



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101461074 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200780020547.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.05.29

H01L 51/50 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006.01)

154305/2006 2006.06.02 JP

C07F 7/08 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07F 7/10 (2006.01)

2008.12.02

C07F 7/30 (2006.01)

审查员 王鹏

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/060921 2007.05.29

(87) PCT申请的公布数据

W02007/142083 JA 2007.12.13

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 岩隈俊裕 松浦正英 中野裕基

池田秀嗣

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

权利要求书 3 页 说明书 39 页

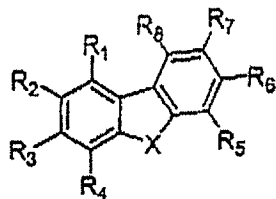
(54) 发明名称

有机电致发光元件用材料及使用了它的有机
电致发光元件

(57) 摘要

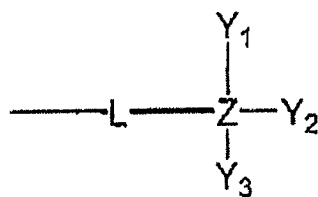
本发明提供由含有特定结构的杂原子的化合物构成的有机电致发光元件以及在阳极与阴极之间夹持有由至少包含发光层的一层或多层构成的有机薄膜层的有机电致发光元件,利用所述有机薄膜层含有所述有机 EL 元件用材料的有机电致发光元件,可以提供发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机电致发光元件,并提供实现它的有机电致发光元件用材料。

1. 一种包含以下述通式 (1) 表示的化合物的有机电致发光元件用材料,



(1)

通式 (1) 中, $R_1 \sim R_8$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的杂环基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷氧基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳氧基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 20 的芳烷基、也可以具有取代基的碳数为 2 ~ 40 的链烯基、也可以具有取代基的 1 ~ 40 的烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 60 的芳烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 40 的酮芳基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的卤化烷基、氰基或以下述通式 (a) 表示的结构, $R_1 \sim R_8$ 中的至少一个是以以下述通式 (a) 表示的结构,

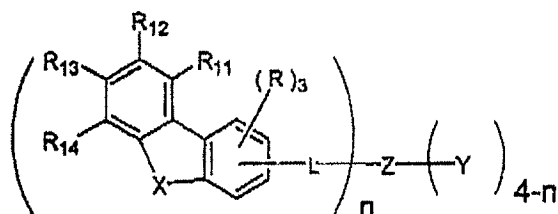


(a)

通式 (a) 中, L 是单键或也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的亚烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合亚芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合亚芳基、也可以具有取代基的 2 价的碳数为 3 ~ 40 的芳香族杂环基, $Y_1 \sim Y_3$ 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 30 的芳香族杂环基, Z 是硅原子或锗原子,

X 是硫原子、氧原子、以 SiR_aR_b 表示的取代硅原子或以 GeR_cR_d 表示的取代锗原子, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基或也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基。

2. 一种包含以下述通式 (2) 表示的化合物的有机电致发光元件用材料,



(2)

通式 (2) 中, $R_{11} \sim R_{14}$ 及 R 各自独立地表示氢原子、卤原子、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的杂环基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷氧基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳氧基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 20 的芳烷基、也可以具有取代基的碳数为 2 ~ 40 的链烯基、也可以具有取代基的 1 ~ 40 的烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 60 的芳烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 40 的酮芳基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的卤化烷基或氰基,

X 是硫原子、氧原子、以 SiR_aR_b 表示的取代硅原子或以 GeR_cR_d 表示的取代锗原子, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基或也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基,

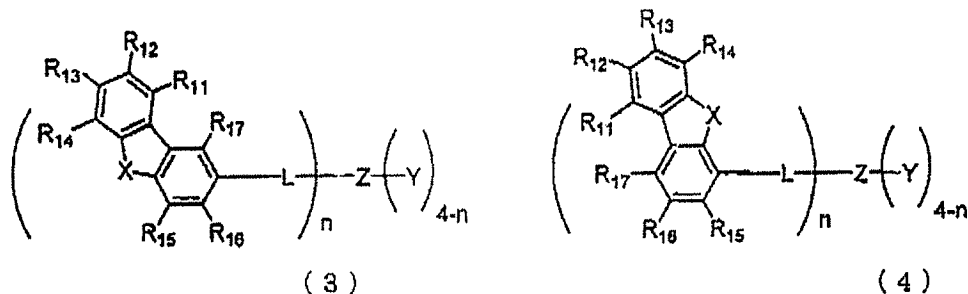
L 是单键或也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的亚烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合亚芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合亚芳基、也可以具有取代基的 2 价的碳数为 3 ~ 40 的芳香族杂环基,

Y 是也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 30 的芳香族杂环基, 在 Y 为多个的情况下, 它们既可以相同也可以不同,

Z 是硅原子或锗原子,

n 是 1 ~ 4 的整数。

3. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光元件用材料, 其包含以下述通式 (3) 或 (4) 表示的化合物,



通式 (3) 及 (4) 中, $R_{11} \sim R_{17}$ 与所述通式 (2) 中的 $R_{11} \sim R_{14}$ 及 R 相同, L、X、Z、Y 及 n 与所述通式 (2) 中的 L、X、Z、Y 及 n 的定义相同。

4. 一种有机电致发光元件, 其是在阴极与阳极之间夹持有至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层的有机电致发光元件, 其中, 所述有机薄膜层的至少一层含有权利要求 1 ~ 3 中任意一项所述的有机电致发光元件用材料。

5. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述发光层含有所述有机电致发光元件用材料作为主体材料。

6. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述发光层含有主体材料和磷光性的发光材料, 该主体材料是所述有机电致发光元件用材料。

7. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有主体材料和磷光性的发光材料,该磷光性的发光材料是含有铱 (Ir)、锇 (Os) 或铂 (Pt) 金属的化合物。

8. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有主体材料和磷光性的发光材料,该磷光性的发光材料是具有金属 - 卡宾碳键的发光材料。

9. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有最高发光亮度的波长在 500nm 以下的蓝色系金属络合物。

10. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,在所述发光层与阴极之间具有电子注入层,该电子注入层含有含氮环衍生物作为主成分。

11. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,所述有机电致发光元件具有空穴输送层,该空穴输送层含有所述有机电致发光元件用材料。

12. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,所述有机电致发光元件具有电子输送层及 / 或空穴阻挡层,该电子输送层及 / 或空穴阻挡层含有所述有机电致发光元件用材料。

13. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其中,在阴极与有机薄膜层的界面区域添加有还原性掺杂剂。

有机电致发光元件用材料及使用了它的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件用材料及使用了它的有机电致发光元件,特别涉及发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机电致发光元件及实现它的有机电致发光元件用材料。

背景技术

[0002] 有机电致发光元件(以下有时将电致发光简记为 EL)是利用了如下的原理的自发光元件,即,通过施加电场而利用从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子的复合能量来使荧光性物质发光。自 Eastman Kodak 公司的 C.W. Tang 等提出利用叠层型元件的低电压驱动有机 EL 元件的报告(C.W. Tang, S.A. Vanslyke, 应用物理快报 (Applied Physics Letters), 51 卷、913 页、1987 年等)以来,积极地开展了对于以有机材料作为构成材料的有机 EL 元件的研究。Tang 等在发光层中使用了三(8-羟基喹啉)铝,在空穴输送层中使用了三苯基二胺衍生物。作为叠层结构的优点来说,可以举出提高空穴向发光层中的注入效率、阻挡从阴极注入的电子而提高利用复合生成的激子的生成效率、将在发光层内生成的激子封闭等。作为像该例子这样的有机 EL 元件的元件结构,广为人知的是空穴输送(注入)层、电子输送发光层的双层型;或空穴输送(注入)层、发光层、电子输送(注入)层的三层型等。为了提高在这样的叠层型结构元件中注入的空穴与电子的复合效率,对元件结构或形成方法下了很多工夫。

[0003] 作为有机 EL 元件的发光材料,已知有三(8-羟基喹啉)铝络合物等螯合络合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、二苯乙烯基芳烯衍生物、噻二唑衍生物等发光材料,据报告可以由它们获得从蓝色到红色的可见区域的发光,可以期待彩色显示元件的实现(例如参照专利文献 1、专利文献 2、专利文献 3 等)。

[0004] 另外,近年来,还提出过在有机 EL 元件的发光层中除了荧光材料以外还利用磷光材料的方案(例如参照非专利文献 1、非专利文献 2)。像这样在有机 EL 元件的发光层中利用有机磷光材料的激发状态的单重态与三重态,可以实现高发光效率。一般认为,在有机 EL 元件内电子与空穴复合之时,因自旋多重态的不同,单重态激子与三重态激子以 1:3 的比例生成,因此与仅使用荧光的元件相比使用磷光性的发光材料可以实现 3~4 倍的发光效率。

[0005] 此种有机 EL 元件中,采用以不使三重态的激发状态或三重态的激子消光的方式依次层叠阳极、空穴输送层、有机发光层、电子输送层(空穴阻止层)、电子输送层、阴极各层的结构,在有机发光层中使用主体材料和磷光发光性的化合物(例如专利文献 3~4)。其中记载有具有二苯并咪唑、二苯并噻吩骨架的主体材料。但是,与其他的咪唑基骨架相比并未在元件性能方面显示出优越性,在与硅、锗原子的组合方面也没有任何记载。

[0006] 另外,专利文献 9 及 10 中,记载有具有芳基甲硅烷基等取代基的化合物,然而没有像本发明那样的化合物组的记载,对于将三重态的能隙保持得很宽等作为有机 EL 元件用材料,特别是作为蓝色系磷光元件用材料来说有用的效果也没有记载。

[0007] 另外,专利文献 11~18 中,虽然记载有芳基硅烷、芳基锗烷系化合物,作为蓝色系磷光元件的主体材料记载有实施例,然而关于像本发明那样的化合物组没有记载,效果也不明确。

[0008] 专利文献 1:日本特开平 8—239655 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开平 7—138561 号公报

[0010] 专利文献 3:日本特开平 3—200889 号公报

[0011] 专利文献 4:国际公开 W005/101912 号公报

[0012] 专利文献 5:日本特开平 5—109485 号公报

[0013] 专利文献 6:日本特开 2004—002351 号公报

[0014] 专利文献 7:国际公开 W004/096945 号公报

[0015] 专利文献 8:日本特开 2002—308837 号公报

[0016] 专利文献 9:日本特开 2003—138251 号公报

[0017] 专利文献 10:日本特开 2000—351966 号公报

[0018] 专利文献 11:国际公开 W004/095598 号公报

[0019] 专利文献 12:US2004—209115 号公报

[0020] 专利文献 13:日本特开 2004—103463 号公报

[0021] 专利文献 14:日本特开 2005—183303 号公报

[0022] 专利文献 15:日本特开 2005—317275 号公报

[0023] 专利文献 16:日本特开 2004—200104 号公报

[0024] 专利文献 17:日本特开 2005—310672 号公报

[0025] 专利文献 18:日本特开 2005—306864 号公报

[0026] 非专利文献 1:D.F.O'Brien and M.A.Baldo et al. "Improved energytransferring electrophosphorescent devices"Applied Physics letters Vol. 74No. 3, pp442—444, January18, 1999

[0027] 非专利文献 2:M.A.Baldo et al. "Very high—efficiency green organic light—emitting devices based on electrophosphorescence"Applied Physics lettersVol. 75 No. 1, pp4—6, July 5, 1999

发明内容

[0028] 本发明是为了解决所述的问题而完成的,其目的在于,提供发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机 EL 元件及实现它的有机 EL 元件用材料。

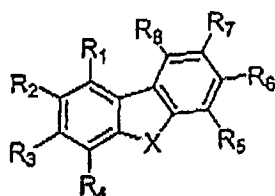
[0029] 本发明人等为了达成所述目的反复进行了深入研究,结果发现,通过将下述通式 (1) 或 (2) 中记载的化合物作为有机 EL 元件材料使用,就可以得到没有像素缺陷、高效率、高耐热并且寿命长的有机 EL 元件,从而形成了本发明。

[0030] 即,本发明提供一种包含以下述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物的有机 EL 元件用材料。

[0031] 提供一种包含以下述通式 (1) 表示的化合物的有机电致发光元件用材料。

[0032] [化 1]

[0033]

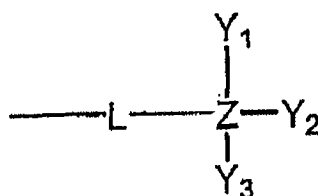


(1)

[0034] 通式(1)中, $R_1 \sim R_8$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的杂环基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷氧基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳氧基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 20 的芳烷基、也可以具有取代基的 2 ~ 40 的链烯基、也可以具有取代基的 1 ~ 40 的烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 60 的芳烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 40 的酮芳基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的卤化烷基、氰基或以下述通式(a)表示的结构, $R_1 \sim R_8$ 中的至少一个是以以下述通式(a)表示的结构。

[0035] [化 2]

[0036]



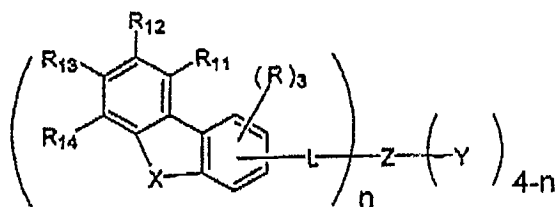
(a)

[0037] 通式(a)中, L 是单键或也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的亚烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合亚芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合亚芳基、也可以具有取代基的 2 价的碳数为 3 ~ 40 的芳香族杂环基, $Y_1 \sim Y_3$ 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 30 的芳香族杂环基, Z 是硅原子或锗原子。

[0038] X 是硫原子、氧原子、以 SiR_aR_b 表示的取代硅原子或以 GeR_cR_d 表示的取代锗原子, R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基或也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基。

[0039] [化 3]

[0040]



(2)

[0041] 通式(2)中, $R_{11} \sim R_{14}$ 及 R 各自独立地表示氢原子、卤原子、也可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、也可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、也可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、也可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、也可以具有取代基的碳数为 2~40 的链烯基、也可以具有取代基的 1~40 的烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、也可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基或氰基。

[0042] X、L 及 Z 与通式(1)相同, Y 与通式(1)的 $Y_1 \sim Y_3$ 相同。n 是 1~4 的整数。

[0043] 另外, 本发明提供一种有机 EL 元件, 其是在阴极与阳极之间夹持有至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层的有机 EL 元件, 其中, 所述有机薄膜层的至少一层含有所述有机 EL 元件用材料。

[0044] 如果使用包含本发明的以通式(1)或(2)表示的化合物的有机 EL 元件用材料, 则可以得到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良并且寿命长的有机 EL 元件。

具体实施方式

[0045] 本发明的有机 EL 元件用材料包含以下述通式(1)或(2)表示的化合物。

[0046] 首先, 对以通式(1)表示的化合物进行说明。

[0047] 通式(1)中, $R_1 \sim R_6$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、也可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 3~20 的杂环基、也可以具有取代基的碳数为 1~40 的烷氧基、也可以具有取代基的碳数为 6~40 的非稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6~12 的稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6~20 的芳氧基、也可以具有取代基的碳数为 7~20 的芳烷基、也可以具有取代基的碳数为 2~40 的链烯基、也可以具有取代基的 1~40 的烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 7~60 的芳烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 3~20 的烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳基锗基、也可以具有取代基的碳数为 8~40 的芳烷基锗基、也可以具有取代基的碳数为 7~40 的酮芳基、也可以具有取代基的碳数为 1~40 的卤化烷基、氰基或以下述通式(a)表示的结构, $R_1 \sim R_6$ 中的至少一个是以下述通式(a)表示的结构。

[0048] 作为所述卤原子,例如可以举出氟、氯、溴、碘等。

[0049] 作为所述烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1—甲基戊基、2—甲基戊基、1—戊基己基、1—丁基戊基、1—庚基辛基、3—甲基戊基、羟甲基、1—羟基乙基、2—羟基乙基、2—羟基异丁基、1,2—二羟基乙基、1,3—二羟基异丙基、2,3—二羟基叔丁基、1,2,3—三羟基丙基、氯甲基、1—氯乙基、2—氯乙基、2—氯异丁基、1,2—二氯乙基、1,3—二氯异丙基、2,3—二氯叔丁基、1,2,3—三氯丙基、溴甲基、1—溴乙基、2—溴乙基、2—溴异丁基、1,2—二溴乙基、1,3—二溴异丙基、2,3—二溴叔丁基、1,2,3—三溴丙基、碘甲基、1—碘乙基、2—碘乙基、2—碘异丁基、1,2—二碘乙基、1,3—二碘异丙基、2,3—二碘叔丁基、1,2,3—三碘丙基、氨基甲基、1—氨基乙基、2—氨基乙基、2—氨基异丁基、1,2—二氨基乙基、1,3—二氨基异丙基、2,3—二氨基叔丁基、1,2,3—三氨基丙基、氰基甲基、1—氰基乙基、2—氰基乙基、2—氰基异丁基、1,2—二氰基乙基、1,3—二氰基异丙基、2,3—二氰基叔丁基、1,2,3—三氰基丙基、硝基甲基、1—硝基乙基、2—硝基乙基、1,2—二硝基乙基、2,3—二硝基叔丁基、1,2,3—三硝基丙基、环戊基、环己基、环辛基、3,5—四甲基环己基等。

[0050] 它们当中优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1—甲基戊基、1—戊基己基、1—丁基戊基、1—庚基辛基、环己基、环辛基、3,5—四甲基环己基。

[0051] 作为所述杂环基,例如可以举出 1—吡咯基、2—吡咯基、3—吡咯基、吡嗪基、2—吡啶基、1—咪唑基、2—咪唑基、1—吡啶基、1—萘基、2—萘基、3—萘基、5—萘基、6—萘基、7—萘基、8—萘基、2—咪唑并吡啶基、3—咪唑并吡啶基、5—咪唑并吡啶基、6—咪唑并吡啶基、7—咪唑并吡啶基、8—咪唑并吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、1—吡啶基、2—吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、5—吡啶基、6—吡啶基、7—吡啶基、1—异吡啶基、2—异吡啶基、3—异吡啶基、4—异吡啶基、5—异吡啶基、6—异吡啶基、7—异吡啶基、2—呋喃基、3—呋喃基、2—苯并呋喃基、3—苯并呋喃基、4—苯并呋喃基、5—苯并呋喃基、6—苯并呋喃基、7—苯并呋喃基、1—异苯并呋喃基、3—异苯并呋喃基、4—异苯并呋喃基、5—异苯并呋喃基、6—异苯并呋喃基、7—异苯并呋喃基、2—喹啉基、3—喹啉基、4—喹啉基、5—喹啉基、6—喹啉基、7—喹啉基、8—喹啉基、1—异喹啉基、3—异喹啉基、4—异喹啉基、5—异喹啉基、6—异喹啉基、7—异喹啉基、8—异喹啉基、2—喹喔啉基、5—喹喔啉基、6—喹喔啉基、1—咔唑基、2—咔唑基、3—咔唑基、4—咔唑基、9—咔唑基、 β —咔唑—1—基、 β —咔唑—3—基、 β —咔唑—4—基、 β —咔唑—5—基、 β —咔唑—6—基、 β —咔唑—7—基、 β —咔唑—8—基、 β —咔唑—9—基、1—菲基、2—菲基、3—菲基、4—菲基、6—菲基、7—菲基、8—菲基、9—菲基、10—菲基、1—吖啶基、2—吖啶基、3—吖啶基、4—吖啶基、9—吖啶基、1,7—菲咯啉—2—基、1,7—菲咯啉—3—基、1,7—菲咯啉—4—基、1,7—菲咯啉—5—基、1,7—菲咯啉—6—基、1,7—菲咯啉—8—基、1,7—菲咯啉—9—基、1,7—菲咯啉—10—基、1,8—菲咯啉—2—基、1,8—菲咯啉—3—基、1,8—菲咯啉—4—基、1,8—菲咯啉—5—基、1,8—菲咯啉—6—基、1,8—菲咯啉—7—基、1,8—菲咯啉—9—基、1,

8—菲咯啉—10—基、1,9—菲咯啉—2—基、1,9—菲咯啉—3—基、1,9—菲咯啉—4—基、1,9—菲咯啉—5—基、1,9—菲咯啉—6—基、1,9—菲咯啉—7—基、1,9—菲咯啉—8—基、1,9—菲咯啉—10—基、1,10—菲咯啉—2—基、1,10—菲咯啉—3—基、1,10—菲咯啉—4—基、1,10—菲咯啉—5—基、2,9—菲咯啉—1—基、2,9—菲咯啉—3—基、2,9—菲咯啉—4—基、2,9—菲咯啉—5—基、2,9—菲咯啉—6—基、2,9—菲咯啉—7—基、2,9—菲咯啉—8—基、2,9—菲咯啉—10—基、2,8—菲咯啉—1—基、2,8—菲咯啉—3—基、2,8—菲咯啉—4—基、2,8—菲咯啉—5—基、2,8—菲咯啉—6—基、2,8—菲咯啉—7—基、2,8—菲咯啉—9—基、2,8—菲咯啉—10—基、2,7—菲咯啉—1—基、2,7—菲咯啉—3—基、2,7—菲咯啉—4—基、2,7—菲咯啉—5—基、2,7—菲咯啉—6—基、2,7—菲咯啉—8—基、2,7—菲咯啉—9—基、2,7—菲咯啉—10—基、1—吩噻嗪基、2—吩噻嗪基、1—吩噻嗪基、2—吩噻嗪基、3—吩噻嗪基、4—吩噻嗪基、10—吩噻嗪基、1—吩噻嗪基、2—吩噻嗪基、3—吩噻嗪基、4—吩噻嗪基、10—吩噻嗪基、2—噁唑基、4—噁唑基、5—噁唑基、2—噁二唑基、5—噁二唑基、3—呋吡基、2—噁吩基、3—噁吩基、2—甲基吡咯—1—基、2—甲基吡咯—3—基、2—甲基吡咯—4—基、2—甲基吡咯—5—基、3—甲基吡咯—1—基、3—甲基吡咯—2—基、3—甲基吡咯—4—基、3—甲基吡咯—5—基、2—叔丁基吡咯—4—基、3—(2—苯基丙基)吡咯—1—基、2—甲基—1—吡啶基、4—甲基—1—吡啶基、2—甲基—3—吡啶基、4—甲基—3—吡啶基、2—叔丁基—1—吡啶基、4—叔丁基—1—吡啶基、2—叔丁基—3—吡啶基、4—叔丁基—3—吡啶基、1—二苯并呋喃基、2—二苯并呋喃基、3—二苯并呋喃基、4—二苯并呋喃基、1—二苯并噻吩基、2—二苯并噻吩基、3—二苯并噻吩基、4—二苯并噻吩基、1—硅杂茛基、2—硅杂茛基、3—硅杂茛基、4—硅杂茛基、1—锗杂茛基、2—锗杂茛基、3—锗杂茛基、4—锗杂茛基等。

[0052] 它们当中,优选 2—吡啶基、1—萘基、2—萘基、3—萘基、5—萘基、6—萘基、7—萘基、8—萘基、2—咪唑并吡啶基、3—咪唑并吡啶基、5—咪唑并吡啶基、6—咪唑并吡啶基、7—咪唑并吡啶基、8—咪唑并吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、1—吡啶基、2—吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、5—吡啶基、6—吡啶基、7—吡啶基、1—异吡啶基、2—异吡啶基、3—异吡啶基、4—异吡啶基、5—异吡啶基、6—异吡啶基、7—异吡啶基、1—呋唑基、2—呋唑基、3—呋唑基、4—呋唑基、9—呋唑基、1—二苯并呋喃基、2—二苯并呋喃基、3—二苯并呋喃基、4—二苯并呋喃基、1—二苯并噻吩基、2—二苯并噻吩基、3—二苯并噻吩基、4—二苯并噻吩基、1—硅杂茛基、2—硅杂茛基、3—硅杂茛基、4—硅杂茛基、1—锗杂茛基、2—锗杂茛基、3—锗杂茛基、4—锗杂茛基。

[0053] 所述烷氧基是表示为—OY 的基,作为 Y 的具体例,可以举出与所述烷基中所说明的相同的例子,优选的例子也相同。

[0054] 作为所述非稠合芳基,例如可以举出苯基、2—联苯基、3—联苯基、4—联苯基、对联三苯基—4—基、对联三苯基—3—基、对联三苯基—2—基、间联三苯基—4—基、间联三苯基—3—基、间联三苯基—2—基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对—(2—苯基丙基)苯基、4'—甲基联苯基、4''—叔丁基—对联三苯基—4—基、邻异丙苯基、间异丙苯基、对异丙苯基、2,3—二甲苯基、3,4—二甲苯基、2,5—二甲苯基、均三甲苯基、间四联苯基等。

[0055] 它们当中,优选苯基、2—联苯基、3—联苯基、4—联苯基、间联三苯基—4—基、间联三苯基—3—基、间联三苯基—2—基、对甲苯基、3,4—二甲苯基、间四联苯基—2 基。

[0056] 作为所述稠合芳基的例子,可以举出 1—萘基、2—萘基。

[0057] 所述芳氧基是表示为—OAr 的基,作为 Ar 的具体例,可以举出与所述非稠合芳基中所说明的相同的例子,优选的例子也相同。

[0058] 作为所述芳烷基,例如可以举出苄基、1—苯基乙基、2—苯基乙基、1—苯基异丙基、2—苯基异丙基、苯基叔丁基、 α —萘基甲基、1— α —萘基乙基、2— α —萘基乙基、1— α —萘基异丙基、2— α —萘基异丙基、 β —萘基甲基、1— β —萘基乙基、2— β —萘基乙基、1— β —萘基异丙基、2— β —萘基异丙基、1—吡咯基甲基、2—(1—吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1—羟基—2—苯基异丙基、1—氯—2—苯基异丙基等。

[0059] 它们当中,优选苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1—苯基乙基、2—苯基乙基、1—苯基异丙基、2—苯基异丙基。

[0060] 作为所述链烯基,例如可以举出乙烯基、烯丙基、1—丁烯基、2—丁烯基、3—丁烯基、1,3—丁二烯基、1—甲基乙烯基、苯乙烯基、2,2—二苯基乙烯基、1,2—二苯基乙烯基、1—甲基烯丙基、1,1—二甲基烯丙基、2—甲基烯丙基、1—苯基烯丙基、2—苯基烯丙基、3—苯基烯丙基、3,3—二苯基烯丙基、1,2—二甲基烯丙基、1—苯基—1—丁烯基、3—苯基—1—丁烯基等,优选举出苯乙烯基、2,2—二苯基乙烯基、1,2—二苯基乙烯基等。

[0061] 所述烷基氨基以及也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 60 的芳烷基氨基被表示为—NQ₁Q₂,作为 Q₁ 及 Q₂ 的具体例,可以分别独立地举出与所述烷基、所述芳基、所述芳烷基中所说明的相同的例子,优选的例子也相同。

[0062] 作为所述烷基甲硅烷基,例如可以举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基等。

[0063] 作为所述芳基甲硅烷基,例如可以举出三苯基甲硅烷基、三(联苯基)甲硅烷基、二(联三苯基)苯基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基等。

[0064] 作为所述芳烷基甲硅烷基,例如可以举出三苄基甲硅烷基、苄基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苄基甲硅烷基等。

[0065] 作为所述烷基锗基,例如可以举出三甲基锗基、三乙基锗基、叔丁基二甲基锗基、乙烯基二甲基锗基、丙基二甲基锗基等。

[0066] 作为所述芳基锗基,例如可以举出三苯基锗基、三(联苯基)锗基、二(联三苯基)苯基锗基、苯基二甲基锗基、叔丁基苯基锗基等。

[0067] 作为所述芳烷基锗基,例如可以举出三苄基锗基、苄基二甲基锗基、叔丁基苄基锗基等。

[0068] 所述酮芳基被表示为—COAr₂,作为 Ar₂ 的具体例,可以举出与所述芳基中所说明的相同的例子,优选的例子也相同。

[0069] 作为所述卤化烷基,例如可以举出将所述烷基的至少一个氢原子用卤原子取代了的基团,优选的例子也相同。

[0070] 通式(1)中,X 是硫原子、氧原子、以 SiR_aR_b 表示的取代硅原子或以 GeR_cR_d 表示的取代锗原子,R_a、R_b、R_c 及 R_d 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基或

也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基。

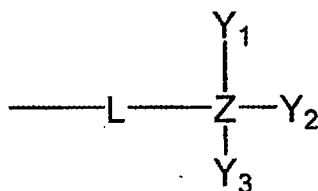
[0071] 作为 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 的烷基, 可以举出与所述 $R_1 \sim R_8$ 的烷基相同的基, 优选甲基、乙基、丙基及丁基。

[0072] 作为 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 的碳数为 6 ~ 20 的芳基, 可以举出与所述 $R_1 \sim R_8$ 的非稠合芳基相同的例子, 优选苯基、对甲苯基、4-联苯基。

[0073] 另外,通式(a)为下述结构。

[0074] [化4]

[0075]



(a)

[0076] 通式 (a) 中, L 是单键或也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的亚烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合亚芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合亚芳基、也可以具有取代基的 2 价的碳数为 3 ~ 40 的芳香族杂环基。

[0077] 作为 L 的亚烷基, 可以举出将所述 $R_1 \sim R_8$ 中所说明的烷基的例子设为 2 价的基团的例子, 优选亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、2 价的亚环己基、2 价的亚金刚烷基、2 价的亚降冰片烷基。

[0078] 作为 L 的非耦合亚芳基,可以举出将所述 $R_1 \sim R_8$ 中所说明的非耦合亚芳基的例子设为 2 价的基团的例子,优选亚苯基、亚对联苯基、亚间联苯基、亚邻联苯基、亚邻联三苯基、亚间联三苯基、亚对联三苯基的 2 价的基团。

[0079] 作为 L 的稠合亚芳基, 可以举出亚萘基等 2 价的残基。

[0080] 作为 L 的芳香族杂环基, 可以举出以吡啶、吡嗪、喹啉、嘧啶、三嗪、噻吩、シロール、苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩、呋唑、喹啉、呋喃、吡咯、咪唑、吡唑、异噻唑、异噁唑、异喹啉、喹唑啉、喹嗪、喹喔啉、噌啉、苯并咪唑、咪唑并吡啶、萘啶、1,2-苯并异噻唑、苯并噁唑、苯并噻唑、噁唑并吡啶、异噻唑并吡啶、苯并噻吩基骨架作为母骨架的 2 价的残基, 优选以吡啶、吡嗪、喹啉、嘧啶、噻吩、シロール、二苯并呋喃、二苯并噻吩、咪唑并吡啶、苯并咪唑骨架作为母骨架的 2 价的基团。

[0081] 通式 (a) 中, $Y_1 \sim Y_3$ 各自独立地表示也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 10 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0082] 作为 $Y_1 \sim Y_3$ 的烷基, 可以举出与所述 $R_1 \sim R_8$ 相同的例子。

[0083] 作为 $Y_1 \sim Y_3$ 的芳基, 可以举出与所述 $R_1 \sim R_8$ 的非稠合芳基及稠合芳基相同的例子。

[0084] 作为 $Y_1 \sim Y_3$ 的芳香族杂环基,例如可以举出呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、异噻唑基、异噁唑基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹嗪基、喹喔啉基、噌啉基、苯并咪唑基、咪唑并吡啶基、苯并呋喃基、萘啶基、1,2-苯并异噁唑基、苯并噁唑

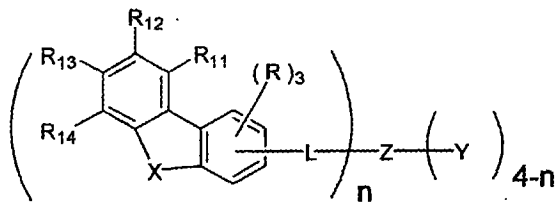
基、苯并噻唑基、噁唑并吡啶基、异噻唑并吡啶基、苯并噻吩基等。

[0085] 通式 (a) 中, Z 是硅原子或锆原子。

[0086] 下面, 对以通式 (2) 表示的化合物进行说明。

[0087] [化 5]

[0088]



(2)

[0089] 通式 (2) 中, $R_{11} \sim R_{14}$ 及 R 各自独立地表示氢原子、卤原子、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的杂环基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的烷氧基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 40 的非稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 12 的稠合芳基、也可以具有取代基的碳数为 6 ~ 20 的芳氧基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 20 的芳烷基、也可以具有取代基的碳数为 2 ~ 40 的链烯基、也可以具有取代基的 1 ~ 40 的烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 60 的芳烷基氨基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基甲硅烷基、也可以具有取代基的碳数为 3 ~ 20 的烷基锆基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳基锆基、也可以具有取代基的碳数为 8 ~ 40 的芳烷基锆基、也可以具有取代基的碳数为 7 ~ 40 的酮芳基、也可以具有取代基的碳数为 1 ~ 40 的卤化烷基或氰基。

[0090] 作为这些基的具体例, 可以举出与通式 (1) 的 $R_1 \sim R_8$ 中所说明的相同的例子。

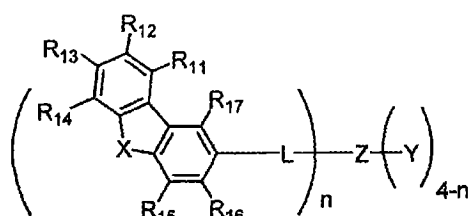
[0091] 通式 (2) 中, X、L 及 Z 与通式 (1) 相同, Y 与通式 (1) 的 $Y_1 \sim Y_3$ 相同, 具体例及优选的例子也相同。

[0092] 通式 (2) 中, n 是 1 ~ 4 的整数, 如果为 2 ~ 3, 则由于可以达到恰当的分子量, 充分地满足升华性、热稳定性两方面, 因此优选。

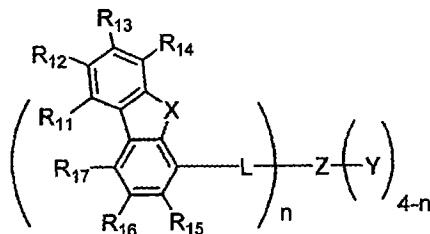
[0093] 如果以所述通式 (2) 表示的化合物为以下述通式 (3) 或 (4) 表示的化合物, 则由于制造会变得容易, 因此优选。

[0094] [化 6]

[0095]



(3)



(4)

[0096] 通式 (3) 及 (4) 中, $R_{11} \sim R_{17}$ 与通式 (2) 的 $R_{11} \sim R_{14}$ 及 R 相同, 具体例及优选的例子也相同。另外, L、X、Z、Y 及 n 也相同。

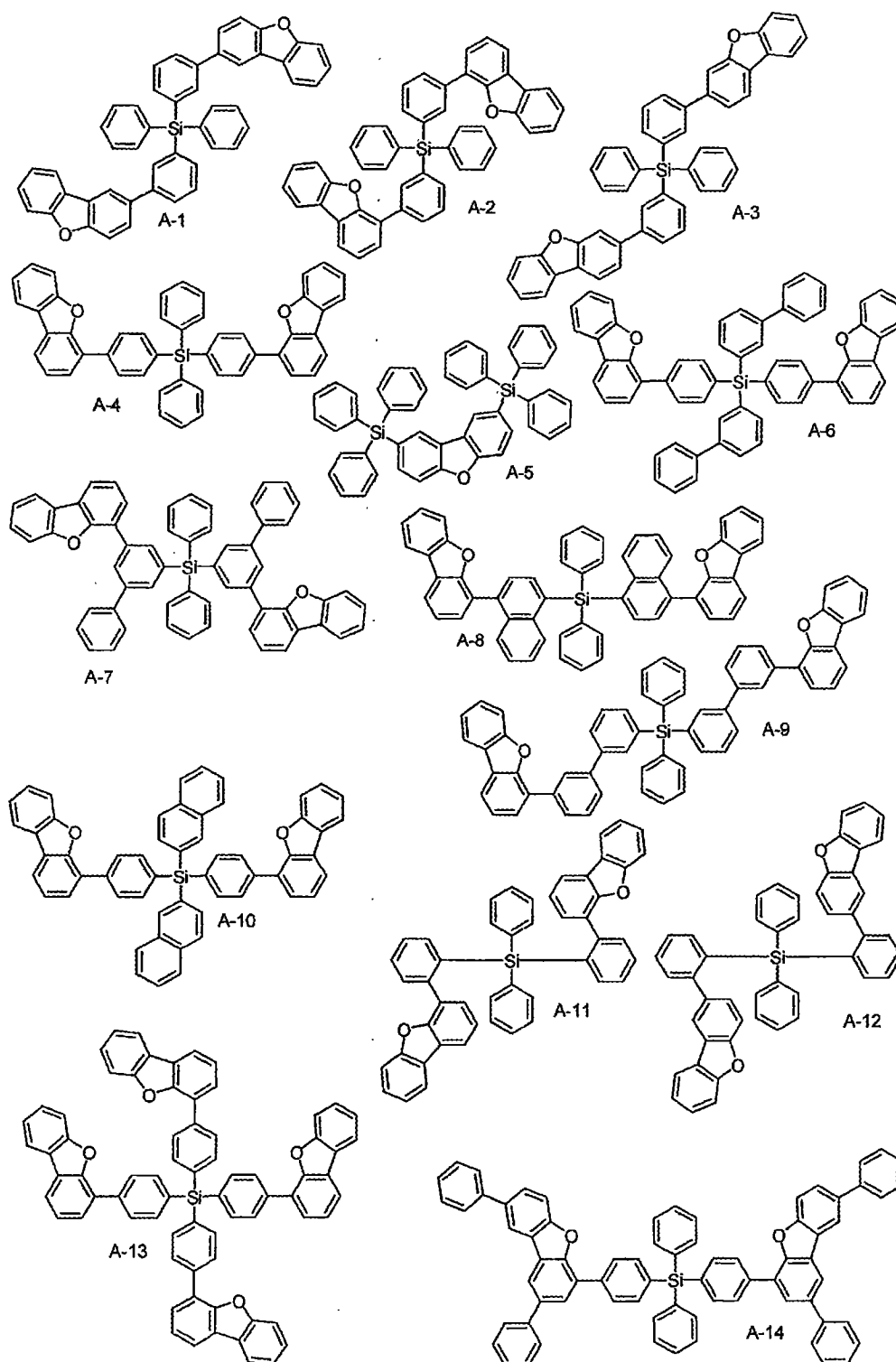
[0097] 作为通式 (1) ~ (4) 所示的各基的取代基, 例如可以举出烷基 (甲基、乙基、丙

基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、2-羟基异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基叔丁基、1,2,3-三氨基丙基、氰基甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1,2-二氰基乙基、1,3-二氰基异丙基、2,3-二氰基叔丁基、1,2,3-三氰基丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基异丁基、1,2-二硝基乙基、1,3-二硝基异丙基、2,3-二硝基叔丁基、1,2,3-三硝基丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、1-降冰片烷基、2-降冰片烷基等)、碳数为1~6的烷氧基(乙氧基、甲氧基、异丙氧基、正丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基、环己氧基等)、环原子数为5~40的芳基、被环原子数为5~40的芳基取代的氨基、具有环原子数为5~40的芳基的酯基、具有碳数为1~6的烷基的酯基、氰基、硝基、卤原子等。

[0098] 以下给出包含本发明的以通式(1)~(4)的某个表示的化合物的有机EL元件用材料的具体例,然而并不限于这些例示化合物。

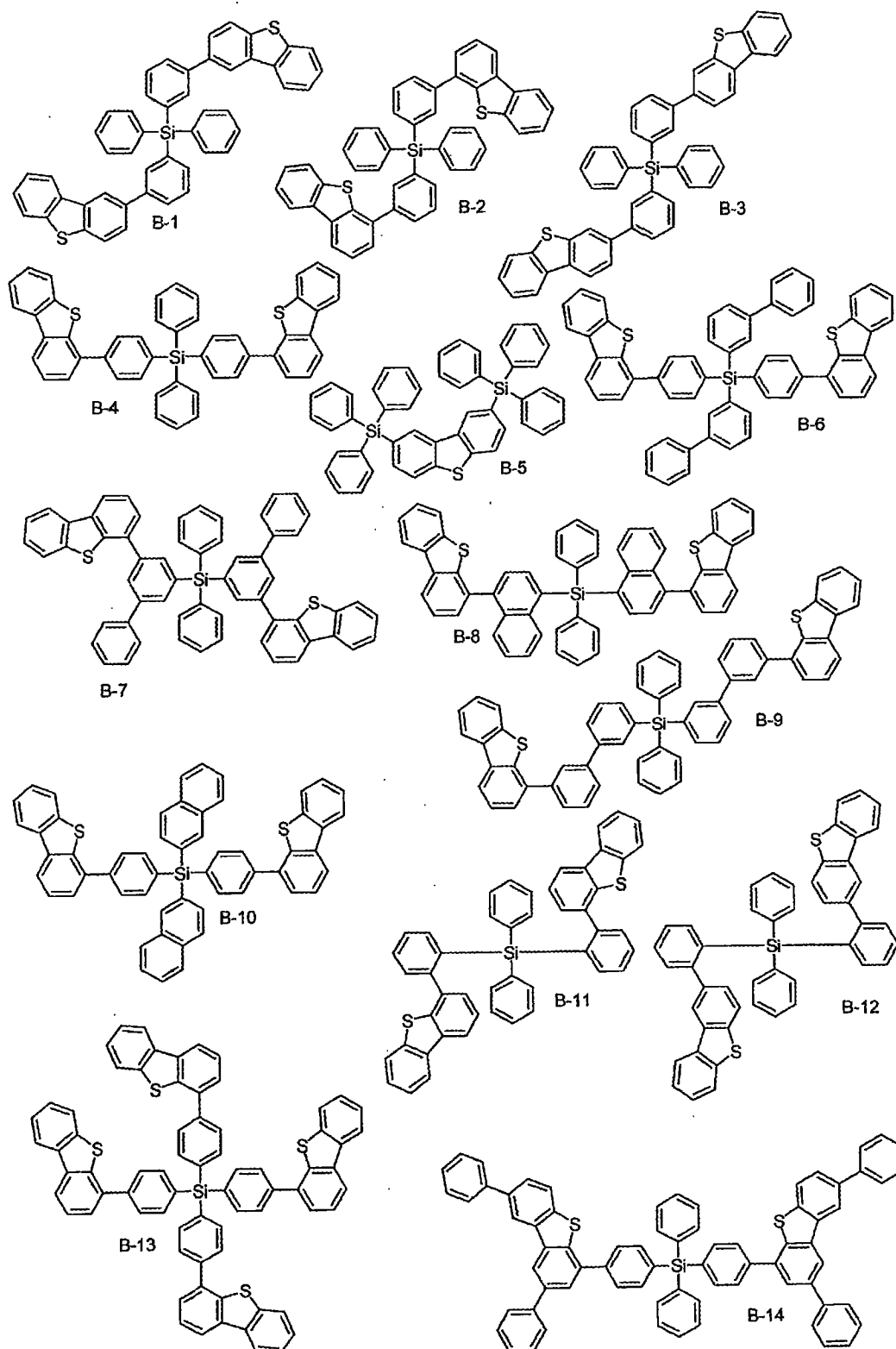
[0099] [化7]

[0100]



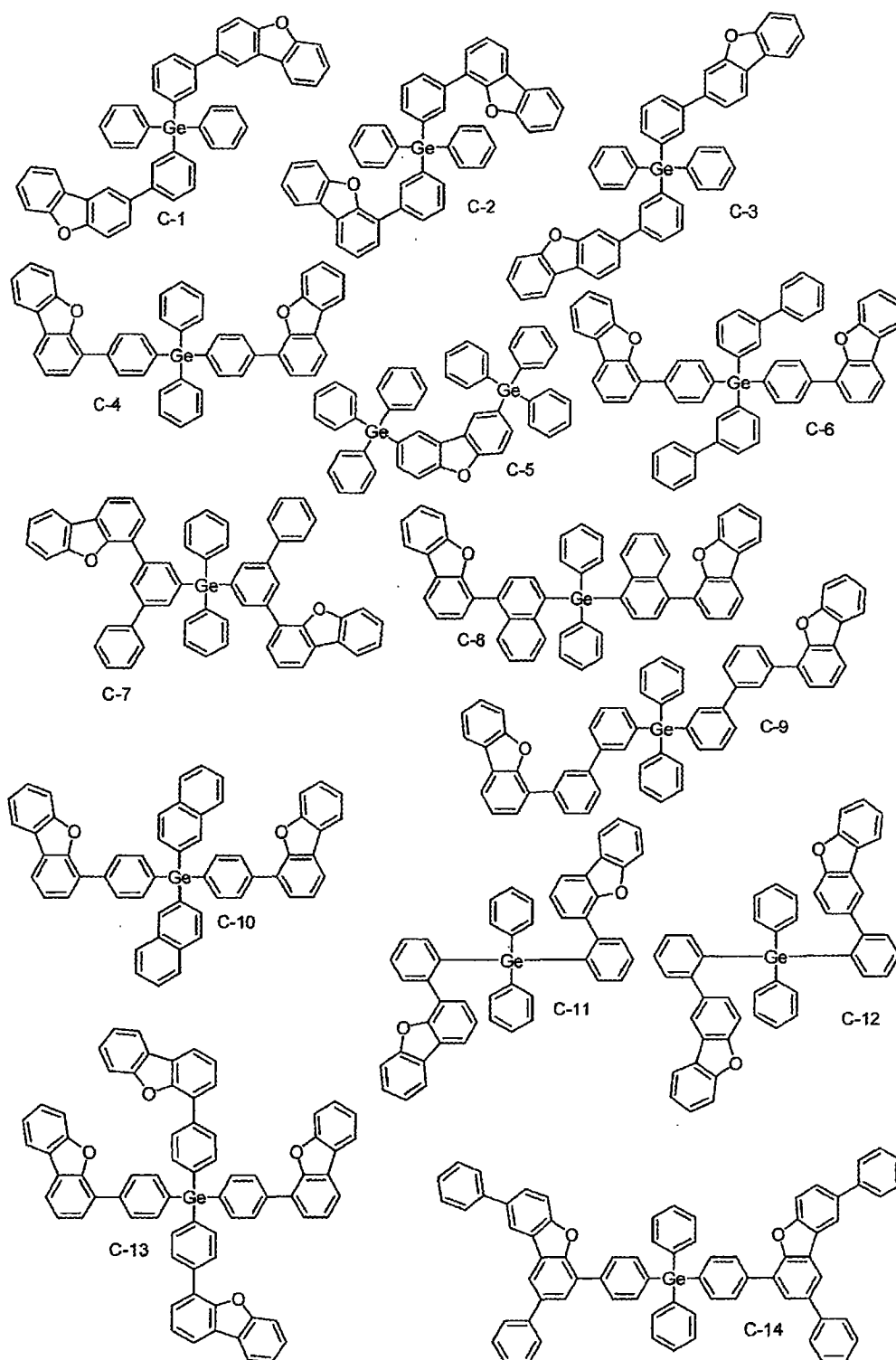
[0101] [化8]

[0102]



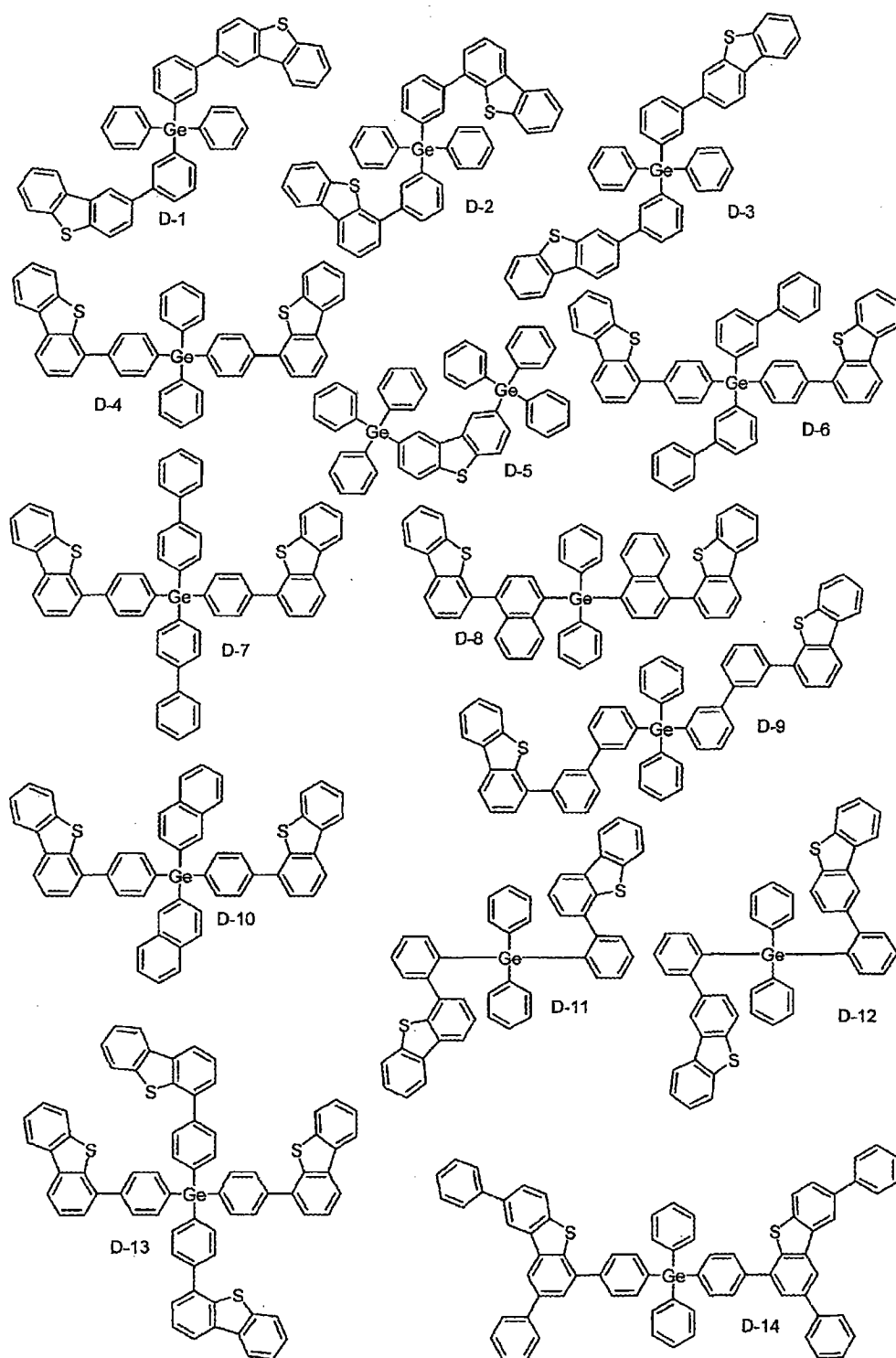
[0103] [化9]

[0104]



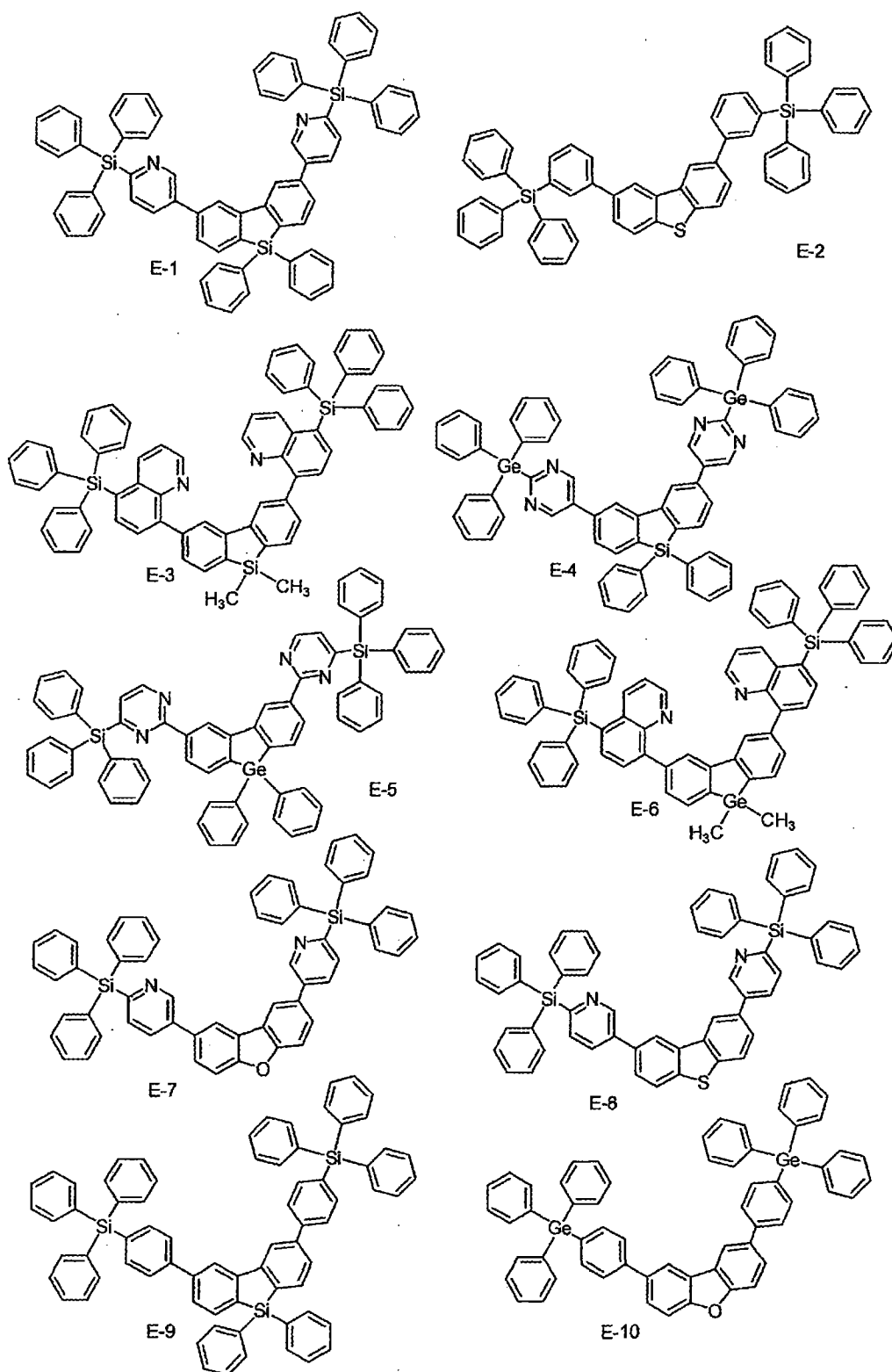
[0105] [化 10]

[0106]



[0107] [化 11]

[0108]



[0109] 本发明的有机 EL 元件用材料优选为有机 EL 元件的发光层中所含的主体材料。

[0110] 下面,对本发明的有机 EL 元件进行说明。

[0111] 本发明的有机 EL 元件是在阴极与阳极之间夹持有至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层的有机 EL 元件,该有机薄膜层中的至少一层含有本发明的有机 EL 元件用材料。

[0112] 作为多层型的有机 EL 元件的结构,例如可以举出以阳极/空穴输送层(空穴注入

层)/发光层/阴极、阳极/发光层/电子输送层(电子注入层)/阴极、阳极/空穴输送层(空穴注入层)/发光层/电子输送层(电子注入层)/阴极、阳极/空穴输送层(空穴注入层)/发光层/空穴阻挡层/电子输送层(电子注入层)/阴极等多层结构的层叠结构。

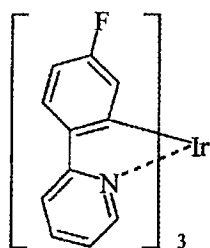
[0113] 本发明的有机 EL 元件中,所述发光层优选含有本发明的有机 EL 元件用材料作为主体材料。另外,所述发光层由主体材料和磷光性的发光材料构成,该主体材料为所述有机 EL 元件用材料。

[0114] 作为磷光性的发光材料,因磷光量子产率高、可以进一步提高发光元件的外部量子效率,因此优选为含有铱(Ir)、锇(Os)或铂(Pt)金属的化合物,更优选为铱络合物、锇络合物、铂络合物等金属络合物,其中进一步优选铱络合物及铂络合物,最优选原金属化铱络合物。作为原金属化金属络合物的更为优选的形态,可以举出以下所示的铱络合物。

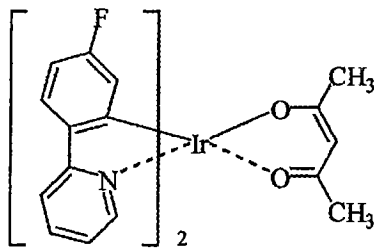
[0115] [化 12]

[0116]

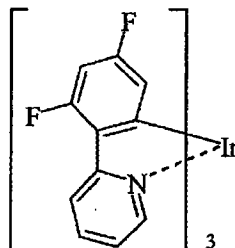
(K-1)



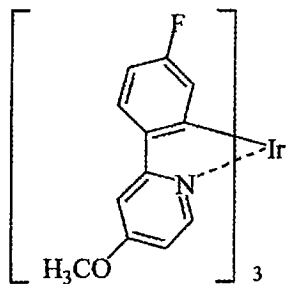
(K-2)



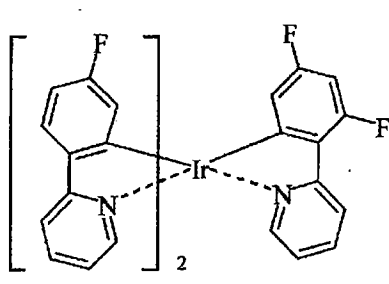
(K-3)



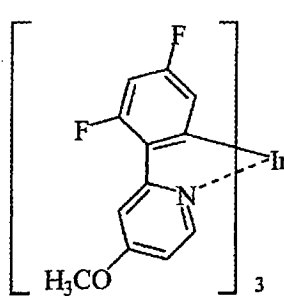
(K-4)



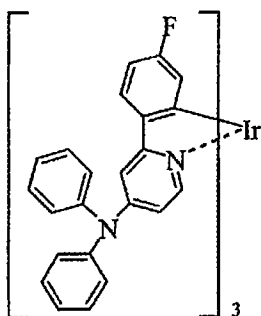
(K-5)



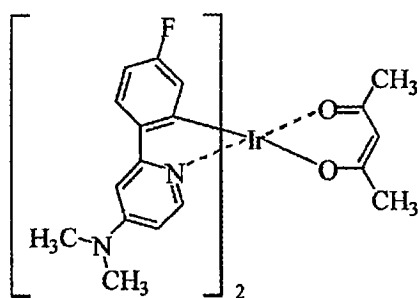
(K-6)



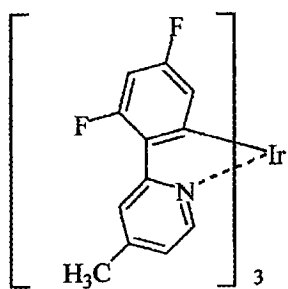
(K-7)



(K-8)



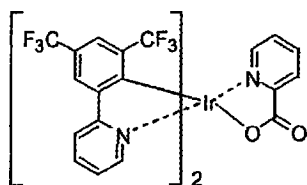
(K-9)



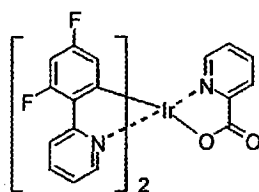
[0117] [化 13]

[0118]

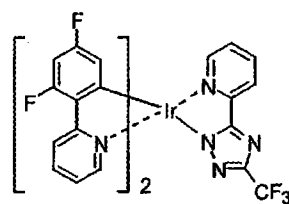
(K-10)



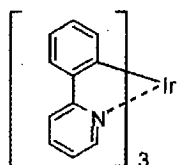
(K-11)



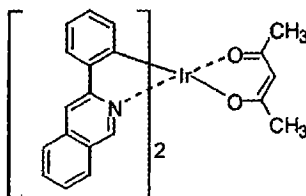
(K-12)



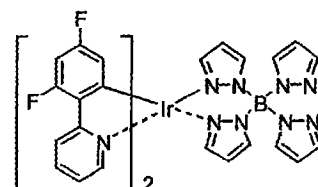
(K-13)



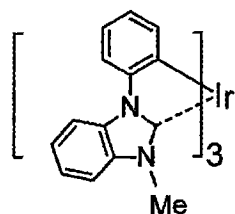
(K-14)



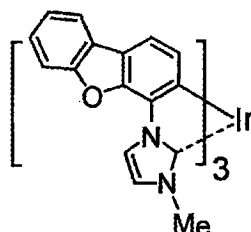
(K-15)



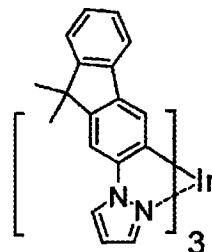
(K-16)



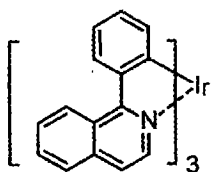
(K-17)



(K-18)



(K-19)



[0119] 另外,本发明的有机 EL 元件中,最好所述发光层含有主体材料和磷光性的发光材料,该磷光性的发光材料是具有金属—卡宾碳键的发光材料。

[0120] 另外,最好所述发光层含有最高发光亮度的波长为 500nm 以下的蓝色系金属络合物,作为此种蓝色系金属络合物,例如可以举出所述的 K—1、K—2、K—3、K—10、K—11、K—12、K—15、K—16 及 K—17 等。

[0121] 本发明的有机 EL 元件最好具有空穴输送层(空穴注入层),该空穴输送层(空穴注入层)含有本发明的有机 EL 元件用材料,最好本发明的有机 EL 元件具有电子输送层(空穴注入层)及/或空穴阻挡层,该电子输送层(空穴注入层)及/或空穴阻挡层含有本发明的有机 EL 元件用材料。

[0122] 空穴注入层是为了从阳极向有机 EL 元件内有效地注入空穴而设置的层,通过从阳极向层内顺利地注入空穴,就可以降低驱动电压,可以抑制由驱动造成的载流子平衡的变化。作为空穴注入层中所用的材料,一般来说使用具有与阳极金属的功函数接近的离子化势能的化合物。例如,可以举出芳基胺化合物;铜、铱等的各种金属络合物;或六氮杂苯并菲衍生物等。

[0123] 空穴输送层是具有输送从阳极注入的空穴并使之到达发光层的功能的层。通过设

置空穴输送层,空穴与电子就可以在发光层中有效地复合,可以提高发光效率。由此,对于空穴输送层中所用的材料,要求有将空穴向发光层有效地传送的功能。作为通常在空穴输送层中所用的材料,使用芳基胺系材料。一般来说优选能够获得在电场强度的二分之一次方的值为 $300 \sim 800 (\text{V}/\text{cm})^{1/2}$ 的范围中具有 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的空穴迁移率的材料。在空穴注入层或空穴输送层中也最好含有本发明的有机 EL 元件用材料。

[0124] 空穴阻挡层是为了使电子与空穴在发光层内有效地复合而设于发光层与阴极之间的层。在空穴阻挡层中,使用第一氧化电位大于发光层材料的物质,这样就可以防止空穴向电子输送层中的注入。作为空穴阻挡层中所用的材料,例如可以举出日本专利第 2673261 号公报中记载的空穴阻止层用材料。

[0125] 电子输送层是担负输送从阴极注入的电子并使之到达发光层的功能的层。通过设置电子输送层,空穴与电子就会在发光层中有效地复合,可以提高发光效率。为了有效地进行 EL 发光,需要将电子向发光层有效地传送。作为电子输送层中所用的材料,一般使用含氮系芳香族化合物材料;シロール化合物等氮以外的杂化合物;或铝、镓等的金属络合物;稠合芳香族烃等。此种材料的电子迁移率一般来说在电场强度的二分之一次方的值为 $300 \sim 800 (\text{V}/\text{cm})^{1/2}$ 的范围中为 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。作为电子输送材料,可以优选出后述的材料。在电子输送层或空穴阻挡层中也最好含有本发明的有机 EL 元件用材料。

[0126] 电子注入层是为了从阴极向有机 EL 元件内有效地注入电子而设置的层。由于通过设置电子注入层,可以从阴极将电子顺利地注入,因此可以降低驱动电压,可以抑制由驱动造成的载流子平衡的变化。作为构成电子注入层的材料,可以优选出后述的材料。

[0127] 本发明的有机 EL 元件中,最好在阴极与有机薄膜层的界面区域中添加还原性掺杂剂而成。

[0128] 作为所述还原性掺杂剂,可以举出选自碱金属、碱金属络合物、碱金属化合物、碱土类金属、碱土类金属络合物、碱土类金属化合物、稀土类金属、稀土类金属络合物及稀土类金属化合物中的至少一种。

[0129] 作为所述碱金属,可以举出 Na(功函数:2.36eV)、K(功函数:2.28eV)、Rb(功函数:2.16eV)、Cs(功函数:1.95eV)等,特别优选功函数为 2.9eV 以下的碱金属。它们当中优选 K、Rb、Cs,更优选 Rb 或 Cs,最优选 Cs。

[0130] 作为所述碱土类金属,可以举出 Ca(功函数:2.9eV)、Sr(功函数:2.0~2.5eV)、Ba(功函数:2.52eV)等,特别优选功函数为 2.9eV 以下的。

[0131] 作为所述稀土类金属,可以举出 Sc、Y、Ce、Tb、Yb 等,特别优选功函数为 2.9eV 以下的。

[0132] 以上的金属当中优选的金属还原能力特别高,利用向电子注入区域中的比较少量的添加,就可以实现有机 EL 元件的发光亮度的提高或长寿命化。

[0133] 作为所述碱金属化合物,可以举出 Li_2O 、 Cs_2O 、 K_2O 等碱氧化物、LiF、NaF、CsF、KF 等碱卤化物等,优选 LiF、 Li_2O 、NaF 的碱氧化物或碱氟化物。

[0134] 作为所述碱土类金属化合物,可以举出 BaO、SrO、CaO 及将它们混合了的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$) 等,优选 BaO、SrO、CaO。

[0135] 作为所述稀土类金属化合物,可以举出 YbF_3 、 ScF_3 、 ScO_3 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 等,优选 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 。

[0136] 作为所述碱金属络合物、碱土类金属络合物、稀土类金属络合物,只要是分别含有碱金属离子、碱土类金属离子、稀土类金属离子的至少一种作为金属离子即可,就没有特别限定。另外,对于配位基优选羟基喹啉、苯并羟基喹啉、吡啶醇、菲啶醇、羟基苯基噻唑、羟基苯基噻唑、羟基二芳基噻二唑、羟基二芳基噻二唑、羟基苯基吡啶、羟基苯基苯并咪唑、羟基苯并三唑、羟基氟甲硼烷(ヒドロキシフルボラン)、联吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、 β -一二酮类、甲亚胺类及它们的衍生物等,然而并不限定于它们。

[0137] 作为还原性掺杂剂的添加方式,最好在所述界面区域中形成层状或岛状。作为形成方法,优选如下的方法,即,在一边利用电阻加热蒸镀法蒸镀还原性掺杂剂,一边同时蒸镀形成界面区域的作为发光材料或电子注入材料的有机物,在有机物中分散还原性掺杂剂。作为分散浓度,以摩尔比计算,有机物:还原性掺杂剂=100:1~1:100,优选为5:1~1:5。

[0138] 在将还原性掺杂剂以层状形成的情况下,在以层状形成了作为界面的有机层的发光材料或电子注入材料后,将还原性掺杂剂单独地利用电阻加热蒸镀法蒸镀,优选以0.1~15nm的层的厚度来形成。

[0139] 在将还原性掺杂剂以岛状形成的情况下,在以岛状形成了作为界面的有机层的发光材料或电子注入材料后,将还原性掺杂剂单独地利用电阻加热蒸镀法蒸镀,优选以0.05~1nm的岛的厚度来形成。

[0140] 另外,作为本发明的有机EL元件中,作为主成分与还原性掺杂剂的比例,以摩尔比计算,优选主成分:还原性掺杂剂=5:1~1:5,更优选为2:1~1:2。

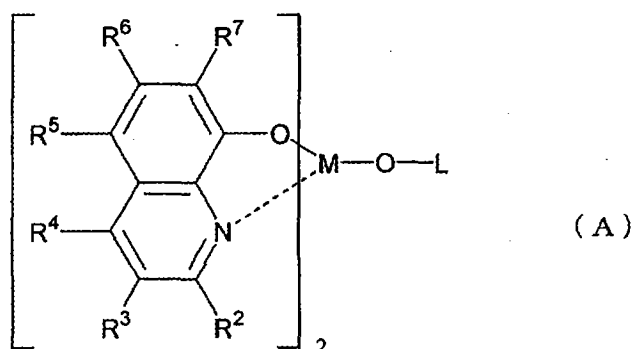
[0141] 对于本发明的有机EL元件,如果在所述发光层与阴极之间具有电子注入层,该电子注入层含有含氮环衍生物作为主成分,则由于提高与阴极的密合性的分子骨架变多,因此优选。

[0142] 作为所述电子注入层中所用的电子输送材料,优选使用在分子内含有1个以上杂原子的芳香族杂环化合物,特别优选含氮环衍生物。

[0143] 作为该含氮环衍生物,例如优选以通式(A)表示的物质。

[0144] [化14]

[0145]



[0146] $R^2 \sim R^7$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、氧基(オキシ基)、氨基或碳数为1~40的烃基,它们也可以具有取代基。

[0147] 作为该卤原子的例子,可以举出与上述相同的例子。另外,作为具有取代基的氨基的例子,可以举出与上述烷基氨基、芳基氨基、芳烷基氨基相同的例子。

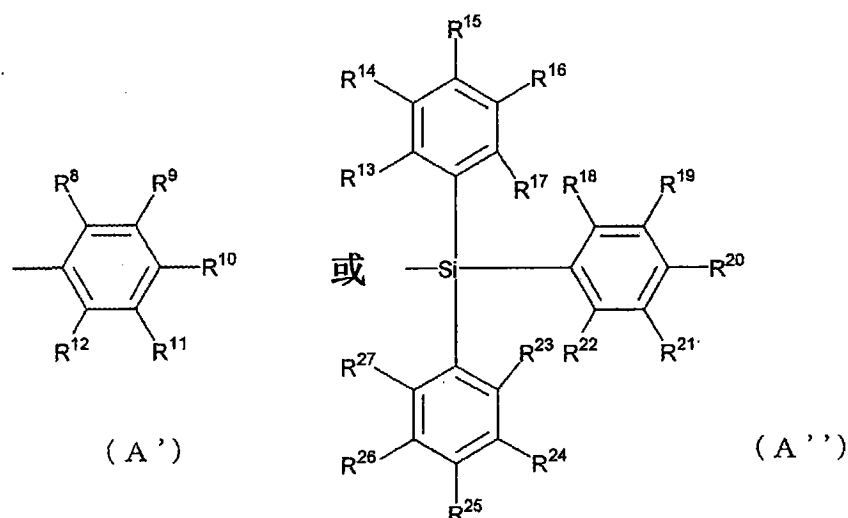
[0148] 作为碳数为 1 ~ 40 的烃基,可以举出取代或未取代的烷基、链烯基、环烷基、烷氧基、芳基、杂环基、芳烷基、芳氧基、烷氧基羰基等。作为该烷基、链烯基、环烷基、烷氧基、芳基、杂环基、芳烷基、芳氧基的例子,可以举出与上述相同的例子,烷氧基羰基被表示为—COOY',作为 Y' 的例子可以举出与上述烷基相同的例子。

[0149] M 是铝 (Al)、镓 (Ga) 或铟 (In),优选为 In。

[0150] 通式 (A) 的 L 是以下述通式 (A') 或 (A'') 表示的基团。

[0151] [化 15]

[0152]



[0153] 式中, $R^8 \sim R^{12}$ 各自独立地表示氢原子或取代或未取代的碳数为 1 ~ 40 的烃基,相邻的基团可以形成环状结构。另外, $R^{13} \sim R^{27}$ 各自独立地表示氢原子或取代或未取代的碳数为 1 ~ 40 的烃基,相邻的基团可以形成环状结构。

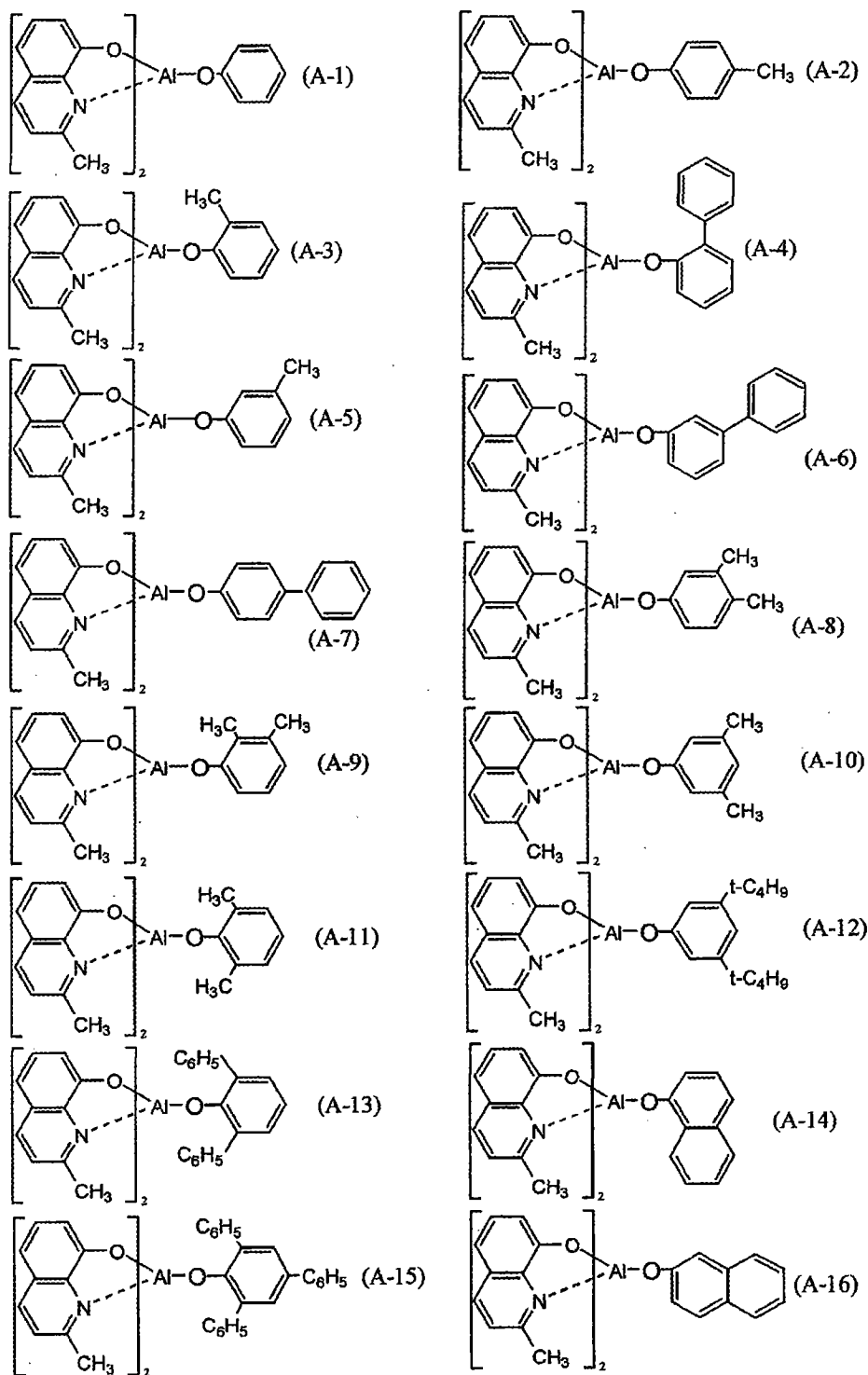
[0154] 作为通式 (A') 及 (A'') 的 $R^8 \sim R^{12}$ 及 $R^{13} \sim R^{27}$ 所示的碳数为 1 ~ 40 的烃基,可以举出与所述 $R^2 \sim R^7$ 的具体例相同的基团。

[0155] 另外,作为所述 $R^8 \sim R^{12}$ 及 $R^{13} \sim R^{27}$ 的相邻的基团形成环状结构时的 2 价的基团,可以举出四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、二苯基甲烷—2,2'—二基、二苯基乙烷—3,3'—二基、二苯基丙烷—4,4'—二基等。

[0156] 以下给出以通式 (A) 表示的含氮环的金属螯合络合物的具体例,然而并不限于这些例示化合物。

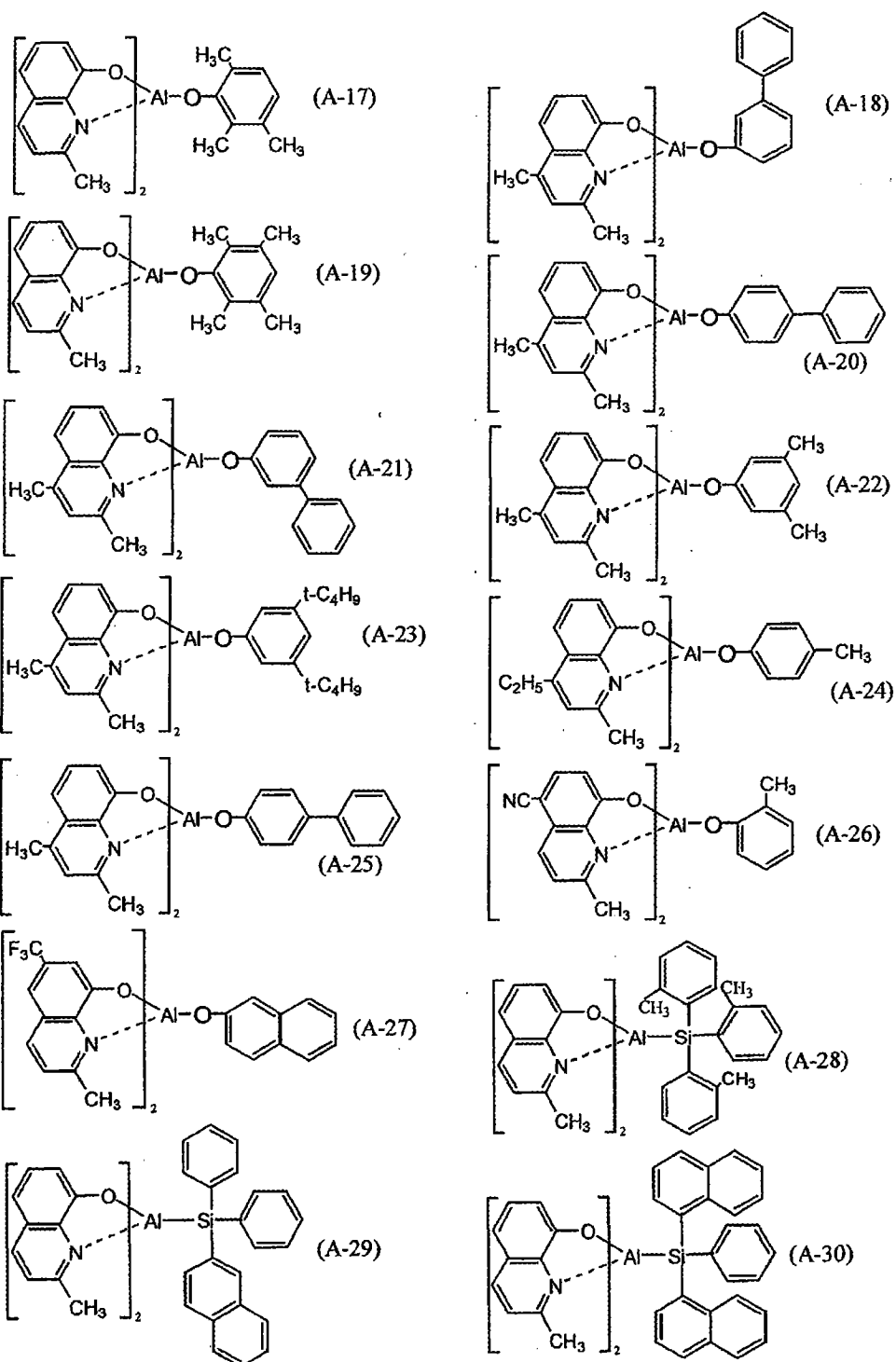
[0157] [化 16]

[0158]



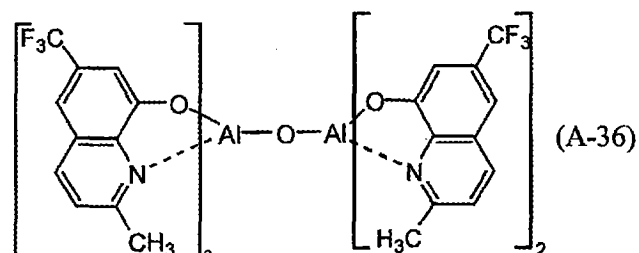
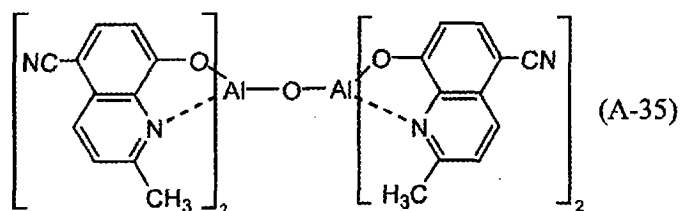
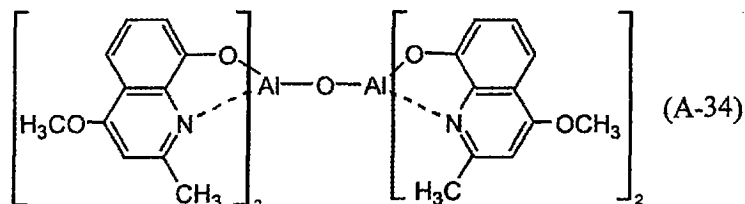
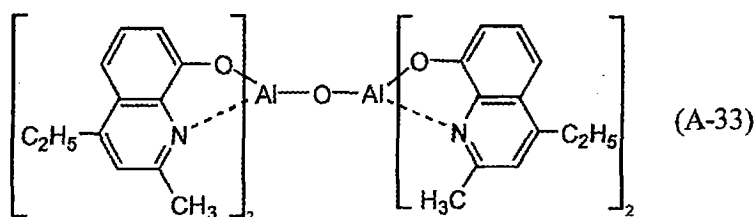
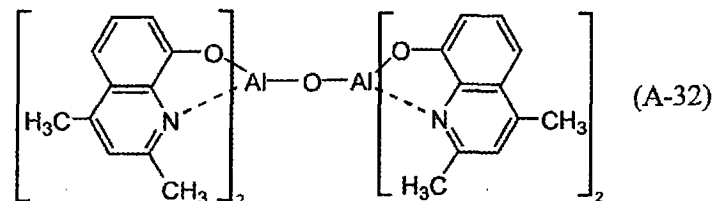
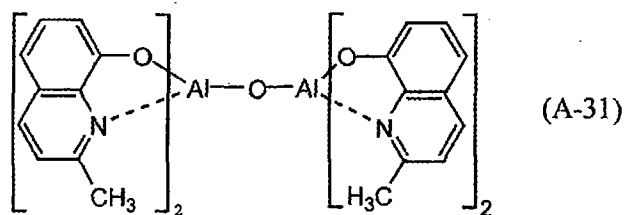
[0159] [化 17]

[0160]



[0161] [化 18]

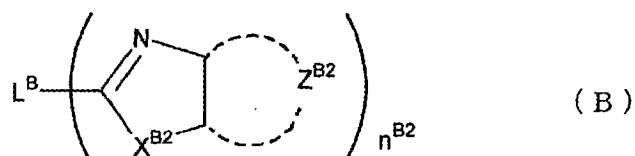
[0162]



[0163] 作为上述含氮环衍生物,也优选含氮五元环衍生物,作为含氮五元环,可以举出咪唑环、三唑环、四唑环、噁二唑环、噻二唑环、噁三唑环、噻三唑环等,作为含氮五元环衍生物,是苯并咪唑环、苯并三唑环、吡啶并咪唑环、嘧啶并咪唑环、吡嗪并咪唑环,特别优选以下述通式(B)表示的物质。

[0164] [化19]

[0165]



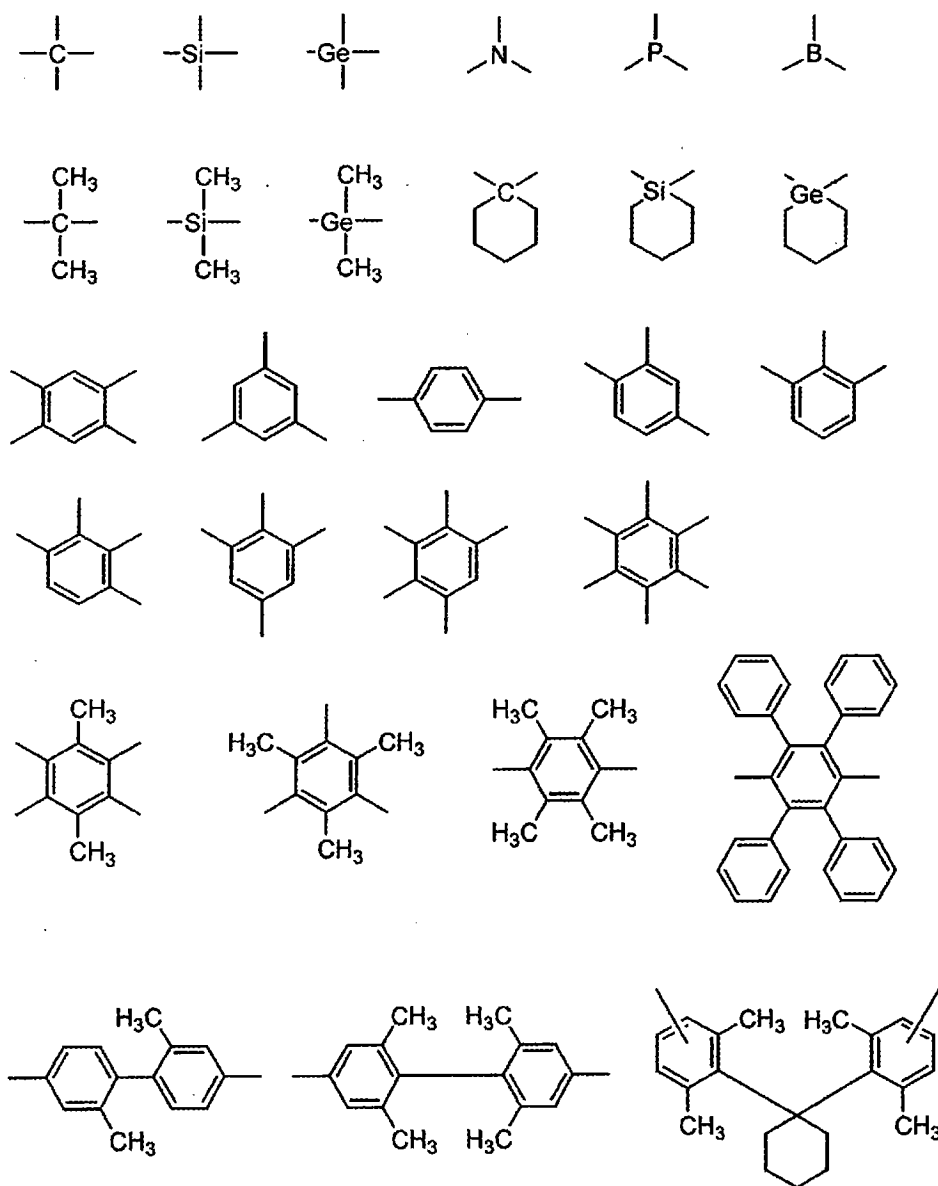
[0166] 通式 (B) 中, L^B 表示二价以上的连结基, 例如可以举出碳、硅、氮、硼、氧、硫、金属 (例如钡、铍)、芳香族烃环、芳香族杂环等, 它们当中优选碳原子、氮原子、硅原子、硼原子、氧原子、硫原子、芳基、芳香族杂环基, 更优选碳原子、硅原子、芳基、芳香族杂环基。

[0167] L^B 的芳基及芳香族杂环基也可以具有取代基, 作为取代基优选烷基、链烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、磺酰基氨基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、卤原子、氰基、芳香族杂环基, 更优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子、氰基、芳香族杂环基, 进一步优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳香族杂环基, 特别优选烷基、芳基、烷氧基、芳香族杂环基。

[0168] 作为 L^B 的具体例, 可以举出以下所示的例子。

[0169] [化 20]

[0170]



[0171] 通式 (B) 的 X^{B2} 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $=N-R^{B2}$ 。 R^{B2} 表示氢原子、脂肪族烃基、芳基或杂环基。

[0172] R^{B2} 的脂肪族烃基是直链、支链或环状的烷基（优选碳数为 1 ~ 20、更优选碳数为 1 ~ 12、特别优选碳数为 1 ~ 8 的烷基，例如可以举出甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正辛基、正癸基、正十六烷基、环丙基、环戊基、环己基等。）、链烯基（优选碳数为 2 ~ 20、更优选碳数为 2 ~ 12、特别优选碳数为 2 ~ 8 的链烯基，例如可以举出乙烯基、烯丙基、2—丁烯基、3—戊烯基等。）、炔基（优选碳数为 2 ~ 20、更优选碳数为 2 ~ 12、特别优选碳数为 2 ~ 8 的炔基，例如可以举出炔丙基、3—戊炔基等。），优选为烷基。

[0173] R^{B2} 的芳基是单环或稠合环，优选碳数为 6 ~ 30、更优选碳数为 6 ~ 20、进一步优选碳数为 6 ~ 12 的芳基，例如可以举出苯基、2—甲基苯基、3—甲基苯基、4—甲基苯基、2—甲氧基苯基、3—三氟甲基苯基、五氟苯基、1—萘基、2—萘基等。

[0174] R^{B2} 的杂环基是单环或稠合环，优选碳数为 1 ~ 20、更优选碳数为 1 ~ 12、进一步优选碳数为 2 ~ 10 的杂环基，优选为含有氮原子、氧原子、硫原子、硒原子中的至少一种的芳香族杂环基。作为该杂环基的例子，例如可以举出吡咯烷、哌啶烷、哌嗪烷、吗啉、噻吩、硒吩、呋喃、吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三唑、三嗪、吡啶、吡唑、噻吩、噻二唑、噻唑、噻二唑、喹啉、异喹啉、酞嗪、茶嗪、喹啉、喹唑啉、噌啉、蝶啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、四唑、苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并三唑、四茶嗪、呋喃、吡啶、噻吩、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、酞嗪、茶嗪、喹啉、喹唑啉，更优选呋喃、噻吩、吡啶、喹啉，进一步优选喹啉。

[0175] 以 R^{B2} 表示的脂肪族烃基、芳基及杂环基也可以具有取代基，作为取代基与作为所述以 L^B 表示的基团的取代基而举出的例子相同，另外，优选的取代基也相同。

[0176] 作为 R^{B2} 优选为脂肪族烃基、芳基或杂环基，更优选为脂肪族烃基（优选碳数为 6 ~ 30、更优选碳数为 6 ~ 20、进一步优选碳数为 6 ~ 12 的基团）或芳基，进一步优选脂肪族烃基（优选碳数为 1 ~ 20、更优选碳数为 1 ~ 12、进一步优选碳数为 2 ~ 10 的基团）。

[0177] 作为 X^{B2} 优选—O—、=N— R^{B2} ，更优选=N— R^{B2} ，特别优选—N— R^{B2} 。

[0178] Z^{B2} 表示为了形成芳香族环而必需的原子团。以 Z^{B2} 形成的芳香族环无论是芳香族烃环、芳香族杂环的哪种都可以，作为具体例，例如可以举出苯环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、吡咯环、呋喃环、噻吩环、硒吩环、碲吩环、咪唑环、噻唑环、硒唑环、碲唑环、噻二唑环、噻二唑环、吡唑环等，优选苯环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环，更优选苯环、吡啶环、吡嗪环、进一步优选苯环、吡啶环，特别优选吡啶环。

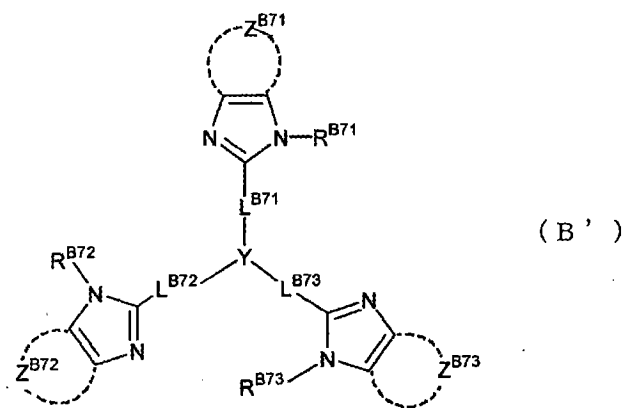
[0179] 由 Z^{B2} 形成的芳香族环可以再与其他的环形成稠合环，也可以具有取代基。作为取代基与所述作为以 L^B 表示的基团的取代基举出的基团相同，优选烷基、链烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、磺酰基氨基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、卤原子、氰基、杂环基，更优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子、氰基、杂环基，进一步优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳香族杂环基，特别优选烷基、芳基、烷氧基、芳香族杂环基。

[0180] n^{B2} 是 1 ~ 4 的整数，优选为 2 ~ 3。

[0181] 所述以通式 (B) 表示的含氮五元环衍生物当中，更优选以下述通式 (B') 表示的物质。

[0182] [化 21]

[0183]



[0184] 通式 (B') 中, R^{B71} 、 R^{B72} 及 R^{B73} 分别与通式 (B) 的 R^{B2} 相同, 另外优选的范围也相同。

[0185] Z^{B71} 、 Z^{B72} 及 Z^{B73} 分别与通式 (B) 的 Z^{B2} 相同, 优选的范围也相同。

[0186] L^{B71} 、 L^{B72} 及 L^{B73} 分别表示连结基, 可以举出将通式 (B) 中的 L^B 的例子为二价时的基团及单键, 优选为单键、二价的芳香族烃环基、二价的芳香族杂环基及由它们的组合构成的连结基, 更优选单键。 L^{B71} 、 L^{B72} 及 L^{B73} 也可以具有取代基, 作为取代基与上述通式 (B) 中的以 LB 表示的基的取代基而举出的基团相同, 另外优选的取代基也相同。

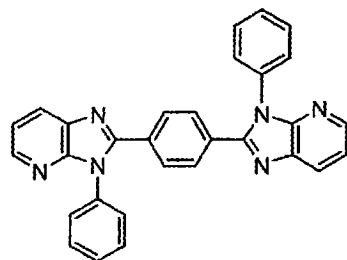
[0187] Y 表示氮原子、1,3,5—苯三基或 2,4,6—三嗪三基。1,3,5—苯三基也可以在 2,4,6—位具有取代基, 作为取代基, 例如可以举出烷基、芳香族烃环基、卤原子等。

[0188] 以下给出以通式 (B) 或 (B') 表示的含氮五元环衍生物的具体例, 然而并不限于这些例示化合物。

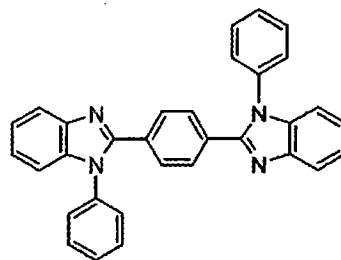
[0189] [化 22]

[0190]

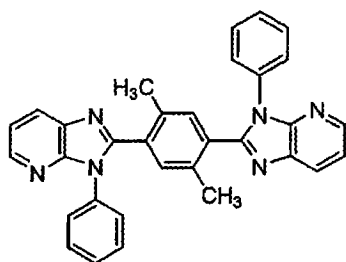
(B-1)



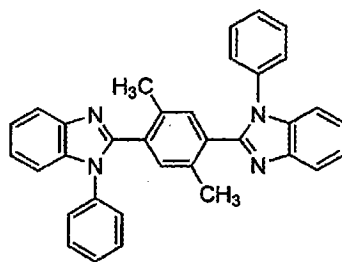
(B-5)



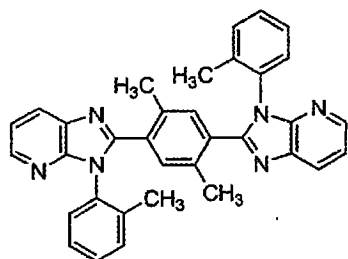
(B-2)



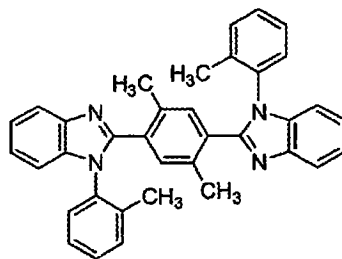
(B-6)



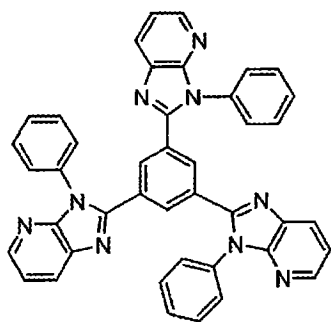
(B-3)



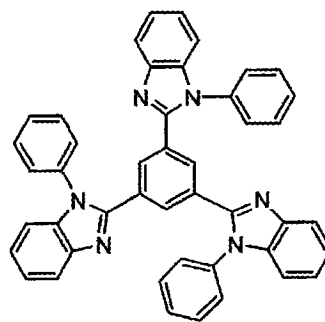
(B-7)



(B-4)



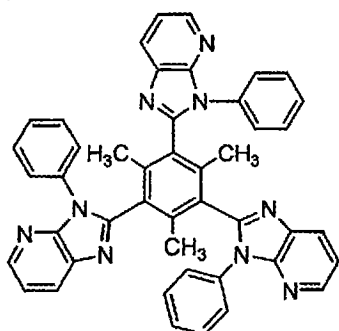
(B-8)



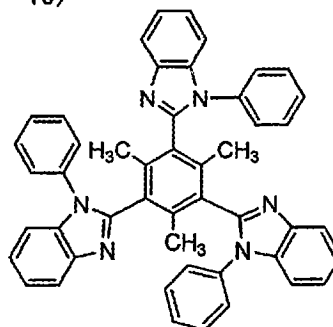
[0191] [化 23]

[0192]

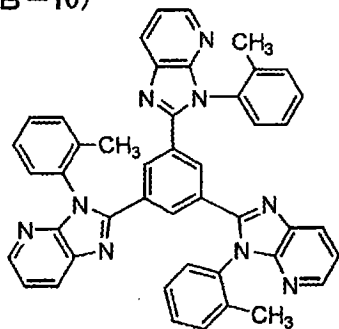
(B-9)



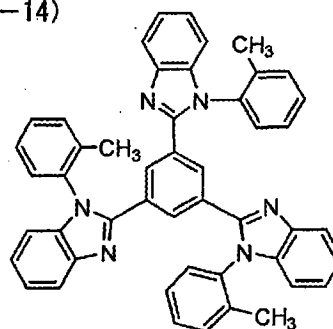
(B-13)



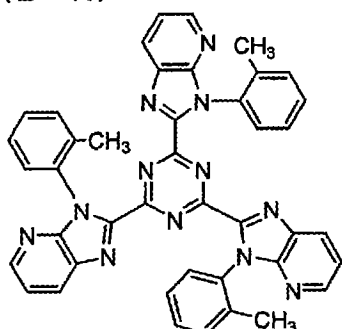
(B-10)



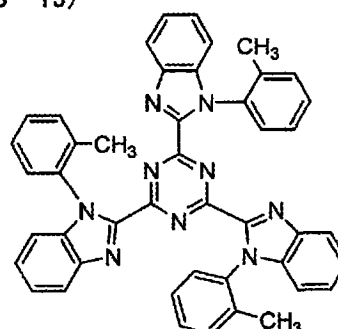
(B-14)



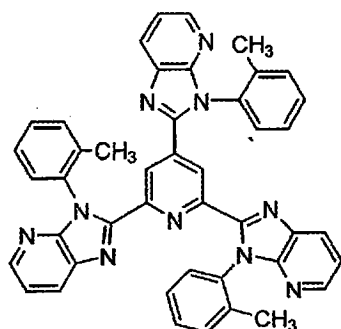
(B-11)



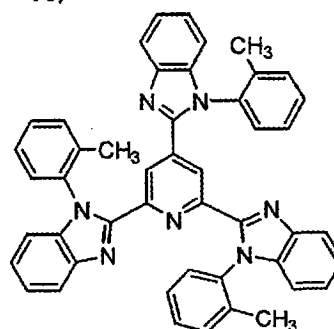
(B-15)



(B-12)



(B-16)

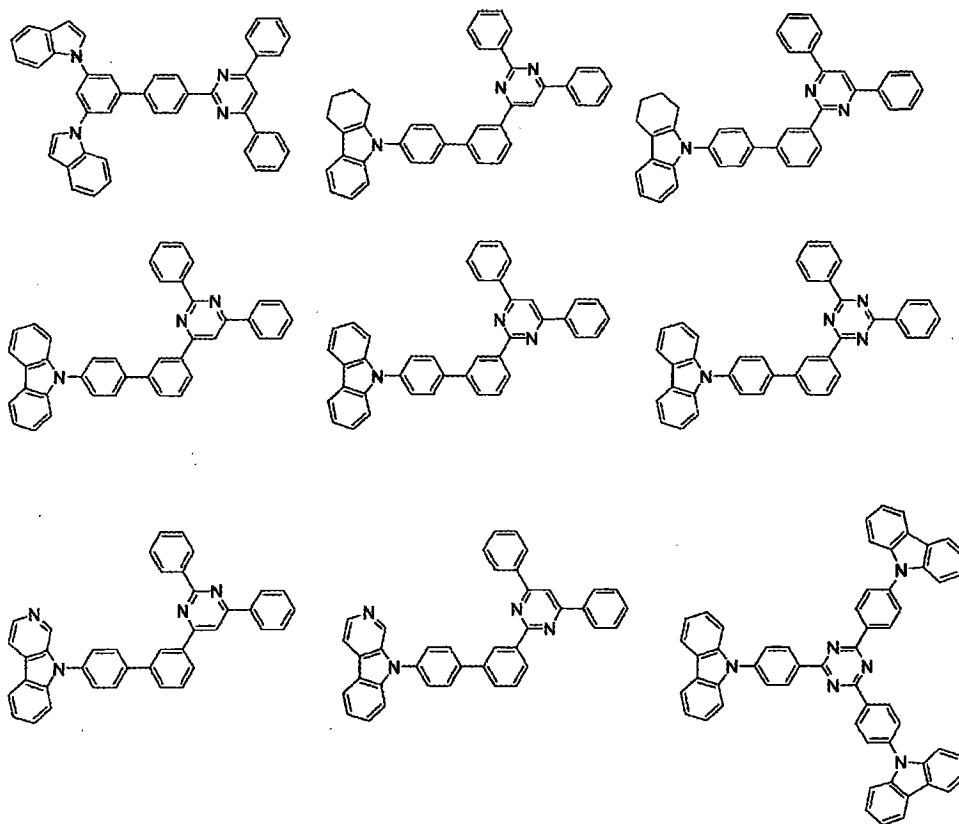


[0193] 作为构成电子注入层及电子输送层的化合物,除了本发明的有机 EL 元件用材料以外,还可以举出具有将缺电子性含氮五元环或缺电子性含氮六元环骨架与取代或未取代的呋喃骨架、取代或未取代的呋唑骨架、取代或未取代的氮杂呋唑骨架组合形成的结构的化合物。另外,作为优选的缺电子性含氮五元环或缺电子性含氮六元环骨架,可以举出吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、三唑、噁二唑、吡唑、咪唑、喹噁啉、吡咯骨架及它们相互稠合形成的苯并咪唑、咪唑并吡啶等分子骨架。这些组合当中可以优选举出吡啶、嘧啶、吡嗪、三唑骨架与呋唑、呋喃、氮杂呋唑、喹噁啉骨架。上述的骨架既可以被取代,也可以是未取代。

[0194] 以下给出电子输送性化合物的具体例。

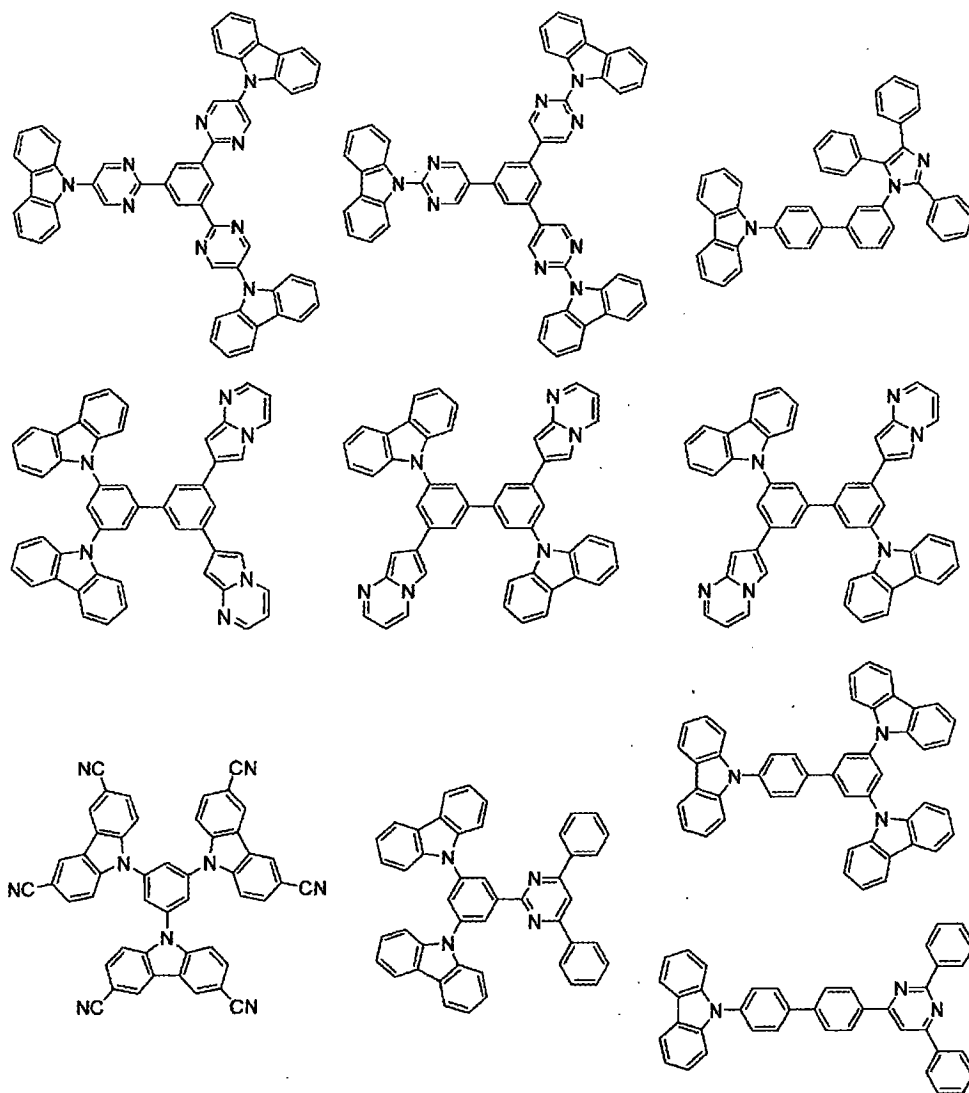
[0195] [化 24]

[0196]



[0197] [化 25]

[0198]



[0199] 电子注入层及电子输送层既可以是由所述材料的一种或两种以上构成的单层结构,也可以是由相同组成或异种组成的多层构成的多层结构。它们优选为缺 π 电子性含氮杂环基。

[0200] 另外,作为上述电子注入层的构成成分,除了上述含氮环衍生物以外,作为无机化合物,优选使用绝缘体或半导体。如果电子注入层由绝缘体或半导体构成,则可以有效地防止电流的泄漏,提高电子注入性。

[0201] 作为此种绝缘体,优选使用选自碱金属硫属化物、碱土类金属硫属化物、碱金属的卤化物及碱土类金属的卤化物中的至少一种金属化合物。如果电子注入层由这些碱金属硫属化物等构成,则可以进一步提高电子注入性,从这一点考虑是优选的。具体来说,作为优选的碱金属硫属化物,例如可以举出 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及 NaO ,作为优选的碱土类金属硫属化物,例如可以举出 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及 CaSe 。另外,作为优选的碱金属的卤化物,例如可以举出 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及 NaCl 等。另外,作为优选的碱土类金属的卤化物,例如可以举出 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及 BeF_2 等氟化物、氟化物以外的卤化物。

[0202] 另外,作为半导体,可以举出含有 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 及 Zn 中的至少一种元素的氧化物、氮化物或氧化氮化物等中的单独一种或两种以上的组合。另外,构成电子输送层的无机化合物优选微晶或非晶体的绝缘性薄膜。如果电子输

送层由这些绝缘性薄膜构成,则可以形成更为均匀的薄膜,因此可以减少暗点等像素缺陷。而且,作为此种无机化合物,可以举出上述的碱金属硫属化物、碱土类金属硫属化物、碱金属的卤化物及碱土类金属的卤化物等。

[0203] 另外,本发明的电子注入层优选含有上述的还原性掺杂剂。

[0204] 本发明中,有机 EL 元件的阳极是具有将空穴向空穴输送层或发光层中注入的功能的电极,具有 4.5eV 以上的功函数是有效的。作为本发明中所用的阳极材料的具体例,可以使用氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、金、银、铂、铜等。另外,作为阴极,出于向电子输送层或发光层中注入电子,优选功函数小的材料。阴极材料没有特别限定,具体来说,可以使用铟、铝、镁、镁—铟合金、镁—铝合金、铝—锂合金、铝—铟—锂合金、镁—银合金等。

[0205] 本发明的有机 EL 元件的各层的形成方法没有特别限定。可以使用以往公知的真空蒸镀法、旋转涂覆法等形成方法。本发明的有机 EL 元件中所用的含有以上述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物的有机薄膜层可以利用真空蒸镀法、分子线蒸镀法 (MBE 法) 或溶解于溶剂中形成的溶液的浸渍法、旋转涂覆法、浇注法、棒涂覆法、辊涂法等涂布法这些公知的方法来形成。

[0206] 本发明的有机 EL 元件的各有机层的膜厚没有特别限制,然而一般来说,如果膜厚过薄,则容易产生针孔等缺陷,相反如果过厚,则需要高施加电压,效率变差,因此通常优选数 nm 到 1 μm 的范围。

[0207] 实施例

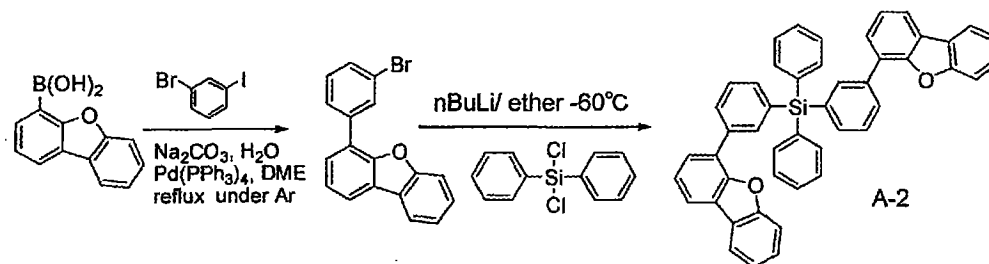
[0208] 下面,使用实施例对本发明进行更为详细的说明。

[0209] 合成例 1:化合物 A—2 的合成

[0210] 利用下述的合成路径合成了化合物 A—2。

[0211] [化 26]

[0212]



[0213] 中间体 A

[0214] 将 4—二苯并呋喃硼酸 3.12g、1—溴—3—碘苯 4.07g、四(三苯基膦)钯(0)0.33g、2M 碳酸钠水溶液 25g、二甲氧基乙烷 70ml 加入烧瓶,在氩气氛下,加热回流 8 小时。在利用薄层色谱 (TLC) 确认反应结束后,加入二氯甲烷,用水、饱和食盐水清洗后,将有机层分离,在用硫酸镁将有机层干燥后,过滤而浓缩,得到了黄色油状物质。用柱色谱提纯后,得到了 4.13g 的白色固体 (收率 89%, 中间体 A)。对该物质进行了 FD—MS (场解析质谱分析) 测定,将结果表示如下。

[0215] FD—MS :calcd $C_{18}H_{11}BrO$ 323.18, found 323

[0216] 然后将全部中间体 A 加入烧瓶,在氩气氛下,加入脱水二乙醚 40ml、脱水四氢呋喃 30ml,在搅拌的同时溶解,在 MeOH—干冰浴中冷却为 $-60^{\circ}C$,用注射器向其中滴加 1.6M

正丁基锂己烷溶液 10ml。搅拌 15 分钟后,滴加在 10ml 脱水四氢呋喃中溶解了 1.35ml 二氯二苯基硅烷的溶液。在升温到 5℃后,利用 TLC 确认反应结束,加入饱和氯化铵水溶液,将反应结束。加入二氯甲烷,用水、饱和食盐水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了无色油状物质。在用柱色谱提纯后,得到了白色固体。将其用己烷再次清洗,干燥,得到了 2.42g 化合物 A—2(收率 56%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0217] FD—MS :calcd $C_{48}H_{32}O_2Si$ 668.85, found 668

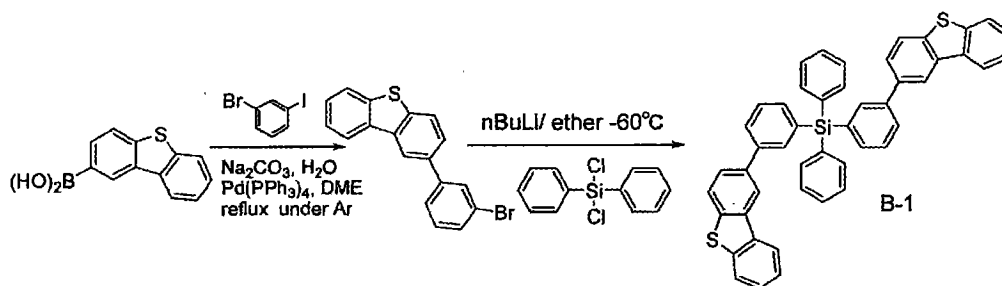
[0218] 将所得的化合物 A—2 以 320℃、 1.3×10^{-3} Torr 升华提纯而用于蒸镀。高速液相色谱 (HPLC) 纯度为 99.5%。

[0219] 合成例 2 :化合物 B—1 的合成

[0220] 利用下述的合成路径合成了化合物 B—1。

[0221] [化 27]

[0222]



[0223] 中间体 B

[0224] 将 2—二苯并噻吩硼酸 3.3g、1—溴—3—碘苯 4.0g、四(三苯基膦)钯(0)0.31g、2M 碳酸钠水溶液 25ml、二甲氧基乙烷 70ml 加入烧瓶,在氩气气氛下,加热回流 9 小时。在利用 TLC 确认反应结束后,加入二氯甲烷,用水、饱和食盐水清洗后,将有机层分离,在用硫酸镁将有机层干燥后,过滤而浓缩,得到了黄色油状物质。用柱色谱提纯后,得到了 3.96g 的白色固体(收率 83%,中间体 B)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0225] FD—MS :calcd $C_{18}H_{11}BrS$ 339.25, found 339

[0226] 将 3.96g 中间体 B 加入烧瓶,在氩气气氛下,加入脱水四氢呋喃 40ml,在搅拌的同时溶解,在 MeOH—干冰浴中冷却为 -70℃,用注射器向其中滴加 1.6M 正丁基锂己烷溶液 8ml。搅拌 15 分钟后,滴加在 10ml 脱水四氢呋喃中溶解了 1.35ml 二氯二苯基硅烷的溶液。在升温到 5℃后,利用 TLC 确认反应结束,加入饱和氯化铵水溶液,将反应结束。加入二氯甲烷,用水、饱和食盐水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了无色油状物质。在用柱色谱提纯后,得到了白色固体。将其用己烷清洗 3 次,干燥,得到了 2.49g 化合物 B—1(收率 68%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0227] FD—MS :calcd $C_{48}H_{32}S_2Si$ 700.98, found 700

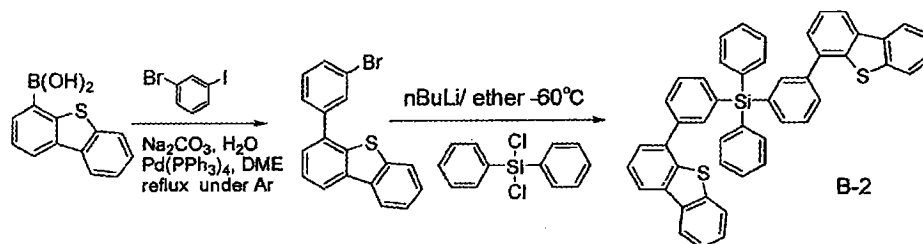
[0228] 将所得的化合物 B—1 以 310℃、 5.0×10^{-6} Torr 升华提纯而用于蒸镀。HPLC 纯度为 99.3%。

[0229] 合成例 3 :化合物 B—2 的合成

[0230] 利用下述的合成路径合成了化合物 B—2。

[0231] [化 28]

[0232]



[0233] 中间体 C

[0234] 将 4—二苯并噻吩硼酸 3.3g、1—溴—3—碘苯 4.0g、四（三苯基膦）钯 (0) 0.31g、2M 碳酸钠水溶液 25ml、二甲氧基乙烷 70ml 加入烧瓶，在氩气气氛下，加热回流 9 小时。在利用 TLC 确认反应结束后，加入二氯甲烷，用水、饱和食盐水清洗后，将有机层分离，在用硫酸镁将有机层干燥后，过滤而浓缩，得到了黄色油状物质。用柱色谱提纯后，得到了 4.2g 的白色固体（收率 88%，中间体 C）。对该物质进行了 FD—MS 测定，将结果表示如下。

[0235] FD—MS :calcd $C_{18}H_{11}BrS$ 339.25, found 339

[0236] 将 4.0g 中间体 C 加入烧瓶，在氩气气氛下，加入脱水四氢呋喃 40ml，在搅拌的同时溶解，在 MeOH—干冰浴中冷却为 $-70^{\circ}C$ ，用注射器向其中滴加 1.6M 正丁基锂己烷溶液 8ml。搅拌 15 分钟后，滴加在 10ml 脱水四氢呋喃中溶解了 1.4ml 二氯二苯基硅烷的溶液。在升温到 $5^{\circ}C$ 后，利用 TLC 确认反应结束，加入饱和氯化铵水溶液，将反应结束。加入二氯甲烷，用水、饱和食盐水清洗后，将有机层分离，用硫酸镁将溶液干燥后，过滤而浓缩，得到了无色油状物质。在用柱色谱提纯后，得到了白色固体。将其用己烷清洗 3 次，干燥，得到了 2.52g 化合物 B—2（收率 69%）。对该物质进行了 FD—MS 测定，将结果表示如下。

[0237] FD—MS :calcd $C_{48}H_{32}S_2Si$ 700.98, found 700

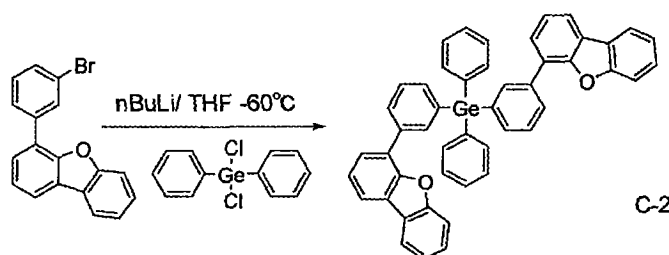
[0238] 将所得的化合物 B—2 以 $310^{\circ}C$ 、 $5.5 \times 10^{-6} Torr$ 升华提纯而用于蒸镀。HPLC 纯度为 99.3%。

[0239] 合成例 4 :C—2 的合成

[0240] 利用下述的合成路径合成了化合物 C—2。

[0241] [化 29]

[0242]



[0243] 中间体 A

[0244] 将 2.48g 中间体 A 加入烧瓶，在氩气气氛下，加入脱水四氢呋喃 30ml，在搅拌的同时溶解，利用 MeOH—干冰浴冷却为 $-60^{\circ}C$ ，用注射器向其中滴加 1.6M 正丁基锂己烷溶液 5ml。搅拌 15 分钟后，滴加在 13ml 脱水四氢呋喃中溶解了 1.0g 二苯基二氯锗烷的溶液。在升温到 $5^{\circ}C$ 后，利用 TLC 确认反应结束，加入饱和氯化铵水溶液，将反应结束。加入二氯甲烷，用水、饱和食盐水清洗后，将有机层分离，用硫酸镁将溶液干燥后，过滤而浓缩，得到了无色油状物质。在用柱色谱提纯后，得到了白色固体。将其用己烷再次清洗，干燥，得到了

1.61g 化合物 C—2 (收率 67%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0245] FD—MS :calcd $C_{48}H_{32}S_2Ge$ 713.41, found 713

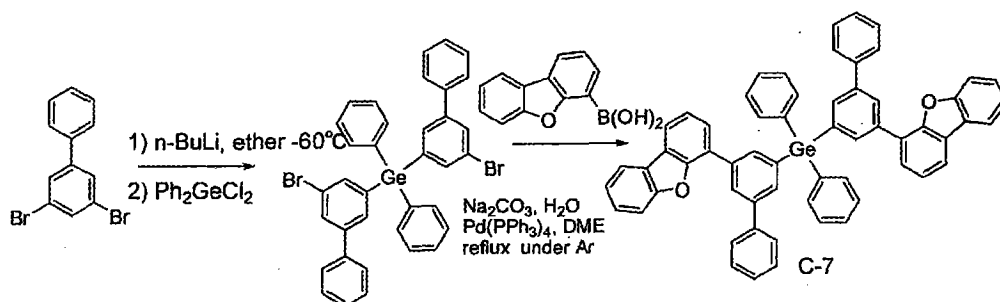
[0246] 将所得的化合物 C—2 以 $340^{\circ}C$ 、 $1.9 \times 10^{-3} Torr$ 升华提纯而用于蒸镀。HPLC 纯度为 99.7%。

[0247] 合成例 5 :化合物 C—7 的合成

[0248] 利用下述的合成路径合成了化合物 C—7。

[0249] [化 30]

[0250]



[0251] 中间体 D

[0252] 将 3.08g 的 3,5—二溴联苯加入烧瓶,在氩气氛下,加入脱水四氢呋喃 40ml,在搅拌的同时溶解,利用 MeOH—干冰浴冷却为 $-60^{\circ}C$,用注射器向其中滴加 1.6M 正丁基锂己烷溶液 6.2ml。升温到 $-10^{\circ}C$ 后,冷却为 $-40^{\circ}C$,滴加在 10ml 脱水二乙醚中溶解了 1.36g 二苯基二氯锗烷的溶液。在升温到 $-10^{\circ}C$ 后,利用 TLC 确认反应结束,加入饱和氯化铵水溶液,将反应结束。加入二氯甲烷,用水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了无色油状物质。在用柱色谱提纯后,得到了白色固体。将其用己烷再次清洗,干燥,得到了 2.85g 中间体 D (收率 90%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0253] FD—MS :calcd $C_{36}H_{26}Br_2Ge$ 691.01, found 691

[0254] 将全部 2.85g 的中间体 D、4—二苯并呋喃硼酸 1.85g、四(三苯基膦)钯(0)0.19g、2M 碳酸钠水溶液 19g、二甲氧基乙烷 50ml 加入烧瓶,在氩气氛下,加热回流 9 小时。在用 TLC 确认反应结束后,加入二氯甲烷,用水、饱和食盐水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了橙色油状物质。在用柱色谱提纯后,作为 2.86g 的白色固体得到了化合物 C—7 (收率 80%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0255] FD—MS :calcd $C_{60}H_{40}GeO_2$ 865.60, found 865

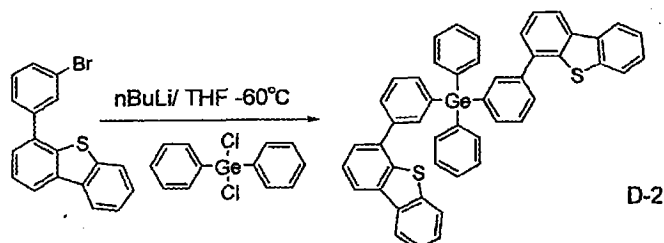
[0256] 将所得的化合物 C—7 以 $360^{\circ}C$ 、 $3.7 \times 10^{-6} Torr$ 升华提纯而用于蒸镀。HPLC 纯度为 99.1%。

[0257] 合成例 6 :化合物 D—2 的合成

[0258] 利用下述的合成路径合成了化合物 D—2。

[0259] [化 31]

[0260]



[0261] 中间体 C

[0262] 将 2.57g 中间体 C 加入烧瓶,在氩气气氛下,加入脱水四氢呋喃 30ml,在搅拌的同时溶解,利用 MeOH—干冰浴冷却为 -70°C ,用注射器向其中滴加 1.6M 正丁基锂己烷溶液 5ml。搅拌 15 分钟后,滴加在 15ml 脱水四氢呋喃中溶解了 1.0g 二氯二苯基锗烷的溶液。在升温到 -12°C 后,利用 TLC 确认反应结束,加入饱和氯化铵水溶液,将反应结束。加入二氯甲烷,用水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了淡黄色油状物质。在用柱色谱提纯后,得到了白色固体。将其用己烷清洗 2 次,干燥,得到了 1.97g 化合物 D—2 (收率 79%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0263] FD—MS :calcd $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{Ge}$ 754.54, found 745

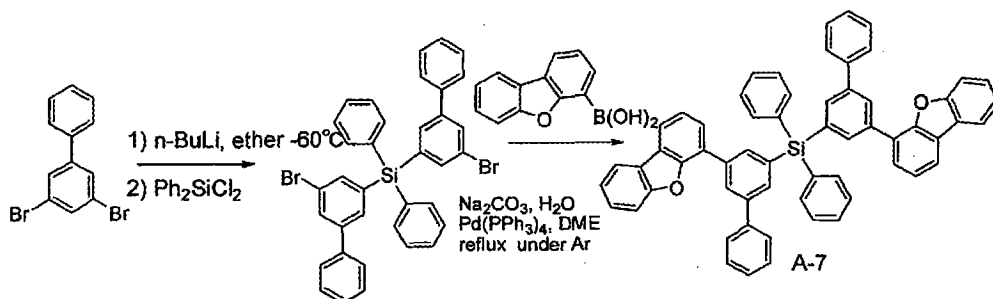
[0264] 将所得的化合物 D—2 以 320°C 、 $7.7 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 升华提纯而用于蒸镀。HPLC 纯度为 99.8%。

[0265] 合成例 7 :化合物 A—7 的合成

[0266] 利用下述的合成路径合成了化合物 A—7。

[0267] [化 32]

[0268]



[0269] 中间体 E

[0270] 将 3,5—二溴联苯 3.0g 加入烧瓶,在氩气气氛下,加入脱水四氢呋喃 40ml,在搅拌的同时溶解,利用 MeOH—干冰浴冷却为 -70°C ,用注射器向其中滴加 1.6M 正丁基锂己烷溶液 6.0ml。升温到 -10°C 后,冷却为 -40°C ,滴加在 10ml 脱水二乙醚中溶解了 0.92g 二苯基二氯硅烷的溶液。在升温到 0°C 后,利用 TLC 确认反应结束,加入饱和氯化铵水溶液,将反应结束。加入二氯甲烷,用水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了黄色油状物质。在用柱色谱提纯后,得到了白色固体。将其用己烷再次清洗,干燥,得到了 1.64g 中间体 E (收率 58%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0271] FD—MS :calcd $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Si}$ 646.46, found 646

[0272] 将全部 1.64g 的中间体 E、4—二苯并呋喃硼酸 1.07g、四(三苯基膦)钯(0) 0.12g、2M 碳酸钠水溶液 10g、二甲氧基乙烷 40ml 加入烧瓶,在氩气气氛下,加热回流 8 小时。在用 TLC 确认反应结束后,加入二氯甲烷,用水、饱和食盐水清洗后,将有机层分离,用硫酸镁将

溶液干燥后,过滤而浓缩,得到了黄色油状物质。在用柱色谱提纯后,得到了 1.87g 的白色固体 A—7(收率 90%)。对该物质进行了 FD—MS 测定,将结果表示如下。

[0273] FD—MS :calcd $C_{60}H_{40}SiO_2$ 821.04, found 821

[0274] 将所得的化合物 A—7 以 350°C 、 $6.1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 升华提纯而用于蒸镀。HPLC 纯度为 99.3%。

[0275] 而且,将合成实施例 1 ~ 7 中在 FD—MS 的测定中所用的装置及测定条件表示如下。

[0276] <FD—MS 测定>

[0277] 装置 :HX110(日本电子公司制)

[0278] 条件 :加速电压 8kV

[0279] 扫描范围 $m/z = 50 \sim 1500$

[0280] 发射器种类 :碳

[0281] 发射电流 :0mA $\rightarrow$ 2mA/分钟 $\rightarrow$ 40mA(保持 10 分钟)

[0282] 实施例 1(有机 EL 元件的制作)

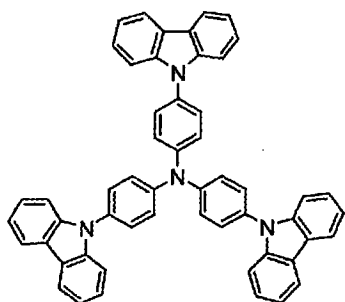
[0283] 在将 $25\text{mm} \times 75\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 厚的带有 ITO 透明电极的玻璃基板(GEOMATEC 公司制)在异丙醇中进行了 5 分钟超声波清洗后,进行 30 分钟 UV 臭氧清洗。将清洗后的带有透明电极线的玻璃基板安装于真空蒸镀装置的基板夹具上,首先在形成有透明电极线的一侧的面上将所述透明电极覆盖地形成膜厚 95nm 的下述材料 HTM 膜。该 HTM 膜作为空穴注入输送层发挥作用。继而,在空穴注入输送层上,利用电阻加热以膜厚 30nm 共蒸镀形成作为主体材料在合成例 1 中得到的化合物 A—2 与上述络合物 K—1 的膜。络合物 K—1 的浓度为 7 重量%。该膜作为发光层发挥作用。在该发光层上,接着形成膜厚 25nm 的下述材料 ETM1,继而,在该 ETM1 上层叠形成 5nm 的下述材料 ETM2。该 ETM1 层、ETM2 层分别作为电子输送层、电子注入层发挥作用。之后,作为电子注入性电极(阴极)以成膜速度 $1 \text{ \AA}/\text{min}$ 形成膜厚 1nm 的 LiF。在该 LiF 层上蒸镀金属 Al,形成膜厚 150nm 的金属阴极,制成了有机 EL 元件。

[0284] (有机 EL 元件的发光性能评价)

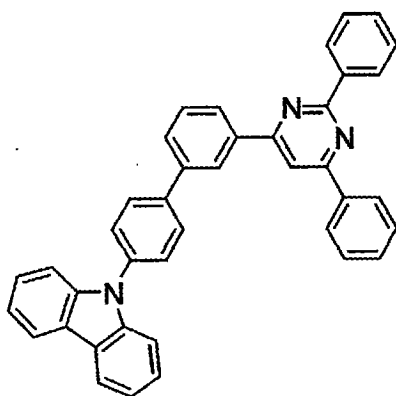
[0285] 利用直流电流驱动使如上所述地制作的有机 EL 元件发光,进行通电试验,测定发光波长(λ)、亮度(L)、电流密度(J),求出了电流效率(L/J)。将其结果表示于表 1 中。另外,对于寿命,测定初期亮度 $1500\text{cd}/\text{m}^2$ 减半的时间,用将比较例 1 设为 100 的相对值表示于表 1 中。

[0286] [化 33]

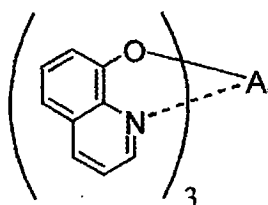
[0287]



HTM



ETM1



ETM2

[0288] 实施例 2 ~ 7

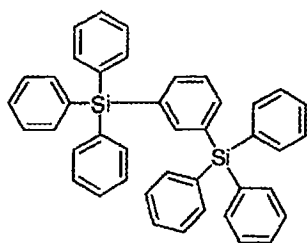
[0289] 除了在实施例 1 中,作为主体材料取代化合物 A—2,使用了表 1 中记载的合成例 2 ~ 7 中得到的主体材料以外,同样地制作了有机 EL 元件。对所得的各个有机 EL 元件,与实施例 1 相同地进行了通电试验及寿命的测定。将它们的结果表示于表 1 中。

[0290] 比较例 1 ~ 4

[0291] 除了在实施例 1 中,作为主体材料取代化合物 A—2,使用了国际公开 W02004/095598 号公报、日本特开 2005—310672 号公报、日本特开 2005—306864 号公报及日本特开 2005—317275 号公报中分别记载的下述比较化合物 1 ~ 4 以外,同样地制作了有机 EL 元件。对所得的各个有机 EL 元件,与实施例 1 相同地进行了通电试验及寿命的测定。将它们的结果表示于表 1 中。

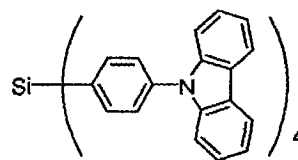
[0292] [化 34]

[0293]

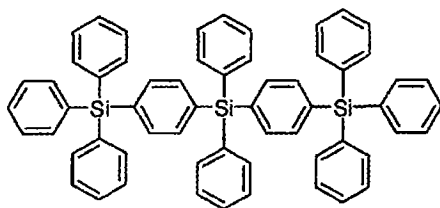


[0294] 比较化合物 1

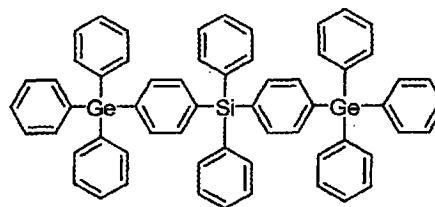
[0295]



比较化合物 2



[0296] 比较化合物 3



比较化合物 4

[0297] [表 1]

[0298]

实施例	主体材料	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	发光波长 (nm)	寿命
实施例 1	A-2	112	6.4	28	483	261
实施例 2	B-1	100	6.0	32	484	268
实施例 3	B-2	102	5.8	29	483	327
实施例 4	C-2	108	6.0	35	484	251
实施例 5	C-7	110	6.4	38	483	330
实施例 6	D-2	102	6.2	35	484	292
实施例 7	A-7	110	6.4	32	484	284
比较例 1	比较化合物 1	98	7.0	20	484	100
比较例 2	比较化合物 2	102	6.4	24	484	147
比较例 3	比较化合物 3	104	6.9	22	484	94
比较例 4	比较化合物 4	100	7.0	21	484	67

[0299] 如表 1 所示,与实施例中所用的主体材料相比,比较例中所用的主体材料的电流效率都显示出较低的值,电压也较高,寿命也较短。

[0300] 工业上的利用可能性

[0301] 如上详细说明所示,如果利用由本发明的以通式 (1) 或 (2) 表示的化合物构成的有机 EL 元件用材料,则可以得到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良并且寿命长的有机 EL 元件。

[0302] 由此,本发明的有机 EL 元件作为各种电子机器的光源等来说极为有用。

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料及使用了它的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN101461074B	公开(公告)日	2011-06-15
申请号	CN200780020547.6	申请日	2007-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	岩隈俊裕 松浦正英 中野裕基 池田秀嗣		
发明人	岩隈俊裕 松浦正英 中野裕基 池田秀嗣		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F7/08 C07F7/10 C07F7/30		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5012 H01L51/0094 C07F7/0812 C07F7/30 C09K2211/185 H01L51/0077 H01L2251/308 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1007 H01L51/0081 H01L51/5036 H01L51/0073 H01L51/0072 H01L51/0061 H01L51/0074 H01L51/0085 H05B33/14		
代理人(译)	朱丹		
审查员(译)	王鹏		
优先权	2006154305 2006-06-02 JP		
其他公开文献	CN101461074A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供由含有特定结构的杂原子的化合物构成的有机电致发光元件以及在阳极与阴极之间夹持有由至少包含发光层的一层或多层构成的有机薄膜层的有机电致发光元件，利用所述有机薄膜层含有所述有机EL元件用材料的有机电致发光元件，可以提供发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优良、寿命长的有机电致发光元件，并提供实现它的有机电致发光元件用材料。

