



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106133937 B

(45)授权公告日 2017. 09. 26

(21)申请号 201580015677.5

(22)申请日 2015.02.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106133937 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(30)优先权数据  
2014-069998 2014.03.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/055074 2015.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/146418 JA 2015.10.01

(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 上田季子 小川淳也 甲斐孝弘  
多田匡志

(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 彭雪瑞 臧建明

(51)Int.Cl.  
H01L 51/50(2006.01)  
C09K 11/06(2006.01)  
C07D 401/14(2006.01)

(56)对比文件  
CN 103509043 A, 2014.01.15,  
US 2012319088 A1, 2012.12.20,  
JP 4323935 B2, 2009.09.02,  
WO 2013094834 A1, 2013.06.27,

审查员 李纯菊

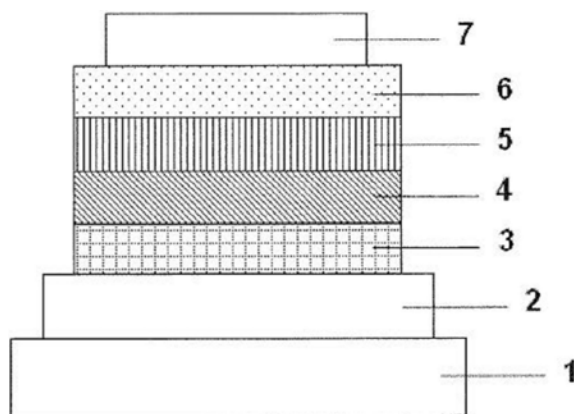
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

## (54)发明名称

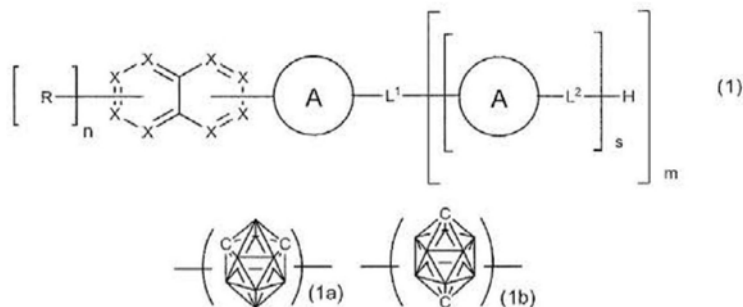
有机电场发光元件用材料以及使用其的有机电场发光元件

## (57)摘要

本发明公开了一种改善元件的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简单的构成的有机电场发光元件(有机EL元件)、以及有机电场发光元件用材料。该有机电场发光元件,其在层叠于基板上的阳极与阴极之间具有含发光层的有机层,且在有机层的至少一层或含有磷光发光性掺杂物与主体材料的发光层中,含有碳硼烷化合物作为主体材料。所述碳硼烷化合物具有含N缩合芳香族环键结于碳硼烷环上的结构。含N缩合芳香族环具有喹啉环或将喹啉环中的1个~3个环构成碳原子改为N原子的结构。



1. 一种有机电场发光元件用材料,其特征在于:含有通式(1)所表示的碳硼烷化合物,



此处,环A独立表示式(1a)或式(1b)所表示的C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>的二价碳硼烷基,在分子内存在多个环A的情形时,为相同或不同;s独立表示重复数,为1~4的整数;m、n表示取代数,m为0~4的整数,n为0~6的整数;其中,m=1时,s=1;

X独立表示N、CH、或C,X中1个~4个为N;

R表示碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基,在连结芳香族基的情形时,为直链状或支链状,所连结的芳香环为相同或不同;

L<sup>1</sup>表示单键、或者m+1价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基,在连结芳香族基的情形时,为直链状或支链状,所连结的芳香环为相同或不同;m=1时,为包含至少一个芳香族杂环基的基或单键;

L<sup>2</sup>独立表示单键、或者二价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基;在连结芳香族基的情形时,为直链状或支链状,所连结的芳香环为相同或不同;且,末端的L<sup>2</sup>-H还可为碳数1~12的烷基或碳数1~12的烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料,其中在通式(1)中,m为0或1。

3. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料,其中环A为式(1a)所表示的C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>的二价碳硼烷基。

4. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料,其中通式(1)中,L<sup>1</sup>及L<sup>2</sup>分别独立为单键、或者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、或者选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环基的芳香族基的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。

5. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料,其中通式(1)中,L<sup>1</sup>及L<sup>2</sup>分别独立为单键、或者经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者选自所述芳香族杂环基的芳香族基的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。

6. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料,其中通式(1)中,m为0的整数。

7. 一种有机电场发光元件,其是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成的有机电场发光元件,所述有机电场发光元件的特征在于:具有含根据权利要求1至6中任一项所述的有机电场发光元件用材料的有机层。

8. 根据权利要求7所述的有机电场发光元件,其中含有有机电场发光元件用材料的有

机层是选自由发光层、电子输送层、及空穴阻挡层所组成的群组中的至少一层。

9. 根据权利要求8所述的有机电场发光元件,其中含有有机电场发光元件用材料的有机层为含有磷光发光掺杂物的发光层。

## 有机电场发光元件用材料以及使用其的有机电场发光元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用碳硼烷化合物作为有机电场发光元件用材料的有机电场发光元件,详细而言,本发明涉及一种对含有有机化合物的发光层施加电场而放出光的薄膜型装置。

### 背景技术

[0002] 通常,作为有机电场发光元件(以下称为有机电致发光(Electroluminescence, EL)元件)的最简单的结构,包含发光层及夹持这一层的一对对向电极。即,在有机EL元件中,利用如下现象:若在两电极间施加电场,则自阴极注入电子,自阳极注入空穴,这些在发光层中再结合而放出光。

[0003] 近年来,使用有机薄膜的有机EL元件正被开发。尤其是为了提高发光效率,以提高自电极注入载流子的效率为目的而进行电极种类的最佳化,通过开发在电极间设置含有芳香族二胺的空穴输送层与含有8-羟基喹啉铝络合物( $\text{Alq}_3$ )的发光层作为薄膜的元件,与现有的使用蒽等单晶的元件相比,发光效率得以大幅改善,因此旨在具有自发光·高速响应性等特征的高性能平板中加以实用化而逐渐发展。

[0004] 又,作为提高元件的发光效率的尝试,业界还正研究使用磷光而非荧光。以所述设置有含有芳香族二胺的空穴输送层与含有 $\text{Alq}_3$ 的发光层的元件为代表的多数元件是利用荧光发光者,但通过使用磷光发光、即利用来自三重激发态的发光,与现有的使用荧光(单重态)的元件相比,可期待将效率提高3倍~4倍左右。为了所述目的而一直研究以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。又,作为利用三重态的尝试,而一直研究使用铕络合物,但此也未达到高效率的发光。近年来,以发光的高效率化或长寿命化为目的,正以铱络合物等有机金属络合物为中心而进行大量研究。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] [专利文献1]W001/041512 A1

[0008] [专利文献2]日本专利特开2001-313178号公报

[0009] [专利文献3]日本专利特开2005-162709号公报

[0010] [专利文献4]日本专利特开2005-166574号公报

[0011] [专利文献5]US2012/0319088 A1

[0012] [专利文献6]W02013/094834 A1

[0013] [非专利文献]

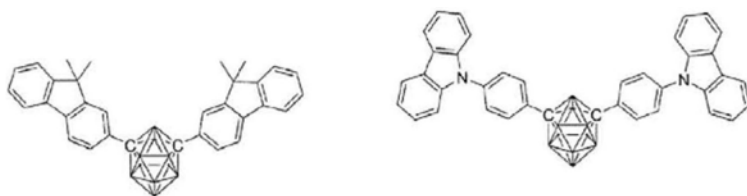
[0014] [非专利文献1]“美国化学学会志(J. Am. Chem. Soc.)”2012, 134, 17982-17990

[0015] 为了获得高发光效率,所使用的主体材料与所述掺杂物材料同时变得重要。作为主体材料而提出的具有代表性者可列举专利文献1、专利文献2所介绍的咔唑化合物的4, 4'-双(9-咔唑基)联苯(4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl, CBP)。在将CBP用作以三(2-苯基吡啶)铱络合物( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )为代表的绿色磷光发光材料的主体材料的情形时,由于CBP具

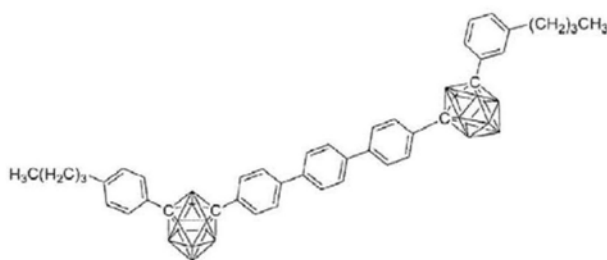
有容易流失空穴而不易流失电子的特性,电荷注入平衡受到破坏,过量的空穴向电子输送层侧流出,结果来自Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光效率降低。

[0016] 如上所述,为了有机EL元件获得高发光效率,需要具有高的三重激发能、且可在两电荷(空穴·电子)注入输送特性方面取得平衡的主体材料。进而,期待电化学性稳定、同时具备高耐热性与优异的非晶稳定性的化合物,要求进一步改良。

[0017] 在专利文献3、专利文献4、专利文献5、专利文献6及非专利文献1中,公开有如以下所示的碳硼烷化合物。



[0018]

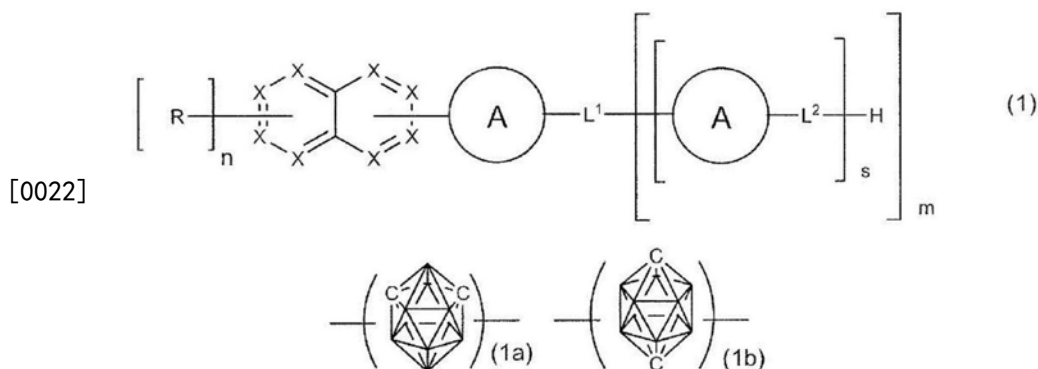


## 发明内容

[0019] 为了将有机EL元件应用于平板显示器等显示元件,需改善元件的发光效率,同时充分确保驱动时的稳定性。本发明鉴于所述现状,目的在于提供一种高效率且具有高的驱动稳定性的实用上有用的有机EL元件及适合其的化合物。

[0020] 本发明者等人努力研究的结果,发现通过将由两个6元环缩合而形成且含有至少一个以上的氮的含氮缩合杂环基与碳硼烷骨架直接键结而成的化合物用于有机EL元件,而表现出优异的特性,从而完成本发明。

[0021] 本发明是一种含有通式(1)所表示的碳硼烷化合物的有机电场发光元件用材料。



[0023] 此处,环A表示式(1a)或式(1b)所表示的C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>的二价碳硼烷基,在分子内存在多个环A的情形时,可相同,也可不同。*s*表示重复数,为1~4的整数。*m*、*n*表示取代数,*m*为0~4的整数,*n*为0~6的整数。其中,*m*=1时,*s*=1。

[0024] X表示N、CH、或C,X中1个~4个为N。

[0025] R表示碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、经取代或未经取代的碳数6~30的

芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。

[0026]  $L^1$ 表示单键、或者 $m+1$ 价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。 $m=1$ 时,为包含至少一个芳香族杂环基的基或单键。

[0027]  $L^2$ 表示单键、或者二价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。且,末端的 $L^2-H$ 还可为碳数1~12的烷基或碳数1~12的烷氧基,在分子内存在多个 $L^2$ 的情形时,可相同,也可不同。

[0028] 此处,在连结芳香族基的情形时,可为直链状,也可为支链状,所连结的芳香环可相同,也可不同。

[0029] 以下示出本发明的优选实施例。

[0030] 在通式(1)中, $m$ 为0或1。

[0031] 所述通式(1)中满足以下的1)~4)的任一个以上。

[0032] 1) 环A为式(1a)所表示的 $C_{21}B_{10}H_{10}$ 的二价碳硼烷基。

[0033] 2)  $L^1$ 及 $L^2$ 分别独立为单键、或者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、或者选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环基的芳香族基的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。

[0034] 3)  $L^1$ 及 $L^2$ 分别独立为单键、或者经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者选自所述芳香族杂环基的芳香族基的2个~6个连结而构成的连结芳香族基。

[0035] 4)  $m$ 为0的整数。

[0036] 所述通式(1)所表示的碳硼烷化合物中的氢的一部分或全部也可经取代成氘。

[0037] 又,本发明涉及在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成的有机电场发光元件中,具有含有所述有机电场发光元件用材料的有机层的有机电场发光元件。

[0038] 进而,含有所述有机电场发光元件用材料的有机层优选为含有磷光发光掺杂物。

[0039] 本发明的有机电场发光元件用材料采用由两个6元环缩合而形成的含氮缩合杂环基与碳硼烷骨架直接键结而成的结构。具有此种结构特征的碳硼烷化合物中,影响电子注入输送性的最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)广泛分布于整个分子上,因此可以高水平控制元件的电子注入输送性。进而,通过改变 $L^1$ 及 $L^2$ 的种类或取代基R,可调节电子注入输送性及空穴注入输送性。根据以上特征,通过将其用于有机EL元件,达成了元件的驱动电压的降低及高的发光效率。

[0040] 又,由于本发明的有机电场发光元件用材料表现出良好的非晶特性与高的热稳定性,同时在激发状态下极为稳定,因此使用其的有机EL元件的驱动寿命延长,而具有实用水平的耐久性。

## 附图说明

[0041] 图1是表示有机EL元件的一结构例的剖面图。

[0042] 附图标号说明:

[0043] 1:基板;

- [0044] 2:阳极;  
[0045] 3:空穴注入层;  
[0046] 4:空穴输送层;  
[0047] 5:发光层;  
[0048] 6:电子输送层;  
[0049] 7:阴极。

### 具体实施方式

[0050] 本发明的有机电场发光元件用材料是所述通式(1)所表示的、具有由两个6元环缩合而形成且含有至少一个以上的氮的含氮缩合杂环基的碳硼烷化合物。认为通过所述碳硼烷化合物具有由两个6元环缩合而形成的含氮缩合杂环基与碳硼烷骨架直接键结而成的结构,而发挥所述优异的效果。

[0051] 通式(1)中,在存在多个相同符号的情形时,这些可相同,也可不同。例如,不仅在分子内存在多个的环A、X,因n、s、m的个数而存在多个的 $L^2$ 、R等也可相同,也可不同。

[0052]  $L^1$ 表示单键、或者m+1价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基,在连结芳香族基的情形时,可为直链状,也可为支链状,所连结的芳香环可相同,也可不同,m=1时,s=1,且为包含至少一个芳香族杂环基的基或单键。

[0053]  $L^2$ 表示单键、或者二价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基,在连结芳香族基的情形时,可为直链状,也可为支链状,所连结的芳香环可相同,也可不同。且,末端的 $L^2$ -H还可为碳数1~12的烷基或碳数1~12的烷氧基。

[0054] R表示氢、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或者所述经取代或未经取代的芳香族环的2个~6个连结而构成的连结芳香族基,在连结芳香族基的情形时,可为直链状,也可为支链状,所连结的芳香环可相同,也可不同。

[0055]  $L^1$ 、 $L^2$ 及R的说明中,除 $L^1$ 为m+1价的基、 $L^2$ 为二价基且在R的情形时为一价基以外,关于芳香族烃基、芳香族杂环基及连结芳香族基的说明相同。

[0056] 作为未经取代的芳香族烃基的具体例,可列举:自苯、萘、苝、蒽、菲、联亚三苯、联亚四苯、荧蒽、芘、蒉等芳香族烃化合物、或这些化合物的多个连结而成的芳香族烃化合物中去除氢而生成的基,优选为自苯、萘、苝、菲、或联亚三苯中去除氢而产生的基。

[0057] 作为未经取代的芳香族杂环基的具体例,可列举:自吡啶、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、喹恶啉、噻啶、吡嗪、吡啶、氮杂环庚三烯、三苯并氮杂环庚三烯、吩嗪、二氮杂苝、吩恶嗪、吩噻嗪、二苯并磷杂环戊二烯(dibenzophosphole)、二苯并硼杂环戊二烯(dibenzoborole)等芳香族杂环化合物、或这些化合物的多个连结而成的芳香族杂环化合物中去除氢而生成的基,优选为自吡啶、嘧啶、三嗪、吡嗪中去除氢而生成的基,且更优选为自二苯并噻吩、二苯并呋喃中去除氢而生成的基。

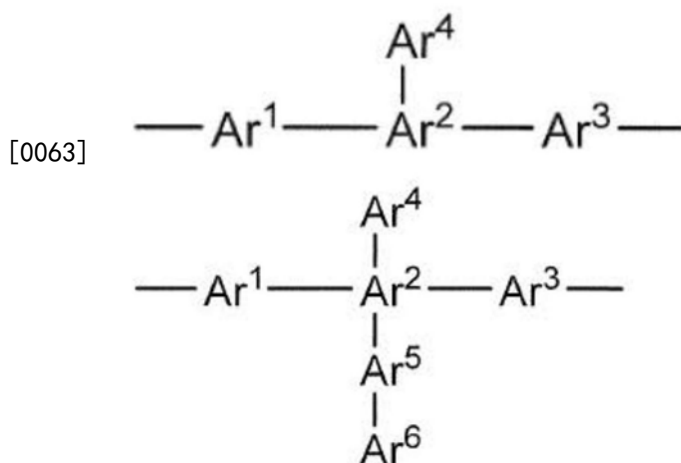
[0058] 将自芳香族烃化合物或芳香族杂环化合物的多个连结而成的芳香族化合物中去除氢而生成的基称为连结芳香族基。连结芳香族基是连结2个~6个芳香族环而构成的基,所连结的芳香族环可相同,也可不同,还可含有芳香族烃基与芳香族杂环基的两者。所连结的芳香族环的个数优选为2~4,更优选为2或3。

[0059] 作为所述连结芳香族基的具体例,可列举:自联苯、联三苯、苯基萘、二苯基萘、苯基蒽、二苯基蒽、二苯基茈、联吡啶、联嘧啶、联三嗪、双呋唑、苯基吡啶、苯基嘧啶、苯基三嗪、苯基呋唑、二苯基吡啶、二苯基三嗪、双呋唑基苯等中去除氢而生成的基。

[0060]  $L^1$ 、 $L^2$ 及R中,所述芳香族烃基、芳香族杂环基或连结芳香族基可具有取代基。芳香族基具有取代基时的取代基为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、或乙酰基,烷基、烷氧基也可直链状、支链状、环状。优选为碳数1~4的烷基、碳数1~2的烷氧基、或乙酰基。

[0061] 此处,烷基是指非芳香族烃基,除链状烃基以外,还包括环烷基或自萜烯类(terpenes)等生成的环状烃基。作为烷基的具体例,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基等链状或支链状的烷基,环戊基、环己基等环烷基等环状烷基。作为烷氧基的具体例,可列举自这些甲基、乙基等烷基中衍生的甲氧基、乙氧基等烷氧基。

[0062] 在所述连结芳香族基为二价基的情形时,例如可以下式所表示,且以直链状、或支链状进行连结。



[0064] ( $\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^6$ 为未经取代的芳香族烃环或芳香族杂环)

[0065] 且,在末端的 $L^2\text{—H}$ 为碳数1~12的烷基或碳数1~12的烷氧基的情形时,与所述取代基中所说明的烷基、烷氧基相同。

[0066] 在通式(1)中,s表示重复数,为1~4的整数。 $m$ 、 $n$ 表示取代数, $m$ 为0~4的整数, $n$ 为0~6的整数。其中, $m=1$ 时, $s=1$ 。优选为 $m$ 为0或1,进而优选为0。优选为 $n$ 为0、1或2。

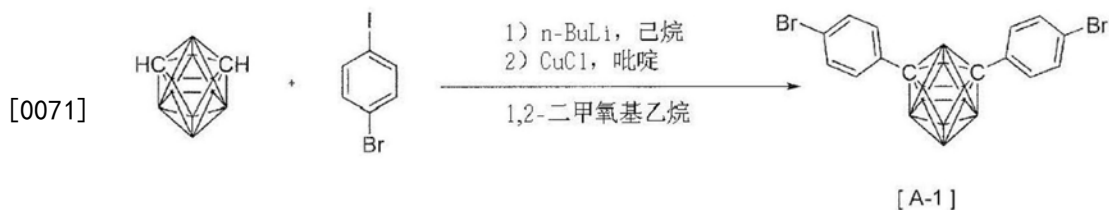
[0067] 在通式(1)中,X表示N、CH或C,X中1个~4个为N。优选为包括1个或2个N。在C的情况下,具有与R或环A键结的结合键。

[0068] 在通式(1)中,环A表示式(1a)、或式(1b)所表示的 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的二价碳硼烷基。优选为式(1a)所表示的碳硼烷基。式(1a)、或式(1b)所具有的2个结合键可自C产生,也可自B产生,

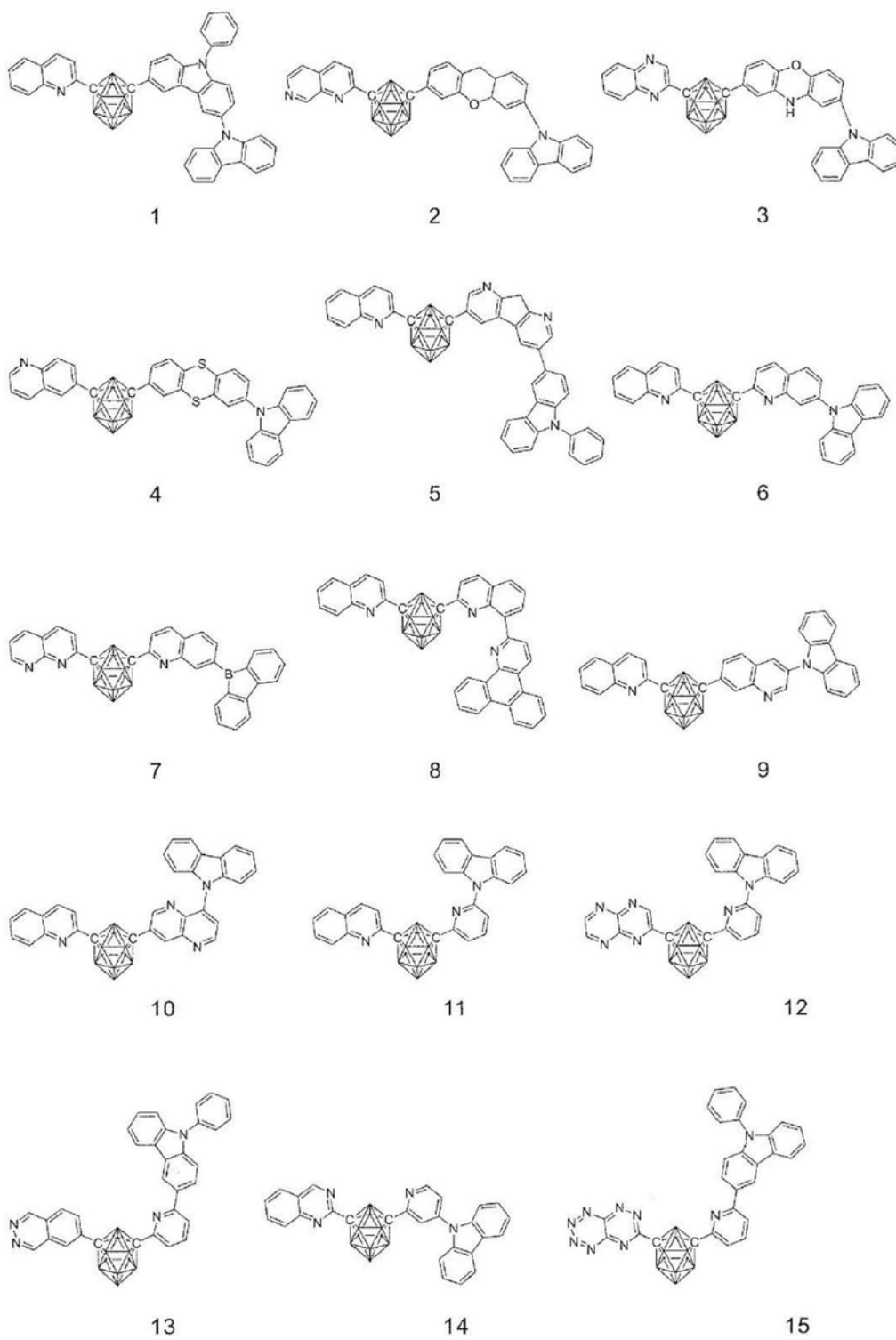
优选为与 $L^1$ 、 $L^2$ 键结的结合键自C产生。

[0069] 通式(1)所表示的碳硼烷化合物可根据目标化合物的结构选择原料,并使用公知的方法进行合成。

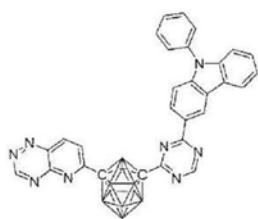
[0070] 可以“有机金属化学杂志(Journal of Organometallic Chemistry)”,1993,462,p19-29中所示的合成例为参考,利用以下的反应式合成(A-1)。



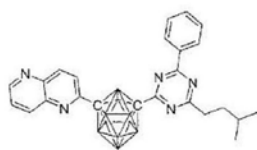
[0072] 将通式(1)所表示的碳硼烷化合物的具体例示于以下,但本发明的有机电场发光元件用材料并不限于这些。



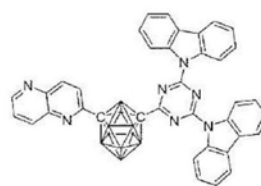
[0073]



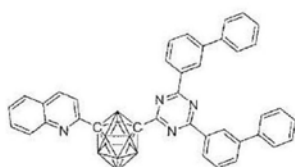
16



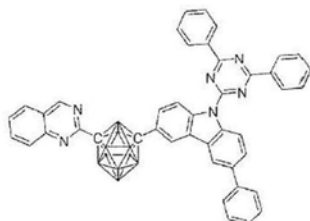
17



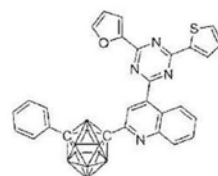
18



19

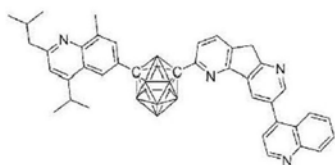


20

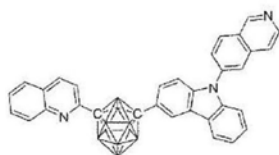


21

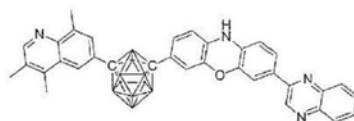
[0074]



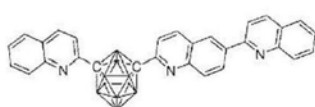
22



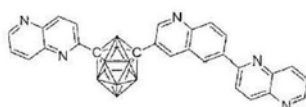
23



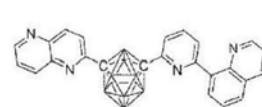
24



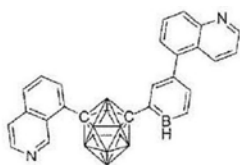
25



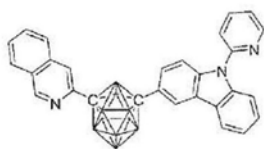
26



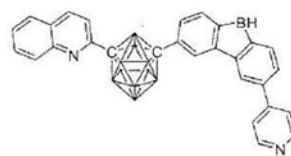
27



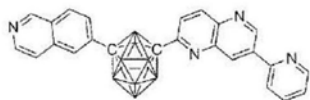
28



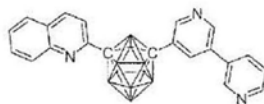
29



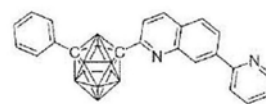
30



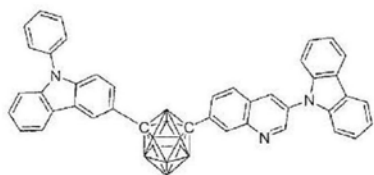
31



32

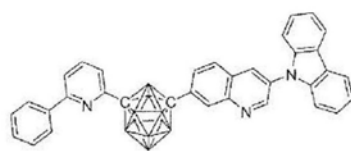


33

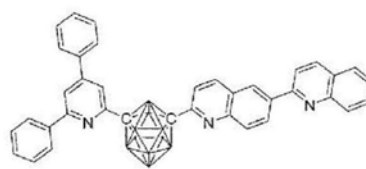


34

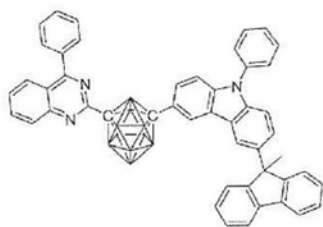
[0075]



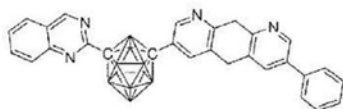
35



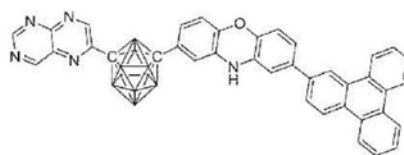
36



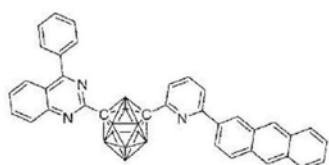
37



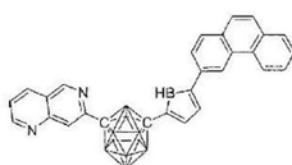
38



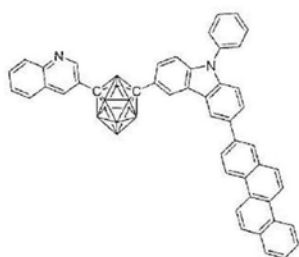
39



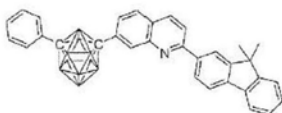
40



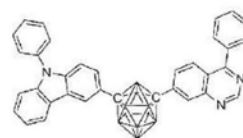
41



42



43

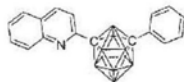


44

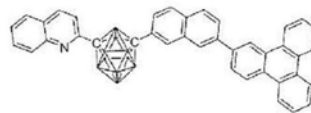
[0076]



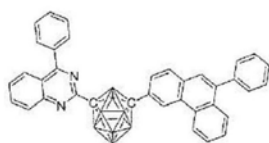
45



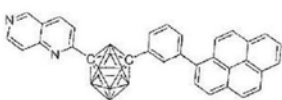
46



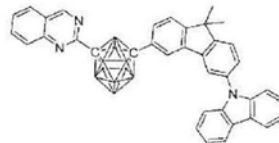
47



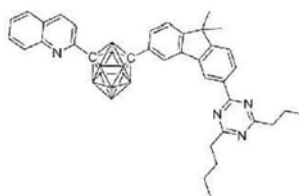
48



49



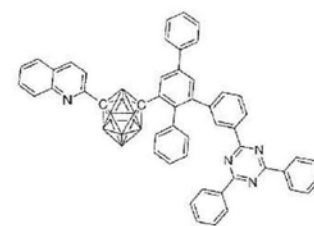
50



51



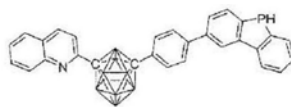
52



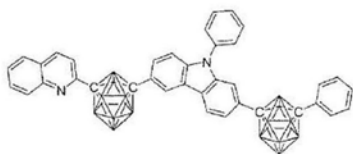
53



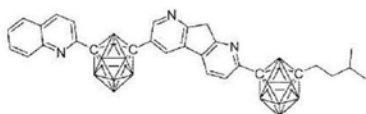
54



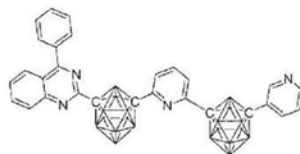
55



56

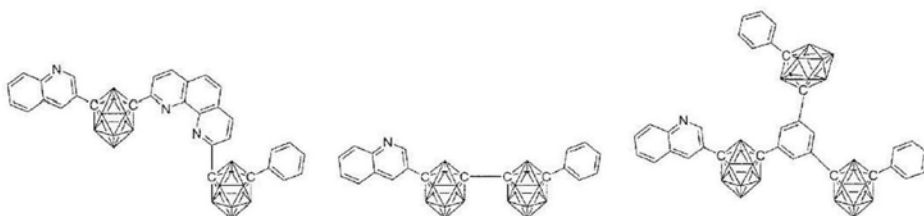


57

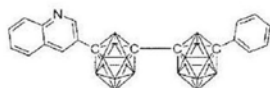


58

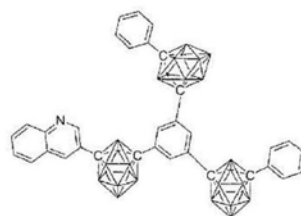
[0077]



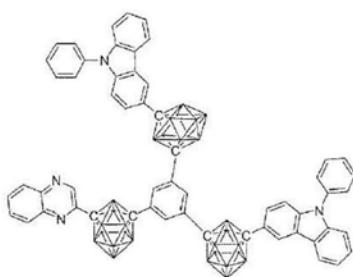
59



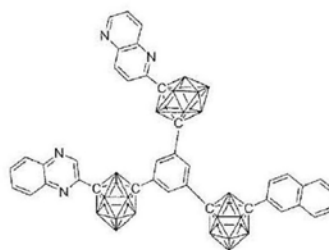
60



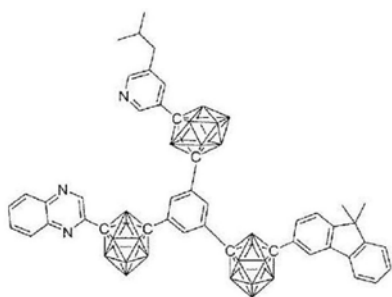
61



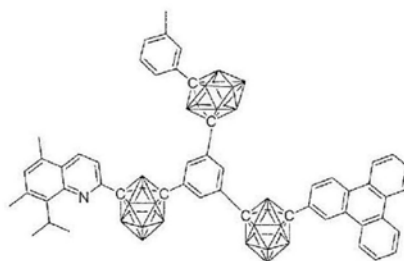
62



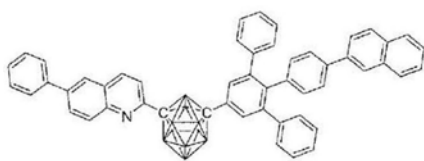
63



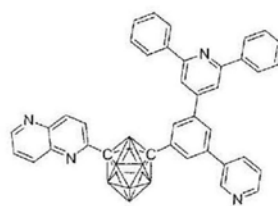
64



65



66

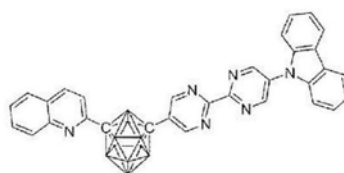


67

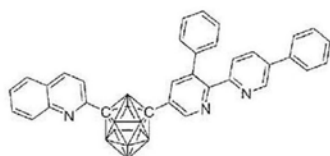
[0078]



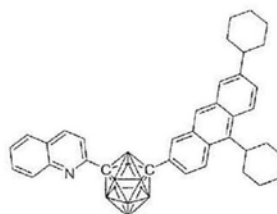
68



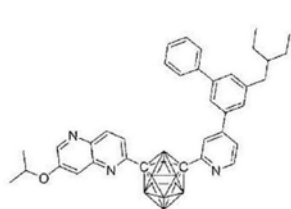
69



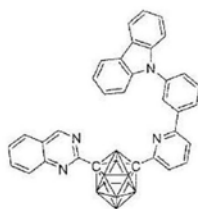
71



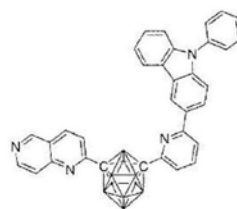
72



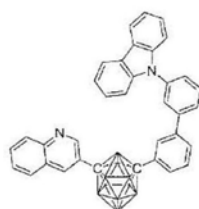
72 - 2



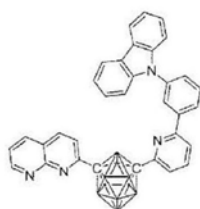
73



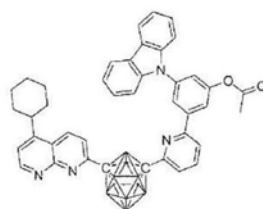
74



75

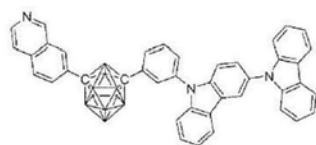


76



77

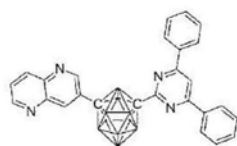
[0079]



78



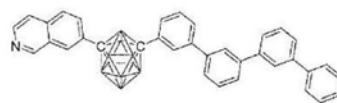
79



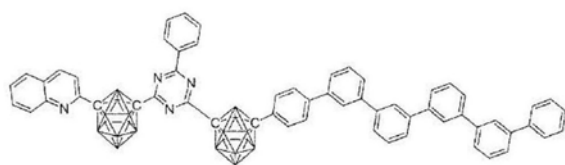
80



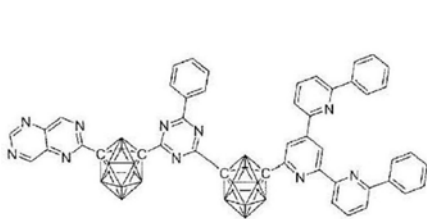
81



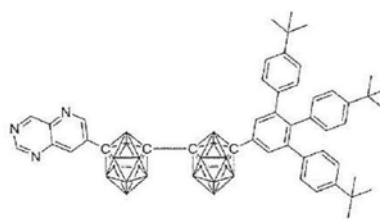
82



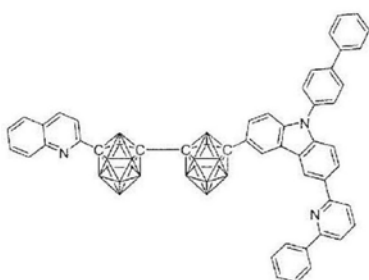
83



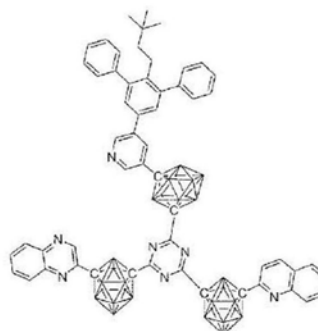
84



85

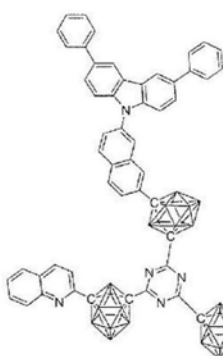


86

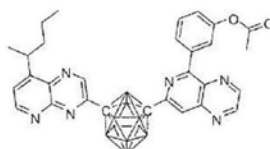


87

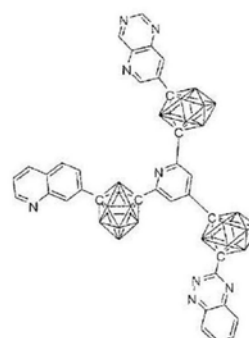
[0080]



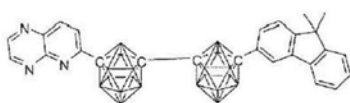
88



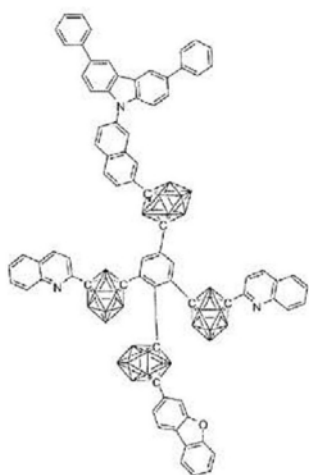
89



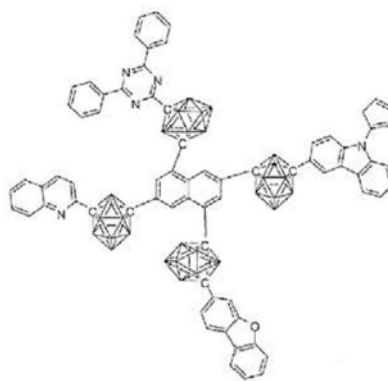
90



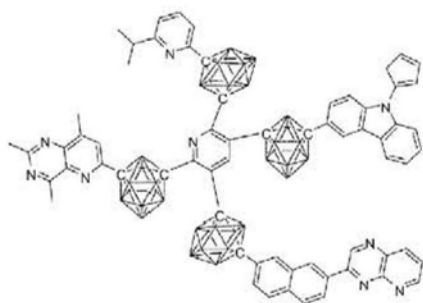
91



92



93



94

[0082] 本发明的有机电场发光元件用材料通过含有于在基板上层叠阳极、多层有机层及阴极而成的有机EL元件的至少一层有机层中,而提供优异的有机电场发光元件。所含有的有机层合适的是发光层、电子传输层或空穴阻挡层。此处,在用于发光层中的情形时,除了可用作含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性的掺杂剂的发光层的主体材料以外,还可将本发明的化合物用作放射荧光及延迟荧光的有机发光材料。在用作放射荧光及延迟荧光的有机发光材料的情形时,优选为将激发单重态能量、激发三重态能量的至少任一者具有高于本发明的化合物的值的其他有机化合物用作主体材料。本发明的化合物尤其优选为作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料而含有。

[0083] 继而,对使用本发明的有机电场发光元件用材料的有机EL元件进行说明。

[0084] 本发明的有机EL元件在层叠于基板上的阳极与阴极之间具有含有至少一层发光层的有机层,且至少一层有机层含有本发明的有机电场发光元件用材料。有利的是在发光层中同时含有磷光发光掺杂物与本发明的有机电场发光元件用材料。

[0085] 继而,一面参照附图,一面对本发明的有机EL元件的结构进行说明,但本发明的有机EL元件的结构并不受任何图示者所限定。

[0086] 图1是表示用于本发明的通常的有机EL元件的结构例的剖面图,1表示基板,2表示阳极,3表示空穴注入层,4表示空穴输送层,5表示发光层,6表示电子输送层,7表示阴极。在本发明的有机EL元件中,也可与发光层邻接而具有激子阻挡层,又,还可在发光层与空穴注

入层之间具有电子阻挡层。激子阻挡层可插入至发光层的阳极侧、阴极侧中的任一侧,还可同时插入至两侧。在本发明的有机EL元件中,含有基板、阳极、发光层及阴极作为必需层,必需层以外的层可具有空穴注入输送层、电子注入输送层,进而可在发光层与电子注入输送层之间具有空穴阻挡层。再者,空穴注入输送层是指空穴注入层与空穴输送层中的任一者或两者,电子注入输送层是指电子注入层与电子输送层中的任一者或两者。

[0087] 再者,也可与图1相反的结构,即,也可在基板1上依序层叠阴极7、电子输送层6、发光层5、空穴输送层4、空穴注入层3、及阳极2,在此情形时,还可视需要添加或省略层。

[0088] -基板-

[0089] 本发明的有机EL元件优选为由基板支持。所述基板并无特别限制,自之前起有机EL元件所惯用者即可,例如,可使用含有玻璃、透明塑料、石英等者。

[0090] -阳极-

[0091] 作为有机EL元件中的阳极,优选可使用以功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及这些的混合物作为电极物质者。作为此种电极物质的具体例,可列举Au等金属、CuI、氧化铟锡(Indium Tin Oxide,ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等导电性透明材料。又,还可使用IDIXO( $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ )等非晶质且可制作透明导电膜的材料。阳极可通过蒸镀或溅镀等方法使这些电极物质形成薄膜,并利用光刻法形成所需形状的图案,或者在不甚需要图案精度的情形时(100 $\mu\text{m}$ 以上左右),还可在所述电极物质的蒸镀或溅镀时经由所需形状的掩模形成图案。或者在使用如有机导电性化合物那样可涂布的物质的情形时,还可使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在自所述阳极获取发光的情形时,理想为使透过率大于10%,又,作为阳极的片电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下。进而,膜厚还取决于材料,但通常在10nm~1000nm、优选为在10nm~200nm的范围内选择。

[0092] -阴极-

[0093] 另一方面,作为阴极,使用以功函数小(4eV以下)的金属(电子注入性金属)、合金、导电性化合物及这些的混合物作为电极物质者。作为此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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、铟/铝混合物、稀土金属等。这些中,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、与作为功函数的值大于其且稳定的金属的第二金属的混合物,例如,镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极可通过利用蒸镀或溅镀等方法使这些电极物质形成薄膜而制作。又,作为阴极的片电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常在10nm~5 $\mu\text{m}$ 、优选为在50nm~200nm的范围内选择。再者,为了使发出的光透过,若有机EL元件的阳极或阴极中的任一者为透明或半透明,则发光亮度提高而优选。

[0094] 又,通过在阴极中将所述金属以1nm~20nm的膜厚制作后,将阳极的说明中所列举的导电性透明材料制作于其上,可制作透明或半透明的阴极,通过应用此方法,可制作阳极与阴极两者具有透过性的元件。

[0095] -发光层-

[0096] 发光层是通过分别自阳极及阴极注入的空穴及电子再结合而产生激子后进行发光的层,发光层中含有有机发光材料与主体材料。

[0097] 在发光层为荧光发光层的情形时,荧光发光材料可单独使用至少一种荧光发光材

料,但优选为将荧光发光材料用作荧光发光掺杂物,且含有主体材料。

[0098] 作为发光层中的荧光发光材料,可使用通式(1)所表示的碳硼烷化合物,但由于根据大量专利文献等而可知,因此也可自这些中选择。例如可列举:以苯并恶唑衍生物、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、萘酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、缩合芳香族化合物、紫环酮衍生物、恶二唑衍生物、恶嗪衍生物、醛连氮(alldazine)衍生物、吡咯烷衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物、喹吖啶酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、苯乙烯基胺衍生物、二酮基吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基(dimethylidyne)化合物、8-羟基喹啉(quinolinol)衍生物的金属络合物或吡咯亚甲基衍生物的金属络合物、稀土络合物、过渡金属络合物为代表的各种金属络合物等;聚噻吩、聚苯、聚对苯乙烯(polyphenylene vinylene)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、恶嗪化合物、吡咯亚甲基金属络合物、过渡金属络合物、镧系元素(lanthanoid)络合物,更优选为可列举并四苯、苝、、联亚三苯、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、并五苯、花、荧蒽、苝并荧蒽(acenaphthofluoranthene)、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]并四苯、并六苯、蒽嵌蒽、萘并[2,1-f]异喹啉、 $\alpha$ -萘并菲啶、菲并恶唑(phenanthrooxazole)、喹啉并[6,5-f]喹啉、苯并萘并噻吩(benzothiophanthrene)等。这些可具有烷基、芳基、芳香族杂环基、二芳基氨基作为取代基。

[0099] 作为发光层中的荧光主体材料,可使用通式(1)所表示的碳硼烷化合物,但由于根据大量专利文献等而可知,因此也可自这些中选择。例如,可使用如下物质,但并无特别限定:萘、蒽、菲、苝、、并四苯、联亚三苯、花、荧蒽、芴、茚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)为代表的金属螯合化类𬬟辛(oxinoid)化合物;二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、恶二唑衍生物、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;聚合物系中的聚对苯乙烯衍生物、聚对苯衍生物、聚芴衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物等。

[0100] 在使用所述荧光发光材料作为荧光发光掺杂物且含有主体材料的情形时,荧光发光掺杂物在发光层中所含有的量可为0.01重量%~20重量%的范围,优选为0.1重量%~10重量%的范围。

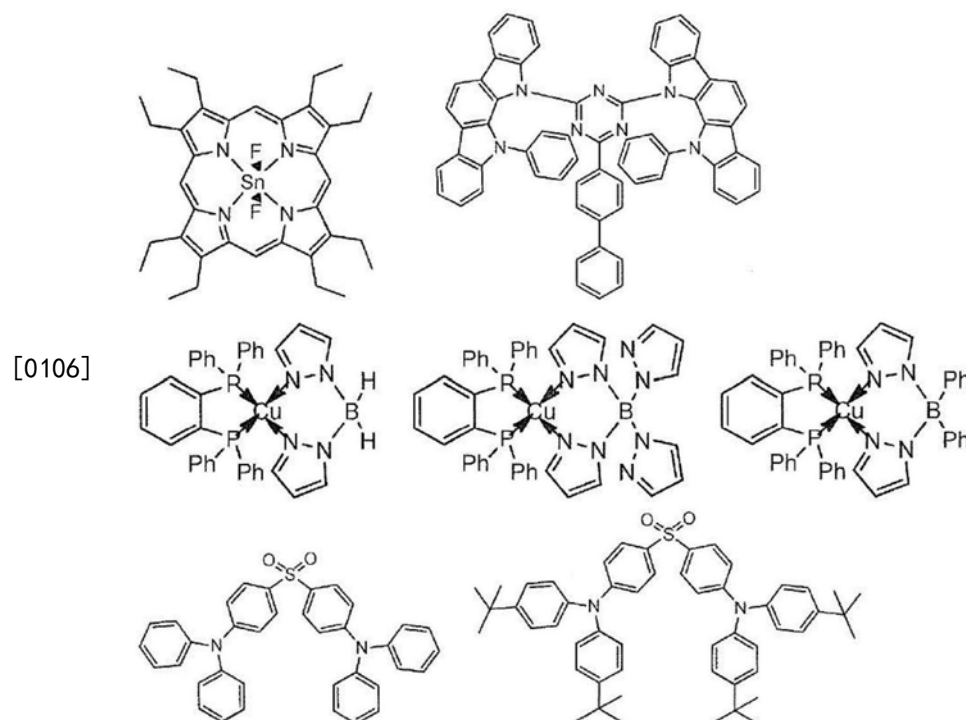
[0101] 通常,有机EL元件是自阳极、阴极两电极向发光物质注入电荷而产生激发状态的发光物质并使其发光。在电荷注入型有机EL元件的情形时,一般认为,所产生的激子中,25%被激发为单重激发态,剩余75%被激发为三重激发态。如“先进材料(Advanced Materials)”2009,21,4802-4806.所示可知,特定的荧光发光物质的能量利用系间交叉等而向三重激发态跃迁后,通过三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation)或热能的吸收,而向单重激发态进行反向系间交叉并放射荧光,从而表现出热活化延迟荧光。在本发明的有机EL元件中也可表现出延迟荧光。在此情形时,还可包含荧光发光及延迟荧光发光两者。但也可发光的一部分或局部地为来自主体材料的发光。

[0102] 在发光层为延迟荧光发光层的情形时,延迟发光材料可单独使用至少一种延迟发光材料,但优选为将延迟荧光材料用作延迟荧光发光掺杂物,且含有主体材料。

[0103] 作为发光层中的延迟荧光发光材料,可使用通式(1)所表示的碳硼烷化合物,还可自公知的延迟荧光发光材料中进行选择。例如,可列举锡络合物、吡啶唑啉衍生物、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、专利文献中所记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0104] 1) “先进材料(Adv.Mater.)”2009,21,4802-4806;2) “应用物理通讯(Appl.Phys.Lett.)”98,083302(2011);3) 日本专利特开2011-213643号公报;4) “美国化学学会志(J.Am.Chem.Soc.)”2012,134,14706-14709。

[0105] 以下例示延迟发光材料的具体例,但并不限于下述化合物。

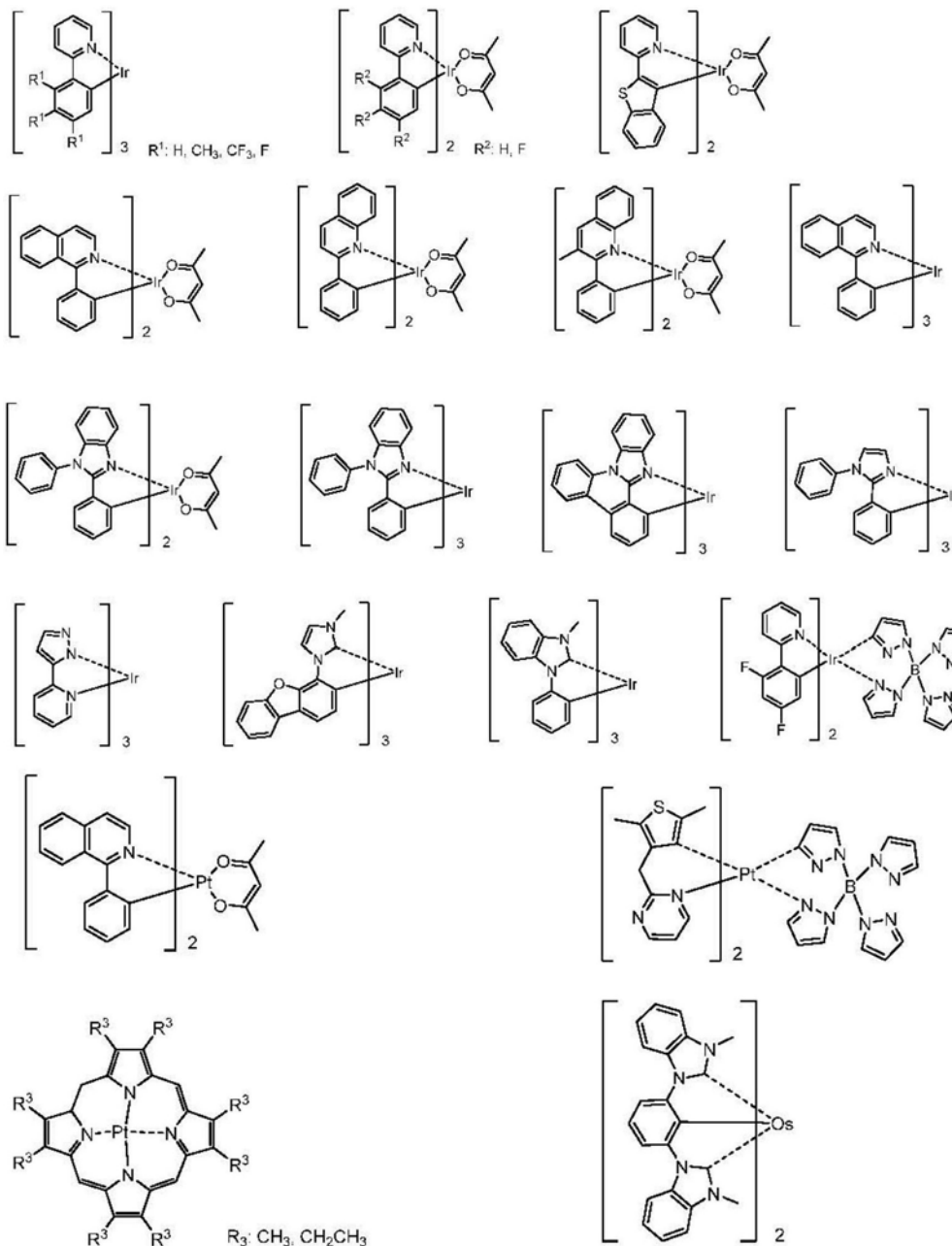


[0107] 在将所述延迟荧光发光材料用作延迟荧光发光掺杂物且含有主体材料的情形时,延迟荧光发光掺杂物在发光层中所含有的量可为0.01重量%~50重量%的范围,优选为0.1重量%~20重量%的范围,更优选为0.01重量%~10重量%的范围。

[0108] 作为发光层中的延迟荧光主体材料,可使用通式(1)所表示的碳硼烷化合物,还可自碳硼烷以外的化合物中进行选择。例如,可使用如下物质,但并无特别限定:蔡、蒽、菲、芘、蒎、并四苯、联亚三苯、茈、荧蒽、茛、茛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)为代表的金属螯合化类卟啉化合物;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、茛衍生物、香豆素衍生物、恶二唑衍生物、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、二苯并咪唑衍生物、咪唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、三嗪衍生物;聚合物系中的聚对苯乙烯衍生物、聚对苯衍生物、聚茛衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基硅烷衍生物等。

[0109] 在发光层为磷光发光层的情形时,发光层含有磷光发光掺杂物与主体材料。作为磷光发光掺杂物材料,可为含有包含选自钇、铈、钕、银、镧、铕、铽、铂及金中的至少一种金属的有机金属络合物者。

[0110] 作为优选的磷光发光掺杂物,可列举具有Ir等贵金属元素作为中心金属的Ir(ppy)<sub>3</sub>等的络合物类、Ir(bt)<sub>2</sub>•acac<sub>3</sub>等的络合物类、PtOEt<sub>3</sub>等的络合物类。将这些络合物类的具体例示于以下,但并不限于下述的化合物。



[0112] 所述磷光发光掺杂物在发光层中所含有的量可为2重量%~40重量%的范围,优选为5重量%~30重量%的范围。

[0113] 在发光层为磷光发光层的情形时,作为发光层中的主体材料,优选为使用本发明中所述通式(1)所表示的碳硼烷化合物。然而,在将所述碳硼烷化合物用于发光层以外的其他任意有机层的情形时,用于发光层的材料也可为碳硼烷化合物以外的其他主体材料。又,还可并用碳硼烷化合物与其他主体材料。进而,还可并用多种公知的主体材料。

[0114] 作为可使用的公知的主体化合物,优选为具有空穴输送能力、电子输送能力、且防止发光的长波长化、并具有高的玻璃化温度的化合物。

[0115] 由于此种其他主体材料根据大量专利文献等而可知,因此可自这些中选择。作为

主体材料的具体例,并无特别限定,可列举:以吡啶衍生物、咪唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、三唑衍生物、恶唑衍生物、恶二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡啶咪唑衍生物、吡啶咪唑酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、二苯乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基(dimethyldiene)系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、萘、茈等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、苯并恶唑或苯并噻唑衍生物的金属络合物为代表的各种金属络合物;聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚苯衍生物、聚对苯乙烯衍生物、聚茚衍生物等高分子化合物等。

[0116] 发光层可为荧光发光层、延迟荧光发光层或磷光发光层中的任一者,优选为磷光发光层。

[0117] -注入层-

[0118] 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,包括空穴注入层与电子注入层,可存在于阳极与发光层或空穴输送层之间、及阴极与发光层或电子输送层之间。注入层可视需要而设置。

[0119] -空穴阻挡层-

[0120] 所谓空穴阻挡层,广义而言,具有电子输送层的功能,其含有具有输送电子的功能、同时输送空穴的能力显著小的空穴阻挡材料,通过一面输送电子一面阻挡空穴,可提高电子与空穴的再结合概率。

[0121] 优选为空穴阻挡层使用本发明的通式(1)所表示的碳硼烷化合物,在将碳硼烷化合物用于其他任意有机层的情形时,也可使用公知的空穴阻挡层材料。又,作为空穴阻挡层材料,可视需要而使用下文所述的电子输送层的材料。

[0122] -电子阻挡层-

[0123] 所谓电子阻挡层,含有具有输送空穴的功能、同时输送电子的能力显著小的材料,通过一面输送空穴一面阻挡电子,可提高电子与空穴再结合的概率。

[0124] 作为电子阻挡层的材料,可视需要而使用下文所述的空穴输送层的材料。电子阻挡层的膜厚优选为3nm~100nm,更优选为5nm~30nm。

[0125] -激子阻挡层-

[0126] 所谓激子阻挡层是用以阻挡通过在发光层内空穴与电子再结合而产生的激子向电荷输送层扩散的层,通过插入本层,可将激子有效率地封入发光层内,而可提高元件的发光效率。激子阻挡层可邻接于发光层而插入至阳极侧、阴极侧中的任一侧,也可同时插入至两侧。

[0127] 作为激子阻挡层的材料,可使用通式(1)所表示的碳硼烷化合物,作为其他材料,例如,可列举1,3-二咪唑基苯(mCP)、或双(2-甲基-8-羟基喹啉(quinolinolato))-4-苯基苯酚铝(III)(BA1q)。

[0128] -空穴输送层-

[0129] 所谓空穴输送层,含有具有输送空穴的功能的空穴输送材料,空穴输送层可设置单层或多层。

[0130] 作为空穴输送材料,是具有空穴的注入或输送、电子的障壁性中的任一者的材料,

可为有机物、无机物中的任一者。作为可使用的公知的空穴输送材料,优选为使用通式(1)所表示的碳硼烷化合物,也可自现有公知的化合物中选择任意者而使用。作为可使用的公知的空穴输送材料,例如可列举:三唑衍生物、恶二唑衍生物、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、氨基取代查耳酮衍生物、恶唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、二苯乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、或导电性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等,优选为使用苯二胺衍生物、芳基胺衍生物等芳香族三级胺化合物。

[0131] -电子输送层-

[0132] 所谓电子输送层,含有具有输送电子的功能的材料,电子输送层可设置单层或多层。

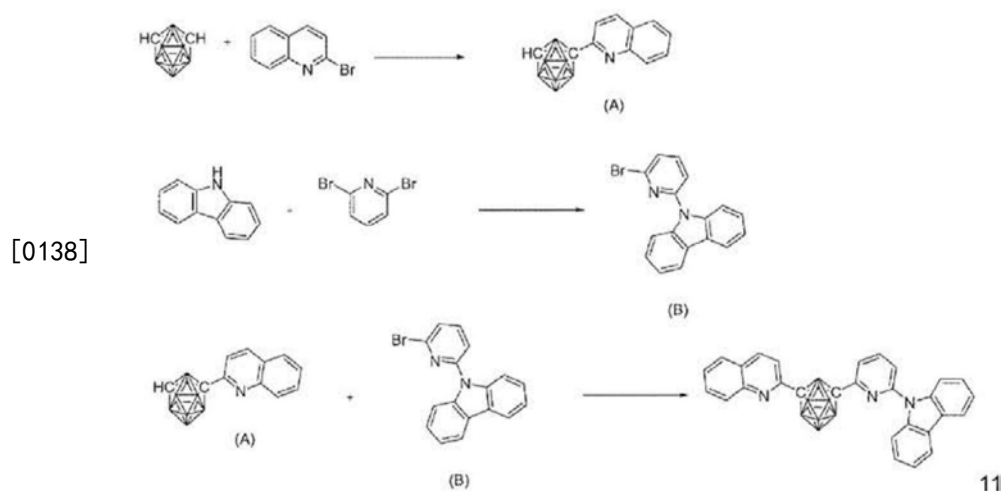
[0133] 作为电子输送材料(也存在兼作空穴阻挡材料的情形),只要具有将自阴极注入的电子传送至发光层的功能即可。电子输送层优选为使用本发明中通式(1)所表示的碳硼烷化合物,也可自现有公知的化合物中选择任意者而使用,例如可列举:硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、碳二酰亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,在所述恶二唑衍生物中,将恶二唑环的氧原子取代为硫原子而成的噻二唑衍生物、具有已知为拉电子基的喹恶啉环的喹恶啉衍生物也可用作电子输送材料。进而,还可使用将这些材料导入至高分子链、或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0134] [实施例]

[0135] 以下,通过实施例对本发明进行进一步详细的说明,但本发明当然不限于这些实施例,只要不超过其主旨,则可以各种实施方式而实施。

[0136] 通过以下所示的路径合成成为有机电场发光元件用材料的碳硼烷化合物。再者,化合物编号与对所述化学式标注的编号相对应。

[0137] 合成例依照如下反应式合成化合物11。



[0139] 在氮气环境下,加入间碳硼烷35.0g (0.243mol)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxy ethane,DME) 200mL,将所得的DME溶液冷却至0℃。滴加2.69M的正丁基锂己烷溶液96.8mL,在冰浴冷却下搅拌30分钟。加入吡啶70mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I) 75.6g (0.763mol),在65℃下搅拌30分钟。其后,加入2-溴喹啉58.3g (0.280mol),在95℃

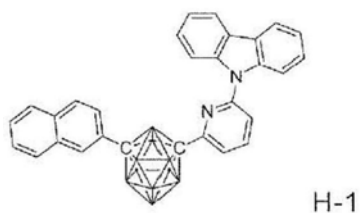
下搅拌一晚。将反应溶液冷却至室温后,过滤获得析出的结晶,在减压下将溶剂蒸馏去除。利用硅胶管柱色谱法对所得的残渣进行精制,而获得中间物A 7.98g (29.2mmol,产率12.0%)。

[0140] 在氮气环境下,加入2,6-二溴吡啶34.9g (0.146mol)、吡啶24.4g (0.146mol)、碘化铜2.78g (14.6mmol)、磷酸三钾92.9g (0.438mol)、反-1,2-环己烷二胺5.3mL (43.8mmol)、1,4-二恶烷1L,在115℃下搅拌一晚。将反应溶液冷却至室温后,过滤获得析出的结晶,在减压下将溶剂蒸馏去除。利用硅胶管柱色谱法对所得的残渣进行精制,从而以白色固体的形式获得中间物B 14.2g (43.8mmol,产率30%)。

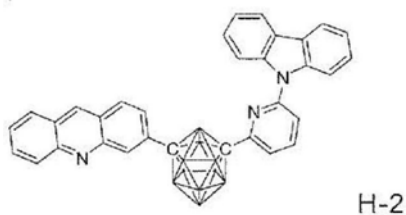
[0141] 在氮气环境下,加入中间物A 6.7g (0.0245mol)、1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 138mL,将所得的DME溶液冷却至0℃。滴加2.69M的正丁基锂己烷溶液9.89mL,在冰浴冷却下搅拌30分钟。加入吡啶6.7mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I) 7.5g (76.0mmol),在65℃下搅拌30分钟。其后,加入中间物B 8.47g (0.0262mol),在95℃下搅拌2天。将反应溶液冷却至室温后,过滤获得析出的结晶,在减压下将溶剂蒸馏去除。利用硅胶管柱色谱法对所得的残渣进行精制,从而获得化合物11 2.90g (5.63mmol,产率23%)。

[0142] 依照所述化合物11的合成例及说明书中所记载的合成方法,合成化合物6、化合物25、化合物32、化合物48、化合物58及化合物H-1、化合物H-2。

[0143] 且,使用化合物6、化合物11、化合物25、化合物32、化合物48、化合物58及下述化合物H-1、化合物H-2来制作有机EL元件。



[0144]



[0145] 实施例1

[0146] 利用真空蒸镀法,在真空度 $2.0 \times 10^{-5}$ Pa下,使各薄膜层叠于形成含有膜厚110nm的氧化铟锡(ITO)的阳极的玻璃基板上。首先,在ITO上,将铜酞菁(CuPC)形成为25nm的厚度。其次,作为空穴输送层,将4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)形成为55nm的厚度。继而,由不同的蒸镀源,在空穴输送层上共蒸镀作为主体材料的合成例1所得的化合物11与作为磷光发光掺杂物的双(2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶-N,C3)铱(乙酰丙酮)((Btp)<sub>2</sub>Iracac),而将发光层形成为47.5nm的厚度。发光层中的(Btp)<sub>2</sub>Iracac的浓度为5.0wt%。继而,作为电子输送层,将三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq<sub>3</sub>)形成为30nm的厚度。进而,在电子输送层上,作为电子注入层而将氟化锂(LiF)形成为1.0nm的厚度。最后,在电子注入层上,作为电极而将铝(Al)形成为170nm的厚度,从而制作有机EL元件。

[0147] 将外部电源连接于所得的有机EL元件而施加直流电压,结果确认到具有如表1所示的发光特性。在表1中,亮度、电压、及发光效率表示在10mA/cm<sup>2</sup>下的值(初始特性)。再者,可知元件发光光谱的最大波长为620nm,且获得来自 (Btp)<sub>2</sub>Iracac的发光。

[0148] 实施例2~实施例6

[0149] 作为发光层的主体材料,使用化合物6、化合物25、化合物32、化合物48、化合物58代替化合物11,除此以外,以与实施例1同样的方式制作有机EL元件。

[0150] 比较例1

[0151] 作为发光层的主体材料,使用苯基苯酚铝(III)(BALq),除此以外,以与实施例1同样的方式制作有机EL元件。

[0152] 比较例2~比较例3

[0153] 作为发光层的主体材料,使用化合物H-1、化合物H-2,除此以外,以与实施例1同样的方式制作有机EL元件。

[0154] 关于实施例2~实施例6及比较例1~比较例3所得的有机EL元件,以与实施例1同样的方式进行评价,结果确认到具有如表1所示的发光特性。再者,鉴定出实施例2~实施例6及比较例1~比较例3所得的有机EL元件的发光光谱的最大波长为620nm,且获得来自 (Btp)<sub>2</sub>Iracac的发光。

[0155] [表1]

[0156]

|       | 主体材料<br>化合物 | 亮度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压<br>(V) | 视感发光效率<br>(lm/W) |
|-------|-------------|----------------------------|-----------|------------------|
| 实施例 1 | 11          | 1200                       | 8.6       | 4.1              |
| 实施例 2 | 6           | 1100                       | 8.4       | 4.3              |
| 实施例 3 | 25          | 1000                       | 8.2       | 3.9              |
| 实施例 4 | 32          | 1200                       | 8.5       | 4.3              |
| 实施例 5 | 48          | 1200                       | 7.8       | 4.4              |
| 实施例 6 | 58          | 1100                       | 7.7       | 4.6              |
| 比较例 1 | BALq        | 1000                       | 8.4       | 3.8              |
| 比较例 2 | H-1         | 1000                       | 9.8       | 3.3              |
| 比较例 3 | H-2         | 700                        | 7.6       | 3.0              |

[0157] 根据表1,在实施例1~实施例6中,在将本发明的碳硼烷化合物用于发光层的情形时,与比较例1~比较例3相比,发光效率显示出良好的特性。

[0158] 实施例7

[0159] 利用真空蒸镀法,在真空度 $2.0 \times 10^{-5}$ Pa下,使各薄膜层叠于形成含有膜厚70nm的氧化铟锡(ITO)的阳极的玻璃基板上。首先,在ITO上,作为空穴注入层,将铜酞菁(CuPC)形成为30nm的厚度。其次,作为空穴输送层,将二苯基萘基二胺(NPD)形成为15nm的厚度。继而,由不同的蒸镀源,在空穴输送层上共蒸镀作为发光层的主体材料的化合物11与作为掺杂物的Ir(ppy)<sub>3</sub>,而将发光层形成为30nm的厚度。Ir(ppy)<sub>3</sub>的浓度为10%。继而,作为电子输送层,将Alq<sub>3</sub>形成为25nm的厚度。进而,在电子输送层上,作为电子注入层而将氟化锂(LiF)形成为1nm的厚度。最后,在电子注入层上,作为电极而将铝(Al)形成为70nm的厚度,从而制

作有机EL元件。

[0160] 将外部电源连接于所得的有机EL元件而施加直流电压,结果确认到具有如表2所示的发光特性。在表2中,亮度、电压及发光效率表示在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的驱动时的值(初始特性)。可知元件发光光谱的最大波长为 $530\text{nm}$ ,且获得来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光。

[0161] 实施例8~实施例11

[0162] 作为发光层的主体材料,使用化合物6、化合物32、化合物48、化合物58代替化合物11,除此以外,以与实施例7同样的方式制作有机EL元件。

[0163] 比较例4~比较例6

[0164] 作为发光层的主体材料,使用CBP、H-1、H-2,除此以外,以与实施例7同样的方式制作有机EL元件。

[0165] 关于实施例8~实施例11及比较例4~比较例6所得的有机EL元件,以与实施例7同样的方式进行评价,结果确认到具有如表2所示的发光特性。再者,鉴定出实施例8~实施例11及比较例4~比较例6所得的有机EL元件的发光光谱的最大波长为 $530\text{nm}$ ,且获得来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光。

[0166] [表2]

|        | 主体材料<br>化合物 | 亮度<br>( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) | 电压<br>(V) | 视感发光效率<br>( $\text{lm}/\text{W}$ ) |
|--------|-------------|----------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 实施例 7  | 11          | 1200                             | 7         | 2.7                                |
| 实施例 8  | 6           | 1200                             | 6.8       | 2.6                                |
| 实施例 9  | 32          | 1200                             | 6.9       | 2.8                                |
| 实施例 10 | 48          | 1100                             | 6.3       | 2.9                                |
| 实施例 11 | 58          | 1200                             | 6.3       | 3.0                                |
| 比较例 4  | CBP         | 1100                             | 8.7       | 2.0                                |
| 比较例 5  | H-1         | 1000                             | 8.2       | 1.9                                |
| 比较例 6  | H-2         | 700                              | 6.4       | 1.8                                |

[0168] 根据表2,将本发明的碳硼烷化合物用于发光层的情形(实施例7~实施例11)与除此以外的情形(比较例4~比较例6)相比,显示出良好的发光效率。

[0169] 实施例12

[0170] 利用真空蒸镀法,在真空度 $2.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 下,使各薄膜层叠于形成含有膜厚 $70\text{nm}$ 的氧化铟锡(ITO)的阳极的玻璃基板上。首先,在ITO上,作为空穴注入层,将铜酞菁( $\text{CuPC}$ )形成为 $30\text{nm}$ 的厚度。其次,作为空穴输送层,将二苯基萘基二胺(NPD)形成为 $15\text{nm}$ 的厚度。继而,由不同的蒸镀源,在空穴输送层上共蒸镀作为发光层的主体材料的CBP与作为掺杂物的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ,而将发光层形成为 $30\text{nm}$ 的厚度。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的浓度为 $10\%$ 。继而,在发光层上,作为空穴阻挡层,将化合物11形成为 $5\text{nm}$ 的厚度。进而,作为电子输送层,将 $\text{Alq}_3$ 形成为 $20\text{nm}$ 的厚度。进一步,在电子输送层上,作为电子注入层而将氟化锂( $\text{LiF}$ )形成为 $1.0\text{nm}$ 的厚度。最后,在电子注入层上,作为电极而将铝( $\text{Al}$ )形成为 $70\text{nm}$ 的厚度。所得的有机EL元件是在图1所示的有机EL元件中,具有在阴极与电子输送层之间追加电子注入层,以及在发光层与电子输

送层之间追加空穴阻挡层的层构成。

[0171] 将外部电源连接于所得的有机EL元件而施加直流电压,结果确认到具有如表3所示的发光特性。在表3中,亮度、电压及发光效率表示在20mA/cm<sup>2</sup>下的驱动时的值(初始特性)。可知元件发光光谱的最大波长为530nm,且获得来自Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光。

[0172] 实施例13~实施例17

[0173] 作为空穴阻挡材料,使用化合物6、化合物25、化合物32、化合物48、化合物58代替化合物11,除此以外,以与实施例12同样的方式制作有机EL元件。

[0174] 比较例7

[0175] 将作为电子输送层的Alq<sub>3</sub>的膜厚设为25nm,且不设置空穴阻挡层,除此以外,以与实施例12同样的方式制作有机EL元件。

[0176] 比较例8~比较例9

[0177] 作为空穴阻挡材料,使用化合物H-1、化合物H-2,除此以外,以与实施例12同样的方式制作有机EL元件。

[0178] 关于实施例13~实施例17及比较例7~比较例9所得的有机EL元件,以与实施例12同样的方式进行评价,结果确认到具有如表3所示的发光特性。再者,鉴定出实施例13~实施例17及比较例7~比较例9所得的有机EL元件的发光光谱的最大波长为530nm,且获得来自Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光。再者,实施例13~实施例17及比较例7~比较例9中所使用的发光层的主体材料均为mCP。

[0179] [表3]

|               | 空穴阻挡材料<br>化合物 | 亮度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压<br>(V) | 视感发光效率<br>(lm/W) |
|---------------|---------------|----------------------------|-----------|------------------|
| 实施例 12        | 11            | 1300                       | 8.3       | 2.4              |
| 实施例 13        | 6             | 1200                       | 8.1       | 2.3              |
| 实施例 14        | 25            | 1200                       | 7.9       | 2.4              |
| [0180] 实施例 15 | 32            | 1500                       | 8.2       | 2.8              |
| 实施例 16        | 48            | 1200                       | 7.5       | 2.5              |
| 实施例 17        | 58            | 1400                       | 7.4       | 3.0              |
| 比较例 7         | -             | 1100                       | 8.7       | 2.0              |
| 比较例 8         | H-1           | 1200                       | 9.9       | 1.9              |
| 比较例 9         | H-2           | 900                        | 9.9       | 1.4              |

[0181] 根据表3,与未使用空穴阻挡材料的比较例7相比,在整个体系中见到初始特性的改善,其中在将本发明的碳硼烷化合物用于空穴阻挡层的情形时,显示出良好的特性。

[0182] [产业上之可利用性]

[0183] 通过使在基板上层叠阳极、多层有机层及阴极而成的有机EL元件的至少一层有机层含有本发明的有机电场发光元件用材料,可提供优异的有机电场发光元件。作为使之含有的有机层,适合的是发光层、电子输送层或空穴阻挡层。

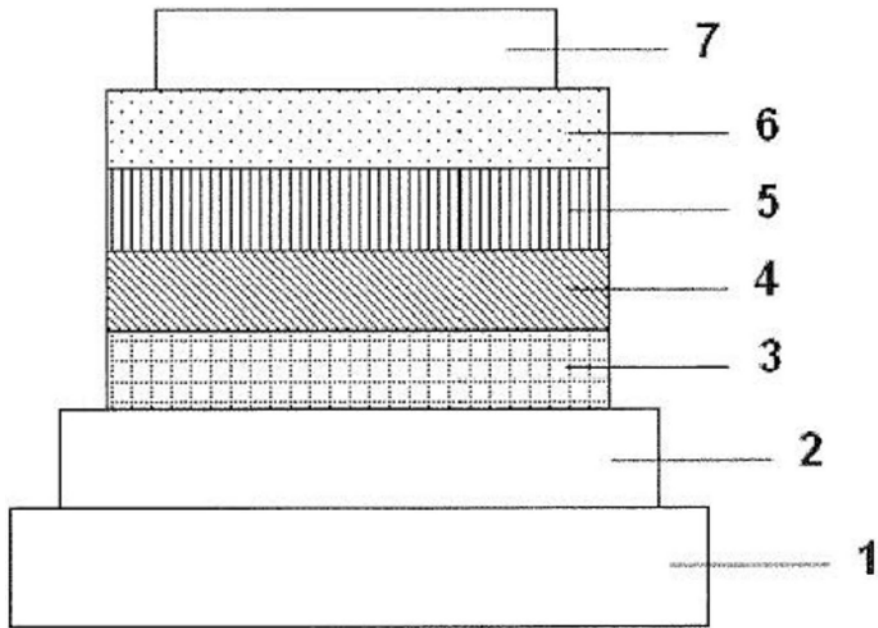


图1

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电场发光元件用材料以及使用其的有机电场发光元件                      |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN106133937B</a>                   | 公开(公告)日 | 2017-09-26 |
| 申请号            | CN201580015677.5                               | 申请日     | 2015-02-23 |
| [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         | 上田季子<br>小川淳也<br>甲斐孝弘<br>多田匡志                   |         |            |
| 发明人            | 上田季子<br>小川淳也<br>甲斐孝弘<br>多田匡志                   |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 C07D401/14                 |         |            |
| 优先权            | 2014069998 2014-03-28 JP                       |         |            |
| 其他公开文献         | CN106133937A                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明公开了一种改善元件的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简单的构成的有机电场发光元件(有机EL元件)、以及有机电场发光元件用材料。该有机电场发光元件,其在层叠于基板上的阳极与阴极之间具有含发光层的有机层,且在有机层的至少一层或含有磷光发光性掺杂物与主体材料的发光层中,含有碳硼烷化合物作为主体材料。所述碳硼烷化合物具有含N缩合芳香族环键结于碳硼烷环上的结构。含N缩合芳香族环具有喹啉环或将喹啉环中的1个~3个环构成碳原子改为N原子的结构。

