



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103988329 B

(45)授权公告日 2016.07.13

(21)申请号 201280060913.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.11.22

H01L 51/50(2006.01)

(30)优先权数据

C07F 19/00(2006.01)

2011-271173 2011.12.12 JP

C09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07F 5/02(2006.01)

2014.06.10

C07F 7/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/JP2012/080303 2012.11.22

CN 1914747 A, 2007.02.14,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2011147722 A1, 2011.06.23,

W02013/088934 JA 2013.06.20

CN 102077382 A, 2011.05.25,

(73)专利权人 新日铁住金化学株式会社

JP 4323935 B2, 2009.09.02,

地址 日本东京都

STELVIO PAPETTI ET AL. A new series of organoboranes. V. Some Chemistry of Cyclic Silyl Carboranes.《INORGANIC CHEMISTRY》.1964, 第3卷(第10期), 1444-1447.

(72)发明人 多田匡志 甲斐孝弘 浅利彻

审查员 吴朦朦

小川淳也

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

权利要求书1页 说明书31页 附图1页

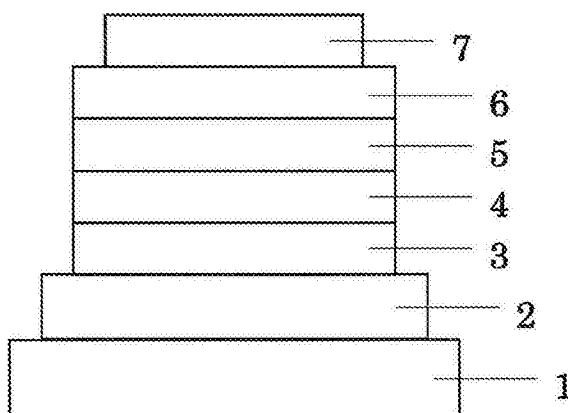
代理人 金世煜 赵曦

(54)发明名称

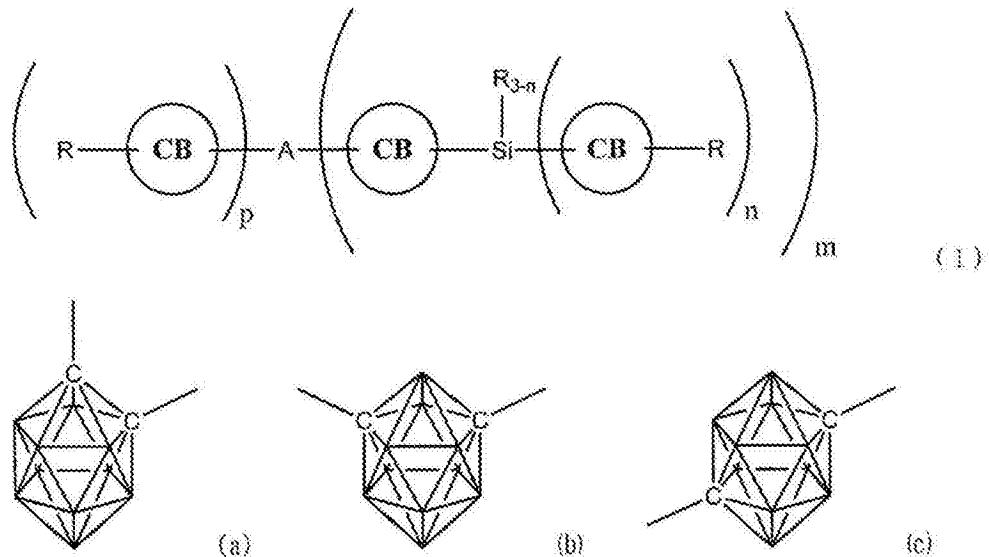
有机场致发光元件用材料和使用其的有机场致发光元件

(57)摘要

本发明提供改善元件的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简略的构成的有机场致发光元件(有机EL元件)。该有机场致发光元件在基板上层叠阳极、有机层和阴极而成,其特征在于,在选自发光层、空穴传输层、电子传输层、电子阻挡层和空穴阻挡层中的至少一个有机层中含有碳硼烷化合物,所述碳硼烷化合物具有至少一个碳硼烷环,其碳上具有甲硅烷基。

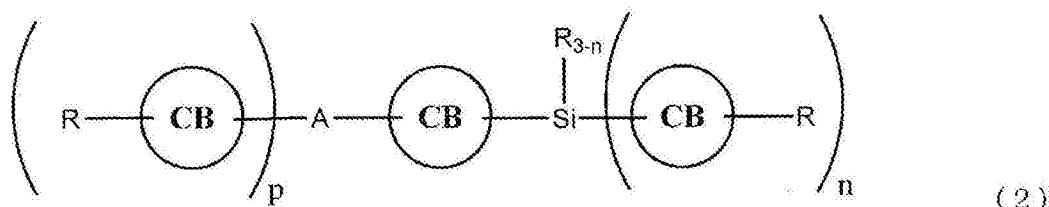


1. 一种有机场致发光元件用材料，由通式(1)表示的碳硼烷化合物构成，



通式(1)中,环CB表示由式(a)、式(b)或式(c)中的任一个表示的 $-C_2B_{10}H_{10}-$ 的2价的碳硼烷基,在分子内存在多个环CB时可以相同也可以不同;R表示取代或未取代的碳原子数1~12的脂肪族烃基、取代或未取代的碳原子数6~50的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~50的芳香族杂环基,多个R可以相同也可以不同;A表示直接键合、 $Si(R)_d$ 基、取代或未取代的碳原子数6~50的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~50的芳香族杂环基,但除了 $p+m$ 为2时以外不为直接键合,为直接键合以外的基团时,为 $p+m$ 价的基团, $Si(R)_d$ 基的R与上述的R意义相同,d为4-($p+m$)的整数;p表示0~3的整数,m表示1~4的整数,n表示0~3的整数, $p+m$ 表示1~4的整数。

2.根据权利要求1所述的有机场致发光元件用材料,由通式(2)表示的碳硼烷化合物构成,



通式(2)中,环CB、R、A与通式(1)的环CB、R、A意义相同,p表示0~3的整数,n表示0~3的整数。

3. 根据权利要求1所述的有机致发光元件用材料，其中，通式(1)中， m 为1，环CB为由式(b)表示的2价的碳硼烷基。

4. 根据权利要求1所述的有机场致发光元件用材料，其中，通式(1)中， p 为0。

5. 一种有机场致发光元件，在基板上层叠阳极、有机层和阴极而成，其特征在于，在选自发光层、空穴传输层、电子传输层、电子阻挡层和空穴阻挡层中的至少一个层中含有权利要求1~4中任一项所述的有机场致发光元件用材料。

6. 根据权利要求5所述的有机场致发光元件，其特征在于，在发光层中含有所述有机场致发光元件用材料和磷光发光掺杂剂。

有机场致发光元件用材料和使用其的有机场致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型有机场致发光元件用材料和使用其的有机场致发光元件,详细而言,涉及对由有机化合物形成的发光层施加电场而释放光的薄膜型设备。

背景技术

[0002] 通常,作为有机场致发光元件(以下,称为有机EL元件)的最简单的结构是由发光层和夹持该层的一对对置电极构成。即,有机EL元件中,利用如下现象:如果在两电极间施加电场,则电子从阴极注入且空穴从阳极注入,它们在发光层进行复合,释放光。

[0003] 近年来,对使用了有机薄膜的有机EL元件进行了开发。特别是为了提高发光效率,而以提高从电极注入载流子的效率为目的进行电极的种类的最优化,通过对在电极间以薄膜的形式设置由芳香族二胺形成的空穴传输层和由8-羟基喹啉铝配合物(以下,称为Alq3)形成的发光层而成的元件进行开发,从而与以往使用蒽等的单晶的元件相比,发光效率得到大幅度的改善,因此以在对具有自发光·高速响应性之类的特征的高性能平板中实用化为目标而继续发展。

[0004] 另外,作为提高元件的发光效率的尝试,也在研究使用磷光而不使用荧光。以上述的设有由芳香族二胺形成的空穴传输层和由Alq3形成的发光层的元件为代表的大量元件是利用荧光发光的元件,但通过使用磷光发光,即利用来自三重激发态的发光,从而与以往的使用荧光(一重)的元件相比,可期待提高3~4倍左右的效率。为了这个目的,研究了将香豆素衍生物、二苯甲酮衍生物制成立光层,但只得到极低的亮度。另外,作为利用三重态的尝试,研究了使用铕配合物,但这也没能达到高效率的发光。近年来,像专利文献1所列举的那样,以发光的高效率化、长寿命化为目的围绕铱配合物等有机金属配合物进行了大量研究。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2003-515897号公报

[0008] 专利文献2:W001/041512A

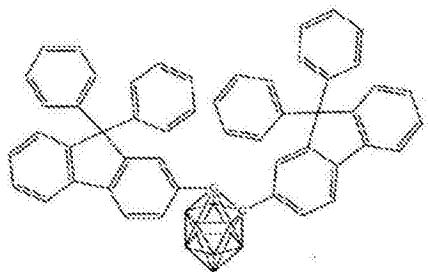
[0009] 专利文献3:日本特开2005-166574号公报

[0010] 为了得到高发光效率,与上述掺杂剂材料同时使用的主体材料变得重要。作为主体材料提出的代表性例子,可举出专利文献2中介绍的咔唑化合物的4,4'-双(9-咔唑基)联苯(以下,称为CBP)。使用CBP作为三(2-苯基吡啶)铱配合物(以下,称为1r(ppy)3)所代表的绿色磷光发光材料的主体材料时,由于CBP容易流过空穴而难以流过电子的特性,所以电荷注入平衡崩溃,过量的空穴流出到电子传输层侧,作为结果,来自1r(ppy)3的发光效率降低。

[0011] 如上所述,为了在有机EL元件中得到高发光效率,需要具有高的三重态激发能、且两种电荷(空穴·电子)注入传输特性取得平衡的主体材料。并且,期望电化学稳定的、具备高耐热性和优异的非晶稳定性的化合物,寻求更进一步的改进。

[0012] 专利文献3中,作为有机EL元件的电子传输材料,公开了以下所示的碳硼烷化合物。

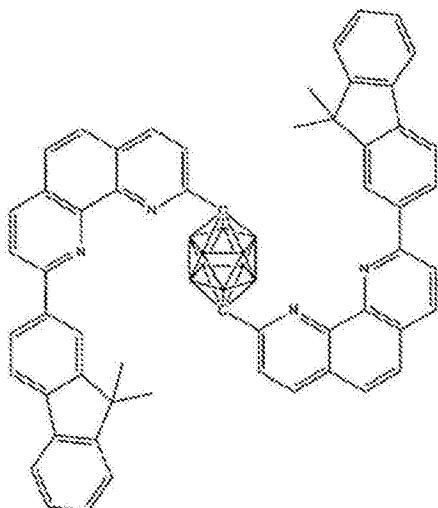
[0013]



[0014] 然而,对于该碳硼烷化合物,仅公开了在碳硼烷的碳上具有芳香族烃基的化合物,并没有公开在碳硼烷的一个碳上具有甲硅烷基的化合物作为有机EL元件用材料的有用性。

[0015] 专利文献3中,作为有机EL元件的电子传输材料,公开了以下所示的碳硼烷化合物。

[0016]



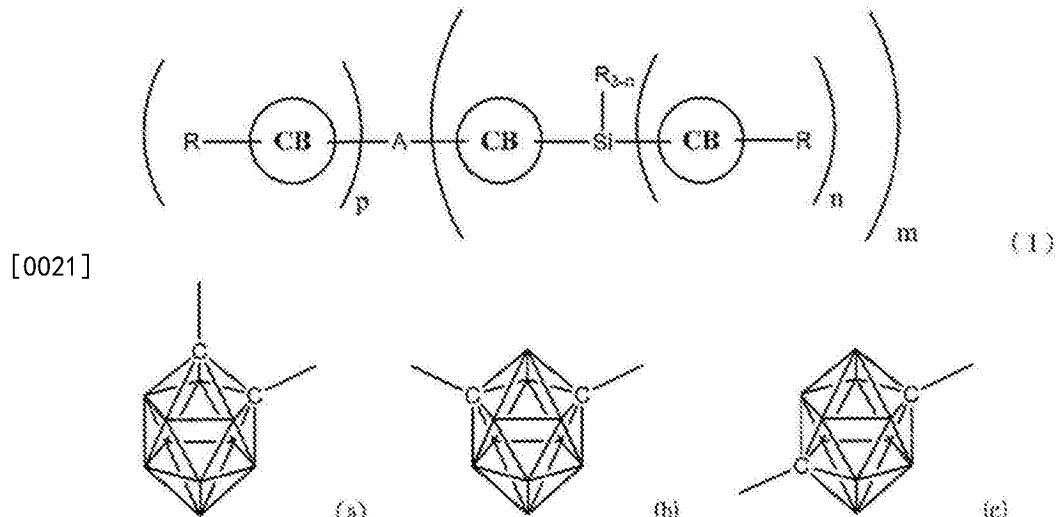
[0017] 然而,该碳硼烷化合物仅公开了在碳硼烷的碳上具有芳香族杂环基的化合物,并没有公开在碳硼烷的一个碳上具有甲硅烷基的化合物作为有机EL用材料的有用性。

发明内容

[0018] 为了将有机EL元件应用于平板显示器等显示元件,需要在改善元件的发光效率的同时,充分确保驱动时的稳定性。本发明鉴于上述现状,目的在于提供高效率且具有高驱动稳定性的实用上有用的有机EL元件以及适合于它的有机EL元件用材料。

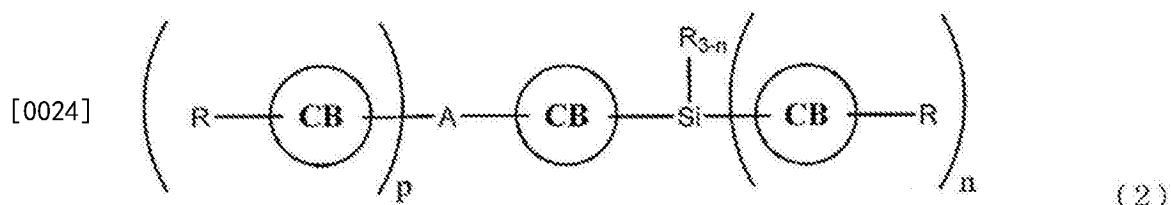
[0019] 本发明人等进行了深入研究,结果发现通过使用在碳硼烷的一个碳上具有甲硅烷基的化合物作为有机EL元件用材料,显示优异的特性,从而完成了本发明。

[0020] 本发明涉及由通式(1)表示的碳硼烷化合物构成的有机场致发光元件用材料。



[0022] 通式(1)中,环CB表示由式(a)、式(b)或式(c)中的任一个表示的 $-C_2B_{10}H_{10}-$ 的2价的碳硼烷基,在分子内存在多个环CB时可以相同也可以不相同。R表示氢、取代或未取代的碳原子数1~12的脂肪族烃基、取代或未取代的碳原子数6~50的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~50的芳香族杂环基,多个R可以相同也可以不同。A表示直接键合、氢、取代或未取代的碳原子数1~12的脂肪族烃基、取代或未取代的Si(R)_d基、取代或未取代的碳原子数6~50的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~50的芳香族杂环基,但除了p+m为1时以外不为氢,除了p+m为2时以外不为直接键合,为氢和直接键合以外的基团时,为p+m价的基团,Si(R)_d基的R与上述的R意义相同,d是4-(p+m)的整数。p表示0~3的整数,m表示1~4的整数,n表示0~3的整数,p+m表示1~4的整数。

[0023] 作为由通式(1)表示的碳硼烷化合物,可举出由通式(2)表示的碳硼烷化合物。



[0025] 通式(2)中,环CB、R、A与通式(1)的环CB、R、A意义相同,p表示0~3的整数,n表示0~3的整数。

[0026] 通式(1)中,环CB优选为由式(b)表示的2价的碳硼烷基,优选m为1或p为0。

[0027] 另外,本发明是在基板上层叠阳极、有机层和阴极而成的有机场致发光元件,其特征在于,在选自发光层、空穴传输层、电子传输层、电子阻挡层和空穴阻挡层中的至少一个层中含有技术方案1~4中任一项所述的有机场致发光元件用材料。这里,上述有机场致发光元件用材料优选存在于含有磷光发光掺杂剂的发光层中。

附图说明

[0028] 图1是表示有机EL元件的一个结构例的剖视图。

[0029] 图2是表示碳硼烷化合物的¹H-NMR图。

具体实施方式

[0030] 本发明的有机EL元件用材料是由上述通式(1)表示的碳硼烷化合物。该碳硼烷化合物具有由式(a)、(b)或(c)中的任一个表示的结构的2个碳原子和10个硼烷原子构成的球状结构(环CB)作为基本骨架。例如,由通式(1)表示的碳硼烷化合物中,p=0,m=1,n=0时,为A-(环CB)-SiR₃-,即由A-C₂H₁₀B₁₀-SiR₃的分子式表示。2价的碳硼烷基由式(a)、(b)或(c)中的任一个表示,具有-C₂H₁₀B₁₀-的化学式。以下,也将由式(a)、(b)或(c)表示的2价的碳硼烷基称为碳硼烷基(a)、(b)或(c)。

[0031] 通式(1)中,p表示0~3的整数,m表示1~4的整数,n表示0~3的整数,p+m为1~4的整数。优选p为1~2且m为1,p为0且m为1~2或者p+m为2~3,n可以为0~2。

[0032] 另外,作为通式(1)的优选例,可举出通式(2)。另外,作为通式(1)的优选例,可举出环CB为碳硼烷基(b)的情况。

[0033] 通式(1)~(2)中,共同的符号具有相同的意义。R表示氢、取代或未取代的碳原子数1~12的脂肪族烃基、取代或未取代的碳原子数6~50的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~50芳香族杂环基、R存在多个时,可以相同也可以不同。

[0034] R为脂肪族烃基时,作为其具体例,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基,可以是直链也可以是支链,也可以是脂环式。优选为碳原子数1~8的脂肪族烃基。具体而言,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基、甲基环己基等。

[0035] 上述脂肪族烃基具有取代基时,取代基的总数为1~6。优选为1~4,更优选为1~2。另外,取代基具有2个以上的取代基时,它们可以相同也可以不同。另外,上述脂肪族烃基的碳原子数的计算中,具有取代基时,包含该取代基的碳原子数。

[0036] 作为其优选取代基,可举出碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数2~7的酰基、碳原子数6~18的芳基、或碳原子数3~18的杂芳基。更优选地举出碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数2~5的酰基、碳原子数6~12的芳基、或碳原子数3~12的杂芳基,作为具体例,可例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、乙酰基、丙酰基、苯基、萘基、吡啶基、哌啶基、三嗪基、吲哚基、咔唑基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基等。

[0037] 接下来,对R为芳香族烃基或芳香族杂环基的情况进行说明。

[0038] 芳香族烃基或芳香族杂环基是碳原子数6~50的芳香族烃基或碳原子数3~50的芳香族杂环基。作为其具体例,可举出从苯、萘、芴、吡啶、嘧啶、三嗪、吲哚、喹啉、异喹啉、喹喔啉、萘啶、咔唑、吲哚咔唑、吖啶、邻菲罗啉、吩嗪、苯并呋喃、二苯并呋喃、咕吨、二苯并[b,e][1,4]对二噁英(oxanthrene)、吩噁嗪、苯并噻吩、二苯并噻吩、噻吨、噻蒽、吩噁噻、吩噁嗪,或将它们多个连接而成的芳香族化合物除去一个氢而产生的1价基团,优选为从选自苯、吡啶,三嗪、咔唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩中的芳香族化合物除去一个氢而产生的1价基团,更优选为从选自苯、和咔唑中的芳香族化合物或这些多个连接而成的芳香族化合物除去一个氢而产生的1价基团。将上述芳香族化合物多个连接时,它们可以相同也可以不同。为芳香环多个连接而成的芳香族化合物产生的基团时,连接的个数优选为2~5,更优选为2或3。作为从上述多个连接而成的芳香族化合物除去氢而产生的基团的具体例,可举出联苯、三联苯、苯基吡啶、二苯基吡啶、联吡啶、二苯基嘧啶、二苯基三嗪、苯基萘、二苯基萘、二苯基芴等。

[0039] 上述芳香族烃基或芳香族杂环基具有取代基时,取代基的总数为1~10。优选为1~6,更优选为1~4。或取代基具有2个以上的取代基时,它们可以相同也可以不同。另外,上

述芳香族烃基或芳香族杂环基的碳原子数的计算中,具有取代基时,包含该取代基的碳原子数。

[0040] 作为其优选取代基,可举出碳原子数1~10的烷基、碳原子数3~10的环烷基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数2~7的酰基、或碳原子数12~24的二芳基氨基。更优选地举出碳原子数1~4的烷基、碳原子数3~8的环烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数2~5的酰基、或碳原子数12~20的二芳基氨基,作为具体例,可例示甲基、乙基、丙基、丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、乙酰基、丙酰基、二苯基氨基等。

[0041] 通式(1)~(3)中,A表示直接键合、氢、 $p+m$ 价的取代或未取代的碳原子数1~12的脂肪族烃基、 $p+m$ 价的 $Si(R)_d$ 基、 $p+m$ 价的取代或未取代的碳原子数6~50的芳香族烃基、 $p+m$ 价的取代或未取代的碳原子数3~50的芳香族杂环基。其中, $p+m$ 为2以上的整数时A不为氢,为2以外的整数时A不为直接键合。而且, $p+m$ 即使为1或2,A有时为氢和直接键合以外的 $p+m$ 价的基团。 $Si(R)_d$ 基的R与上述意义相同,d为按4-($p+m$)计算的整数。

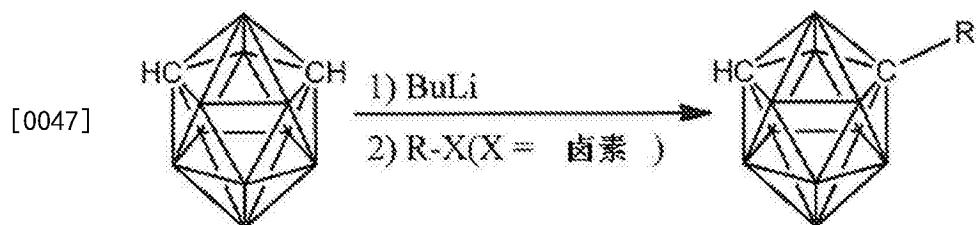
[0042] A为 $p+m$ 价的取代或未取代的脂肪族烃基时,作为其具体例,解释为从上述R的说明中的脂肪族烃基除去 $p+m-1$ 个氢的基团,具有取代基时的取代基也相同。

[0043] A为 $Si(R)_d$ 基时,其 Si 上的R的总数d为4-($p+m$),R为2以上时,它们可以相同也可以不同。作为该R的具体例,与上述通式(1)R的说明相同,具有取代基时的取代基也相同。

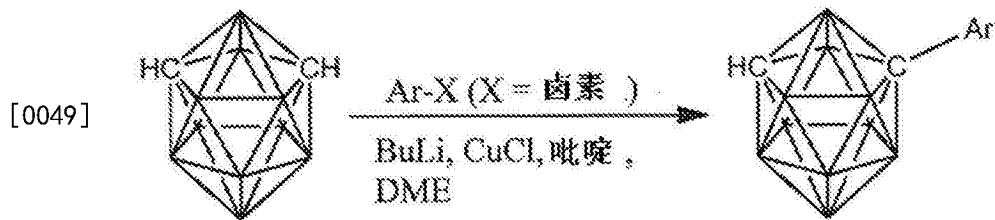
[0044] 作为 $Si(R)_d$ 基中的优选的R,可举出碳原子数1~10的烷基、碳原子数3~10的环烷基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数6~18的芳基、或碳原子数3~18的杂芳基。更优选地举出碳原子数1~8的烷基、碳原子数3~8的环烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数6~12的芳香族烃基、碳原子数3~14的芳香族杂环基,作为具体例,可例示甲基、乙基、丙基、丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、苯基、萘基、吡啶基、哌啶基、三嗪基、吲哚基、咔唑基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基等。

[0045] 接下来,A为 $p+m$ 价的取代或未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基时,理解为从上述R的说明中的芳香族烃基或芳香族杂环基除去 $p+m-1$ 个氢而成的基团,具有取代基时的取代基相同。

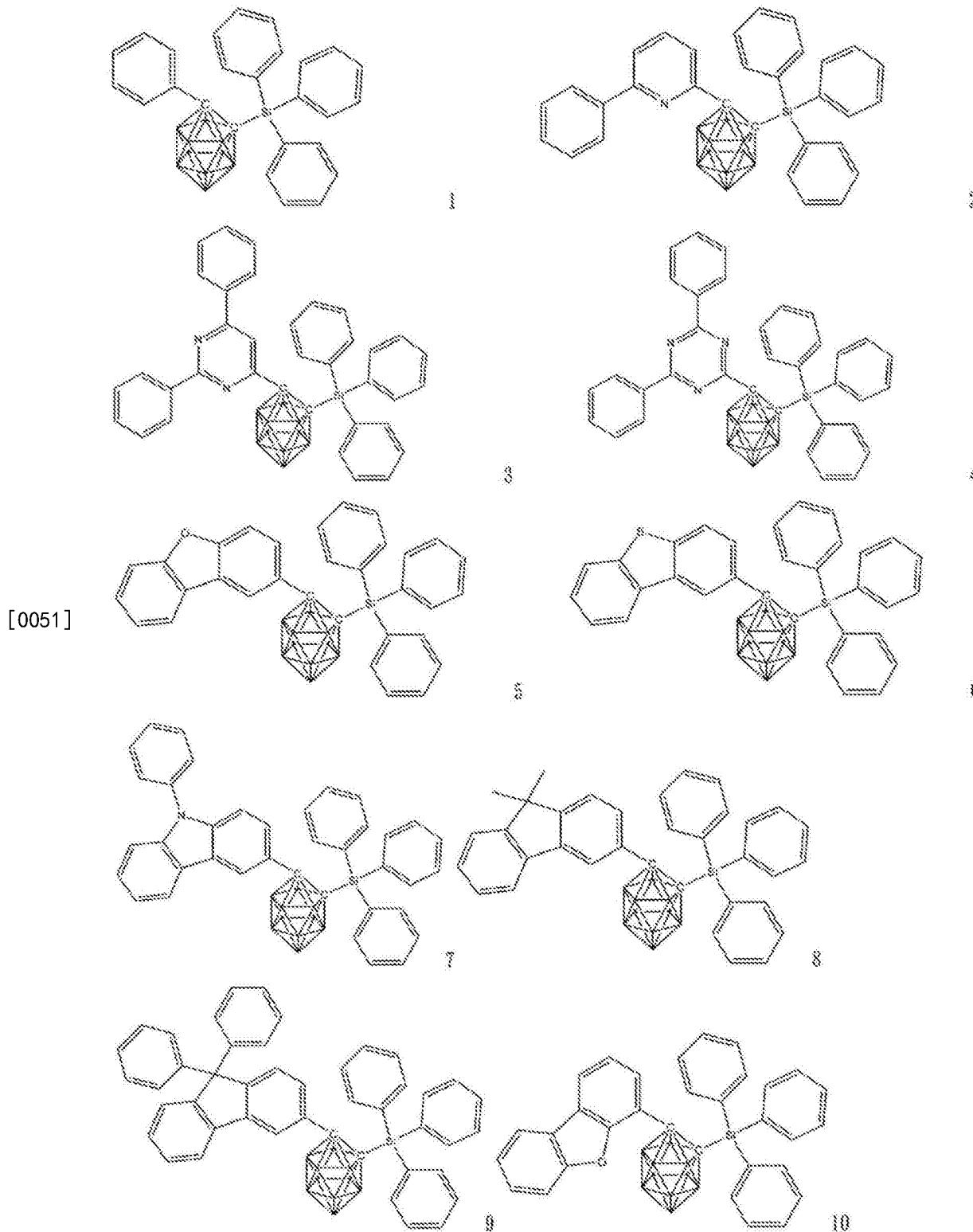
[0046] 由通式(1)~(2)表示的骨架中,碳硼烷上的取代基为烷基所示的骨架可以参考J.Org.Chem.1999,64,1045所示的合成例,通过以下的反应式合成。

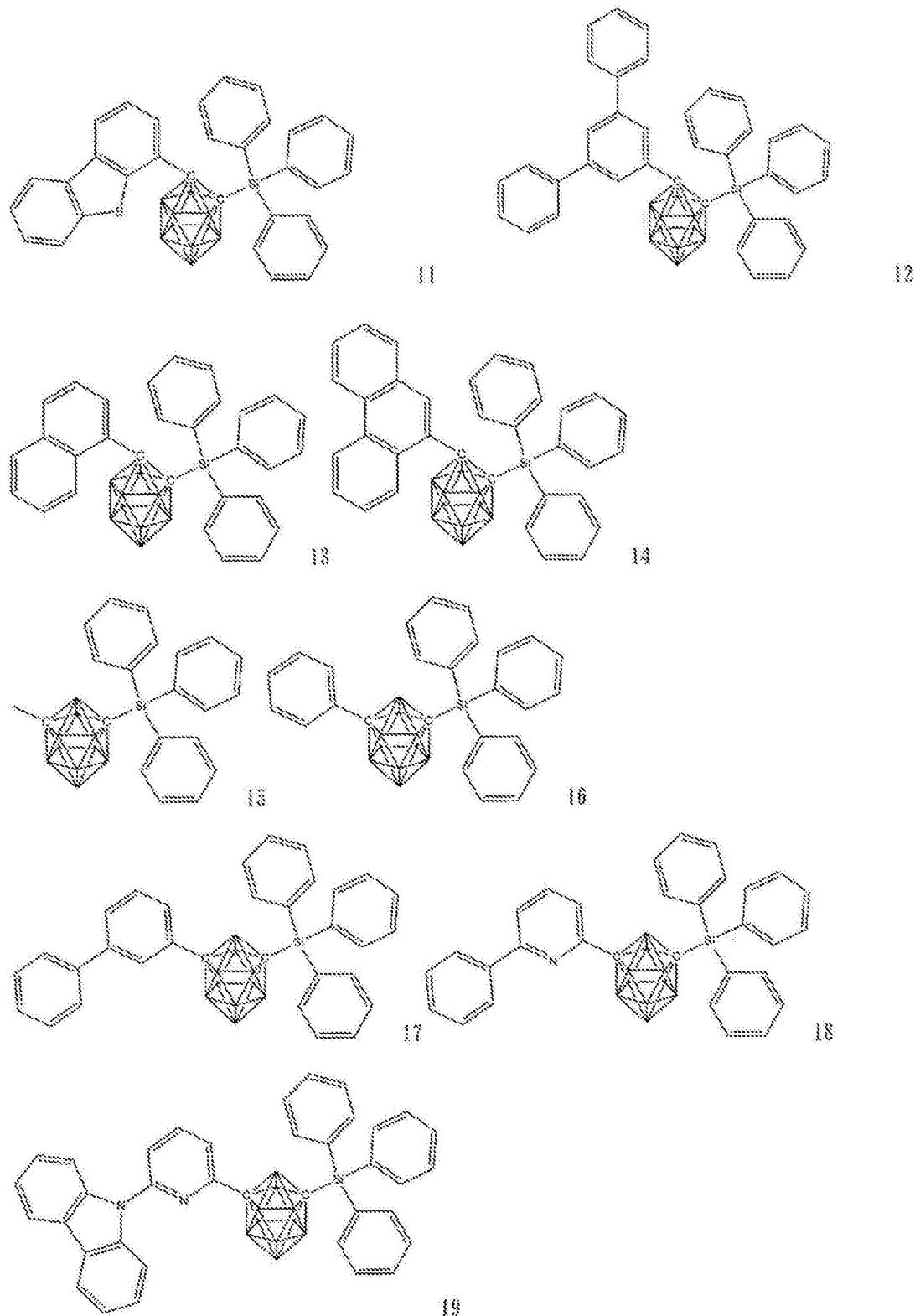


[0048] 由通式(1)~(2)表示的骨架中,碳硼烷上的取代基为芳香族烃基或芳香族杂环基所示的骨架可以参考Inorg.Chem.2011,50,5485所示的合成例,通过以下的反应式合成。

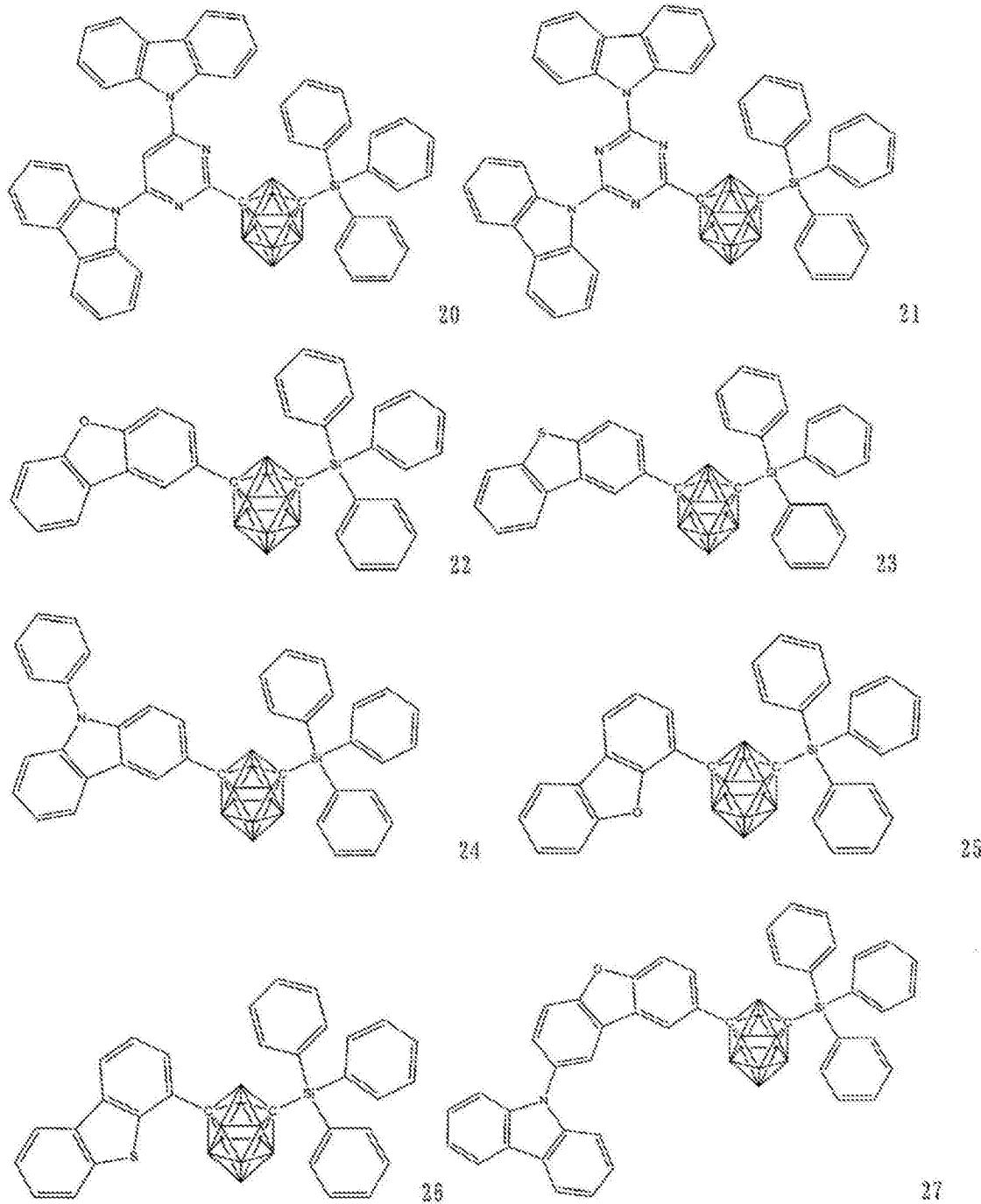


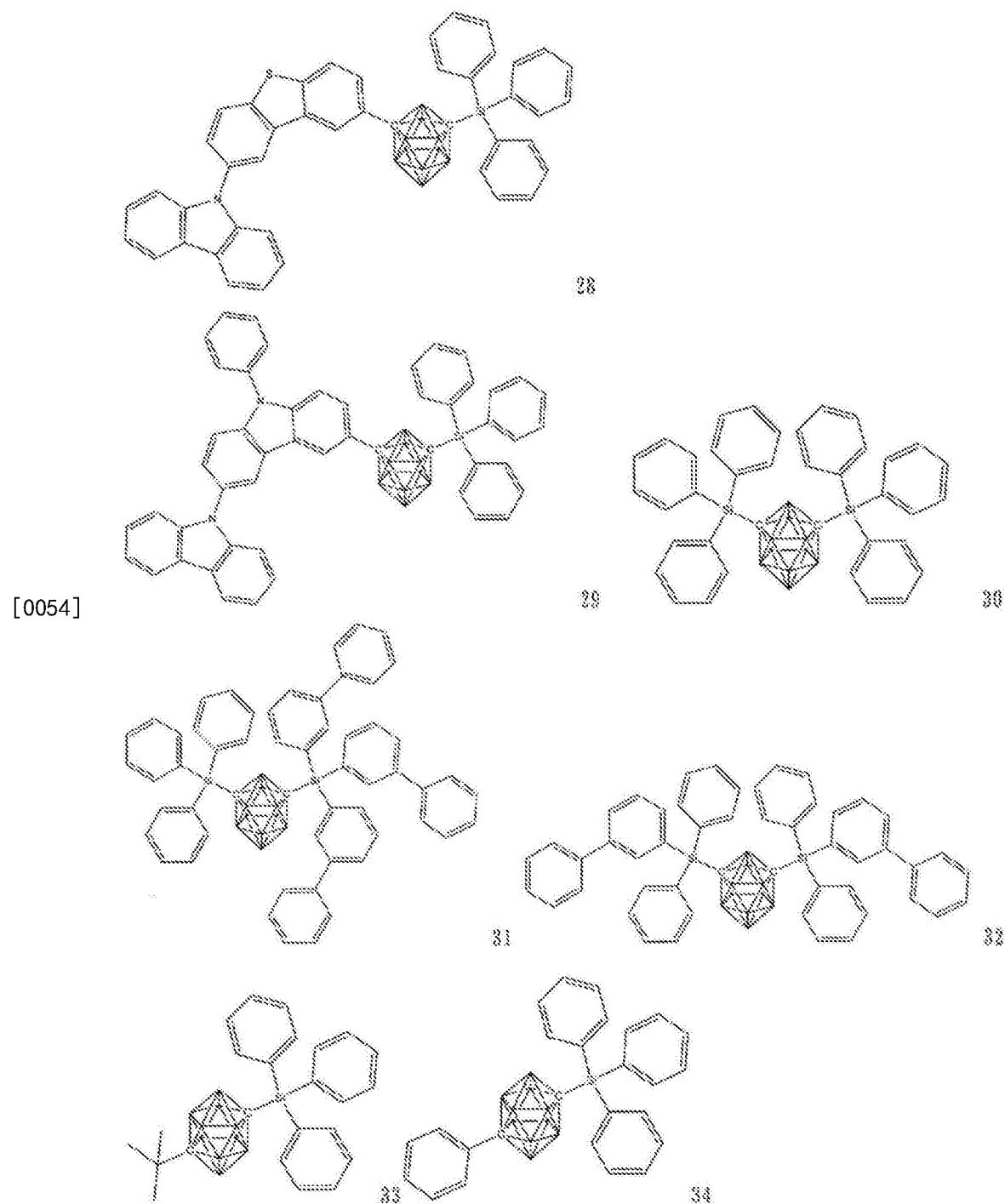
[0050] 以下示出由通式(1)~(2)表示的化合物的具体的例子,但不受这些例示所限定。

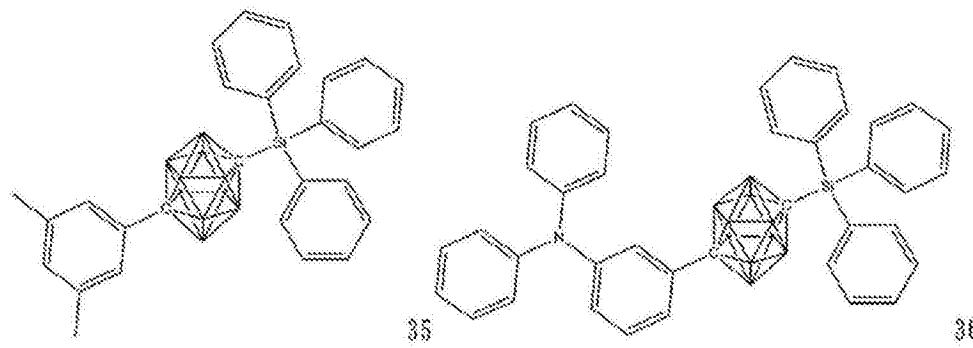




[0053]

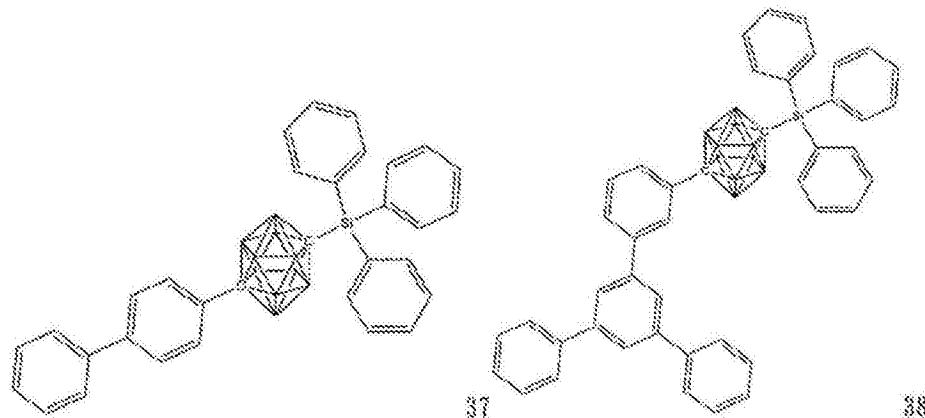






35

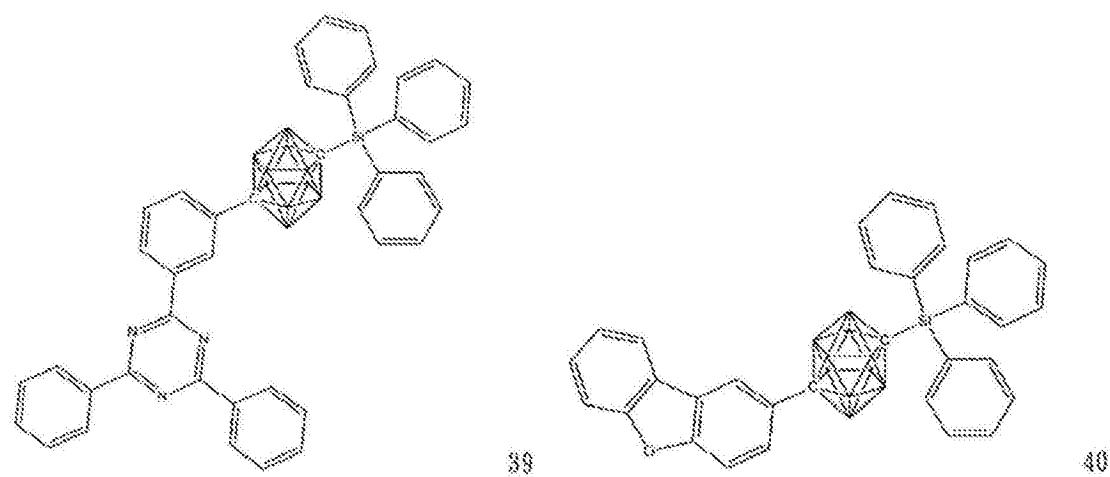
36



37

38

[0055]

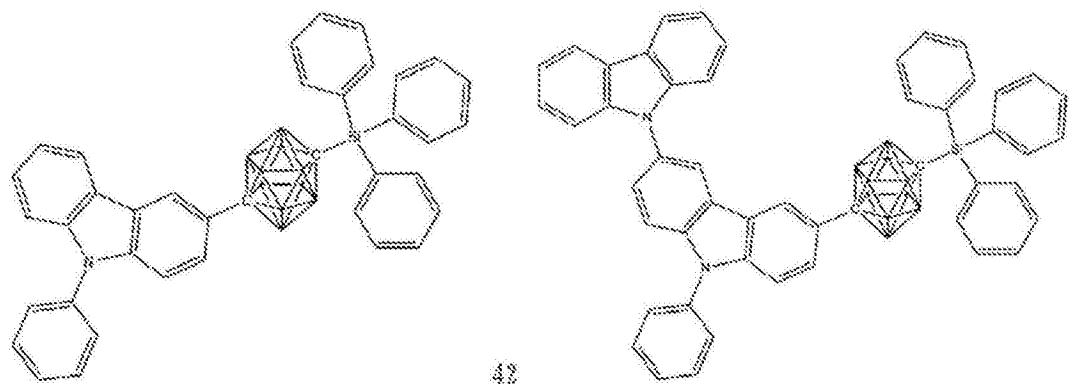


39

40

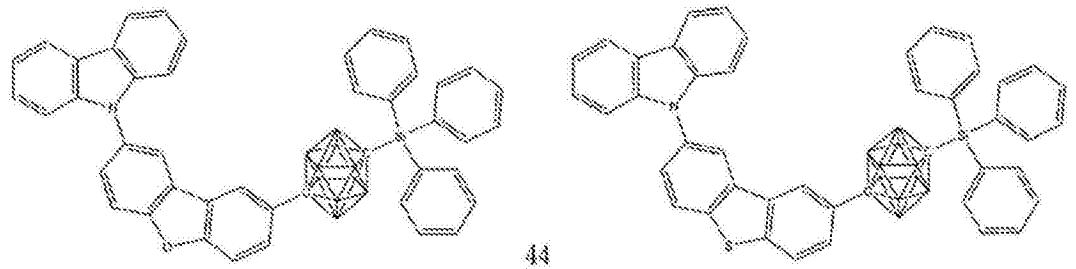
41

[0056]



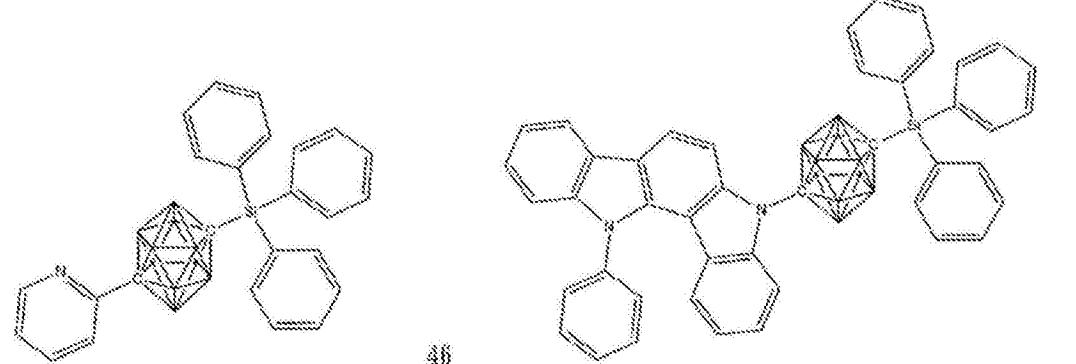
42

43



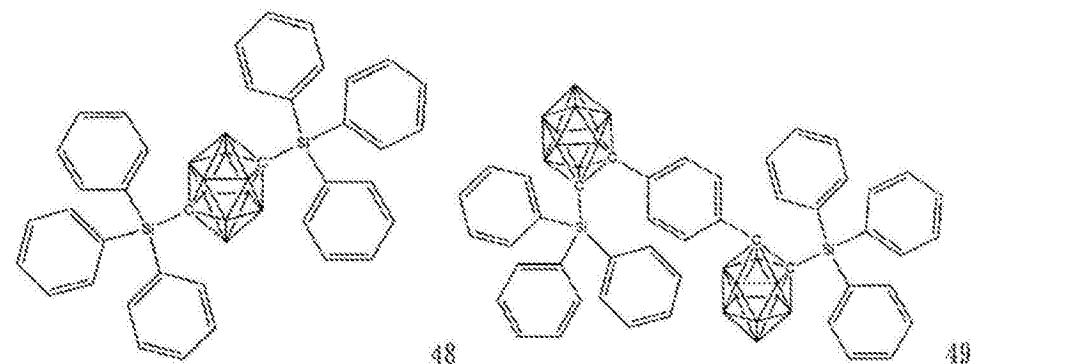
44

45



46

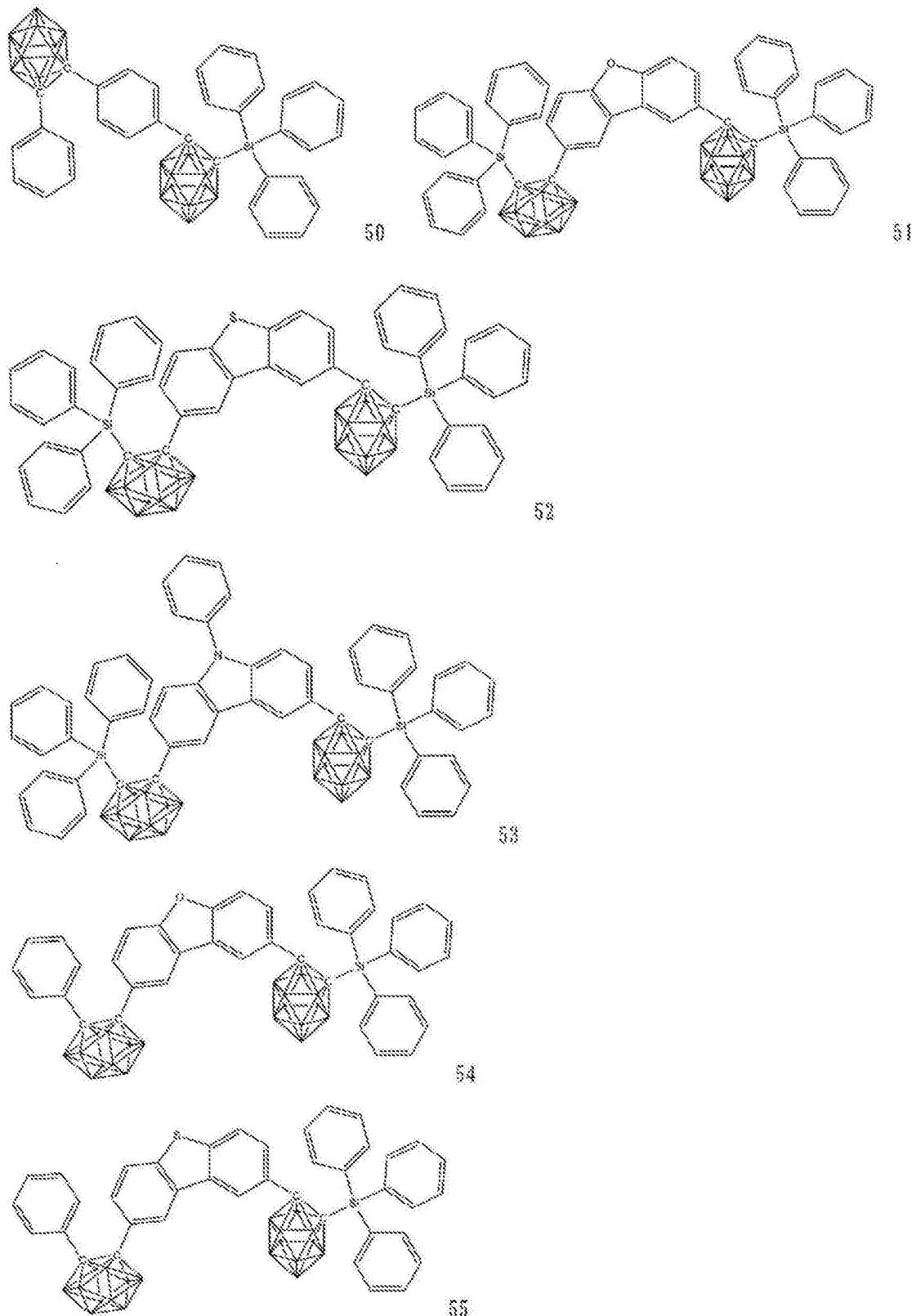
47

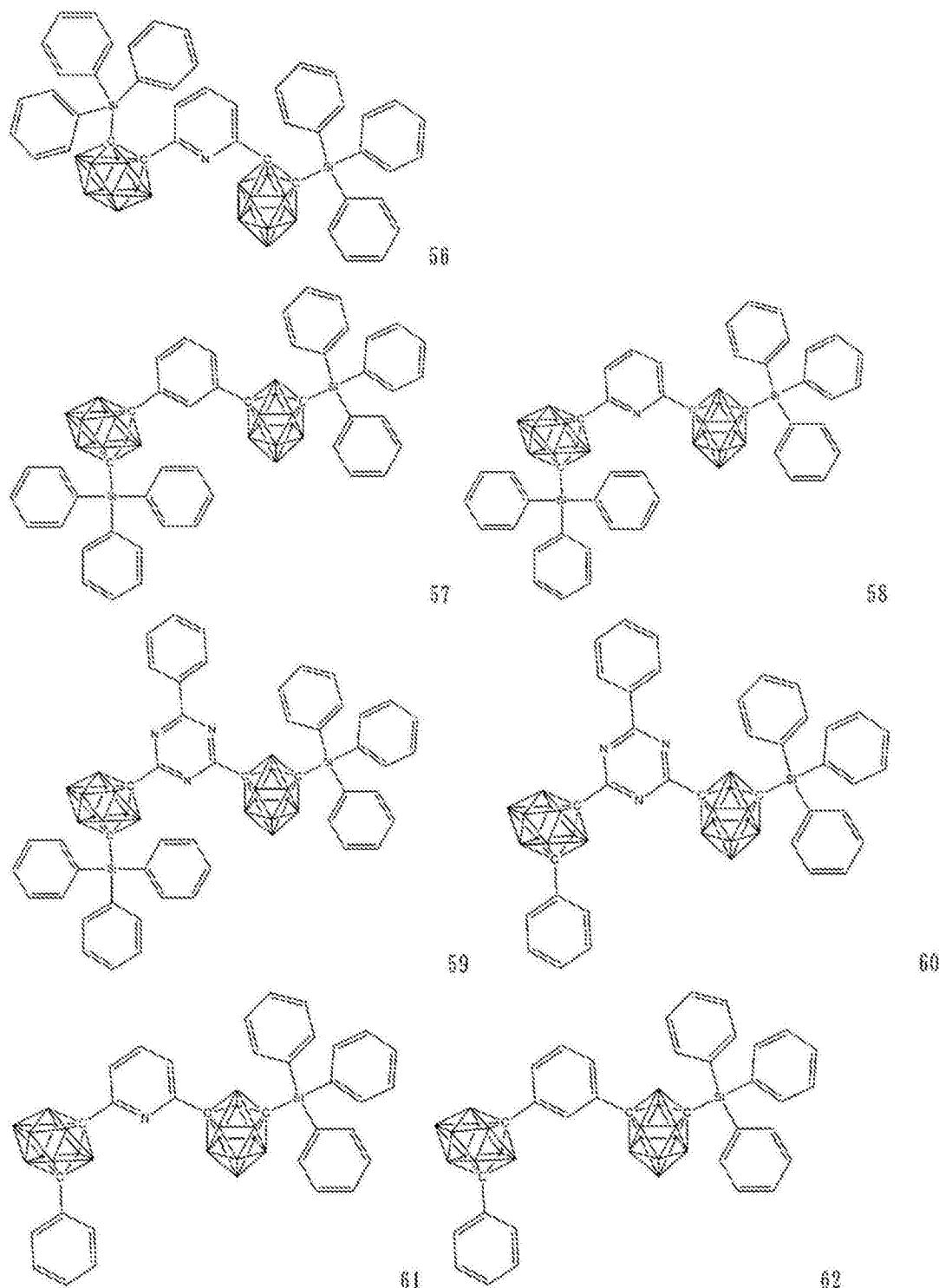


48

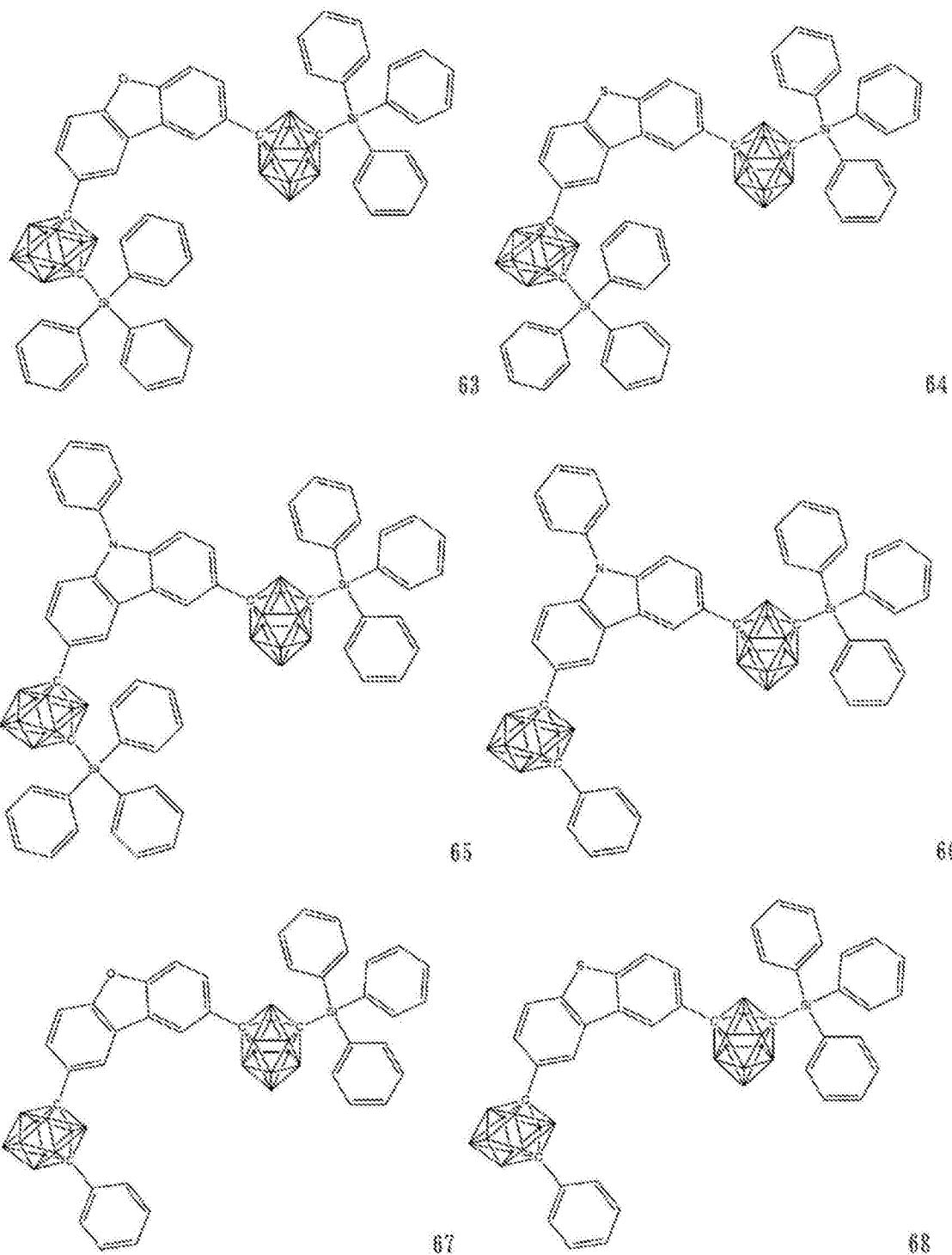
49

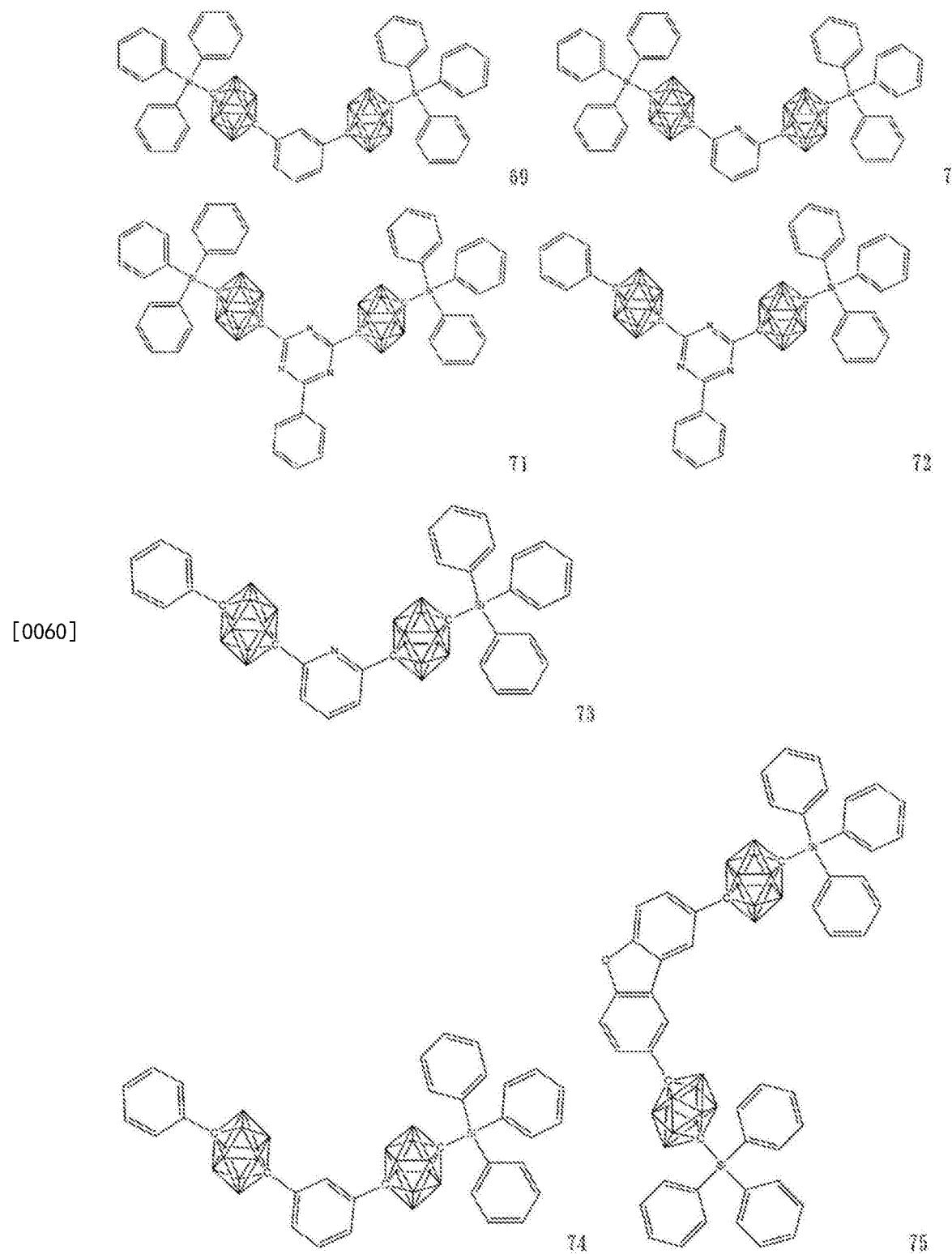
[0057]



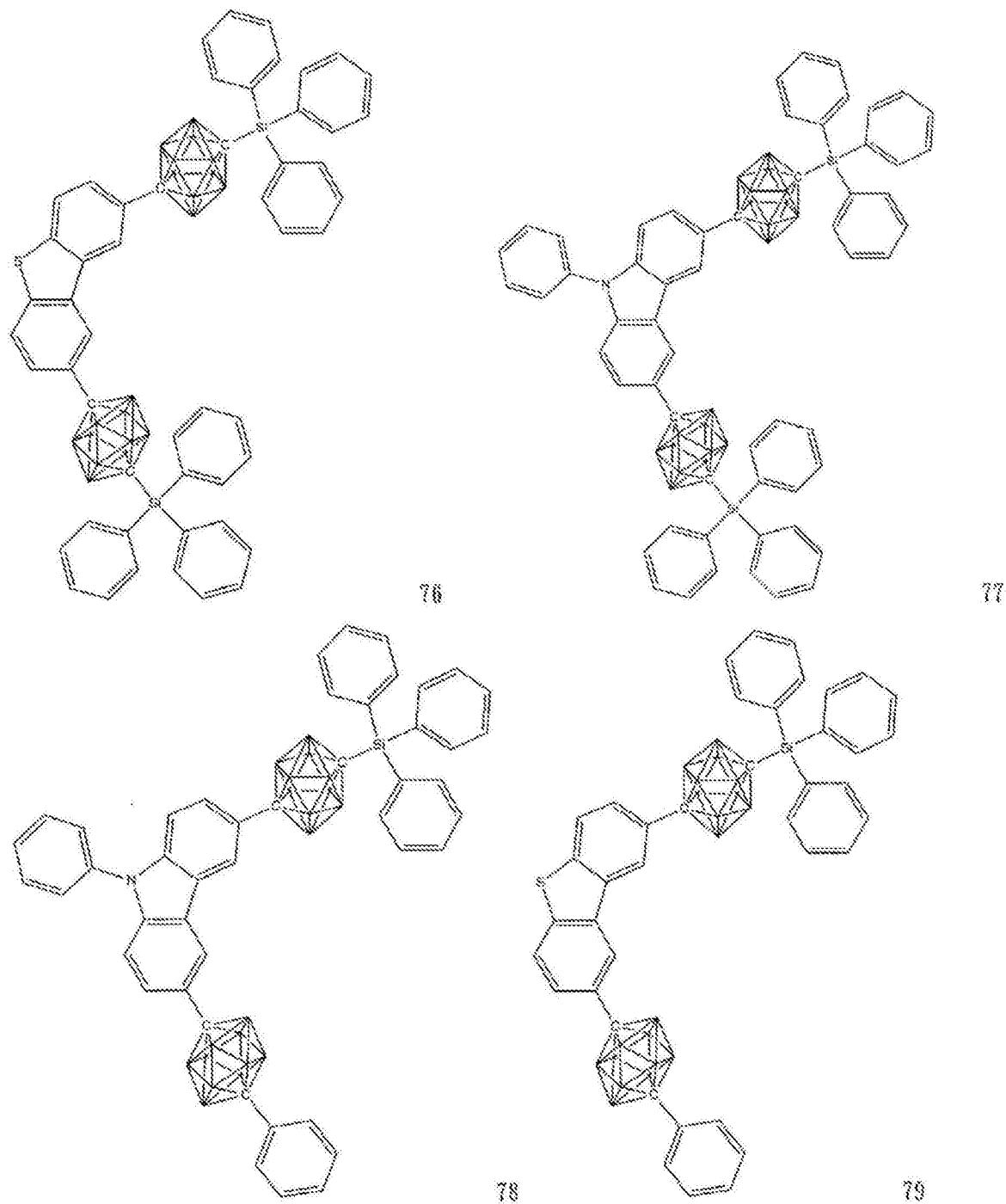


[0059]

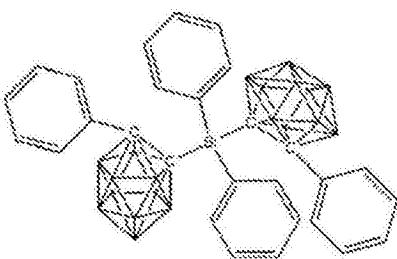
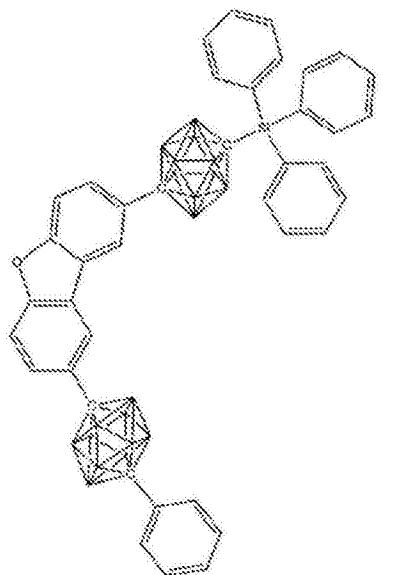




[0061]

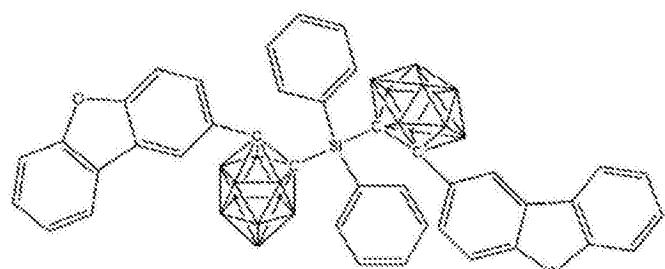


[0062]

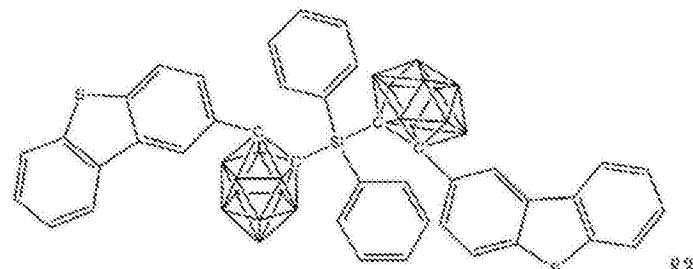


80

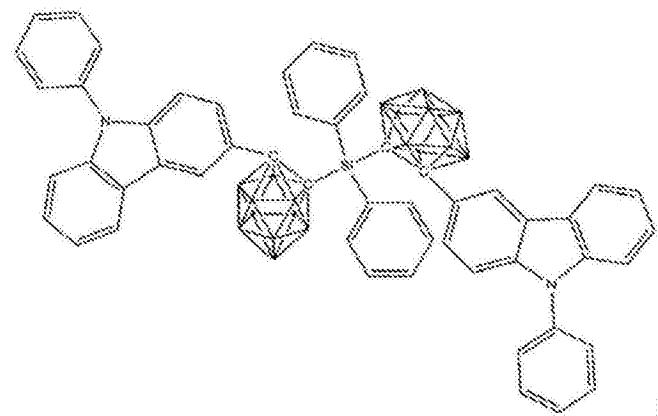
三



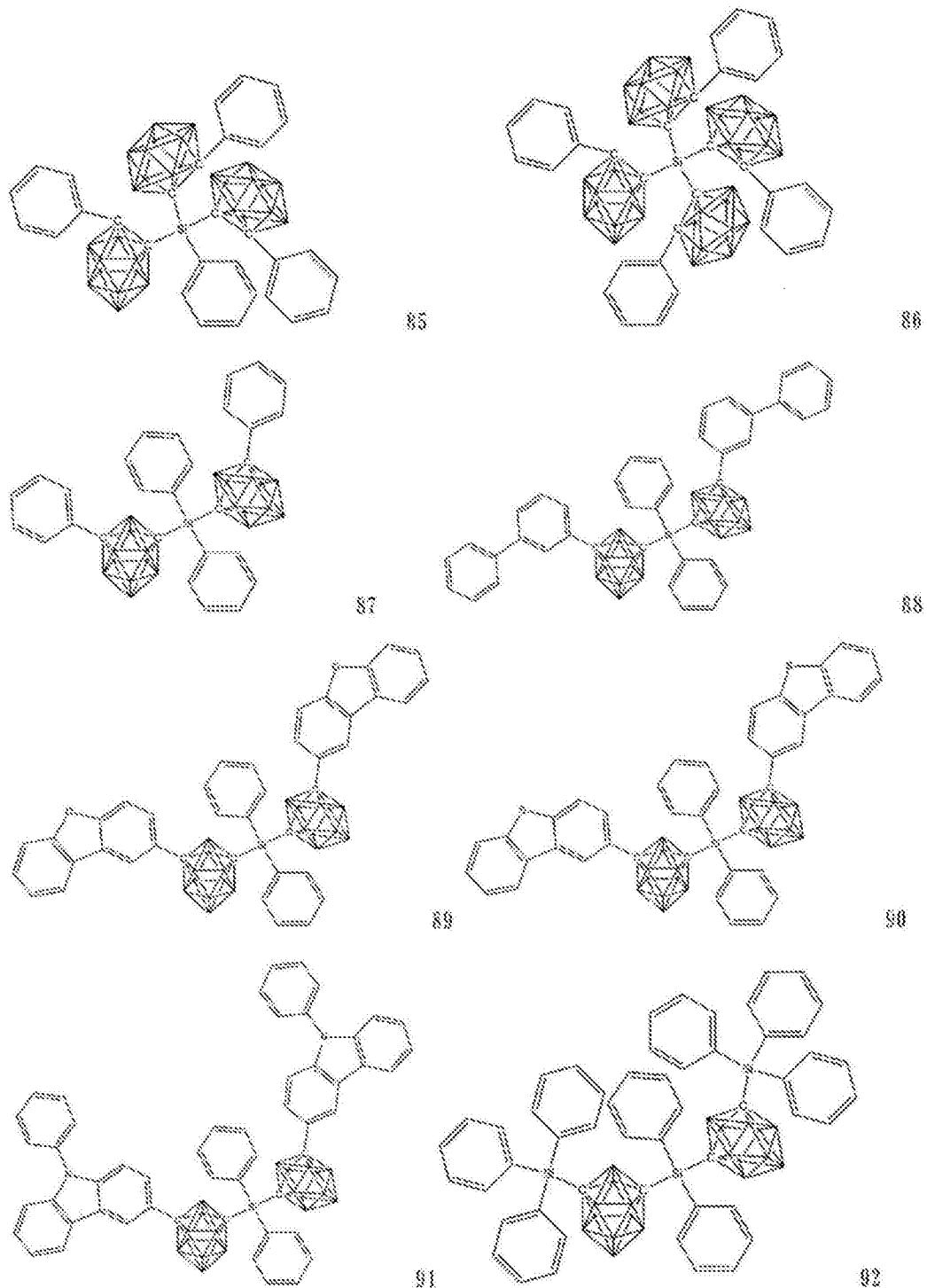
88



1

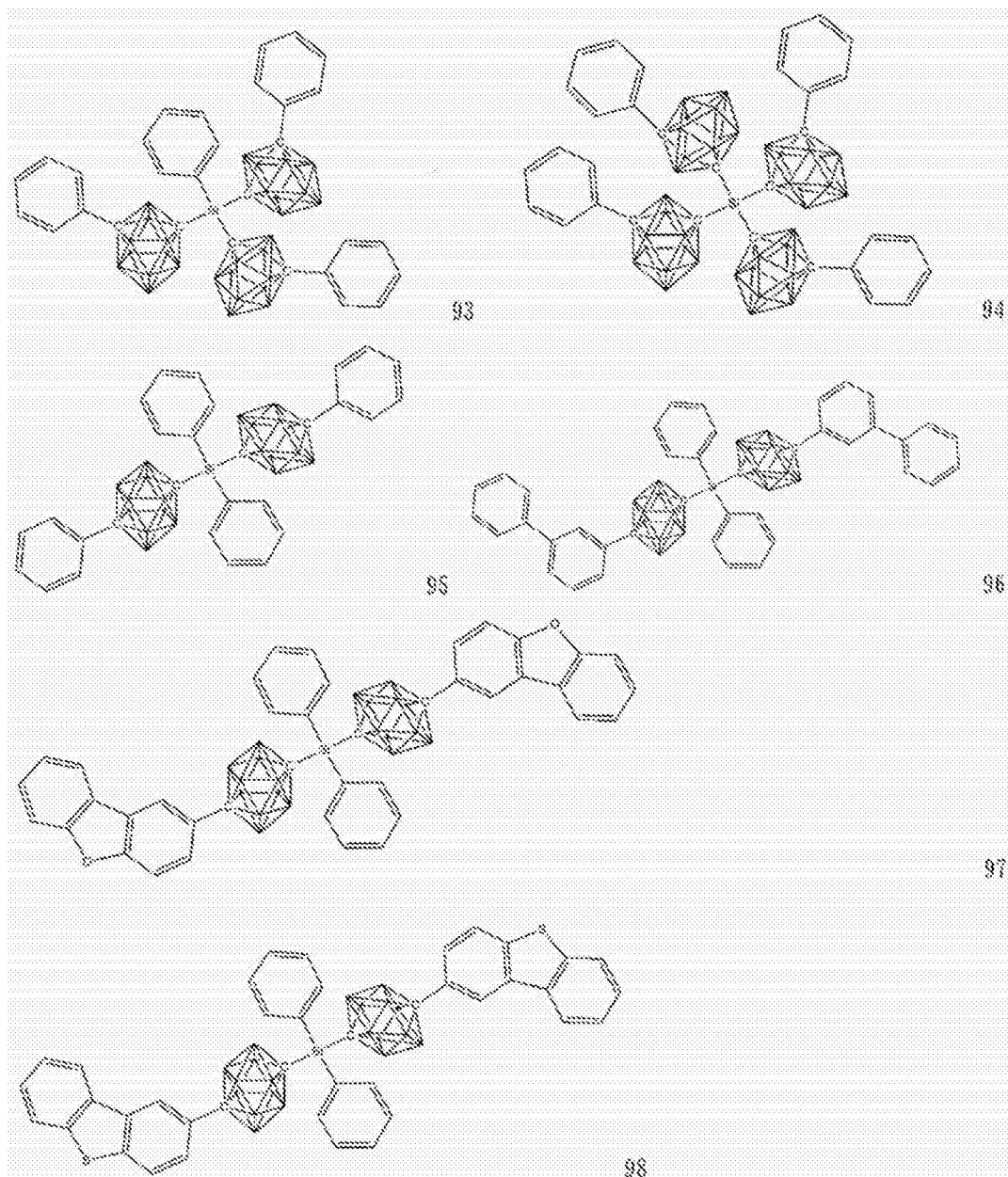


23

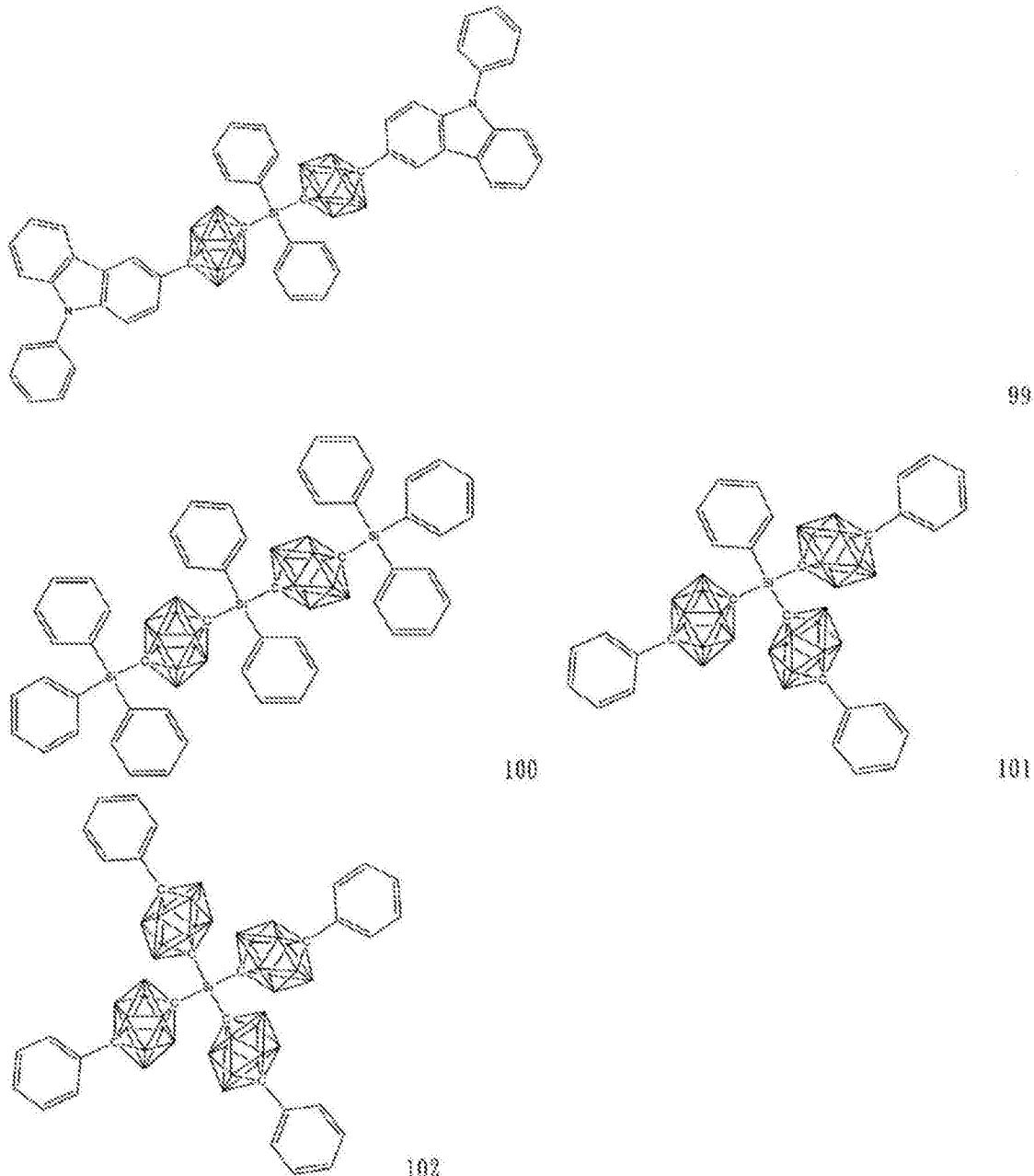


[0063]

[0064]



[0065]



[0066] 通过在基板上层叠阳极、多个有机层和阴极而成的有机EL元件的至少一个有机层中含有由上述通式(1)表示的碳硼烷化合物，从而提供优异的有机EL元件。有机层优选至少具有发光层，另外优选具有空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层或电子阻挡层。作为含有碳硼烷化合物的有机层，较适合的是发光层、空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层或电子阻挡层。这里，在发光层中使用时，能够用作含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性的掺杂剂的发光层的主体材料，还能够将该碳硼烷化合物用作放射荧光和延迟荧光的有机发光材料。更优选作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料而含有。

[0067] 本发明的有机EL元件，具有在层叠于基板上的阳极和阴极之间具有至少一个发光层的有机层，且至少一个有机层含有上述碳硼烷化合物。在发光层中含有磷光发光掺杂剂的同时含有由通式(1)表示的碳硼烷化合物是有利的。

[0068] 接下来，参照附图对本发明的有机EL元件的结构进行说明，本发明的有机EL元件

的结构不限于图示的结构。

[0069] 图1是表示通常的有机EL元件的结构例的剖视图,1表示基板,2表示阳极,3表示空穴注入层,4表示空穴注入层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。本发明的有机EL元件中,可以与发光层邻接地具有激子阻挡层,另外,可以在发光层与空穴传输层之间具有电子阻挡层。激子阻挡层可以插入发光层的阳极侧和阴极侧中的任一侧,也可以同时插入两方。本发明的有机EL元件中,作为必需的层具有基板、阳极、发光层和阴极,除了必需的层以外的层,可以具有空穴注入层、电子注入层,还可以在发光层与电子注入层之间具有空穴阻挡层。应予说明,空穴注入层表示空穴注入层和空穴传输层中的任一个或两者,电子注入层表示电子注入层和电子传输层中的任一个或两者。

[0070] 应予说明,可以为与图1相反的结构,即在基板1上按顺序层叠阴极7、电子传输层6、发光层5、空穴传输层4、阳极,这时可以根据需要追加或省略层。

[0071] —基板—

[0072] 本发明的有机EL元件优选被支撑于基板。该基板没有特别限制,只要是以往以来惯用于有机EL的基板即可,例如,可以使用由玻璃、透明塑料、石英等形成的基板。

[0073] —阳极—

[0074] 作为有机EL元件中的阳极,可优选使用功函数大的(4eV以上)金属、合金、电导性化合物和它们的混合物为电极物质。作为这样的电极物质的具体例,可举出Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。另外,可以使用IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶质且可制成透明导电膜的材料。阳极可以将这些电极物质通过蒸镀、溅射等方法形成薄膜,用光刻法形成所希望的形状的图案。或者,使用像有机导电性化合物那样的可涂布的物质的情况下,可以使用打印方式、涂布方式等湿式成膜法。从该阳极取出发光时,优选透过率大于10%,另外,作为阳极的薄层电阻优选为数100Ω/□以下。另外,虽然膜厚也取决于材料,但通常在10~1000nm、优选在10~200nm的范围内选择。

[0075] —阴极—

[0076] 另一方面,作为阴极,可使用功函数小的(4eV以下)金属(称为电子注入性金属)、合金、电导性化合物以及它们的混合物作为电极物质。作为这样的电极物质的具体例,钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al₂O₃)混合物、锂/铝混合物、铝等是适合的。阴极可以通过将这些电极物质通过蒸镀、溅射等方法形成薄膜来制作。另外,作为阴极的薄层电阻优选为数100Ω/□以下,膜厚通常在10nm~5μm,优选在50~200nm的范围内选择。应予说明,为了使发出的光透过,只要有机EL元件的阳极或阴极的任一方是透明或半透明的,则发光亮度提高,就是合适的。

[0077] 另外,作为阴极,可以通过以1~20nm的膜厚制作上述金属后,在其上制作阳极的说明中列举的导电性透明材料,从而制成透明或半透明的阴极,通过应用该阴极,能够制作阳极和阴极这两者具有透性的元件。

[0078] -发光层-

[0079] 发光层是通过分别从阳极和阴极注入的空穴和电子复合而生成激子后发光的层,发光层中优选含有有机发光材料和主体材料。

[0080] 发光层为荧光发光层时,发光层中可以单独使用荧光发光材料,但优选使用荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂,混合主体材料。

[0081] 作为发光层中的荧光发光材料,可以使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,但由于通过大量的专利文献等可以获知,也可以从中选择。例如,可举出苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、聚苯基衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、稠合芳香族化合物、紫环酮衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、醛连氮衍生物、吡咯烷衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物、喹吖啶酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、苯乙烯基胺衍生物、二酮吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基化合物、8-羟基喹啉衍生物的金属配合物、吡咯甲川衍生物的金属配合物、稀土类配合物、过渡金属配合物所代表的各种金属配合物等,聚噻吩、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯基等聚合物化合物,有机硅烷衍生物等。优选地举出稠合芳香族化合物、苯乙烯基化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、吡咯甲川金属配合物、过渡金属配合物、或镧系元素配合物,更优选地举出并四苯、茈、䓛、三联苯、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、并五苯、茈、荧蒽、苊并荧蒽、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]并四苯、并六苯、蒽嵌蒽、萘并[2,1-f]异喹啉、 α -萘菲啶、菲并噁唑、喹啉并[6,5-f]喹啉、苯并萘并噻吩等。这些可以具有烷基、芳基、芳香族杂环基或二芳基氨基作为取代基。

[0082] 作为发光层中的荧光主体材料,可以使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,但由于通过大量的专利文献等可以获知,也可以从中选择。例如,可以使用茈、蒽、菲、茈、䓛、并四苯、三联苯、茈、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳环的化合物、其衍生物、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合喔星(oxinoid)化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咔唑衍生物、吲哚咔唑衍生物、三嗪衍生物、聚合物系中可以使用聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚芴衍生物、聚乙烯基咔唑衍生物、聚噻吩衍生物等,没有特别限定。还可以并用多种主体材料。

[0083] 使用上述荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂,含有主体材料时,荧光发光掺杂剂在发光层中含有的量在0.01~20重量%、优选在0.1~10重量%的范围。

[0084] 通常,有机EL元件通过阳极、阴极这两电极向发光物质注入电荷,生成激发态的发光物质而发光。为电荷注入型的有机EL元件时,可以说生成的激子中被激发为一重激发态激发的为25%,剩余75%被激发为三重激发态。如Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.所示,特定的荧光发光物质通过体系间跨越等使能量向三重激发态迁移后,通过三重态-三重态湮灭或者热能的吸收,逆体系间跨越至一重激发态并放射荧光,显现热活化延迟荧光。本发明的有机EL元件也能够显现延迟荧光。这时,可以包含荧光发光和延迟荧光发光这两者。其中,可以是发光的一部分或部分地来自主体材料的发光。

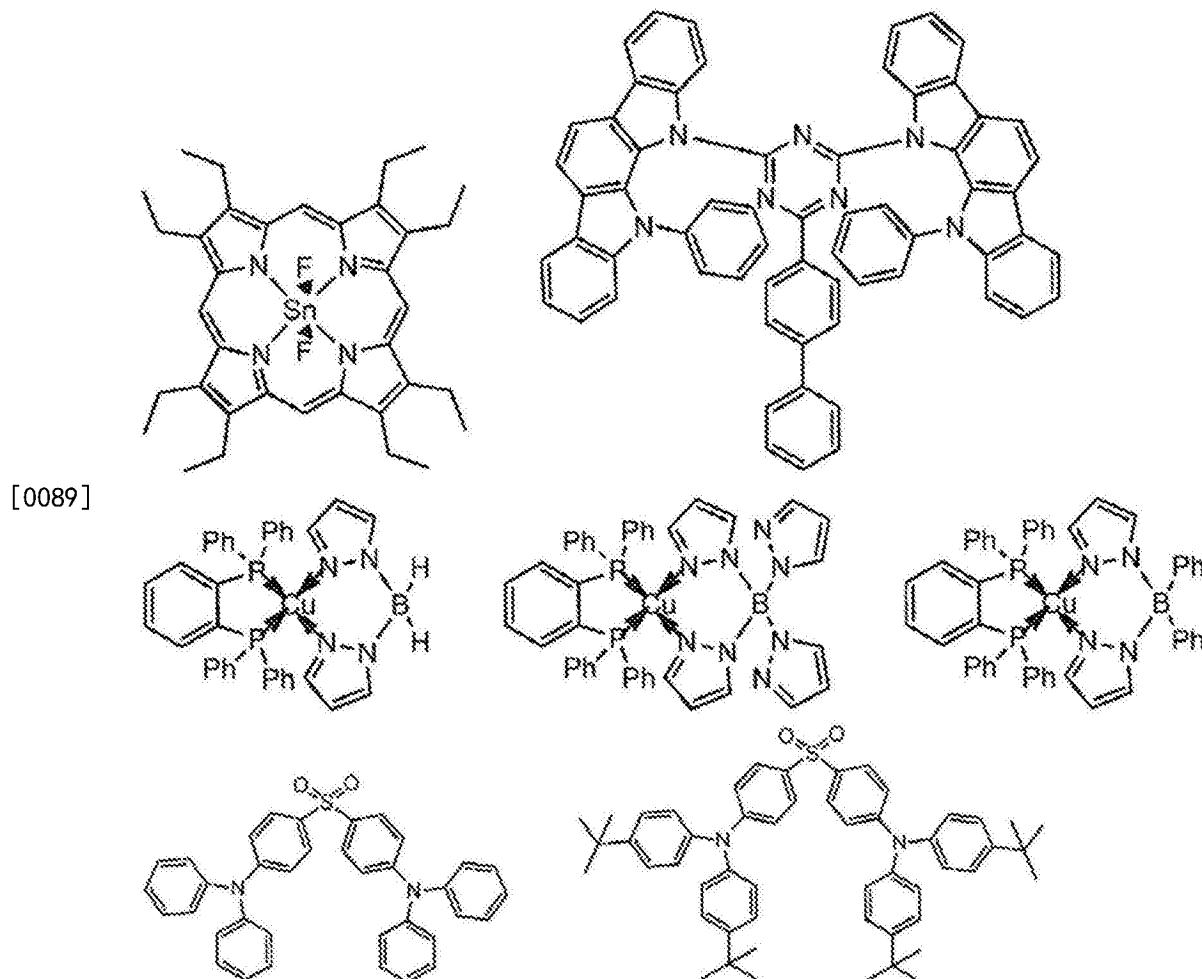
[0085] 发光层为延迟荧光发光层时,发光层中可以单独使用延迟发光材料,优选使用延迟荧光材料作为延迟荧光发光掺杂剂并混合主体材料。

[0086] 作为发光层中的延迟荧光发光材料,可以使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,但

也可以从公知的延迟荧光发光材料中选择。例如,可举出锡配合物、吲哚咔唑衍生物、铜配合物、咔唑衍生物等。具体而言,可举出以下的非专利文献、专利文献中记载的化合物,但不限于这些化合物。

[0087] *Adv. Mater.* 2009, 21, 4802–4806, *AppI. Phys. Lett.* 98, 083302(2011)、日本特开2011-213643号公报和*J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14706–14709。

[0088] 下述示出延迟发光材料的具体例,但不限于下述的化合物。



[0090] 使用上述延迟荧光发光材料作为延迟荧光发光掺杂剂,含有主体材料时,延迟荧光发光掺杂剂在发光层中含有的量在0.01~50重量%、优选在0.1~20重量%、更优选在0.01~10%的范围。

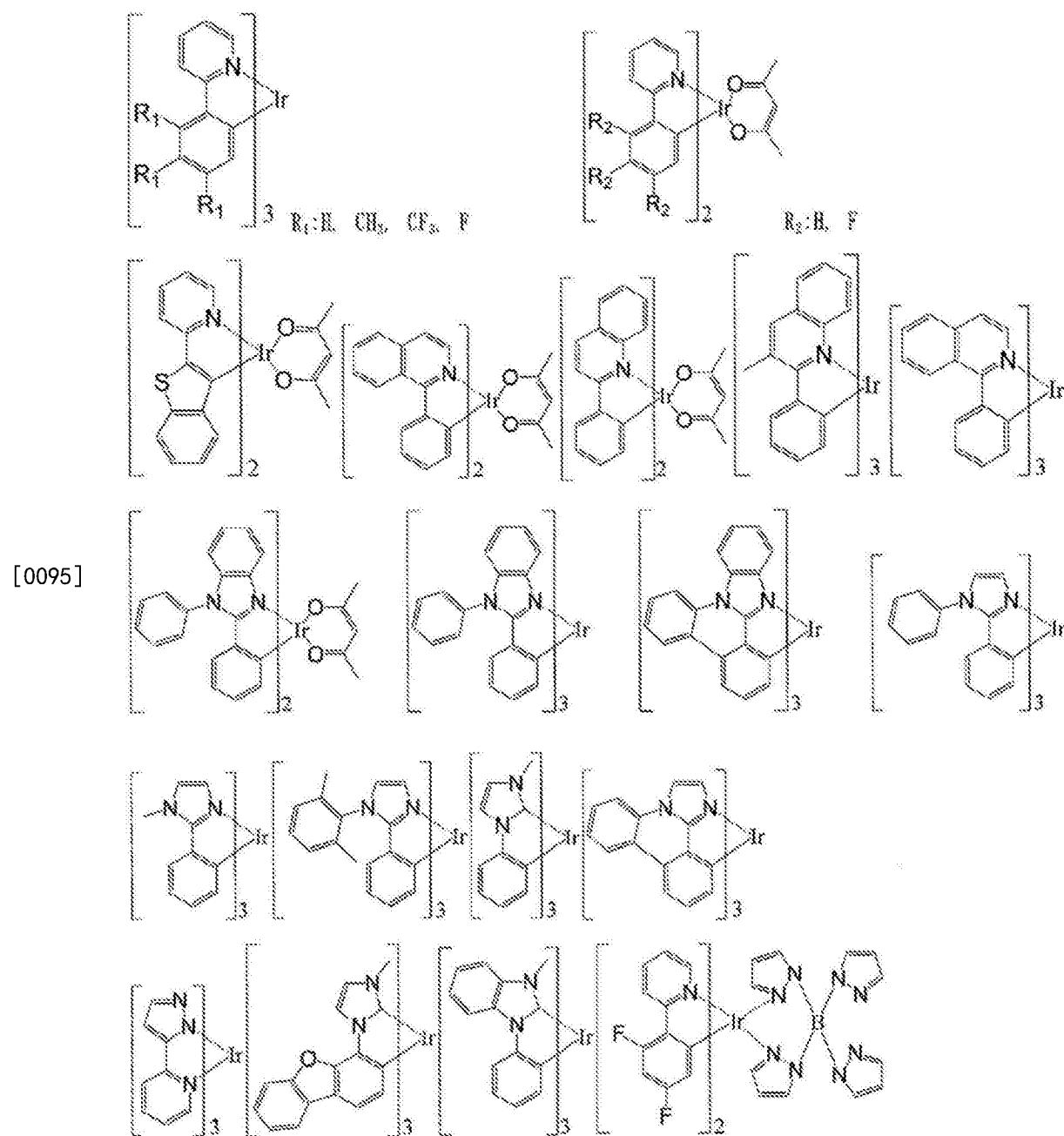
[0091] 作为发光层中的延迟荧光主体材料,可以使用由通式(1)表示的碳硼烷化合物,但也可以从除了碳硼烷以外的化合物中选择。例如,可以使用萘、蒽、菲、芘、䓛、并四苯、三联苯、芘、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳环的化合物、其衍生物、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合喔星化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咔唑衍生物、吲哚咔唑衍生物、三嗪衍生物,聚合物系中可以使用聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚芴衍生物、聚

乙烯基咔唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基硅烷衍生物等，没有特别限定。还可以并用多种主体材料。

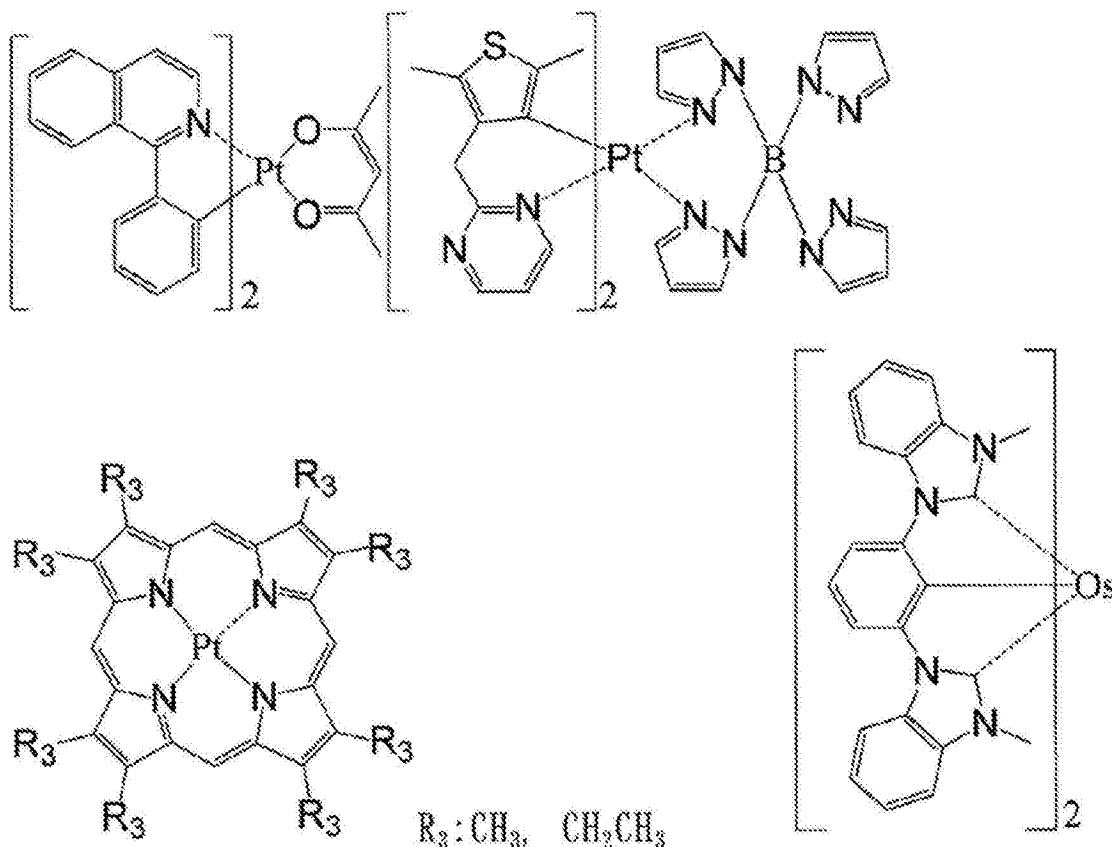
[0092] 发光层为磷光发光层时，发光层含有磷光发光掺杂剂和主体材料。作为磷光发光掺杂剂材料，可以含有包含选自钌、铑、钯、银、铼、锇、铱、铂以及金中的至少一种金属的有机金属配合物。具体而言，可举出以下的专利文献类中记载的化合物，但不限于这些化合物。

[0093] W02009/073245号公报、W02009/046266号公报、W02007/095118号公报、W02008/156879号公报、W02008/140657号公报、US2008/261076号公报、日本特表2008-542203号公报、W02008/054584号公报、日本特表2008-505925号公报、日本特表2007-522126号公报、日本特表2004-506305号公报、日本特表2006-513278号公报、日本特表2006-50596号公报、W02006/046980号公报、W02005/113704号公报、US2005/260449号公报、US2005/2260448号公报、US2005/214576号公报、W02005/076380号公报、US2005/119485号公报、W02004/045001号公报、W02004/045000号公报、W02006/100888号公报、W02007/004380号公报、W02007/023659号公报、W02008/035664号公报、日本特开2003-272861号公报、日本特开2004-111193号公报、日本特开2004-319438号公报、日本特开2007-2080号公报、日本特开2007-9009号公报、日本特开2007-227948号公报、日本特开2008-91906号公报、日本特开2008-311607号公报、日本特开2009-19121号公报、日本特开2009-46601号公报、日本特开2009-114369号公报、日本特开2003-253128号公报、日本特开2003-253129号公报、日本特开2003-253145号公报、日本特开2005-38847号公报、日本特开2005-82598号公报、日本特开2005-139185号公报、日本特开2005-187473号公报、日本特开2005-220136号公报、日本特开2006-63080号公报、日本特开2006-104201号公报、日本特开2006-111623号公报、日本特开2006-213720号公报、日本特开2006-290891号公报、日本特开2006-298899号公报、日本特开2006-298900号公报、W02007-018067号公报、W02007/058080号公报、W02007-058104号公报、日本特开2006-131561号公报、日本特开2008-239565号公报、日本特开2008-266163号公报、日本特开2009-57367号公报、日本特开2002-117978号公报、日本特开2003-123982号公报、日本特开2003-133074号公报、日本特开2006-93542号公报、日本特开2006-131524号公报、日本特开2006-261623号公报、日本特开2006-303383号公报、日本特开2006-303394号公报、日本特开2006-310479号公报、日本特开2007-88105号公报、日本特开2007-258550号公报、日本特开2007-324309号公报、日本特开2008-270737号公报、日本特开2009-96800号公报、日本特开2009-161524号公报、W02008-050733号公报、日本特开2003-73387号公报、日本特开2004-59433号公报、日本特开2004-155709号公报、日本特开2006-104132号公报、日本特开2008-37848号公报、日本特开2008-133212号公报、日本特开2009-57304号公报、日本特开2009-286716号公报、日本特开2010-83852号公报、日本特表2009-532546号公报、日本特表2009-536681号公报、日本特表2009-542026号公报等。

[0094] 作为优选的磷光发光掺杂剂，可举出具有Ir等贵金属元素作为中心金属的Ir(ppy)₃的配合物类、Ir(bt)₂·acac₃等配合物类、PtOEt₃等配合物类。以下示出这些配合物类的具体例，但不限于下述的化合物。



[0096]



[0097] 上述磷光发光掺杂剂在发光层中含有的量优选为0.1~50重量%、更优选在1~30重量%的范围。

[0098] 作为发光层中的主体材料，优选使用由上述通式(1)~(3)表示的碳硼烷化合物。但是，将该碳硼烷化合物用于发光层以外的其他任一有机层时，发光层中使用的材料可以是碳硼烷化合物以外的其他主体材料。另外，可以并用多种公知的主体材料来使用。

[0099] 这样的其他主体材料通过大量的专利文献等获知，所以可以从中选择。作为主体材料的具体例，没有特别限定，可举出吲哚衍生物、咔唑衍生物、吲哚咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮衍生物、腙衍生物、茋衍生物、硅氮烷衍生物、苯乙烯基胺衍生物、芳香族二亚甲基系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘并菲等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属配合物、金属酞菁，苯并噁唑、苯并噻唑衍生物的金属配合物所代表的各种金属配合物、多晶硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咔唑)衍生物、苯胺共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚亚苯基衍生物、聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚芴衍生物等高分子化合物。

[0100] —注入层—

[0101] 注入层是为了降低驱动电压、提高发光亮度而设置于电极与有机层间的层，具有空穴注入层和电子注入层，也可以存在于阳极与发光层或空穴传输层之间、以及阴极与发

光层或电子传输层之间。注入层可以根据需要进行设置。

[0102] —空穴阻挡层—

[0103] 空穴阻挡层在广义上具有电子传输层的功能,由具有传输电子的功能、同时传输空穴的能力显著小的空穴阻挡材料形成,通过传输电子并阻挡空穴,从而能够提高电子与空穴的复合概率。

[0104] 空穴阻挡层中优选使用由通式(1)~(3)表示的碳硼烷化合物,在其他任一有机层使用碳硼烷化合物时,可以使用公知的空穴阻挡材料。另外作为空穴阻挡材料,可以根据需要使用后述的电子传输层的材料。

[0105] —电子阻挡层—

[0106] 电子阻挡层由具有传输空穴的功能、同时传输电子的能力显著小的材料形成,传输空穴并阻挡电子,由此能够提高电子与空穴复合的概率。

[0107] 电子阻挡层中优选使用由通式(1)~(3)表示的碳硼烷化合物,在其他任一有机层使用碳硼烷化合物时,可以使用公知的电子阻挡材料。另外,作为电子阻挡材料,可以根据需要使用后述的空穴传输层的材料。

[0108] —激子阻挡层—

[0109] 激子阻挡层是用于阻挡在发光层内空穴与电子复合而产生的激子向电荷传输层扩散的层,通过该层的插入能够高效地将激子约束在发光层内,能够提高元件的发光效率。激子阻挡层与发光层邻接而插入阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以同时插入两者。

[0110] 作为激子阻挡材料,例如,可举出1,3-二咔唑基苯(mCP)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)(BAIq)。

[0111] —空穴传输层—

[0112] 空穴传输层由具有传输空穴的功能的空穴传输材料形成,空穴传输层可以设置单层或多层。

[0113] 作为空穴传输材料,具有空穴的注入或传输、电子的阻挡性中任一性能,有机物、无机物均可。空穴传输层中优选使用由通式(1)~(3)表示的碳硼烷化合物,可以从以往公知的化合物的中选择使用任意化合物。作为可使用的公知的空穴传输材料,例如,可举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮衍生物、腙衍生物、茋衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物,噻吩低聚物等,优选使用三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芳基胺衍生物,更优选使用芳基胺衍生物。

[0114] —电子传输层—

[0115] 电子传输层由具有传输电子的功能的材料形成,电子传输层可以设置单层或多层。

[0116] 作为电子传输材料,具有将从阴极注入的电子传递到发光层的功能。电子传输层中可以优选使用由通式(1)~(3)表示的碳硼烷化合物,可以从以往公知的化合物的中选择使用任意化合物,例如,可举出硝基取代芴衍生物、联苯醌衍生物、碳二亚胺衍生物、亚芴基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷以及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。另外,上述噁二唑衍生物中,

将二唑环的氧原子取代为硫原子的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基已知的喹喔啉环的喹喔啉衍生物也可以作为电子传输材料使用。另外可以使用将这些材料导入高分子链或将这些材料作为主链的高分子材料。

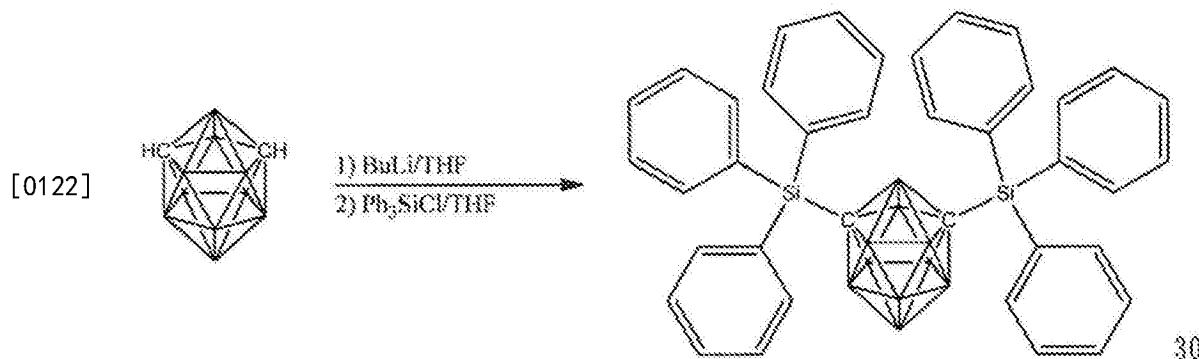
[0117] 实施例

[0118] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,本发明当然不受这些实施例限定,只要不超出其主旨,就可以以各种方式实施。

[0119] 通过以下所示的路线合成作为有机EL元件用材料的碳硼烷化合物。应予说明,化合物编号对应上述化学式的编号。

[0120] 实施例1

[0121] 化合物30的合成



[0123] 氮气氛围下,在三口烧瓶中加入间-碳硼烷(5.00g,0.0347mol)和脱水THF(50mL),冷却至0℃。经30分钟滴加正丁基锂(51mL,0.0834mol),滴加结束后,在3℃搅拌1小时。经20分钟滴加溶解了三苯基氯硅烷(28.66g,0.0972mol)的THF溶液(250mL),滴加结束后,在26℃搅拌4小时。加入水(50mL),使用二氯甲烷(50mL×2)萃取后,用无水硫酸镁干燥有机层,过滤后,浓缩滤液。通过硅胶柱色谱将得到的残渣重结晶,进行精制,由此得到白色固体化合物30(5.3g,收率23%)。

[0124] 将FD-MS、 m/z 660、 $^1\text{H-NMR}$ 测定结果(测定溶剂:THF-d8)示于图2。

[0125] 实施例2

[0126] 在形成于由膜厚110nm的ITO基板构成的阳极上的玻璃基板上,用真空蒸镀法在真空中 $4.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 层叠各薄膜。首先,在ITO上以20nm的厚度形成CuPc。接下来,以20nm的厚度形成NPB作为空穴传输层。接下来,在空穴传输层上,将作为主体材料的化合物30和作为掺杂剂的Ir(ppy)₃由不同蒸镀源进行共蒸镀,以30nm的厚度形成发光层。此时,Ir(ppy)₃的浓度为10wt%。接着以40nm的厚度形成Alq3作为电子传输层。另外,在电子传输层上,以1nm的厚度形成氟化锂(LiF)作为电子注入层。最后,在电子注入层上,以70nm的厚度形成铝(Al)作为电极,制作有机EL元件。

[0127] 将外部电源与得到的有机EL元件连接并施加直流电压,结果确认具有如表1所示的发光特性。表1中,亮度、电压和发光效率显示20mA/cm²的驱动时的值。元件发光光谱的最大波长为540nm,可知得到来自Ir(ppy)₃的发光。

[0128] 实施例3~10

[0129] 与实施例1相同地合成化合物1、17、18、23、48、58、59、102,作为实施例2的发光层的主体材料,使用化合物1、17、18、23、48、58、59、102代替化合物30,除此之外,与实施例2同

样地进行,制作有机EL元件。各元件发光光谱的极大波长为540nm,可知得到来自Ir(ppy)₃的发光。将各特性示于表1。

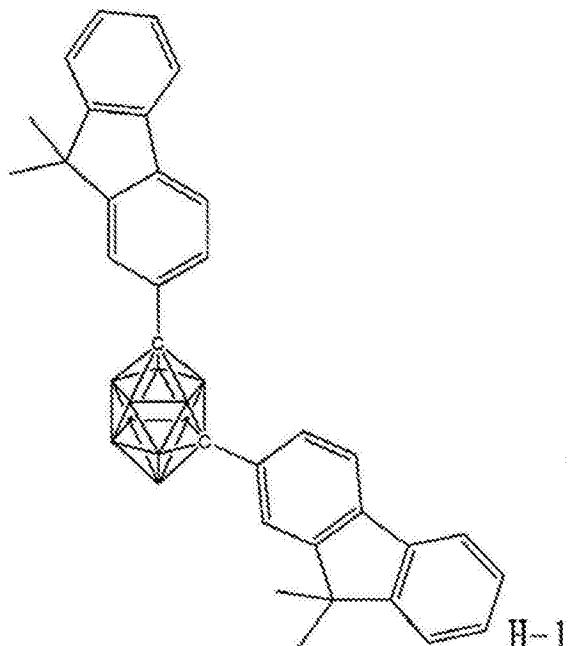
[0130] 例11(比较)

[0131] 使用CBP作为实施例2中的发光层的主体材料,除此之外,与实施例2同样地进行,制作有机EL元件。元件发光光谱的极大波长为535nm,确定得到来自Ir(ppy)₃的发光。将发光特性示于表1。

[0132] 例12(比较)

[0133] 使用化合物H-1作为实施例中的发光层的主体材料,除此之外,与实施例2同样地进行,制作有机EL元件。元件发光光谱的极大波长为540nm,确定得到来自Ir(ppy)₃的发光。将发光特性示于表1。

[0134]



[0135] [表1]

实施例	主体材料 化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视感发光效率 (lm/W)
[0136]	2	30	2630	4.6
	3	1	1920	3.2
	4	17	1880	3.2
	5	18	2020	3.5
	6	23	2400	4.2
	7	48	2530	4.3
	8	58	2660	4.7
	9	59	2150	4.0
	10	102	1960	3.6
	11	CBP	1120	2.0
	12	H-1	1340	2.6

[0137] 实施例2与作为比较的例11和12相比初期特性提高。由此,可知通过将在碳硼烷的一个碳上具有甲硅烷基的化合物用于有机EL元件,有机EL元件特性得到改善。同样地实施例3~10的EL元件特性良好,这里显示了由通式(1)表示的碳硼烷化合物的优势。

[0138] 实施例13

[0139] 在形成于由膜厚110nm的ITO基板构成的阳极上的玻璃基板上,用真空蒸镀法以真空间度 4.0×10^{-5} Pa层叠各薄膜。首先,在ITO上以20nm的厚度形成CuPc。接下来,以20nm的厚度形成NPB作为空穴传输层。接下来,在空穴传输层上,将作为主体材料的CBP和作为掺杂剂的Ir(ppy)₃由不同蒸镀源进行共蒸镀,以30nm的厚度形成发光层。此时,Ir(ppy)₃的浓度为10wt%。而且以10nm的厚度形成化合物58作为空穴阻挡层。接着以30nm的厚度形成Alq3作为电子传输层。另外,在电子传输层上,以1nm的厚度形成氟化锂(LiF)作为电子注入层。最后,在电子注入层上,以70nm的厚度形成铝(AI)作为电极,制作有机EL元件。

[0140] 实施例14~16

[0141] 使用化合物27、28或59代替作为实施例13的空穴阻挡层的化合物58,除此之外,与实施例13同样地进行,制作有机EL元件。

[0142] 例17(比较)

[0143] 使用BCP(Bathocuproine)代替作为实施例13的空穴阻挡层的化合物58,除此之外,与实施例13同样地进行,制作有机EL元件。

[0144] 实施例14~17的元件发光光谱的极大波长为540nm,确认得到来自Ir(ppy)₃的发光。表2中示出初期特性(@20mA/cm²)作为发光特性。

[0145] [表2]

实施例	空穴阻挡层 化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视感发光效率 (lm/W)
[0146]	13	58	3300	6.5
	14	59	3100	5.9
	15	27	2500	5.0
	16	28	2550	5.0
	17	BCP	2300	4.7

[0147] 产业上的可利用性

[0148] 认为由通式(1)或(2)表示的碳硼烷化合物由于在碳硼烷的至少一个碳上具有甲硅烷基,所以具有高的三重态激发能(T1),并且由于在另一个碳上和甲硅烷基上具有特定的取代基,所以能够进行空穴、电子迁移率的微调以及电离势(IP)、电子亲和力(EA)的各种能量值的控制。另外,认为该碳硼烷化合物能够在氧化、还原、激发的各活性状态下提高稳定性,同时具有良好的非晶体特性。因此,能够实现寿命长、耐久性高的有机EL元件。

[0149] 本发明的有机EL元件的发光特性、驱动寿命以及耐久性处于满足实用的水平,在平板显示器(移动电话显示元件、车载显示元件、OA计算机显示元件、电视机等)、发挥作为面发光体的特征的光源(照明、复印机的光源、液晶显示器、仪器类的背光灯光源)、显示板、标志灯等的应用中,其技术价值大。

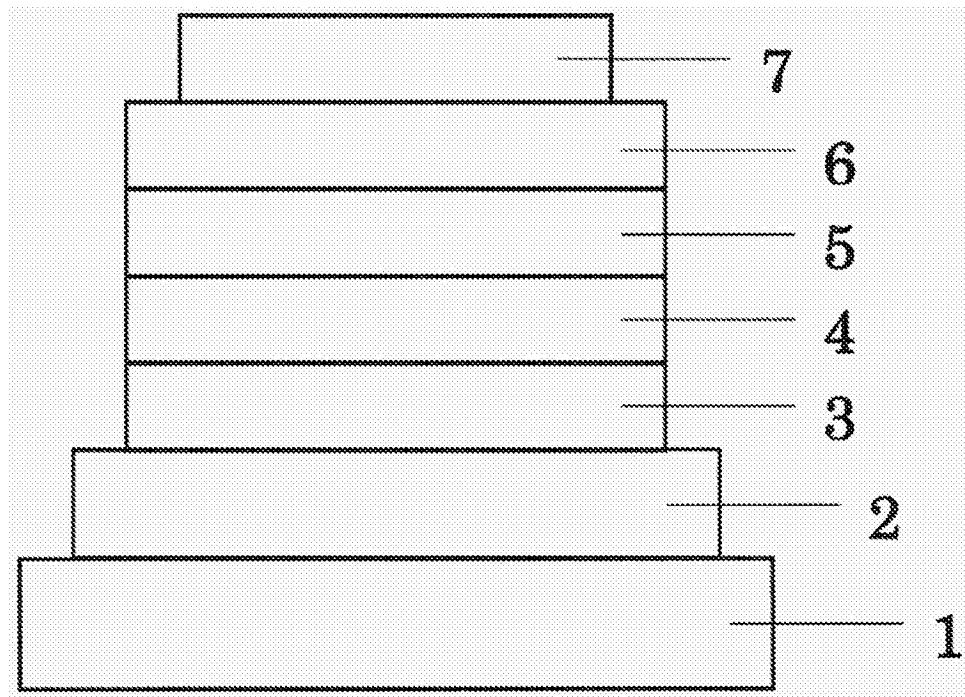


图1

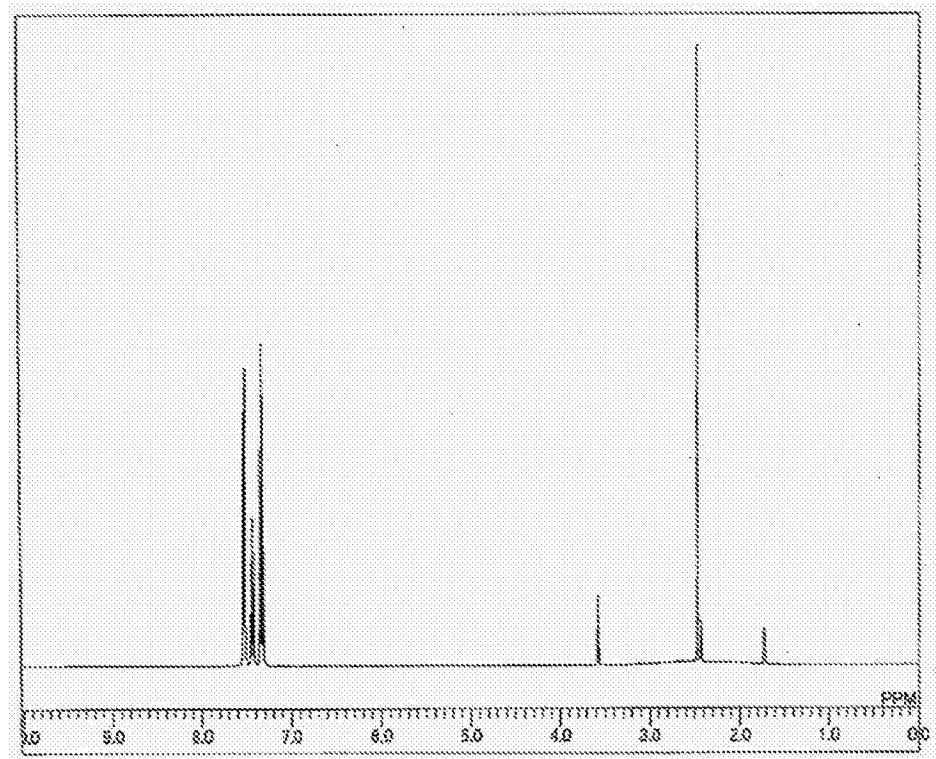


图2

专利名称(译)	有机场致发光元件用材料和使用其的有机场致发光元件		
公开(公告)号	CN103988329B	公开(公告)日	2016-07-13
申请号	CN201280060913.1	申请日	2012-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	多田匡志 甲斐孝弘 浅利彻 小川淳也		
发明人	多田匡志 甲斐孝弘 浅利彻 小川淳也		
IPC分类号	H01L51/50 C07F19/00 C09K11/06 C07F5/02 C07F7/08		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F5/02 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0074 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5096 H05B33/14 H05B33/20		
代理人(译)	赵曦		
优先权	2011271173 2011-12-12 JP		
其他公开文献	CN103988329A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供改善元件的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简略的构成的有机场致发光元件(有机EL元件)。该有机场致发光元件在基板上层叠阳极、有机层和阴极而成，其特征在于，在选自发光层、空穴传输层、电子传输层、电子阻挡层和空穴阻挡层中的至少一个有机层中含有碳硼烷化合物，所述碳硼烷化合物具有至少一个碳硼烷环，其碳上具有甲硅烷基。

