



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105009316 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201480010136.9

(22)申请日 2014.02.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105009316 A

(43)申请公布日 2015.10.28

(30)优先权数据

2013-038758 2013.02.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/054330 2014.02.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/132922 JA 2014.09.04

(73)专利权人 新日铁住金化学株式会社

地址 日本东京千代田区外神田四丁目14番
1号

(72)发明人 三宫瑠美 古森正树 多田匡志

甲斐孝弘 山本敏浩

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C07F 5/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

EP 0370236 B1,1991.12.27,

JP 特许第4564584号 B1,2010.08.06,

CN 102372718 A,2012.03.14,

CN 102827196 A,2012.12.19,

WO 2012/116242 A1,2012.08.30,

审查员 王新建

权利要求书4页 说明书66页 附图1页

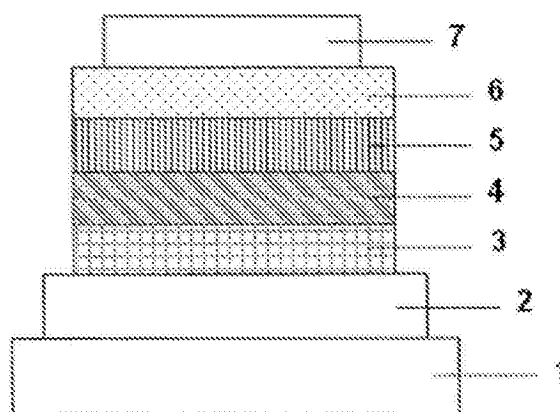
(54)发明名称

有机电场发光元件用硼化合物以及有机电场发光元件

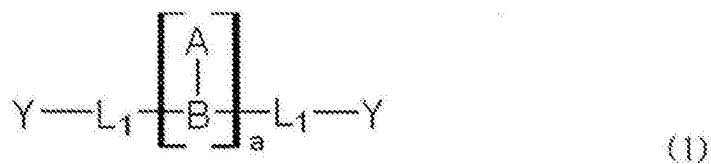
(57)摘要

本发明提供一种有机电场发光元件用硼化合物以及有机电场发光元件,所述有机电场发光元件以及其中使用的有机电场发光元件用硼化合物在发光特性、驱动电压及耐久性方面及实用上令人满意。本发明的有机电场发光元件是在基板上层叠阳极、包含发光层的多个有机层以及阴极而成的有机电场发光元件,并且在选自发光层、电洞传输层、电子传输层、电洞阻挡层及电子阻挡层中的至少一个有机层中,含有分子内具有两个吡啶并咪唑基的硼化合物。该硼化合物是由

CN 105009316 B



1. 一种有机电场发光元件用硼化合物,其是由下述通式(1)或通式(2)所表示,



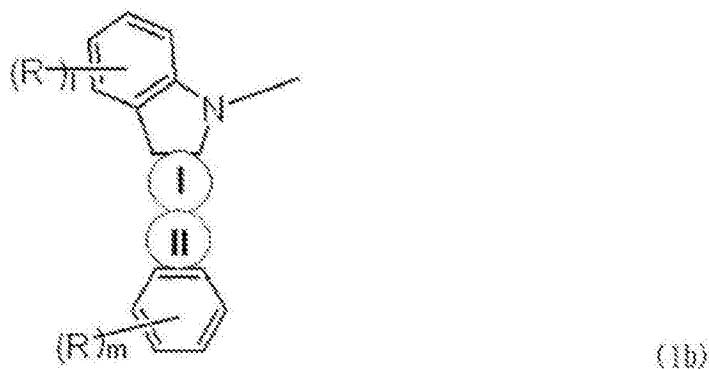
此处,

L_1 独立地表示选自经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基以及该经取代或未经取代的芳香族烃基及芳香族杂环基的芳香族环连结两个~六个而构成的连结芳香族基中的二价或三价基,连结芳香族基可以是直链状,也可以是分支状,所连结的芳香族环可相同,也可不同;

Z 表示式(1a)所表示的含硼基;

A 独立地表示氢、氘、碳数1~12的烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、碳数1~12的烷氧基、羟基、氯、溴、氟、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或者经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基,在 A 为烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳香族烃基、或者芳香族杂环基的情况下,邻接的这些基团或这些基团所具有的取代基可相互键结而形成环,这些环可以是包含硼的杂环,也可以是稠环;

Y 独立地表示下述式(1b)所表示的吡啶并咪唑基;



此处,

环I表示在任意的位置与邻接环进行缩合的式(1c)所表示的芳香族烃环,环II表示在任意的位置与邻接环进行缩合的式(1d)所表示的杂环; L_2 与所述 L_1 为相同含意,为 $c+1$ 价基;

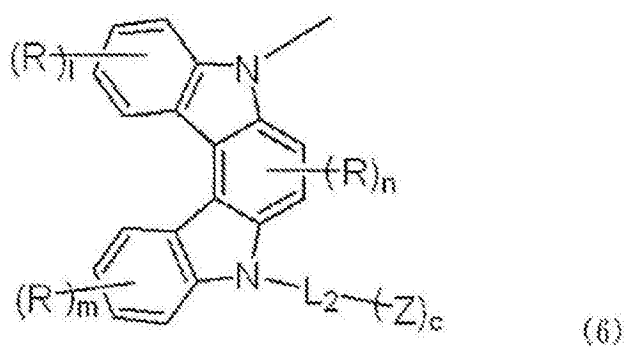
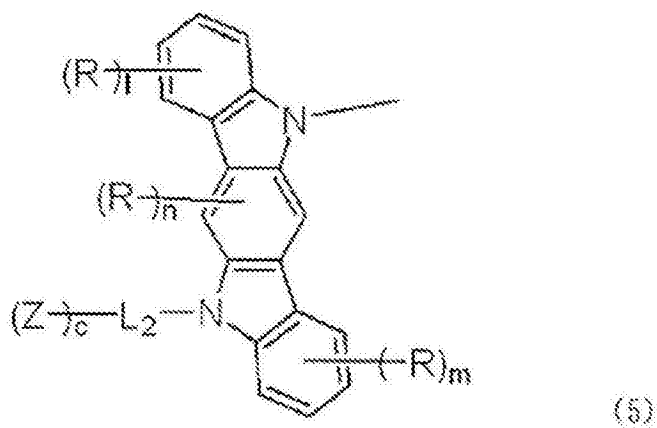
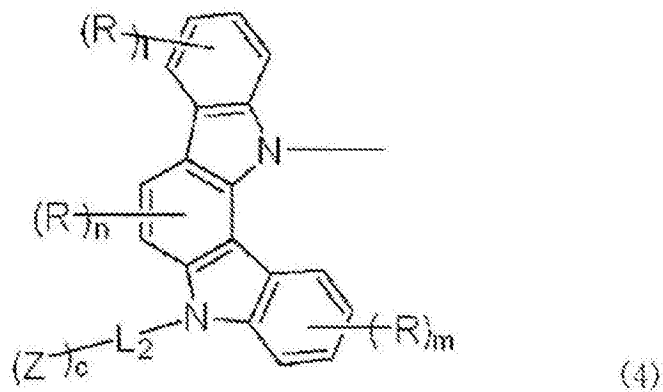
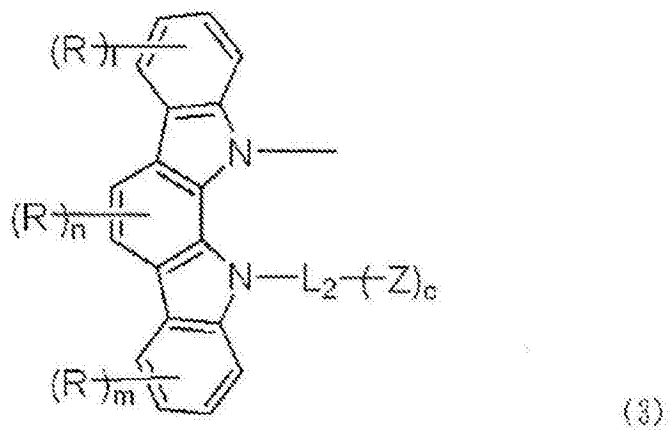
Z与通式(2)的Z为相同含意,在存在多个Z的情况下,分别可相同,也可不同;

R表示:氘、碳数1~12的烷基、碳数7~19的芳烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、氰基、碳数2~24的二烷基氨基、碳数6~36的二芳基氨基、碳数14~38的二芳烷基氨基、氨基、硝基、碳数2~12的酰基、碳数2~12的烷氧基羰基、羧基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷基磺酰基、碳数1~12的卤代烷基、羟基、酰胺基、苯氧基、碳数1~12的烷基硫基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或者式(1a)所表示的含硼基;

I及m分别独立地表示0~4的整数,n表示0~2的整数;

a及b表示0或1的整数,c表示0~5的整数;其中,通式(1)中, $I+m+n+a+c \geq 1$,通式(2)中, $I+m+n+b+c \geq 1$,在 $a+c$ 或 $b+c$ 为0的情况下,至少一个R表示式(1a)所表示的含硼基;另外,在I、m、n、b及c为2以上的情况下,多个R及Z分别可相同,也可不同。

2. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用硼化合物,其中通式(1)及通式(2)中,Y为通式(3)~通式(6)的任一个所表示的吡啶并咪唑基,



此处，

L_2 、 Z 、 R 、 I 、 m 、 n 及 c 与式(1b)为相同含意。

3. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用硼化合物，其中A分别独立地为碳数1~12的烷基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或者经取代或未经取代的碳数3

~17的芳香族杂环基。

4. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用硼化合物, 其中L₁及L₂的至少一个为具有缩环结构的基团。

5. 一种有机电场发光元件, 其包括包含根据权利要求1至4中任一项所述的有机电场发光元件用硼化合物的有机层。

6. 根据权利要求5所述的有机电场发光元件, 其特征在于: 包含有机电场发光元件用硼化合物的有机层为选自发光层、电洞传输层、电洞注入层、电子传输层及电子注入层中的至少一层。

7. 根据权利要求5所述的有机电场发光元件, 其中包含有机电场发光元件用硼化合物的有机层为发光层, 且该发光层含有磷光发光性掺杂剂及该有机电场发光元件用硼化合物作为主体材料。

有机电场发光元件用硼化合物以及有机电场发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的有机电场发光元件用硼化合物以及使用其的有机电场发光元件,详细而言,涉及一种对包含有机化合物的发光层施加电场而发射出光的薄膜型装置。

背景技术

[0002] 通常,有机电场发光元件(以下称为有机电致发光(ElectroLuminescent,EL)元件)的最简单的结构包括发光层以及夹持该层的一对对向电极。即,有机EL元件中利用如下现象:若对两电极间施加电场,则自阴极注入电子,自阳极注入电洞,这些电子及电洞在发光层中进行再结合而发射出光。

[0003] 近年来,开发出使用有机薄膜的有机EL元件。特别是为了提高发光效率,出于提高自电极注入载体的效率的目的而进行电极的种类的最佳化,通过开发出在电极间以薄膜的形式设置有包含芳香族二胺的电洞传输层以及包含8-羟基喹啉铝络合物(以下称为Alq3)的发光层的元件,与现有的使用蒽等单晶的元件相比较,发光效率得到大幅度的改善,因此着眼于对具有自发光·高速响应性等特点的高性能平板的实用化而不断推进。

[0004] 另外,作为提高元件的发光效率的尝试,也研究不使用萤光而是使用磷光。以所述设置有包含芳香族二胺的电洞传输层及包含Alq3的发光层的元件为代表的多种元件利用萤光发光,但通过使用磷光发光,即利用源自三重激发状态的发光,与现有的使用萤光(单重态)的元件相比,期待3倍~4倍左右的效率提高。出于该目的,已研究将香豆素衍生物或二苯甲酮衍生物作为发光层,但仅获得极低的亮度。另外,作为利用三重态状态的尝试,已研究使用铕络合物,但这仍未达到高效率的发光。近年来,如专利文献1所列举那样,出于发光的高效率化或长寿命化的目的,正以铕络合物等有机金属络合物为中心,对磷光发光掺杂剂材料进行大量研究。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特表2003-515897号公报

[0008] 专利文献2:日本专利特开2001-313178号公报

[0009] 专利文献3:日本专利特开平11-162650号公报

[0010] 专利文献4:日本专利特开平11-176578号公报

[0011] 专利文献5:W02007/063754号公报

[0012] 专利文献6:W02008/149691号公报

[0013] 专利文献7:KR10-2011-132721号公报

[0014] 专利文献8:日本专利特开2011-71460号公报

[0015] 为了获得高的发光效率,所使用的主体材料与所述掺杂剂材料同时变得重要。作为主体材料而提出的代表性的可列举专利文献2中介绍的咔唑化合物的4,4'-双(9-咔唑基)联苯(4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl,以下称为CBP)。在CBP作为三(2-苯基吡啶)铕

络合物(以下称为Ir(ppy)₃)所代表的绿色磷光发光材料的主体材料来使用的情况下,在容易流动电洞而难以流动电子的特性上,电荷注入平衡崩塌,过剩的电洞向电子传输层侧流出,结果,源自Ir(ppy)₃的发光效率下降。

[0016] 如上所述,为了利用有机EL元件获得高的发光效率,需要具有高的三重态激发能量、且在两电荷(电洞·电子)注入传输特性上取得平衡的主体材料。进而,期望电化学性质稳定、且具备与高耐热性同时优异的非晶稳定性的化合物,要求进一步的改良。

[0017] 专利文献3中公开了具有二苯基氨基的吡啶并咔唑(indolocarbazole)化合物作为电洞传输材料。专利文献4中公开了二苯基吡啶并咔唑化合物作为电洞传输材料。专利文献5及专利文献6中公开了分子内含有两个吡啶并咔唑基的化合物作为磷光主体材料,且公开了使用该化合物的有机EL元件改善发光效率,成为具有高的驱动稳定性的。

[0018] 专利文献1~专利文献6均公开了将具有吡啶并咔唑骨架的化合物用于有机EL元件,但未公开在吡啶并咔唑骨架上具有含硼基的化合物。另外,专利文献7中揭示了将两个吡啶并咔唑基连结的取代基以及在吡啶并咔唑骨架上取代有多种取代基的化合物,但未揭示将两个吡啶并咔唑基连结的基团或者在吡啶并咔唑骨架上具有含硼基的化合物。进而,专利文献8中公开了具有含硼基作为将三个吡啶并咔唑基连结的基团的化合物,但未揭示具有含硼基作为将两个吡啶并咔唑基连结的基团的化合物。

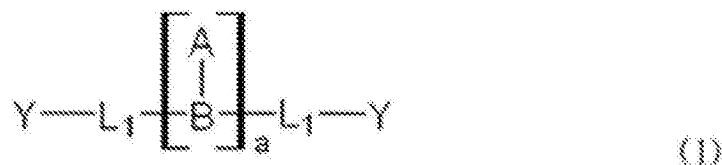
发明内容

[0019] 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确保低驱动电压等驱动时的稳定性。本发明鉴于所述现状,目的在于提供一种具有高效率且驱动时的高亮度稳定性的在实用上有用的有机EL元件以及适合于该有机EL元件的化合物。

[0020] 本发明人等人进行了积极研究,结果发现,通过将具有特定结构的吡啶并咔唑骨架的化合物用作有机EL元件而显示出优异的特性,从而完成本发明。

[0021] 本发明的有机电场发光元件用化合物是由下述通式(1)或通式(2)的任一个所表示。

[0022] [化1]



[0023]



[0024] 式中,L₁独立地表示选自经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或

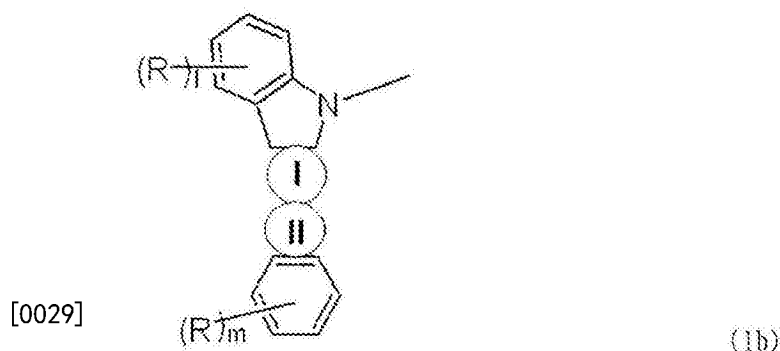
未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、以及该经取代或未经取代的芳香族烃基及芳香族杂环基的芳香族环连结两个~六个而构成的连结芳香族基中的二价或三价基,连结芳香族基可以是直链状,也可以是分支状,连结的芳香族环可相同,也可不同。另外,在一分子中包含两个 L_1 的情况下,这些 L_1 可相同,也可不同。

[0025] Z表示式(1a)所表示的含硼基。

[0026] A独立地表示氢、氘、碳数1~12的烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、碳数1~12的烷氧基、羟基、氯、溴、氟、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或者经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基,在A为烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳香族烃基、或者芳香族杂环基的情况下,邻接的这些基团或者这些基团所具有的取代基可相互键结而形成环,这些环可以是包含B的杂环,也可以是稠环。

[0027] Y独立地表示下述式(1b)所表示的吡啶并咪唑基。

[0028] [化2]



[0030] 此处,环I表示在任意的位置与邻接环进行缩合的式(1c)所表示的芳香族烃环,环II表示在任意的位置与邻接环进行缩合的式(1d)所表示的杂环。 L_2 与所述 L_1 为相同含意,为 $c+1$ 价基。

[0031] Z与通式(2)的Z为相同含意,在存在多个Z的情况下,分别可相同,也可不同。

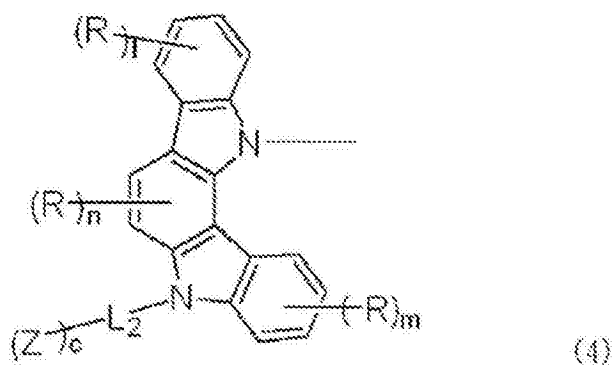
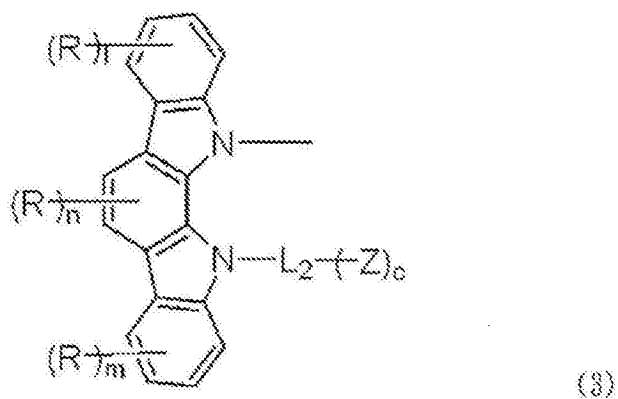
[0032] R表示氘、碳数1~12的烷基、碳数7~19的芳烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、氰基、碳数2~24的二烷基氨基、碳数6~36的二芳基氨基、碳数14~38的二芳烷基氨基、氨基、硝基、碳数2~12的酰基、碳数2~12的烷氧基羰基、羧基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷基磺酰基、碳数1~12的卤代烷基、羟基、酰胺基、苯氧基、碳数1~12的烷基硫基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或者式(1a)所表示的含硼基。

[0033] I及m分别独立地表示0~4的整数,n表示0~2的整数。

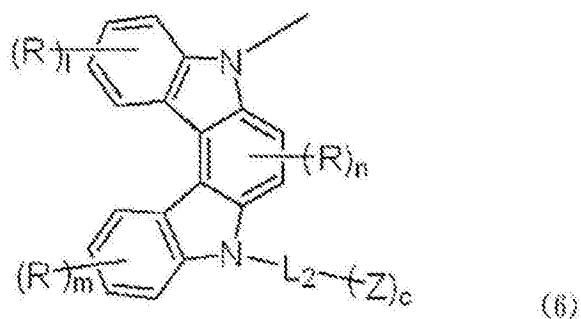
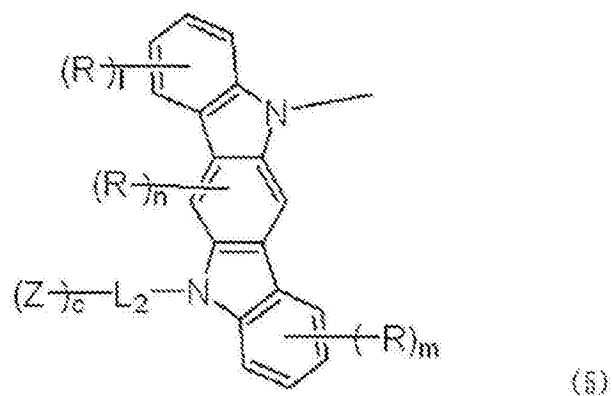
[0034] 通式(1)及通式(2)中,a及b表示0或1的整数,c表示0~5的整数。其中,通式(1)中, $I+m+n+a+c \geq 1$,通式(2)中, $I+m+n+b+c \geq 1$,在 $a+c$ 或 $b+c$ 为0的情况下,至少一个R表示式(1a)所表示的含硼基。另外,在I、m、n、b及c为2以上的情况下,多个R及Z分别可相同,也可不同。

[0035] 通式(1)及通式(2)中,Y可列举通式(3)~通式(6)的任一个所表示的吲哚并咪唑基。

[0036] [化3]



[0037]



[0038] (此处,L₂、Z、R、I、m、n及c与式(1b)~式(1d)为相同含意。)

[0039] 通式(1)及通式(2)中,A分别独立地可列举碳数1~12的烷基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或者经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基。另外,L₁

及L₂可列举L₁及L₂的至少一个具有缩环结构的基团。

[0040] 另外,本发明为包括包含所述有机电场发光元件用硼化合物的有机层的有机电场发光元件。

[0041] 本发明的有机电场发光元件的其他态样为所述的有机电场发光元件,其中包含有机电场发光元件用硼化合物的有机层为选自发光层、电洞传输层、电洞注入层、电子传输层及电子注入层中的至少一个层。进而,另一态样为所述的有机电场发光元件,其中包含有机电场发光元件用硼化合物的有机层为发光层,且该发光层含有磷光发光性掺杂剂及该有机电场发光元件用化合物作为主体材料。

[0042] 本发明的有机电场发光元件用硼化合物在分子内具有两个吡啶并呔唑基、及至少一个含硼基。含硼基由于硼原子在其分子轨道上具有空轨道,故而具有最低未占分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能量位准低、减小与阴极的价带的能隙的特性,通过将本发明的化合物用于有机EL元件,可期待电荷的注入传输性提高、降低有机EL元件的电压的效果。

[0043] 使用本发明的化合物的有机EL元件可对于发光层中的多种掺杂剂实现最佳的载波平衡,其结果为,可提供大幅度改善发光特性的有机EL元件。另外,通过在分子内具有两个吡啶并呔唑基,可设计出赋予溶解性提高功能的材料,能够提供适合于湿式制程的材料。进而,该化合物可在氧化、还原、激发的各活性状态下提高稳定性,同时具有良好的非晶特性,因此能够以低驱动电压来实现耐久性高的有机EL元件。

附图说明

[0044] 图1是表示有机EL元件的一结构例的剖面图。

[0045] 图2表示有机电场发光元件用硼化合物的¹H-核磁共振(¹H-Nuclear Magnetic Resonance, ¹H-NMR)图表。

[0046] 符号的说明

[0047] 1:基板

[0048] 2:阳极

[0049] 3:电洞注入层

[0050] 4:电洞传输层

[0051] 5:发光层

[0052] 6:电子传输层

[0053] 7:阴极

具体实施方式

[0054] 本发明的有机EL元件用硼化合物是由所述通式(1)或通式(2)所表示。

[0055] 通式(1)、通式(2)中,L₁表示选自经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、以及这些基团的芳香族环连结两个~六个而构成的连结芳香族基中的二价基。连结芳香族基可以是直链状,也可以是分支状,连结的芳香族环可相同,也可不同。另外,两个L₁可相同,也可不同。

[0056] 在L₁为未经取代的芳香族烃基、芳香族杂环基、或者连结芳香族基的情况下的具

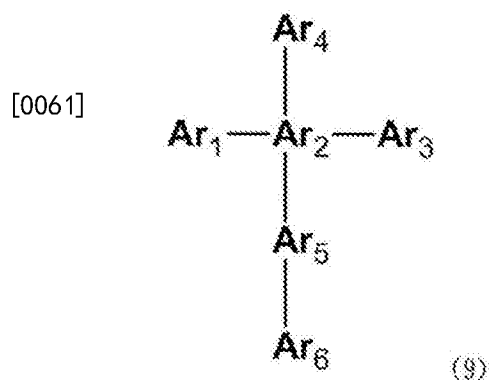
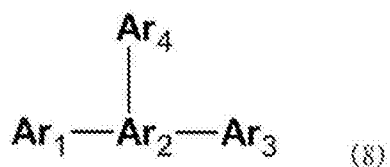
体例可列举: 自苯 (benzene)、并环戊二烯 (pentalene)、茚 (indene)、萘 (naphthalene)、蒽 (anthracene)、菲 (phenanthrene)、吡咯 (pyrrole)、咪唑 (imidazole)、吡唑 (pyrazole)、噻唑 (thiazole)、噻吩 (thiophene)、吡啶 (pyridine)、吡嗪 (pyrazine)、嘧啶 (pyrimidine)、哒嗪 (pyridazine)、三嗪 (triazine)、异吲哚 (isoindole)、吲唑 (indazole)、嘌呤 (purine)、苯并咪唑 (benzimidazole)、吲哚嗪 (indolizine)、色烯 (chromene)、苯并噁唑 (benzoxazole)、异苯并呋喃 (isobenzofuran)、喹啉 (quinoline)、异喹啉 (isoquinoline)、萘啶 (naphthyridine)、酞嗪 (phthalazine)、喹唑啉 (quinazoline)、喹喔啉 (quinoxaline)、噌啉 (cinnoLine)、喹啉 (quinoLine)、喋啶 (pteridine)、呋啶 (perimidine)、啡咯啉 (phenanthroLine)、菲啶 (phenanthridine)、吡啶 (acridine)、吩嗪 (phenazine)、吩噻嗪 (phenothiazine)、吩噁嗪 (phenoxazine)、环戊基硼酸 (phenazasiline)、二苯并二噁英 (dibenzodioxin)、咔啉 (carboLine)、吲哚 (indole)、吲哚并吲哚 (indoloindole)、咔唑 (carbazole)、呋喃 (furan)、苯并呋喃 (benzofuran)、苯并噻唑 (benzothiazole)、噁蒽 (oxathrene)、二苯并呋喃 (dibenzofuran)、噻吩 (thiophene)、噻吨 (thioxanthene)、噻蒽 (thianthrene)、吩噻噻 (phenoxathiin)、噻茚 (thionaphthene)、异噻茚 (isothianaphthene)、并噻吩 (thiophthene)、萘并 [2,3-b] 噻吩 (thiophanthrene)、二苯并噻吩 (dibenzothiophene) 等芳香族化合物中取出两个或三个氢而产生的基团, 或者自这些基团连结两个~六个而成的芳香族化合物中取出两个或三个氢而产生的基团。

[0057] 在 L_1 为具有取代基的芳香族烃基、具有取代基的芳香族杂环基、或者具有取代基的连结芳香族基的情况下的取代基有: 氡、碳数1~12的烷基、碳数7~19的芳烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、氰基、碳数2~24的二烷基氨基、碳数6~36的二芳基氨基、碳数14~38的二芳烷基氨基、氨基、硝基、酰基、碳数2~12的烷氧基羰基、羧基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷基磺酰基、碳数1~12的卤代烷基、羟基、酰胺基、苯氧基、或者碳数1~12的烷基硫基。优选为: 氡、碳数1~12的烷基、碳数7~19的芳烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、碳数2~24的二烷基氨基、碳数6~36的二芳基氨基、碳数14~38的二芳烷基氨基、碳数2~12的酰基、碳数2~12的烷氧基羰基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷基磺酰基、碳数1~12的卤代烷基、苯氧基、或者碳数1~12的烷基硫基。

[0058] 此处, 在 L_1 为未经取代的二价或三价连结芳香族基的情况下, 连结芳香族基可列举自如下述式(7)~式(9)所表示的基团中取出两个或三个氢而产生的基团。

[0059] [化4]

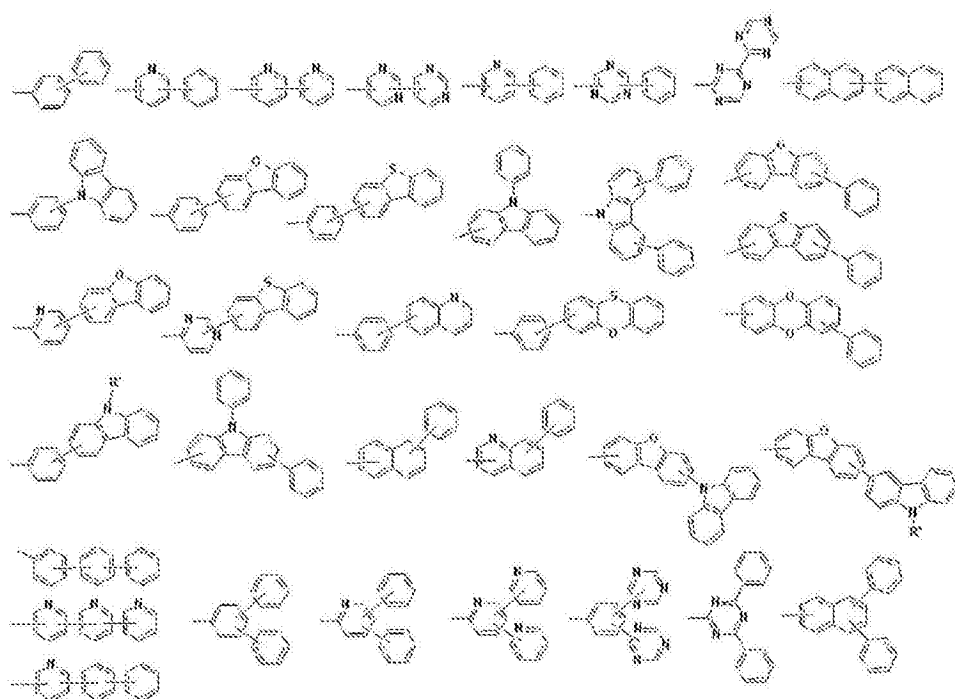
[0060] $Ar_1-Ar_2-Ar_3$ (7)



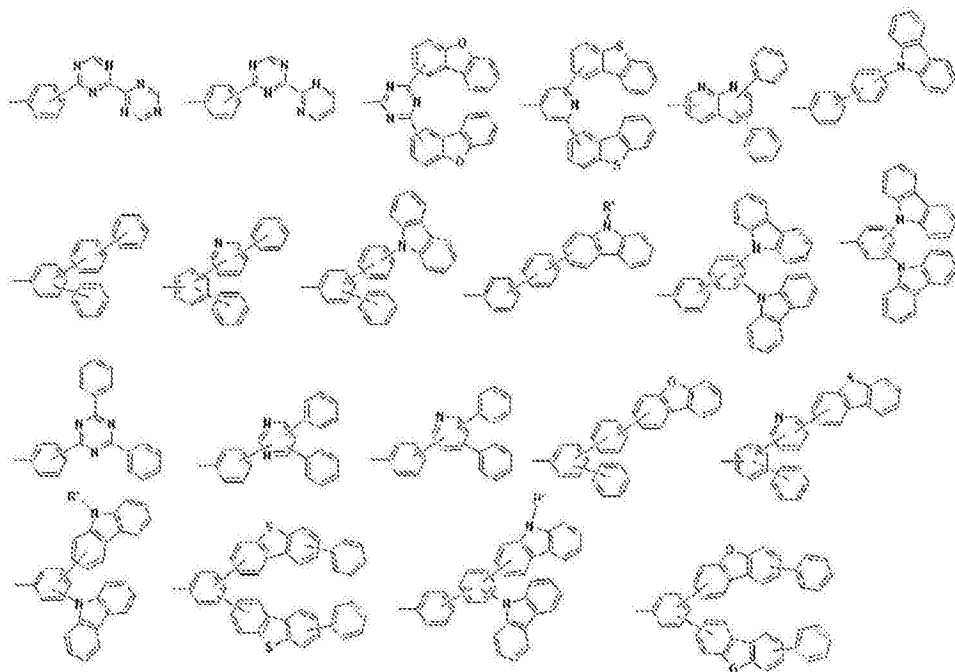
[0062] 式(7)~式(9)中,Ar₁~Ar₆表示未经取代的单环或者稠环的芳香族环,可相同,也可不同。此处,与吡啶并咪唑环的氮键结的基团优选为稠环。

[0063] 作为在L₁为未经取代的连结芳香族基的情况下的具体例,例如可列举自如以下所述的基团中取出一个~两个氢而产生的基团。

[0064] [化5]

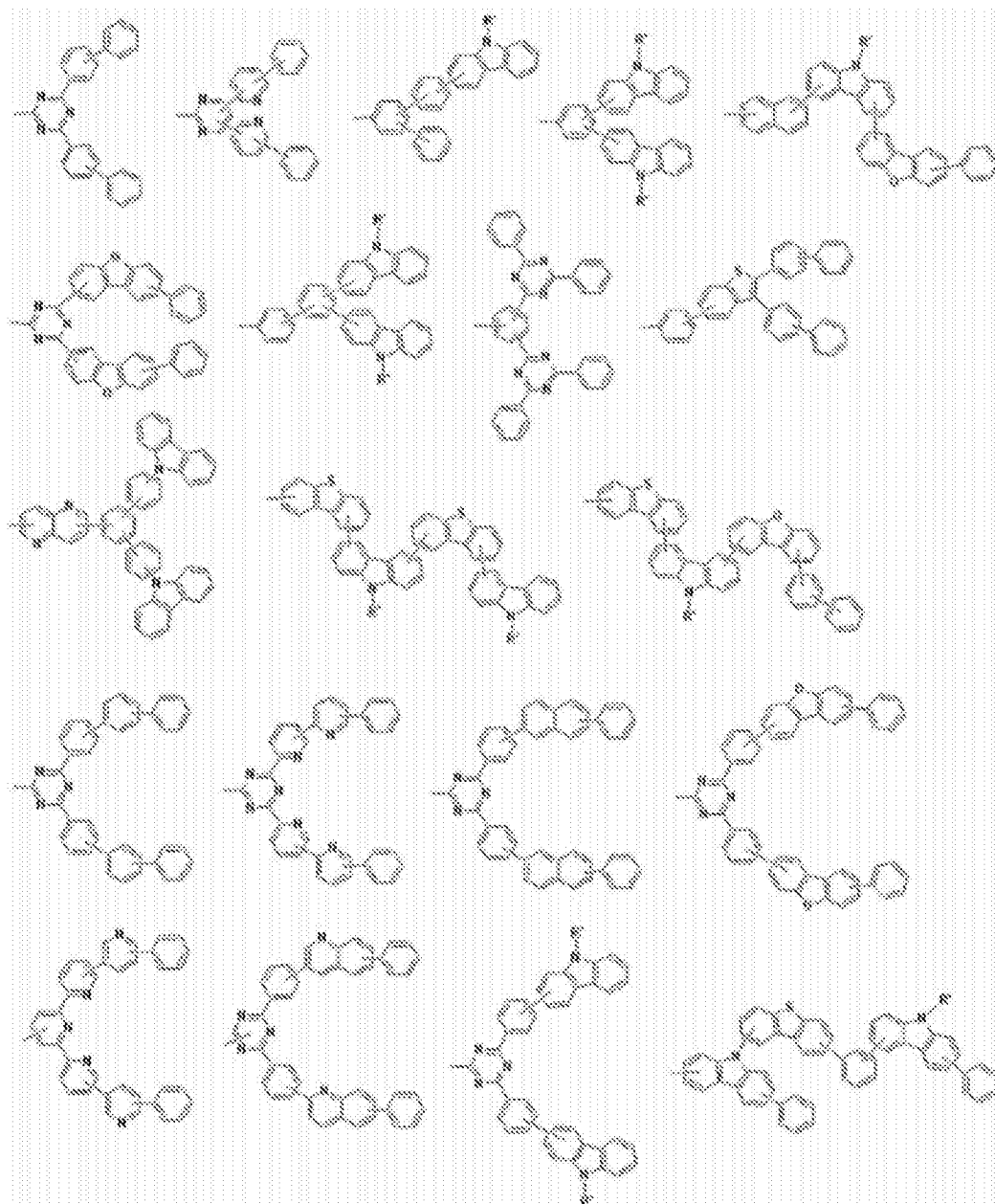


[0065]



[0066] [化6]

[0067]



[0068] 式中, R' 表示碳数6~18的芳香族烃基或者碳数3~17的芳香族杂环基。这些芳香族烃基或者芳香族杂环基的具体例除了一价基以外, 与所述L₁中所说明的相同。

[0069] 通式(1)及通式(2)中, A表示氢、氘、碳数1~12的烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、碳数1~12的烷氧基、羟基、氯、溴、氟、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或者经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基。优选为经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或者经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基。在A为烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳香族烃基、或者芳香族杂环基的情况下, 邻接的这些基团或芳香族烃基、或者芳香族杂环基所具有的取代基可相互键结而形成环, 这些环可以是包含B的杂环, 也可以是稠环。

[0070] 在A为具有取代基的芳香族烃基或者具有取代基的芳香族杂环基的情况下的取代基可列举: 氘、碳数1~12的烷基、碳数7~19的芳烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、氰基、碳数2~24的二烷基氨基、碳数6~36的二芳基氨基、碳数14~38的二芳烷基氨基、

氨基、硝基、酰基、碳数2~12的烷氧基羰基、羧基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷基磺酰基、碳数1~12的卤代烷基、羟基、氯、溴、氟、酰胺基、苯氧基、碳数1~12的烷基硫基、碳数6~18的芳香族烃基、或者碳数3~17的芳香族杂环基。优选的取代基为：氘、碳数1~12的烷基、碳数7~19的芳烷基、碳数2~12的烯基、或者碳数2~12的炔基、碳数6~18的芳香族烃基、或者碳数3~17的芳香族杂环基。

[0071] 通式(1)、通式(2)中,Y表示所述式(1b)所表示的吡啶并咪唑基。

[0072] 式(1b)中,环I表示在任意的位置与邻接环进行缩合的式(1c)所表示的芳香族烃环,环II表示在任意的位置与邻接环进行缩合的式(1d)所表示的杂环。

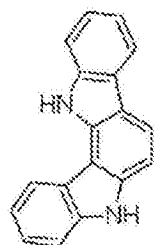
[0073] 式(1b)所表示的吡啶并咪唑基具有吡啶并咪唑骨架。该吡啶并咪唑骨架中,式(1c)所表示的芳香族烃环可在任意的位置与两个邻接环进行缩合,但有在结构上无法缩合的位置。式(1c)所表示的芳香族烃环具有六个边,但不会在邻接的两个边上与两个邻接环进行缩合。另外,式(1d)所表示的杂环可在任意的位置与两个邻接环进行缩合,但有在结构上无法缩合的位置。即,式(1d)所表示的杂环具有五个边,但不会在邻接的两个边上与两个邻接环进行缩合,另外,不会在包含氮原子的边上与邻接环进行缩合。因此,吡啶并咪唑骨架的种类受限。

[0074] 式(1b)中,吡啶并咪唑骨架优选为以下的结构所表示的骨架。根据这些例子来理解吡啶并咪唑骨架中的芳香族烃环及杂环的优选缩合位置。

[0075] [化7]

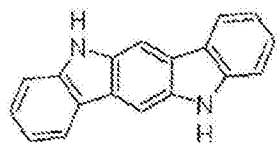


(IC-1)

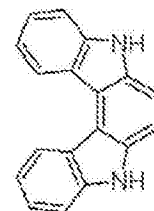


(IC-2)

[0076]



(IC-3)



(IC-4)

[0077] 式(1d)中, L_2 为 $c+1$ 价基。除了存在价数不一致的情况以外,与通式(2)的 L_1 为相同含意。此处,与存在于分子内的其他 L_1 可相同,也可不同。

[0078] 通式(1)及式(1d)中的Z为式(1a)所表示的含硼基。式(1a)中的A与通式(1)的A为

相同含意,两个A分别可相同,也可不同。

[0079] 式(1b)及式(1c)中,R分别独立地表示:氘、碳数1~12的烷基、碳数2~12的芳烷基、碳数2~12的烯基、碳数2~12的炔基、氰基、碳数2~24的二烷基氨基、碳数6~36的二芳基氨基、碳数14~38的二芳烷基氨基、氨基、硝基、碳数2~12的酰基、碳数2~12的烷氧基羰基、羧基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷基磺酰基、碳数1~12的卤代烷基、羟基、酰胺基、苯氧基、碳数1~12的烷基硫基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或者式(1d)所表示的含硼基。优选为:氘、碳数1~12的烷基、碳数3~10的环烷基、经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~12的芳香族杂环基、或者式(1d)所表示的含硼基。R为具有取代基的芳香族烃基或者具有取代基的芳香族杂环基的情况下的取代基与L₁为具有取代基的芳香族烃基或者具有取代基的芳香族杂环基的情况下的取代基相同。

[0080] 式(1b)~式(1c)中,I及m分别独立地表示0~4的整数,n表示0~2的整数。

[0081] 通式(1)、通式(2)、式(1b)~(1d)中,a及b表示0或1的整数,c表示0~5的整数。此处, $I+m+n+(a\text{或}b)+c \geq 1$,优选为 $I+m+n+(a\text{或}b)+c=1$ 。

[0082] 另外,在a+c或b+c为0的情况下,至少一个R表示式(1d)所表示的含硼基。在I、m、n及b为2以上的情况下,多个R及Z分别可相同,也可不同。

[0083] 式(1d)中,L₂除了c+1价基以外,与通式(1)、通式(2)的L₁为相同含意。通式(1)、通式(2)及式(1d)中,L₁及L₂优选为至少一个为具有缩环结构的基团,更优选为L₁及L₂的任一个为具有缩环结构的基团。

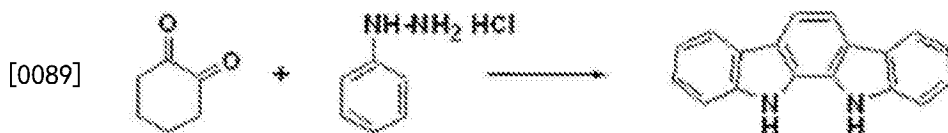
[0084] 式(1b)所表示的吡啶并咪唑基的优选例有通式(3)~通式(6)的任一个所表示的吡啶并咪唑基。通式(3)~通式(6)中,与通式(1)、通式(2)、式(1b)~式(1d)共通的记号具有相同的含义。另外,通式(1)~通式(6)、式(1b)~式(1d)中,只要无特别说明,则共通的记号具有相同的含义。

[0085] 作为式(1b)所表示的吡啶并咪唑基中所含的吡啶并咪唑骨架,优选者为式(IC-1)~式(IC-4)的任一个所表示的骨架。式(1b)是包含式(IC-1)~(IC-4)所表示的骨架的概念,能够以式(1b)所表示的吡啶并咪唑基为代表来它们进行说明。

[0086] 关于式(1b)所表示的吡啶并咪唑基,考虑到式(IC-1)~(IC-4)的形态所表示的母骨架,它们可根据作为目标的化合物的结构来选择原料,使用公知的方法来合成。

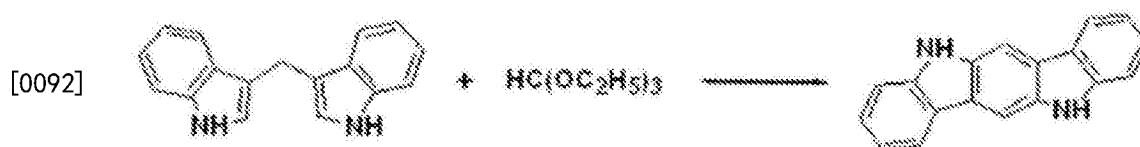
[0087] 例如,式(IC-1)所表示的吡啶并咪唑骨架可将合成有机化学快报(Synlett)2005年第1期第42页至第48页中所示的合成例作为参考,通过以下的反应式来合成。

[0088] [化8]



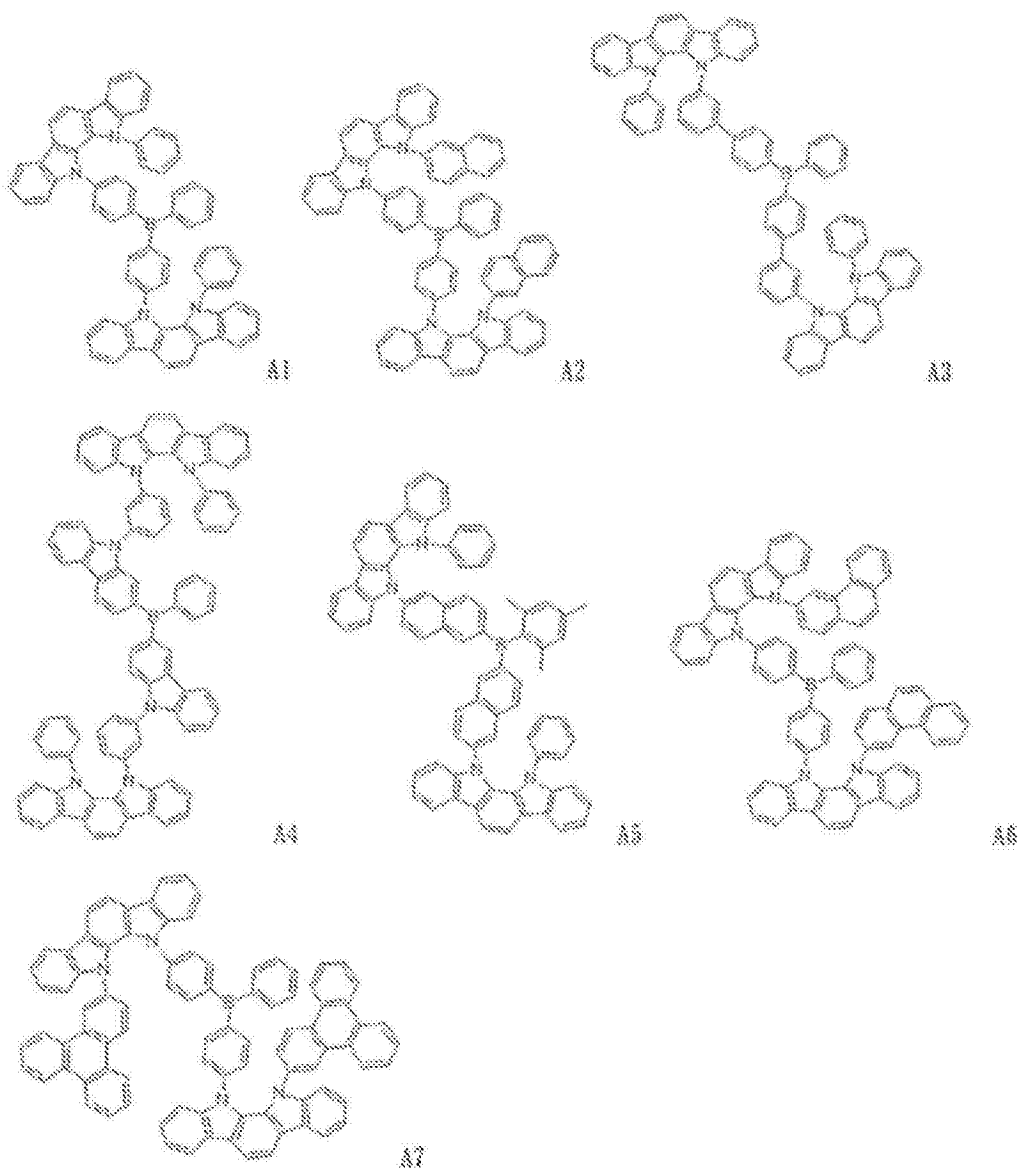
[0090] 另外,式(IC-3)所表示的吡啶并咪唑骨架可将《医药档案(Archiv der Pharmazie)》(魏恩海姆(Weinheim),德国(Germany))1987年320(3)第280-2页中所示的合成例作为参考,通过以下的反应式来合成。

[0091] [化9]

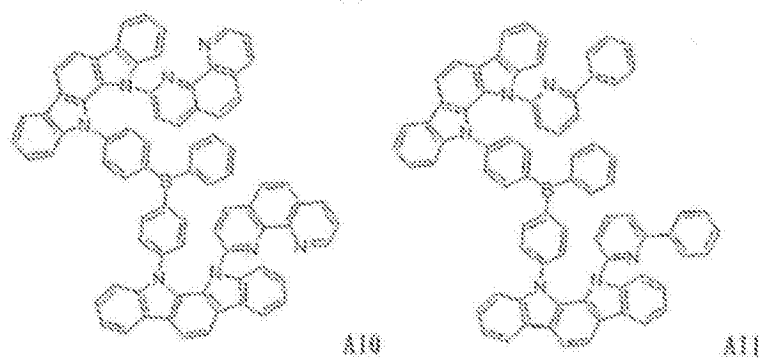
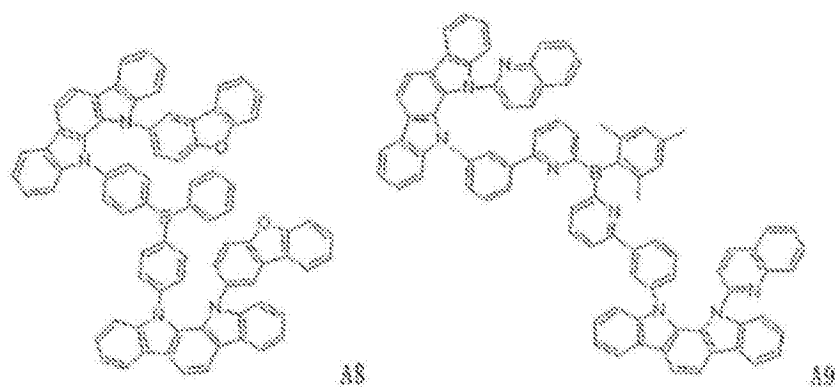


[0093] 通式(1)或通式(2)所表示的硼化合物具有如下结构:两个吡啶并咪唑基(Y)经由L₁而键结于硼上,一个或两个A键结于硼上。以下示出通式(1)或通式(2)所表示的硼化合物的具体例,但本发明的有机电场发光元件用硼化合物并不限定于这些具体例。

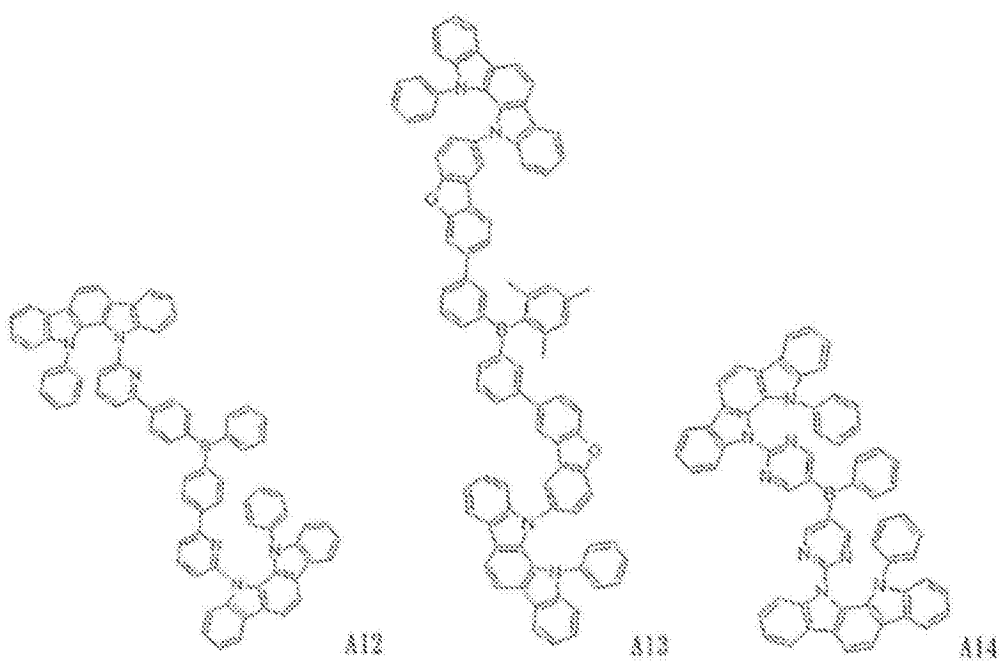
[0094] [化10]



[0096] [化11]

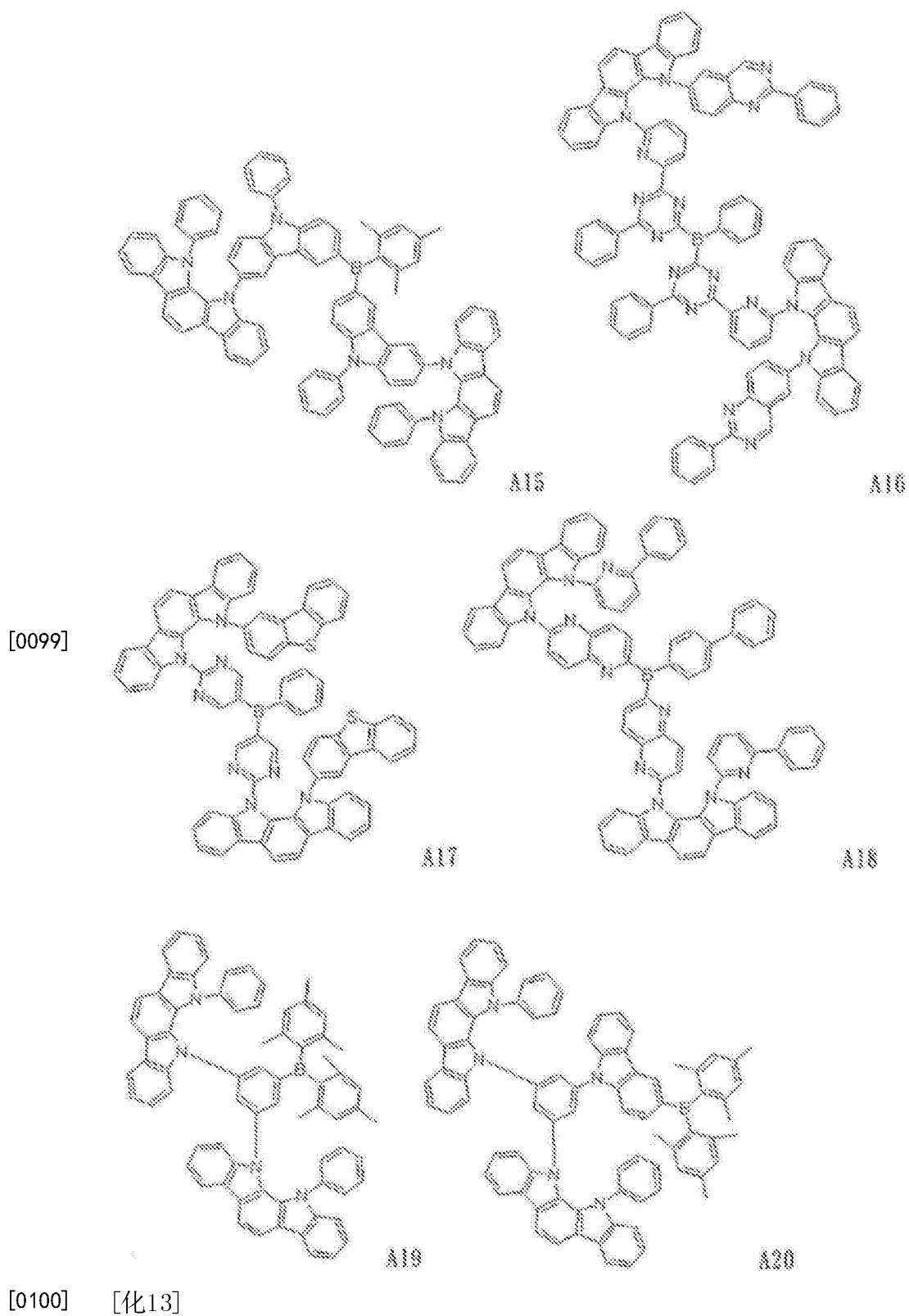


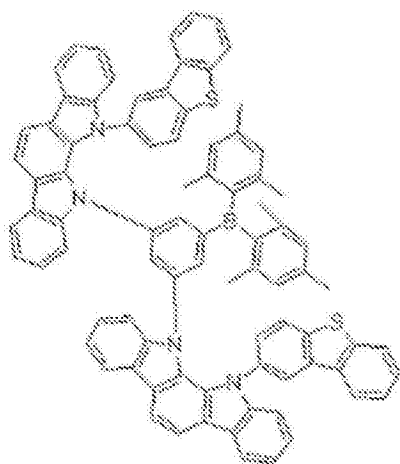
[0097]



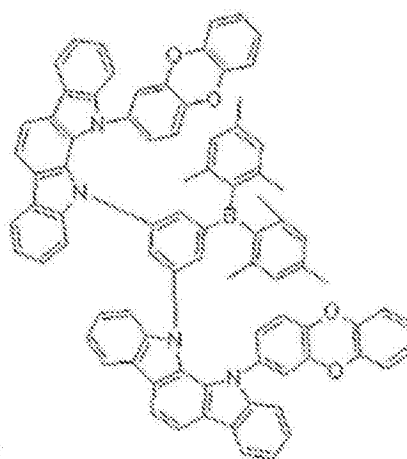
[0098]

[化12]



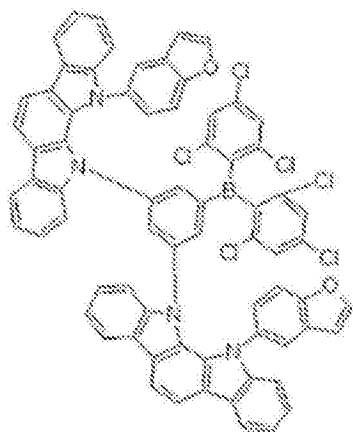


A21

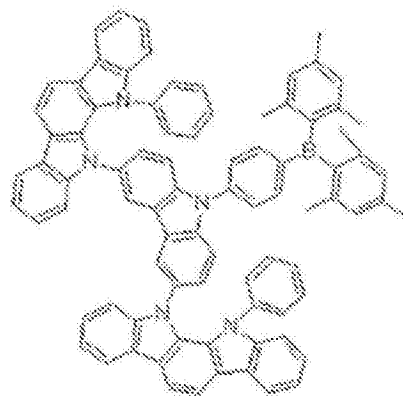


A22

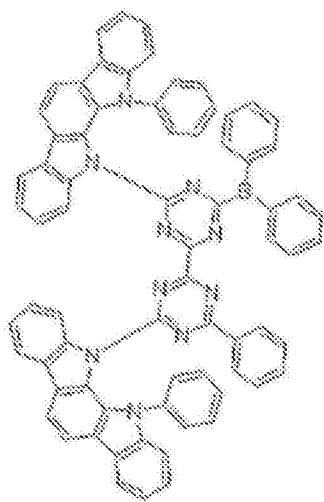
[0101]



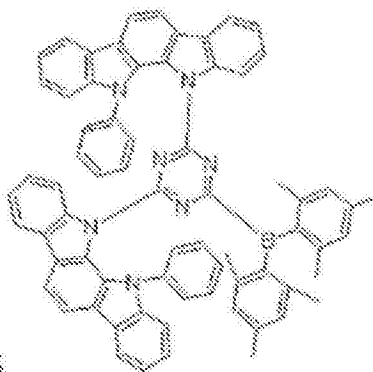
A23



A24



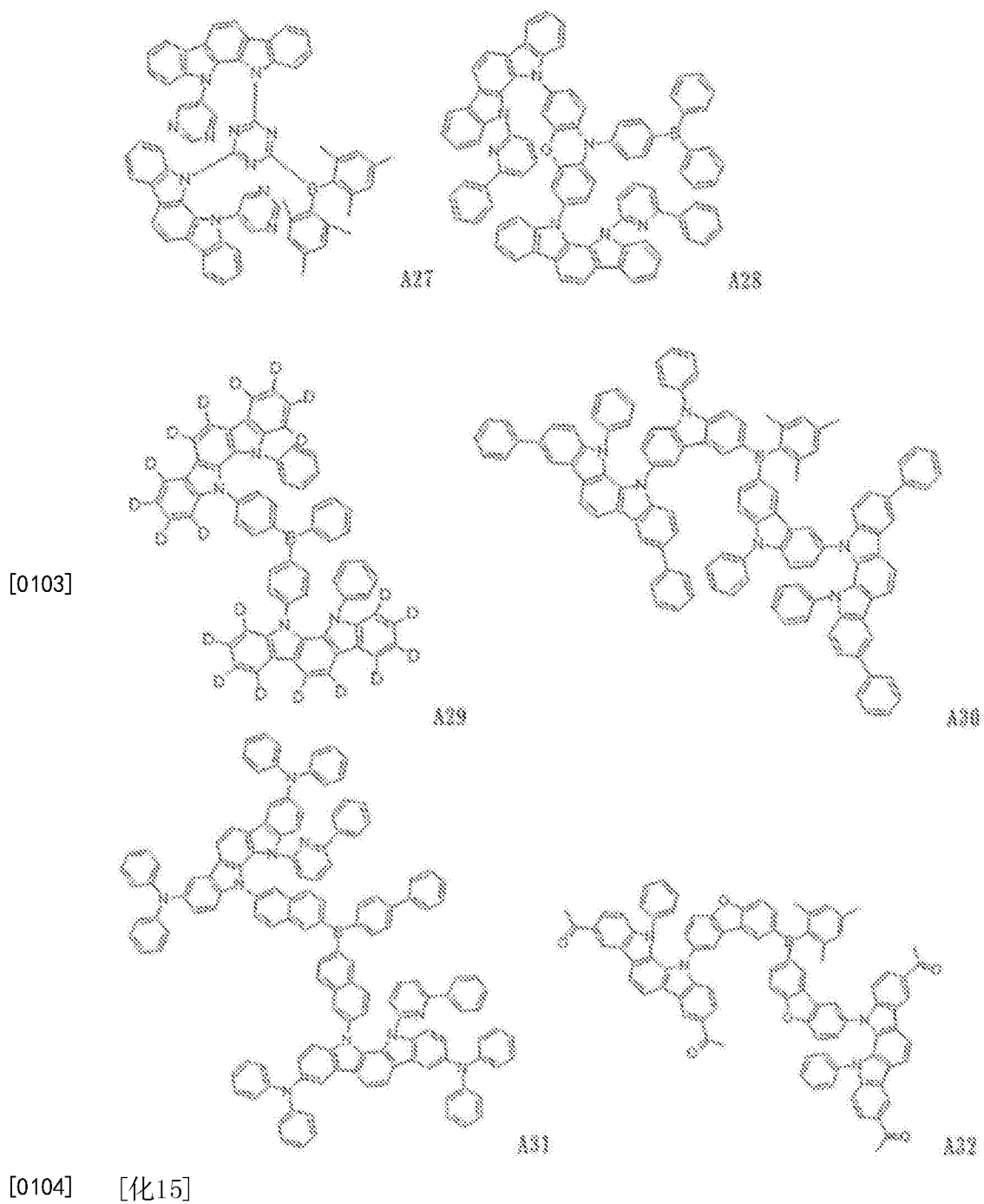
A25

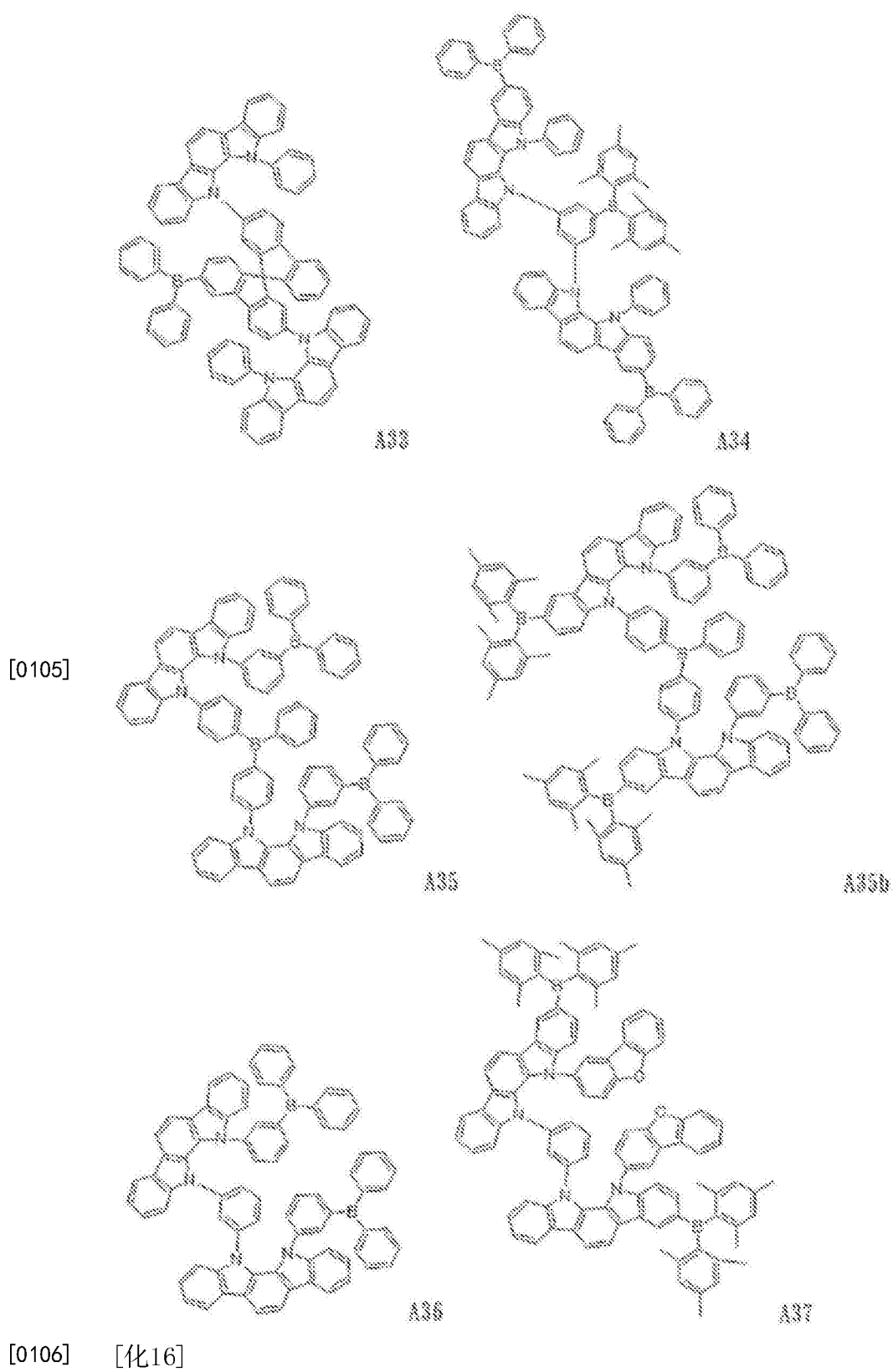


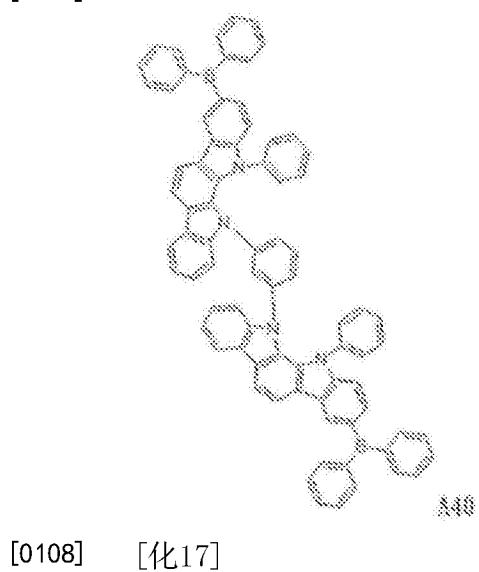
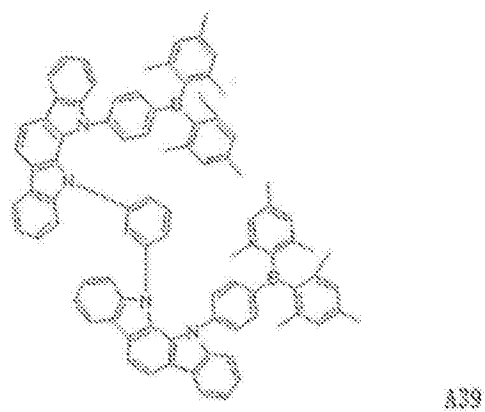
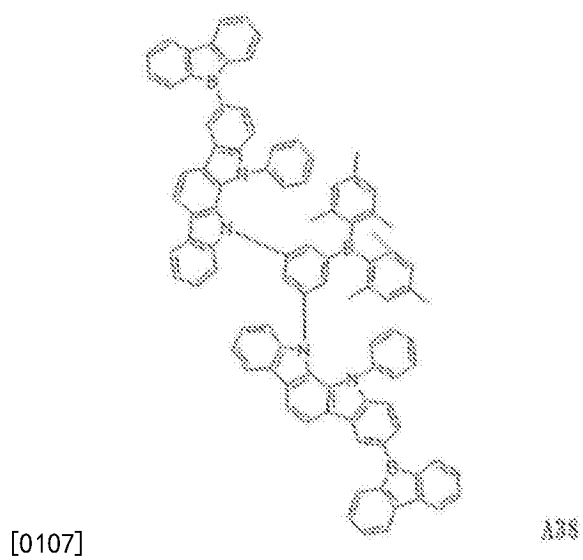
A26

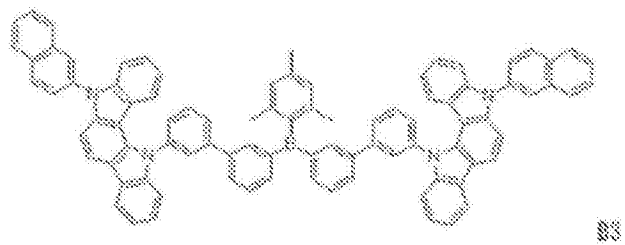
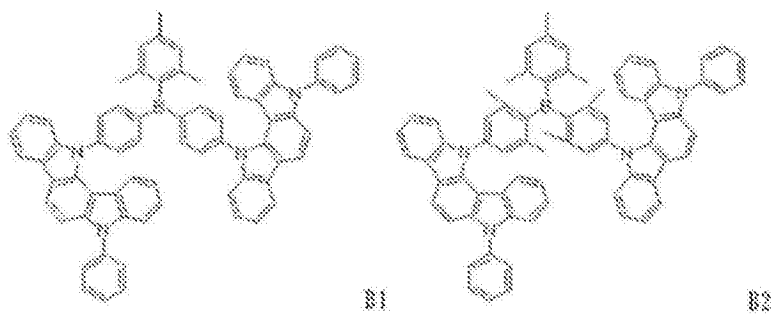
[0102]

[化14]

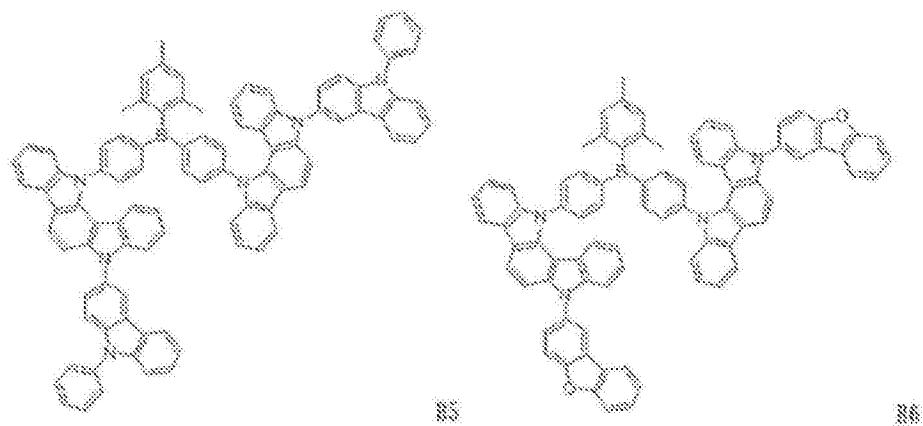
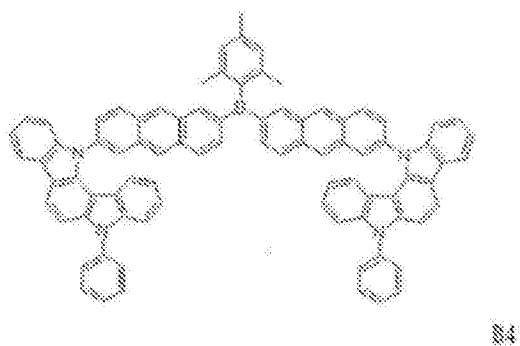




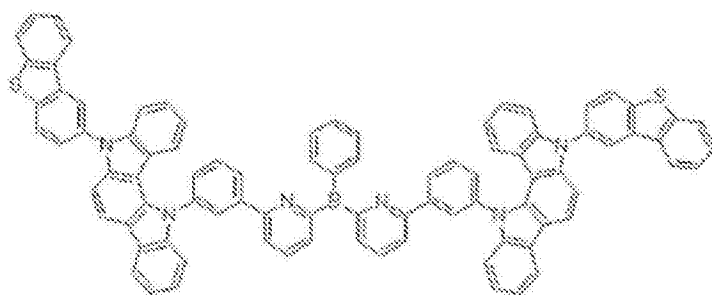




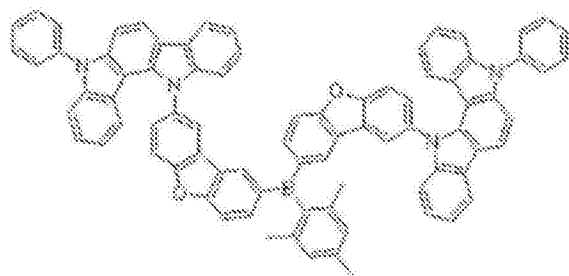
[0109]



[0110] [化18]

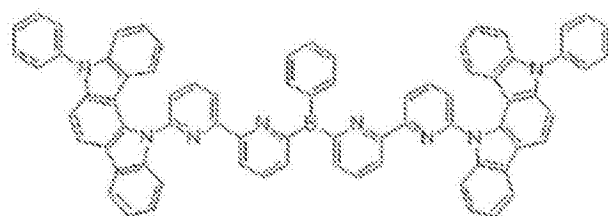


B7

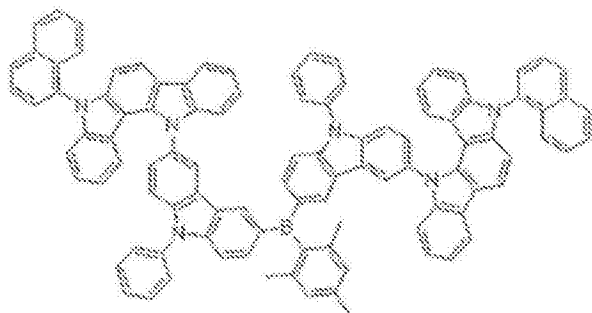


B8

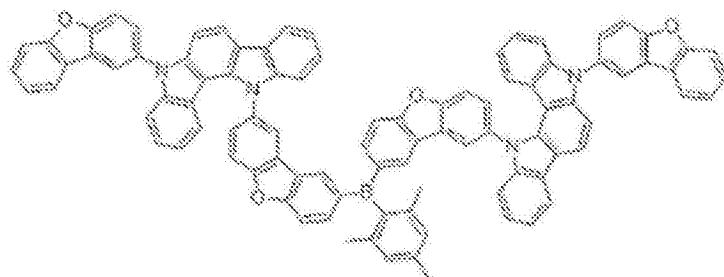
[0111]



B9

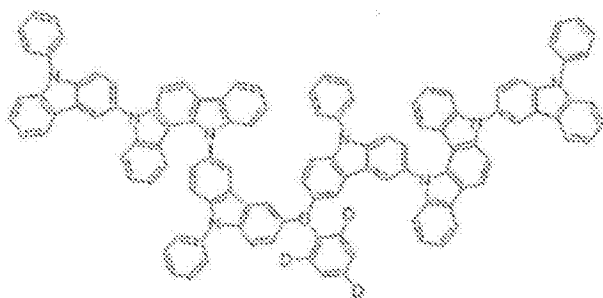


B10

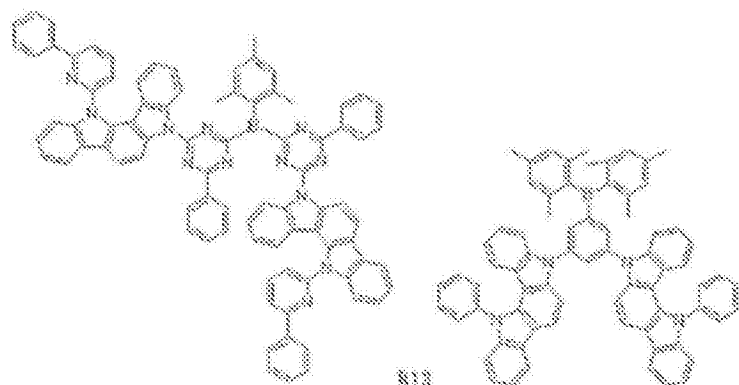


B11

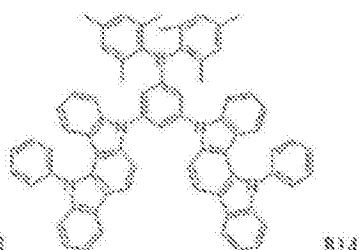
[0112] [化19]



812

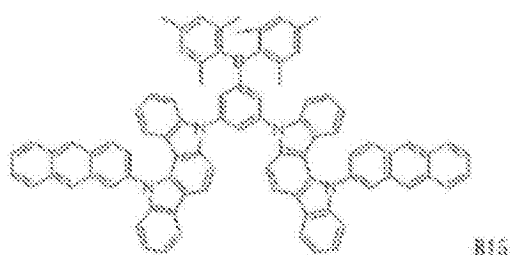


813

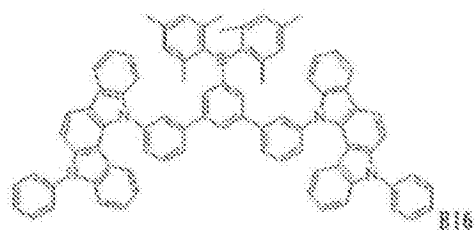


814

[0113]



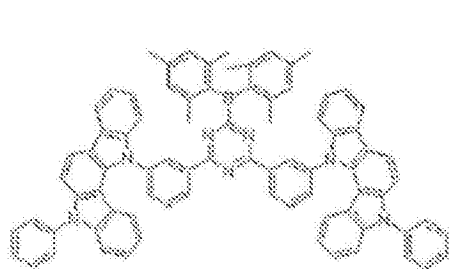
815



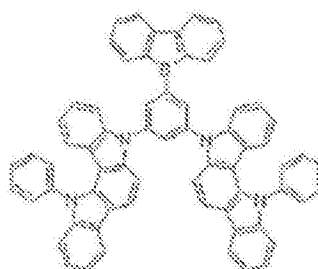
816

[0114]

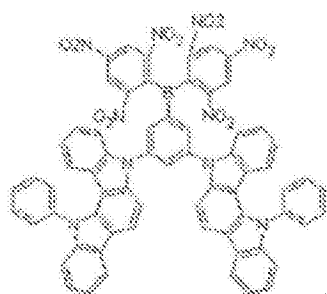
[化20]



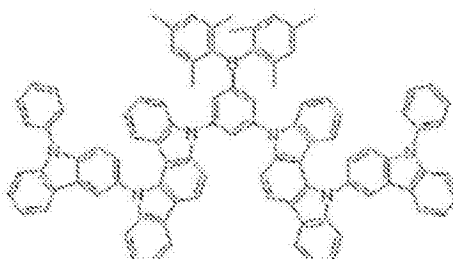
817



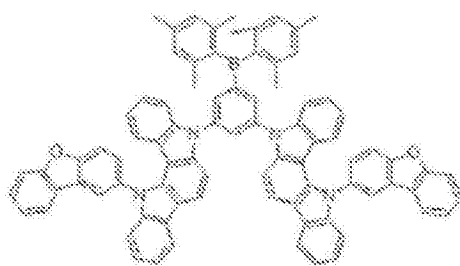
818



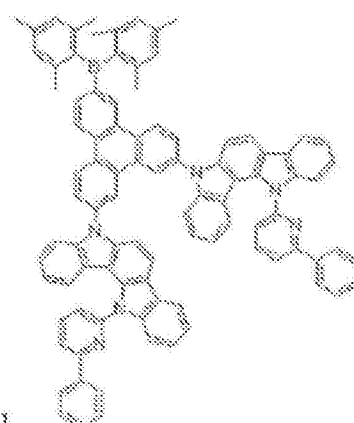
819



820



821



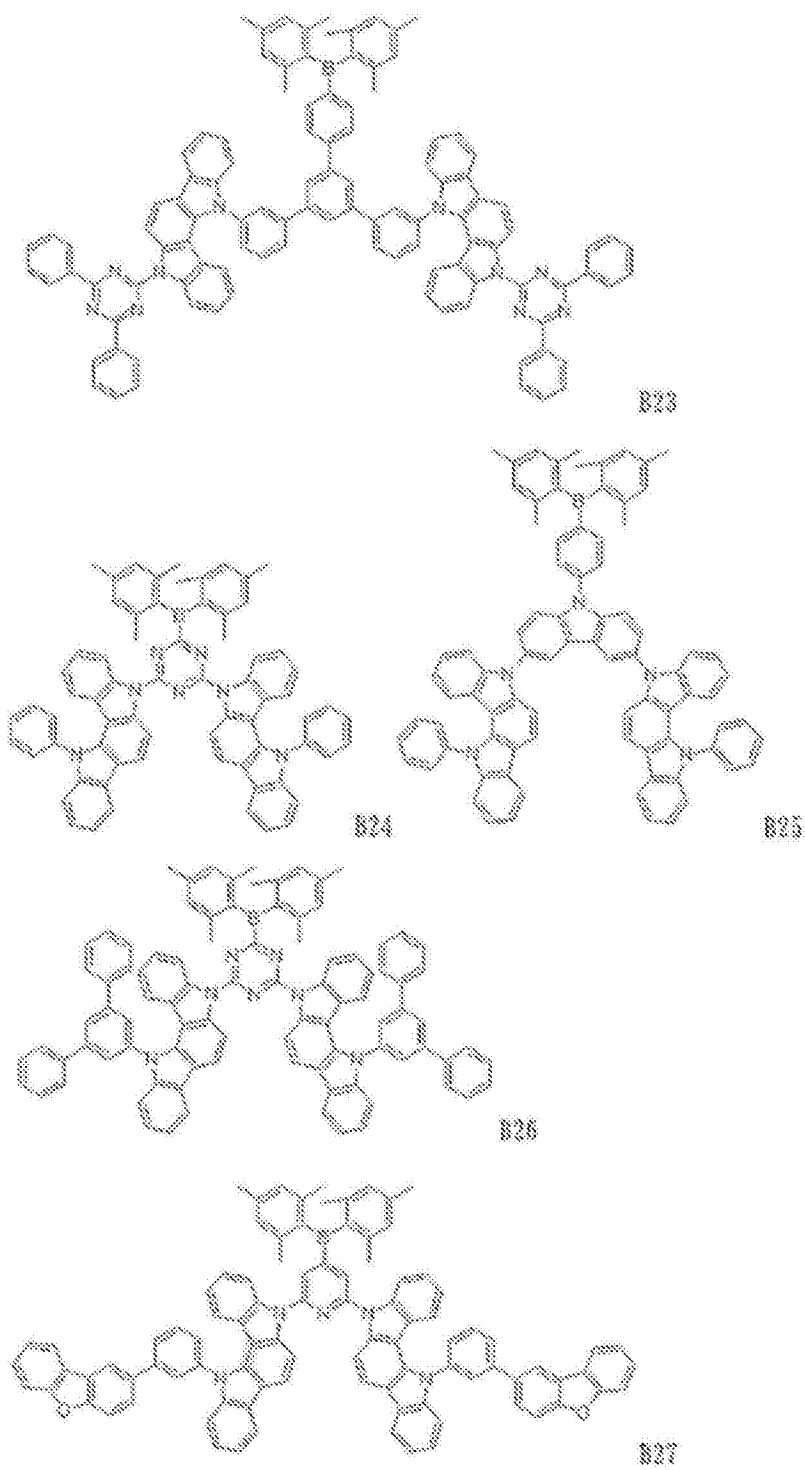
822

[0115]

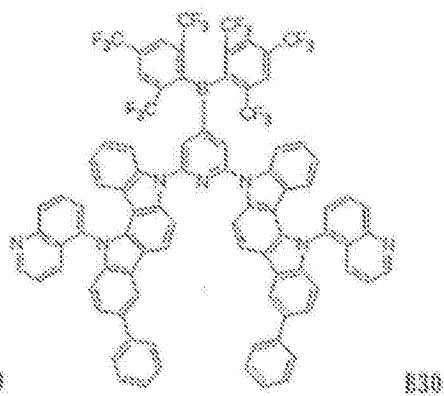
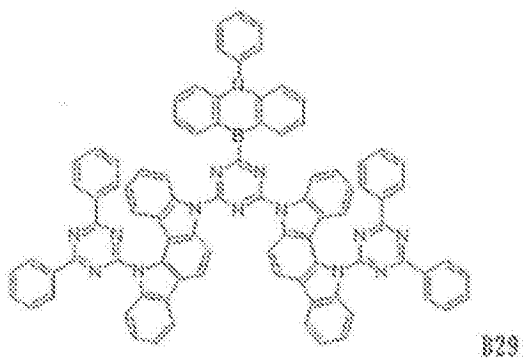
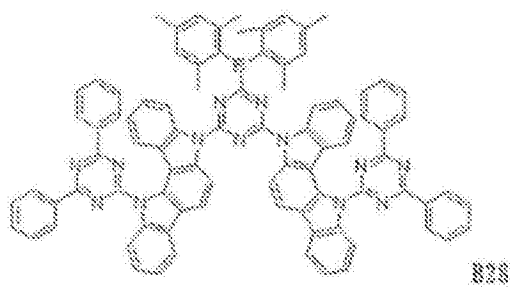
[0116]

[化21]

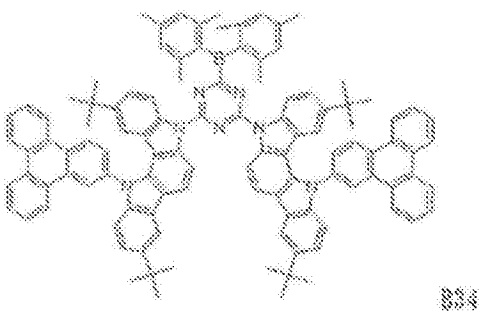
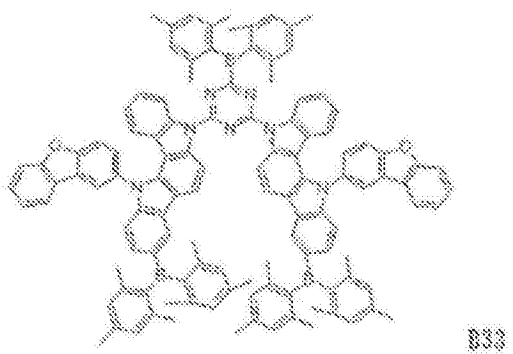
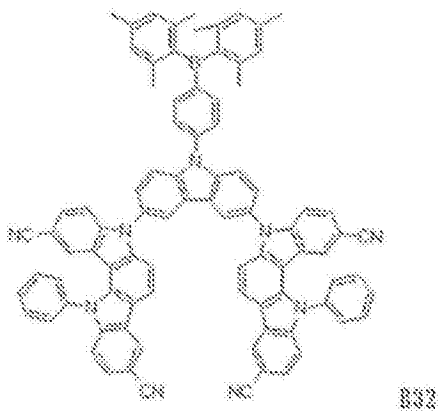
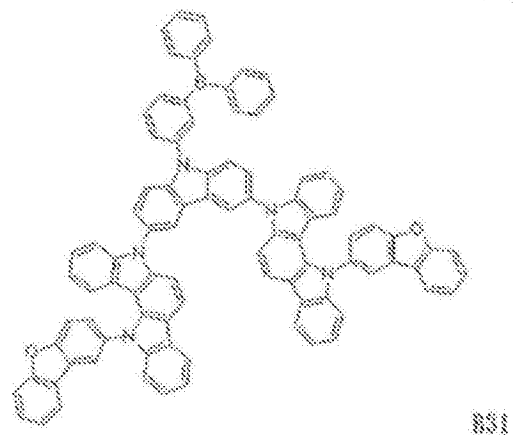
[0117]



[0118] [化22]



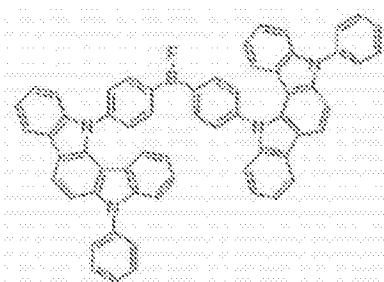
[0119]



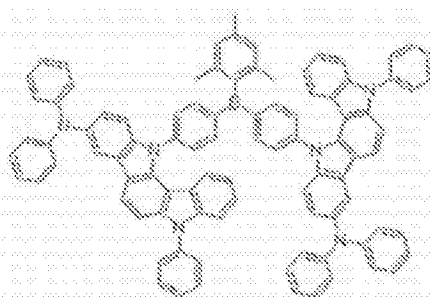
[0120]

[化23]

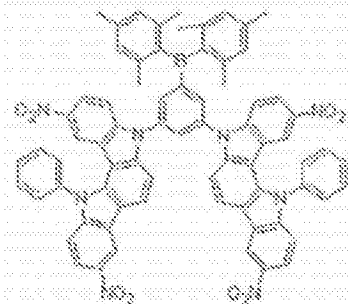
[0121]



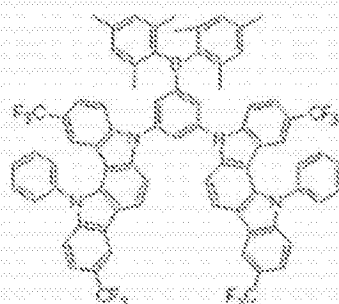
B35



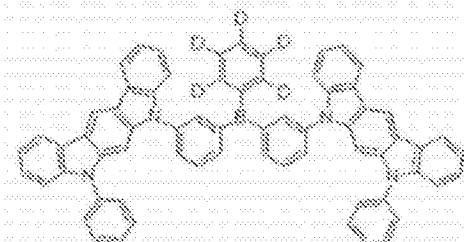
B36



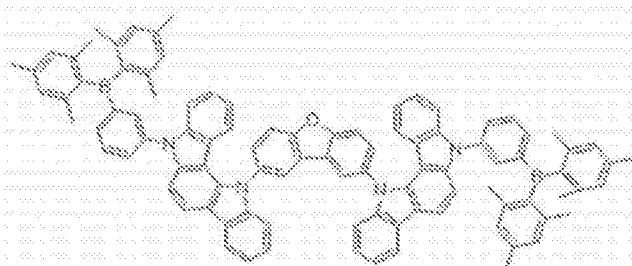
B37



B38



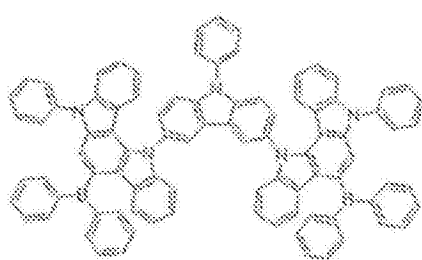
B39



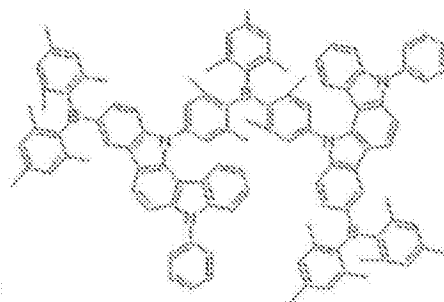
B40

[0122]

[化24]

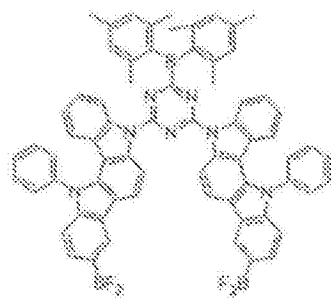


841

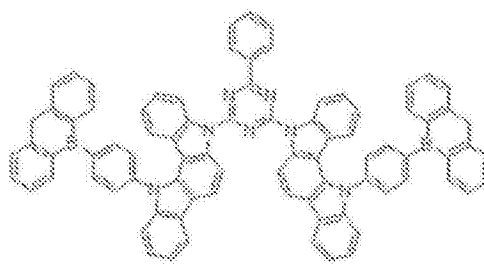


842

[0123]



843

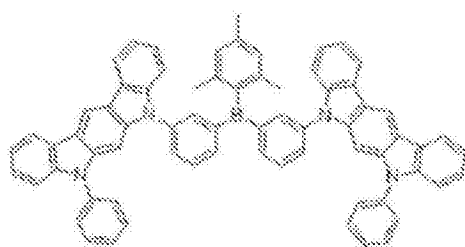


844

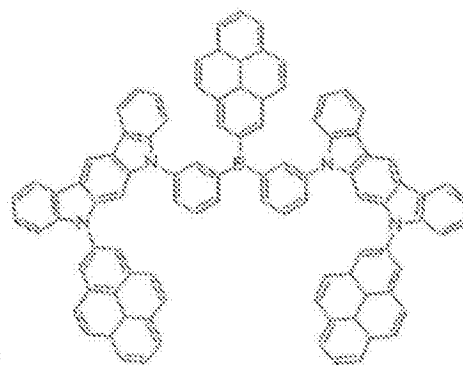
[0124]

[化25]

[0125]



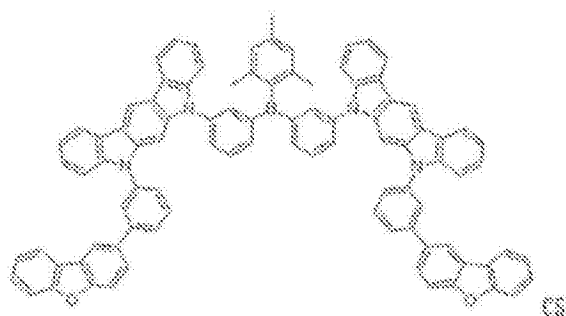
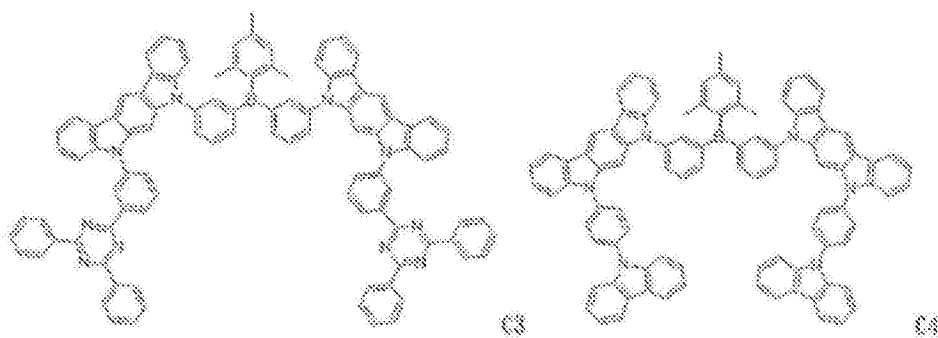
C1



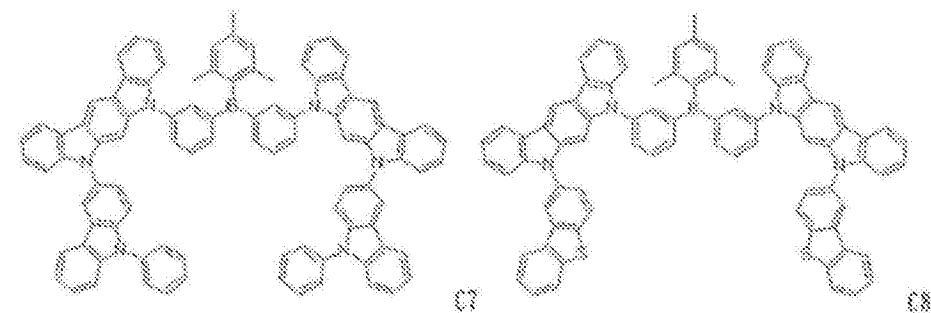
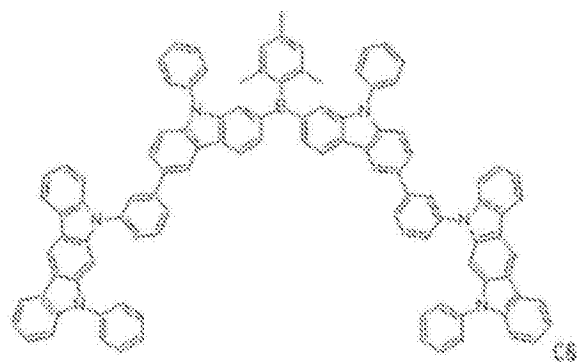
C2

[0126]

[化26]

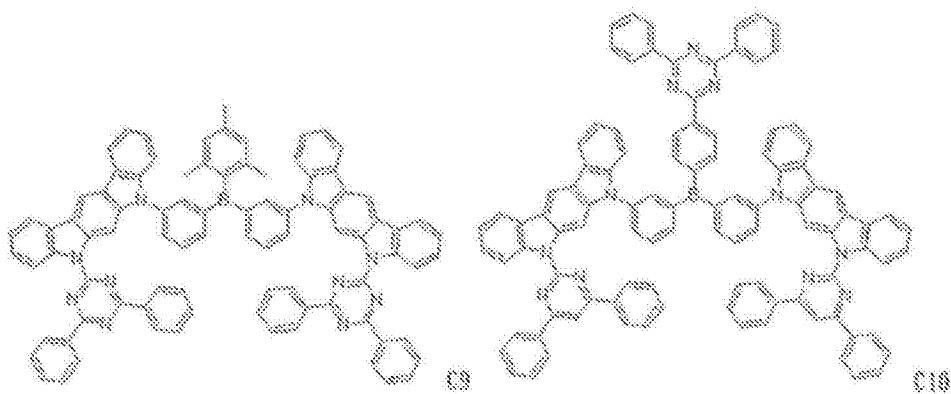


[0127]

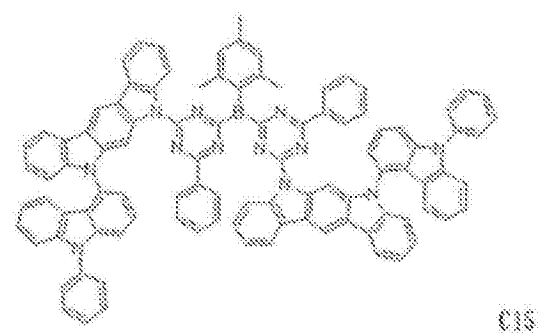
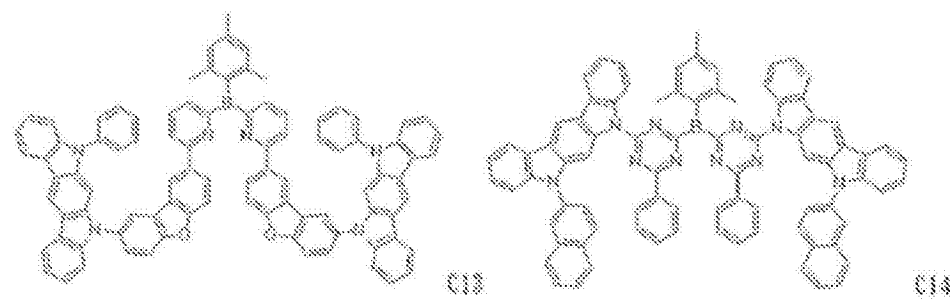
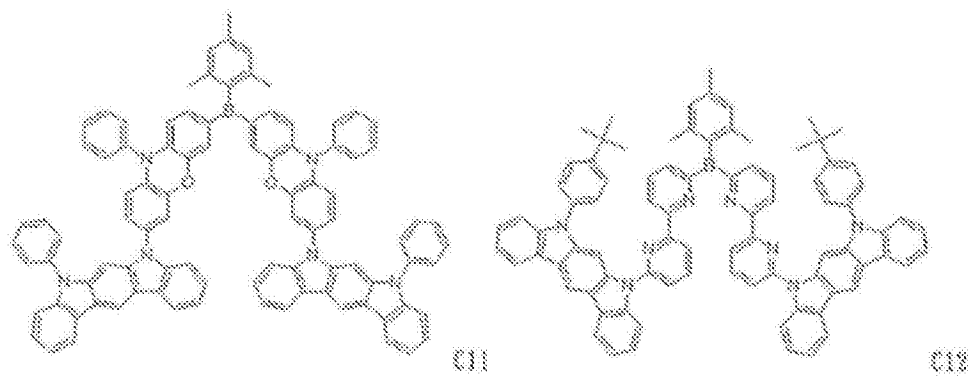


[0128]

[化27]

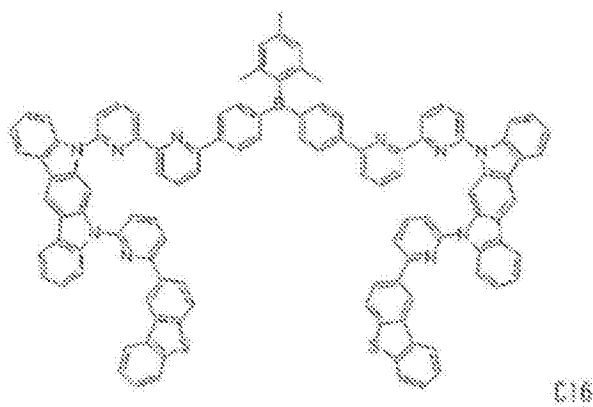


[0129]

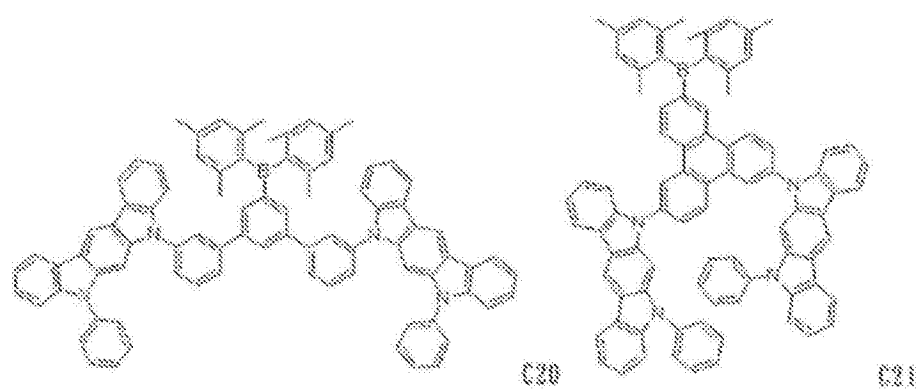
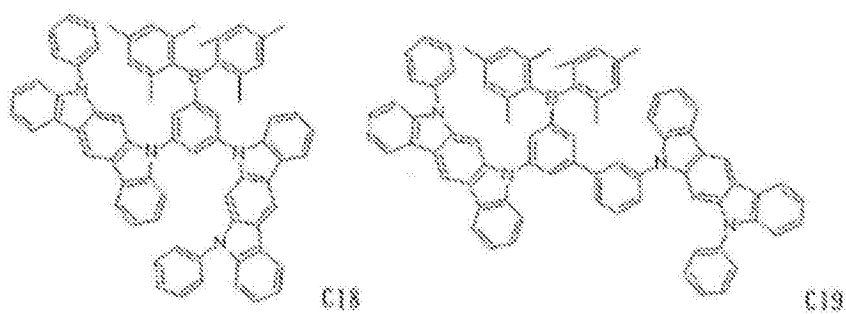
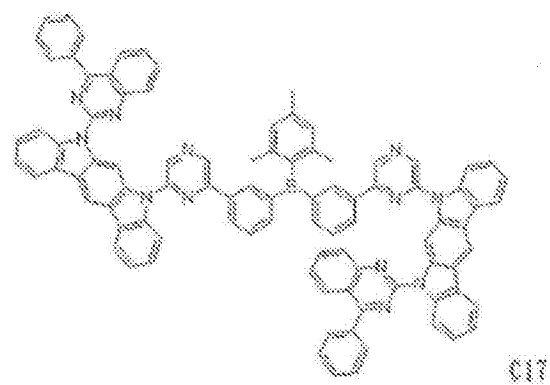


[0130]

[化28]

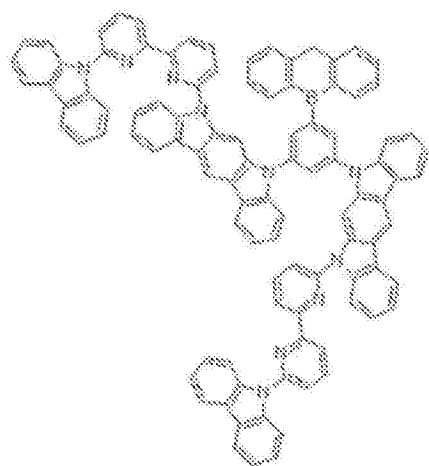


[0131]

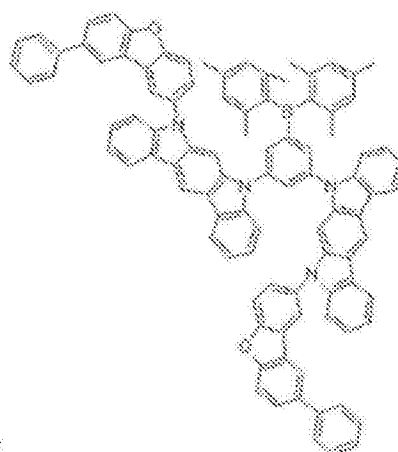


[0132]

[化29]

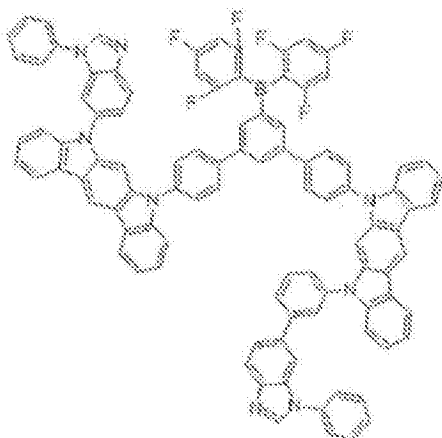


C22

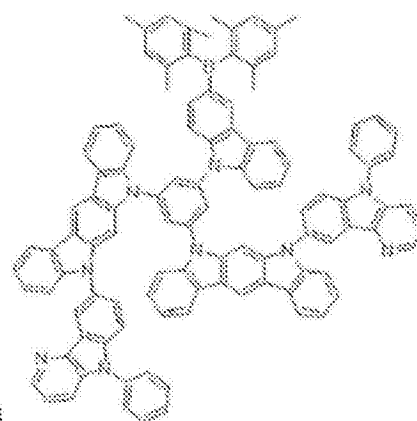


C23

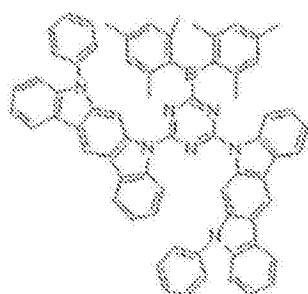
[0133]



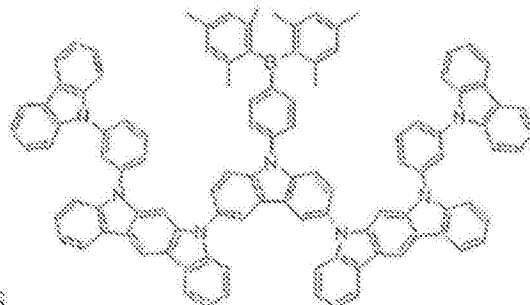
C24



C25



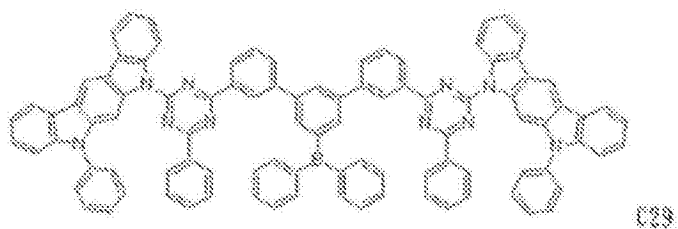
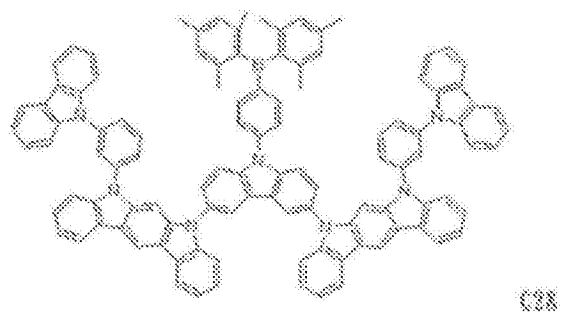
C26



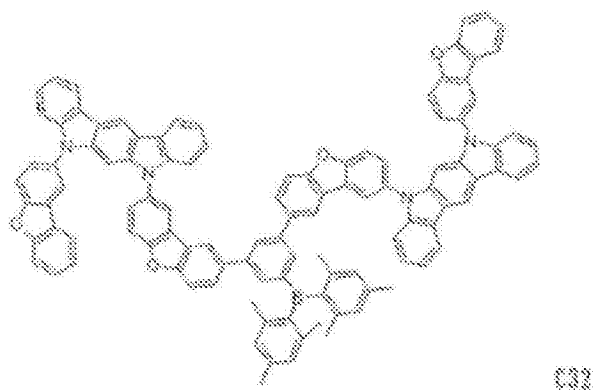
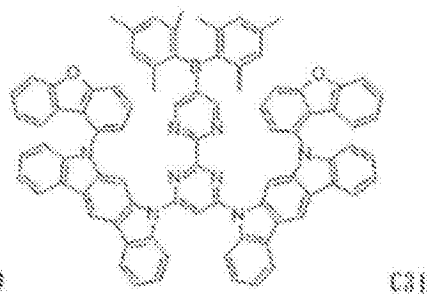
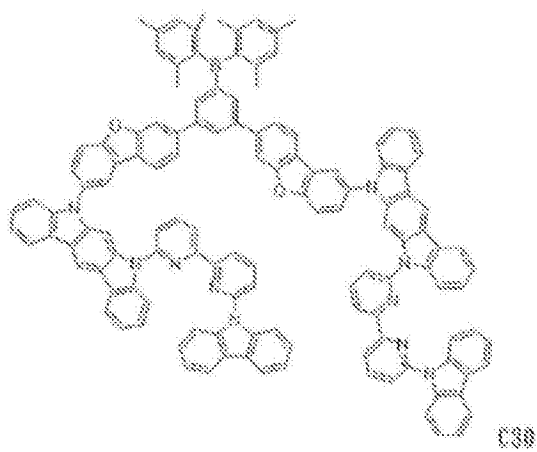
C27

[0134]

[化30]

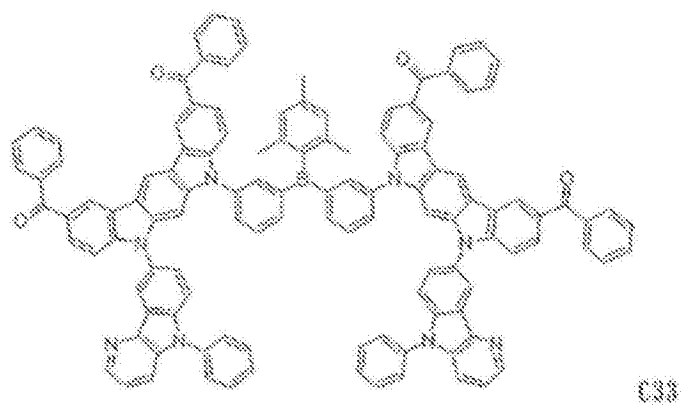


[0135]

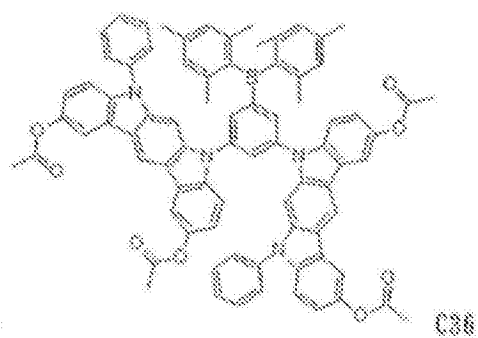
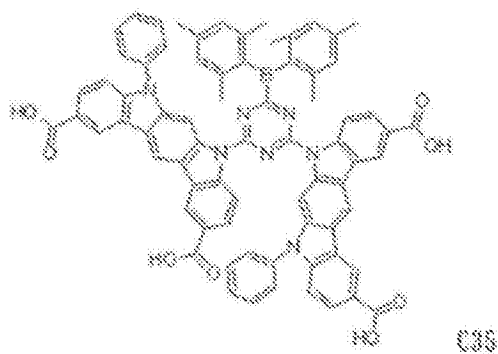
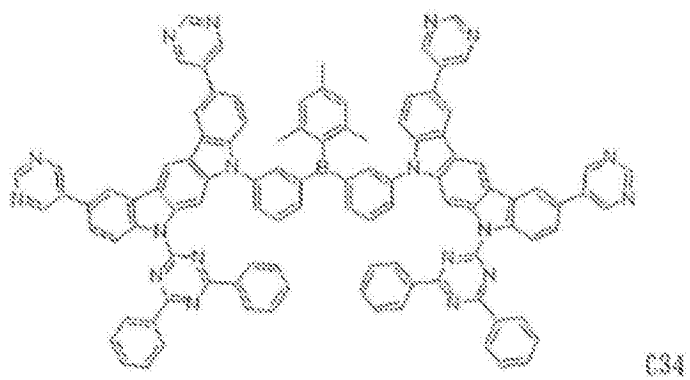


[0136]

[化31]

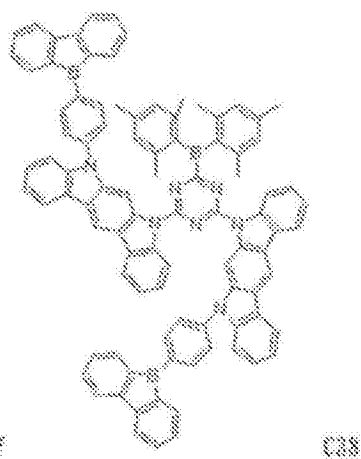
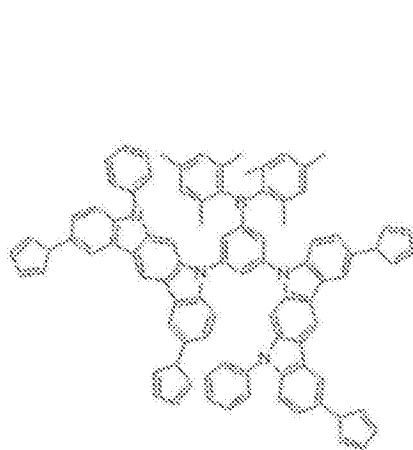


[0137]

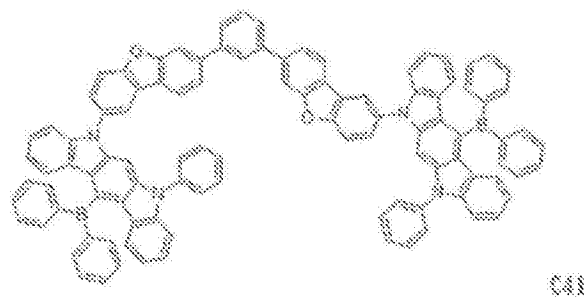
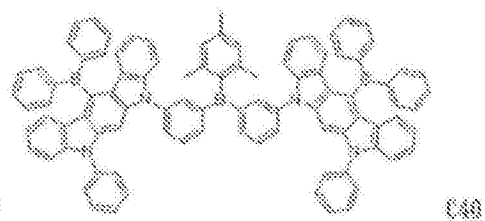
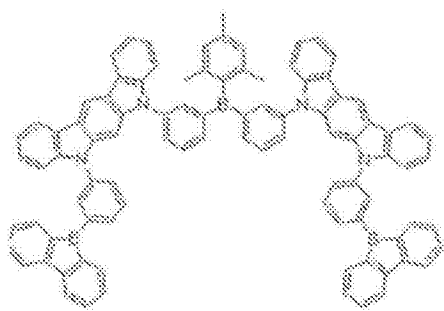


[0138]

[化32]

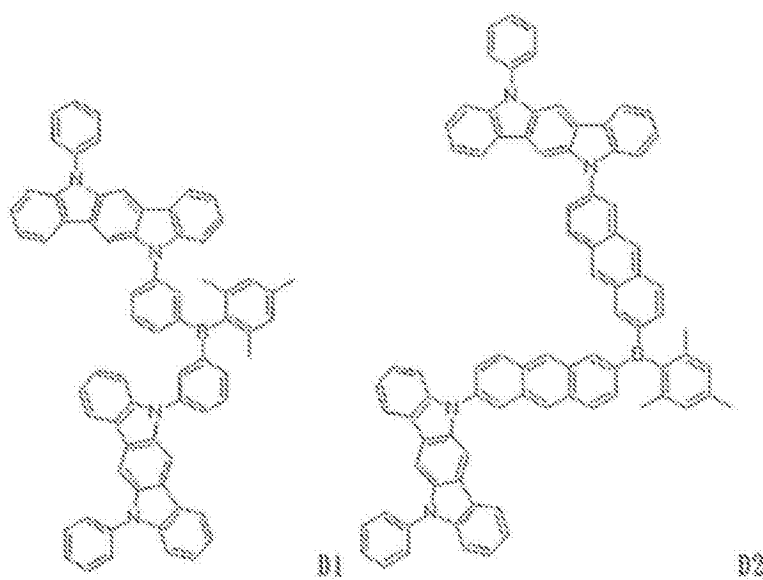


[0139]

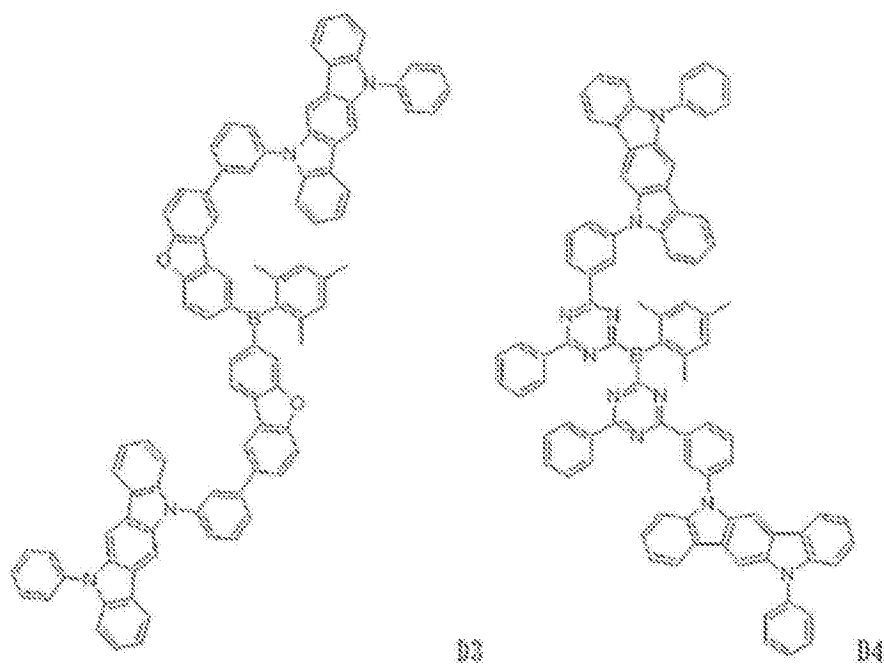


[0140]

[化33]



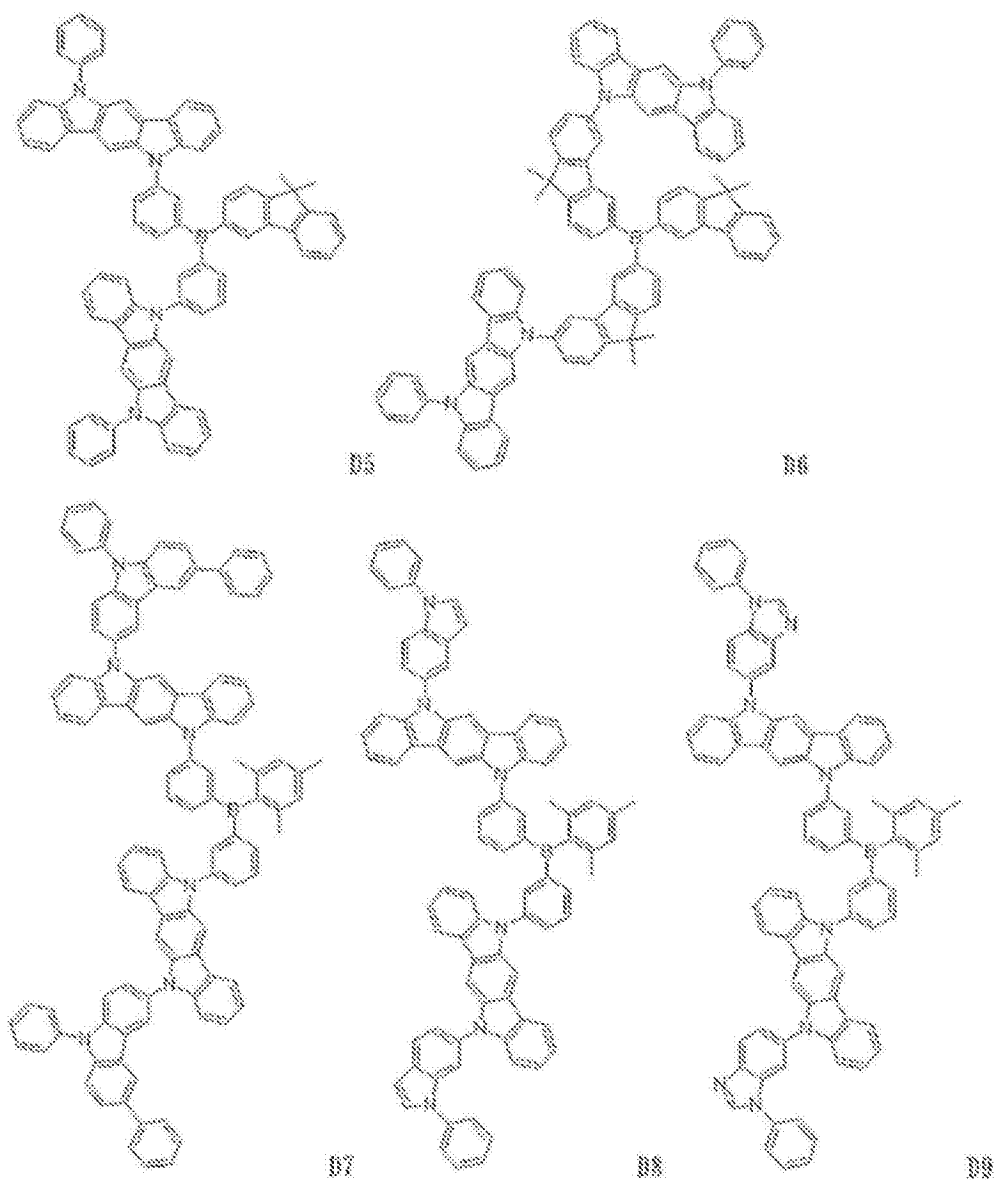
[0141]



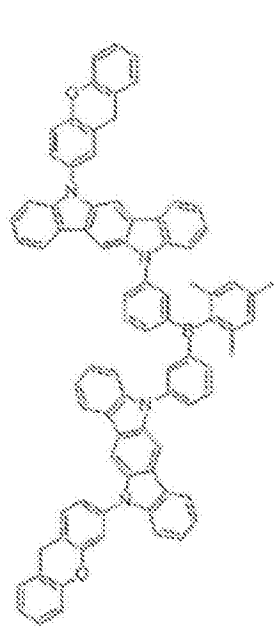
[0142]

[化34]

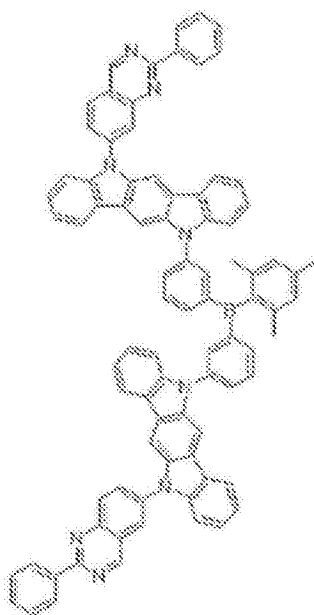
[0143]



[0144] [化35]

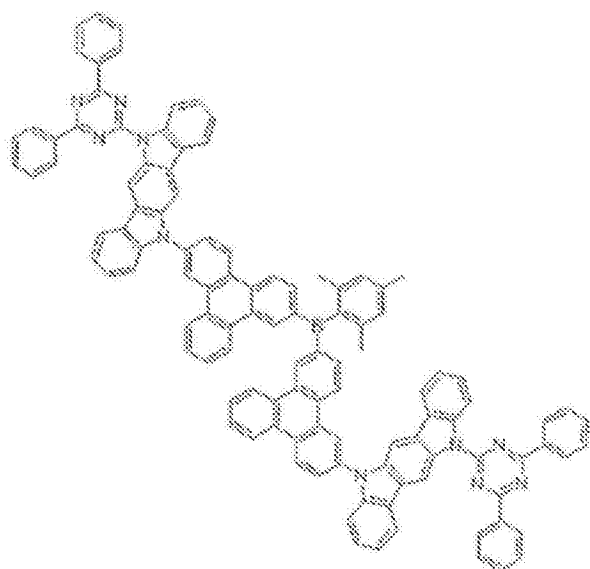


D10

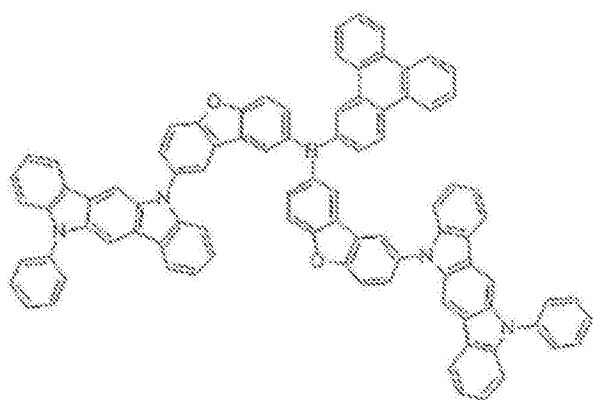


D11

[0145]



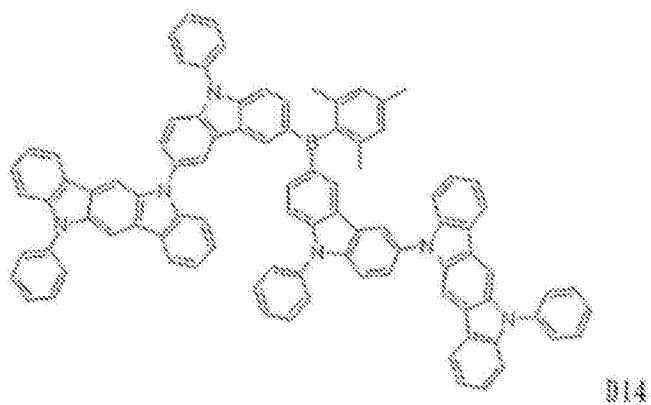
D12



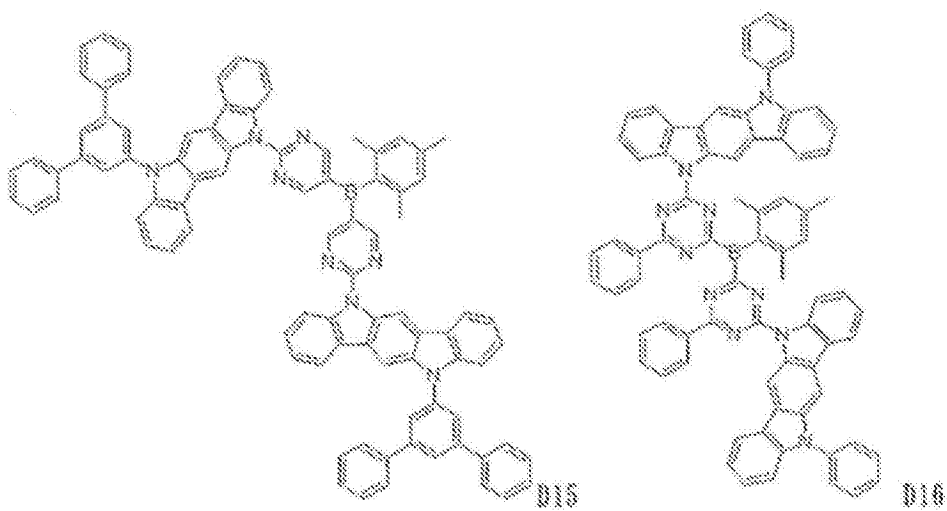
D13

[0146]

[化36]

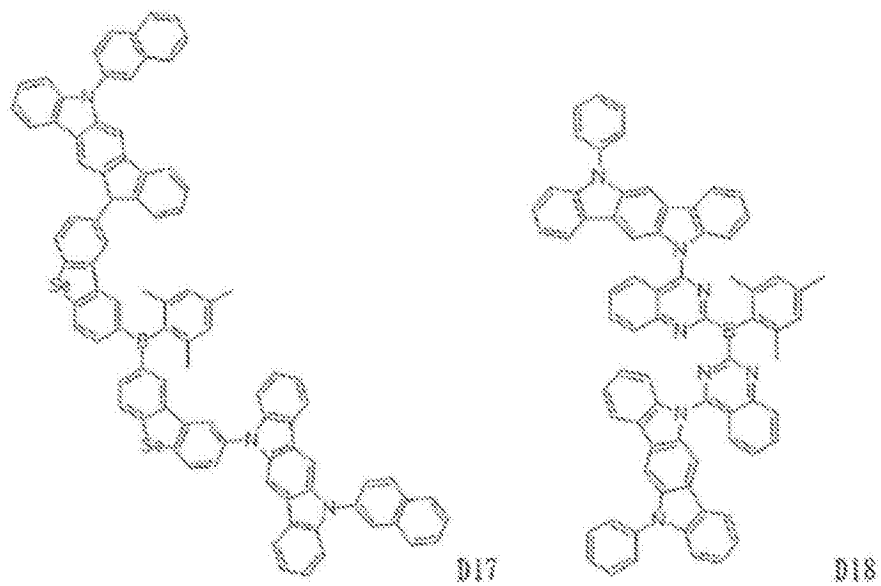


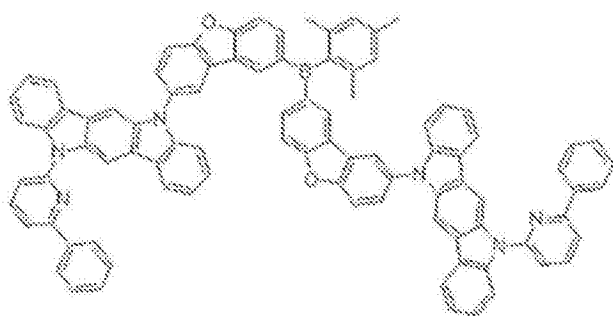
[0147]



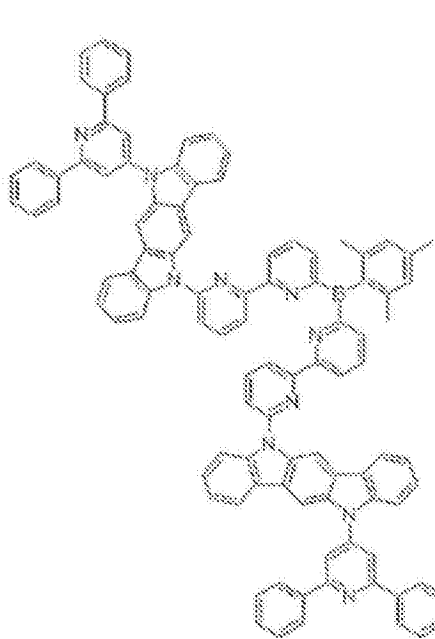
[0148]

[化37]

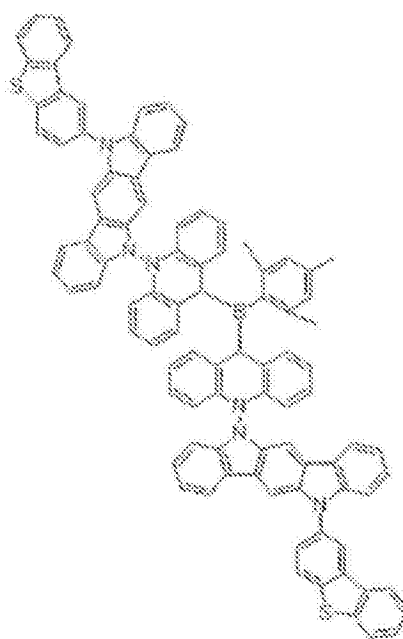




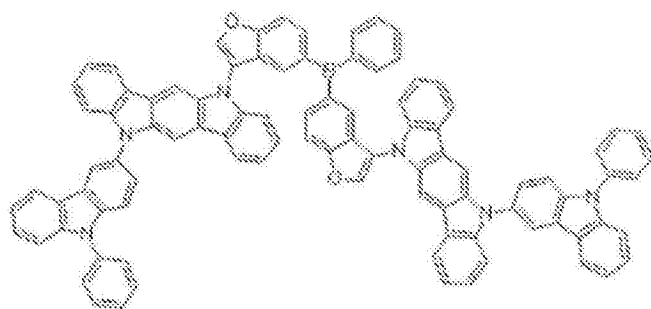
D19



D20



D21

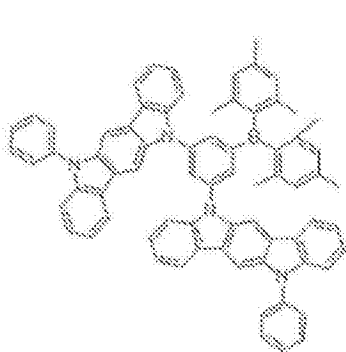


D22

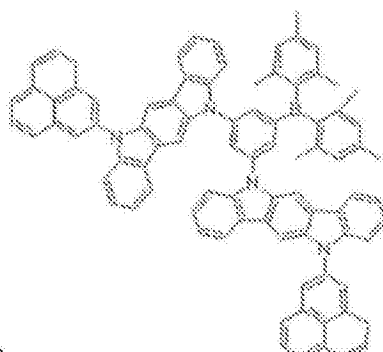
[0149]

[0150]

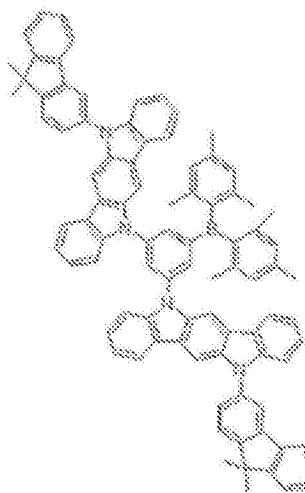
[化38]



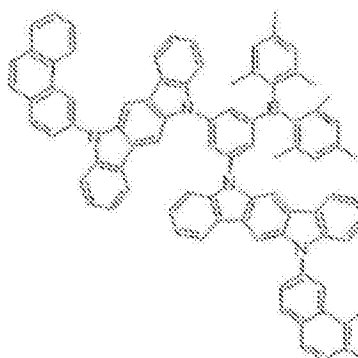
B23



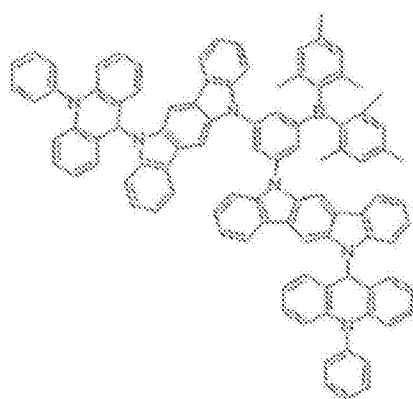
B24



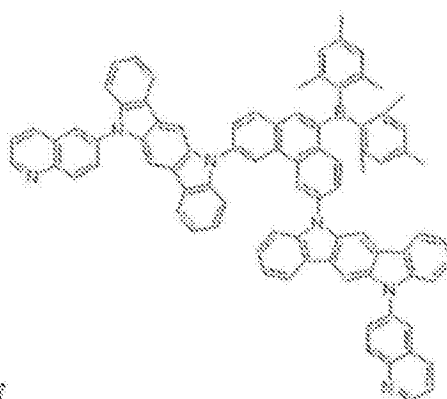
B25



B26



B27

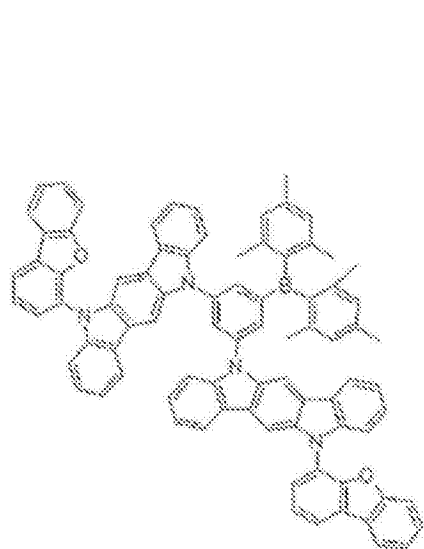


B28

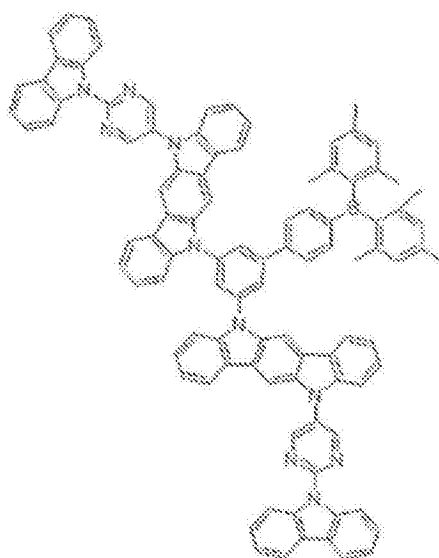
[0151]

[0152]

[化39]

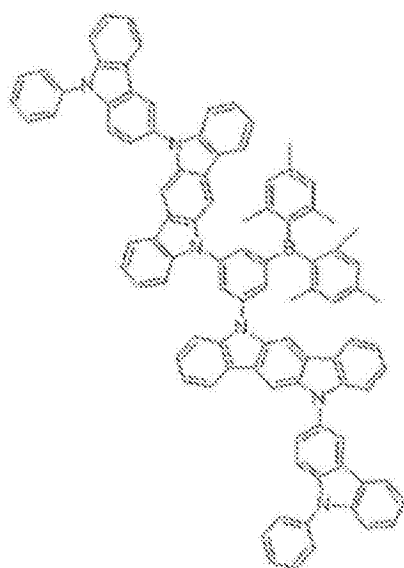


D29

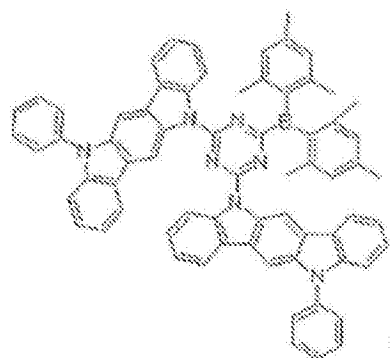


D30

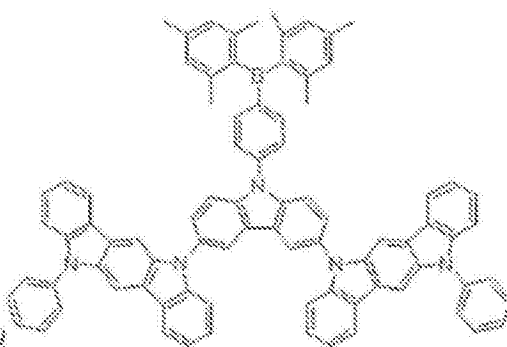
[0153]



D31



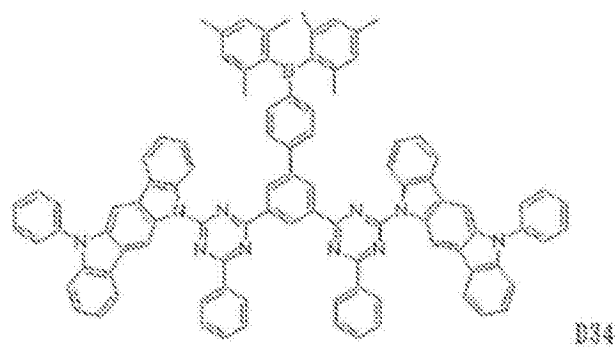
D32



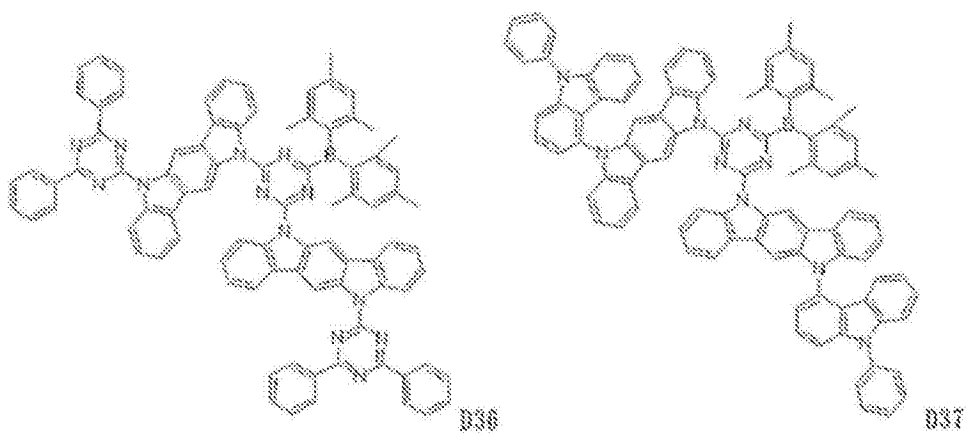
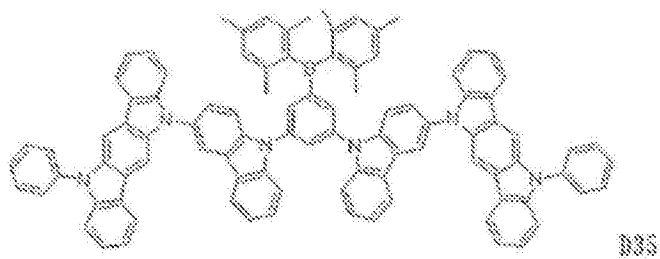
D33

[0154]

[化40]

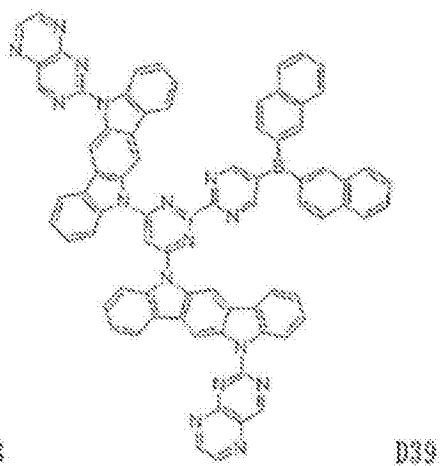
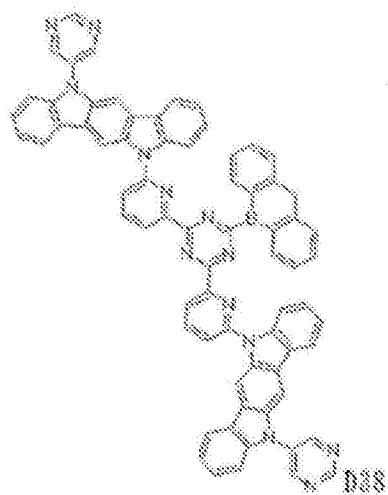


[0155]

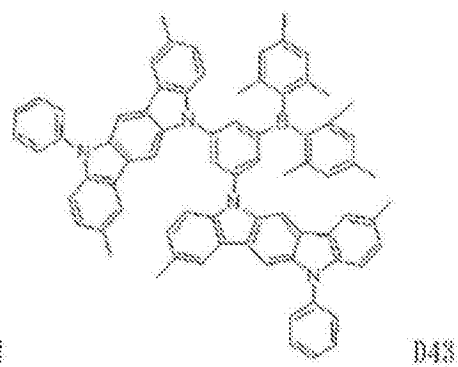
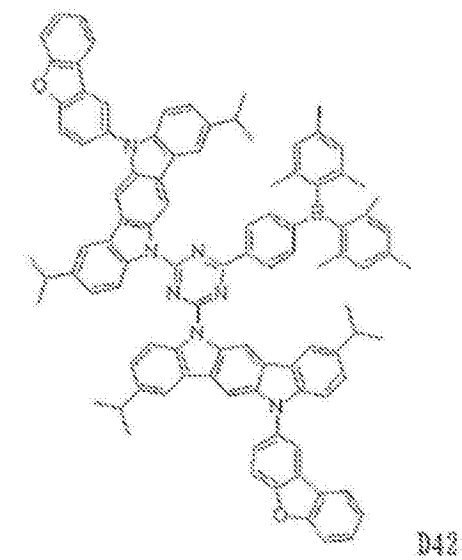
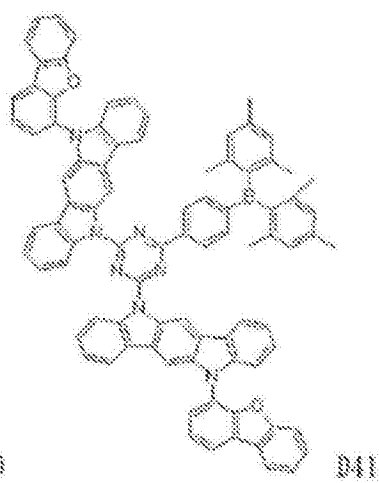
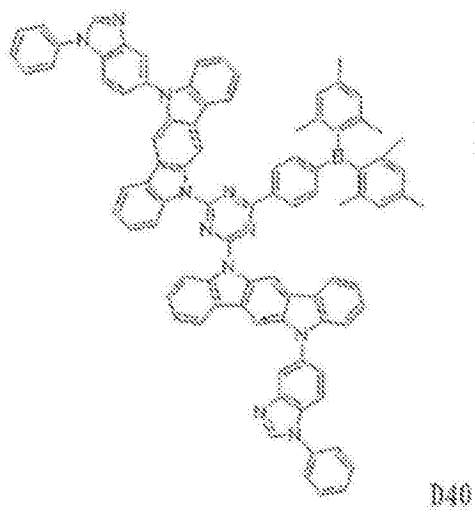


[0156]

[化41]

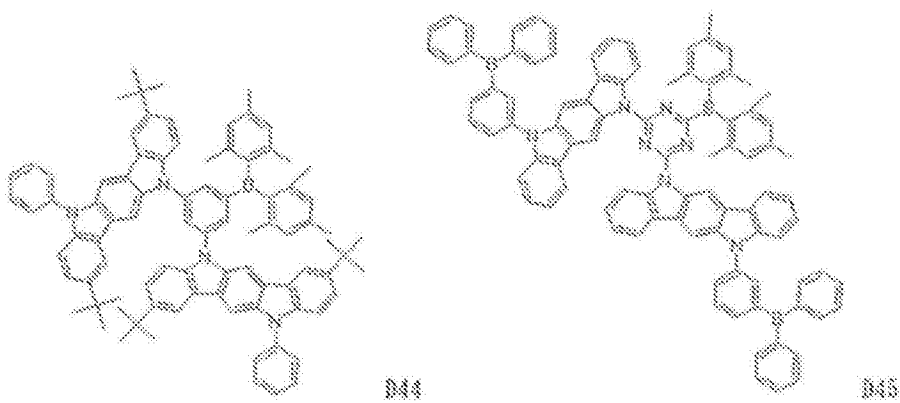


[0157]

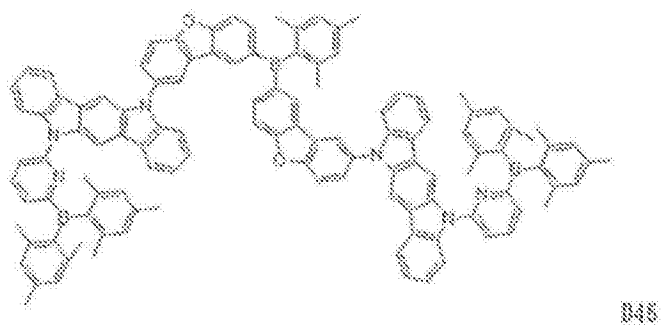


[0158]

[化42]

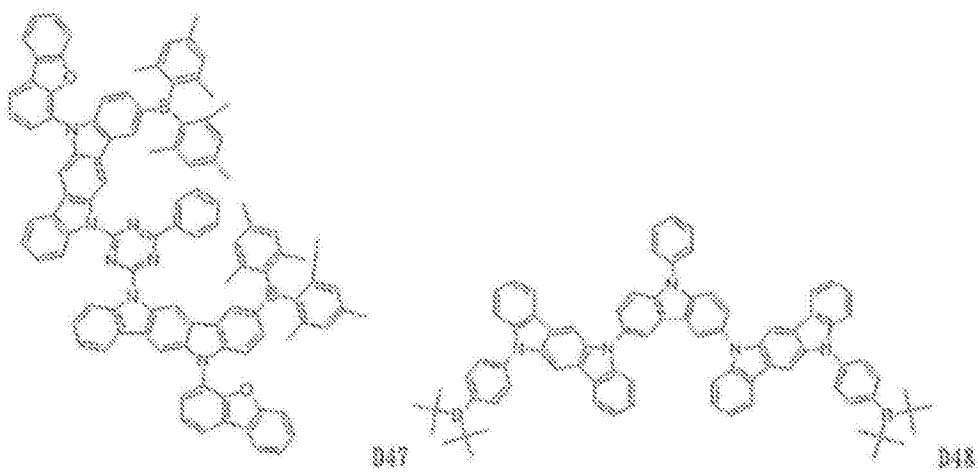


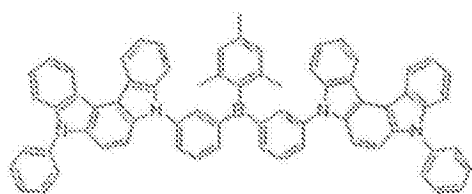
[0159]



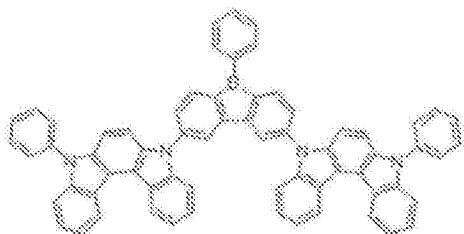
[0160]

[化43]

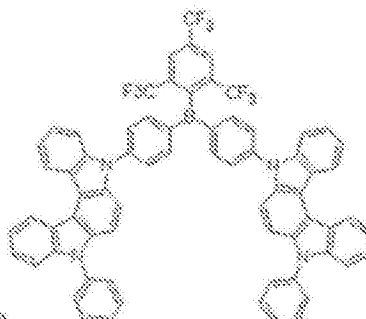




E1

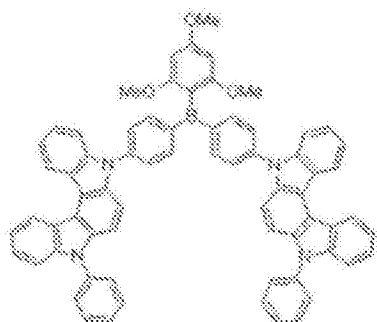


E2

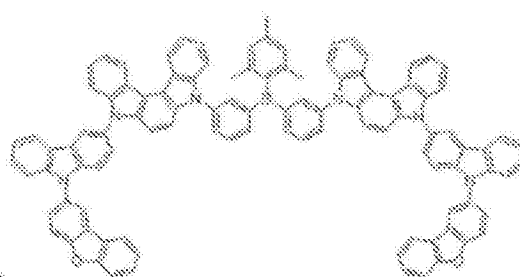


E3

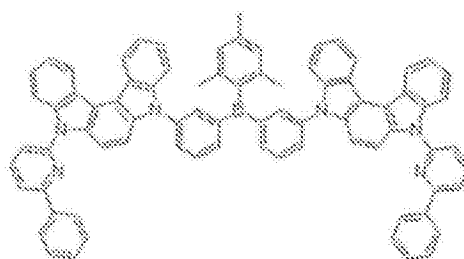
[0161]



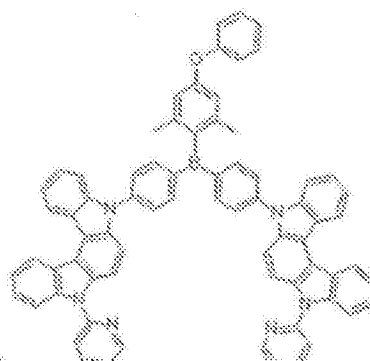
E4



E5



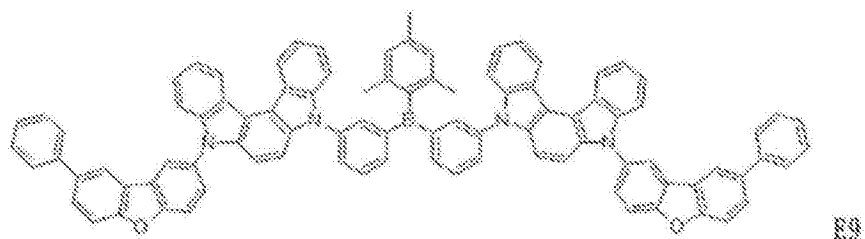
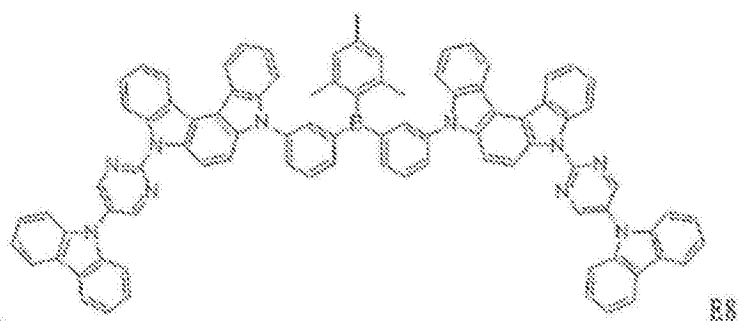
E6



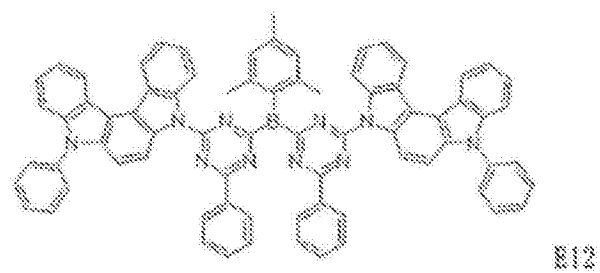
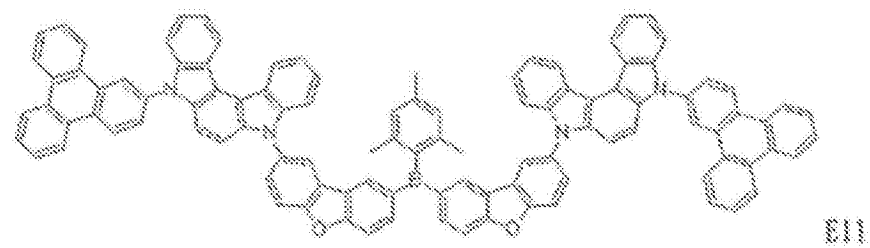
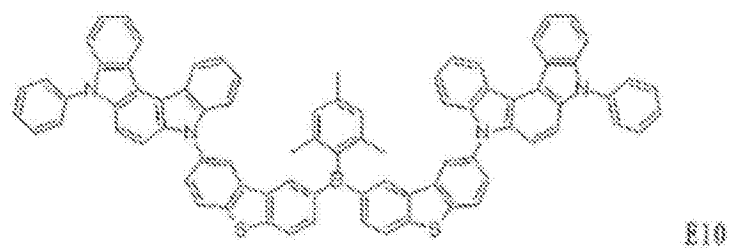
E7

[0162]

[化44]

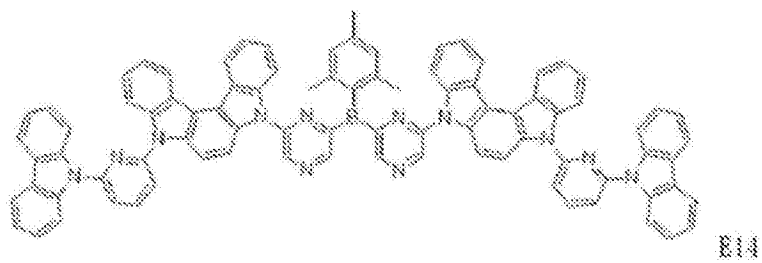
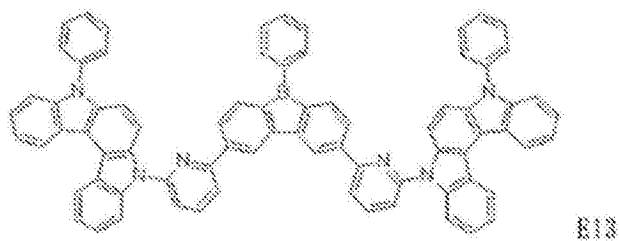


[0163]

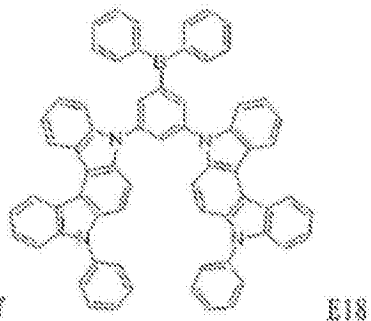
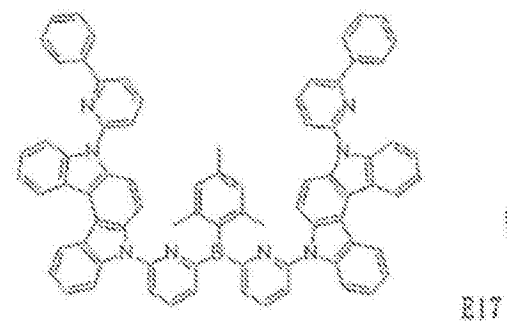
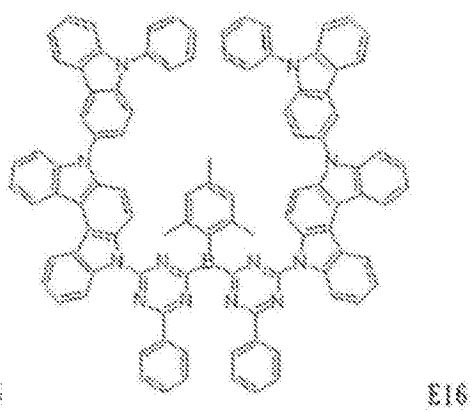
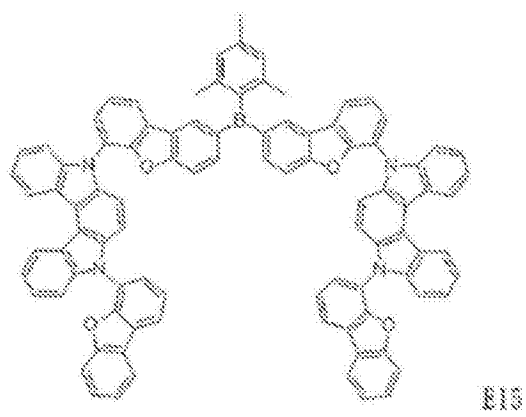


[0164]

[化45]

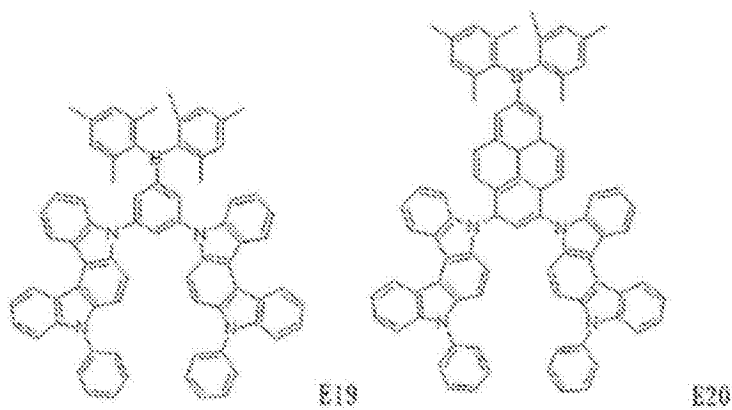


[0165]

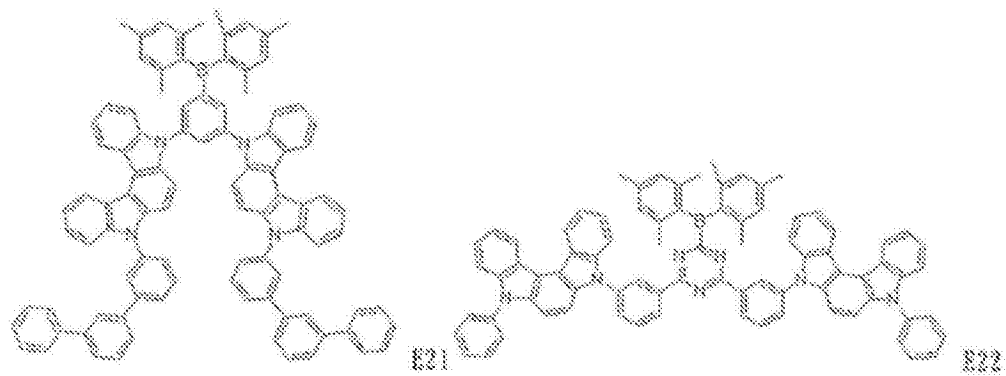


[0166]

[化46]

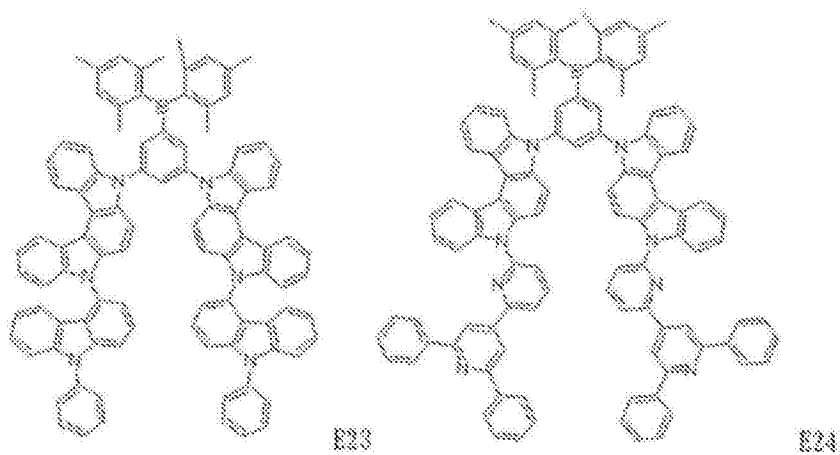


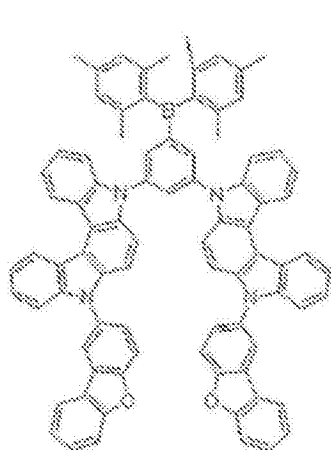
[0167]



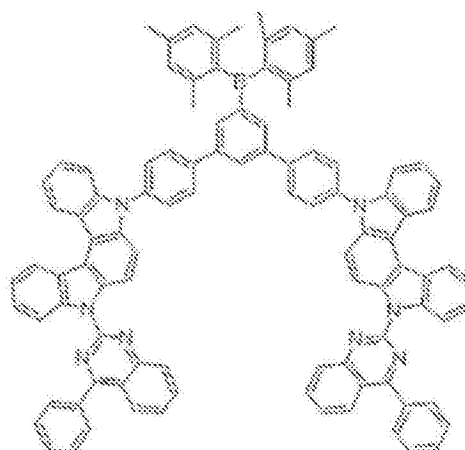
[0168]

[化47]



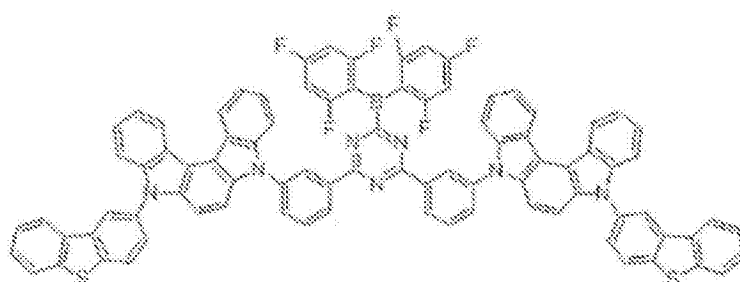


E25

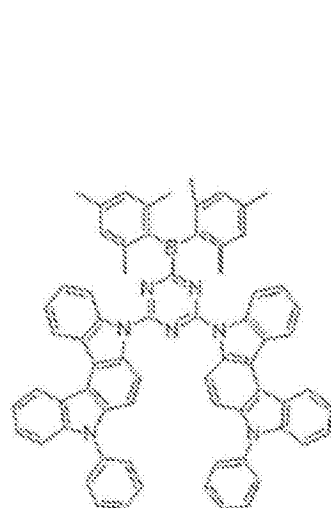


E26

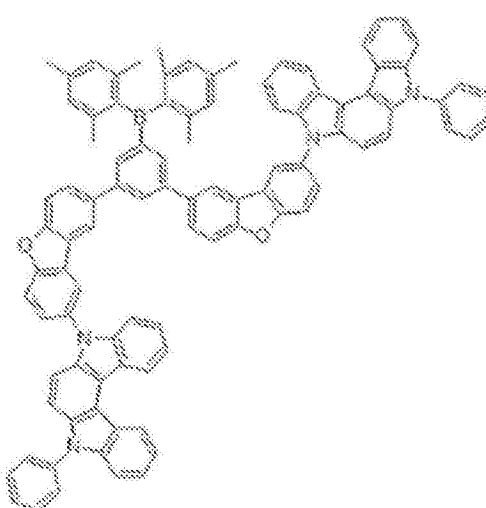
[0169]



E27



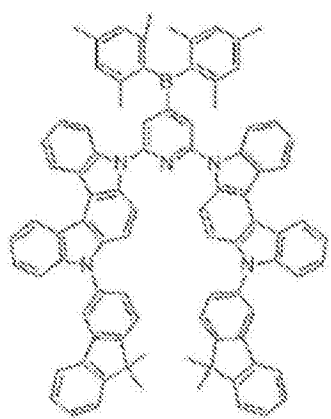
E28



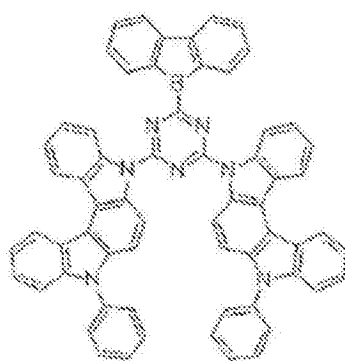
E29

[0170]

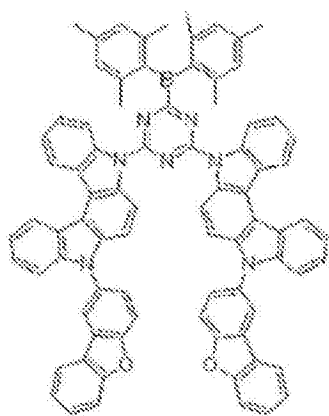
[化48]



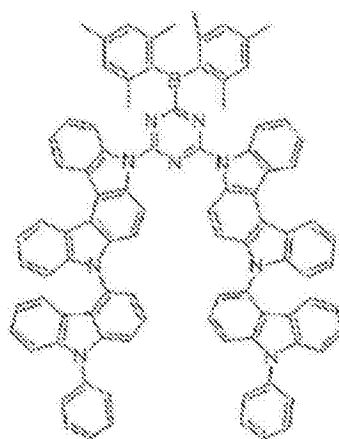
E30



E31

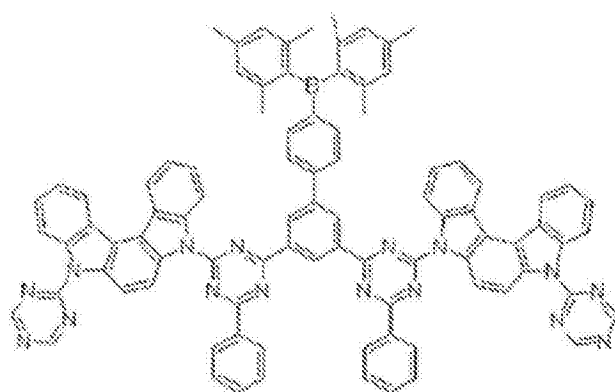


E32

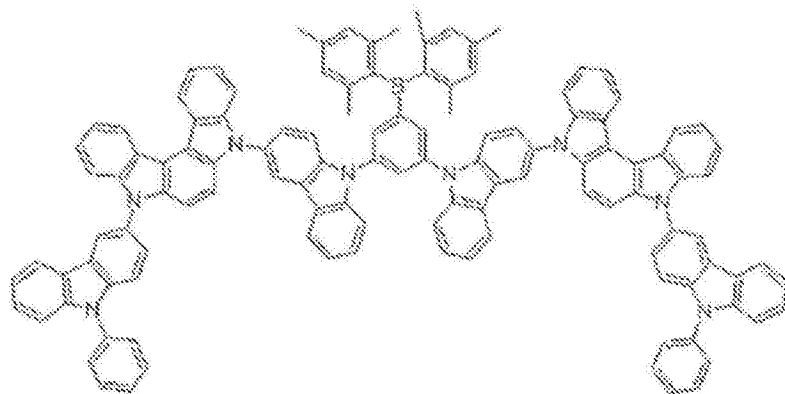


E33

[0171]



E34

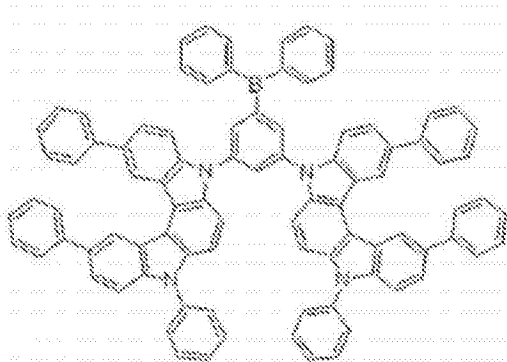


E35

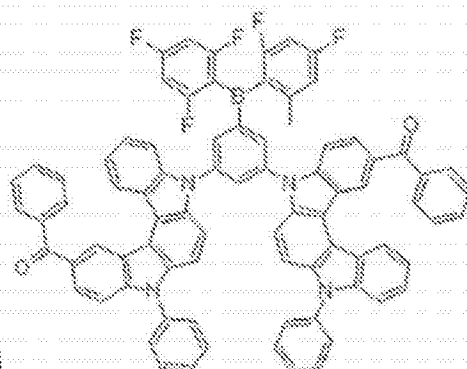
[0172]

[化49]

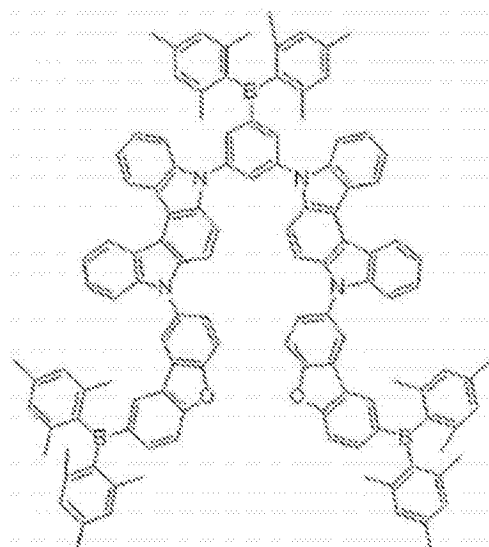
[0173]



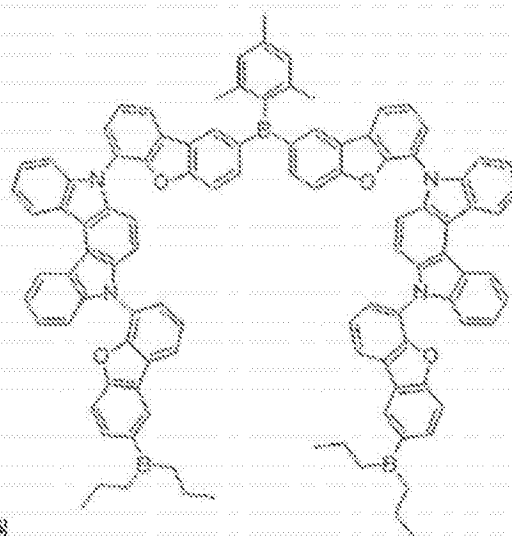
E36



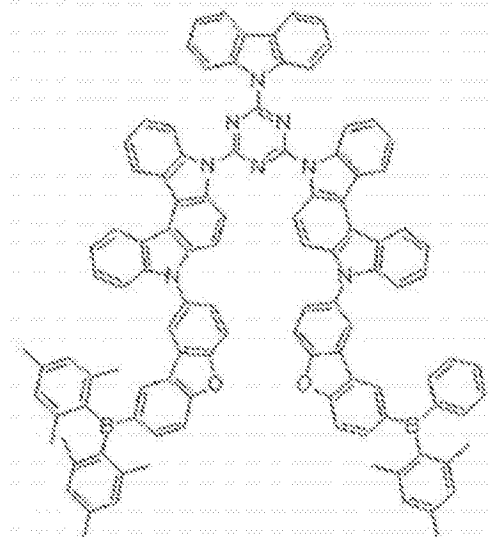
E37



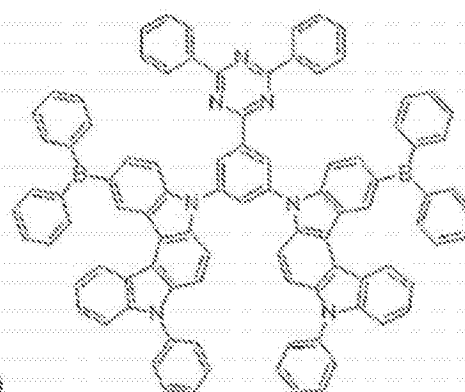
E38



E39

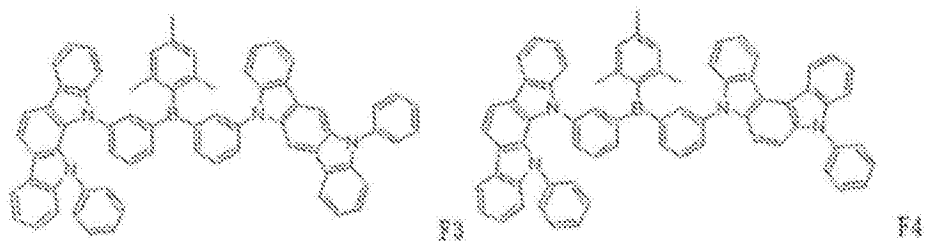
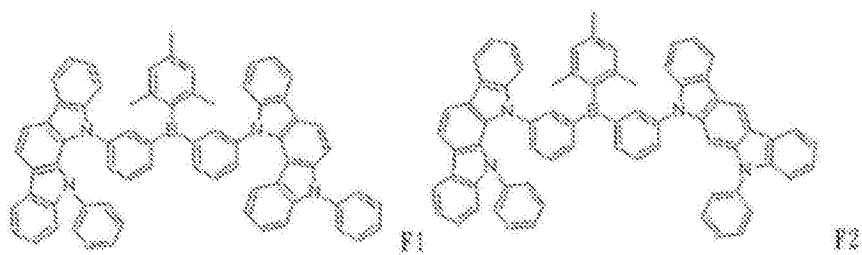


E40

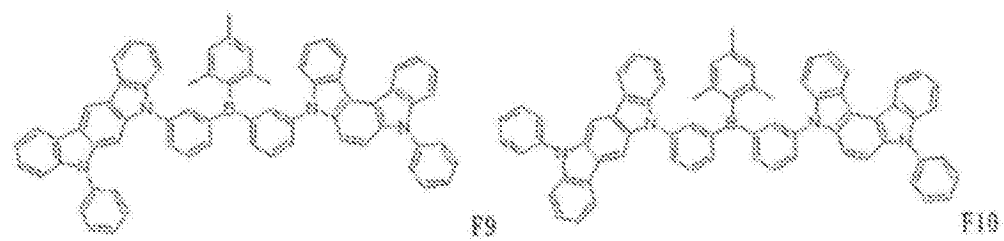
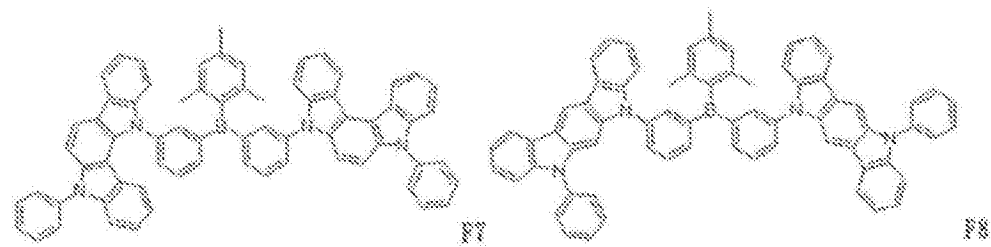
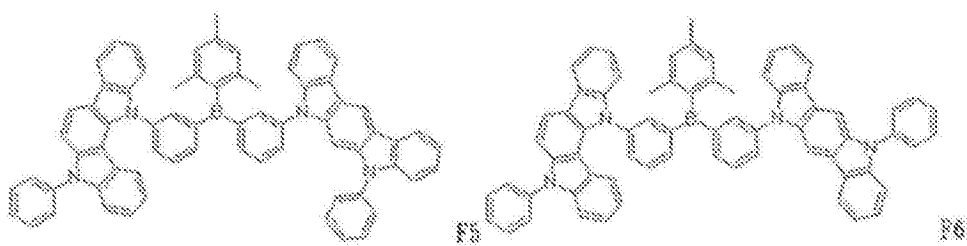


E41

[0174] [化50]

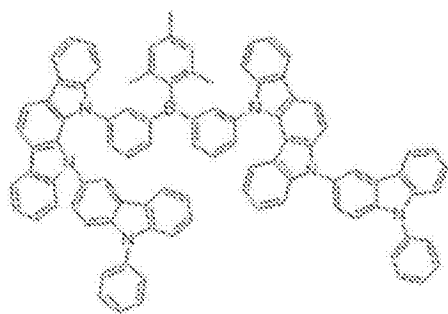


[0175]

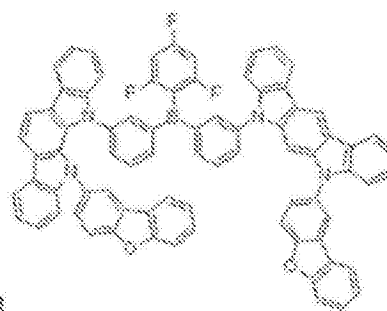


[0176]

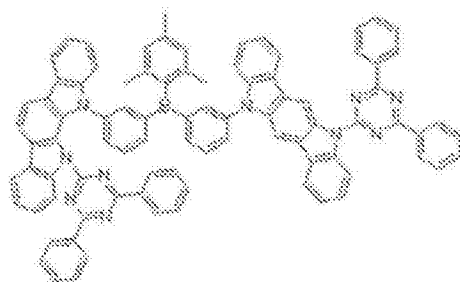
[化51]



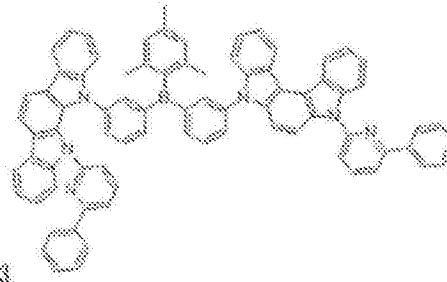
F11



F12

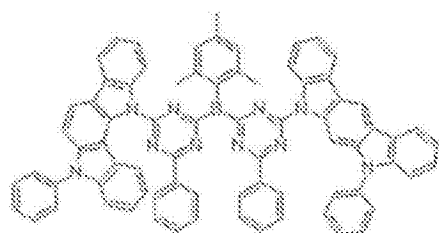


F13

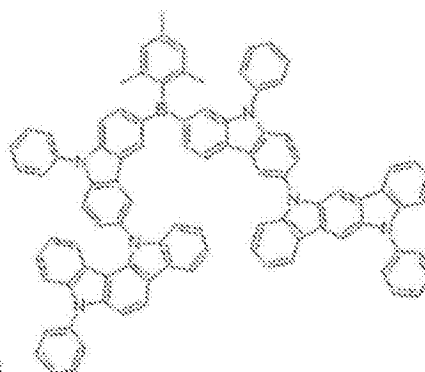


F14

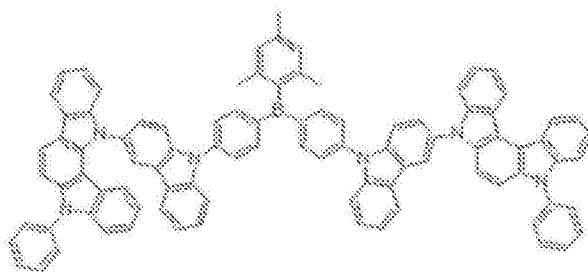
[0177]



F15



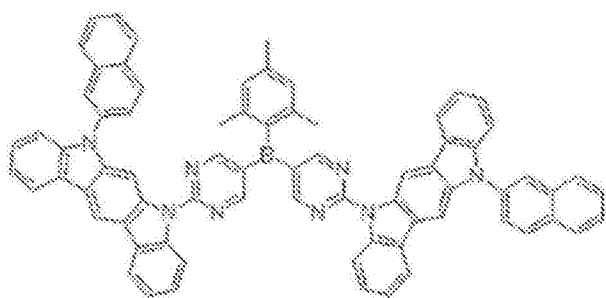
F16



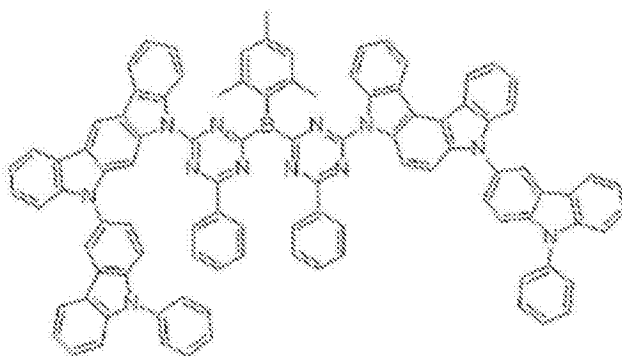
F17

[0178]

[化52]

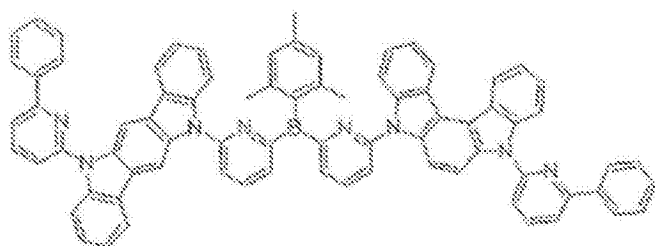


F18

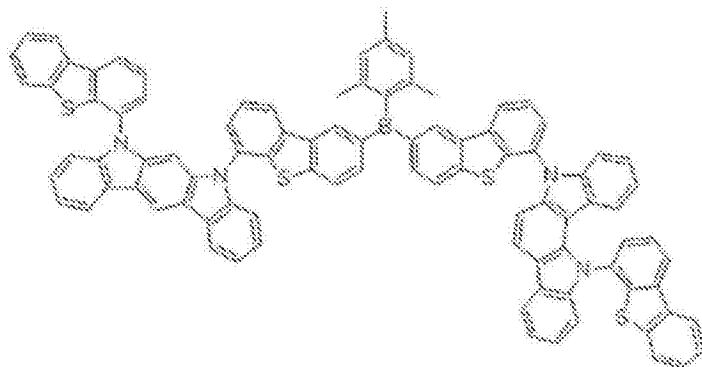


F19

[0179]



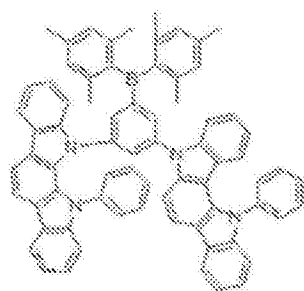
F20



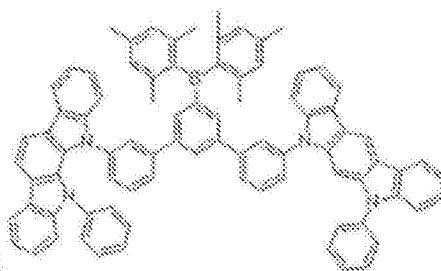
F21

[0180]

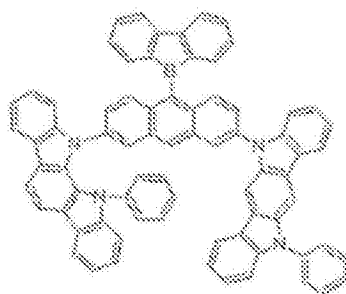
[化53]



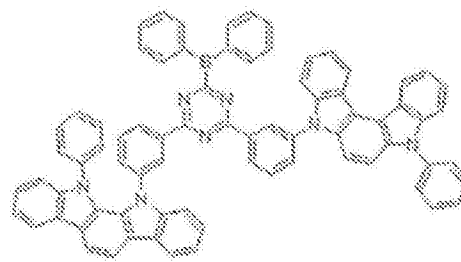
F22



F23

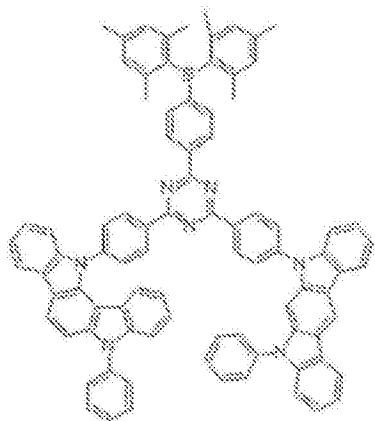


F24

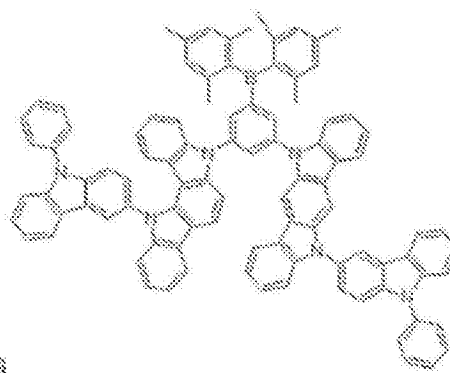


F25

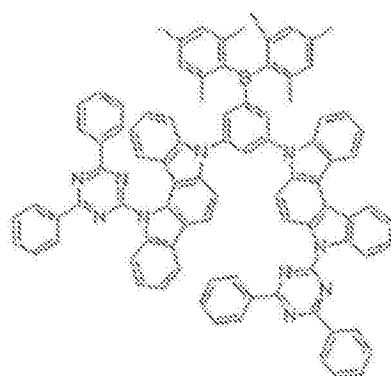
[0181]



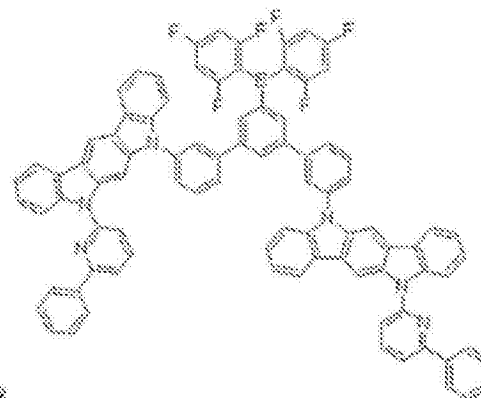
F26



F27



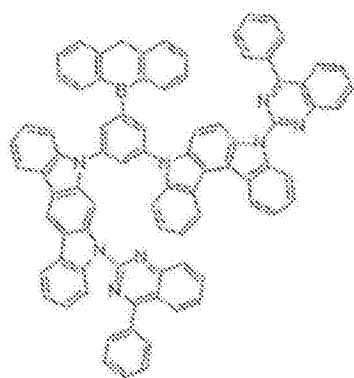
F28



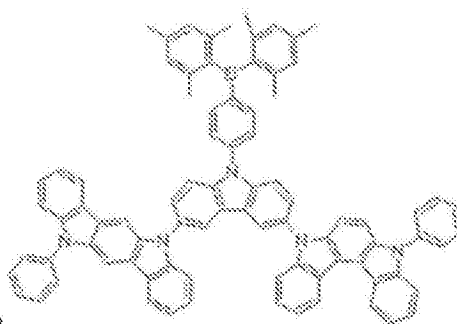
F29

[0182]

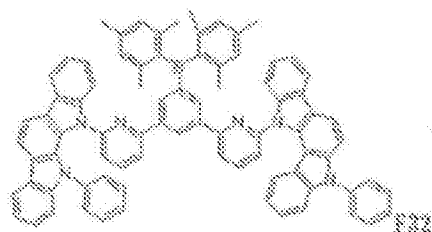
[化54]



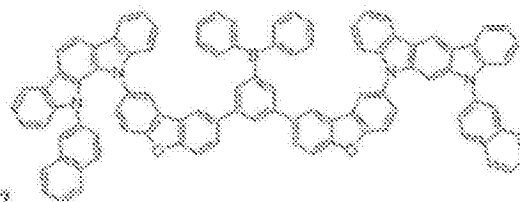
F30



F31

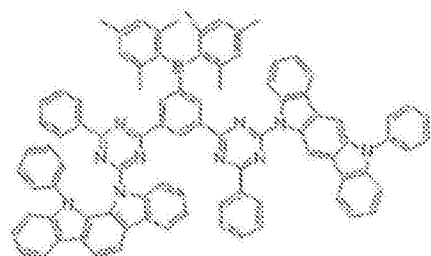


F32

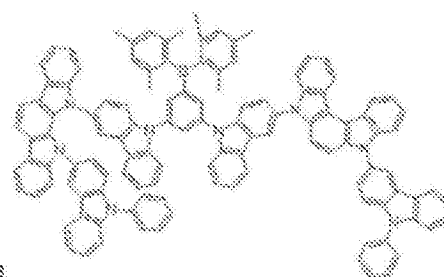


F33

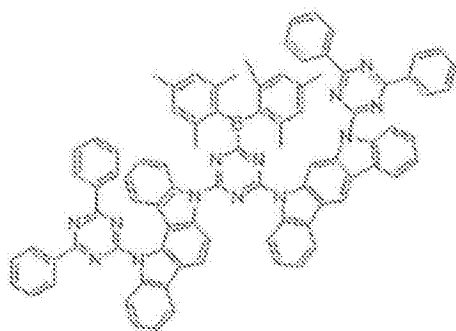
[0183]



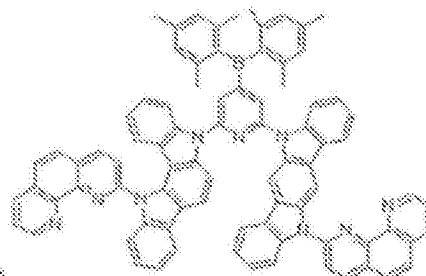
F34



F35



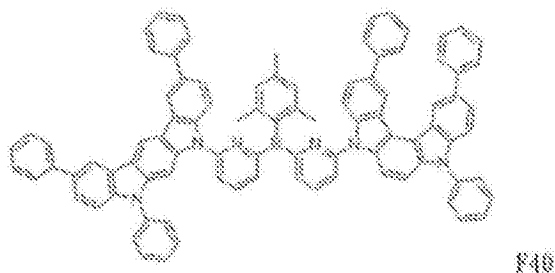
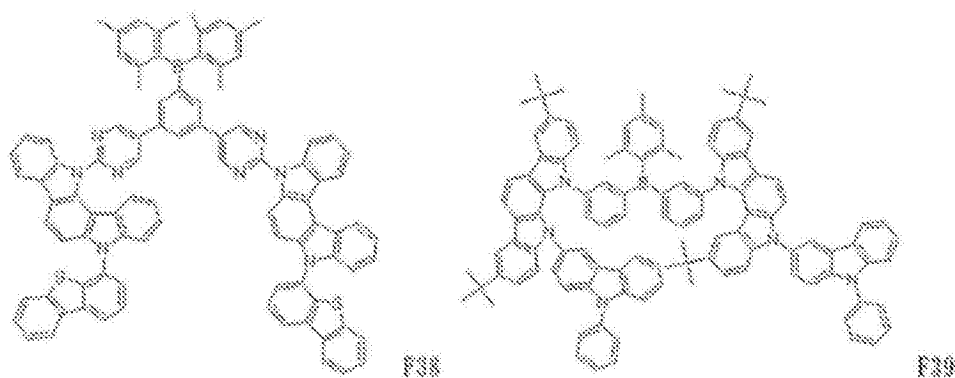
F36



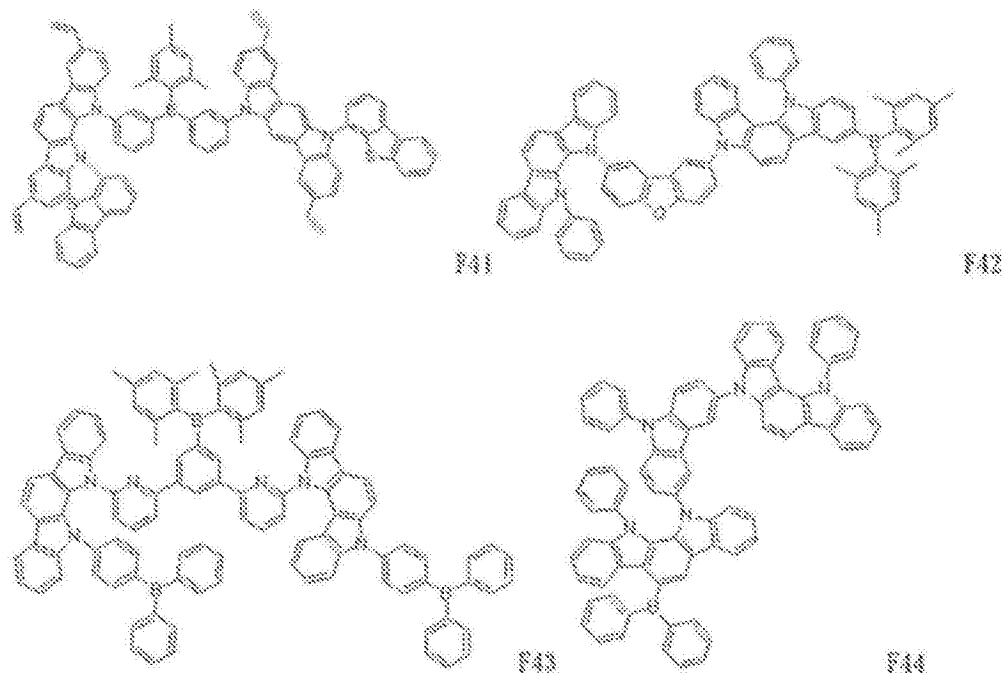
F37

[0184]

[化55]



[0185]



[0186] 所述通式(1)或通式(2)所表示的硼化合物具有两个吡啶并呋唑结构及硼,优选的硼化合物为具有一个硼及两个吡啶并呋唑基的化合物。该硼化合物(以下也称为本发明的化合物)通过包含于在基板上层叠阳极、多个有机层及阴极而成的有机EL元件的至少一个有机层中,而提供优异的有机EL元件。所含有的有机层优选为发光层、电洞传输层、电子传输层、电洞阻挡层或者电子阻挡层。此处,在用于发光层中的情况下,除了可作为含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性掺杂剂的发光层的主体材料来使用以外,还可将本发明的化合物用作放射出荧光及延迟荧光的有机发光材料。本发明的化合物特别优选为作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料来含有。

[0187] 继而,对本发明的有机EL元件进行说明。

[0188] 本发明的有机EL元件在层叠于基板上的阳极与阴极之间包括具有至少一个发光层的有机层,且至少一个有机层包含所述硼化合物。有利的是使本发明的有机EL元件用化合物与磷光发光掺杂剂一并包含于发光层中。

[0189] 继而,一边参照图式一边对本发明的有机EL元件的结构进行说明,但本发明的有机EL元件的结构不受图示的任何限定。

[0190] 图1是表示本发明中使用的一般有机EL元件的结构例的剖面图,1表示基板,2表示阳极,3表示电洞注入层,4表示电洞传输层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。本发明的有机EL元件中可与发光层邻接而包括激子阻挡层,另外,也可以在发光层与电洞注入层之间包括电子阻挡层。激子阻挡层可插入至发光层的阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以同时插入至两侧。本发明的有机EL元件中包括基板、阳极、发光层及阴极作为必需层,但宜在必需层以外的层上包括电洞注入传输层、电子注入传输层,进而宜在发光层与电子注入传输层之间包括电洞阻挡层。此外,电洞注入传输层是指电洞注入层与电洞传输层的任一个或者两个,电子注入传输层是指电子注入层与电子传输层的任一个或者两个。

[0191] 此外,也可以是与图1相反的结构,即,以阴极7、电子传输层6、发光层5、电洞传输层4、阳极2的顺序层叠于基板1上,在该情况下也可以视需要追加层或省略。

[0192] -基板-

[0193] 本发明的有机EL元件优选为支持于基板上。对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,例如可使用包含玻璃、透明塑料、石英等的基板。

[0194] -阳极-

[0195] 有机EL元件中的阳极优选使用将功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物作为电极物质的。这种电极物质的具体例可列举: Au等金属、CuI、铟锡氧化物(Indium Tin Oxide,ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等导电性透明材料。另外,也可使用IDIXO(In_2O_3 - ZnO)等非晶质且可制作透明导电膜的材料。关于阳极,可利用蒸镀或溅射等方法,使这些电极物质形成薄膜,利用光刻法来形成所需形状的图案,或者在不太需要图案精度的情况(100 μm 以上左右)下,也可以在所述电极物质的蒸镀或溅射时经由所需形状的掩模而形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物那样可涂布的物质物质的情况下,也可以使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在自该阳极中取出发光的情况下,理想为使透过率大于10%,另外,作为阳极的薄片电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下。进而,膜厚虽也取决于材料,但通常在10nm~1000nm、优选为10nm~200nm的范围内选择。

[0196] -阴极-

[0197] 另一方面,作为阴极,使用将功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的。这种电极物质的具体例可列举: 钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟、锂/铝混合物、稀土金属等。这些电极物质中,就电子注入性及对氧化等的耐久性的方面而言,优选为电子注入性金属、与功函数的值大于所述电子注入性金属且稳定的金属即第二金属的混合物,例如: 镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物、铝等。关于阴极,可通过利用蒸镀或溅射等方法,使这些电极物质形成薄膜来制作。另外,作为阴极的薄片电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常为在10nm~5 μm 、优选为50nm~200nm的范围内选择。此外,为了使发出的光透过,只要有有机EL元

件的阳极或者阴极的任一个为透明或者半透明,则发光亮度提高,故而优选。

[0198] 另外,将所述金属以1nm~20nm的膜厚来制成阴极后,可通过在其上制作阳极的说明中所列举的导电性透明材料,来制作透明或者半透明的阴极,通过应用所述阴极,能够制作阳极与阴极此两个具有透过性的元件。

[0199] -发光层-

[0200] 发光层是通过自阳极及阴极中分别注入的电洞及电子再结合而生成激子后发光的层,发光层中理想为包含有机发光材料及主体材料。

[0201] 在发光层为荧光发光层的情况下,发光层也能够单独使用荧光发光材料,优选为将荧光发光材料用作荧光发光掺杂剂,且混合主体材料。

[0202] 发光层中的荧光发光材料可使用本发明的硼化合物,由于根据多数专利文献等而获知,故而可自这些化合物中选择。例如可列举: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、聚苯基衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、缩合芳香族化合物、紫环酮(perinone)衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪(oxazine)衍生物、醛连氮(alidazine)衍生物、吡咯烷(pyrrolidine)衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物、喹吖啶酮(quinacridone)衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑并吡啶(thiadiazolopyridine)衍生物、苯乙烯基胺衍生物、二酮基吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)衍生物、芳香族二次甲基化合物、8-喹啉醇衍生物的金属络合物或吡咯亚甲基(pyromethene)衍生物的金属络合物、稀土络合物、过渡金属络合物所代表的各种金属络合物等,聚噻吩、聚亚苯基、聚苯亚乙烯(polyphenylenevinylene)等聚合物化合物,有机硅烷衍生物等。优选为可列举:缩合芳香族化合物、苯乙烯基化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、吡咯亚基金属络合物、过渡金属络合物、或者镧系元素络合物,更优选为可列举:并四苯(naphthacene)、芘(pyrene)、蒽(chrysene)、三亚苯(triphenylene)、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、并五苯(pentacene)、花(peryene)、荧蒽(fluoranthene)、苊并荧蒽(acenaphsofluoranthene)、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]并四苯、并六苯(hexacene)、蒽嵌蒽(anthanthrene)、萘并[2,1-f]异喹啉、 α -萘菲啉(α -naphthaphenanthridine)、菲并噁唑(phenanthro-oxazole)、喹啉并[6,5-f]喹啉(quinolino[6,5-f]quinoline)、苯并萘并[2,3-b]噻吩(benzothiophanthrene)等。这些化合物可具有烷基、芳基、芳香族杂环基、或者二芳基氨基作为取代基。

[0203] 发光层中的荧光主体材料可使用本发明的硼化合物,由于根据多数专利文献等而获知,故而也可自这些化合物中选择。例如可使用:萘、蒽、菲、芘、蒽、并四苯、三亚苯、花、荧蒽、苊、苊等具有缩合芳基环的化合物或其衍生物,N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物,以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合物化喹星类化合物,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、苊衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、呋唑衍生物、咪唑并呋唑衍生物、三嗪衍生物,聚合物体系中可使用聚苯亚乙烯衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚苊衍生物、聚乙炔基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物等,但并无特别限定。

[0204] 在将所述荧光发光材料用作荧光发光掺杂剂且包含主体材料的情况下,荧光发光掺杂剂在发光层中的含量宜在0.01重量%~20重量%、优选为0.1重量%~10重量%的范

围内。

[0205] 通常,有机EL元件自阳极、阴极的两电极向发光物质注入电荷,生成激发状态的发光物质并使其发光。在电荷注入型的有机EL元件的情况下,所生成的激子中,被激发为单重激发状态的激子为25%,其余75%被激发为三重激发状态。如《先进材料(Advanced Materials)》2009年第21期第4802页至第4806页所示,已知:特定的荧光发光物质通过激发态间交叉等,能量向三重激发状态过渡后,通过三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation)或者热能量的吸收,与单重激发状态进行反向激发态间交叉而放射出荧光,从而表现出热活化延迟荧光。本发明的有机EL元件中也可表现出延迟荧光。该情况下,也包括荧光发光以及延迟荧光发光此两种。其中,发光的一部分或部分性地存在源自主体材料的发光。

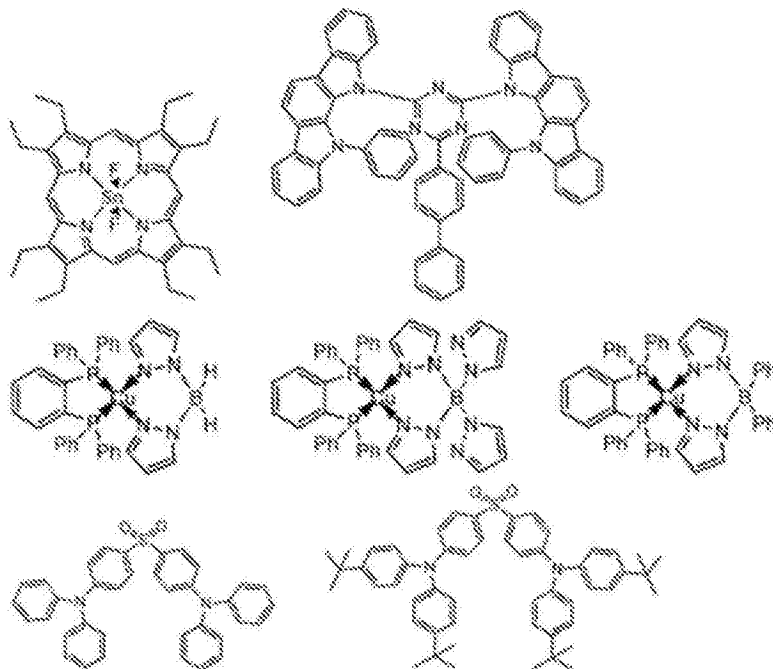
[0206] 在发光层为延迟荧光发光层的情况下,发光层中也可以单独使用延迟发光材料,但优选为将延迟荧光材料用作延迟荧光发光掺杂剂且与主体材料混合。

[0207] 发光层中的延迟荧光发光材料可使用本发明的硼化合物,但也可自公知的延迟荧光发光材料中选择。例如可列举:锡络合物、吡啶并咪唑衍生物、铜络合物、咪唑衍生物等。具体而言,可列举以下的非专利文献、专利文献中记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0208] 《先进材料(Adv. Mater.)》2009年第21期第4802页至第4806页、《应用物理快报(Appl. Phys. Lett.)》98,083302(2011)、日本专利特开2011-213643号公报、以及《美国化学会志(J. Am. Chem. Soc.)》2012年第134期第14706页至第14709页。

[0209] 下述示出延迟发光材料的具体例,但并不限于下述化合物。

[0210] [化56]



[0212] 在将所述延迟荧光发光材料用作延迟荧光发光掺杂剂且包含主体材料的情况下,延迟荧光发光掺杂剂在发光层中的含量宜在0.01重量%~50重量%、优选为0.1重量%~20重量%、更优选为0.01重量%~10重量%的范围内。

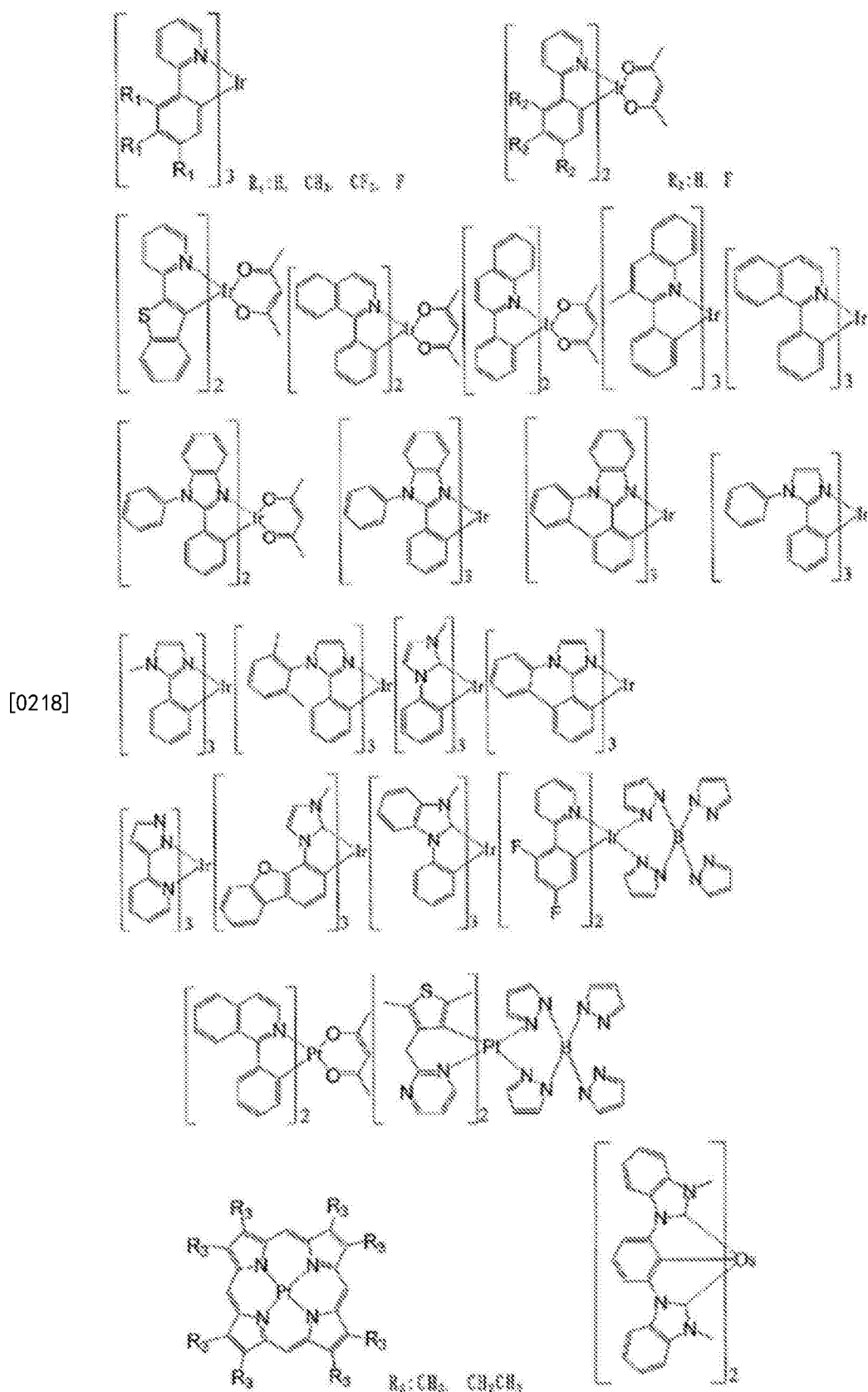
[0213] 发光层中的延迟荧光主体材料可使用本发明的硼化合物,但也可自硼以外的化合物中选择。例如可使用:蔡、葱、菲、芘、蒽、并四苯、三亚苯、花、荧葱、茚、茚等具有缩合芳基环的化合物或其衍生物,N,N'-二蔡基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物,以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合物化喹星类化合物,二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物,四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噻二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、呋唑衍生物、吡啶并呋唑衍生物、三嗪衍生物,聚合物体系中可使用:聚苯亚乙烯衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚茚衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基硅烷衍生物等,但并无特别限定。

[0214] 在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及主体材料。磷光发光掺杂剂材料宜含有:包含选自钇、铈、铉、银、镧、钕、铽、铂及金中的至少一种金属的有机金属络合物。具体而言,可列举以下的专利公报类中记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0215] W02009/073245号公报、W02009/046266号公报、W02007/095118号公报、W02008/156879号公报、W02008/140657号公报、US200S/261076号公报等。

[0216] 优选的磷光发光掺杂剂可列举:具有Ir等贵金属元素作为中心金属的Ir(ppy)₃等络合物类、Ir(bt)₂•acac₃等络合物类、PtOEt₃等络合物类。以下示出这些络合物类的具体例,但并不限于下述化合物。

[0217] [化57]



[0219] 所述磷光发光掺杂剂在发光层中的含量宜在2重量%~40重量%、优选为5重量%~30重量%的范围内。

[0220] 在发光层为磷光发光层的情况下,发光层中的主体材料优选为使用所述通式(1)

所表示的硼化合物。但是,在将该硼化合物用于发光层以外的其他任一有机层中的情况下,发光层中使用的材料也可以是硼化合物以外的其他主体材料。另外,也可以将硼化合物与其他主体材料并用。进而,还可以并用多种公知的主体材料。

[0221] 可使用的公知的主体化合物优选为具有电洞传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化,并且具有高玻璃转变温度的化合物。

[0222] 如上所述的其他主体材料根据多数专利文献等而获知,因此可自它们中选择。主体材料的具体例并无特别限定,可列举:吡啶衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉(pyrazoline)衍生物、吡唑啉酮(pyrazolone)衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、经氨基取代的查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮(fluorenone)衍生物、腙(hydrazone)衍生物、二苯乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族三级胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亚甲基系化合物、卟啉(porphyrin)系化合物、蒽醌二甲烷(anthraquinodimethane)衍生物、蒽酮(anthrone)衍生物、二苯基醌(diphenylquinone)衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘等杂环四羧酸酐、酞菁(phthalocyanine)衍生物、8-喹啉醇衍生物的金属络合物或金属酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑衍生物的金属络合物所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、噻吩寡聚物、聚噻吩衍生物、聚亚苯基衍生物、聚苯亚乙烯衍生物、聚芴衍生物等高分子化合物等。

[0223] 发光层可以是萤光发光层、延迟萤光发光层或者磷光发光层的任一个,优选为磷光发光层。

[0224] -注入层-

[0225] 所谓注入层,是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置于电极与有机层间的层,有电洞注入层及电子注入层,也可以存在于阳极与发光层或电洞传输层之间、以及阴极与发光层或电子传输层之间。

[0226] 注入层可视需要来设置。

[0227] -电洞阻挡层-

[0228] 所谓电洞阻挡层,在广义上,具有电子传输层的功能,包含具有传输电子的功能且传输电洞的能力显著小的电洞阻挡材料,可通过传输电子且阻挡电洞,来提高电子与电洞的再结合机率。

[0229] 电洞阻挡层中优选为使用本发明的硼化合物,在将硼化合物用于其他任一有机层中的情况下,也可以使用公知的电洞阻挡层材料。另外,电洞阻挡层材料可视需要来使用后述电子传输层的材料。

[0230] -电子阻挡层-

[0231] 电子阻挡层具有传输电洞,且阻挡电子到达电洞传输层的作用,包含具有传输电洞的功能且传输电子的能力显著小的电子阻挡材料,可通过传输电洞且阻挡电子,来提高电子与电洞再结合的机率。

[0232] 作为电子阻挡层的材料,可使用本发明的硼化合物,但也可以视需要使用后述的电洞传输层的材料来作为其他材料。电子阻挡层的膜厚优选为3nm~100nm,更优选为5nm~30nm。

[0233] -激子阻挡层-

[0234] 所谓激子阻挡层,是用以阻挡通过电洞与电子在发光层内再结合而产生的激子扩散至电荷传输层的层,通过本层的插入,可将激子有效率地封入至发光层内,可提高元件的发光效率。激子阻挡层可与发光层邻接而插入至阳极侧、阴极侧的任一侧,也可同时插入两侧。

[0235] 激子阻挡层的材料可使用本发明的硼化合物,其他材料例如可列举:1,3-二咪唑基苯(mCP)、或双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)(BAIq)。

[0236] -电洞传输层-

[0237] 所谓电洞传输层,包含具有传输电洞的功能的电洞传输材料,电洞传输层可设置单层或者多层。

[0238] 电洞传输材料具有电洞的注入或传输、电子的障壁性的任一个,可为有机物、无机物的任一个。电洞传输层中优选为使用通式(1)所表示的硼化合物,可自现有公知的化合物中选择任意化合物来使用。可使用的公知的电洞传输材料例如可列举:三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、经氨基取代的查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、二苯乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物,另外可列举导电性高分子寡聚物,尤其可列举噻吩寡聚物等,但优选为使用卟啉化合物、芳香族三级胺化合物以及苯乙烯基胺化合物,更优选为使用芳香族三级胺化合物。

[0239] -电子传输层-

[0240] 所谓电子传输层包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可设置单层或者多层。

[0241] 电子传输材料(也有兼作电洞阻挡材料的情况)只要具有将自阴极注入的电子传递至发光层中的功能即可。电子传输层中优选为使用本发明的通式(1)所表示的材料,可自现有公知的化合物中选择任意的化合物来使用,例如可列举:经硝基取代的茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二酰亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,所述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子取代为硫原子而成的噻二唑衍生物、具有作为电子吸引基而获知的喹啉环的喹啉衍生物也可以用作电子传输材料。进而也可以使用将这些材料导入至高分子链上、或者将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0242] 实施例

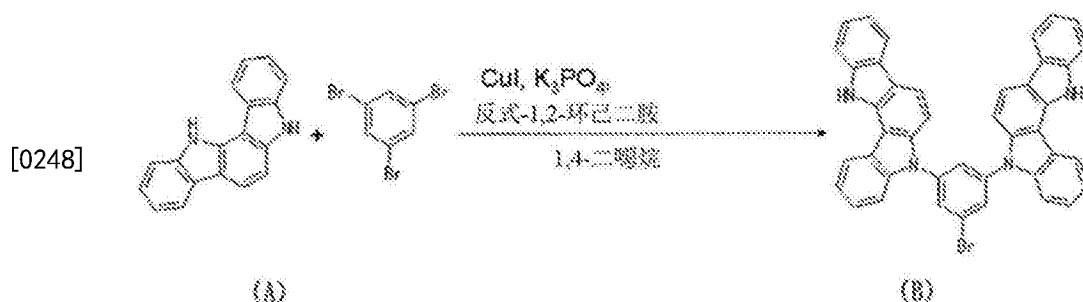
[0243] 以下,通过实施例来对本发明进一步进行详细说明,当然,本发明并不限定于这些实施例,只要不超出其要旨,则可以多种形态来实施。

[0244] 通过以下所示的路径来合成成为磷光发光元件用材料的硼化合物。此外,化合物编号与所述例示化合物上所标注的编号对应。

[0245] 合成例1

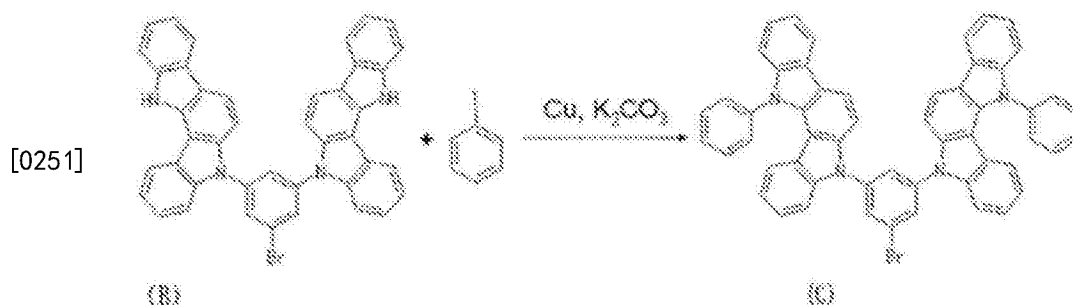
[0246] 化合物B14的合成

[0247] [化58]



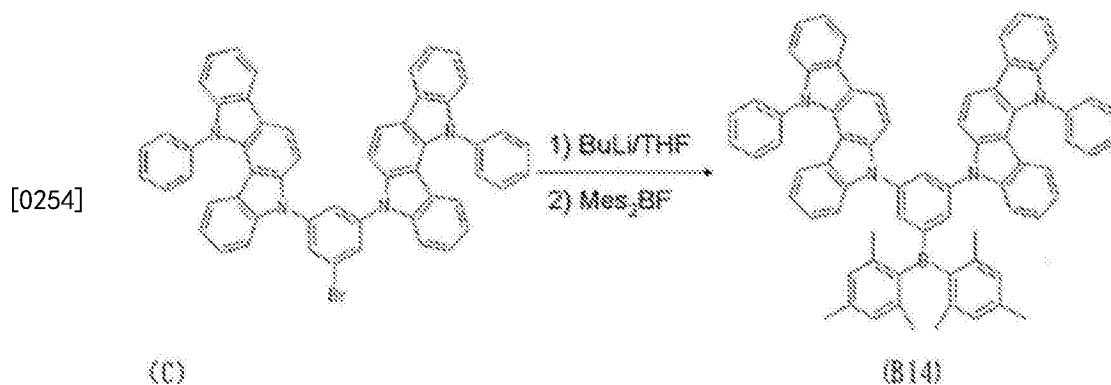
[0249] 在氮气环境下,添加10.00g (0.0390mol) 的化合物(A)、6.14g (0.0195mol) 的三溴苯、0.74g的碘化铜、24.84g的三磷酸钾、500mL的1,4-二噁烷,在室温下进行搅拌。添加1.34g的反式-1,2-环己二胺,在110℃下搅拌9小时。将所述反应溶液冷却至室温,过滤后进行浓缩。利用硅胶管柱色谱法将所得的残渣进行纯化,借此以白色固体的形式获得3.00g (0.00451mol、产率为12%)的中间体(B)。

[0250] [化59]



[0252] 在氮气环境下,添加3.00g (0.00451mol) 的中间体(B)、110.41g (0.5412mol) 的碘苯、1.89g的铜、以及6.86g的碳酸钾,在180℃下搅拌5小时。将反应溶液冷却至室温,过滤后进行浓缩。利用硅胶管柱色谱法所得的残渣进行纯化,借此以白色固体的形式获得3.50g (0.00428mol、产率为95%)的化合物(C)。

[0253] [化60]



[0255] 在氮气环境下,添加3.50g (0.00428mol) 的中间体(C)、50mL的THF,冷却至-60℃。添加3.2mL的1.59M n-BuLi,在-60℃下搅拌30分钟后,添加5.000g (0.0186mol) 的二均三甲苯基氟硼烷,在室温下搅拌22小时。然后,去除溶剂,利用硅胶管柱色谱法、再结晶将所得的残渣进行纯化,借此以黄色固体的形式获得1.86g (0.00188mol、产率为44%)的化合物B14。

[0256] 将APCI-TOFMS m/z 988 $[M+1]$ 、 1H -NMR测定结果(测定溶剂:C6D6)示于图2中。

[0257] 实施例1

[0258] 在形成有膜厚为110nm的包含ITO的阳极的玻璃基板上,利用真空蒸镀法,使各薄膜以真空度 4.0×10^{-5} Pa进行层叠。首先,在ITO上将铜酞菁(CuPC)形成为25nm的厚度。继而,作为电洞传输层,将4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl, NPB)形成为40nm的厚度。进而,在电洞传输层上,自不同的蒸镀源,将作为主体材料的化合物(B14)、及作为磷光发光掺杂剂的三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)进行共蒸镀,形成40nm厚度的发光层。发光层中的Ir(ppy)₃的浓度为10.0wt%。继而,作为电子传输层,将三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq₃)形成为20nm的厚度。进而,在电子传输层上,将氟化锂(LiF)形成为1.0nm的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,来制作有机EL元件。

[0259] 对所得的有机EL元件连接外部电源来施加直流电压,结果确认具有如表1所示的发光特性。表1中,亮度、电压及发光效率表示20mA/cm²下的值。元件发光光谱的极大波长为520nm,可知获得源自Ir(ppy)₃的发光。

[0260] 实施例2~实施例12

[0261] 以与合成例1相同的方式,来合成化合物A8、化合物A15、化合物A24、化合物B5、化合物B6、化合物B24、化合物C8、化合物D37、化合物E25、化合物F28及化合物F32。

[0262] 除了代替化合物B14而使用化合物A8、化合物A15、化合物A24、化合物B5、化合物B6、化合物B24、化合物C8、化合物D37、化合物E25、化合物F28及化合物F32,来作为实施例1的发光层的主体材料以外,以与实施例1相同的方式制成有机EL元件。各个元件发光光谱的极大波长为520nm,可知获得源自Ir(ppy)₃的发光。将各自的发光特性示于表1中。

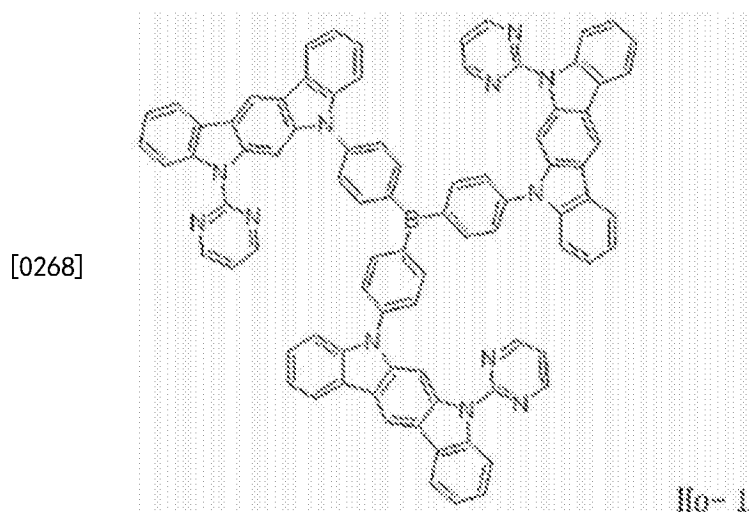
[0263] 比较例1

[0264] 除了使用CBP来作为发光层的主体材料以外,以与实施例1相同的方式来制作有机EL元件。

[0265] 比较例2

[0266] 除了使用下述化合物Ho-1来作为发光层的主体材料以外,以与实施例1相同的方式制作有机EL元件。

[0267] [化61]



[0269] 比较例1、比较例2中制成的有机EL元件的元件发光光谱的极大波长均为520nm,可知获得源自Ir(ppy)₃的发光。将作为主体材料来使用的化合物以及各自的发光特性示于表

1中。

[0270] [表1]

[0271]

实施例	化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	可见发光效率 (lm/W)
1	B14	4980	5.8	13.5
2	A8	5000	5.5	14.3
3	A15	5020	5.6	14.1
4	A24	4985	5.4	14.5
5	B5	5135	5.6	14.4
6	B6	5005	5.4	14.6
7	B24	5285	6.2	13.4
8	C8	5190	5.6	14.6
9	D37	5005	5.5	14.3
10	D45	4860	5.9	12.9
11	E25	5130	5.6	14.4
12	E41	4810	5.8	13.0
13	F28	4985	6.0	13.1
14	F32	4780	5.7	13.2
比较例 1	CBP	4860	9.3	8.2
2	Ho-1	4700	7.4	10.0

[0272] 根据表1来判断,相对于使用通常已知的CBP作为磷光主体的情况,使用本发明的硼化合物的有机EL元件的驱动电压低,显示出良好的发光特性。另外判断为,与使用三个吡啶并咪唑基经由硼取代基而连结的化合物即Ho-1的情况相比较,显示出良好的发光特性。通过以上,使用所述硼化合物的有机EL元件的优越性明确。

[0273] 产业上的可利用性

[0274] 本发明的有机EL元件在发光特性、驱动电压以及耐久性方面,出于在实用上令人满意的水平,在对平板显示器(移动电话显示元件、车载显示元件、办公自动化(office automation,OA)电脑显示元件或电视等)、有效利用作为面发光体的特点的光源(照明、复印机的光源、液晶显示器或量表类的背光光源)、显示板或标识灯等的应用中,其技术价值大。

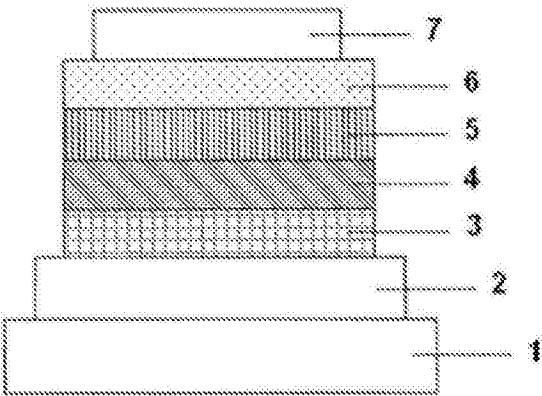


图1

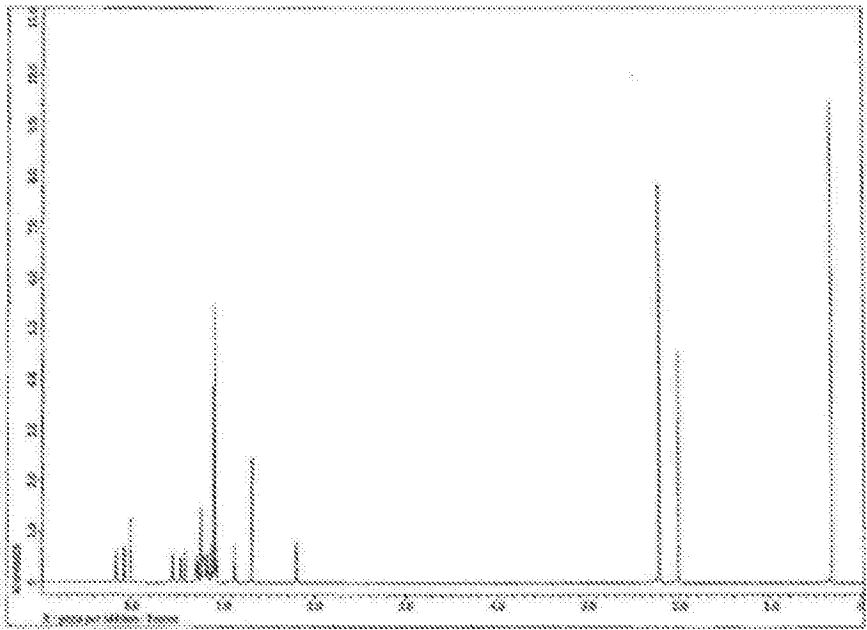


图2

专利名称(译)	有机电场发光元件用硼化合物以及有机电场发光元件		
公开(公告)号	CN105009316B	公开(公告)日	2017-03-08
申请号	CN201480010136.9	申请日	2014-02-24
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	三宫瑠美 古森正树 多田匡志 甲斐孝弘 山本敏浩		
发明人	三宫瑠美 古森正树 多田匡志 甲斐孝弘 山本敏浩		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/02 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/008 C07F5/02 C09B57/00 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1074 C09K2211/1077 C09K2211/1081 C09K2211/1085 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5096		
代理人(译)	马爽		
审查员(译)	王新建		
优先权	2013038758 2013-02-28 JP		
其他公开文献	CN105009316A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电场发光元件用硼化合物以及有机电场发光元件，所述有机电场发光元件以及其中使用的有机电场发光元件用硼化合物在发光特性、驱动电压及耐久性方面及实用上令人满意。本发明的有机电场发光元件是在基板上层叠阳极、包含发光层的多个有机层以及阴极而成的有机电场发光元件，并且在选自发光层、电洞传输层、电子传输层、电洞阻挡层及电子阻挡层中的至少一个有机层中，含有分子内具有两个吡啶并咪唑基的硼化合物。该硼化合物是由Y-L-B(A)a-L-Y、或者Y-L(Z)b-Y所表示。此处，Y为吡啶并咪唑基，L为芳香族基，Z为含硼基。

