



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1918260 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200480041937.8

H05B 33/14 (2006.01)

(22) 申请日 2004.12.24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

432759/2003 2003.12.26 JP

JP 200021571 A, 2000.01.21, 全文.

WO 0141512 A1, 2001.06.07, 全文.

WO 0172921 A1, 2001.10.04, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.08.21

JP 2002308837 A, 2002.10.23, 全文.

JP 2000186066 A, 2000.07.04, 全文.

JP 2001313179 A, 2001.11.09, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/019727 2004.12.24

审查员 狄延鑫

(87) PCT申请的公布数据

W02005/063920 JA 2005.07.14

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岩隈俊裕 川村久幸 池田秀嗣

细川地潮 荒金崇士 中村浩昭

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 52 页

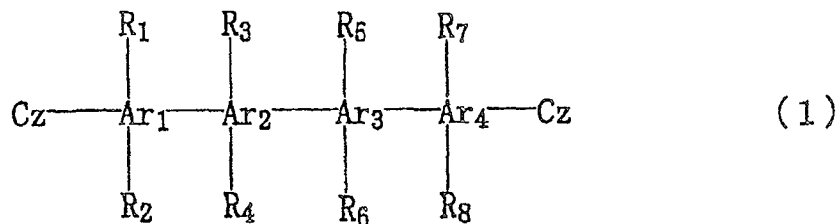
(54) 发明名称

用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件

(57) 摘要

本发明提供含有特定结构的化合物的用于有机电致发光元件的材料,以及使用该材料的有机电致发光元件,所述元件在阴极和阳极之间夹持着至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层,该有机薄膜层的至少一层含有上述用于有机电致发光元件的材料,可提供发光效率高、没有像素缺陷,耐热性优异,且寿命长的有机电致发光元件。

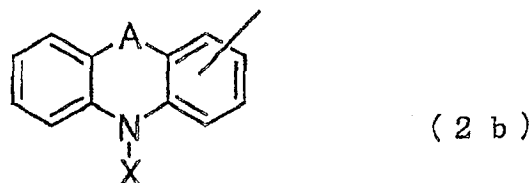
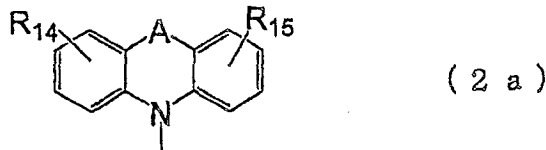
1. 用于有机电致发光元件的材料, 该材料含有下述通式 (1) 所示化合物:



式中, Ar_1-Ar_4 分别表示间亚苯基、邻亚苯基或对亚苯基,

R_1-R_8 各自独立表示氢原子、成环碳原子数为 6-18 的芳族烃基或 Cz 基,

Cz 为下述通式 (2a) 或 (2b) 所示基团,



式中, A 表示单键、 $-(CR_9R_{10})_n-$ 、 $-(SiR_{11}R_{12})_n-$ 、 $-NR_{13}-$ 或 $-O-$, n 表示 1-3 的整数; R_9-R_{15} 各自独立表示氢原子、取代或无取代的碳原子数为 1-30 的烷基、成环碳原子数为 6-18 的芳族烃基;

X 表示成环碳原子数为 6-18 的芳族烃基;

但是, 通式 (1) 中, 当 Ar_1-Ar_4 中至少一个为间亚苯基或邻亚苯基, 或者 Ar_1-Ar_4 都为对亚苯基时, R_1-R_8 中至少一个为成环碳原子数为 6-18 的芳族烃基、或上述 Cz 基团。

2. 权利要求 1 的用于有机电致发光元件的材料, 其中通式 (1) 中, Ar_2 和 Ar_3 各自独立为间亚苯基或邻亚苯基, Ar_1 和 Ar_4 为对亚苯基。

3. 权利要求 1 的用于有机电致发光元件的材料, 其中通式 (1) 中, Ar_1 和 Ar_4 各自独立为间亚苯基或邻亚苯基, Ar_2 和 Ar_3 为对亚苯基。

4. 权利要求 1 的用于有机电致发光元件的材料, 其中通式 (1) 中, Ar_1 和 Ar_4 各自独立为间亚苯基, 且 R_1 或 R_7 为成环碳原子数为 6-18 的芳族烃基或 Cz 基团。

5. 权利要求 1 的用于有机电致发光元件的材料, 其中通式 (1) 中, Cz 基团为咪唑基、或者 9-苯基咪唑基。

6. 权利要求 1 的用于有机电致发光元件的材料, 其中通式 (1) 的化合物是有机电致发光元件的主体材料。

7. 一种有机电致发光元件, 该元件在阴极和阳极之间夹持着至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层, 该有机薄膜层中至少一层含有权利要求 1-6 中任一项的用于有机电致发光元件的材料。

8. 权利要求 7 的有机电致发光元件, 其中上述发光层含有上述用于有机电致发光元件的材料作为主体材料。

9. 权利要求 8 的有机电致发光元件, 其中上述发光层由主体材料和磷光发光性金属络

合物形成。

10. 权利要求 7 的有机电致发光元件,其中,在阴极和有机薄膜层的界面区添加有还原性掺杂剂。

11. 权利要求 7 的有机电致发光元件,其中,在上述发光层和阴极之间具有电子注入层,该电子注入层含有含氮衍生物作为主成分。

用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于有机电致发光元件的材料以及使用该材料的有机电致发光元件（有机 EL 元件），特别涉及用于发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优异且寿命长的有机 EL 元件的材料和有机 EL 元件。

背景技术

[0002] 有机 EL 元件是利用荧光物质在施加电场时通过由阳极注入的空穴与由阴极注入的电子的复合能而发光的原理的自发光元件。

[0003] 自从イーストマン・コダック公司的 C. W. Tang 等人报告了由层合型元件得到的低电压驱动有机 EL 元件（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 51 卷、913 页、1987 年等）以来，关于以有机材料作为构成材料的有机 EL 元件的研究方兴未艾。

[0004] Tang 等人以三（8-羟基喹啉）铝为发光层，将三苯二胺衍生物用于空穴传输层。

[0005] 层合结构的优点有：可提高向发光层的空穴注入效率；可提高通过阻断并复合由阴极注入的电子而生成激子的生成效率；将在发光层内生成的激子封闭起来等。

[0006] 如该例所示，已知有机 EL 元件的元件结构有：空穴传输（注入）层、电子传输发光层的 2 层型；或者空穴传输（注入）层、发光层、电子传输（注入）层的 3 层型等。

[0007] 这样的层合型结构的元件中，为了提高注入的空穴与电子的复合效率，要对元件结构或形成方法等进行改进。

[0008] 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、双苯乙烯基亚芳基衍生物、噻二唑衍生物等发光材料，有报道称由它们可得到蓝色至红色的可见光区的发光，有望实现彩色显示元件（例如参照专利文献 1 和专利文献 2）。

[0009] 近年来，有人提出在有机 EL 元件的发光层上除荧光材料之外还利用磷光材料（例如参照非专利文献 1 和非专利文献 2）。

[0010] 这样，在有机 EL 元件的发光层中，通过利用有机磷光材料激发态的单重态和三重态，可实现高的发光效率。

[0011] 有机 EL 元件内，电子与空穴复合时，因旋转多重性的不同，单重态激子和三重态激子以 1：3 的比例生成，因此可以认为如果使用磷光性发光材料，可实现只用荧光的元件的 3-4 倍的发光效率。

[0012] 上述有机 EL 元件中，为了不使三重态的激发态或三重态的激子消光，采用了以下的层合的构成：依次为阳极、空穴传输层、有机发光层、电子传输层（空穴阻挡层）、电子注入层、阴极，有机发光层采用了主体化合物和磷光发光性的化合物（例如参照专利文献 3 和专利文献 4）。

[0013] 这些专利文献中使用了 4,4'-N, N 二咔唑联苯作为主体化合物，该化合物的玻璃化转变温度为 110℃ 以下，并且对称性过于好，因此，容易结晶，另外进行元件的耐热试验时，

有产生短路或像素缺陷等问题。

[0014] 并且还发现：其蒸镀时，在存在杂质或电极突起的位置发生晶体生长，从耐热试验前的初期状态开始即产生缺陷，并随时间增加。

[0015] [专利文献 1] 日本特开平 8-239655 号公报

[0016] [专利文献 2] 日本特开平 7-138561 号公报

[0017] [专利文献 3] 美国专利第 6,097,147 号说明书

[0018] [专利文献 4] 国际公开 W001/41512 号公报

[0019] [非专利文献 1] D. F. O'Brien and M. A. Baldo 等 "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics letters Vol. 74 No. 3, 442-444 页, 1999 年 1 月 18 日

[0020] [非专利文献 2] M. A. Baldo 等 "Very high efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics letters Vol. 75 No. 1, 4-6 页, 1999 年 7 月 5 日

发明内容

[0021] 本发明为解决上述课题而设立，其目的在于提供用于发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优异且寿命长的有机 EL 元件的材料以及使用该材料的有机 EL 元件。

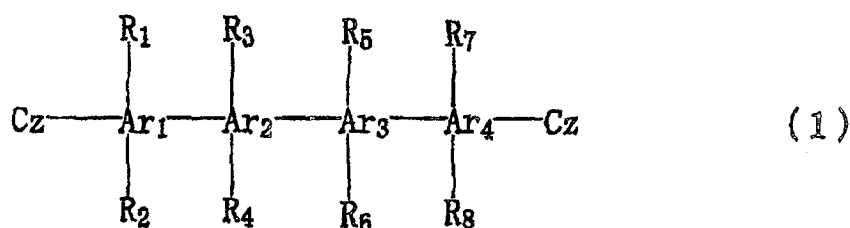
[0022] 本发明人为解决上述课题进行了深入地研究，结果发现：通过使用分子量大、对称性低的化合物作为主体材料，可实现上述目的，从而解决了本发明的课题。

[0023] 即，本发明提供含有下述通式 (1) 所示化合物的用于有机 EL 元件的材料。

[0024] 本发明提供：

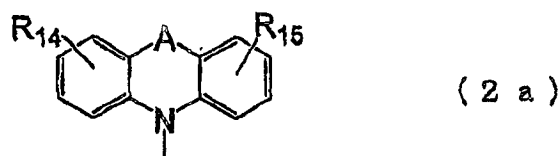
[0025] 1. 用于有机 EL 元件的材料，该材料含有下述通式 (1) 所示化合物：

[0026]

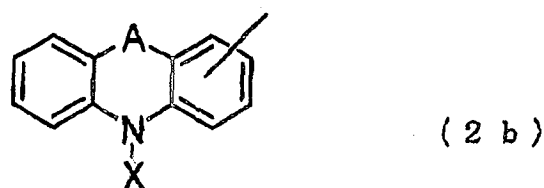


[0027] [式中， Ar_1 — Ar_4 分别表示苯残基，Cz 为下述通式 (2a) 或 (2b) 所示基团：

[0028]



[0029]



[0030] (式中, A 表示单键、 $-(CR_9R_{10})_n-$ 、 $-(SiR_{11}R_{12})_n-$ 、 $-NR_{13}-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$, n 表示 1-3 的整数。R₉-R₁₅ 各自独立表示氢原子、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基、取代或无取代的成环原子数为 3-40 的杂环基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷氧基、取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳氧基、取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基、取代或无取代的碳原子数为 2-40 的烯基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳基氨基或者取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基氨基, R₉ 和 R₁₀、或者 R₁₁ 和 R₁₂ 可互相连接形成饱和或不饱和的环状结构。

[0031] X 表示取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基、取代或无取代的成环原子数为 5-40 的芳族杂环基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷氧基、取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳氧基、取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基、取代或无取代的碳原子数为 2-40 的烯基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳基氨基、或者取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基氨基),

[0032] R₁-R₈ 各自独立表示氢原子、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基、取代或无取代的成环原子数为 5-40 的芳族杂环基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷氧基、取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳氧基、取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基、取代或无取代的碳原子数为 2-40 的烯基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳基氨基、取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基氨基、或 Cz 基, 与相邻的碳原子连接时, 可互相连接形成饱和或不饱和的环状结构。

[0033] 但是, 通式 (1) 中, 当 Ar₁-Ar₄ 中至少一个为间亚苯基或邻亚苯基, 或者 Ar₁-Ar₄ 都为对亚苯基时, R₁-R₈ 中至少一个为取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基、或上述 Cz 基团]。

[0034] 2. 上述 1 的用于有机 EL 元件的材料, 其中通式 (1) 中, Ar₂ 和 Ar₃ 各自独立为间亚苯基或邻亚苯基, Ar₁ 和 Ar₄ 为对亚苯基。

[0035] 3. 上述 1 的用于有机 EL 元件的材料, 其中通式 (1) 中, Ar₁ 和 Ar₄ 各自独立为间亚苯基或邻亚苯基, Ar₂ 和 Ar₃ 为对亚苯基。

[0036] 4. 上述 1 的用于有机 EL 元件的材料, 其中通式 (1) 中, Ar₁ 和 Ar₄ 各自独立为间亚苯基, 且 R₁ 或 R₇ 为取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基或 Cz 基团。

[0037] 5. 上述 1 的用于有机 EL 元件的材料, 其中通式 (1) 中, Cz 基团为取代或无取代的咔唑基、或者取代或无取代的 9-苯基咔唑基。

[0038] 6. 上述 1 的用于有机 EL 元件的材料, 其中通式 (1) 的化合物是有机 EL 元件的主体材料。

[0039] 7. 一种有机 EL 元件, 该元件是在阴极和阳极之间夹持着至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层, 该有机薄膜层中至少一层含有上述 1-6 中任一项的用于有机 EL 元件的材料。

[0040] 8. 上述 7 的有机 EL 元件, 其中上述发光层含有上述用于有机 EL 元件的材料作为主体材料。

[0041] 9. 上述 8 的有机 EL 元件, 其中上述发光层由主体材料和磷光发光性金属络合物形成。

[0042] 10. 上述 7 的有机 EL 元件, 其中, 在阴极和有机薄膜层的界面区添加有还原性掺杂剂。

[0043] 11. 上述 7 的有机 EL 元件, 其中, 在上述发光层和阴极之间具有电子注入层, 该电子注入层含有含氮衍生物作为主成分。

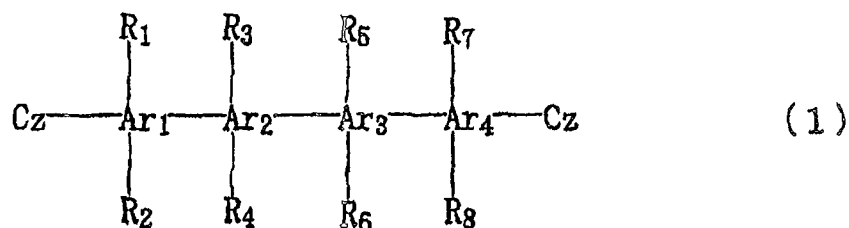
[0044] 产业实用性

[0045] 利用含有本发明的通式 (1) 所示化合物的用于有机 EL 元件的材料, 可得到发光效率高、没有像素缺陷、耐热性优异且寿命长的有机 EL 元件。因此, 本发明的有机 EL 元件作为各种电子仪器的光源等极为有用。

[0046] 实施发明的最佳方式

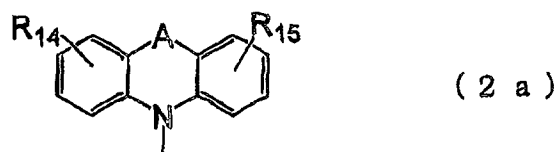
[0047] 本发明的用于有机 EL 元件的材料含有下述通式 (1) 所示化合物。

[0048]

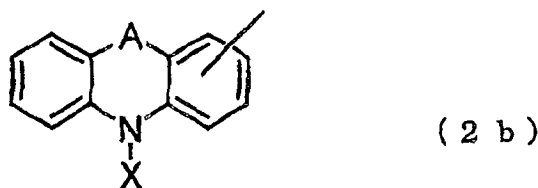


[0049] [式中, Ar_1 – Ar_4 分别表示苯残基, Cz 为下述通式 (2a) 或 (2b) 所示基团 :

[0050]



[0051]



[0052] (式中, A 表示单键、 $-(CR_9R_{10})_n-$ 、 $-(SiR_{11}R_{12})_n-$ 、 $-NR_{13}-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$, n 表示 1–3 的整数。 R_9 – R_{15} 各自独立表示氢原子、取代或无取代的碳原子数为 1–40 的烷基、取代或无取代的成环原子数为 3–40 的杂环基、取代或无取代的碳原子数为 1–40 的烷氧基、取代或无取代的成环碳原子数为 6–40 的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为 6–40 的芳氧基、取代或无取代的碳原子数为 7–40 的芳烷基、取代或无取代的碳原子数为 2–40 的烯基、取代或无取代的碳原子数为 1–40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6–40 的芳基氨基、或者取代或无取代的碳原子数为 7–40 的芳烷基氨基, R_9 和 R_{10} 、或者 R_{11} 和 R_{12} 可互相连接形成饱和或不饱和的环状结构。

[0053] X 表示取代或无取代的碳原子数为 1–40 的烷基、取代或无取代的成环原子数为 5–40 的芳族杂环基、取代或无取代的碳原子数为 1–40 的烷氧基、取代或无取代的成环碳原子数为 6–40 的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为 6–40 的芳氧基、取代或无取代的碳原

子数为 7-40 的芳烷基、取代或无取代的碳原子数为 2-40 的烯基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳基氨基、或者取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基氨基),

[0054] R_1-R_8 各自独立表示氢原子、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基、取代或无取代的成环原子数为 540 的芳族杂环基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷氧基、取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳氧基、取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基、取代或无取代的碳原子数为 2-40 的烯基、取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳基氨基、取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基氨基、或 C_z 基,与相邻的碳原子连接时,可互相连接形成饱和或不饱和的环状结构。

[0055] 但是,通式 (1) 中,当 Ar_1-Ar_4 中至少一个为间亚苯基或邻亚苯基,或者 Ar_1-Ar_4 都为对亚苯基时, R_1-R_8 中至少一个为取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基、或上述 C_z 基团]。

[0056] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 的取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基,优选取代或无取代的碳原子数为 1-30 的烷基。

[0057] 该烷基例如有: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、羟基甲基、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、环辛基和 3,5-四甲基环己基等。

[0058] 其中,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、环辛基和 3,5-四甲基环己基等。

[0059] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 的取代或无取代的成环原子数为 3-40 的杂环基,优选取代或无取代的成环原子数为 5-20 的杂环基。

[0060] 该杂环基例如有: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-吡唑基、1-中氮茛基、2-中氮茛基、3-中氮茛基、5-中氮茛基、6-中氮茛基、7-中氮茛基、8-中氮茛基、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、

基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、5- 吡啶基、6- 吡啶基、7- 吡啶基、1- 异氮茛基、2- 异氮茛基、3- 异氮茛基、4- 异氮茛基、5- 异氮茛基、6- 异氮茛基、7- 异氮茛基、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- 咪唑基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、4- 咪唑基、9- 咪唑基、 β - 咪唑基、 β - 咪唑基-1- 基、 β - 咪唑基-3- 基、 β - 咪唑基-4- 基、 β - 咪唑基-5- 基、 β - 咪唑基-6- 基、 β - 咪唑基-7- 基、 β - 咪唑基-6- 基、 β - 咪唑基-9- 基、1- 菲啶基、2- 菲啶基、3- 菲啶基、4- 菲啶基、6- 菲啶基、7- 菲啶基、8- 菲啶基、9- 菲啶基、10- 菲啶基、1- 吡啶基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、9- 吡啶基、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- 呋喃基、2- 噻吩基、3- 噻吩基、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- 吡啶基和 4- 叔丁基-3- 吡啶基等。

[0061] 其中, 优选 2- 吡啶基、1- 中氮茛基、2- 中氮茛基、3- 中氮茛基、5- 中氮茛基、6- 中氮茛基、7- 中氮茛基、8- 中氮茛基、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- 异氮茛基、2- 异氮茛基、3- 异氮茛基、4- 异氮茛基、5- 异氮茛基、6- 异氮茛基、7- 异氮茛基、1- 咪唑基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、4- 咪唑基、9- 咪唑基等。

[0062] 通式 (1) 中的 R_1 - R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9 - R_{15} 以及 X 的取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷氧基, 优选取代或无取代的碳原子数为 1-30 的烷氧基, 由 -OY 表示。

[0063] 该 Y 的具体例子有: 在上述取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基中所列举的具

体例子。

[0064] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 的取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基优选为取代或无取代的成环碳原子数为 6-18 的芳族烃基。

[0065] 该芳族烃基的例子有：苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-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、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒎基、4'-甲基联苯基、4"-叔丁基-对三联苯-4-基、邻枯烯基、间枯烯基、对枯烯基、2,3-二甲苯基、3,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基和 2,4,6-三甲苯基等。

[0066] 其中, 优选苯基、1-萘基、2-萘基、9-菲基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对甲苯基和 3,4-二甲苯基等。

[0067] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 的取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳氧基, 优选取代或无取代的碳原子数为 1-30 的芳基, 以 -OAr 表示。

[0068] 该 Ar 的具体例子有：在上述取代或无取代的成环原子数为 6-40 的芳族烃基中所列举的具体例子。

[0069] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 为取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基。

[0070] 该芳烷基的例子有：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-苯基异丙基和 1-氯-2-苯基异丙基等。

[0071] 其中优选苄基、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-苯基异丙基等。

[0072] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 的取代或无取代的碳原子数为 2-40 的烯基, 优选为取代或无取代的碳原子数为 2-30 的烯基。

[0073] 该烯基的例子有：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-丁烯基和 3-苯基-1-丁烯基等。

[0074] 其中优选苯乙烯基、2,2-二苯基乙烯基和 1,2-二苯基乙烯基等。

[0075] 通式 (1) 中的 R_1-R_8 、通式 (2a) 和 (2b) 中的 R_9-R_{15} 以及 X 的取代或无取代的碳原子数为 1-40 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 6-40 的芳基氨基、或者取代或无取代的碳原子数为 7-40 的芳烷基氨基, 优选取代或无取代的碳原子数为 1-20 的烷基氨基、取代或无取代的碳原子数为 1-20 的芳基氨基、或者取代或无取代的碳原子数为 1-20 的芳烷基

氨基。

[0076] 上述烷基氨基、芳基氨基和芳烷基氨基可以表示为 $-NQ_1Q_2$, Q_1 和 Q_2 例如可以各自独立表示甲基、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、羟基甲基、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、苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、4-苯乙烯基苯基、1-茈基、2-茈基、4-茈基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-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、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒎基、4'-甲基联苯基、4"-叔丁基-对三联苯-4-基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡嗪基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-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-异氮茛基、3-异氮茛基、4-异氮茛基、5-异氮茛基、6-异氮茛基、7-异氮茛基、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-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、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-吩嗪基、2-吩嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、1-吩噁嗪基、2-吩噁嗪基、3-吩噁嗪基、4-吩噁嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-咪唑基、2-噻吩基、3-噻吩基、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-吡咯基、4-甲基-1-吡咯基、2-甲基-3-吡咯基、4-甲基-3-吡咯基、2-叔丁基-1-吡咯基、4-叔丁基-1-吡咯基、2-叔丁基-3-吡咯基和4-叔丁基-3-吡咯基等。

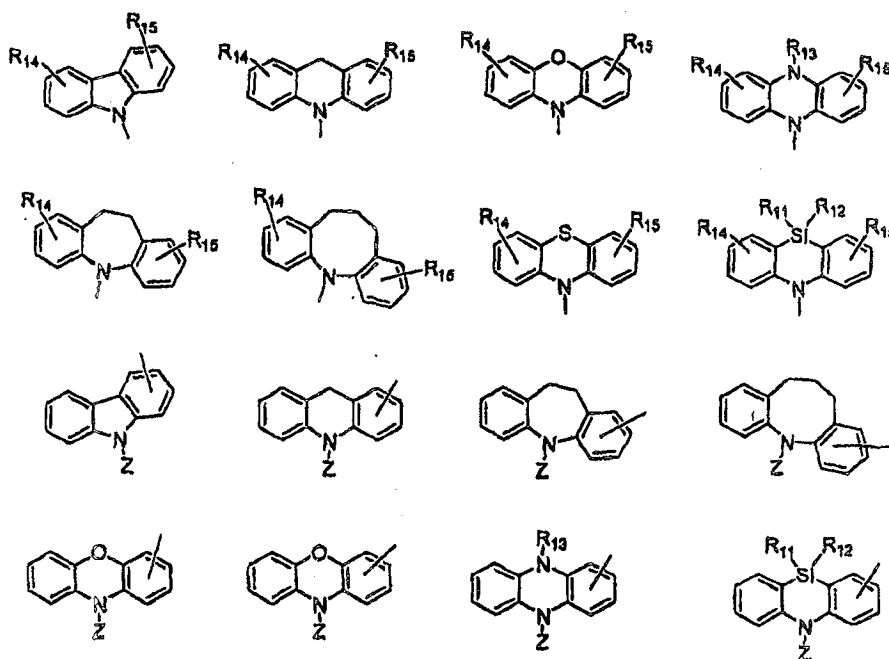
[0077] 其中优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苯基、1-萘基、2-萘基、对甲苯基、4-联苯基等。

[0078] 通式(1)、(2a)或(2b)中, R_1-R_8 与相邻的碳原子结合, 互相连接形成饱和或不饱和的环状结构时, R_9 和 R_{10} 、或者 R_{11} 和 R_{12} 互相结合形成饱和或不饱和的环状结构时, R_1-R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 的结构有: $-R_1-R_2-$ 、 $-R_3-R_4-$ 、 $-R_5-R_6-$ 、 $-R_7-R_8-$ 、 $-R_9-R_{10}-$ 、 $-R_{11}-R_{12}-$, 更具体的结构有: $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 等。

[0079] 通式(1)中, Cz基团是上述通式(2a)或(2b)所示的基团。

[0080] Cz基团例如有以下的基团。

[0081]



[0082] 上式中, R_{14} 和 R_{15} 表示上述取代基。

[0083] Z为取代或无取代的成环碳原子数为6-18的芳族烃基、取代或无取代的碳原子数为1-20的烷基、或者取代或无取代的碳原子数为7-20的芳烷基。

[0084] 上述芳族烃基例如优选苯基、萘基、甲苯基、联苯基和三联苯基等, 进一步优选苯基、联苯基和甲苯基等。

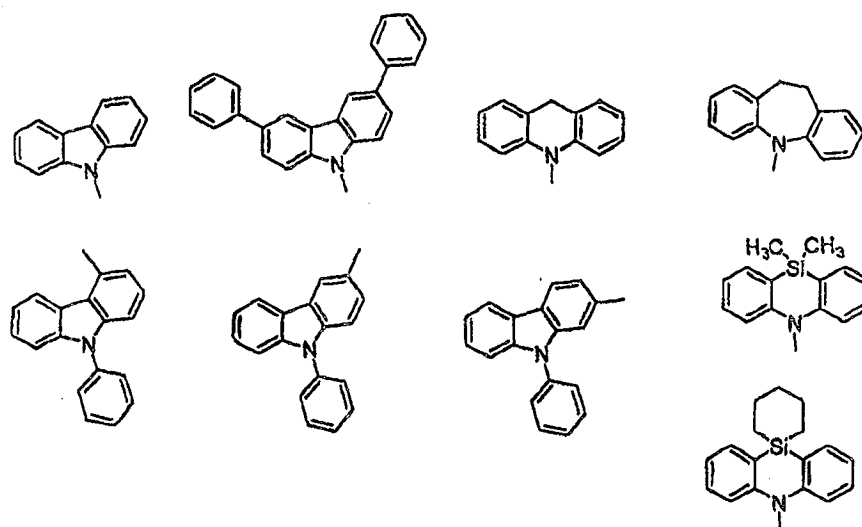
[0085] 上述烷基优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、

1-戊基己基、1-丁基戊基、1-庚基辛基、3-甲基戊基等,进一步优选甲基、乙基、丙基、正己基、正庚基等。

[0086] 上述芳烷基优选: 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、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-苯基异丙基和 2-苯基异丙基等,进一步优选苄基和对氰基苄基等。

[0087] 进一步优选的 Cz 基团有以下的基团。

[0088]



[0089] Cz 基团特别优选取代或无取代的咔唑基、取代或无取代的 9-苯基咔唑基。

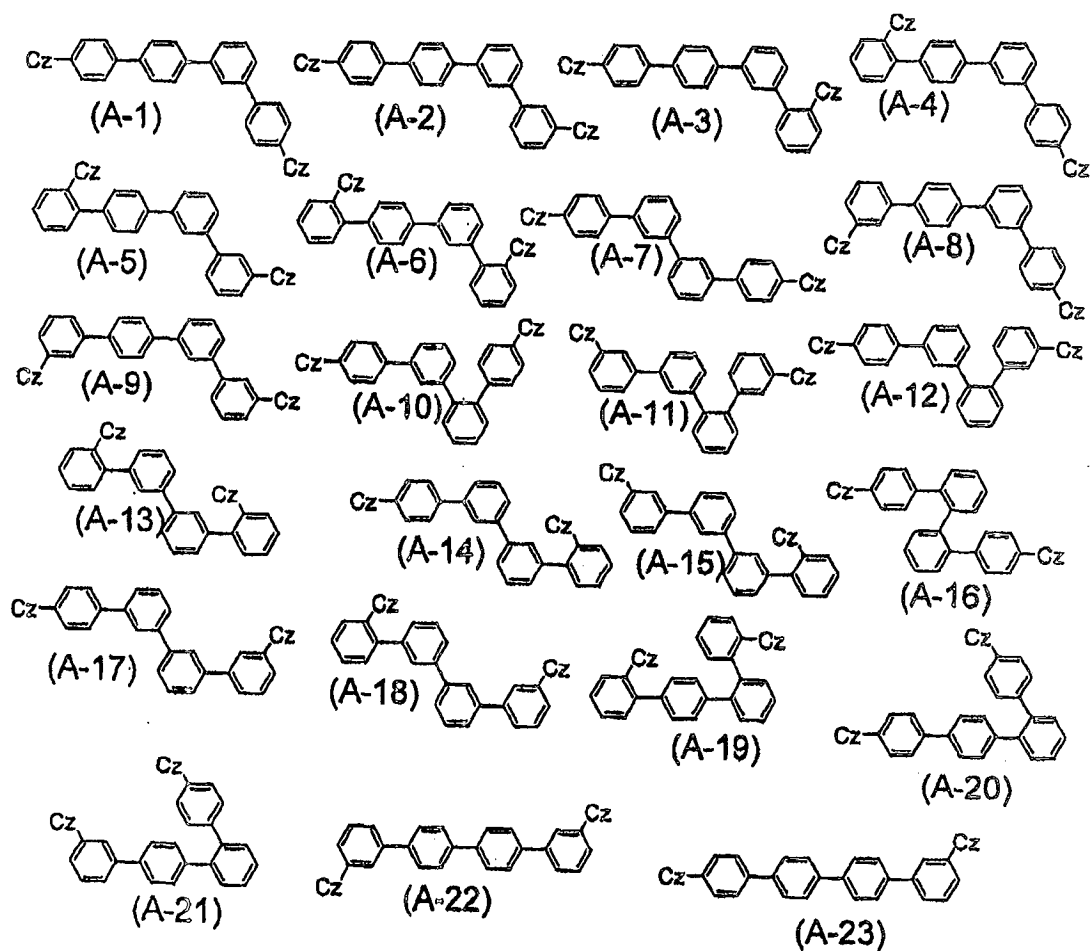
[0090] 含有本发明的通式 (1) 所示化合物的用于有机 EL 元件的材料的具体结构有如下所示的结构,但并不限于此。

[0091] 下述结构式中的至少一个苯残基选自 R_1 - R_8 , 四个苯残基可以分别具有最多两个取代基。

[0092] 通式 (1) 中, Ar_1 - Ar_4 中至少一个为间亚苯基或邻亚苯基时,其代表例子可列举以下的化合物。

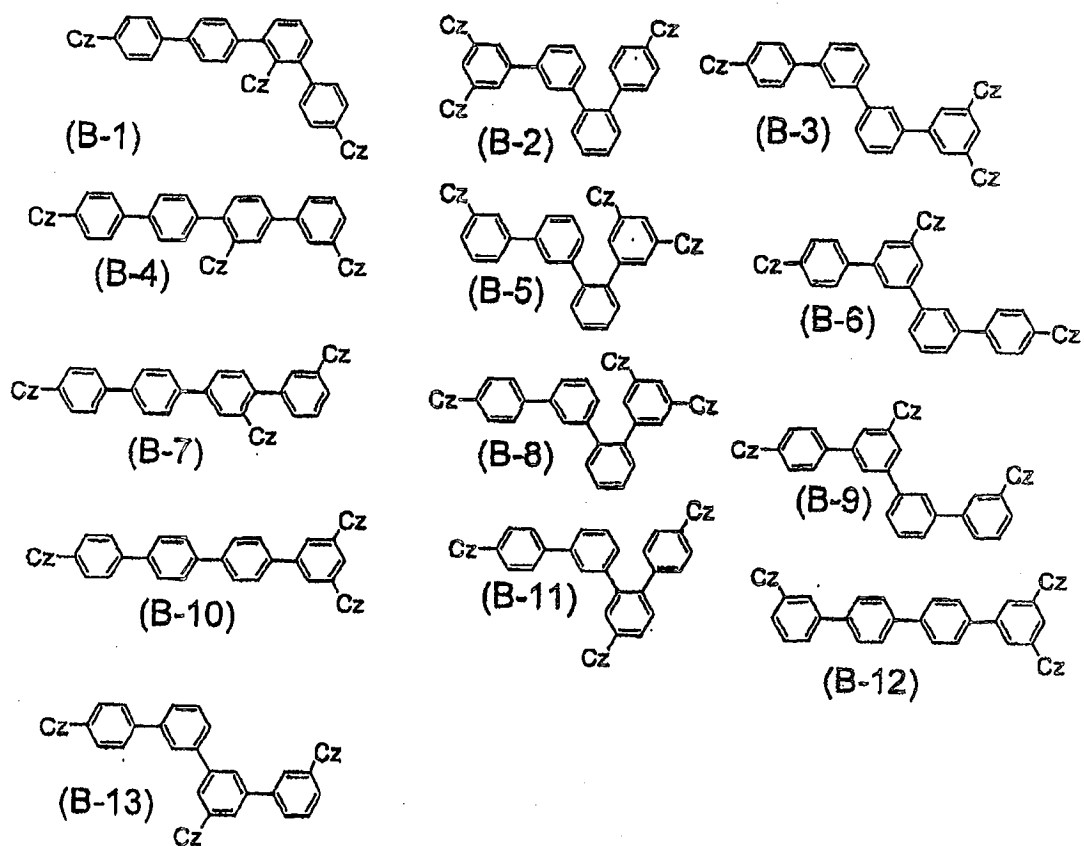
[0093] 无取代时的代表例子有:化合物 (A-1)-化合物 (A-23) 等。

[0094]

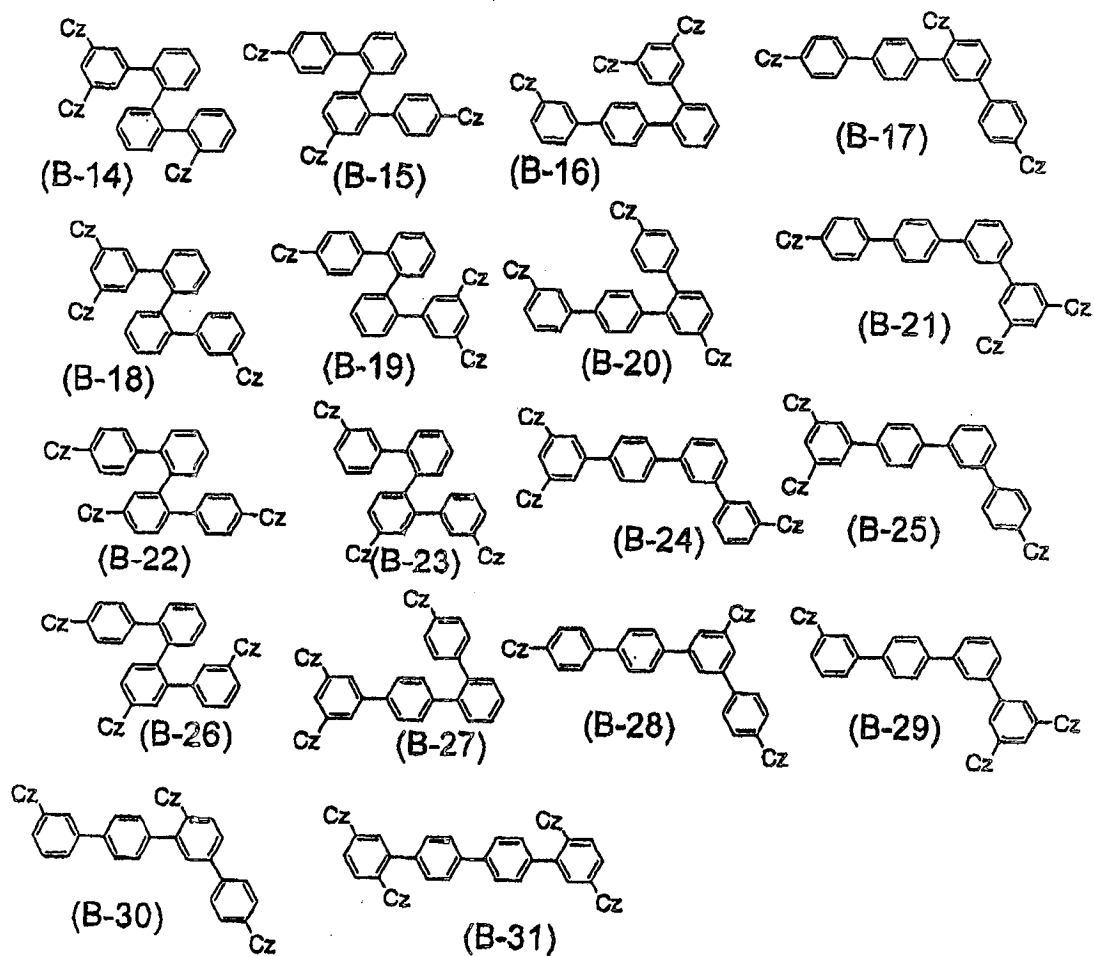


[0095] 具有取代基时的代表性例子有：化合物 (B-1)–(B-65) 等。

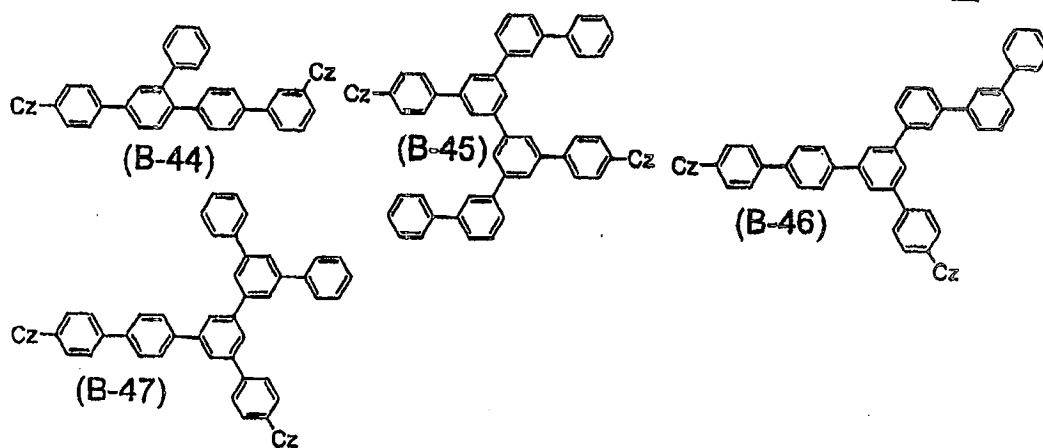
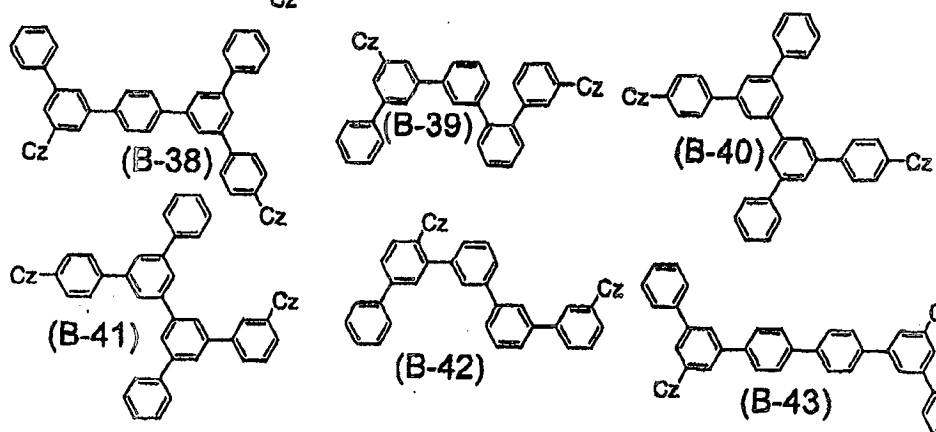
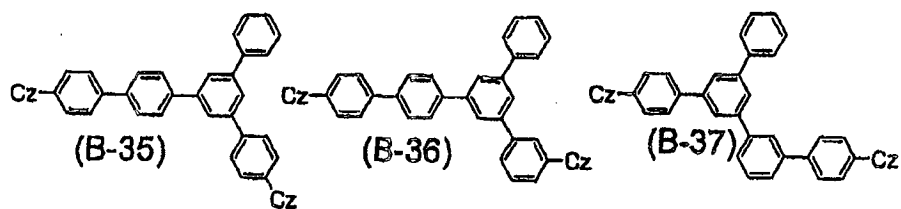
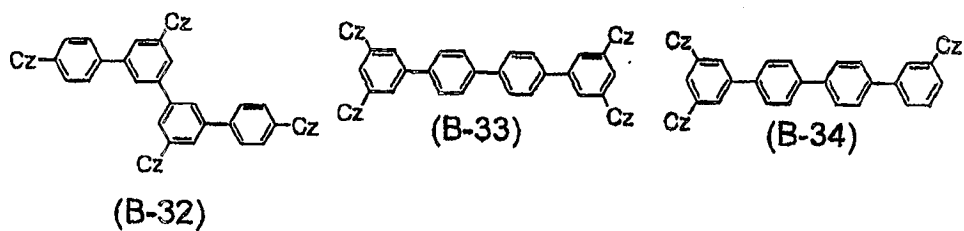
[0096]



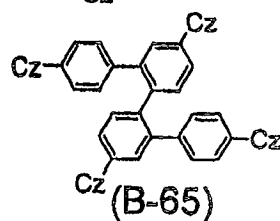
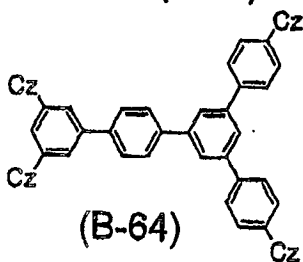
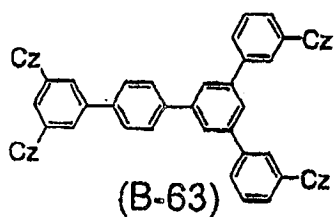
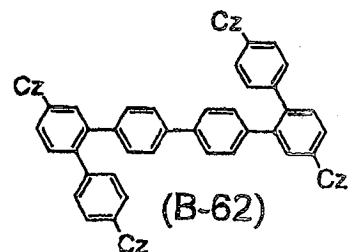
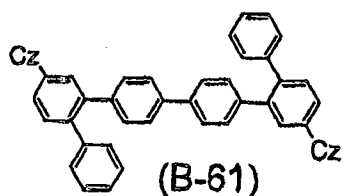
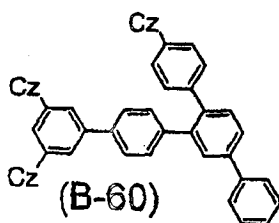
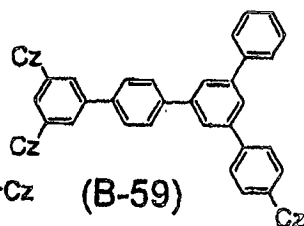
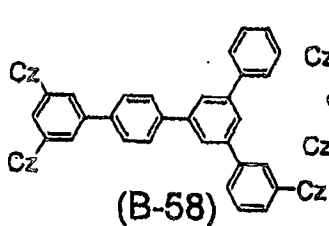
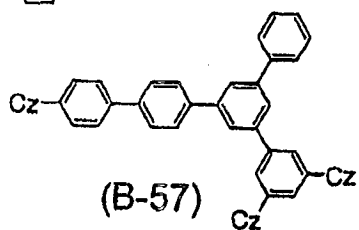
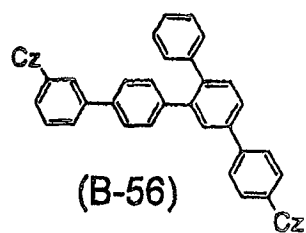
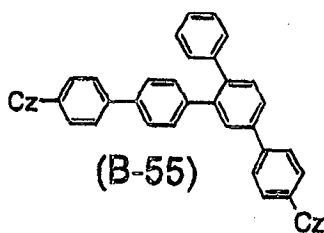
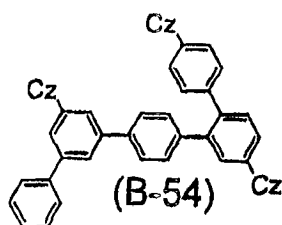
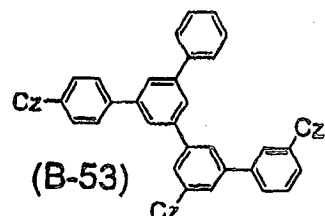
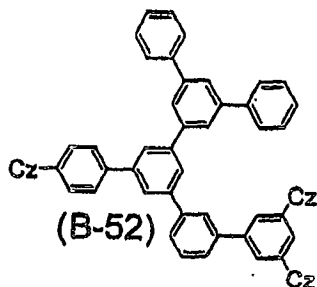
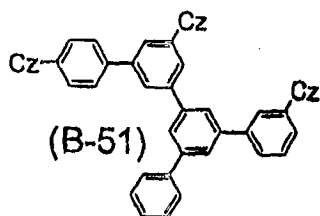
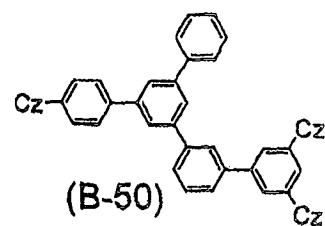
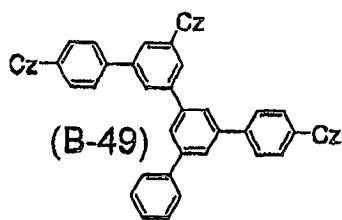
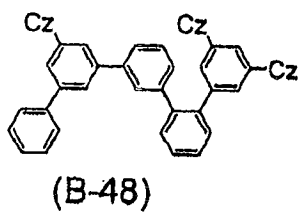
[0097]



[0098]

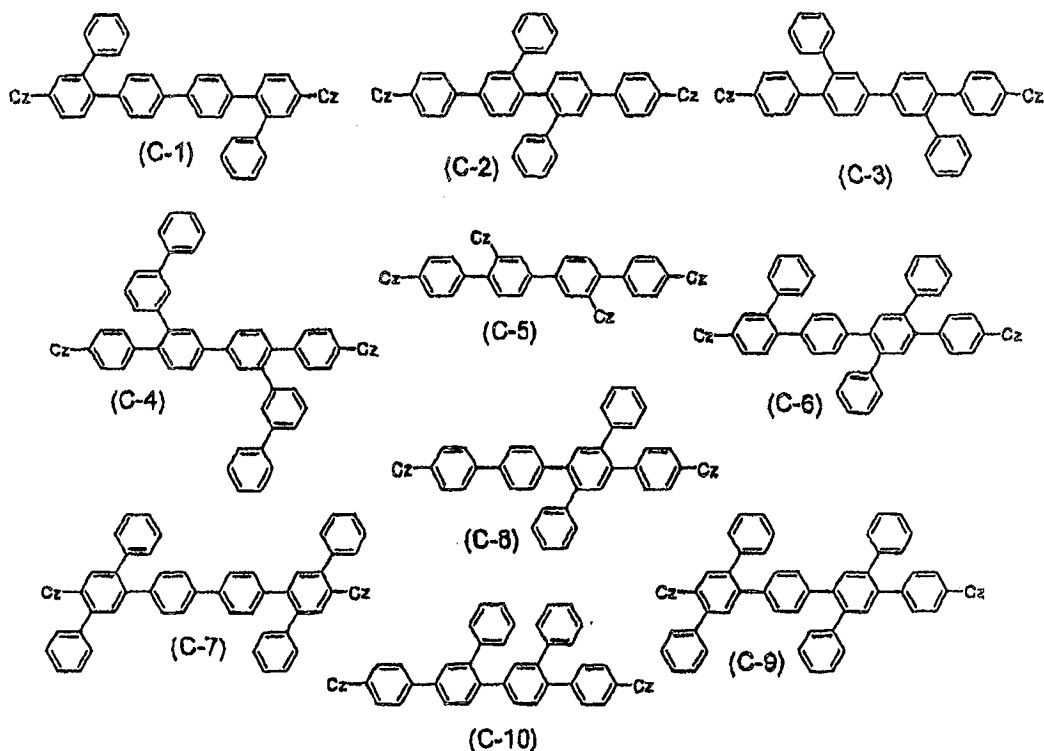


[0099]



[0100] 通式 (1) 中, Ar_1-Ar_4 全部为对亚苯基时的具体例子有 (C-1)-(C-9) 等。

[0101]



[0102] 含有以上通式 (1) 所示化合物的用于有机 EL 元件的材料中, 优选 Ar_2 和 Ar_3 各自独立为间亚苯基或邻亚苯基、 Ar_1 和 Ar_4 为对亚苯基的情况, Ar_1 和 Ar_4 各自独立为间亚苯基或邻亚苯基、 Ar_2 和 Ar_3 为对亚苯基的情况, Ar_1 和 Ar_4 各自独立为间亚苯基且 R_1 或 R_7 为取代或无取代的成环碳原子数为 6-40 的芳族烃基或 Cz 基团的情况。

[0103] 下面对本发明的有机 EL 元件进行说明。

[0104] 本发明的有机 EL 元件是在阴极和阳极之间夹持着至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层, 该有机薄膜层的至少一层含有本发明的用于有机 EL 元件的材料。

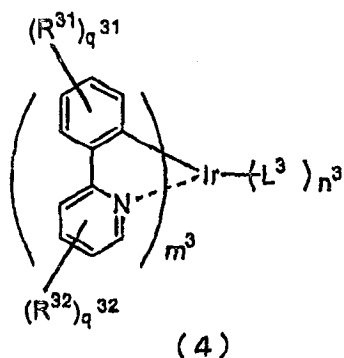
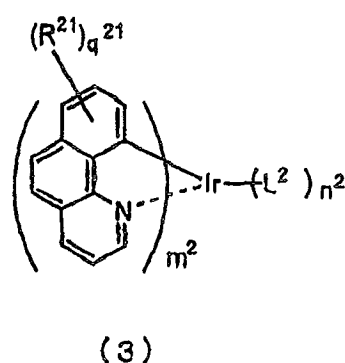
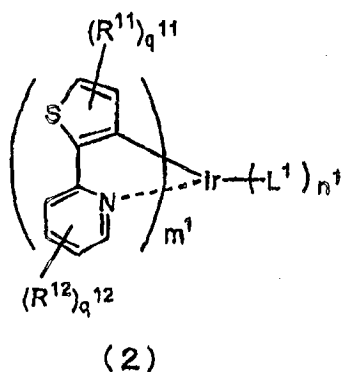
[0105] 多层型有机 EL 元件的结构例如是: 阳极 / 空穴传输层 (空穴注入层) / 发光层 / 阴极、阳极 / 发光层 / 电子传输层 (电子注入层) / 阴极、阳极 / 空穴传输层 (空穴注入层) / 发光层 / 电子传输层 (电子注入层) / 阴极、阳极 / 空穴传输层 (空穴注入层) / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子传输层 (电子注入层) / 阴极等由多层构成的层合结构。

[0106] 上述发光层含有主体材料和磷光性发光材料, 优选该主体材料含有上述用于有机 EL 元件的材料。

[0107] 作为磷光性发光材料, 从磷光量子收率高、可更提高发光元件的外部量子效率的角度考虑, 优选铱络合物、钕络合物和铂络合物等金属络合物, 更优选铱络合物和铂络合物, 最优选原金属化 (ortho-metallized) 铱络合物。

[0108] 原金属化络合物的进一步优选的方式是下述通式 (2)-(4) 所示化合物, 特别优选通式 (2) 或 (3) 所示化合物

[0109]



[0110] 通式 (2) 中, R^{11} 、 R^{12} 为烷基、芳基、氟代烷基、氟代芳基, 优选烷基、氟代烷基、芳基, 更优选烷基、氟代烷基。

[0111] q^{11} 表示 0-2 的整数, 优选 0、1, 更优选 0。

[0112] q^{12} 表示 0-4 的整数, 优选 0、1, 更优选 0。

[0113] q^{11} 、 q^{12} 为 2 以上时, 多个 R^{11} 、 R^{12} 可分别相同或不同, 还可连接形成稠合环。

[0114] L^1 表示配位基, 配位基可以是形成上述原金属化铱络合物所必需的配位基等, 优选形成原金属化铱络合物所必需的配位基和含氮杂环配位基、二酮配位基、卤素配位基、双吡啶配位基, 更优选形成原金属化铱络合物所必需的配位基、双吡啶配位基。

[0115] n^1 表示 0-5 的整数, 优选 0。

[0116] m^1 表示 1、2 或 3, 优选 3。

[0117] n^1 、 m^1 的数的组合优选通式 (2) 所示金属络合物为中性络合物时的数的组合。

[0118] 通式 (3) 中, R^{21} 、 n^2 、 m^2 、 L^2 分别与上述 R^1 、 n^1 、 m^1 、 L^1 相同, q^{21} 表示 0-8 的整数, 优选 0。

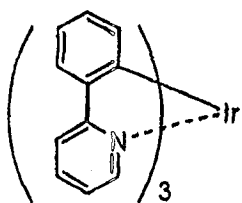
[0119] q^{21} 为 2 以上时, 可以彼此相同或不同, 也可以连接形成稠合环。

[0120] 通式 (4) 中, R^{31} 、 R^{32} 、 q^{31} 、 q^{32} 、 n^3 、 m^3 、 L^3 分别与上述 R^{11} 、 R^{12} 、 q^{11} 、 q^{12} 、 n^1 、 m^1 、 L^1 相同。

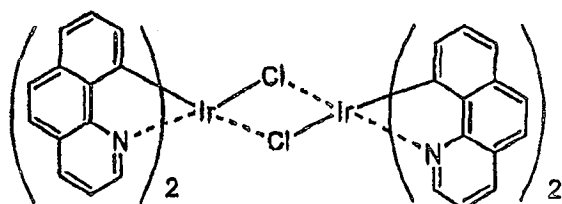
[0121] 上述磷光性的发光材料优选以下所示的铱络合物。

[0122]

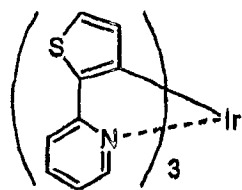
(I-1)



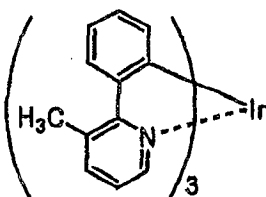
(I-2)



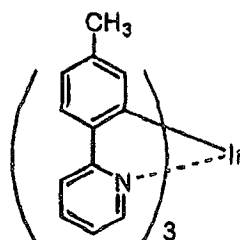
(I-3)



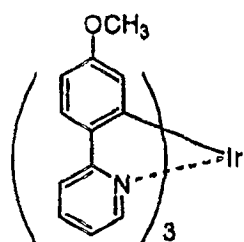
(I-4)



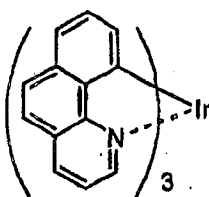
(I-5)



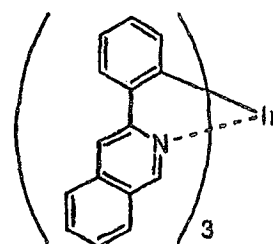
(I-6)



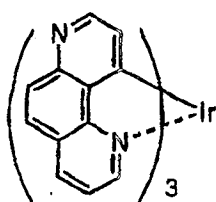
(I-7)



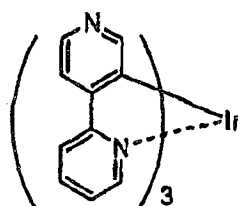
(I-8)



(I-9)

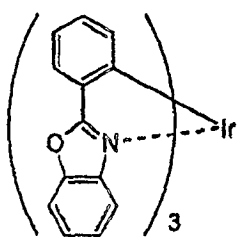


(I-10)

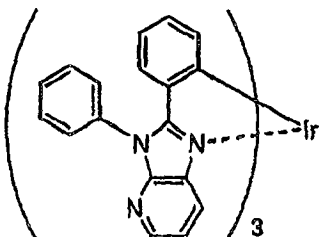


[0123]

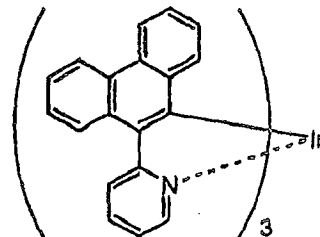
(I-11)



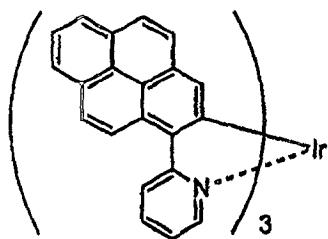
(I-12)



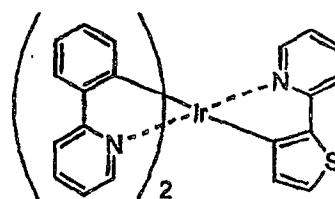
(I-13)



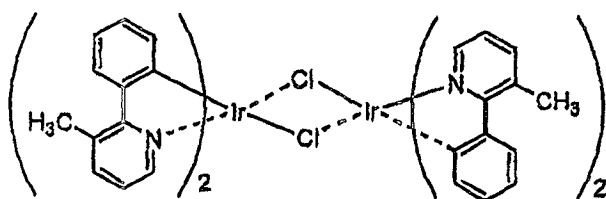
(I-14)



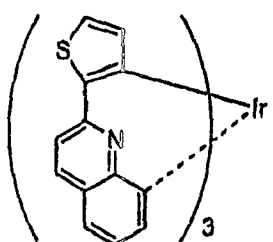
(I-15)



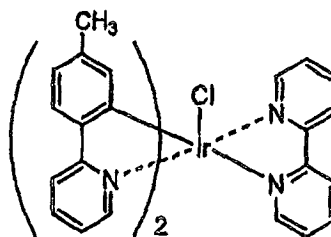
(I-16)



(I-17)

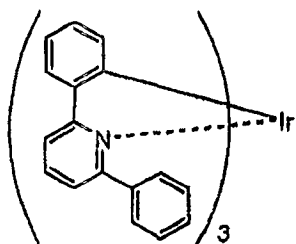


(I-18)

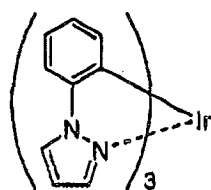


[0124]

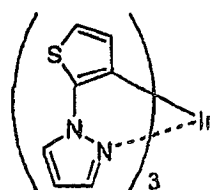
(I-19)



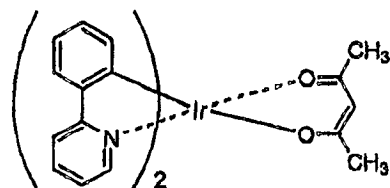
(I-20)



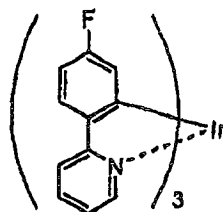
(I-21)



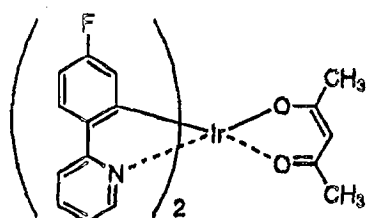
(I-22)



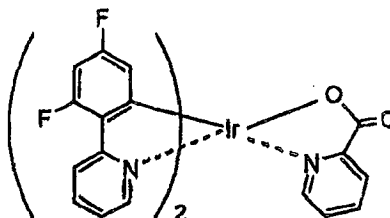
(I-23)



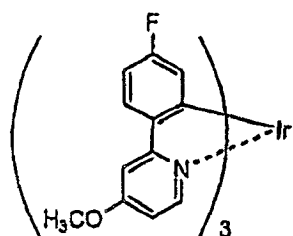
(I-24)



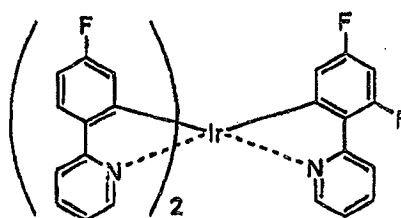
(I-25)



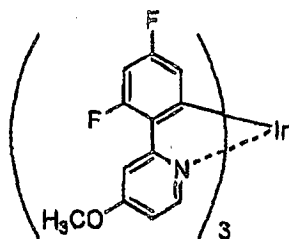
(I-26)



(I-27)

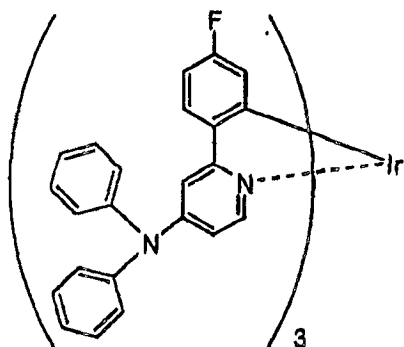


(I-28)

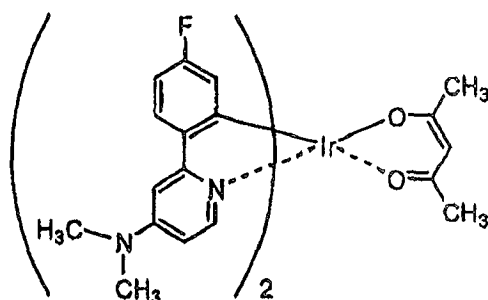


[0125]

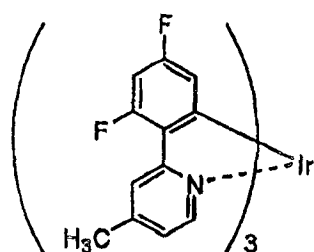
(I-29)



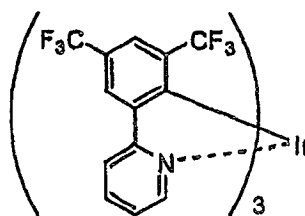
(I-30)



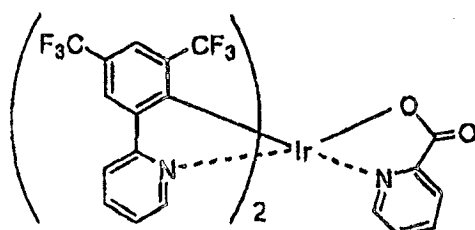
(I-31)



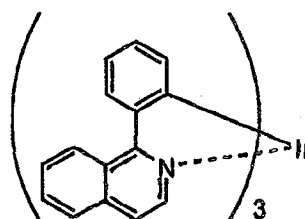
(I-32)



(I-33)



(I-34)



[0126] 本发明的有机 EL 元件优选在阴极和有机薄膜层的界面区域添加还原性掺杂剂。

[0127] 还原性掺杂剂例如有选自碱金属、碱金属络合物、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属络合物、碱土金属化合物、稀土金属、稀土金属络合物和稀土金属化合物等的至少一种。

[0128] 上述碱金属例如有 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。

[0129] 其中优选 K、Rb、Cs,进一步优选 Rb 或 Cs,最优选 Cs。

[0130] 上述碱土金属例如有 Ca(功函数:2.9eV)、Sr(功函数:2.0-2.5eV)和 Ba(功函数:2.52eV)等,特别优选功函数为 2.9eV 以下的碱土金属。

[0131] 上述稀土金属例如有 Sc、Y、Ce、Tb、Yb 等,特别优选功函数为 2.9eV 以下的稀土金属。

[0132] 以上金属中,优选的金属的还原能力特别高,通过向电子注入区域添加较少量,即可实现有机 EL 元件发光亮度的提高、寿命的延长。

[0133] 上述碱金属化合物的例子有:Li₂O、Cs₂O、K₂O 等碱金属氧化物, LiF、NaF、CsF、KF 等碱金属卤化物等,优选 LiF、Li₂O、NaF 的碱金属氧化物或碱金属氟化物。

[0134] 上述碱土金属化合物的例子有:BaO、SrO、CaO 以及它们混合而成的 Ba_xSr_{1-x}O (0 < x < 1)、或者 Ba_xCa_{1-x}O (0 < x < 1) 等,优选 BaO、SrO、CaO。

[0135] 上述稀土金属化合物例如有 YbF₃、ScF₃、ScO₃、Y₂O₃、Ce₂O₃、GdF₃、TbF₃ 等,优选 YbF₃、ScF₃、TbF₃。

[0136] 上述碱金属络合物、碱土金属络合物、稀土金属络合物只要是分别含有碱金属离子、碱土金属离子、稀土金属离子的至少一种作为金属离子即可,并没有特别限定。

[0137] 配位基优选羟基喹啉、苯并羟基喹啉、吡啶酚、菲啶酚、羟基苯基噁唑、羟基苯基噻唑、羟基二芳基噁二唑、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、羟基氟硼烷、双吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、β-二酮类、甲亚胺类以及它们的衍生物等,但并不限于这些。

[0138] 还原性掺杂剂的添加形式优选在界面区域形成层状或岛状。

[0139] 形成方法优选通过电阻加热蒸镀法蒸镀还原性掺杂剂,同时蒸镀形成界面区域的发光材料或作为电子注入材料的有机物,将还原性掺杂剂分散于有机物中。

[0140] 分散浓度按照摩尔比为有机物:还原性掺杂剂=100:1-1:100,优选5:1-1:5。

[0141] 将还原性掺杂剂制成层状时,要将作为界面有机层的发光材料或电子注入材料形成层状,然后通过电阻加热蒸镀法单独蒸镀还原性掺杂剂,优选层的厚度形成0.1-15nm。

[0142] 将还原性掺杂剂制成岛状时,要将作为界面有机层的发光材料或电子注入材料形成岛状,然后通过电阻加热蒸镀法单独蒸镀还原性掺杂剂,优选岛的厚度形成0.05-1nm。

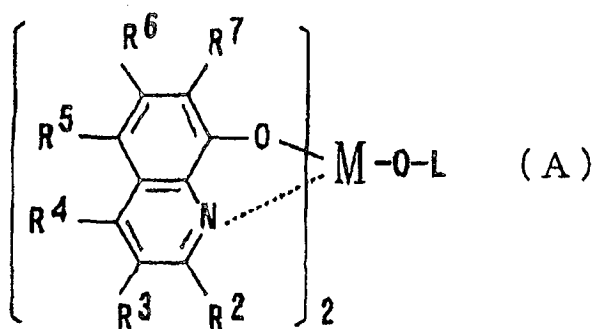
[0143] 本发明的有机 EL 元件中,主成分和还原性掺杂剂的比例按照摩尔比为主成分:还原性掺杂剂=5:1-1:5,进一步优选2:1-1:2。

[0144] 本发明的有机 EL 元件优选在上述发光层和阴极之间具有电子注入层,且该电子注入层含有含氮环衍生物作为主成分。

[0145] 上述电子注入层所用的电子传输材料优选使用分子内含有一个一个以上杂原子的芳族杂环化合物,特别优选含氮环衍生物。

[0146] 该含氮环衍生物例如优选通式(A)所示化合物。

[0147]



[0148] R^2 – R^7 各自独立为氢原子、卤素原子、氧基、氨基或碳原子数为 1–40 的烃基,它们可被取代。

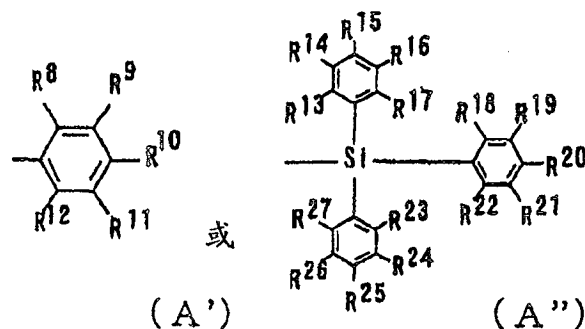
[0149] 该卤素原子的例子与前述相同。可被取代的氨基的例子与前述烷基氨基、芳基氨基、芳烷基氨基相同。

[0150] 碳原子数为 1–40 的烃基例如有:取代或无取代的烷基、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。该烷基、烯基、环烷基、烷氧基、芳基、杂环基、芳烷基、芳氧基的例子与前述同样,烷氧基羰基表示为 $-COOY'$, Y' 的例子与前述烷基相同。

[0151] M 为铝 (Al)、镓 (Ga) 或铟 (In), 优选 In。

[0152] 通式 (A) 的 L 是下述通式 (A') 或 (A'') 表示的基团。

[0153]



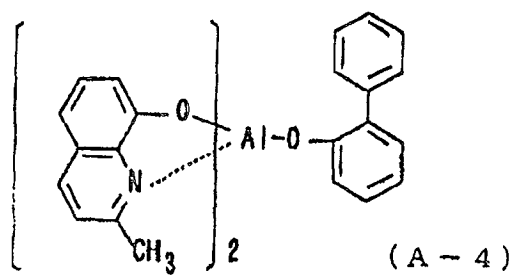
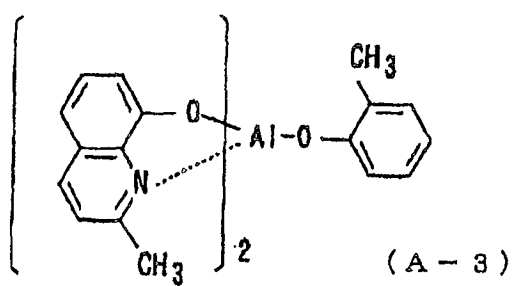
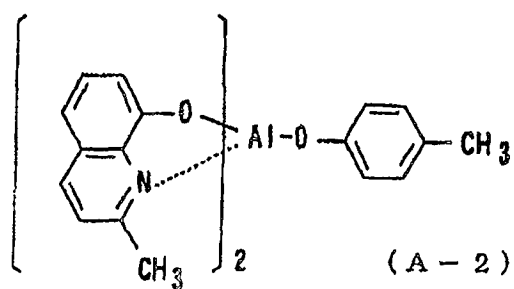
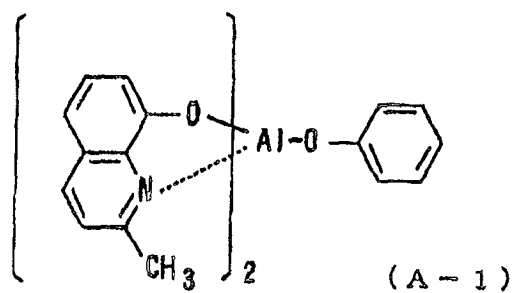
[0154] (式中, R^8 – R^{12} 各自独立为氢原子或者取代或未取代的碳原子数为 1–40 的烃基, 互相相邻的基团可形成环状结构。 R^{13} – R^{27} 各自独立为氢原子或者取代或未取代的碳原子数为 1–40 的烃基, 彼此相邻的基团可形成环状结构)。

[0155] 通式 (A') 和 (A'') 的 R^8 – R^{12} 和 R^{13} – R^{27} 所表示的碳原子数为 1–40 的烃基与上述 R^2 – R^7 的具体例子相同。

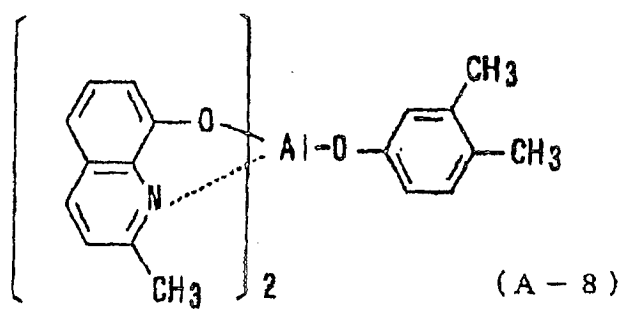
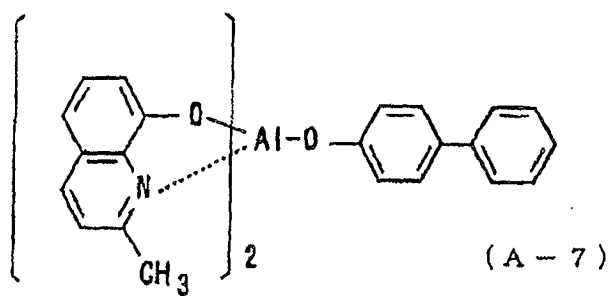
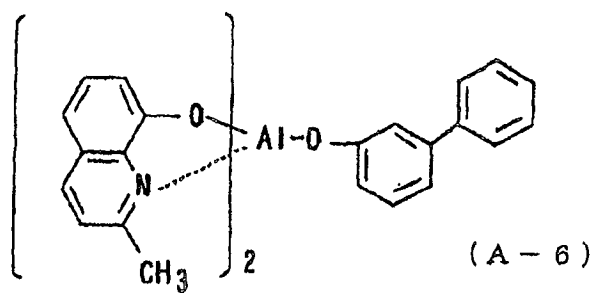
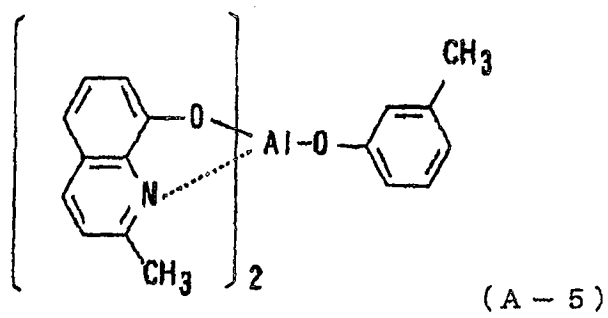
[0156] 上述 R^8 – R^{12} 和 R^{13} – R^{27} 的彼此相邻连接的基团形成环状结构时的 2 价基团例如有: 1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、二苯基甲烷-2,2'-二基、二苯基乙烷-3,3'-二基、二苯基丙烷-4,4'-二基等。

[0157] 通式 (A) 所示的含氮环的金属整合络合物的具体例子如下所示,但并不限于这些例示化合物。

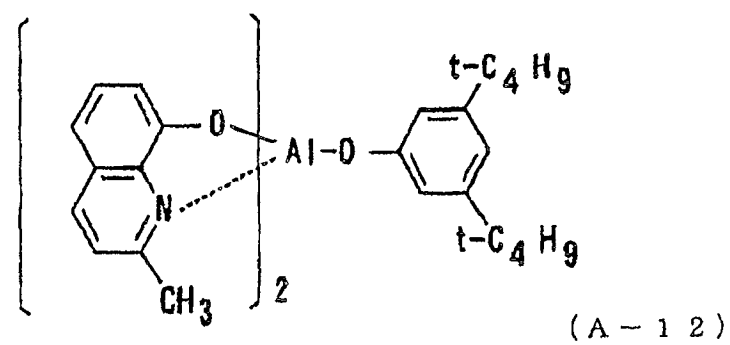
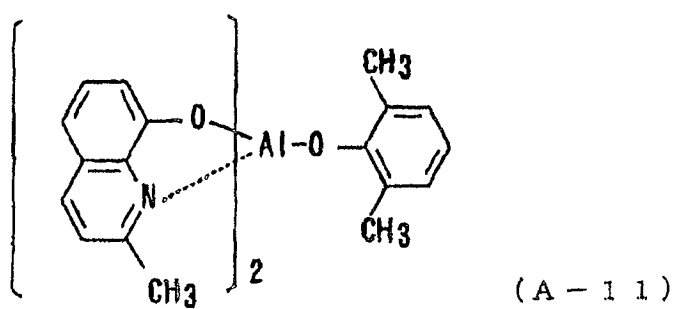
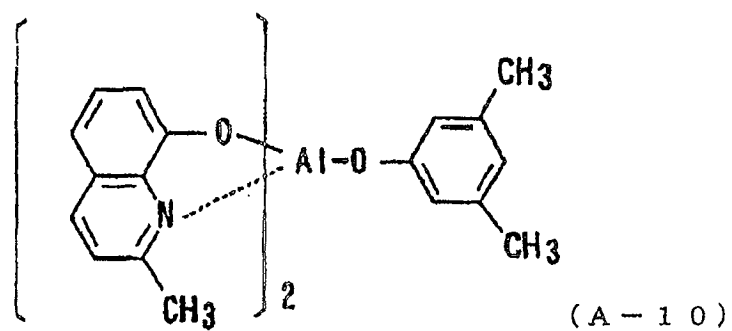
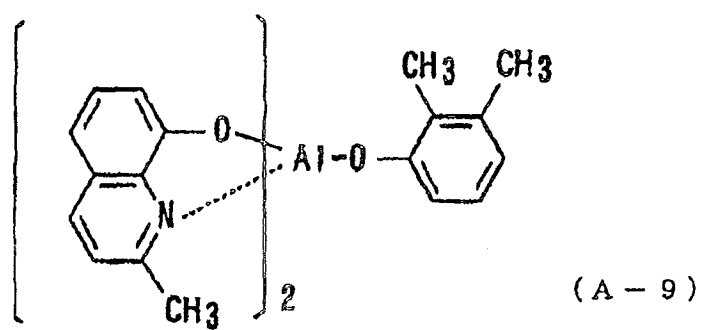
[0158]



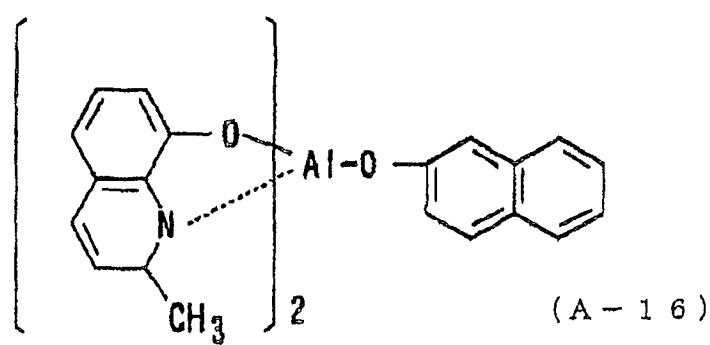
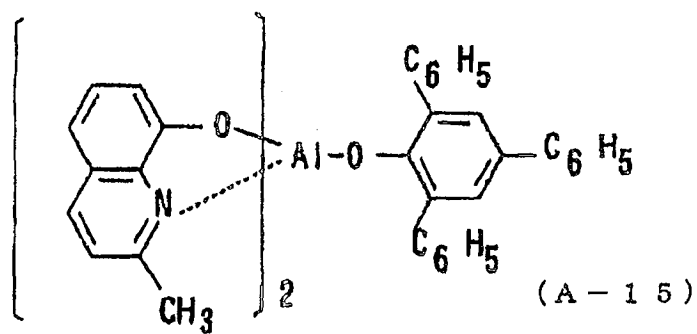
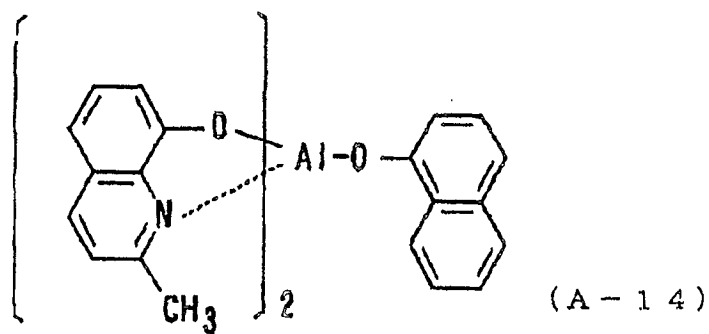
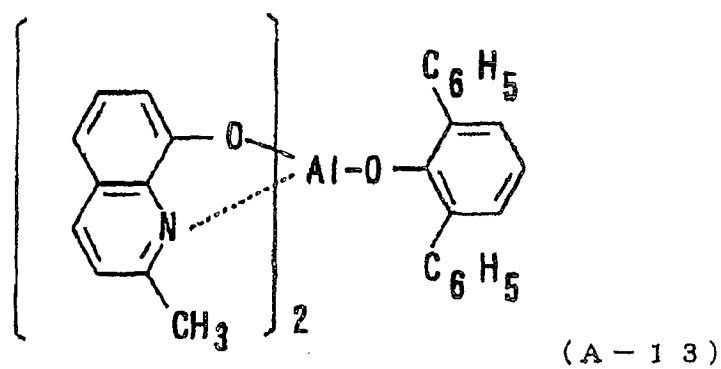
[0159]



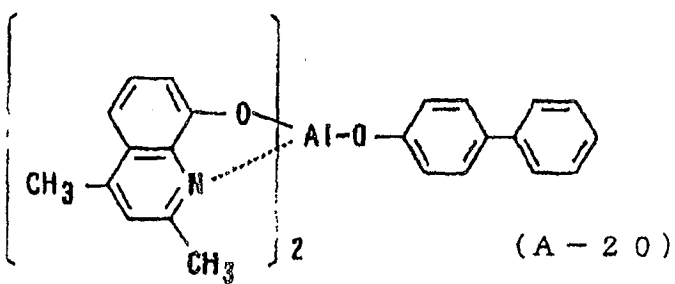
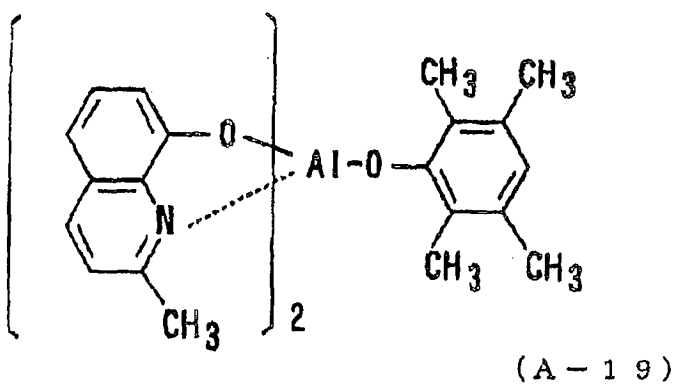
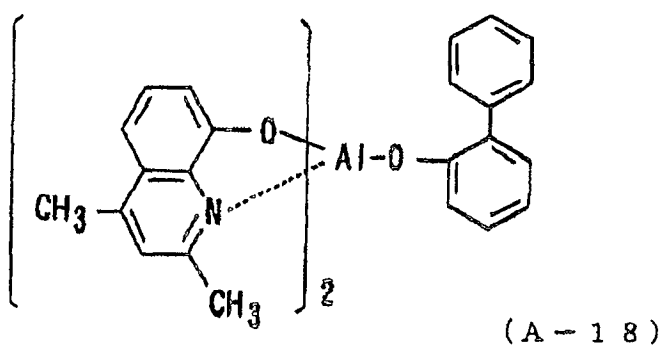
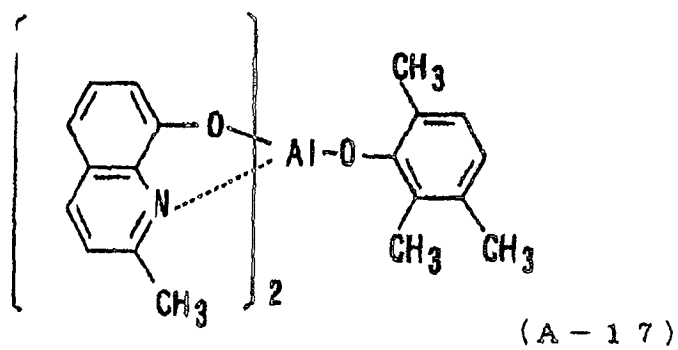
[0160]



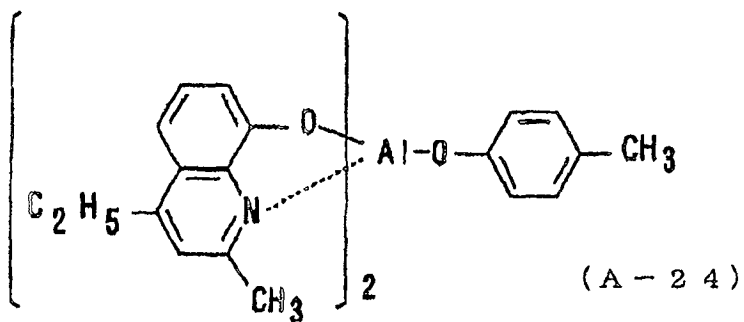
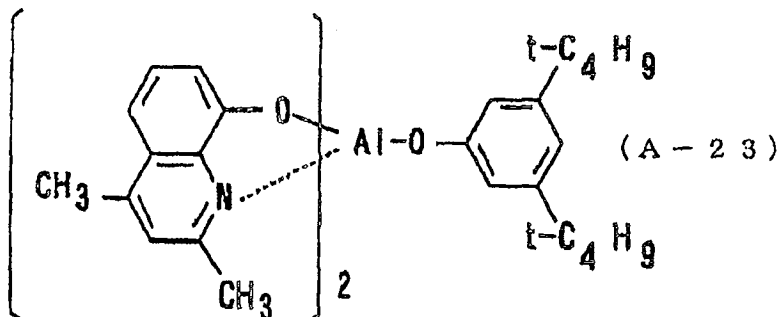
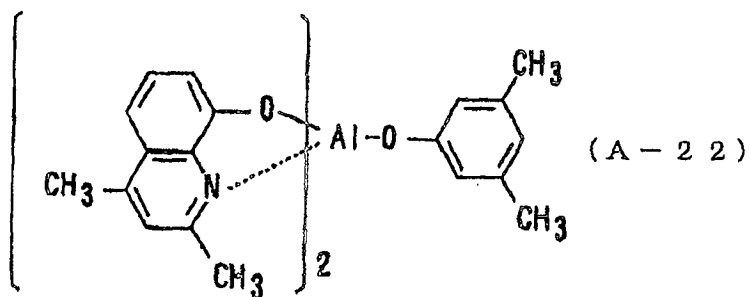
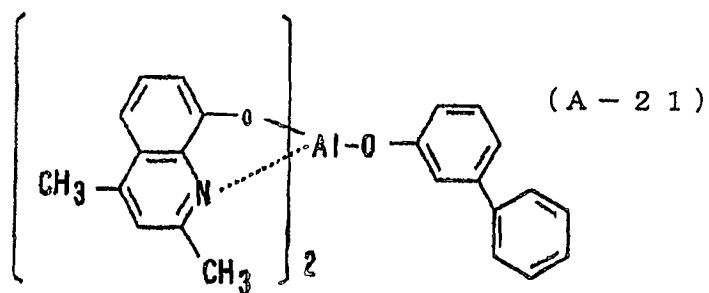
[0161]



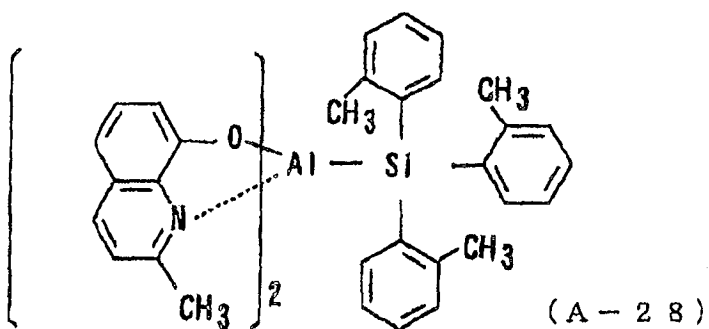
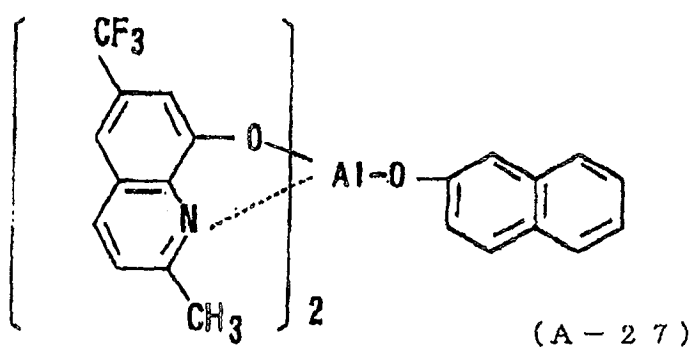
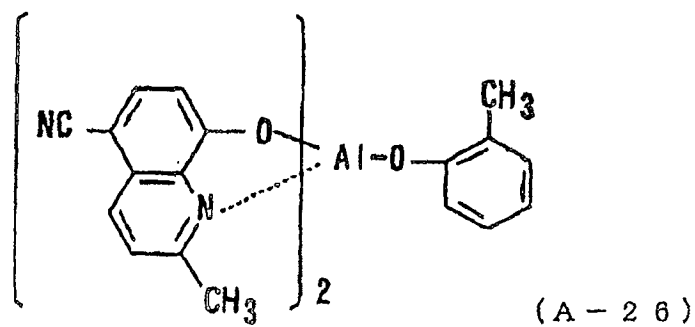
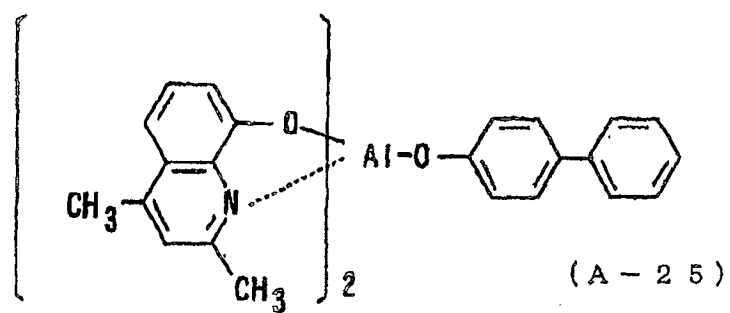
[0162]



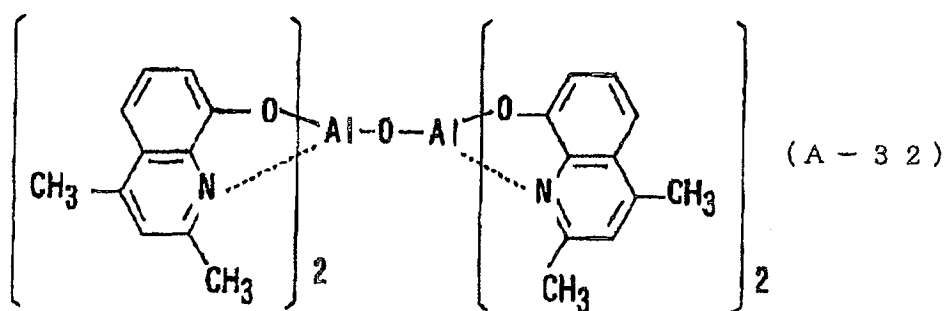
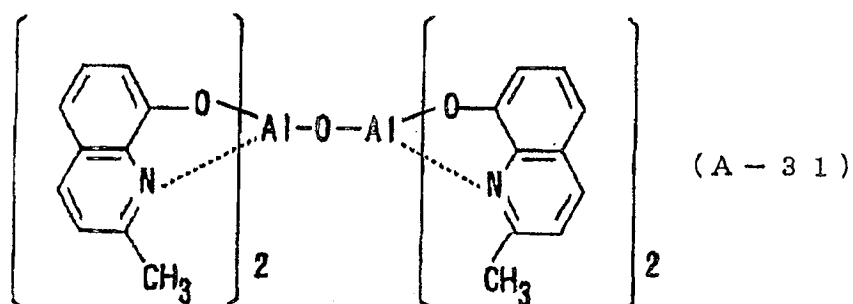
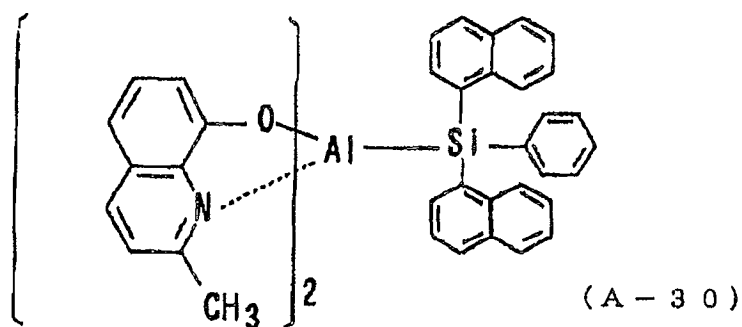
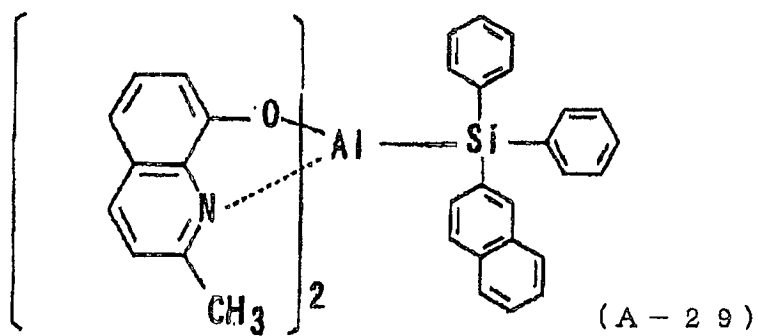
[0163]



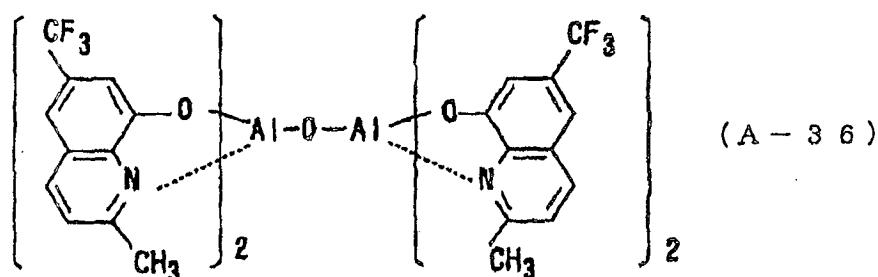
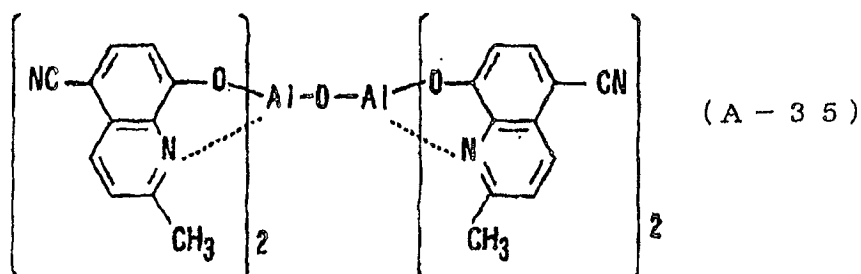
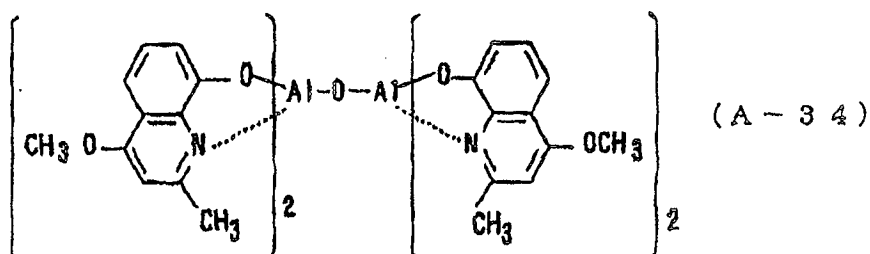
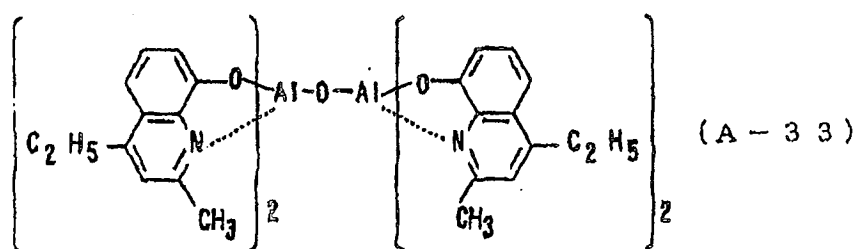
[0164]



[0165]

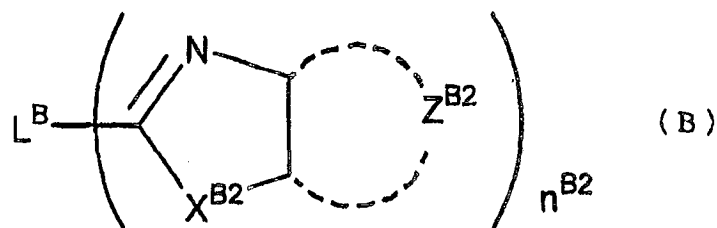


[0166]



[0167] 上述电子注入层的主要成分—含氮环衍生物优选含氮五元环衍生物,含氮五元环例如有: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,含氮五元环衍生物为苯并咪唑环、苯并三唑环、吡啶并咪唑环、嘧啶并咪唑环、哒嗪并咪唑环,特别优选下述通式(B)所示化合物。

[0168]



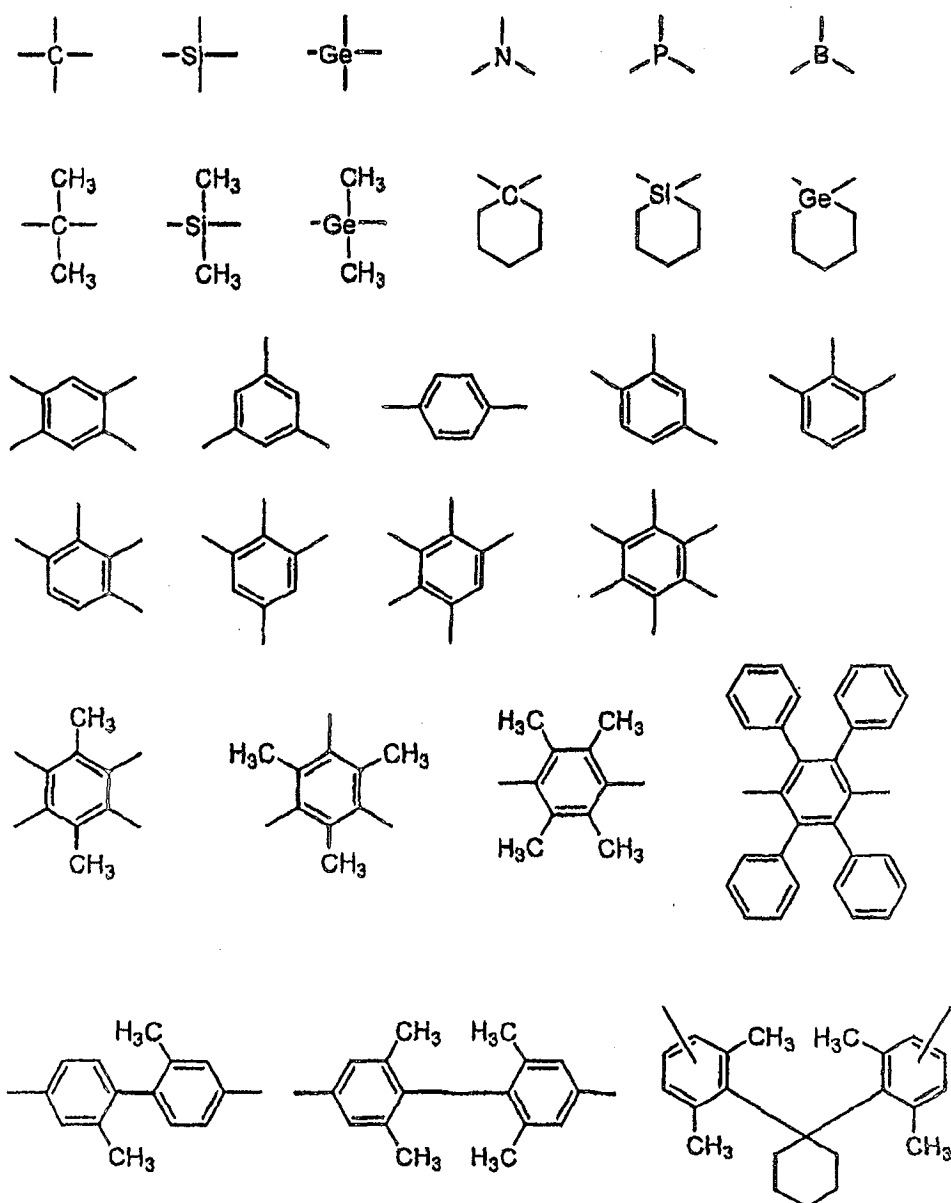
[0169] 通式(B)中, L^{B} 表示二价以上的连接基团,例如有:碳、硅、氮、硼、硫、金属(例如钡、铍)、芳族烃环、芳族杂环等,其中优选碳原子、氮原子、硅原子、硼原子、氧原子、硫原子、

芳基、芳族杂环基,进一步优选碳原子、硅原子、芳基、芳族杂环基。

[0170] L^B 的芳基和芳族杂环基可以具有取代基,取代基优选烷基、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、卤素原子、氰基、芳族杂环基,更优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素原子、氰基、芳族杂环基,进一步优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳族杂环基,特别优选烷基、芳基、烷氧基、芳族杂环基。

[0171] L^B 的具体例子如下所示。

[0172]



[0173] 通式 (B) 中的 X^{B2} 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $N-R^{B2}$ 。 R^{B2} 表示氢原子、脂族烃基、芳基或杂环基。

[0174] R^{B2} 的脂族烃基为直链、支链或环状的烷基 (优选碳原子数为 1-20、更优选碳原子数 1-12、特别优选碳原子数为 1-8 的烷基,例如有甲基、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)、烯基 (优选碳原子数为 2-20、更优选碳原子数为 2-12、特别优选碳原子数为 2-8 的烯基,例如乙烯基、烯丙基、2-丁烯基、3-戊烯基等)、

炔基（优选碳原子数为 2-20、更优选碳原子数为 2-12、特别优选碳原子数为 2-8 的炔基，例如丙炔基、3-戊炔基等），优选烷基。

[0175] R^{B2} 的芳基为单环或稠合环，优选碳原子数为 6-30、更优选碳原子数为 6-20、进一步优选碳原子数为 6-12 的芳基，例如苯基、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。

[0176] R^{B2} 的杂环基为单环或稠合环，优选碳原子数为 1-20，更优选碳原子数为 1-12，进一步优选碳原子数为 2-10 的杂环基，优选为含有氮原子、氧原子、硫原子、硒原子中至少一个原子的芳族杂环基。该杂环基的例子例如有吡咯烷、哌啶、哌嗪、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、吡嗪、噻吩、噻唑、噻二唑、噻唑啉、噻唑、噻二唑、噻唑啉、噻唑、噻二唑、喹啉、异喹啉、2,3-二氮杂萘、萘啶、喹啉、喹啉、喹啉、吡啶、菲咯啉、吩嗪、四唑、苯并、苯并噻唑、苯并噻唑、苯并三唑、四氮杂茛、呋唑、氮杂茛等。优选呋喃、噻吩、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、2,3-二氮杂萘、萘啶、喹啉、喹啉，更优选呋喃、噻吩、吡啶、喹啉，进一步优选喹啉。

[0177] R^{B2} 所示的脂族烃基、芳基和杂环基可具有取代基，取代基与例举的前述 L^B 所示的基团的取代基相同，优选的取代基也相同。

[0178] R^{B2} 优选为脂族烃基、芳基或杂环基，更优选为脂族烃基（优选碳原子数为 6-30、更优选碳原子数为 6-20、进一步优选碳原子数为 6-12 的脂族烃基）或芳基，进一步优选为脂族烃基（优选碳原子数为 1-20、更优选碳原子数为 1-12、进一步优选碳原子数为 2-10 的脂族烃基）。

[0179] X^{B2} 优选为 $-O-$ 、 $=N-R^{B2}$ ，更优选 $=N-R^{B2}$ ，特别优选 $=N-R^{B2}$ 。

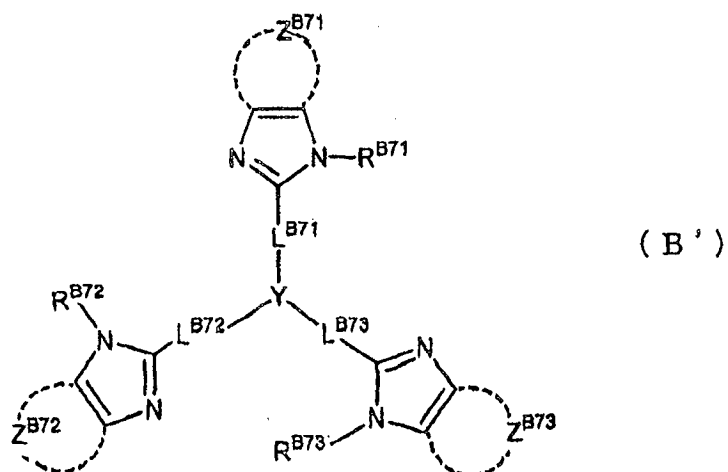
[0180] Z^{B2} 表示形成芳族环所需的原子组。由 Z^{B2} 形成的芳族环可以是芳族烃环、芳族杂环的任何形式，具体例子有：例如苯环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、吡咯环、呋喃环、噻吩环、硒吩环、碲吩环、咪唑环、噻唑环、硒唑环、碲唑环、噻二唑环、噻二唑环、吡唑环等，优选苯环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环，更优选苯环、吡啶环、吡嗪环，进一步优选苯环、吡啶环，特别优选吡啶环。

[0181] 由 Z^{B2} 形成的芳族环还可以与其它的形成稠合环，还可以具有取代基。取代基与例举的前述 L^B 所示的基团的取代基相同，优选烷基、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、氨磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、卤素原子、氰基、杂环基，更优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素原子、氰基、杂环基，进一步优选烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳族杂环基，特别优选烷基、芳基、烷氧基、芳族杂环基。

[0182] n^{B2} 为 1-4 的整数，优选为 2-3。

[0183] 上述通式 (B) 所示的含氮五元环衍生物中，进一步优选下述通式 (B') 所示化合物。

[0184]



[0185] 通式 (B') 中, R^{B71} 、 R^{B72} 和 R^{B73} 分别与通式 (B) 中 R^{B2} 相同, 优选的范围也相同。

[0186] Z^{B71} 、 Z^{B72} 和 Z^{B73} 分别与通式 (B) 中 Z^{B2} 相同, 优选的范围也相同。

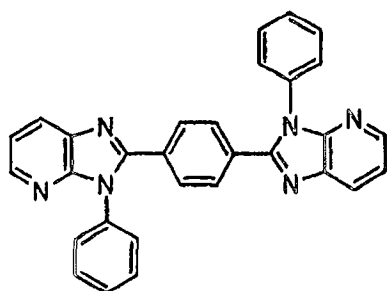
[0187] L^{B71} 、 L^{B72} 和 L^{B73} 分别表示连接基团, 可以是通式 (B) 中 L^B 的例子的二价基团, 优选单键、二价芳族烃环基、二价芳族杂环基、以及含有它们的组合的连接基团, 更优选单键。 L^{B71} 、 L^{B72} 和 L^{B73} 可以具有取代基, 取代基与例举的前述通式 (B) 中的 L^B 所示的基团的取代基相同, 优选的取代基也相同。

[0188] Y 表示氮原子、1,3,5-苯三基或 2,3,6-三嗪三基。1,3,5-苯三基可以在 2,4,6-位上具有取代基, 取代基例如有: 烷基、芳族烃环基、卤素原子等。

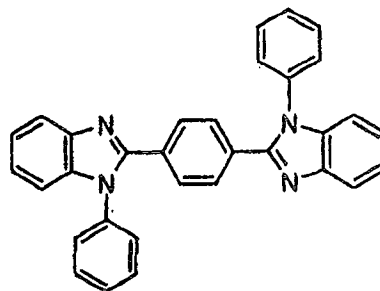
[0189] 通式 (B) 或 (B') 所示的含氮五元环衍生物的具体例子如下所示, 但不限于这些例举的化合物。

[0190]

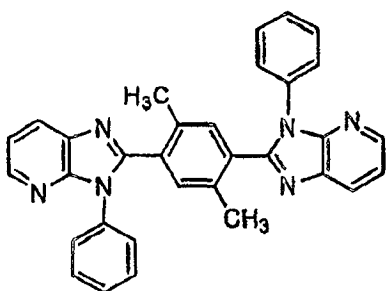
(B-1)



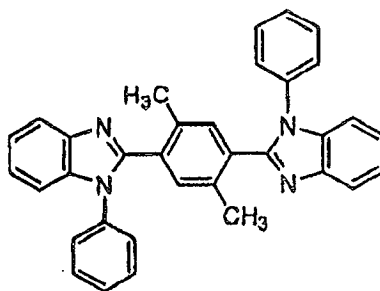
(B-5)



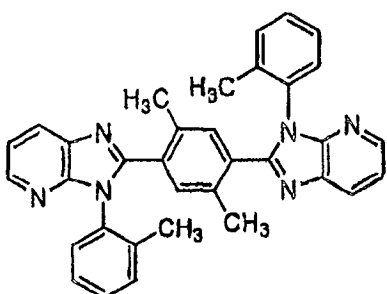
(B-2)



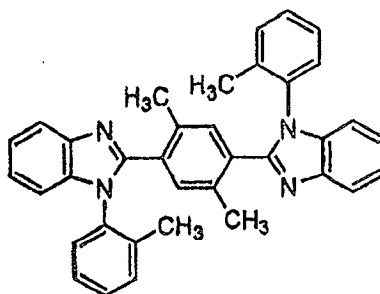
(B-6)



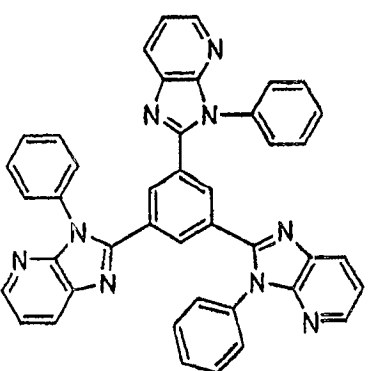
(B-3)



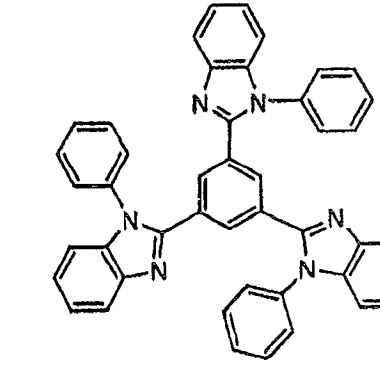
(B-7)



(B-4)

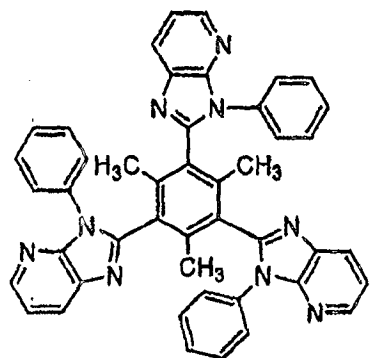


(B-8)

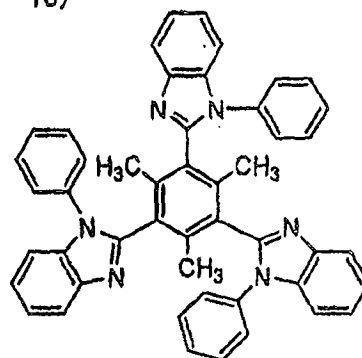


[0191]

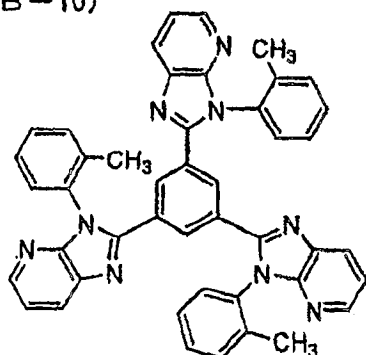
(B-9)



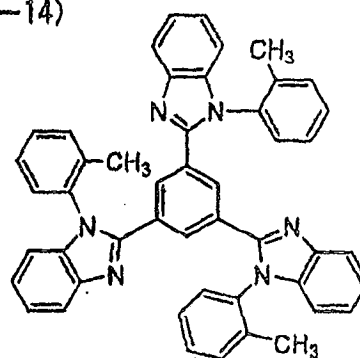
(B-13)



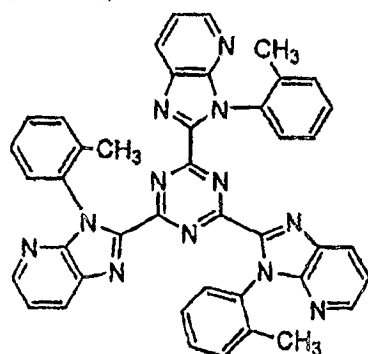
(B-10)



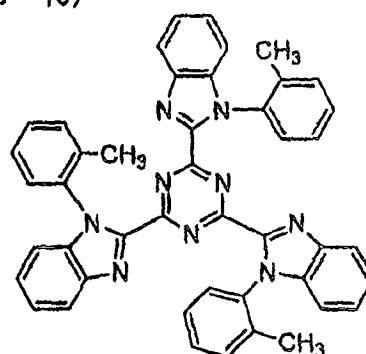
(B-14)



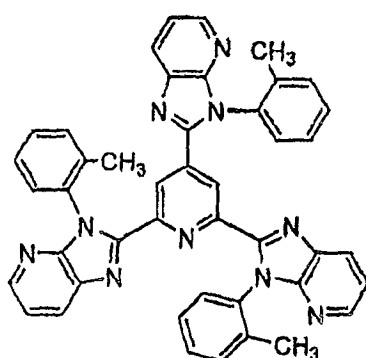
(B-11)



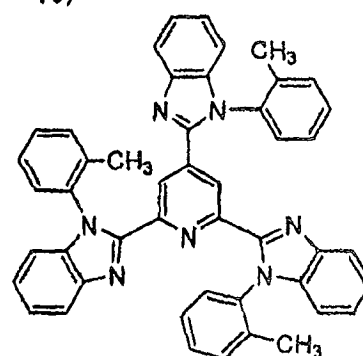
(B-15)



(B-12)



(B-16)



[0192] 作为上述电子注入层的构成成分,除上述含氮环衍生物之外,优选使用绝缘体或半导体作为无机化合物。

[0193] 如果电子注入层由绝缘体或半导体构成,则可有效防止电流的泄漏,提高电子注入性。

[0194] 所述绝缘体优选使用选自碱金属硫属元素化物、碱土金属硫属元素化物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物中的至少一种金属化合物。

[0195] 如果电子注入层由这些碱金属硫属元素化物等构成,则可使电子注入性进一步提高。

[0196] 具体来说,优选的碱金属硫属元素化物例如有:Li₂O、LiO、Na₂S、Na₂Se 和 NaO,优选的碱土金属硫属元素化物例如有:CaO、BaO、SrO、BeO、BaS 和 CaSe。优选的碱金属的卤化物例如有:LiF、NaF、KF、LiCl、KCl、NaCl 等。优选的碱土金属的卤化物例如有:CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂、BeF₂ 等的氟化物,或氟化物以外的卤化物。

[0197] 半导体例如有:含有选自 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 和 Zn 的至少一种元素的氧化物、氮化物或氧氮化物等的单独一种或两种以上的组合。

[0198] 构成电子注入层的无机化合物优选为微晶性或非晶的绝缘性薄膜。

[0199] 如果电子注入层由这些绝缘性薄膜构成,则可形成更均匀的薄膜,因此可减少黑点等像素缺陷。

[0200] 所述无机化合物有:上述碱金属硫属元素化物、碱土金属硫属元素化物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物等。

[0201] 本发明的电子注入层还优选含有上述还原性掺杂剂。

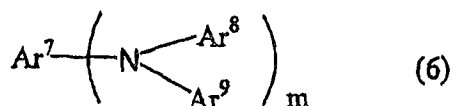
[0202] 优选发明的有机 EL 元件在上述发光层和阳极之间具有空穴传输层,且该空穴传输层含有芳胺衍生物作为主成分。

[0203] 优选空穴传输层所含有的空穴传输材料的三重态能量为 2.52-3.7eV,进一步优选 2.8-3.7eV。

[0204] 使用上述范围的空穴传输材料,可防止发光层的激发能失活。

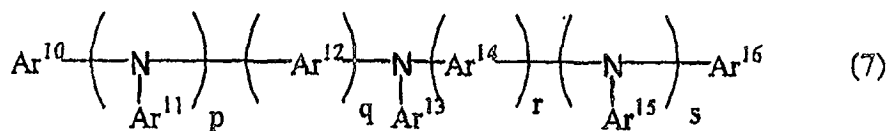
[0205] 上述空穴传输材料优选下述通式 (6) 和 (7) 所示化合物。

[0206]



[0207] (式中,Ar⁷ 为碳原子数 6-40 的芳族基团,Ar⁸ 和 Ar⁹ 分别为氢原子或碳原子数 6-40 的芳族基团,m 为 1-6 的整数)。

[0208]



[0209] (式中,Ar¹⁰ 和 Ar¹⁶ 为碳原子数 6-40 的芳族基团,Ar¹¹-Ar¹⁵ 分别为氢原子或碳原子数 6-40 的芳族基团,缩合数 p、q、r、s 分别为 0 或 1)。

[0210] 上述通式 (6) 和 (7) 中,碳原子数为 6-40 的芳族基团中优选的成环原子数为 5-40 的芳基的例子有:苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、晕苯基、联苯基、三联苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、噁二唑基、二苯基蒽基、吡啶基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、苯并喹啉基、茚基、茚并茚基等。

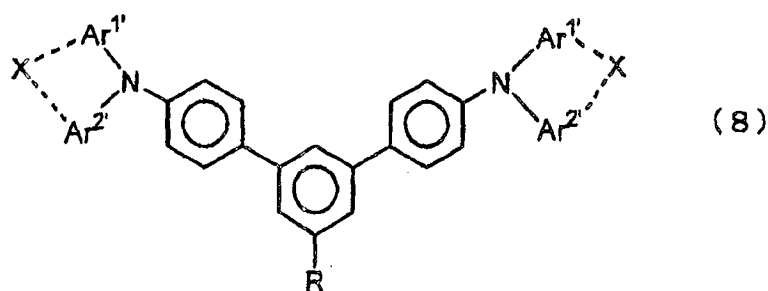
[0211] 优选的成环原子数为 5-40 的亚芳基有:亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、

亚晕苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚吡咯基、亚呋喃基、亚噻吩基、亚苯并噻吩基、亚噁二唑基、二苯基亚蒽基、亚吲哚基、亚咪唑基、亚吡啶基、亚苯并喹啉基、亚荧蒽基、亚苊并荧蒽基等。

[0212] 另外,碳原子数为 6-40 的芳族基团还可进一步被取代基取代,优选的取代基有:碳原子数为 1-6 的烷基(乙基、甲基、异丙基、正丙基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基、环己基等)、碳原子数为 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)、成环原子数为 5-40 的芳基、被成环原子数为 5-40 的芳基取代的氨基、具有成环原子数为 5-40 的芳基的酯基、具有碳原子数为 1-6 的烷基的酯基、氰基、硝基、卤素原子。

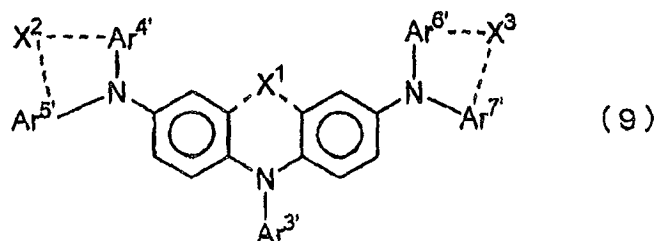
[0213] 三重态能量为 2.8eV 以上的空穴传输材料优选为下述通式 (8) 和 (10) 所示化合物。

[0214]



[0215] (式中, $Ar^{1'}$ 和 $Ar^{2'}$ 为可被碳原子数 1-6 的烷基、烷氧基或苯基取代的成环碳原子数为 6-18 的芳基, R 为碳原子数 4-6 的烷基或烷氧基或成环碳原子数为 6-18 的芳基。 X 表示由单键、 $-O-$ 或 $-S-$ 所示连接基团, X 可有可无)。

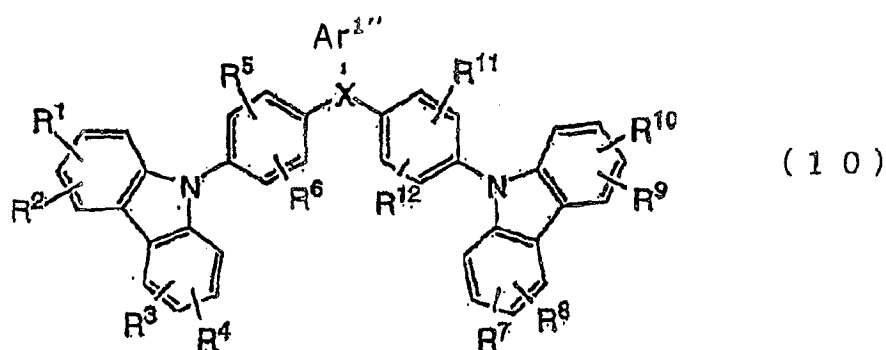
[0216]



[0217] (式中, $Ar^{3'}$ 为具有或不具有取代基的成环碳原子数为 6-18 的芳基, $Ar^{4'}$ 、 $-Ar^{5'}$ 分别表示具有或不具有取代基的成环碳原子数为 6-18 的亚芳基, X^1 表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n$ (n 为 1-6 的整数) 或 $-(CH_3)_2-$ 等连接基团, 这些连接基团可有可无, X^2 和 X^3 分别表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n$ (n 为 1-6 的整数) 或 $-(CH_3)_2-$ 等连接基团, 它们可以相同也可以不同)。

[0218] 通式 (8) 和 (9) 中的 $Ar^{1'}$ 、 $-Ar^{7'}$ 、 R 、 X 和 X^1-X^3 所示各基团以及取代基的具体例子为:咪唑基、碳原子数为 18-60 的芳基咪唑基、氮杂咪唑基、碳原子数为 18-60 的芳基氮杂咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基或二苯并氮杂蒽基, 可以被取代; 取代或无取代的碳原子数为 6-60 的芳基或者取代或无取代的碳原子数为 3-60 的杂环基; 二价或三价的取代或无取代的碳原子数为 6-60 的芳族烃基或者取代或无取代的碳原子数为 3-60 的杂环基; 取代或无取代的苯残基、取代或无取代的噻吩残基、取代或无取代的三唑残基、取代或无取代的苄残基、或者取代或无取代的螺双苄残基。

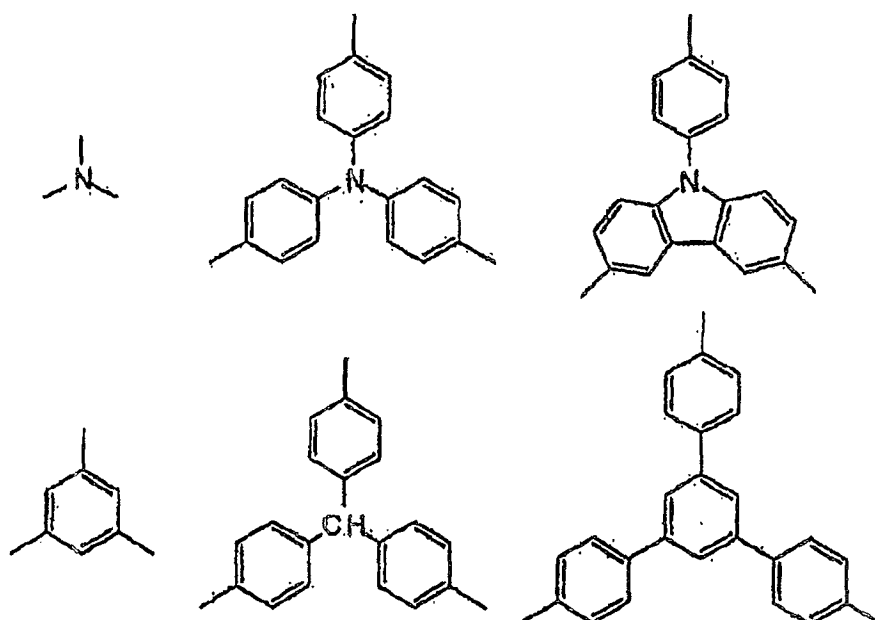
[0219]



[0220] [式中, R^1 – R^{12} 各自独立表示氢原子、卤素原子、烷基、芳烷基、烯基、氰基、氨基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷基氨基、芳烷基氨基、卤代烷基、羟基、芳氧基、可具有取代基的芳族烃环基或芳族杂环基, R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^7 和 R^8 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 可分别由相邻的取代基之间形成环。

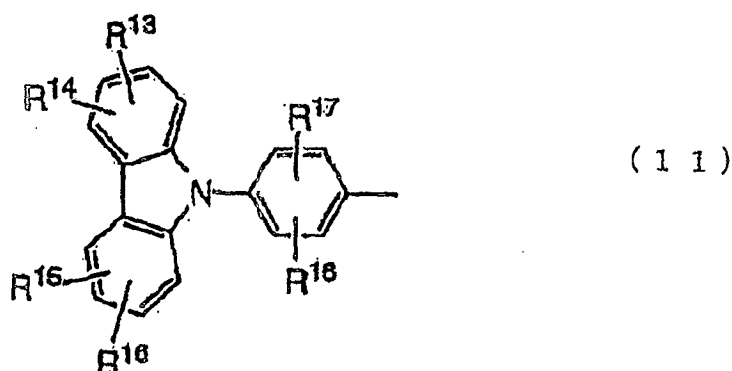
[0221] X 表示以下所示的三价连接基团,

[0222]



[0223] $Ar^{1''}$ 表示可具有取代基的芳族烃环基、芳族杂环基或以下所示的通式 (11) 的任何形式。

[0224]



[0225] (式中, R^{13} – R^{18} 各自独立表示氢原子、卤素原子、烷基、芳烷基、烯基、氰基、可具有

取代基的氨基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷基氨基、芳烷基氨基、卤代烷基、羟基、芳氧基、可具有取代基的芳族烃基或芳族杂环基, R^{13} 和 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 可分别由相邻的取代基之间形成环)]。

[0226] 通式 (10) 中的 $Ar^{1'}$ 、 R^1 – R^{18} 所示各基团以及取代基的具体例子为: 咪唑基、碳原子数为 18–60 的芳基咪唑基、氮杂咪唑基、碳原子数为 18–60 的芳基氮杂咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基或二苯并氮杂萘基, 可以被取代; 取代或无取代的碳原子数为 6–60 的芳基或者取代或无取代的碳原子数为 3–60 的杂环基; 二价或三价的取代或无取代的碳原子数为 6–60 的芳族烃基或者取代或无取代的碳原子数为 3–60 的杂环基; 取代或无取代的苯残基、取代或无取代的噻吩残基、取代或无取代的三唑残基、取代或无取代的芴残基、或者取代或无取代的螺双芴残基。

[0227] 本发明中, 有机 EL 元件的阳极担负着将空穴注入空穴传输层或发光层的作用, 具有 4.5eV 以上功函数的较为有效。

[0228] 本发明中所使用的阳极材料的具体例子有氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、金、银、铂、铜等。

[0229] 作为阴极, 为了向电子注入层或发光层注入电子, 优选功函数小的材料。

[0230] 对阴极材料没有特别限定, 具体可以使用铟、铝、镁、镁–铟合金、镁–铝合金、铝–锂合金、铝–铕–锂合金、镁–银合金等。

[0231] 对本发明的有机 EL 元件的各层的形成方法没有特别限定。

[0232] 可以使用通过以往公知的真空蒸镀法、旋涂法等进行的形成方法。

[0233] 本发明的有机 EL 元件中使用的、含有上述通式 (1) 所示化合物的有机薄膜层可通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法 (MBE 法) 或溶解于溶剂而形成的溶液的浸渍法、旋涂法、流延法、棒涂法、辊涂法等涂布法等公知的方法形成。

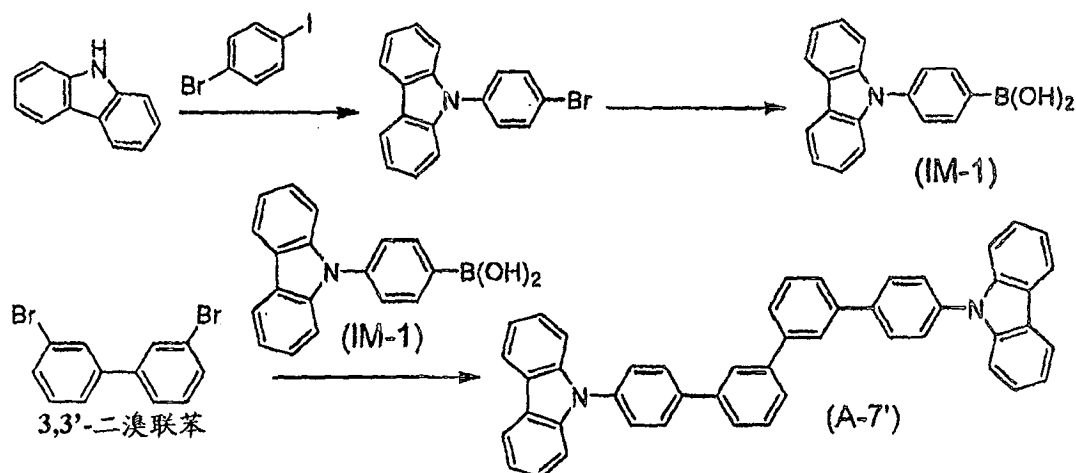
[0234] 本发明的有机 EL 元件各有机层的膜厚没有特别限定, 通常膜厚过薄, 则容易产生针孔等缺陷, 相反过厚, 则需要施加高的电压, 效率差, 因此通常优选数 nm 至 $1\mu m$ 的范围。

实施例

[0235] 以下, 通过合成例和实施例进一步详细说明本发明, 但本发明并不受此限定。

[0236] 合成例 1 [化合物 (A-7') 的合成]

[0237]



[0238] (1) 中间体 (IM4-1) 的合成

[0239] 将 25.4g (90mmol) 4-溴碘苯、10.0g (60mmol) 咪唑、0.1g (0.5mmol) 碘化铜、26.7g (126mmol) 磷酸钾悬浮于 70ml 1,4-二噁烷中,加入 0.7ml (6mmol) 反式-1,2-环己二胺,在氩气氛下加热回流 14 小时。

[0240] 将反应溶液冷却至室温,加入二氯甲烷和水,分离成两层,然后依次用 5% 盐酸水溶液和水洗涤有机层,用无水硫酸钠干燥。

[0241] 减压馏去有机溶剂,然后加入 50ml 乙醇,过滤析出的晶体,依次用乙醇和正己烷清洗,得到 17.8g (收率 92%) 对溴苯基咪唑。

[0242] 将 8.0g (25mmol) 对溴苯基咪唑溶解于 50ml 甲苯和 50ml 乙醚的混合溶液中,在 -40℃ 的氩气氛下加入 21ml (32mmol) 正丁基锂己烷溶液 (1.6M),从 -40℃ 到 0℃,搅拌 1 小时。

[0243] 接着,将反应溶液冷却至 -70℃,将 17ml (74mmol) 硼酸三异丙酯用 25ml 乙醚稀释,将所得溶液滴加到上述反应溶液中,在 -70℃ 搅拌 1 小时,然后升温至室温,搅拌 6 小时。

[0244] 放置过夜后,再向反应溶液中滴加 70ml 5% 盐酸,在室温下搅拌 45 分钟。

[0245] 反应溶液分为两层,用饱和食盐水洗涤有机层,用无水硫酸钠干燥。

[0246] 减压馏去有机溶剂,将析出的晶体过滤,用甲苯-正己烷混合溶剂洗涤,得到 4.0g (收率 56%) 中间体 (IM-1)。

[0247] (2) 化合物 (A-7') 的合成

[0248] 在氩气氛下,将 2.0g (6.4mmol) 3,3'-二溴联苯、3.7g (12.8mmol) 中间体 (IM-1)、300mg (0.25mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、60ml DME(二甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液 [4.0g (38mmol) 碳酸钠溶解于 35ml 水] 装入 200ml 的烧瓶中,在 78℃ 搅拌 18 小时。

[0249] 然后,冷却至室温,滤取析出的晶体,用水、甲醇和己烷清洗,得到 4.0g 粗晶。

[0250] 将其用硅胶柱纯化,然后用甲苯重结晶,得到 1.2g 淡黄晶体。

[0251] 接着,将其在 400℃、 3.0×10^{-4} Pa 下升华纯化,得到 820mg (1.3mmol、收率 20%) 纯化晶体 (A-7')。FD-MS(场解析质谱)的测定结果如下所示。

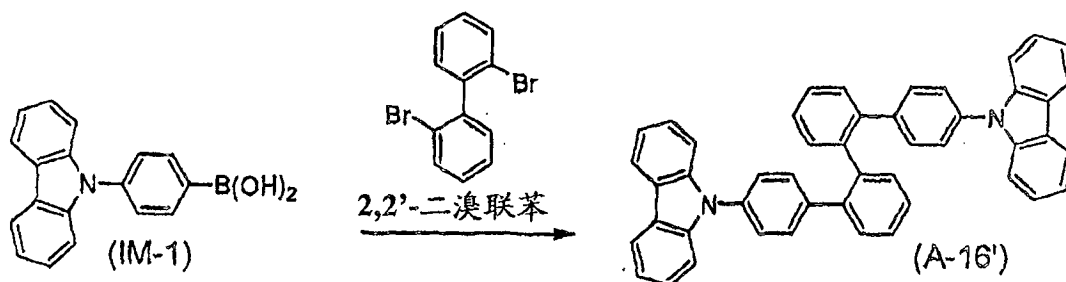
[0252] FD-MS: 计算值 $C_{48}H_{32}N_2 = 636$, 实测值, $m/z = 636 (100)$

[0253] HPLC(柱: ODS-3V; 移动相: 乙腈/四氢呋喃 = 85/15; 检测 UV 波长: 254nm; 温度: 40℃) 分析结果显示: 该物质的纯度为 99.5%。

[0254] 以上表明,所得结晶为目标物质。

[0255] 合成例 2 [化合物 (A-16') 的合成]

[0256]



[0257] 在氩气氛下,向 500ml 的烧瓶中加入 5.0g (16.3mmol) 2,2'-二溴联苯、10.1g (35.3mmol) 中间体 (IM-1)、740mg (0.64mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、150ml DME(二

甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液 [10.2g (96mmol) 碳酸钠溶解于 120ml 水], 在 78℃ 搅拌 15 小时。

[0258] 然后冷却至室温, 滤取析出的晶体。

[0259] 依次用水、甲醇和己烷洗涤析出的晶体, 然后用甲苯进行三次重结晶, 得到 6.9g (10.8mmol、收率 68%) 化合物 (A-16')。FD-MS 的测定结果如下所示。

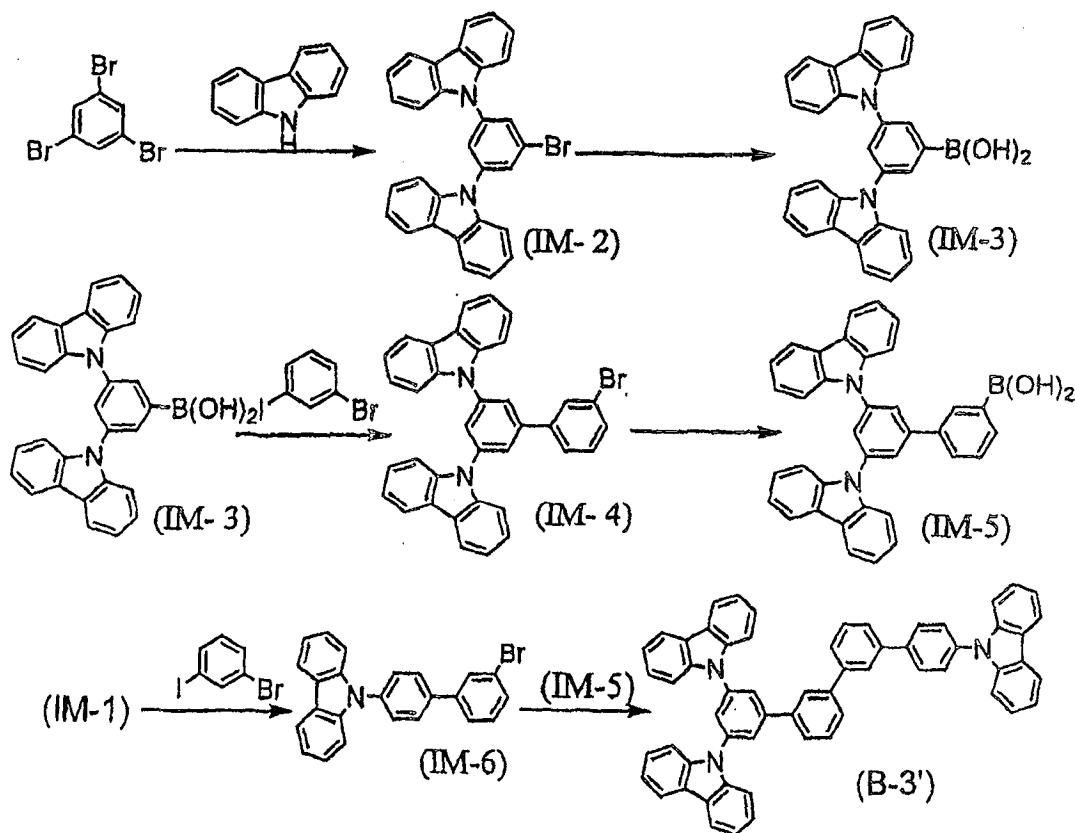
[0260] FD-MS: 计算值 $C_{48}H_{32}N_2 = 636$, 实测值, $m/z = 636 (100)$

[0261] HPLC (柱: ODS-3V; 移动相: 乙腈 / 四氢呋喃 = 85/15; 检测 UV 波长: 254nm; 温度: 40℃) 分析结果显示: 该物质的纯度为 99.9%。

[0262] 以上表明, 所得结晶为目标物质。

[0263] 合成例 3 [化合物 (B-3') 的合成]

[0264]



[0265] (1) 中间体 (IM-2) 的合成

[0266] 在氩气氛下, 向 2L 的三颈烧瓶中加入 70g (0.22mol) 1,3,5-三溴苯、73.6g (0.44mol) 吡啶、4.2g (22mmol) 碘化铜、187g (0.88mol) 磷酸钾、25g (0.22mol) 反式-1,2-环己二胺和 700ml 1,4-二噁烷, 在 104℃ 下搅拌 16 小时。

[0267] 然后冷却至室温, 加入 600ml 水, 用二氯甲烷萃取后, 用水洗涤有机层, 接着用无水硫酸镁干燥, 滤取, 减压浓缩至浆状。

[0268] 将所得固体过滤, 进一步减压浓缩滤液。

[0269] 将残余物溶解于 300ml 甲苯中, 用硅胶柱纯化, 得到 22g 中间体 (IM-2) (45mmol, 收率 20%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0270] FD-MS: 计算值 $C_{30}H_{19}BrN_2 = 487$, 实测值, $m/z = 488 (100), 486 (95)$

[0271] (2) 中间体 (IM-3) 的合成

[0272] 在氩气氛下,向 300ml 的三颈烧瓶中加入 9.0g(18mmol) 上述 (IM-2)、100ml 脱水甲苯、100ml 脱水二乙醚,边搅拌边冷却至 -10°C 。

[0273] 用 10 分钟,向其中滴加 14.8ml(23mmol) 正丁基锂 (1.6M 己烷溶液)。

[0274] 再搅拌 2 小时,然后将 10.4g(56mmol) 硼酸三异丙酯用 25ml 乙醚稀释,用 20 分钟将所得溶液滴加到上述溶液中,在室温下搅拌 8 小时。

[0275] 然后冷却至 0°C ,将 4ml 浓盐酸用 100ml 水稀释,得到稀盐酸,将稀盐酸添加到上述溶液中,使其为酸性。

[0276] 接着,依次用 100ml 的水和饱和食盐水清洗,用无水硫酸镁干燥有机层。

[0277] 过滤该溶液,然后减压浓缩,将所得粘性固体溶解于 30ml THF (四氢呋喃) 中,加入 100ml 己烷,减压下过滤析出的晶体。

[0278] 进一步浓缩滤液,将所得粘性物质溶解于 THF,加入己烷,进行同样的操作,得到合计 5.9g 的中间体 (IM-3) (13mmol, 收率 71%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0279] FD-MS : 计算值 $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2 = 452$, 实测值, $m/z = 452 (100)$

[0280] (3) 中间体 (IM-4) 的合成

[0281] 在氩气氛下,向 300ml 的三颈烧瓶中加入 5.0g(18mmol) 1-溴-3-碘苯、8.1g(18mmol) 中间体 (IM-3)、414mg(0.36mmol) 四(三苯膦)合钯(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 、100ml 二甲氧基乙烷和 58g(54mmol) 的 10% 重量碳酸钠水溶液,在 80°C 下搅拌 10 小时。

[0282] 反应结束后,冷却至室温,加入 100ml 甲苯,依次用水和饱和食盐水清洗有机层,用无水硫酸镁干燥,然后过滤,减压浓缩有机层,得到黄褐色固体。

[0283] 将其用硅胶柱纯化,得到 9.2g(16mmol, 收率 88%) 中间体 (IM-4)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0284] FD-MS : 计算值 $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{BrN}_2 = 579$, 实测值, $m/z = 580 (100), 578 (90)$

[0285] (4) 中间体 (IM-5) 的合成

[0286] 在氩气氛下,向 300ml 的三颈烧瓶中加入 6.0g(10mmol) 中间体 (IM-4)、70ml 脱水甲苯和 70ml 二乙醚,边搅拌边冷却至 -10°C 。

[0287] 用 10 分钟,向其中滴加 7.5ml(12mmol) 正丁基锂 (1.6M 己烷溶液)。

[0288] 再搅拌 2 小时,然后将 5.6g(30mmol) 硼酸三异丙酯用 20ml 乙醚稀释,用 10 分钟将所得稀释溶液滴加到上述溶液中,在室温下搅拌 6 小时。

[0289] 然后冷却至 0°C ,将 4ml 浓盐酸用 100ml 水稀释,得到稀盐酸,将稀盐酸添加到上述溶液中,使其为酸性。

[0290] 接着,依次用 70ml 的水和饱和食盐水清洗,用无水硫酸镁干燥有机层。

[0291] 过滤该溶液后,减压浓缩,将所得粘性固体溶解于 20ml THF 中,加入 70ml 己烷,减压下过滤析出的晶体。

[0292] 进一步浓缩滤液,将所得粘性物质溶解于 THF,加入己烷,进行同样的操作,得到合计 4.1g 的中间体 (IM-5) (7.5mmol, 收率 75%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0293] FD-MS : 计算值 $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{O}_2 = 544$, 实测值, $m/z = 544 (100)$

[0294] (5) 中间体 (IM-6) 的合成

[0295] 在氩气氛下,向 300ml 的三颈烧瓶中加入 5.0g(18mmol) 1-溴-3-碘苯、5.2g(18mmol) 中间体 (IM-1)、414mg(0.36mmol) 四(三苯膦)合钯(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 、100ml

二甲氧基乙烷和 58g (54mmol) 10% 重量碳酸钠水溶液, 在 80℃ 下搅拌 12 小时。

[0296] 反应结束后, 冷却至室温, 加入 100ml 甲苯, 依次用水和饱和食盐水清洗有机层, 用无水硫酸镁干燥, 然后过滤, 减压浓缩有机层, 得到黄褐色固体。

[0297] 将其用硅胶柱纯化, 得到 5.1g 中间体 (IM-6) (13mmol, 收率 72%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0298] FD-MS: 计算值 $C_{24}H_{16}BrN = 398$, 实测值, $m/z = 399 (100), 397 (93)$

[0299] (6) 化合物 (B-3') 的合成

[0300] 在氩气氛、室温下, 向 100ml 的烧瓶中加入 2.5g (6.3mmol) 上述 (IM-6)、3.7g (6.9mmol) 中间体 (IM-5)、145mg (0.13mmol) 四(三苯膦)合钯(0) $[Pd(PPh_3)_4]$ 、50ml 二甲氧基乙烷和碳酸钠水溶液 [2g (19mmol) 碳酸钠溶解于 10ml 水], 在 78℃ 下搅拌 15 小时。

[0301] 反应结束后, 在室温下冷却, 滤取析出的晶体。

[0302] 将所得析出的晶体用水、甲醇和己烷洗涤, 得到 3.7g 晶体。

[0303] 接着用甲苯进行三次重结晶, 得到 2.8g (3.5mmol、收率 55%) 化合物 (B-3')。FD-MS 的测定结果如下所示。

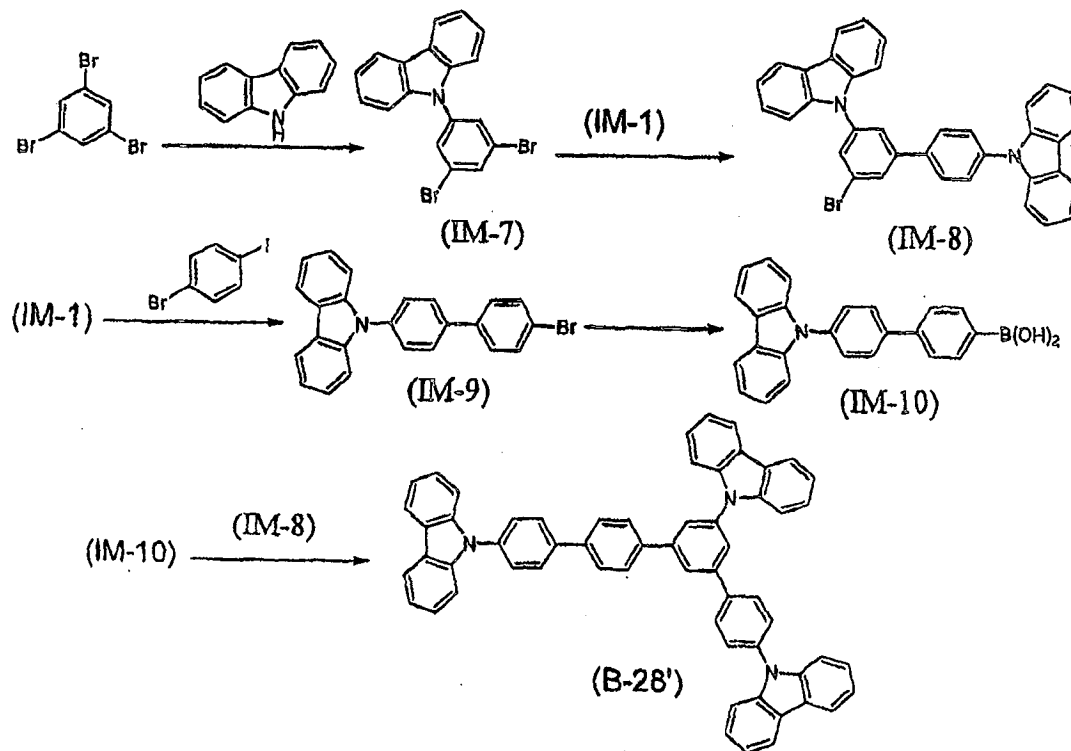
[0304] FD-MS: 计算值 $C_{60}H_{39}N_3 = 801$, 实测值, $m/z = 801 (100)$

[0305] HPLC (柱: ODS-3V; 移动相: 乙腈 / 四氢呋喃 = 85/15; 检测 UV 波长: 254nm; 温度: 40℃) 分析结果显示: 该物质的纯度为 99.5%。

[0306] 以上表明, 所得结晶为目标物质。

[0307] 合成例 4 [化合物 (B-28') 的合成]

[0308]



[0309] (1) 中间体 (IM-7) 的合成

[0310] 在氩气氛下, 向 500ml 的三颈烧瓶中加入 30g (94mmol) 1,3,5-三溴苯、

18.8g(60mmol) 呋唑、0.6g(3mmol) 碘化铜、25.5g(120mmol) 磷酸钾、3.4g(30mmol) 反式-1,2-环己二胺和 200ml 1,4-二噁烷,在 105℃下边搅拌边加热回流 16 小时。

[0311] 然后冷却至室温,加入 150ml 水,用二氯甲烷萃取后,用水洗涤有机层,接着用无水硫酸镁干燥,之后滤取,减压浓缩至浆状。

[0312] 将所得固体过滤,进一步减压浓缩滤液。

[0313] 将残余物溶解于甲苯,用硅胶柱纯化,得到 17g 中间体(IM-7)(42mmol,收率 71%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0314] FD-MS:计算值 $C_{18}H_{11}Br_2N = 401$,实测值, $m/z = 401 (M^+, 100)$

[0315] (2) 中间体(IM-8)的合成

[0316] 在氩气氛下,向 300ml 的烧瓶中加入 5.0g(12.5mmol) 上述(IM-7)、3.9g(13.7mmol) 中间体(IM-1)、300mg(0.25mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、60ml DME(二甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液[4.0g(38mmol) 碳酸钠溶解于 35ml 水],在 78℃下搅拌 14 小时。

[0317] 之后,冷却至室温,滤取析出的晶体,用水、甲醇和己烷洗涤,得到 6.1g 粗晶。

[0318] 将其用硅胶柱纯化,然后用甲苯进行重结晶,得到 5.2g(9.2mmol、收率 74%) 中间体(IM-8)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0319] FD-MS:计算值 $C_{36}H_{23}BrN_2 = 562$,实测值, $m/z = 562 (M^+, 100)$

[0320] (3) 中间体(IM-9)的合成

[0321] 在氩气氛下,向 300ml 的烧瓶中加入 5.5g(19mmol) 4-碘溴苯、5.6g(19mmol) 中间体(IM-1)、450mg(0.39mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、120ml DME(二甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液[6.2g(58mmol) 碳酸钠溶解于 30ml 水],在 78℃下搅拌 16 小时。

[0322] 之后,冷却至室温,滤取析出的晶体,用水、甲醇和己烷洗涤,得到 6.8g 粗晶。

[0323] 将其用甲苯进行重结晶,得到 6.7g(17mmol、收率 89%) 中间体(IM-9)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0324] FD-MS:计算值 $C_{24}H_{16}BrN = 397$,实测值, $m/z = 397 (M^+, 100)$

[0325] (4) 中间体(IM-10)的合成

[0326] 在氩气氛下,向 500ml 的烧瓶中加入 6.2g(16mmol) 中间体(IM-9)、200ml 脱水 THF,冷却至 -70,滴加 12ml 正丁基锂(1.6M 己烷溶液),在 -65℃搅拌 1.5 小时。

[0327] 然后,滴加 8.7g(46mmol) 硼酸三异丙基酯醚,缓慢回复至室温,搅拌 8 小时。

[0328] 将烧瓶冷却至 0℃,添加 50ml 浓盐酸、125mg 溴化四丁基铵,再在室温下搅拌 5 小时。

[0329] 将析出的晶体过滤,用水和己烷洗涤,用甲苯重结晶,得到 3.4g(9.4mmol) 中间体(IM-10)。

[0330] (5) 化合物(B-28')的合成

[0331] 在氩气氛下,向 300ml 的烧瓶中加入 3.2g(8.8mmol) 中间体(IM-10)、4.9g(8.8mmol) (IM-8)、203mg(0.18mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、80ml DME(二甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液[2.9g(27mmol) 碳酸钠溶解于 15ml 水],在 78℃下搅拌 15 小时。

[0332] 然后,冷却至室温,滤取析出的晶体,用水、甲醇和己烷洗涤,得到 4.8g 粗晶。

[0333] 将其用甲苯进行重结晶,得到 2.5g 化合物(B-28')(3.1mmol、收率 35%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

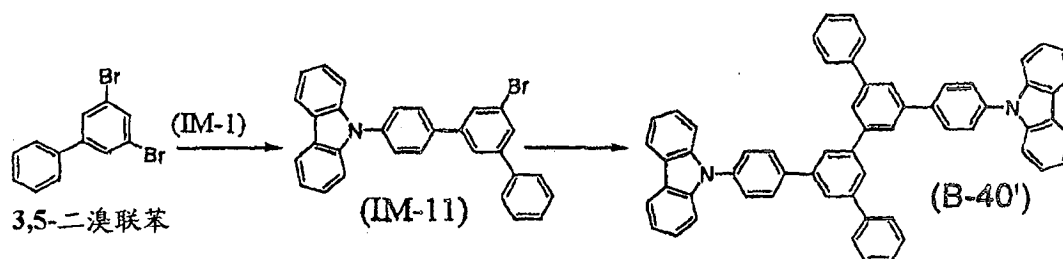
[0334] FD-MS : 计算值 $C_{60}H_{39}N_3 = 801$, 实测值, $m/z = 801(100)$

[0335] HPLC(柱 : ODS-3V ; 移动相 : 乙腈 / 四氢呋喃 = 85/15 ; 检测 UV 波长 : 254nm ; 温度 : 40℃) 分析结果显示 : 该物质的纯度为 99.3%。

[0336] 以上表明, 所得晶体为目标物质。

[0337] 合成例 5[化合物 (B-40')] 的合成

[0338]



[0339] (1) 中间体 (IM-11) 的合成

[0340] 在氩气氛下, 向 200ml 的烧瓶中加入 3.5g(11.2mmol) 3,5-二溴联苯、3.2g(11.2mmol) 中间体 (IM-1)、260mg(0.22mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、60ml DME(二甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液[3.6g(34mmol) 碳酸钠溶解于 40ml 水], 在 78℃ 下搅拌 15 小时。

[0341] 之后, 冷却至室温, 滤取析出的晶体, 用乙酸乙酯洗涤, 然后溶解于甲苯, 用水和饱和食盐水洗涤, 用无水硫酸镁干燥有机层, 馏去溶剂, 经硅胶柱纯化, 得到 2.9g 粘性物质 (IM-11) (6.1mmol、收率 54%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0342] FD-MS : 计算值 $C_{30}H_{20}BrN = 475$, 实测值, $m/z = 475(100)$

[0343] (2) 化合物 (B-40') 的合成

[0344] 在氩气氛下, 向 300ml 的烧瓶中加入 2.4g(5.0mmol) 中间体 (IM-11)、580mg(0.37mmol) 2,2-双吡啶、1.1g(10mmol) 1,5-环辛二烯、1.0g(0.37mmol) 二环辛二烯基镍和 120ml DMF, 在 60℃ 下搅拌 14 小时。

[0345] 反应结束后, 加入 120ml 水, 滤取析出的晶体, 用水、甲醇和己烷洗涤, 用甲苯重结晶, 得到 1.8g 化合物 (B-40') (2.3mmol、收率 46%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

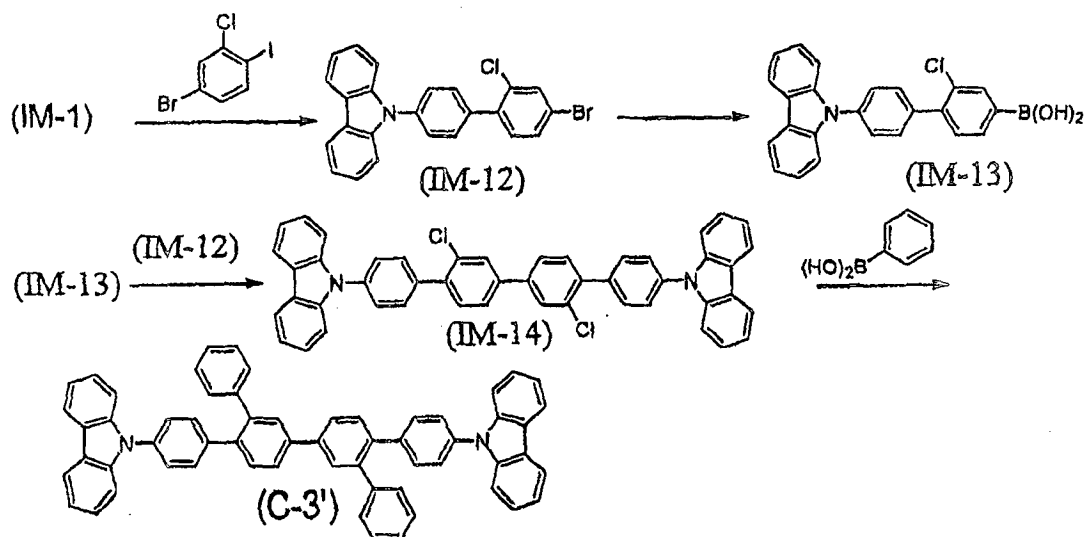
[0346] FD-MS : 计算值 $C_{60}H_{40}N_2 = 788$, 实测值, $m/z = 788(100)$

[0347] HPLC(柱 : ODS-3V ; 移动相 : 乙腈 / 四氢呋喃 = 85/15 ; 检测 UV 波长 : 254nm ; 温度 : 40℃) 分析结果显示 : 该物质的纯度为 99.8%。

[0348] 以上表明, 所得结晶为目标物质。

[0349] 合成例 6[化合物 (C-3') 的合成]

[0350]



[0351] (1) 中间体 (IM-12) 的合成

[0352] 在氩气氛、室温下,向 1L 的烧瓶中加入 19.4g(61mmol)3-氯-4-碘代苯、17.6g(61mmol) 中间体 (IM-1)、1.4g(1.2mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、444ml DME(二甲氧基乙烷)、碳酸钠水溶液[19.4g(183mmol) 碳酸钠溶解于 92ml 水],在 78℃下搅拌 15 小时。

[0353] 然后冷却至室温,滤取析出的晶体,用水、甲醇和己烷洗涤,用活性炭处理后,从甲苯中重结晶,得到 12.2g 中间体 (IM-12)(28mmol、收率 46%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0354] FD-MS:计算值 $C_{24}H_{15}BrClN = 431$,实测值, $m/z = 431(100)$

[0355] (2) 中间体 (IM-13) 的合成

[0356] 在氩气氛下,向 300ml 的烧瓶中加入 6g(14mmol) 中间体 (IM-12)、60ml 脱水甲苯、60ml 脱水乙醚,冷却至 -40℃,边搅拌边用 10 分钟滴加 9.4ml(15mmol) 正丁基锂(1.6M 己烷溶液)。

[0357] 再搅拌 2 小时,然后将 8g(42mmol) 硼酸三异丙酯用 20ml 乙醚稀释,用 10 分钟将所得稀释溶液滴加到上述反应溶液中,在室温下搅拌 6 小时。

[0358] 然后冷却至 0℃,加入将 45ml 浓盐酸用 20ml 水稀释得到的盐酸,再搅拌 4 小时。

[0359] 用甲苯萃取,在分液漏斗中,用 70ml 的水和饱和食盐水依次洗涤溶液,用无水硫酸镁干燥有机层。

[0360] 过滤该溶液,然后减压浓缩,将所得粘性固体溶解于 20ml THF 中,加入 70ml 己烷,减压下过滤析出的晶体,得到 4.1g 的中间体 (IM-13)(10mmol,收率 71%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0361] FD-MS:计算值 $C_{24}H_{17}BClNO_2 = 397$,实测值, $m/z = 397(100)$

[0362] (3) 中间体 (IM-14) 的合成

[0363] 在氩气氛下,向 300ml 的烧瓶中加入 4.0g(10mmol) 中间体 (IM-13)、4.3g(10mmol) 中间体 (IM-12)、230mg(0.2mmol) 四(三苯膦)合钯(0)、120ml DME(二甲氧基乙烷)和碳酸钠水溶液[3.18g(30mmol) 碳酸钠溶解于 18ml 水],在 78℃下搅拌 15 小时。

[0364] 然后,冷却至室温,滤取析出的晶体,用水、甲醇和己烷洗涤,从甲苯中重结晶,得到 4.9g 中间体 (IM-14)(7.0mmol、收率 70%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0365] FD-MS:计算值 $C_{48}H_{30}Cl_2N_3 = 704$,实测值, $m/z = 704(100)$

[0366] (4) 化合物 (C-3') 的合成

[0367] 在氩气氛下,向 300ml 的烧瓶中加入 4.8g(6.8mmol) 中间体 (IM-14)、(41mmol) 苯基硼酸、650mg(1.0mmol) $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、580mg(2.0mmol) 三苯膦、21.6g(102mmol) $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、100ml 脱水甲苯,在 100℃ 下搅拌 24 小时。

[0368] 过滤反应液,将滤液过柱,从乙酸乙酯和甲苯中重结晶浓缩物,得到 2.2g 化合物 (C-3') (2.8mmol、收率 41%)。FD-MS 的测定结果如下所示。

[0369] FD-MS:计算值 $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_2 = 788$,实测值, $m/z = 788(100)$

[0370] HPLC(柱:ODS-3V;移动相:乙腈/四氢呋喃 = 85/15;检测 UV 波长:254nm;温度:40℃)分析结果显示:该物质的纯度为 99.5%。

[0371] 以上表明,所得结晶为目标物质。

[0372] 实施例 1

[0373] 将 25mm×75mm×0.7mm 厚的带 ITO 透明电极的玻璃基板在异丙醇中进行 5 分钟的超声波洗涤,然后用 UV 臭氧洗涤 30 分钟。

[0374] 将洗涤后的带透明电极的玻璃基板设置于真空蒸镀装置的基板架上,首先在形成透明电极的一侧的面上形成膜厚为 10nm 的铜酞菁膜(以下简称为“CuPc 膜”),使该膜覆盖上述透明电极。该 CuPc 膜发挥空穴注入层的功能。CuPc 膜成膜后,接着在该膜上形成膜厚为 30nm 的 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯的膜(以下简称为“ α -NPD 膜”)。该 α -NPD 膜发挥空穴传输层的功能。再在该 α -NPD 膜上蒸镀膜厚为 30nm 的上述化合物 (A-7'),以此作为主体材料,形成发光层。同时,添加三(2-苯基吡啶)铱(以下简称“ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ”),作为磷光发光性的铱金属络合物掺杂剂。

[0375] 发光层中的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的浓度为 5% 重量。

[0376] 该膜发挥发光层的功能。

[0377] 该膜上形成膜厚为 10nm 的 (1,1'-联苯基)-4-酚合)二(2-甲基-8-羟基喹啉)合铝(“BA1q 膜”)。

[0378] 该 BA1q 膜发挥空穴阻挡层的功能。

[0379] 再在该膜上形成膜厚为 40nm 的 8-羟基喹啉的铝络合物(以下简称为“Alq 膜”)。

[0380] 该 Alq 膜发挥电子注入层的功能。

[0381] 然后,蒸镀 0.2nm 厚度的卤化碱金属 LiF,接着蒸镀 150nm 厚度的铝。

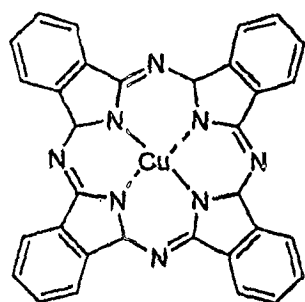
[0382] 该 Al/LiF 发挥阴极的功能。

[0383] 这样就制成了有机 EL 元件。

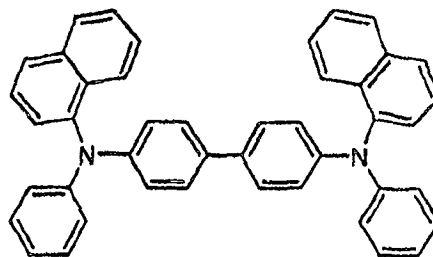
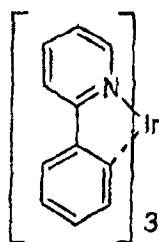
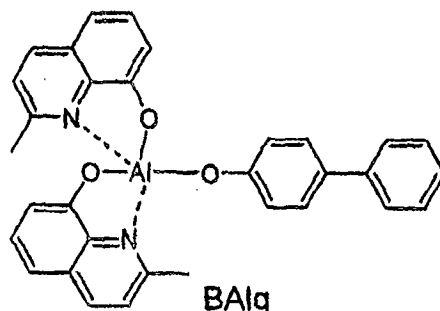
[0384] 对于该元件进行通电试验,结果得到电压为 5.8V、电流密度为 0.23mA/cm²、亮度为 101cd/m² 的绿色发光。色度坐标为 (0.29,0.64),发光效率为 43.2cd/A。

[0385] 将该元件以定电流驱动,初期亮度为 5000cd/m²,亮度衰减一半至 2500cd/m² 的时间(半衰减寿命)为 1126 小时。

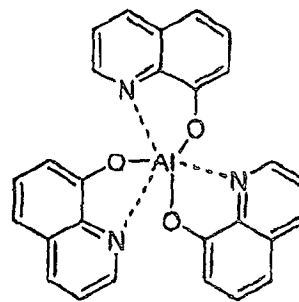
[0386]



CuPc

 α -NPDIr(ppy)₃

BAlq



Alq

[0387] 实施例 2-6

[0388] 使用表 1 的化合物代替发光层的主体材料化合物 (A-7'), 除此之外, 通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

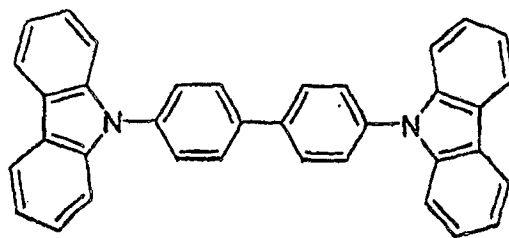
[0389] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 1 所示。

[0390] 比较例 1

[0391] 使用公知的下述化合物 (CBP) 代替发光层的主体材料化合物 (A-7'), 除此之外, 通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

[0392] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 1 所示。

[0393]



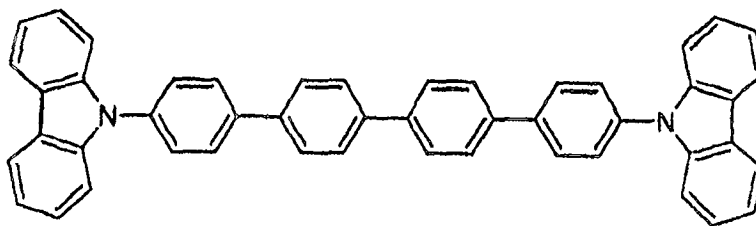
[0394] 化合物 (CBP)

[0395] 比较例 2

[0396] 使用公知的下述化合物 (CTP) 代替发光层的主体材料化合物 (A-7'), 除此之外, 通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

[0397] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 1 所示。

[0398]



[0399] 化合物 (CTP)

[0400] 表 1

[0401]

	发光层的主体材料	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)	半衰寿命 (小时)
实施例 1	A-7'	5.8	0.23	101	43.2	(0.29, 0.64)	1126
实施例 2	A-16'	5.6	0.25	99	39.7	(0.32, 0.61)	657
实施例 3	B-3'	5.5	0.23	104	46.3	(0.32, 0.61)	1073
实施例 4	B-28'	5.4	0.24	105	43.5	(0.29, 0.64)	912
实施例 5	B-40'	5.5	0.23	101	44.7	(0.30, 0.64)	1086
实施例 6	C-3'	5.8	0.26	100	38.9	(0.31, 0.61)	719
比较例 1	CBT	5.4	0.31	101	32.6	(0.32, 0.61)	305
比较例 2	CTP	6.1	0.78	104	13.4	(0.33, 0.61)	62

[0402] 表 1 的结果表明：使用本发明的用于有机 EL 元件的材料得到的有机 EL 元件，可得到高效率且长寿命的绿色发光。

[0403] 实施例 7

[0404] 将 25mm×75mm×0.7mm 厚的带 ITO 透明电极的玻璃基板在异丙醇中进行 5 分钟的超声波洗涤，然后用 UV 臭氧洗涤 30 分钟。

[0405] 将洗涤后的带透明电极的玻璃基板设置于真空蒸镀装置的基板架上，首先在形成透明电极的一侧的面上形成膜厚为 10nm 的上述 CuPc 膜，使该膜覆盖上述透明电极。该 CuPc 膜发挥空穴注入层的功能。CuPc 膜成膜后，接着在该膜上形成膜厚为 30nm 的 1,1'-双[4-N, N-二(对甲苯基)氨基苯基]环己烷膜（以下简称为“TPAC 膜”）。

[0406] 该 TPAC 膜发挥空穴传输层的功能。

[0407] 再在该 TPAC 膜上蒸镀膜厚为 30nm 的化合物 (B-3')，形成发光层。

[0408] 同时，添加二[(4,6-二氟苯基)-吡啶合-N, C^{2'}]吡啶甲酸根合铱（以下简称

“FIrpic”),作为磷光性的铱金属络合物。

[0409] 发光层中的 FIrpic 的浓度为 7%重量。

[0410] 该膜发挥发光层的功能。

[0411] 在该膜上形成膜厚为 30nm 的上述 Alq 膜。

[0412] 该 Alq 膜发挥电子注入层的功能。

[0413] 然后,蒸镀 0.2nm 厚度的卤化碱金属 LiF,接着蒸镀 150nm 厚度的铝。

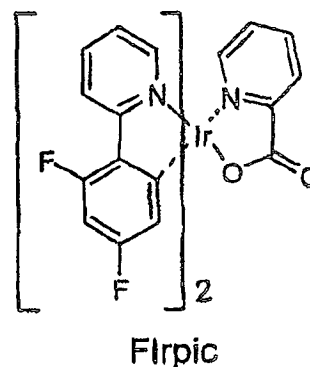
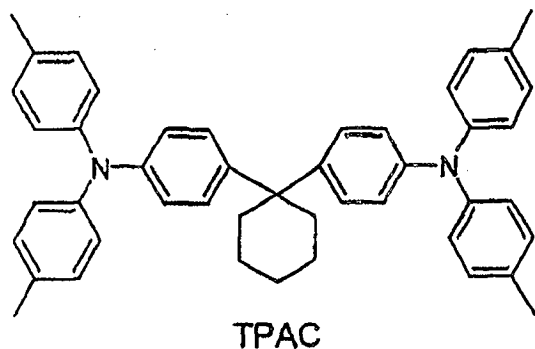
[0414] 该 Al/LiF 发挥阴极的功能。

[0415] 这样就制成了有机 EL 元件。

[0416] 对该元件进行通电试验,结果得到电压为 7.8V、电流密度为 $0.47\text{mA}/\text{cm}^2$ 、亮度为 $101\text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝色发光。色度坐标为 (0.17, 0.37),发光效率为 $21.6\text{cd}/\text{A}$ 。

[0417] 将该元件以定电流驱动,初期亮度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$,亮度衰减一半至 $250\text{cd}/\text{m}^2$ 的时间(半衰减寿命)为 71 小时。

[0418]



[0419] 实施例 8

[0420] 实施例 1 中,使用化合物 (B-40') 代替发光层中的化合物 (B-3'),除此之外,通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

[0421] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 2 所示。

[0422] 比较例 3

[0423] 使用公知的上述化合物 (CBP) 代替发光层的主体材料化合物 (A-7'),除此之外,通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

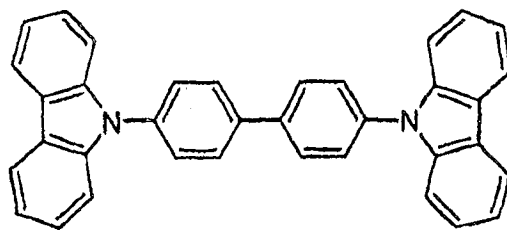
[0424] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 2 所示。

[0425] 比较例 4

[0426] 使用公知的下述化合物 (CzTT) 代替发光层的主体材料化合物 (A-7'),除此之外,通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

[0427] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 2 所示。

[0428]



[0429] 化合物 (CBP)

[0430] 比较例 5

[0431] 使用公知的上述化合物 (CTP) 代替发光层的主体材料化合物 (A-7'), 除此之外, 通过与实施例 1 同样的方法制备有机 EL 元件。

[0432] 与实施例 1 同样地测定电压、电流密度、亮度、发光效率、色度和半衰寿命。结果如表 2 所示。

[0433] 表 2

[0434]

	发光层的主体材料	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)	半衰寿命 (小时)
实施例 7	B-3'	7.8	0.47	101	21.6	(0.17, 0.37)	71
实施例 8	B-40'	7.5	0.44	103	23.6	(0.16, 0.37)	63
比较例 3	CBP	7.8	1.70	98	5.8	(0.16, 0.37)	19
比较例 4	CzTT	8.3	0.86	101	11.8	(0.16, 0.37)	9
比较例 5	CTP	12.4	10.9	87	0.8	(0.16, 0.37)	2

[0435] 表 2 的结果表明: 使用本发明的用于有机 EL 元件的材料得到的有机 EL 元件, 可得到高效率且长寿命的蓝色发光。

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN1918260B	公开(公告)日	2010-06-09
申请号	CN200480041937.8	申请日	2004-12-24
[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 川村久幸 池田秀嗣 细川地潮 荒金崇士 中村浩昭		
发明人	岩隈俊裕 川村久幸 池田秀嗣 细川地潮 荒金崇士 中村浩昭		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 H01L51/0078 H01L51/0085 H01L51/5092 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/1059 H01L51/0059 H01L2251/308 H05B33/14 C09K2211/1044 H01L51/0081 H01L51/5016 Y10S428/917		
优先权	2003432759 2003-12-26 JP		
其他公开文献	CN1918260A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供含有特定结构的化合物的用于有机电致发光元件的材料，以及使用该材料的有机电致发光元件，所述元件在阴极和阳极之间夹持着至少具有发光层的由一层或多层构成的有机薄膜层，该有机薄膜层的至少一层含有上述用于有机电致发光元件的材料，可提供发光效率高、没有像素缺陷，耐热性优异，且寿命长的有机电致发光元件。

