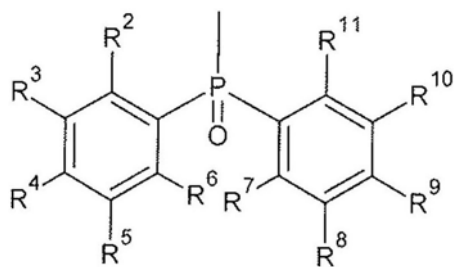
在式(1)中,

R^1 表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的原子团,

Ar^1 以及 Ar^2 分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者,

R^1 、 Ar^1 以及 Ar^2 中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的 σ 值为正值的吸电子基团,

[化4]



(2)

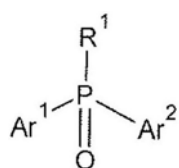
在式(2)中, $R^2 \sim R^{11}$ 分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件,其特征在于,

所述吸电子基团选自由卤素原子、氰基、硝基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基以及三氟甲基构成的组。

5. 一种有机电致发光元件,其特征在于,具有:一对电极,由阳极以及阴极构成;化合物,以能从电极直接或经由其他薄膜层注入空穴以及电子的方式形成于所述一对电极之间,通过从所述电极注入的空穴与电子的复合而被电激发进行发光;以及发光层,包含下述式(1)所示的氧化膦衍生物,

[化5]



(1)

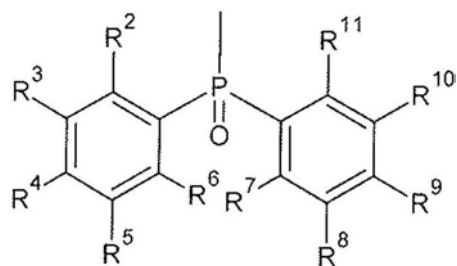
在式(1)中,

R^1 表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的原子团,

Ar^1 以及 Ar^2 分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者,

R^1 、 Ar^1 以及 Ar^2 中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的 σ 值为正值的吸电子基团,

[化6]



(2)

在式(2)中, R²~R¹¹分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光元件, 其特征在于,

所述吸电子基团选自由卤素原子、氰基、硝基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基以及三氟甲基构成的组。

有机电子传输材料以及使用了该有机电子传输材料的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稳定性及耐久性优异的新型的有机电子传输材料以及使用了该有机电子传输材料的有机电致发光元件。

背景技术

[0002] 在阳极与阴极之间设有发光性有机化合物层(有机电致发光层)的有机电致发光(EL)元件(以下,称为“有机EL元件”。)与无机EL元件相比具有能在直流低电压下驱动、且亮度以及发光效率高的优点,作为下一代显示装置而备受关注。直到最近全彩色显示面板在市场上出售,才面向显示面的大型化、耐久性的提高等积极地进行研究开发。

[0003] 有机EL元件是通过所注入的电子与空穴(hole)的复合对有机化合物进行电激发而使其发光的电发光元件。对于有机EL元件的研究,自从示出了有机层叠薄膜元件以高亮度进行发光的柯达公司的Tang等的报告(参照非专利文献1)以来,被众多的企业以及研究机构进行了研究。柯达公司的有机EL元件的代表性构成是在作为透明阳极的ITO(氧化铟锡)玻璃基板上依次层叠作为空穴传输材料的二胺化合物、作为发光材料的三(8-羟基喹啉)铝(III)、作为阴极的Mg:Al而成的构成,在10V左右的驱动电压下观测到约1000cd/cm²的绿色发光。当前进行研究以及实用化的层叠型有机EL元件基本上沿袭该柯达公司的构成。

[0004] 有机EL元件根据其构成材料而大致分为高分子系有机EL元件和低分子系有机EL元件,前者通过湿式法进行制造,后者通过蒸镀法等干式法或湿式法进行制造。高分子系有机EL元件难以取得用于制作元件的导电性高分子材料的空穴传输特性与电子传输特性的平衡,因此,近年来,将电子传输、空穴传输以及发光的功能分离开的层叠型低分子系有机EL元件正在成为主流。

[0005] 对于利用喷墨法等印刷技术进行制造的湿式法,由于能一次涂布大面积,因此,即使是大屏幕的元件也能容易地制作,生产率高,被期待作为变成干式法的下一代有机EL元件的制造法。基于湿式法的层叠型低分子系有机EL元件的制造法大致分为两类,一类为,在制膜出下层之后,通过热、光进行交联、聚合而不溶化,制膜出上层的方法;另一类为,在下层和上层使用溶解性显著不同的材料的方法。对于前者的方法,材料的选择范围宽,但另一方面,在交联或聚合之后,难以去除反应引发剂、未反应物,而耐久性存在问题。对于后者的方法,虽然材料的选择困难,但与使其不溶化的方法相比不伴有化学反应,因此,能构建高纯度且耐久性高的元件。若考虑这样的化学反应的风险,则可以认为:就基于湿式的层叠的方式而言,虽然材料的选择困难,但利用了溶解性的不同的层叠是适合的。但是,作为使利用了溶解性的不同的层叠变难的主要原因之一,可列举出导电性高分子、可旋涂的有机半导体的大部分仅溶于甲苯、氯仿、四氢呋喃等溶剂能力较高的溶剂。多数情况下,层叠型有机EL元件通过在由ITO等透明的金属氧化物形成的阳极上依次层叠由P型有机半导体形成的空穴传输层、发光层、由N型有机半导体形成的电子传输层而制造。在该情况下,当通过P

型有机半导体高分子制膜出空穴传输层之后,使用同样的溶剂旋涂N型有机半导体高分子时,基底的空穴传输层受到浸蚀,因此,存在无法形成具有平坦且缺陷少的PN界面的层叠结构的问题。特别是在使用喷墨法的情况下,溶剂通过自然干燥被去除,因此,空穴传输层、发光层的浸蚀变强烈,获得实用上没有问题的器件特性恐怕会显著变难。

[0006] 为了解决湿式法有机EL的制造时的上述这样的问题,本发明人等基于通过使具有优异的电子传输特性以及电子注入特性的氧化膦衍生物与电负性低(1.6以下)的金属配位,电子传输特性以及电子注入特性进一步提高,并且耐久性大幅提高的见解,开发出一种包含醇可溶性的氧化膦衍生物和电负性为1.6以下的金属的电子传输材料(参照专利文献1)。通过使用该材料,能在基于湿式法的电子传输层的制膜中使用醇,能构建电子传输层而不会损害由发光性高分子形成的发光层。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2010-278376号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:C.W.Tang,S.A.Van Slyke著、“Organic electroluminescent diodes”、Applied Physics Letters(美国)、美国物理学会(The American Institute of Physics)、1987年9月21日、第51卷、第12号、p.913-915

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

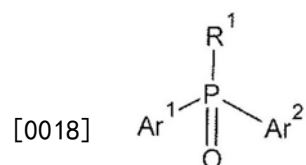
[0013] 然而,在将不进行金属掺杂的氧化膦衍生物作为电子传输材料或发光层的主体材料(host material)用于有机EL元件时,寿命非常短,这就成为难以将氧化膦衍生物应用于发光层的一个主要原因。Lin等基于使用了密度泛函方法的第一原理计算结果,报告了接受电子的注入后的阴离子状态下的C-P键的化学不稳定性是用于电子传输材料或发光层的主体材料的氧化膦衍生物的不稳定性的主要原因(Na Lin,Juan Qiao,Lian Duan,Haifang Li,Liduo Wang,and Yong Qiu,J.Phys.Chem.C,2012,116(36),pp 19451-19457)。

[0014] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于,提供一种通过提高阴离子状态下的C-P键的化学稳定性,而使稳定性及耐久性优异的新型的有机电子传输材料以及使用了该有机电子传输材料的有机电致发光元件。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明的第一方面是通过提供一种有机电子传输材料来解决上述问题的发明,所述有机电子传输材料的特征在于,包含下述式(1)所示的氧化膦衍生物。

[0017] [化1]



(1)

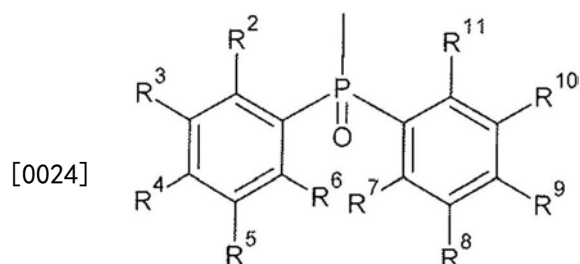
[0019] 在式(1)中,

[0020] R^1 表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的原子团,

[0021] Ar^1 以及 Ar^2 分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者,

[0022] R^1 、 Ar^1 以及 Ar^2 中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的 σ 值为正值的吸电子基团。

[0023] [化2]

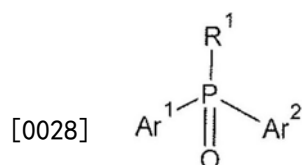


(2)

[0025] 在式(2)中, $R^2 \sim R^{11}$ 分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

[0026] 本发明的第二方面是通过提供一种有机电致发光元件来解决上述问题的发明,所述有机电致发光元件的特征在于,具备:一对电极,由阳极以及阴极构成;以及发光层,以能从电极直接或经由其他薄膜层注入空穴以及电子的方式形成于所述一对电极之间,通过从所述电极注入的空穴与电子的复合而被电激发进行发光,所述有机电致发光元件包含下述式(1)所示的氧化膦衍生物,并具有配置为与所述发光层的阴极侧相接的电子传输层。

[0027] [化3]



(1)

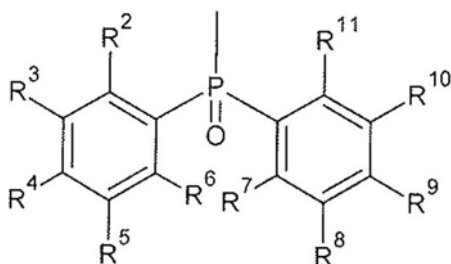
[0029] 在式(1)中,

[0030] R^1 表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的原子团,

[0031] Ar^1 以及 Ar^2 分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者, R^1 、 Ar^1 以及 Ar^2 中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的 σ 值为正值的吸电子基团。

[0032] [化4]

[0033]



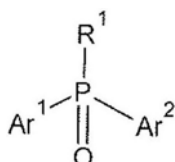
(2)

[0034] 在式(2)中, $R^2 \sim R^{11}$ 分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

[0035] 本发明的第三方面是通过提供一种有机电致发光元件来解决上述问题的发明,所述有机电致发光元件的特征在于,具有:一对电极,由阳极以及阴极构成;化合物,以能从电极直接或经由其他薄膜层注入空穴以及电子的方式形成于所述一对电极之间,通过从所述电极注入的空穴与电子的复合而被电激发进行发光;以及发光层,包含下述式(1)所示的氧化膦衍生物。

[0036] [化5]

[0037]



(1)

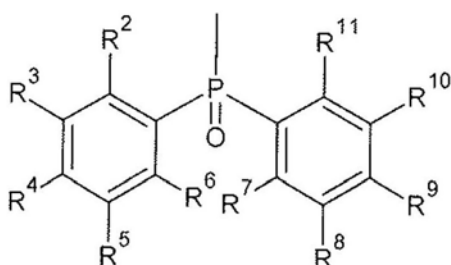
[0038] 在式(1)中,

[0039] R^1 表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的原子团,

[0040] Ar^1 以及 Ar^2 分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化膦基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者, R^1 、 Ar^1 以及 Ar^2 中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的 σ 值为正值的吸电子基团。

[0041] [化6]

[0042]



(2)

[0043] 在式(2)中, $R^2 \sim R^{11}$ 分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

[0044] 在本发明的第一至第三方面中,所述吸电子基团可以选自由卤素原子、氰基、硝基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基以及三氟甲基构成的组。

[0045] 发明效果

[0046] 根据本发明,提供一种由于阴离子状态下的C-P键的化学稳定性高,而稳定性及耐久性优异的新型的有机电子传输材料以及使用了该有机电子传输材料的有机电致发光元件。

附图说明

[0047] 图1是本发明的第二实施方式的有机EL元件的剖面图。

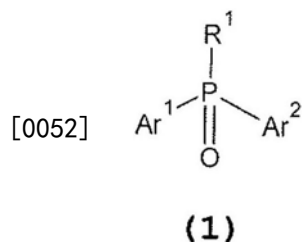
具体实施方式

[0048] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0049] [第一实施方式]

[0050] 本发明的第一实施方式的有机电子传输材料(以下,有时简称为“有机电子传输材料”)是下述式(1)所示的氧化磷衍生物。

[0051] [化7]

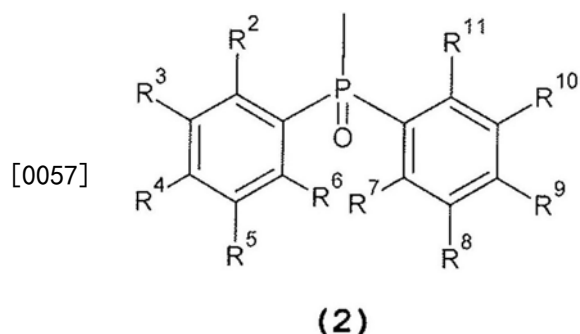


[0053] 在式(1)中,

[0054] R¹表示具有一个或多个芳基以及杂芳基的一方或者双方,所述一个或多个芳基以及杂芳基中的一个与磷原子直接键合,并且可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化磷基团的原子团,

[0055] Ar¹以及Ar²分别独立地表示可以在任意的一个或多个碳原子上具有下述式(2)所示的氧化磷基团的芳基、杂芳基、取代芳基以及取代杂芳基中的任一者,R¹、Ar¹以及Ar²中的至少一个在任意的一个或多个碳原子上具有哈米特的σ值为正值的吸电子基团。

[0056] [化8]



[0058] 在式(2)中,R²~R¹¹分别独立地表示氢原子或所述吸电子基团。

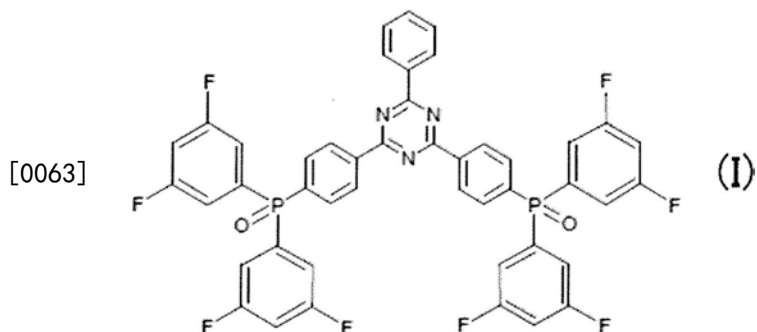
[0059] R¹所含的芳基以及杂芳基的碳原子数并未特别限定,但优选碳原子数为2~30。具体而言,可列举出:苯基等单环式的芳香族烃基;噻吩环、三嗪环、呋喃环、吡嗪环、吡啶环、噻唑环、咪唑环、嘧啶环等单环式的杂环基;萘环、蒽环、茚环、螺二茚环等稠合多环式芳香族烃基;噻吩并[3,2-b]呋喃环等稠合多环式的杂环基;联苯环、三联苯环等环集合式的

(ring-assembled) 芳香族烃基;联噻吩环、双呋喃环等环集合式的杂环基;吡啶环、异噻啉环、吡啶环、呋喃环、咪唑环、吡啶环、咪唑环、噻吩环、二苯并呋喃环、噻吩环、硫茚环、1,10-菲咯啉环、吩噻嗪环、嘌呤环、苯并呋喃环、噻咯环等由芳香族环与杂环的组合构成的基团。作为Ar¹以及Ar²所含的芳基以及杂芳基,可列举出上述R¹所含的芳基以及杂芳基,但优选苯基或菲基(例如,9-菲基)。在Ar¹以及Ar²中,取代于芳基和/或杂芳基的原子或基团优选后述的吸电子基团。

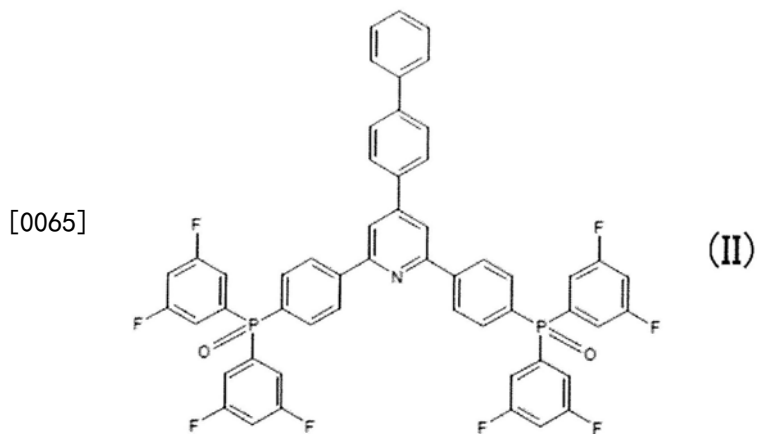
[0060] 吸电子基团是指,哈米特的σ值(log [K_A/K_{A0}]):K_A为取代苯甲酸的pK_a,K_{A0}为苯甲酸的pK_a。)为正值的基团,具体而言,可列举出:相对于氧化膦基团位于间位的氟原子等卤素原子、相对于氧化膦基团位于间位或对位的硝基、氰基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基、三氟甲基等卤代烷基。其中,优选卤素原子、氰基,作为卤素原子优选氟原子。

[0061] 作为优选的电子传输材料的具体例,可列举出下述式(I)~(XI)中的任一者所示的电子传输材料。

[0062] [化9]

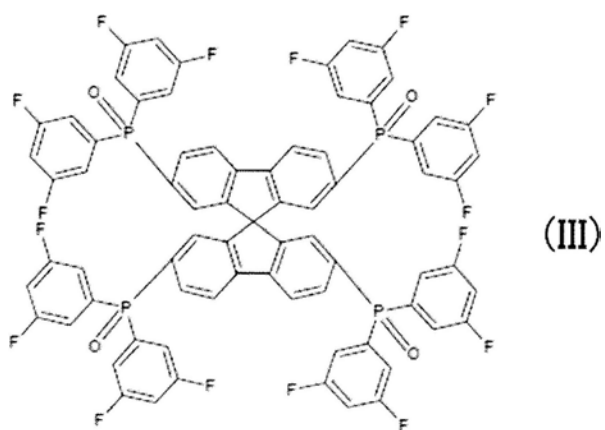


[0064] [化10]



[0066] [化11]

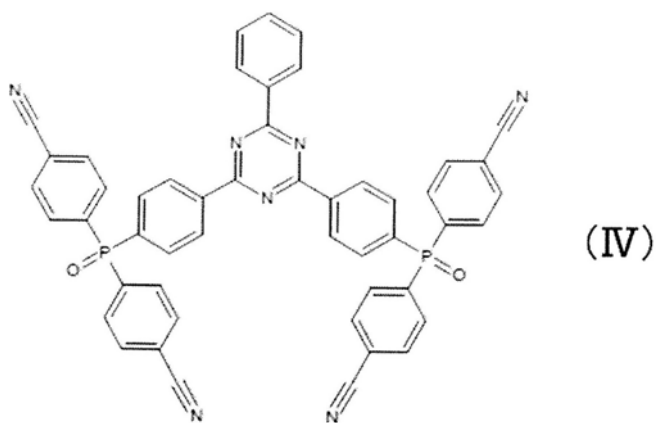
[0067]



[0068]

[化12]

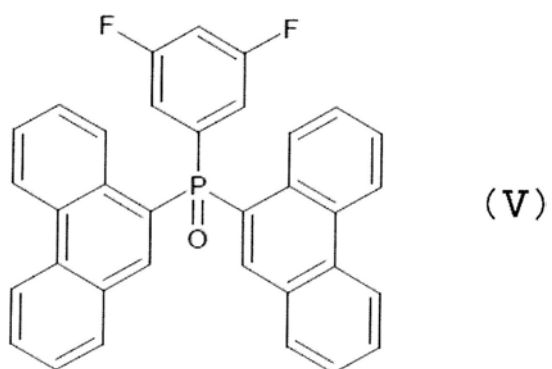
[0069]



[0070]

[化13]

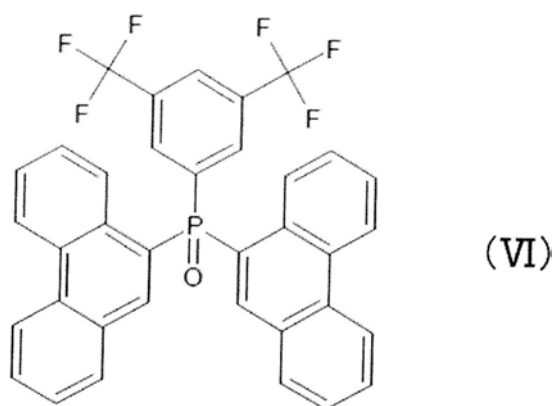
[0071]



[0072]

[化14]

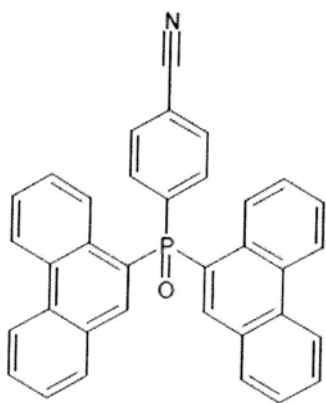
[0073]



[0074]

[化15]

[0075]

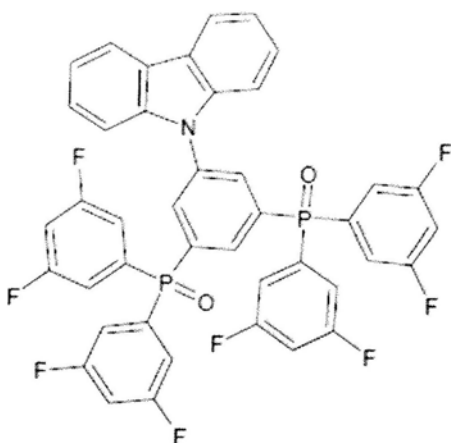


(VII)

[0076]

[化16]

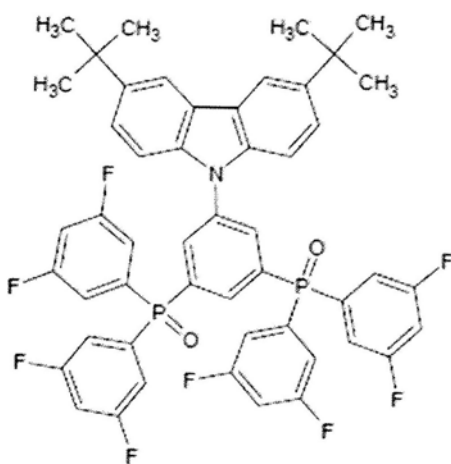
[0077]



(VIII)

[0078]

[化17]

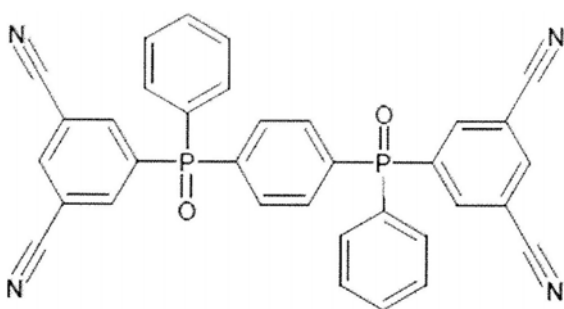


[0079]

(IX)

[0080]

[化18]



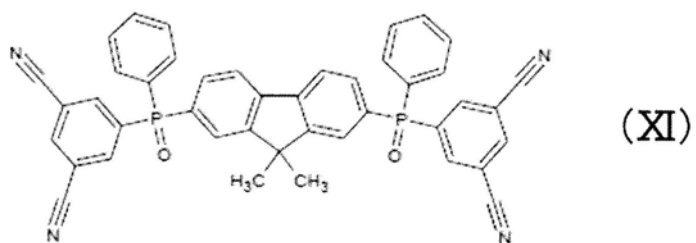
[0081]

(X)

[0082]

[化19]

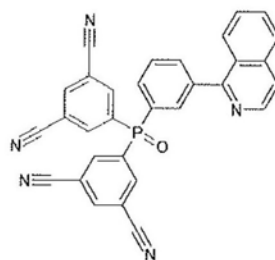
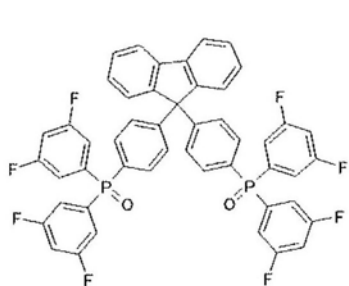
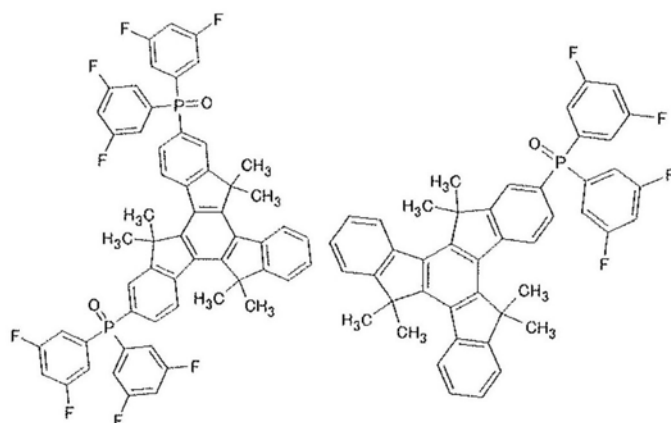
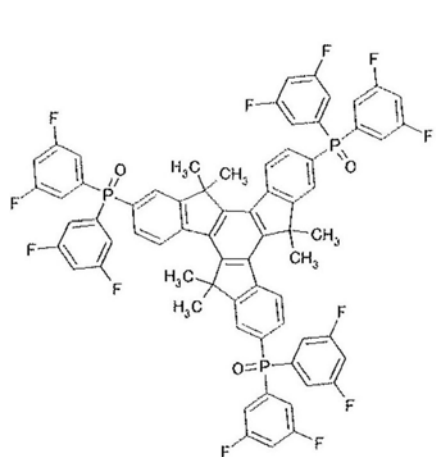
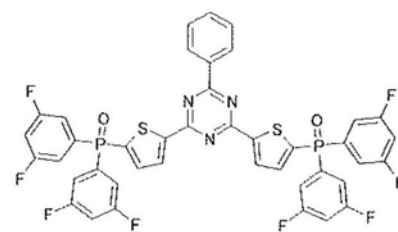
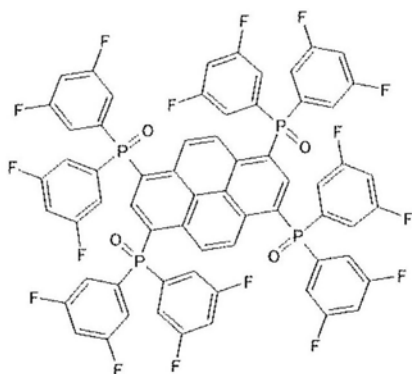
[0083]



[0084] 除此之外,作为优选的化合物,可列举出下述所示的化合物。

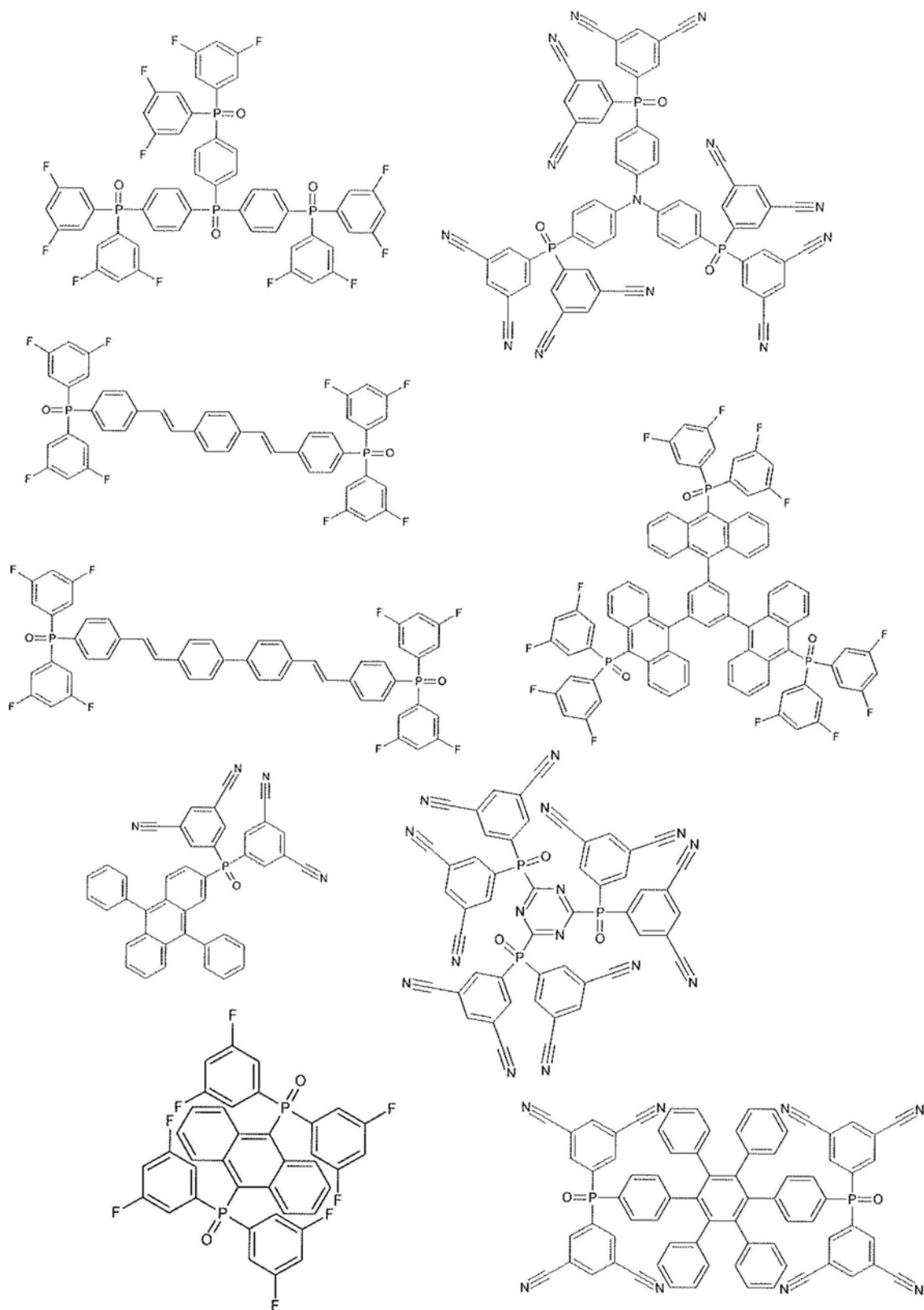
[0085] [化20]

[0086]



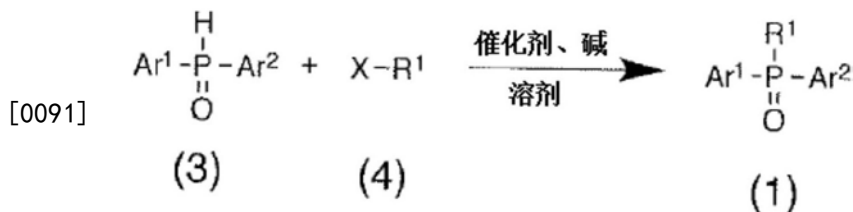
[0087] [化21]

[0088]



[0089] 对于有机电子传输材料的合成可以应用公知的方法。如下所示,有机电子传输材料可以通过使通式(3)所示的化合物(3)(二芳基氧化膦衍生物)与下述通式(4)所示的化合物(4)在溶剂(solvent)中、缩合催化剂(catalyst)和/或碱(base)的存在下进行缩合(脱卤化氢反应)而获得。

[0090] [化22]



[0092] 在上式中,示出了化合物(4)每一分子具有一个离去基团X的情况,但每一分子也可以具有多个离去基团X。作为这里可以使用的离去基团X的具体例,可列举出:氯原子、溴原子、碘原子、三氟甲磺酰基(三氟甲烷磺酰氧基)(triflyl group (trifluoromethanesulfonyl group))、甲苯磺酰基(甲苯磺酰氧基)(tosyl group (toluenesulfonyl group))等。

[0093] 在获得上述式(1)所示的1取代化合物的情况下,相对于1摩尔的化合物(4),化合物(3)的使用量为1.0~4摩尔左右。

[0094] 在取代了两个以上的氧化磷的化合物的情况下,根据取代数n将化合物(3)的使用量设为n倍即可。

[0095] 作为上述的溶剂,可列举出:碳原子数1~8的醇、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、二氧六环、吡啶、苯、甲苯、二甲苯等,其中,在产率方面,优选DMSO。

[0096] 作为上述的缩合催化剂,例如可列举出:乙酸钯[Pd(OAc)₂]、乙酸镍[Ni(OAc)₂]、以及Pd(OAc)₂-1,3-双(二苯基膦基)丙烷[dppp]、Pd(OAc)₂-1,2-双(二苯基膦基)乙烷[dppe]、Pd(OAc)₂-1,4-双(二苯基膦基)丁烷[dppb]、Ni(OAc)₂-dppe、Ni(OAc)₂-dppp之类的铂族元素与双膦基烷烃(bis phosphino alkane)的络合物。其中,从产率的方面考虑,优选Pd(OAc)₂、Pd(OAc)₂-dppp以及Pd(OAc)₂-dppb。

[0097] 除此之外,还可以使用一般用于交叉偶联的四(三苯基膦)钯(0)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]钯(II)等。催化剂的使用量相对于1摩尔的化合物(4)为0.005~0.1摩尔左右。

[0098] 上述的碱具有捕获通过缩合生成的卤化氢的功能。作为这样的碱,可列举出:三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺等三烷基胺或N-乙基二异丙基胺[DIEA]之类的脂肪族叔胺或吡啶、N,N'-二甲基氨基吡啶[DMAP]之类的芳香族叔胺,其中,在沸点方面,优选DIEA以及DMAP。碱的使用量为足以捕获所生成的卤化氢的理论量的量,即相对于1摩尔的化合物(4)为1.0~2摩尔左右。

[0099] 反应温度可以在80℃至180℃下进行。从产率的观点考虑,优选100℃至160℃。

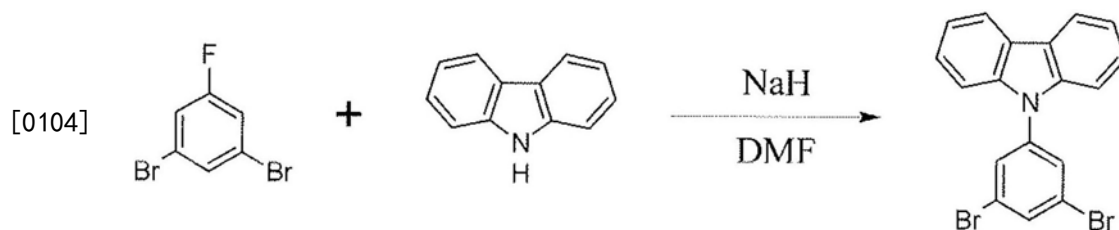
[0100] 更具体而言,有机电子传输材料例如可以通过下述的方案1~11进行合成。

[0101] 苯环与咪唑的氮原子的C-N键的形成可以在氢化钠的存在下在DMF中通过氟苯衍生物与咪唑的偶联反应来进行(参照方案1)。2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪、2,6-二苯基-4-(4-苯基苯基)吡啶、9,9'-螺芴的碳原子与具有氟原子或氰基的二苯基氧化膦衍生物的磷原子的C-P键的形成可以在乙酸钯、dppp、二异丙基乙基胺、DMSO的存在下通过被溴原子取代的2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪、2,6-二苯基-4-(4-苯基苯基)吡啶、5-(咪唑-9-基)-苯、9,9'-螺芴与上述二苯基氧化膦衍生物的偶联反应来进行(参照方案2~6)。氟苯衍生物、苯甲

腈衍生物、或间苯二腈衍生物的碳原子与1,4-双(苯基膦酰基)苯、2,7-双(苯基膦酰基)-9,9-二甲基芴、二菲基氧化膦的磷原子的C-P键的形成也同样可以在乙酸钯、dppp、二异丙基乙基胺、DMSO的存在下通过被溴原子取代的氟苯、苯甲腈、或间苯二腈与1,4-双(苯基膦酰基)苯、2,7-双(苯基膦酰基)-9,9-二甲基芴、二菲基氧化膦的偶联反应来进行(参照方案7~11)。

[0102] 方案1

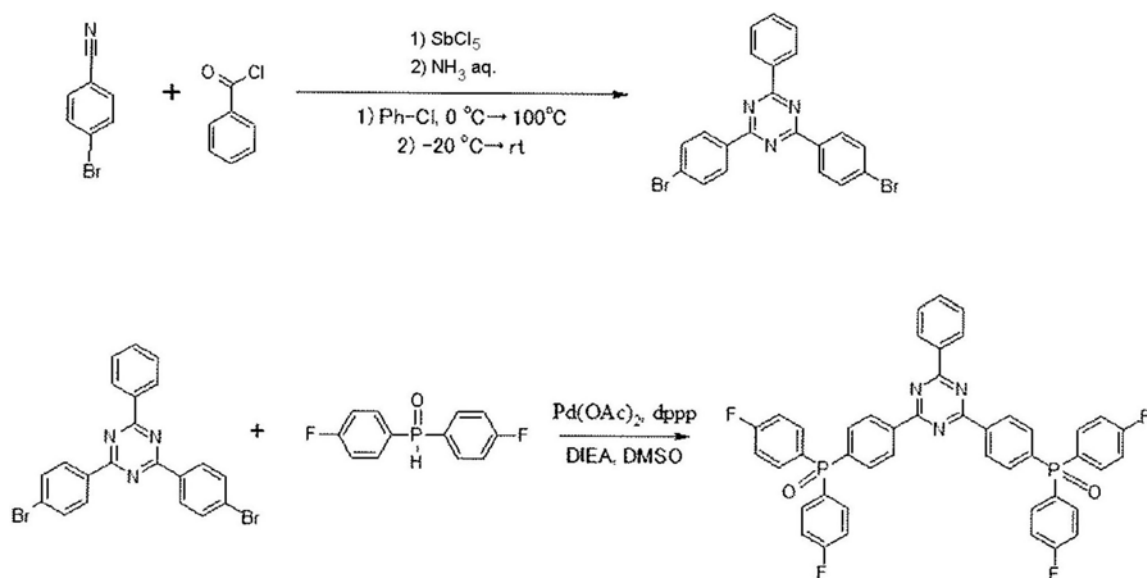
[0103] [化23]



[0105] 方案2

[0106] [化24]

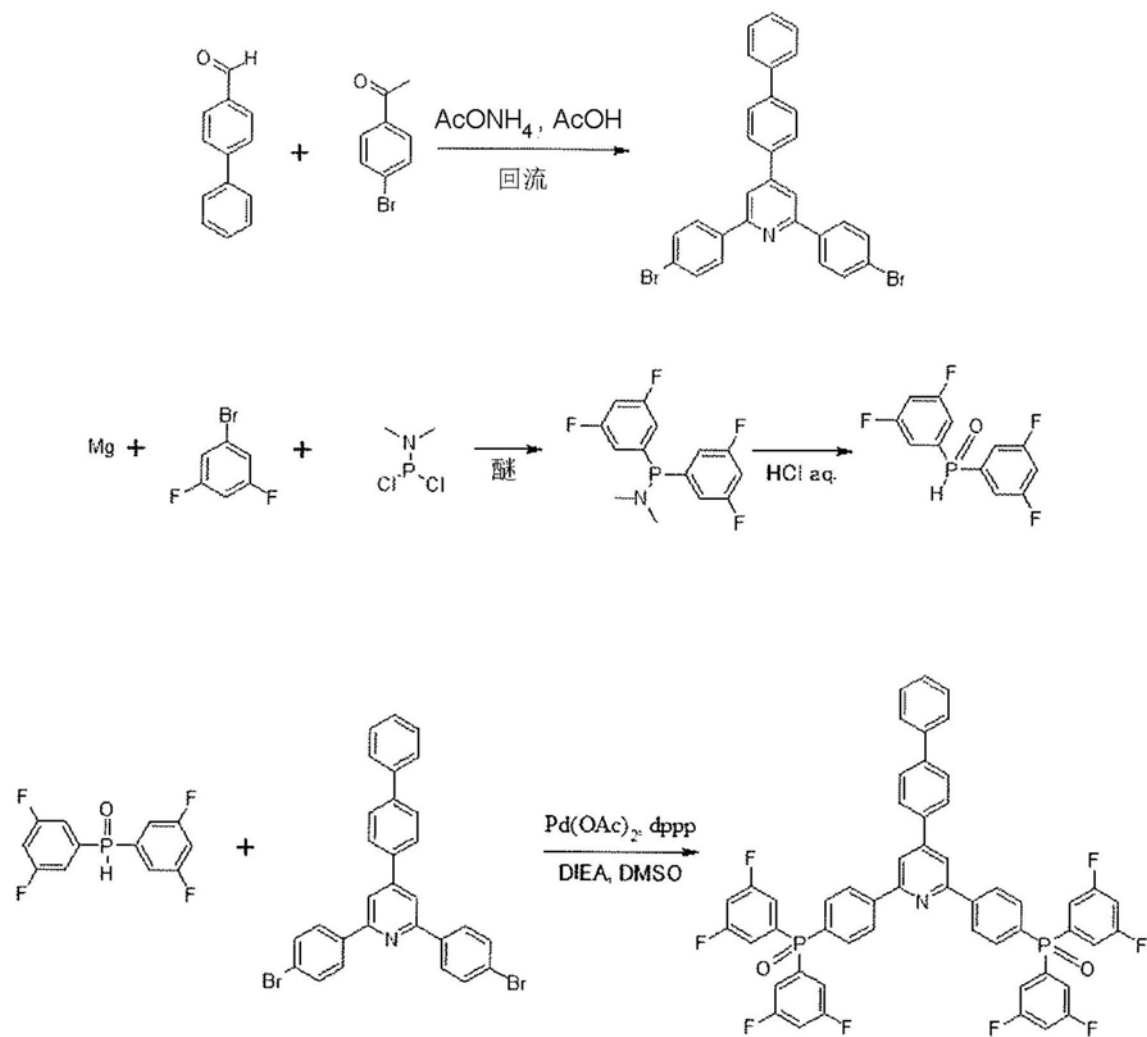
[0107]



[0108] 方案3

[0109] [化25]

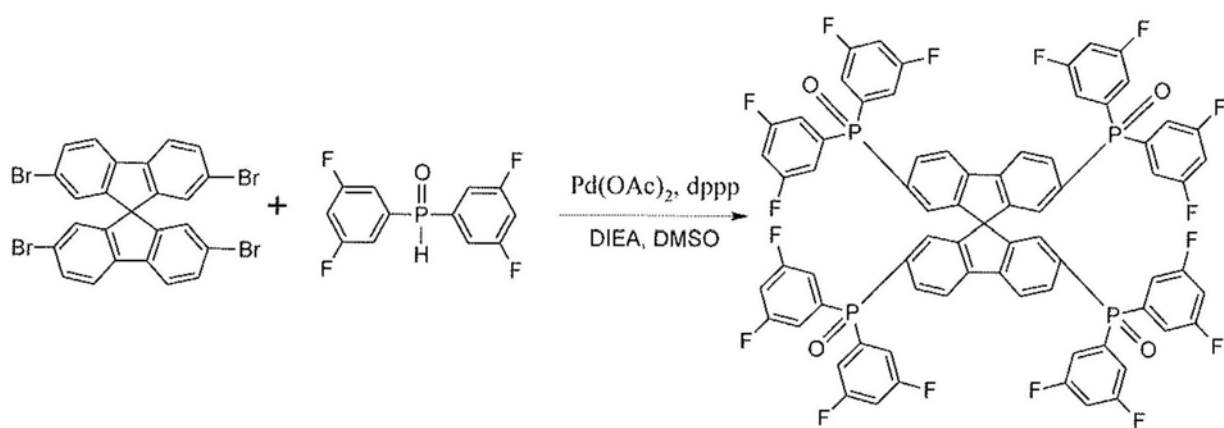
[0110]



[0111] 方案4

[0112] [化26]

[0113]



[0114] 方案5

[0115] [化27]

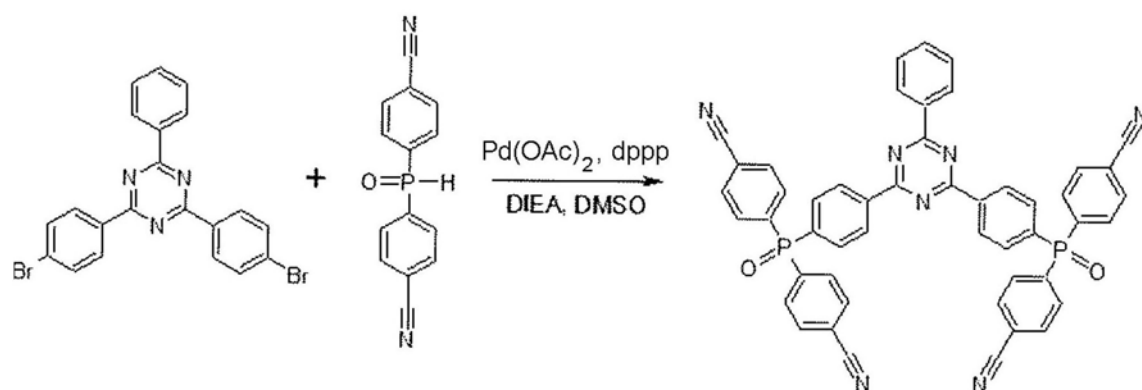
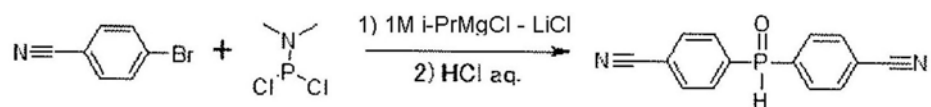
[0116]



[0117] 方案6

[0118] [化28]

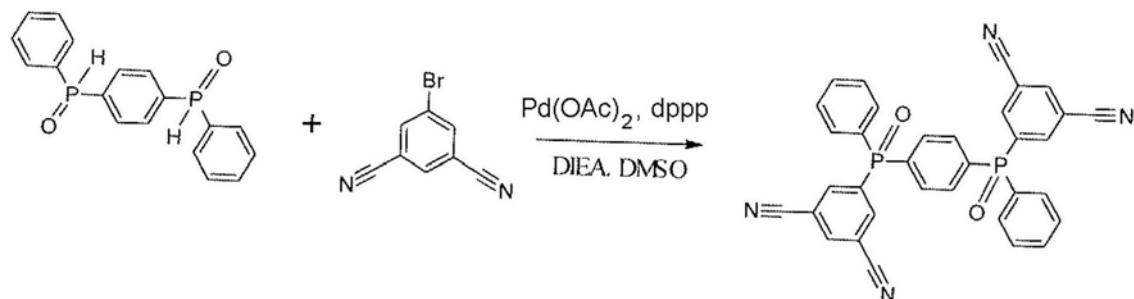
[0119]



[0120] 方案7

[0121] [化29]

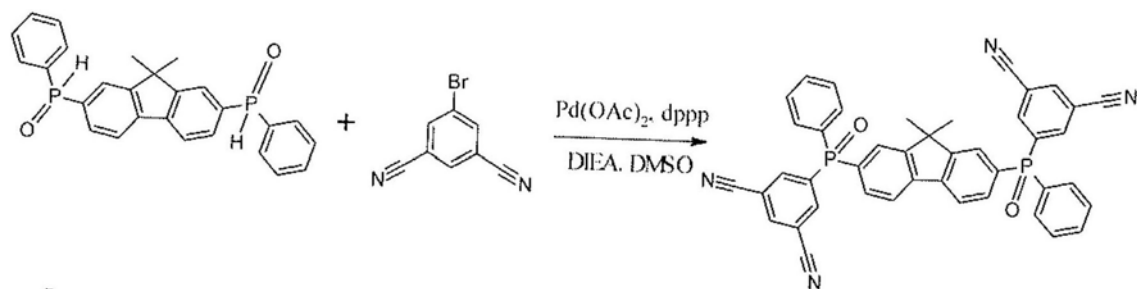
[0122]



[0123] 方案8

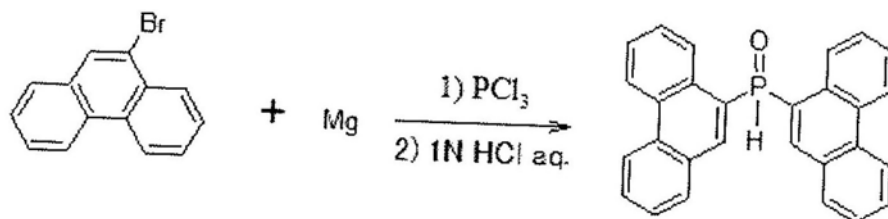
[0124] [化30]

[0125]

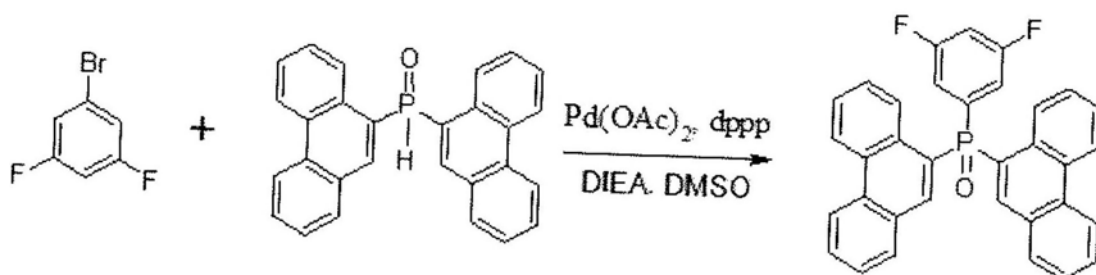


[0126] 方案9

[0127] [化31]



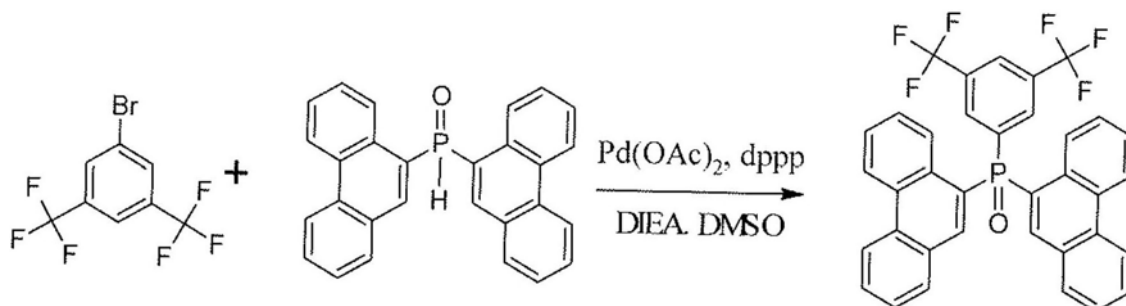
[0128]



[0129] 方案10

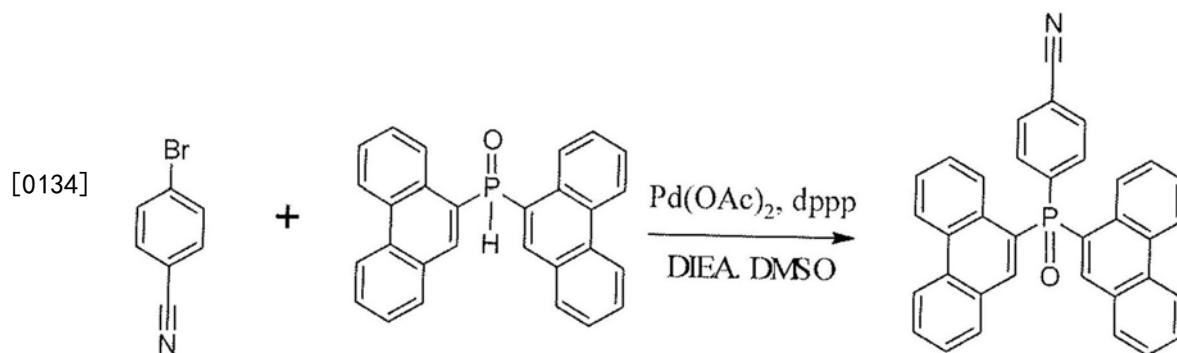
[0130] [化32]

[0131]



[0132] 方案11

[0133] [化33]



[0135] 电子传输材料可以在以有机EL元件1为代表的有机电致发光元件等中,作为发光层5的主体材料(电子传输材料)、电子传输层6的构成材料,单独或与其他一种或多种化合物组合使用。

[0136] [第二实施方式:有机电致发光元件]

[0137] 作为本发明的第二实施方式的有机电致发光元件的一个例子的有机EL元件1具有以夹在形成于透明基板2上的阳极3与阴极7之间的方式层叠的多个有机化合物层(在本实施方式的有机EL元件1中,从阳极3侧依次为空穴传输层4、发光层5以及电子传输层6),其整体由密封构件8密封。

[0138] 需要说明的是,以下的说明中使用的“在(电极或有机化合物层)X上设有(电极或有机化合物层)Y”这一表达是指,“在X的阴极7侧的表面上,以表面相接的方式形成有Y”,“在(电极或有机化合物层)X上形成(电极或有机化合物层)Y”这一表达是指,“在X的阴极7侧的表面上,以表面相接的方式形成Y”。

[0139] 首先,对构成有机EL元件1的透明基板2、阳极3以及阴极7进行说明。

[0140] [透明基板2]

[0141] 透明基板2为有机EL元件1的支承体。本实施方式的有机EL元件1是将光从透明基板2侧引出的构成(底部发射型),因此,透明基板2以及阳极3分别由实质上透明(无色透明、着色透明或半透明)的材料构成。作为透明基板2的构成材料,例如可列举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、环烯烃聚合物、聚酰胺、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚芳酯之类的树脂材料;石英玻璃、苏打玻璃之类的玻璃材料等,可以组合其中的一种或两种以上使用。

[0142] 透明基板2的平均厚度并未特别限定,优选为0.1~30mm左右,更优选为0.1~10mm左右。需要说明的是,在有机EL元件1是将光从透明基板2的相反侧引出的构成(顶部发射型)的情况下,有时使用不透明基板来代替透明基板2。作为不透明基板的例子,可列举出:由氧化铝等陶瓷材料构成的基板、在不锈钢等金属基板的表面形成有氧化膜(绝缘膜)的基板、由树脂材料构成的基板等。

[0143] [阳极3]

[0144] 阳极3是向后述的空穴传输层4注入空穴的电极。作为该阳极3的构成材料,优选使用功函数大、导电性优异的材料。作为阳极3的构成材料,例如可列举出:ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锆)、In₃O₃、SnO₂、含Sb的SnO₂、含Al的ZnO等氧化物;Au、Pt、Ag、Cu或含它们的合金等,可以组合其中的一种或两种以上使用。阳极3的平均厚度并未特别限定,优选为10~200nm左右,更优选为50~150nm左右。

[0145] [阴极7]

[0146] 另一方面,阴极7是向后述的电子传输层6注入电子的电极,设置于电子传输层6的与发光层5相反的一侧。作为该阴极7的构成材料,优选使用功函数小的材料。作为阴极7的构成材料,例如可列举出:Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rb或含它们的合金等,可以组合其中的一种或任意两种以上(例如,多层的层叠体等)使用。

[0147] 特别是,在使用合金作为阴极7的构成材料的情况下,优选使用含Ag、Al、Cu等稳定的金属元素的合金,具体而言,优选使用MgAg、AlLi、CuLi等合金。通过使用这种合金作为阴极7的构成材料,能谋求阴极7的电子注入效率以及稳定性的提高。阴极7的平均厚度并未特别限定,优选为50~10000nm左右,更优选为80~500nm左右。

[0148] 在顶部发射型的情况下,将功函数小的材料、或含它们的合金设为5~20nm左右,使其具有透过性而进一步在其上表面以100~500nm左右的厚度形成ITO等透过性高的导电材料。

[0149] 需要说明的是,由于本实施方式的有机EL元件1为底部发射型,因此,阴极7的透光性并不特别要求。

[0150] 接着,对构成有机EL元件1的有机化合物层(从阳极3侧依次为空穴传输层4、发光层5、电子传输层6)进行说明。

[0151] 在阳极3上设有空穴传输层4。该空穴传输层4具有将从阳极3注入的空穴传输至发光层5的功能。

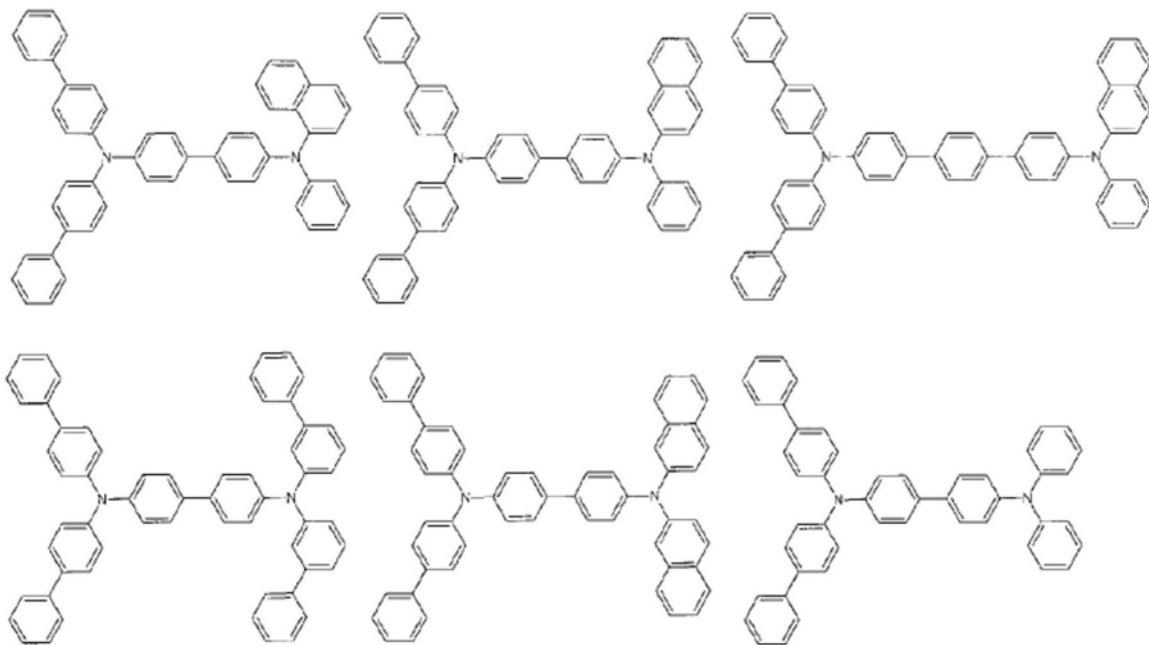
[0152] [空穴传输层4]

[0153] 作为空穴传输层4的构成材料的具体例,可列举出:酞菁、铜酞菁(CuPc)、铁酞菁之类的金属或无金属的酞菁系化合物;聚苯胺等聚芳基胺、芳香族胺衍生物、苄-芳基胺共聚物、苄-联噻吩共聚物、聚(N-乙基基吡啶)、聚乙烯基苊、聚乙烯基蒽、聚噻吩、聚烷基噻吩、聚己基噻吩、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚亚乙基亚乙烯基、茚甲醛树脂、乙基吡啶甲醛树脂或其衍生物等。可以混合或者层叠组合其中的一种或两种以上使用。

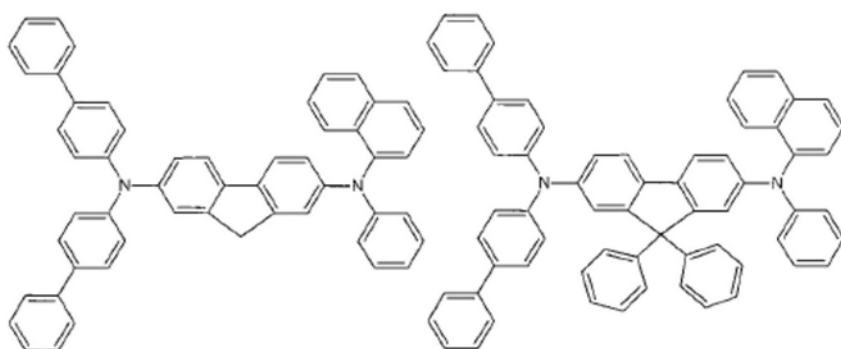
[0154] 作为芳香族胺衍生物的具体例,可列举出下述的化合物。

[0155] [化34]

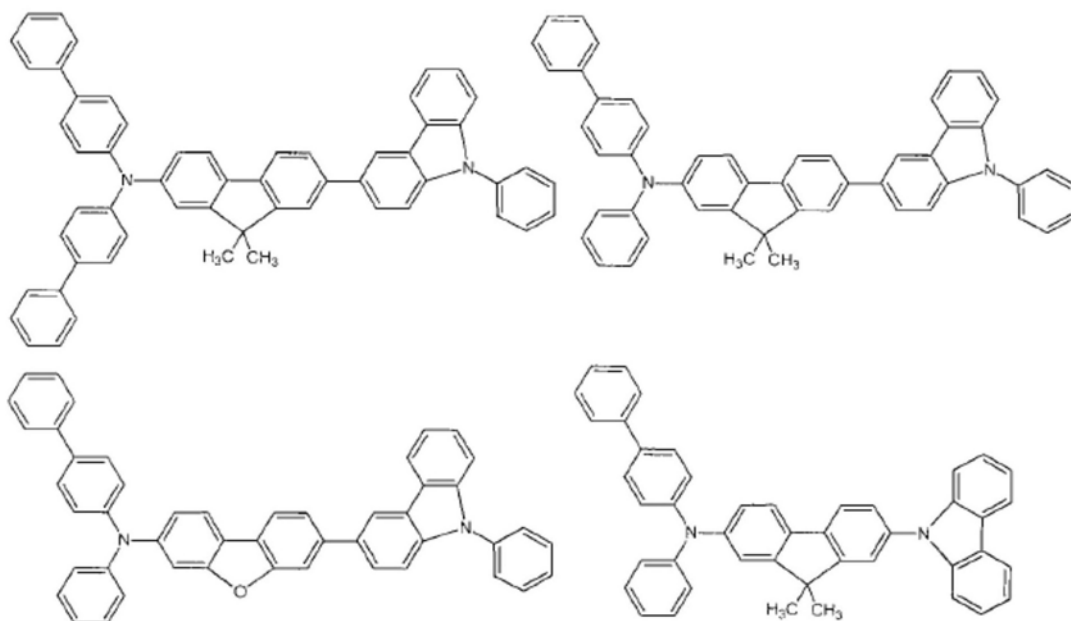
[0156]



[0157] [化35]

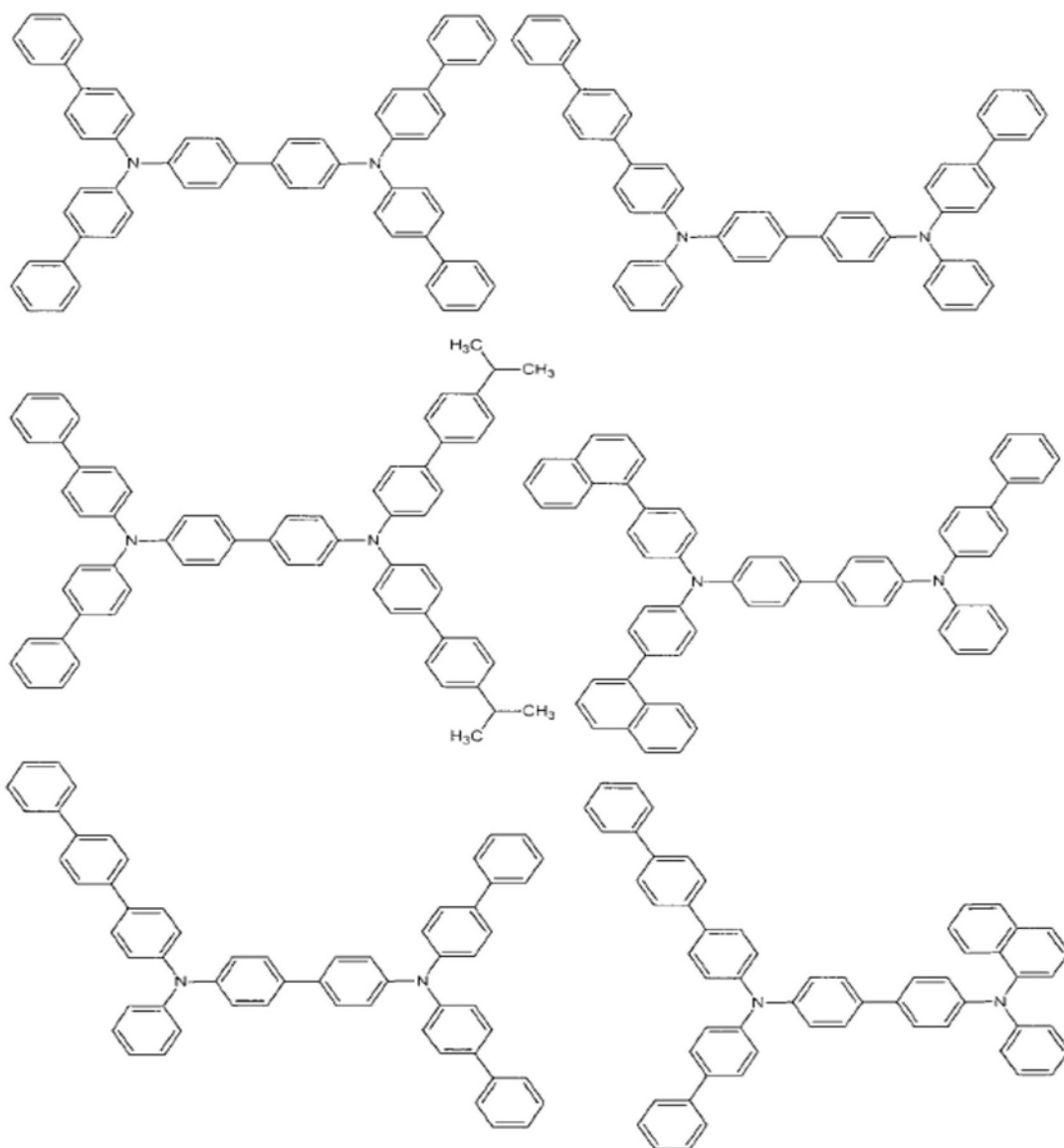


[0158]



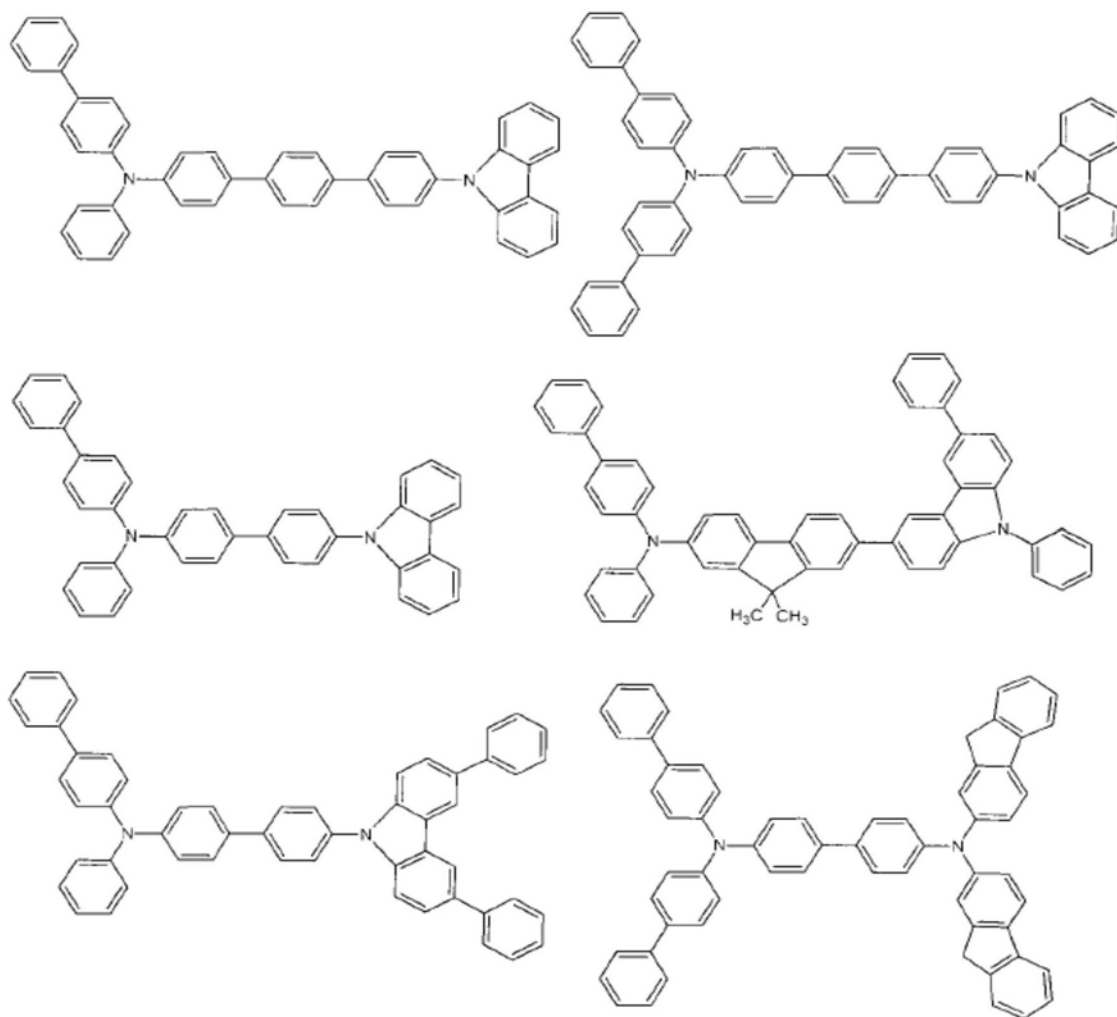
[0159] [化36]

[0160]



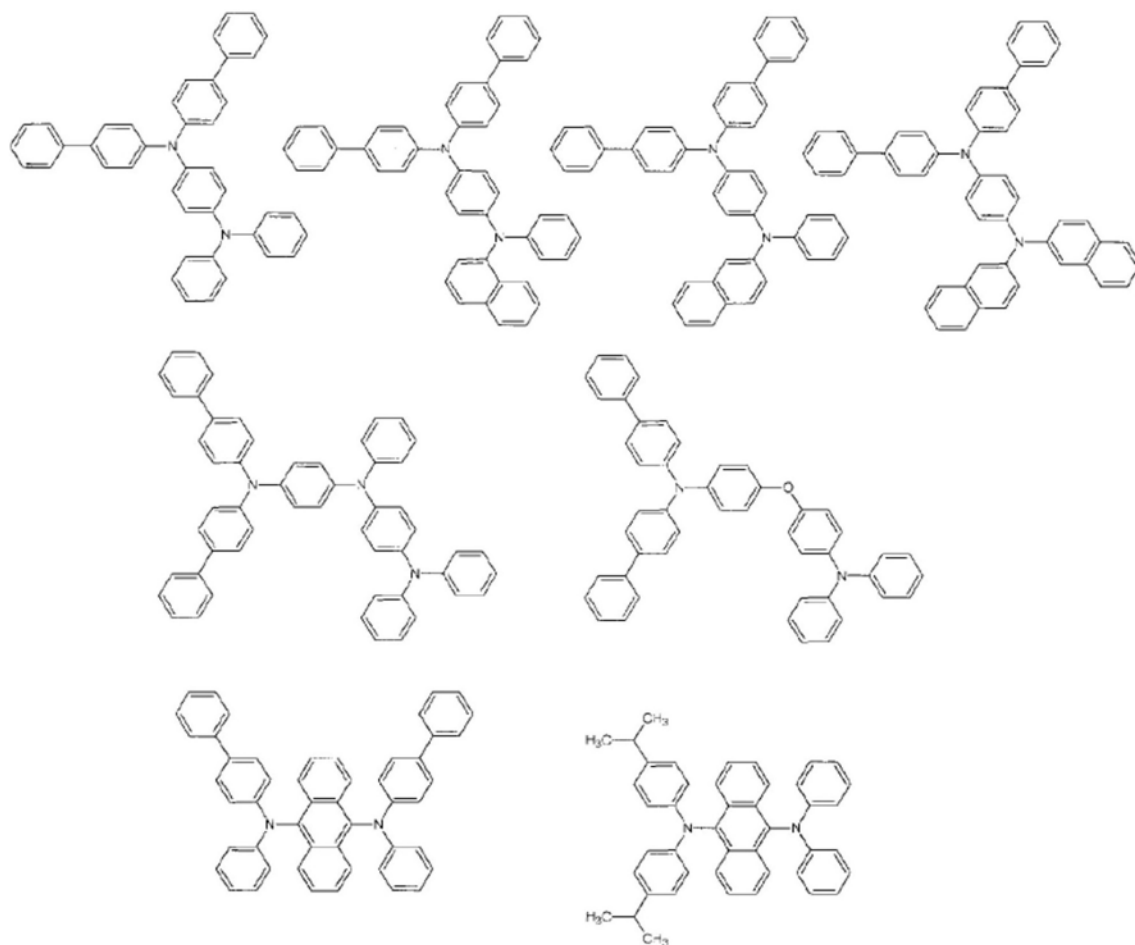
[0161] [化37]

[0162]



[0163] [化38]

[0164]



[0165] 此外,上述的化合物也可以作为与其他化合物的混合物使用。作为一个例子,可列举出聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)等作为含有聚噻吩的混合物。

[0166] 空穴传输层4的平均厚度并未特别限定,优选为10~150nm左右,更优选为50~100nm左右。

[0167] [发光层5]

[0168] 在空穴传输层4上、即空穴传输层4的阴极7侧的表面上,设有发光层5。在该发光层5,从后述的电子传输层6供给电子,此外,从所述空穴传输层4注入空穴。然后,在发光层5内,空穴与电子进行复合,通过在该复合时释放出的能量而生成激子(exciton),在激子恢复至基态时释放出(发出)能量(荧光、磷光)。

[0169] 作为发光层5的构成材料中、承担发光功能的发光物质(客体材料)的具体例,可列举出:1,3,5-三[(3-苯基-6-三氟甲基)喹喔啉-2-基]苯(TPQ1)、1,3,5-三[{3-(4-叔丁基苯基)-6-三氟甲基}喹喔啉-2-基]苯(TPQ2)之类的苯系化合物、三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、面式(fac)-三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)之类的低分子系的材料、或噁二唑系高分子、三唑系高分子、咪唑系高分子、聚芴系高分子、聚对亚苯基亚乙烯基系高分子之类的高分子系的材料,可以组合它们的一种或两种以上使用。

[0170] 此外,发光层5包含本发明的第一实施方式的有机电子传输材料作为承担电子或空穴的电荷传输的材料(主体材料)。客体材料均匀地分布于主体材料中。客体材料的浓度一般为主体材料的0.1~1重量%左右。

[0171] 除了上述的主体材料以及客体材料以外,发光层5可以进一步包含电子传输辅助材料以及空穴传输辅助材料。

[0172] 作为可以添加于发光层5的电子传输辅助材料以及空穴传输辅助材料的具体例,可列举出用作空穴传输层4以及后述的电子传输层6的构成材料的任意的材料以及它们的任意两种以上的组合。

[0173] 发光层5的平均厚度并未特别限定,但优选为10~150nm左右,更优选为50~100nm左右。

[0174] [电子传输层6]

[0175] 在发光层5上设有电子传输层6。该电子传输层6具有将从阴极7注入的电子传输至发光层5的功能。

[0176] 作为电子传输层6的构成材料的一个例子,可列举出:三唑衍生物、噁唑衍生物、多环系化合物、浴铜灵等杂多环系化合物、噁二唑衍生物、茚酮衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、碳二亚胺衍生物、亚茚基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘四羧酸或茱四羧酸等芳香环四羧酸的酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、以苯并噁唑或苯并噻唑为配体的金属络合物等各种金属络合物、有机硅烷衍生物、铱络合物、日本特开2010-278376号公报记载的醇可溶性氧化膦衍生物等氧化膦衍生物、这些化合物的任意两种以上的组合。或者,也可以将本发明的第一实施方式的电子传输材料单独或与上述的其他化合物任意地组合用作电子传输层6的构成材料。

[0177] 电子传输层6的平均厚度并未特别限定,但优选为1~100nm左右,更优选为10~50nm左右。

[0178] 密封构件8以覆盖有机EL元件1(阳极3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6以及阴极7)的方式设置,具有气密性密封它们、阻隔氧和水分的功能。通过设置密封构件8,可获得提高有机EL元件1的可靠性、防止变质以及劣化(耐久性提高)等效果。

[0179] 作为密封构件8的构成材料,例如可列举出:Al、Au、Cr、Nb、Ta、Ti或含它们的合金、氧化硅、各种树脂材料等。需要说明的是,在使用具有导电性的材料作为密封构件8的构成材料的情况下,为了防止短路,优选根据需要在密封构件8与有机EL元件1之间设置绝缘膜。此外,密封构件8以平板状与透明基板2对置,也可以用例如热固性树脂等密封材料将它们之间密封。

[0180] 有机EL元件1例如可以按以下方式进行制造。

[0181] 首先,准备透明基板2,在该透明基板2上形成阳极3。

[0182] 阳极3例如可以使用等离子体CVD、热CVD、激光CVD之类的化学气相沉积法(CVD)、真空蒸镀、溅射、离子镀等干式电镀法、电解电镀、浸镀、无电解电镀等湿式电镀法、热喷涂法(Thermal spraying method)、溶胶-凝胶法、MOD法、金属箔的接合等形成。

[0183] 接着,在阳极3上形成空穴传输层4。

[0184] 空穴传输层4可以使用真空蒸镀法或涂布法进行成膜。若为涂布法,例如,可以通过将溶解于溶剂或分散于分散介质中的空穴传输材料供给至阳极3上,然后进行干燥(去溶剂或去分散介质)而形成。作为空穴传输层形成用材料的供给方法,例如可以使用旋涂法、浇铸法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸涂法、喷涂法、丝网印

刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法等各种涂布法。通过使用这样的涂布法,能较容易地形成空穴传输层4。

[0185] 用于溶解或分散的溶剂或分散介质可以根据所使用的空穴传输材料的溶解性、成本、获取容易性、干燥的容易度以及安全性等来适当选择。作为溶剂或分散介质的具体例,可列举出:硝酸、硫酸、氨、过氧化氢、水、二硫化碳、四氯化碳、碳酸亚乙酯等无机溶剂;甲基乙基酮(MEK)、丙酮、二乙基酮、甲基异丁基酮(MIBK)、甲基异丙基酮(MIPK)、环己酮等酮系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、二乙二醇(DEG)、甘油等醇系溶剂;二乙基醚、二异丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,4-二氧六环、四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、苯甲醚、二乙二醇二甲基醚(二甘醇二甲醚)、二乙二醇乙基醚(卡必醇)等醚系溶剂;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、苯基溶纤剂等溶纤剂系溶剂;己烷、戊烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;甲苯、二甲苯、苯等芳香族烃系溶剂;吡啶、吡嗪、呋喃、吡咯、噻吩、甲基吡咯烷酮等芳香族杂环化合物系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)等酰胺系溶剂;氯苯、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等卤素化合物系溶剂;乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯等酯系溶剂;二甲基亚砜(DMSO)、环丁砜等硫化合物系溶剂;乙腈、丙腈、丙烯腈等腈系溶剂;甲酸、乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸等有机酸系溶剂之类的各种有机溶剂;或者包含它们的混合溶剂等。

[0186] 需要说明的是,干燥例如可以通过在大气压或减压气氛中的放置、加热处理、惰性气体的吹送等来进行。

[0187] 此外,可以在本工序之前,对阳极3的上表面实施氧等离子体处理。由此,能够进行对阳极3的上表面赋予亲液性、对附着于阳极3的上表面的有机物进行去除(清洗)、对阳极3的上表面附近的功函数进行调整等。

[0188] 在此,作为氧等离子体处理的条件,例如优选设为:等离子体功率:100~800W左右、氧气流量:50~100mL/min左右、被处理构件(阳极3)的输送速度:0.5~10mm/sec左右、透明基板2的温度:70~90℃左右。

[0189] 接着,在空穴传输层4上(阳极3的一方的表面侧)形成发光层5。

[0190] 发光层5可以使用真空蒸镀法或涂布法进行成膜。若为涂布法,例如,可以通过将溶解于溶剂或分散于分散介质中的主体材料以及客体材料供给至空穴传输层4上,然后进行干燥(去溶剂或去分散介质)而形成。对于所使用的溶剂或分散介质,理想的是选择使用不会使空穴传输层4溶解、浸蚀或溶胀的物质。

[0191] 溶解于溶剂或分散于分散介质中的主体材料以及客体材料的供给方法以及干燥方法与在所述空穴传输层4的形成中说明的相同。

[0192] 接着,在发光层5上(阳极3的一方的表面侧)形成电子传输层6。

[0193] 电子传输层6可以与空穴传输层4以及发光层5同样地使用真空蒸镀法或涂布法进行成膜。若为涂布法,可以通过将溶解于溶剂或分散于分散介质中的电子传输材料供给至发光层5上,然后进行干燥而得到电子传输层6。对于所使用的溶剂或分散介质,理想的是选择使用不会使发光层5溶解、浸蚀或溶胀的物质。溶解于溶剂或分散于分散介质中的电子传输材料的供给方法以及干燥方法与在所述空穴传输层4以及发光层5的形成中说明的相同,因此省略详细说明。

[0194] 接着,在电子传输层6上(与发光层5相反的一侧)形成阴极7。

[0195] 阴极7例如可以使用真空蒸镀法、溅射法、金属箔的接合、金属微粒油墨的涂布以

及烘烤等来形成。

[0196] 最后,以覆盖所得到的有机EL元件1的方式来罩上密封构件8,并与透明基板2接合。

[0197] 经过以上这样的工序,可得到有机EL元件1。

[0198] 根据以上这样的制造方法,形成有机层(空穴传输层4、发光层5、电子传输层6)、在使用金属微粒油墨的情况下形成阴极7,均不需要真空装置等大规模的设备,因此,能谋求有机发光元件1的制造时间以及制造成本的减少。此外,通过应用喷墨法(液滴喷出法),大面积的元件的制作、多色的分开涂布变得容易。

[0199] 需要说明的是,在本实施方式中,对使用液相法来制造空穴传输层4以及发光层5的情况进行了说明,但也可以根据所使用的空穴传输材料以及发光材料的种类,例如通过真空蒸镀法等气相工艺来形成这些层。

[0200] 这样的有机EL元件1例如可以用作光源等。此外,可以通过将多个有机EL元件1配置为矩阵状,来构成显示器装置。需要说明的是,作为显示器装置的驱动方式,并未特别限定,可以为有源矩阵方式、无源矩阵方式中的任一种。

[0201] 作为供给至有机EL元件1的电能源,主要为直流电流,但也可以使用脉冲电流、交流电流。电流值以及电压值并未特别限制,但若考虑元件的功耗、寿命,则应以尽可能低的能量得到最大的亮度。

[0202] 构成显示器装置的“矩阵”是指,用于显示的像素(pixel)配置为格子状,通过像素的集合来显示文字、图像。像素的形状、尺寸根据用途来确定。例如对于个人计算机、监视器、电视的图像以及文字显示,通常使用边长为300 μm 以下的四边形的像素,在显示面板之类的大型显示器的情况下,会使用边长为mm级的像素。在单色显示的情况下,排列相同颜色的像素即可,但在彩色显示的情况下,排列红、绿、蓝的像素来显示。在该情况下,典型地存在三角型(delta type)和长条型(stripe type)。然后,作为该矩阵的驱动方法,可以为无源矩阵方式以及有源矩阵方式中的任一种。前者具有结构简单这一优点,在考虑了工作特性的情况下,后者的有源矩阵有时更优异,因此,这也需要根据用途来分开使用。

[0203] 有机EL元件1可以为分段型的显示装置。“分段型”是指,以显示预先确定的信息的方式来形成规定形状的模式,使所确定的区域发光。例如可列举出:数字时钟、温度计的时刻或温度显示、音频设备或电磁炉等的工作状态显示、汽车的面板显示等。矩阵显示和分段显示可以共存于相同面板之中。

[0204] 有机EL元件1可以是为了提高不自发光的显示装置的可视性,而用于液晶显示装置、时钟、音频设备、汽车面板、显示板、标志等的背光源。特别是作为液晶显示装置、尤其薄型化成为课题的个人计算机用途的背光源,与由荧光灯、导光板构成的以往的背光源相比,能薄型化、轻量化。

[0205] 这样的有机EL元件1例如可以用作光源等。此外,可以通过将多个有机EL元件1配置为矩阵状,来构成显示器装置。

[0206] 需要说明的是,作为显示器装置的驱动方式,并未特别限定,可以为有源矩阵方式、无源矩阵方式中的任一种。

[0207] 在有机EL元件1中,可以在阴极7与电子传输层6之间,设置未图示的电子注入层。电子注入层用于提高从阴极7向电子传输层6注入电子的效率、即降低驱动电压。电子注入

层优选使用选自自由碱金属硫属化物、碱土类金属硫属化物、碱金属的卤化物、碱土类金属的卤化物、碱金属的碳酸盐、碱土类金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐、碱土类金属以及碳酸氢盐构成的组中的至少一种金属化合物。若电子注入层由这些碱金属硫属化物等构成,则能进一步提高电子注入性,在该方面优选。具体而言,作为优选的碱金属硫属化物,例如可列举出:氧化锂(Li₂O)、氧化钾(K₂O)、硫化钠(Na₂S)、硒化钠(Na₂Se)以及氧化钠(Na₂O)。作为优选的碱土类金属硫属化物,例如可列举出:氧化钙(CaO)、氧化钡(BaO)、氧化锶(SrO)、氧化铍(BeO)、硫化钡(BaS)以及硒化钙(CaSe)。此外,作为优选的碱金属的卤化物,例如可列举出:氟化锂(LiF)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氯化锂(LiCl)、氯化钾(KCl)以及氯化钠(NaCl)等。此外,作为优选的碱土类金属的卤化物,例如可列举出:氟化钙(CaF₂)、氟化钡(BaF₂)、氟化锶(SrF₂)、氟化镁(MgF₂)以及氟化铍(BeF₂)等氟化物、或氟化物以外的卤化物。

[0208] 除了上述无机化合物以外,还可以使用包含碱金属以及碱土类金属的有机金属络合物。作为优选的有机金属络合物的具体例,可列举出乙酰丙酮、二苯甲酰甲烷、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮等β-二酮类、8-羟基喹啉、2-吡啶甲酸等含杂环的配体与碱金属以及碱土类金属的络合物等。

[0209] 此外,可以在发光层5与电子传输层6之间,设置未图示的空穴阻挡层。通过设置空穴阻挡层,能抑制空穴向电子传输层6流入,能提高发光效率,并且还能延长有机EL元件1的寿命。在此,空穴阻挡层可以使用上述的电子传输材料来设置,优选设为通过共蒸镀(co-evaporation)等将两种以上的电子传输材料混合层叠而成的混合层。优选使空穴阻挡层所含有的电子传输材料的电离电位比发光层5的电离电位大。

[0210] 此外,可以在空穴传输层4与阳极3之间,设置未图示的空穴注入层。作为空穴注入层的构成材料,可以使用从上述的空穴传输层4的构成材料的具体例中适当选择的任意的构成材料,但优选以比空穴传输层4的构成材料低的电场强度向发光层5传输空穴的材料。

[0211] 实施例

[0212] 接着,对为了确认本发明的作用效果而实施的实施例进行说明。

[0213] 实施例1:基于使用了密度泛函方法的第一原理计算,评价阴离子状态下的氧化膦衍生物的稳定性

[0214] 计算程序使用GAMESS,在工作站上,根据下述的条件进行了结构的最优化以及生成热的计算。

[0215] • 中性分子、阳离子、阴离子片段:RHF(限制闭壳法)/6-31G(d)/B3LYP

[0216] • 阳离子、阴离子分子、中性片段:UHF(非限制开壳法)/6-31G(d)/B3LYP

[0217] 基于母离子的构象对以上的片段分子进行单点计算。

[0218] 根据它们的生成热,计算了式(1)所示的解离反应的键解离能(BDE:Bond Dissociation Energy)。

[0219] $M \rightarrow F1 + F2 \cdots \cdots (1)$

[0220] 此时的键解离能通过下述的式(2)求得。

[0221] $BDE = H_M - (H_{F1} + H_{F2}) \cdots \cdots (2)$

[0222] BDE:键解离能

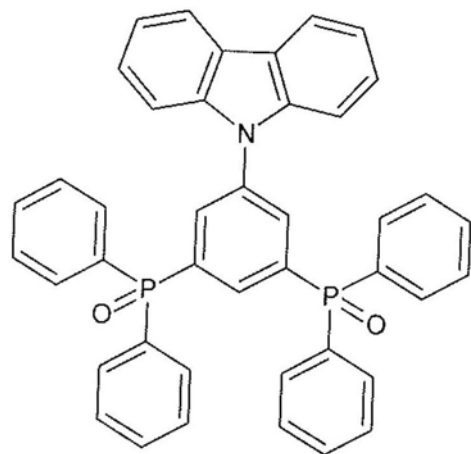
[0223] H_M :母体分子的生成热

[0224] H_{F1} 、 H_{F2} :各片段分子的生成热

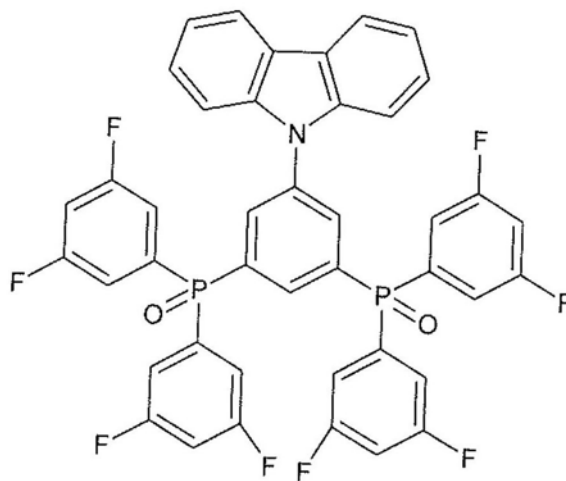
[0225] 在模型化合物系统中,确认能再现Lin等的计算结果,对下述的化合物进行了键解离能的计算。将导入了Lin等的例示化合物CzP02和作为吸电子基团的氟的F4CzP02的磷原子与外壳苯基/二氟苯基的P-C键的键解离能的计算结果在表1中示出。可知:当在氧化膦衍生物残基中导入吸电子基团的氟原子时,阴离子的BDE提高约10kcal/mol。

[0226] [化39]

[0227]



CzP02



F4CzP02

[0228] [表1]

[0229] 表1.CzP02与氟取代后的F4CzP02的BDE的比较

[0230]

	中性的BDE	阳离子的BDE	阴离子的BDE
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
CzP02	89.05	93.59	52.33
F4CzP02	86.69	94.66	63.19

[0231] 实施例2:电子传输材料的基本骨架的合成

[0232] 2,6-(对溴苯基)-4-联苯基吡啶的合成

[0233] [化40]

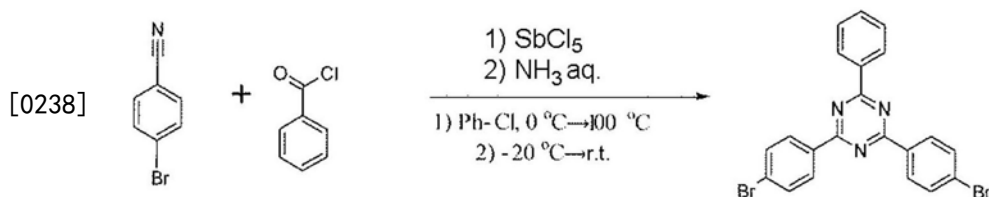


[0235] 将4-苯基苯甲醛(4.61g、25.3mmol)、4'-溴苯乙酮(10.1g、50.6mmol)、乙酸铵(25.1g、325mmol)加入至乙酸(63.4mL)中,并使其回流9小时。反应结束后,冷却至室温,滤取所析出的晶体,用乙醇进行了清洗。晶体通过二氯甲烷/IPA进行重结晶,得到了标题化合

物4.42g (产率:32%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 538, 540, 542

[0236] 2,4-双(4-溴苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪的合成

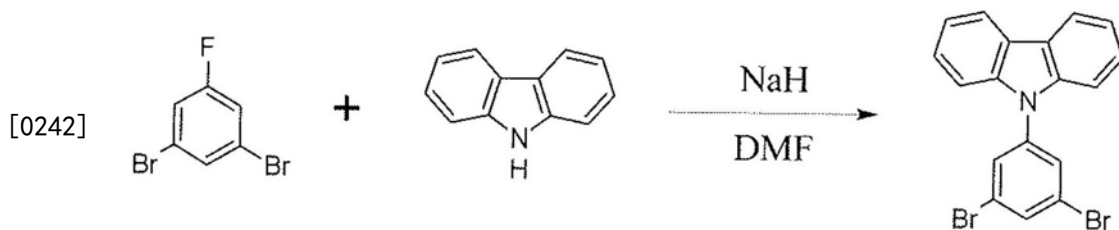
[0237] [化41]



[0239] 将苯甲酰氯 (3.51g、25mmol)、4-溴苯腈 (9.10g、50mmol) 溶解至氯苯 (37.5mL) 中, 冷却至0℃。向该溶液中滴加氯化锑(V) (7.48g、25mmol), 在室温下搅拌20分钟, 在100℃下搅拌2小时。反应结束后, 冷却至-20℃, 一边剧烈搅拌, 一边加入25%氨水 (20mL), 进行了骤冷 (quench)。在室温下加入氯苯 (25mL), 通过共沸去除水。将残渣加热至130℃并趁热过滤。将滤纸上的残留物加入至氯仿 (25mL) 中, 进行加热并再次趁热过滤。向所得到的滤液加入甲醇 (50mL), 滤取所产生的沉淀, 得到了标题化合物7.00g (产率:60%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 465, 467, 469

[0240] 1,3-二溴-5-(吡啶-9-基)-苯的合成

[0241] [化42]

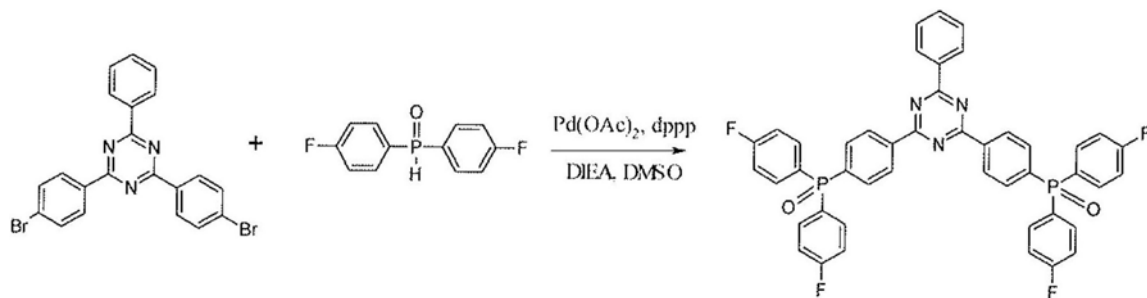


[0243] 使55%氢化钠 (500mg、1.5mmol) 悬浮于DMF (20ml), 加入吡啶 (1.67g、10mmol), 将该悬浮液加热至80℃而使其溶解。接着, 滴加1,3-二溴-5-氟苯 (2.54g、10mmol), 在100℃下进行了16小时加热搅拌。将反应混合物冷却至室温, 用冰水进行了骤冷。用二氯甲烷萃取该水溶液, 将所得到的有机层用硫酸镁进行干燥, 并在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化, 通过庚烷进行重结晶, 得到了标题化合物1.63g (产率:41%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 402

[0244] 2,6-双(4-(双(3,5-二氟苯基)磷酰基)苯基)-4-(4-苯基苯基)吡啶的合成

[0245] [化43]

[0246]



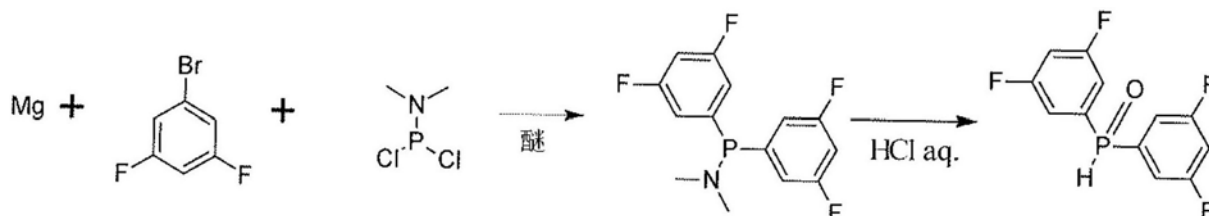
[0247] 将2,4-双(4-溴苯基)-4-苯基-1,3,5-三嗪 (572mg、1.0mmol)、二(4-氟苯基)氧化膦 (F2DPP0) (572mg、2.4mmol)、乙酸钯 (22.5mg、0.10mmol)、dppp (82.5mg、0.20mmol)、二异

丙基乙基胺 (3.2mL) 加入至DMSO (6.4mL) 中,在100℃下搅拌20小时。反应结束后,注入饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥之后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,得到了淡绿色固体634mg。将所得到的固体通过环己烷/乙醇进行重结晶,得到了标题化合物348mg (产率:44%)。FAB-MS (m/z) = 782

[0248] 双(3,5-二氟苯基)氧化膦(F4DPP0)的合成

[0249] [化44]

[0250]

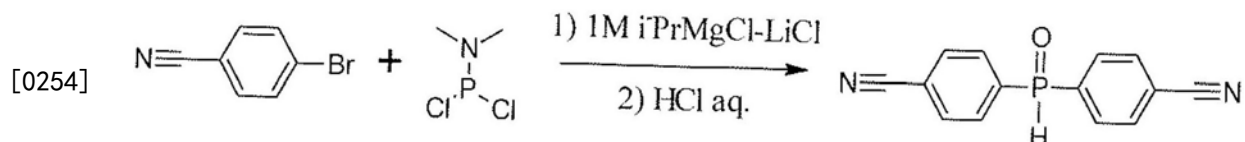


[0251] 将1-溴-3,5-二氟苯(25.0g、130mmol)-醚溶液65mL经30分钟滴加至Mg(3.16g、130mmol)。滴加结束后,在室温下搅拌2小时。接着,冷却至-20℃,加入二氯(二甲基氨基)膦(9.49g、65mmol),在-20℃下搅拌15分钟,在室温下搅拌1小时。接着,用冰浴进行冷却,加入12N盐酸(24mL、780mmol),在0℃下搅拌20分钟,在室温下搅拌17小时。反应结束后,用二氯甲烷进行稀释,用水、饱和NaHCO₃水溶液进行清洗,用硫酸镁进行干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,得到了标题化合物10.0g (产率:38%)。

APCI-TOF-MS (m/z) = 275

[0252] 二(4-氰基苯基)氧化膦的合成

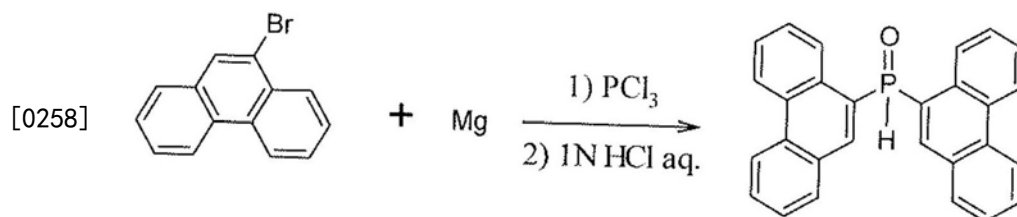
[0253] [化45]



[0255] 将1M氯化二异丙基镁-氯化锂络合物-THF溶液(34mL、34mmol)冷却至0℃,加入4-溴苯腈(6.19g、34mmol),在0℃下进行搅拌。4小时后滴加1.5M二氯二甲基酰胺膦-THF溶液(13mL、19.5mmol),搅拌2小时。接着,加入12N HCl(8mL),在室温下搅拌一夜。反应结束后,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥后,在减压下进行浓缩,将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化。将所得到的固体用环己烷进行重结晶,得到了标题化合物1.10g (产率:26%)。

[0256] 二-9-菲基氧化膦(DPhenPO)的合成

[0257] [化46]



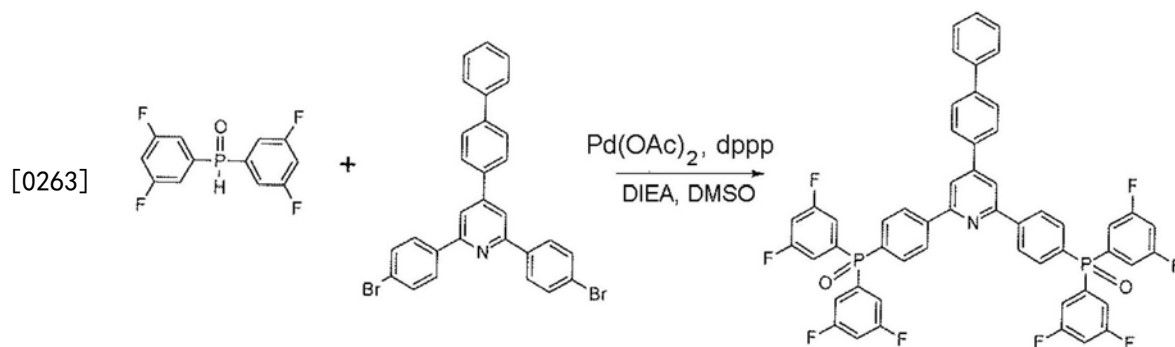
[0259] 将9-溴菲(25.7g、100mmol)-THF溶液(50mL)经30分钟滴加至Mg(2.43g、100mmol)。滴加结束后,进行了回流。2小时后,冷却至室温,加入THF(30mL),经30分钟滴加至冷却至0

℃的三氯化磷(7.55g、50mmol)-THF溶液(30mL)。滴加结束后,在室温下搅拌18小时。接着,加入1N盐酸(100mL),在室温下搅拌1小时。滤取所产生的沉淀,进一步用甲苯清洗沉淀,减压干燥后,得到了标题化合物13.4g(产率:60%)。

[0260] APCI-TOF-MS (m/z) = 403

[0261] 2,6-双(4-(双(3,5-二氟苯基)膦酰基)苯基)-4-(4-苯基苯基)吡啶的合成

[0262] [化47]

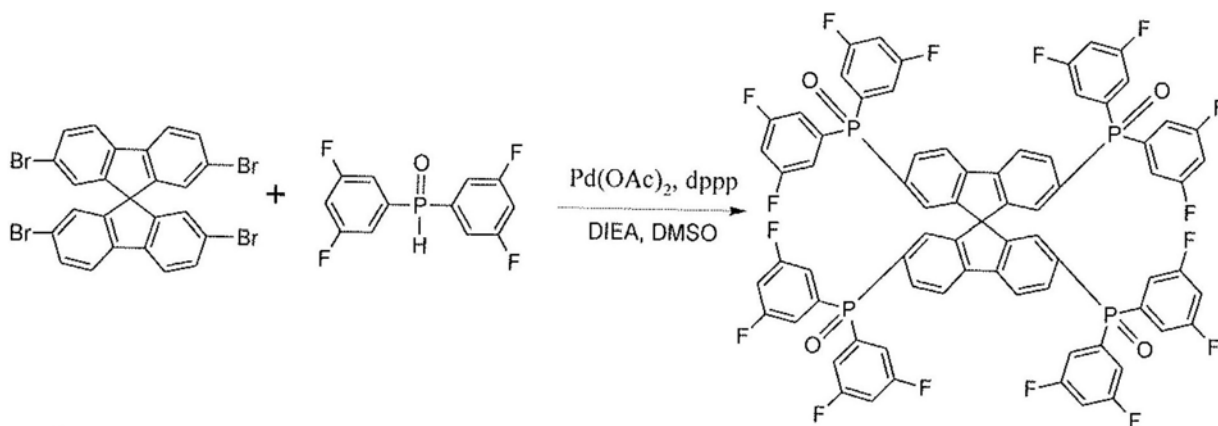


[0264] 将2,6-双(4-溴苯基)-4-(4-苯基苯基)吡啶(498mg、0.92mmol)、F4DPP0(603mg、2.2mmol)、乙酸钡(20.7mg、0.092mmol)、dppp(75.9mg、0.184mmol)、二异丙基乙基胺(2.9mL)加入至DMSO(5.8mL)中,在100℃下搅拌22小时。反应结束后,注入至饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,得到了淡绿色固体758mg。将所得到的固体通过庚烷/乙醇进行重结晶,得到了标题化合物341mg(产率:40%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 928

[0265] 2,2',7,7'-四(双(3,5-二氟苯基)膦酰基)-9,9'-螺二芴的合成

[0266] [化48]

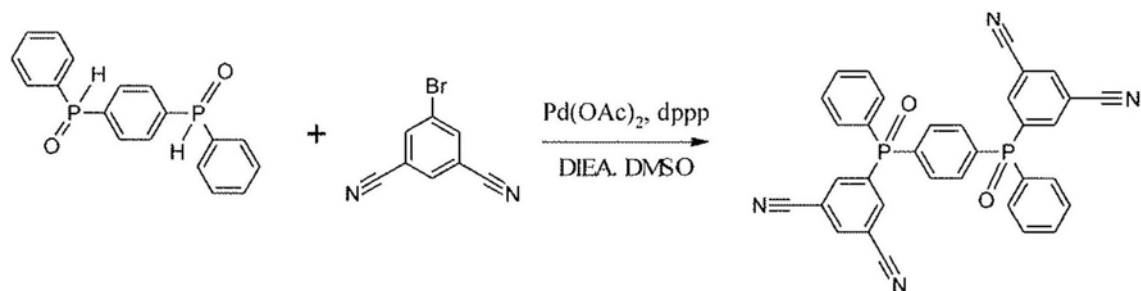
[0267]



[0268] 将2,2',7,7'-四溴-9,9'-螺二芴(134mg、0.21mmol)、F4DPP0(348mg、1.27mmol)、乙酸钡(20.7mg、0.092mmol)、dppp(75.9mg、0.184mmol)、二异丙基乙基胺(1.34mL)溶解至DMSO(2.8mL)中,在100℃下搅拌24小时。反应结束后,注入至饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁进行干燥,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,得到了白色固体132mg。将所得到的晶体进一步通过庚烷/乙醇进行重结晶,得到了标题化合物102mg(产率:35%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 1405

[0269] 1,3-双(双(3,5-二氟苯基)膦酰基)-5-(咪唑-9-基)苯的合成

[0279]

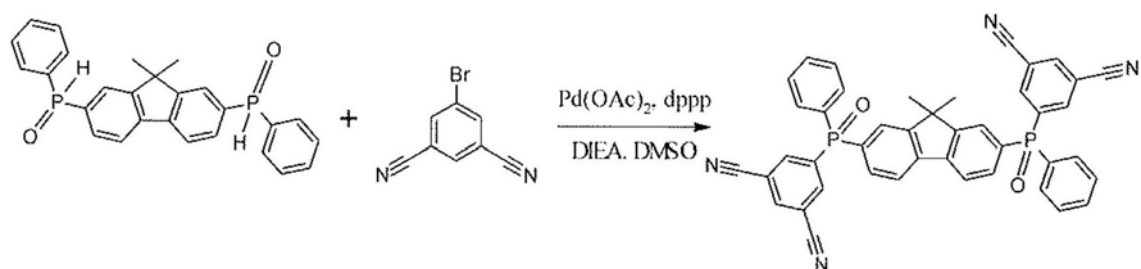


[0280] 将1,4-双(苯基膦酰基)苯(219mg、0.672mmol)、5-溴-1,3-苯二腈418mg、2.02mmol)、乙酸钯(15.1mg、0.0672mmol)、dppp(55.3mg、0.134mmol)、DIEA(2.2mL)加入至DMSO(4.4mL)中,在100℃下搅拌一夜。反应结束后,注入至水中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行了纯化。将所得到的固体通过环己烷/乙醇进行重结晶,得到了标题化合物271mg(产率:31%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 579

[0281] 2,7-双(3,5-二氰基苯基(苯基)膦酰基)-9,9-二甲基芴的合成

[0282] [化52]

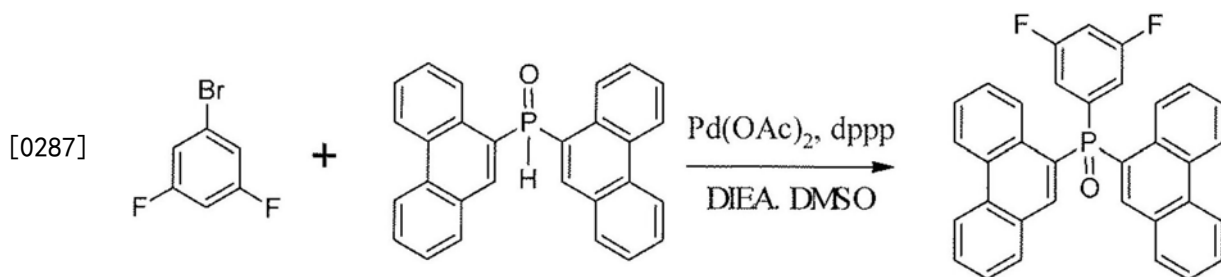
[0283]



[0284] 将2,7-双(苯基膦酰基)-9,9-二甲基芴(371mg、0.838mmol)、5-溴-1,3-苯二腈(520mg、2.51mmol)、乙酸钯(28.1mg、0.125mmol)、dppp(103mg、0.251mmol)、DIEA(4.2mL)加入至DMSO(8.4mL)中,在100℃下搅拌24小时。反应结束后,注入至水中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,将所得到的固体通过升华纯化进行纯化,得到了标题化合物240mg(产率:41%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 694

[0285] 3,5-二氟苯基-二菲基氧化膦的合成

[0286] [化53]



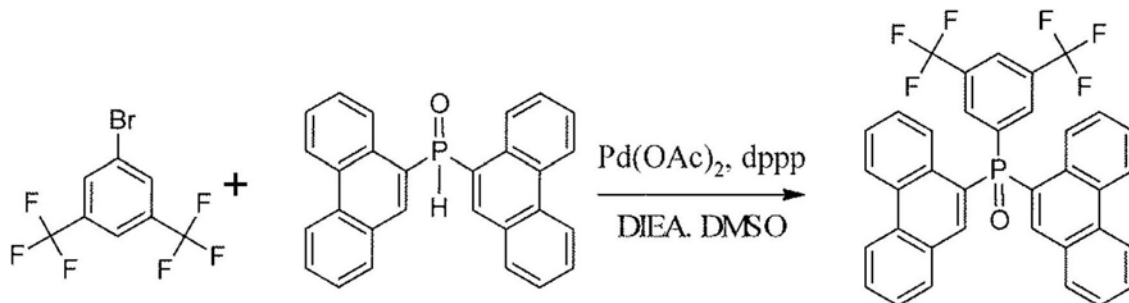
[0288] 将3,5-二氟苯基-1-溴苯(579mg、3.0mmol)、二菲基氧化膦(1.01mg、2.5mmol)、乙酸钯(16.8mg、0.075mmol)、dppp(61.9mg、0.15mmol)、DIEA(1.7mL)加入至DMSO(3.3mL)中,在100℃下搅拌24小时。反应结束后,注入至水中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸

镁干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,将所得到的固体通过甲苯进行重结晶,得到了标题化合物411mg(产率:32%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 515

[0289] 3,5-二(三氟甲基)苯基-二萘基氧化膦的合成

[0290] [化54]

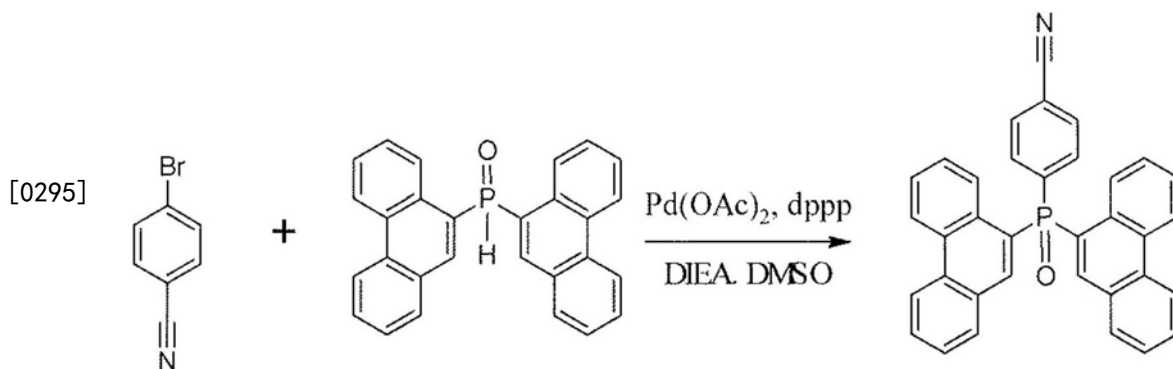
[0291]



[0292] 将3,5-二氟苯基-1-溴苯(879mg、3.0mmol)、二萘基氧化膦(1.01g、2.5mmol)、乙酸钯(16.8mg、0.075mmol)、dppp(61.9mg、0.15mmol)、DIEA(1.7mL)加入至DMSO(3.3mL)中,在100℃下搅拌24小时。反应结束后,注入至水中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,将所得到的固体通过甲苯进行重结晶,得到了标题化合物430mg(产率:28%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 615

[0293] 4-氰基苯基-二萘基氧化膦的合成

[0294] [化55]



[0296] 将3,5-二氟苯基-1-溴苯(546mg、2.5mmol)、二萘基氧化膦(1.01g、3.0mmol)、乙酸钯(16.8mg、0.075mmol)、dppp(61.9mg、0.15mmol)、DIEA(1.7mL)加入至DMSO(3.3mL)中,在100℃下搅拌24小时。反应结束后,注入至水中,用二氯甲烷进行了萃取。将有机层用硫酸镁干燥后,在减压下进行了浓缩。将所得到的残渣通过柱色谱法进行纯化,将所得到的固体通过甲苯进行重结晶,得到了标题化合物504mg(产率:40%)。APCI-TOF-MS (m/z) = 504

[0297] 实施例3:层叠型有机EL元件(有机电致发光元件)的制作以及评价

[0298] 1.层叠型有机EL元件(有机电致发光元件)的制作

[0299] 在150nm的ITO玻璃(□50mm Geomatec制)上制作了0.023cm²的层叠型有机EL元件(红色磷光元件或者绿色荧光元件)。基板用碱洗涤剂(关东化学制)、超纯水、丙酮(和光纯药制)进行超声波清洗(各5分钟),用2-丙醇(和光纯药制)进行煮沸清洗(5分钟),接着进行了UV/O₃清洗(15分钟)。

[0300] (1) 红色磷光元件

[0301] 空穴注入层的有机膜利用旋涂法在作为阳极的ITO玻璃上进行了成膜,空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层的有机膜利用真空蒸镀法在作为阳极的ITO玻璃上进行了成膜。各层的材料、成膜条件如下所述。实施掺杂的发光层的主体材料与客体材料之比通过利用石英振子膜厚计进行监视并调整蒸镀速度来进行了调整。

[0302] • 空穴注入层:PEDOT-PSS (AI4083 (Heraeus制)) (40nm)

[0303] 旋涂2700rpm×45sec (大气气氛)

[0304] 烘烤200℃60min (大气气氛)

[0305] • 空穴传输层:α-NPD (N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺:参照下式) (40nm)

[0306] 蒸镀速度1 Å/秒、室压 $<1 \times 10^{-4}$ Pa

[0307] • 发光层 (30nm)

[0308] 主体材料:实施例2中合成的有机电子传输材料

[0309] 发光材料(客体材料):Ir(piq)₃(参照下式)、6重量%

[0310] 蒸镀速度1 Å/秒、室压 $<1 \times 10^{-4}$ Pa

[0311] • 空穴阻挡层:BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基菲咯啉:参照下式) (10nm)

[0312] 蒸镀速度1 Å/秒、室压 $<1 \times 10^{-4}$ Pa

[0313] • 电子传输层:Alq₃ (三(8-羟基喹啉)铝:参照下式) (30nm)

[0314] 蒸镀速度1 Å/秒、室压 $<1 \times 10^{-4}$ Pa

[0315] (2) 绿色荧光元件

[0316] 空穴传输层、发光层、电子传输层的有机膜利用真空蒸镀法在作为阳极的ITO玻璃上进行了成膜。各层的材料、成膜条件如下所述。实施掺杂的电子传输层的主体材料与客体材料之比通过利用石英振子膜厚计进行监视并调整蒸镀速度来进行了调整。

[0317] • 空穴传输层:α-NPD (40nm)

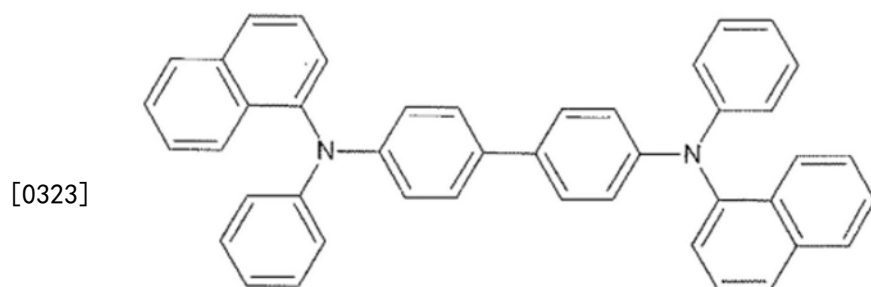
[0318] 蒸镀速度1 Å/秒、室压 $<1 \times 10^{-4}$ Pa

[0319] • 发光层:Alq₃ (20nm)

[0320] 蒸镀速度1 Å/秒、室压 $<1 \times 10^{-4}$ Pa

[0321] • 电子传输层:实施例2中合成的有机电子传输材料 (30nm) 或者在所合成的有机电子传输材料中掺杂10重量%Li_q掺杂。

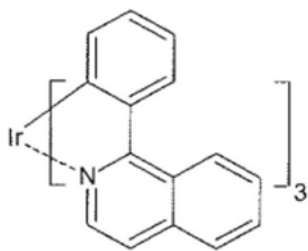
[0322] [化56]



α-NPD

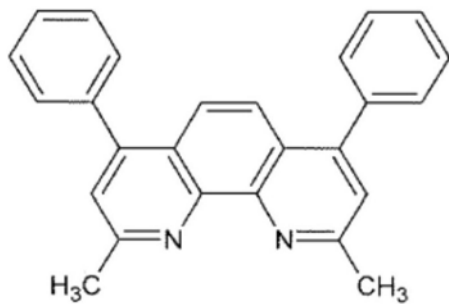
[0324] [化57]

[0325]

Ir (p i q)₃

[0326]

[化58]

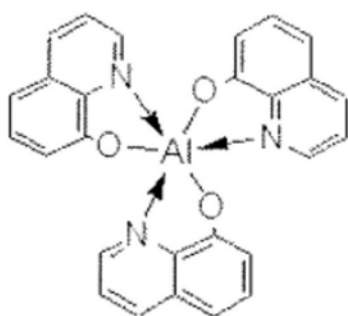


[0327]

BCP

[0328]

[化59]

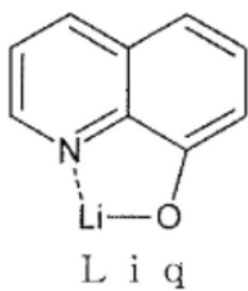


[0329]

Alq₃

[0330]

[化60]



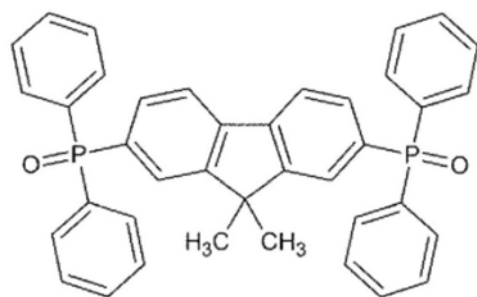
[0331]

L i q

[0332]

[化61]

[0333]



DPP02DMF1u

[0334] 阴极 (LiF/Al) 的蒸镀使用了室压 $< 1 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空蒸镀装置。对于蒸镀速度，针对 LiF 设为 $0.1 \text{ \AA/s}$ ，针对 Al 设为 $5 \text{ \AA/s}$ 。所有的元件在 N_2 气氛下进行了密封。阴极的成膜完成后，将元件立即移动至氮气置换后的手套箱 (vac 制、水分浓度 1ppm 以下、氧浓度 1ppm 以下) 内，用粘贴有干燥片剂 (DYNIC 制) 的玻璃盖 (CLIMBING 制) 对元件进行了密封。

[0335] 2. 层叠型有机 EL 元件的寿命的测定

[0336] 将层叠型有机 EL 元件设置于 25°C 恒定的恒温槽内，使用寿命评价测定装置 (九州计测器制) 测定了伴随恒定电流连续驱动的亮度、电压的变化。

[0337] 3. 结果

[0338] 将上述测定结果在表 2 以及表 3 中示出。表 2 表示红色磷光元件的有机电子传输材料 (I) ~ (XI) 的评价结果。表 3 表示绿色荧光元件的有机电子传输材料 (I) ~ (XI) 的评价结果。此外，将 DPP02DMF1u 用作有机电子传输材料的比较例的结果也一并示出。需要说明的是，表 2 以及表 3 中的半衰寿命实测栏的括号内的显示是表示测定中途产生了短路的情况。根据下述的表可知，有机电子传输材料 (I) ~ (XI) 具有高寿命、耐久性优异。

[0339] [表 2]

材料	半衰寿命 (相对值)
I	236
II	53
III	154
IV	586
V	19
VI	2.3
VII	18
X	57
XI	168
比较例	4.3

[0340]

[0341] [表3]

	材料	半衰寿命 (相对值)
	I	115
	I:Liq	558
[0342]	II	163
	II:Liq	105
	III	53
	III:Liq	196
	比较例	1

[0343] 需要说明的是,本发明能实施各种实施方式以及变形,而不会脱离本发明的广义的精神和范围。此外,上述的实施方式用于说明本发明,而并不对本发明的范围进行限定。就是说,本发明的范围由权利要求书的范围进行表示,而不是实施方式。而且,在权利要求书的范围内及与其同等的发明的意义的范围内实施的各种变形视为在本发明的范围内。

[0344] 本申请基于2015年12月28日所申请的日本专利申请2015-257189号。将日本专利申请2015-257189号的整个说明书、权利要求书、附图作为参照而引入本说明书中。

[0345] 附图标记说明:

[0346] 1 有机EL元件

[0347] 2 透明基板

[0348] 3 阳极

[0349] 4 空穴传输层

[0350] 5 发光层

[0351] 6 电子传输层

[0352] 7 阴极

[0353] 8 密封构件

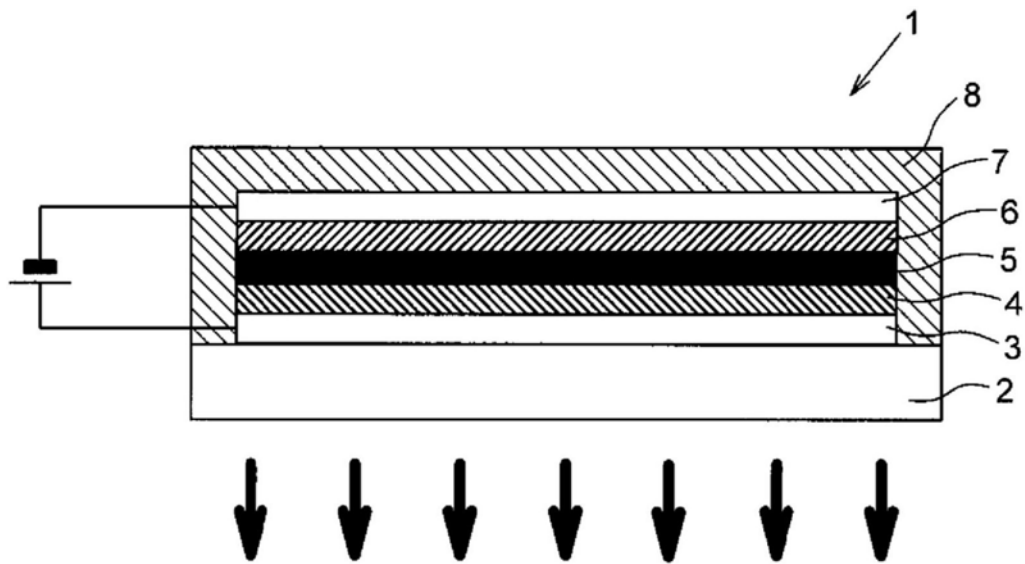


图1

专利名称(译)	有机电子传输材料以及使用了该有机电子传输材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN108475735A	公开(公告)日	2018-08-31
申请号	CN201680076801.3	申请日	2016-11-16
[标]申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
[标]发明人	渡边正敬 小坪正信 福岛智子 模泉 纳户光治		
发明人	渡边正敬 小坪正信 福岛智子 模泉 纳户光治		
IPC分类号	H01L51/50 C07F9/53 C09K11/06		
CPC分类号	C07F9/5325 C07F9/5329 C07F9/5728 C07F9/58 C07F9/60 C07F9/6521 C07F9/65586 C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/0056 H01L51/5012		
代理人(译)	吕琳		
优先权	2015257189 2015-12-28 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电子传输材料，其特征在于，包含下述式(1)所示的氧化磷衍生物。R1表示具有芳基以及杂芳基的一方或者双方，并且可以具有一个或多个氧化磷基团的原子团，R2～R11分别独立地表示选自自由氢原子、卤素原子、氰基、硝基、羧基、甲酰基、羰基、烷氧基羰基以及三氟甲基构成的组中的原子或原子团。

