



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104871335 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201380068206.1

(72)发明人 小川淳也 浅利彻 甲斐孝弘

(22)申请日 2013.12.20

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104871335 A

代理人 李英

(43)申请公布日 2015.08.26

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01L 51/50(2006.01)

2012-283390 2012.12.26 JP

G07F 5/02(2006.01)

G09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.26

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/084208 2013.12.20

CN 101687889 A, 2010.03.31,

US 2012/0319088 A1, 2012.12.20,

US 2009/0012044 A1, 2009.01.08,

JP 特开2005-162709 A, 2005.06.23,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/103910 JA 2014.07.03

审查员 孙宁宁

(73)专利权人 新日铁住金化学株式会社

地址 日本东京

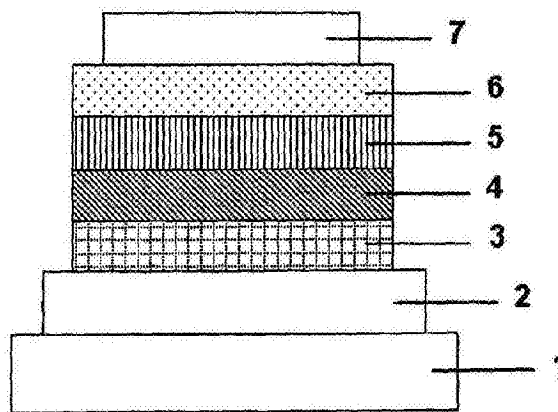
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54)发明名称

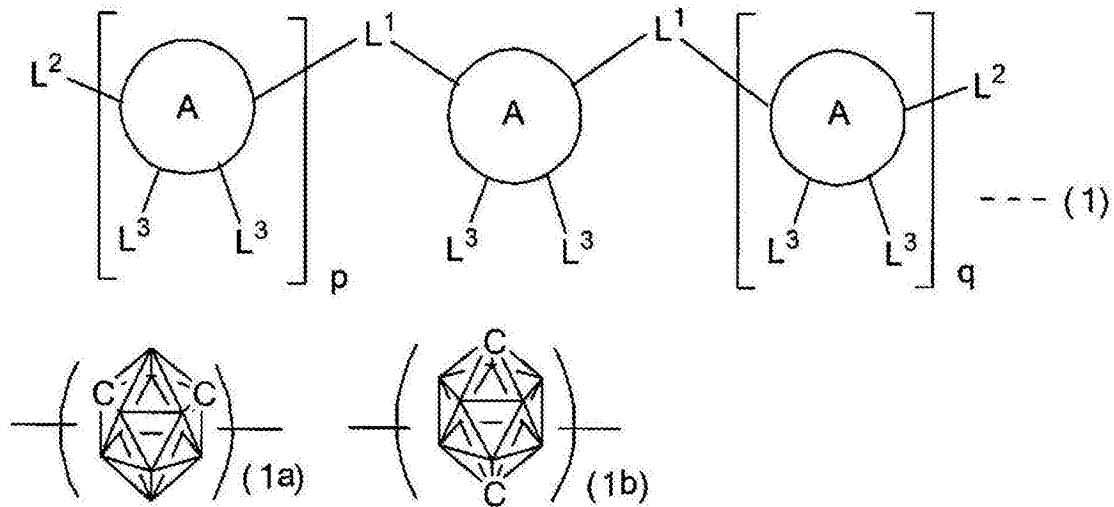
有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件

(57)摘要

本发明提供一种改善发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简单构成的有机电致发光元件(有机EL元件)和其所使用的有机EL元件用材料。该有机电致发光元件在层叠于基板上的阳极和阴极之间具有发光层,该发光层含有磷光发光性掺杂剂和包含碳硼烷化合物的有机EL元件用材料作为主体材料。作为有机EL元件用材料的碳硼烷化合物为具有3个以上碳硼烷骨架的化合物,由 $L^2-(A)_p-L^1-A-L^1-(A)_q-L^2$ 表示。A为碳硼烷环, L^1 为直接键合或芳香族基团, L^2 为氢或芳香族基团,p、q为1~5的整数。

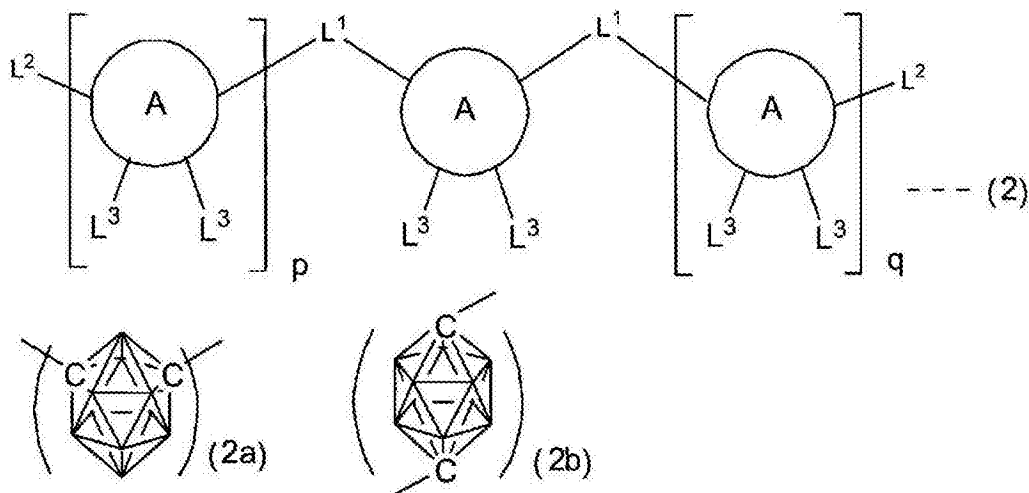


1. 一种有机电致发光元件用材料,其特征在于,其包含通式(1)所示的碳硼烷化合物,用于选自发光层、电子传输层、空穴传输层、空穴阻挡层以及激子阻挡层中的有机层,



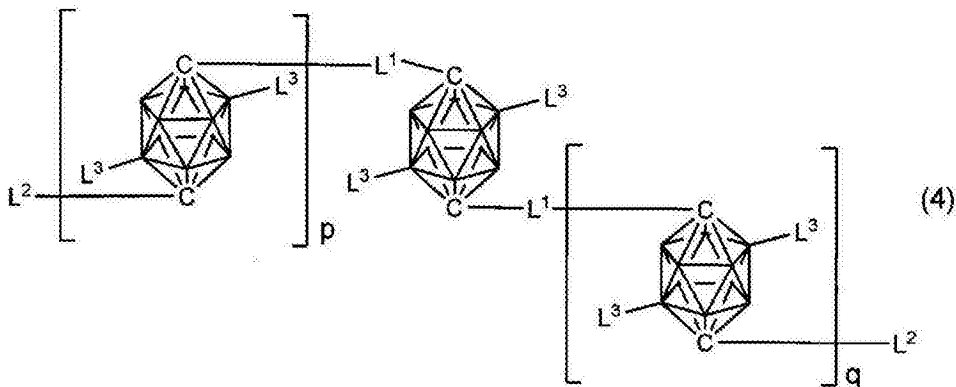
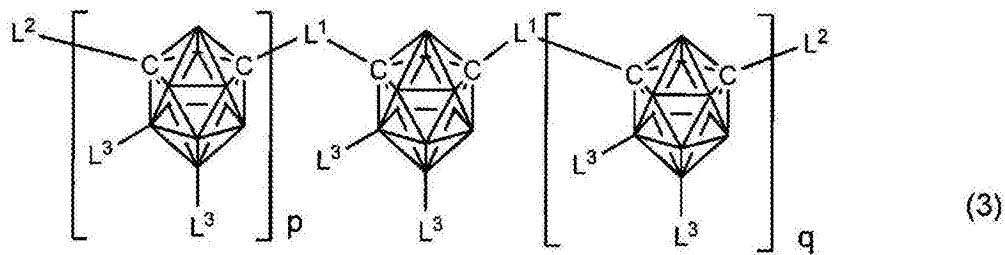
在此,环A独立地表示式(1a)或式(1b)的任一者所示的C₂B₁₀H₈的4价碳硼烷基,L¹独立地表示直接键合、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团,其中,L¹不会全部为直接键合,L²独立地表示氢、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团,L³独立地表示氢、碳原子数1~12的脂肪族烃基、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团,L¹、L²、L³为连结芳香族基团时,连结的芳香环可以相同也可以不同,p、q独立地表示1~5的整数。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料,其为通式(2)所示的碳硼烷化合物,



在此,L¹、L²、L³、p及q与通式(1)的L¹、L²、L³、p及q意义相同,环A表示式(2a)或式(2b)的任一者所示的C₂B₁₀H₈的4价碳硼烷基,在分子内存在多个的环A可以相同,也可以不同。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料,其为通式(3)或(4)所示的碳硼烷化合物,



在此, L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 及 q 与通式(1)的 L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 及 q 意义相同。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件用材料,其中,通式(3)及(4)中, L^1 各自独立地为取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团。

5. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件用材料,其中,通式(3)及(4)中, L^2 各自独立地为取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团。

6. 一种有机电致发光元件,其特征在于,其在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成,具有含有权利要求1~5中任一项所述的有机电致发光元件用材料的有机层,该有机层为选自由发光层、电子传输层、空穴传输层、空穴阻挡层以及激子阻挡层组成的组中的至少一层。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,含有有机电致发光元件用材料的有机层为选自由发光层、电子传输层及空穴阻挡层组成的组中的至少一层。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光元件,其特征在于,含有有机电致发光元件用材料的有机层为含有磷光发光掺杂剂的发光层。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光元件,其中,磷光发光掺杂剂的发光波长在550nm以下具有发光极大波长。

有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有碳硼烷化合物的有机电致发光元件,详细而言,涉及一种对包含有机化合物的发光层施加电场而放出光的薄膜型设备。

背景技术

[0002] 通常,作为有机电致发光元件(以下,称为有机EL元件)的最简单的结构由发光层及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:若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,它们在发光层中复合而放出光。

[0003] 近年来,转向对使用了有机薄膜的有机EL元件进行开发。特别是为了提高发光效率,以提高从电极注入载流子的效率为目的进行电极种类的优化,通过在电极间以薄膜的形式设有包含芳香族二胺的空穴传输层和包含8-羟基喹啉铝络合物(以下,称为Alq₃)的发光层的元件的开发,从而与现有使用了葱等的单晶的元件相比,发光效率得到大幅改善,因此,以向具有自发光·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,还研究了使用磷光而不使用荧光。以上述的设有包含芳香族二胺的空穴传输层和包含Alq₃的发光层的元件为代表的大量元件是利用了荧光发光的元件,但通过使用磷光发光,即利用来自三重激发态的发光,与现有的使用了荧光(单重态)的元件相比,可期待提高3~4倍左右的效率。为了该目的,研究了将香豆素衍生物、二苯甲酮衍生物制成发光层,但仅得到极低的亮度。另外,作为利用三重态的尝试,研究了使用铕络合物,但这也未能达到高效率的发光。近年来,如专利文献1所举出那样,以发光的高效率化、长寿命化为目的且以铕络合物等有机金属络合物为中心进行了大量研究。

[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:日本特开2001-313178号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2005-162709号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2005-166574号公报

[0011] 非专利文献

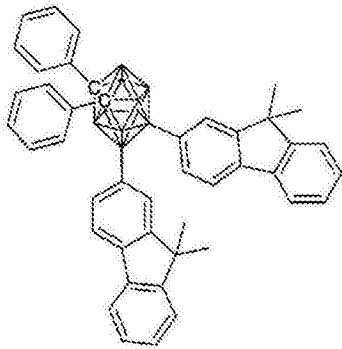
[0012] 非专利文献1:J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17982-17990

[0013] 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材料可以举出专利文献2中介绍的咪唑化合物4,4'-双(9-咪唑基)联苯(以下,称为CBP)。使用CBP作为三(2-苯基吡啶)铕络合物(以下,称为Ir(ppy)₃)所代表的绿色磷光发光材料的主体材料时,在CBP容易流过空穴而难以流过电子的特性方面,电荷注入平衡崩溃,过量的空穴流出至电子传输层侧,作为结果,来自Ir(ppy)₃的发光效率降低。

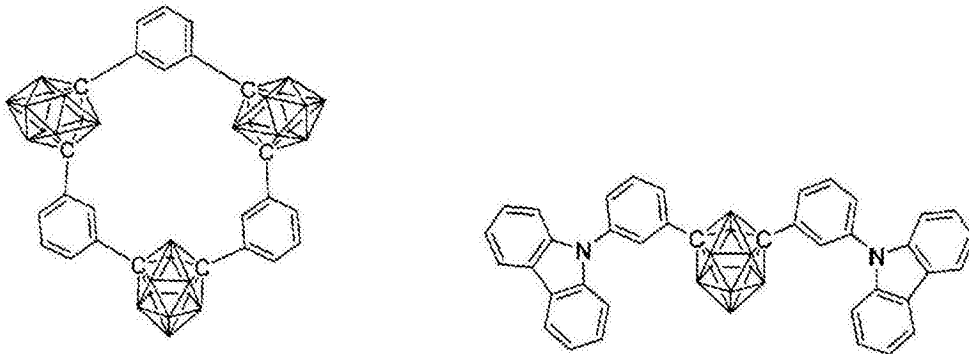
[0014] 如上所述,为了在有机EL元件中得到高发光效率,需要具有高三重态激发能、且两种电荷(空穴·电子)注入传输特性可取得平衡的主体材料。进而,期望电化学稳定、具备高

耐热性并且优异的非晶稳定性的化合物,寻求更进一步的改进。

[0015] 在专利文献3、4及非专利文献1中,公开了以下所示的碳硼烷化合物。



[0016]



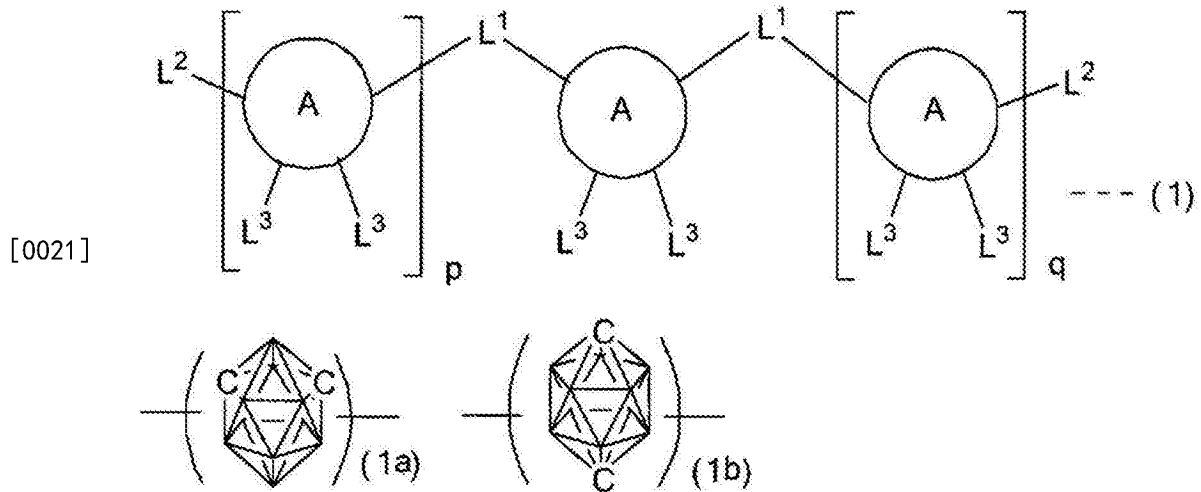
[0017] 然而,上述化合物为在碳硼烷骨架上键合有苯基与苄基或咔唑基苯基的化合物或碳硼烷骨架和亚苯基键合成环状的化合物,但并未公开芳香族基团和碳硼烷骨架直链状地键合,且在分子中具有三个以上碳硼烷骨架的化合物。

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,目的在于提供一种具有高效率且高驱动稳定性的实用上有用的有机EL元件及适于该元件的化合物。

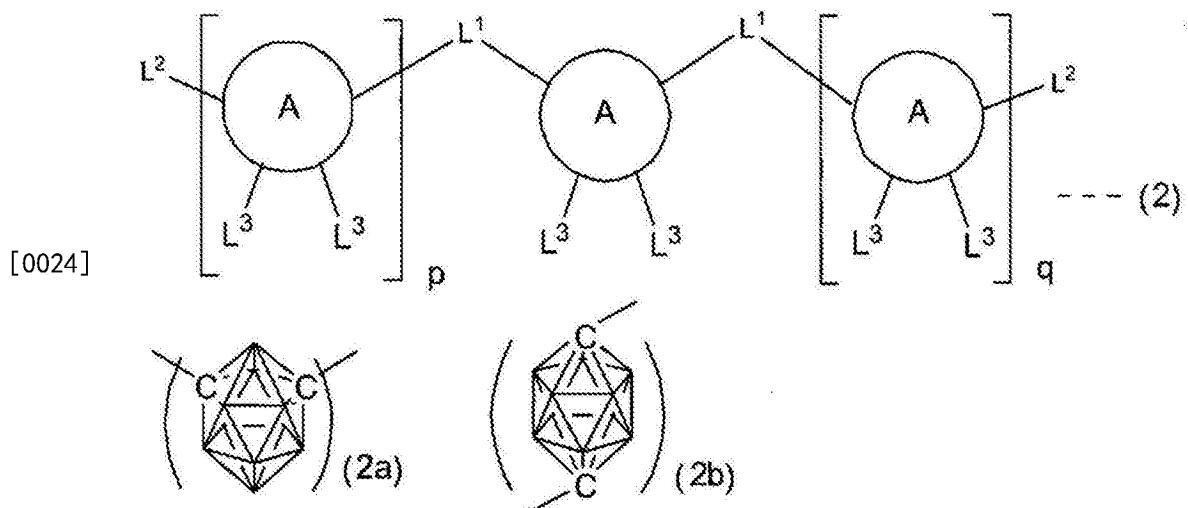
[0019] 本发明人等进行了潜心研究,结果发现通过使用芳香族基团和碳硼烷骨架直链状地键合且在分子中具有三个以上碳硼烷骨架的碳硼烷化合物作为有机EL元件,显示优异的特性,以至完成了本发明。

[0020] 本发明涉及一种有机电致发光元件用材料,其包含通式(1)所示的碳硼烷化合物。

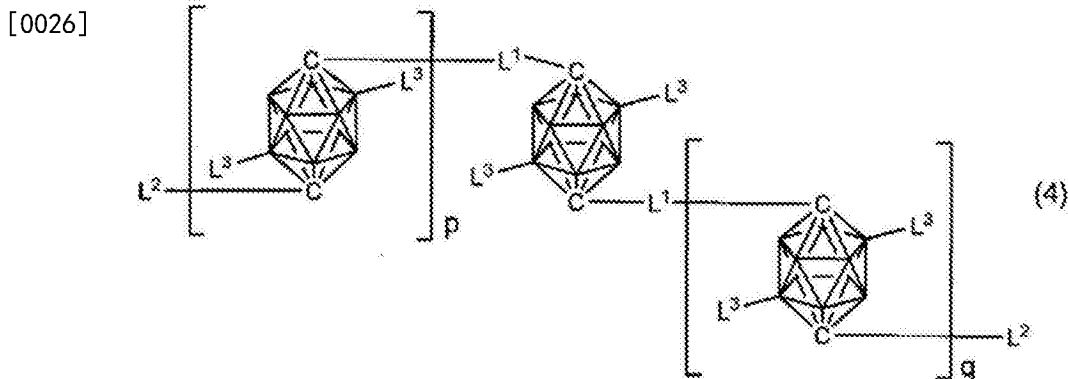
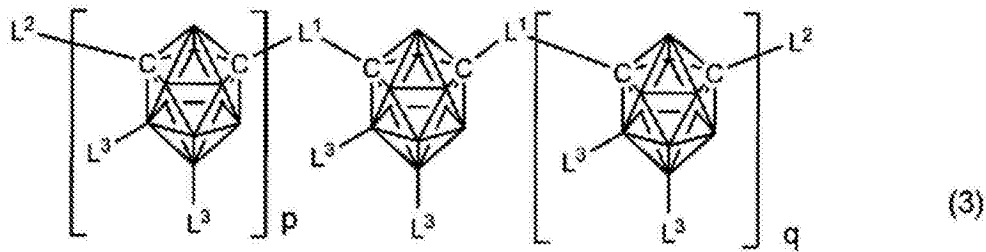


[0022] 通式(1)中,环A独立地表示式(1a)或式(1b)的任一者所示的C₂B₁₀H₈的4价碳硼烷基。L¹独立地表示直接键合、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团。其中,L¹不会全部为直接键合。L²独立地表示氢、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团,L³独立地表示氢、碳原子数1~12的脂肪族烃基、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团。L¹、L²、L³为连结芳香族基团时,连结的芳香环可以相同也可以不同。p、q独立地表示1~5的整数,通式(1)中的氢的一部分或全部可以被氘替换。

[0023] 通式(1)所示的碳硼烷化合物中,优选下述通式(2)的碳硼烷化合物,进而可以举出通式(3)、(4)所示的碳硼烷化合物作为更优选的化合物。



[0025] 通式(2)中,L¹、L²、L³、p及q与通式(1)的L¹、L²、L³、p及q意义相同。环A表示式(2a)或式(2b)的任一者所示的C₂B₁₀H₈的4价碳硼烷基,在分子内存在多个环A时可以相同,也可以不同。



[0027] 通式(3)、(4)中, L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 及 q 与通式(1)的 L^1 、 L^2 、 L^3 、 p 及 q 意义相同。

[0028] 通式(1)、(2)、(3)、(4)中, L^1 优选各自独立为取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团。

[0029] 通式(1)、(2)、(3)、(4)中, L^2 优选各自独立为取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团。

[0030] 另外,本发明为一种有机电致发光元件,其在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成,其中,具有含有上述有机电致发光元件用材料的有机层。

[0031] 进而,本发明优选含有上述有机电致发光元件用材料的有机层含有磷光发光掺杂剂。而且,优选磷光发光掺杂剂的发光波长在550nm以下具有发光极大波长。

[0032] 本发明的有机电致发光元件用材料具有如下结构:具有三个以上的碳硼烷骨架,且碳硼烷骨架经由至少一个芳香环键合成直链状。具有这样的结构特征的碳硼烷化合物由于对电子注入传输性造成影响的最低空轨道(LUMO)广泛分布于分子整体中,因此,能够以高水平控制元件的电子注入传输性。进而由于具有对于将掺杂剂的最低三重态激发能(T1能)封闭而言充分高的T1能,因此,可实现自掺杂剂有效地发光。根据以上特征,通过将其用于有机EL元件,可实现元件驱动电压的减低以及高的发光效率。

[0033] 另外,本发明的有机电致发光元件用材料由于显示良好的非晶特性和高的热安定性,同时在激发状态下极为稳定,因此,使用其的有机EL元件的驱动寿命长,具有实用水准的耐久性。

附图说明

[0034] 图1为表示有机EL元件的一个结构例的剖面图。

[0035] 图2为碳硼烷化合物1的NMR图谱。

[0036] 图3为碳硼烷化合物36的NMR图谱。

具体实施方式

[0037] 本发明的有机电致发光元件用材料为上述通式(1)所示的碳硼烷化合物。认为该碳硼烷化合物通过具有将3个以上的碳硼烷骨架直接键合或经由芳香环连结成直链状的结构而带来如上所述的优异的效果。

[0038] 在通式(1)中, L^1 独立地为直接键合或2价的芳香族基团。该2价的芳香族基团为取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团,在连结芳香族基团的情况下,连结的芳香环可以相同也可以不同。其中, L^1 不会全部为直接键合。在此, L^1 的优选的范围为取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团。

[0039] 在通式(1)中, L^2 独立地为氢或1价的芳香族基团。该1价的芳香基团表示取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团,优选为取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团。

[0040] 在通式(1)中, L^3 独立地为氢或1价的碳原子数1~12的脂肪族烃基或1价的芳香族基团。该1价的芳香族基团表示取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~30的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~6个连结而构成的连结芳香族基团。 L^3 优选为氢、取代或未取代的碳原子数6~18的芳香族烃基、取代或未取代的碳原子数3~17的芳香族杂环基、或选自该芳香族烃基及该芳香族杂环基中的芳香族基团的芳香族环以2~5个连结而构成的连结芳香族基团,更优选为氢。

[0041] 作为未取代的芳香族烃基的具体例,可以举出:从苯、萘、茚、蒽、菲、荧蒽、芘、5,9,10-苯并菲等芳香族烃化合物中除去氢而生成的基团,优选为从苯、萘、蒽、菲、9,10-苯并菲中除去氢而生成的基团。

[0042] 作为未取代的芳香族杂环基的具体例,可以举出:从吡啶、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、茶啶、咪唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、吡啶、吡啶庚因、三苯并吡啶庚因、吩嗪、吩噻嗪、二苯并磷杂环戊二烯、二苯并硼杂环戊二烯等芳香族杂环化合物中除去氢而生成的基团,优选为从吡啶、嘧啶、三嗪、咪唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩中除去氢而生成的基团。

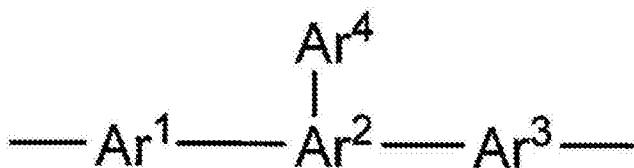
[0043] 将从上述芳香族烃化合物或芳香族杂环化合物多个连结而成的结构的芳香族化合物中除去氢而生成的基团称为连结芳香族基团。连结芳香族基团为将芳香族环以2~6个连结而构成的基团,所连结的芳香族环可以相同也可以不同,还可以包含芳香族烃基和芳香族杂环基两者。所连结的芳香族环数优选2~5,更优选为2或3。所连结的芳香族环也可以

为稠环,稠环在连结数的计算中,不论稠环中的环数,均以1个计算。

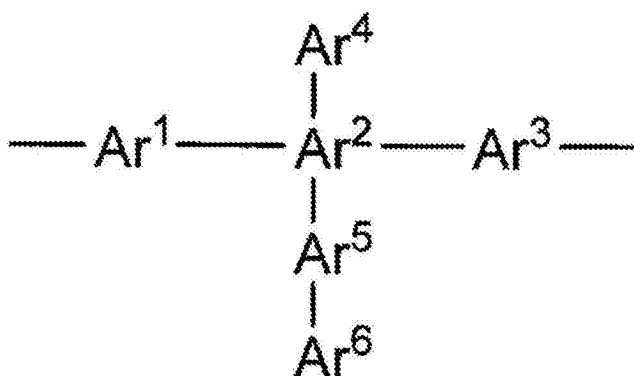
[0044] 作为上述连结芳香族基团的具体例,可以举出从联苯、三联苯、苯基萘、二苯基萘、苯基蒽、二苯基蒽、二苯基茈、联吡啶、联嘧啶、联三嗪、双咪唑、双二苯并咪喃、双二苯并噻吩、双茈、苯基吡啶、苯基嘧啶、苯基三嗪、苯基咪唑、苯基二苯并咪喃、苯基二苯并噻吩、二苯基吡啶、二苯基三嗪、双咪唑基苯、双二苯并咪喃基苯、双二苯并噻吩基(チオフェニル)苯、吡啶基咪唑等中除去氢而生成的基团。

[0045] 芳香族烃基、芳香族杂环基及连结芳香族基团也可以具有取代基,具有取代基时,作为优选的取代基为碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、氰基或乙酰基。更优选为碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~2的烷氧基、乙酰基或氰基,另外,取代基优选不含甲硅烷基这样的含硅基团。作为具体例,可以举出:甲基、乙基、异丙基、丁基、甲氧基、乙氧基、乙酰基、氰基。

[0046] 在此,上述连结芳香族基团为2价基团时,也可例如由下式所示,以直链状或支链状连结。



[0047]



[0048] ($\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^6$ 为未取代的芳香族烃环或芳香族杂环)

[0049] 通式(1)中, L^2 为1价,且含有氢,除此以外,与 L^1 相同。 L^3 为1价,且含有氢、碳原子数1~12的脂肪族烃基,除此以外,与 L^1 相同。另外, L^1 为直接键合或2价芳香族基团,但 L^2 、 L^3 基团不会为直接键合。

[0050] 因此, L^2 及 L^3 中的1价芳香族基团的说明通过在 L^1 中的2价芳香族基团的说明中将2价读取为1价来理解。

[0051] 另外, L^3 中的脂肪族烃基可以为饱和,也可以为不饱和,可以为直链状、支链状、环

状,作为具体例,可以举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基等烷基、环戊基、环己基等环烷基等。

[0052] 通式(1)中,p表示1~5,优选表示1~2的整数。q为1~5,优选为1~2的整数。p+q优选为2~8的整数,更优选为2、3或4。

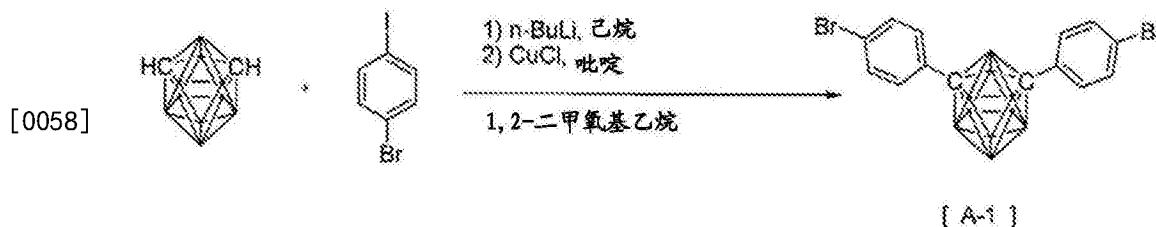
[0053] 通式(1)中的氢也可以被氘替代。

[0054] 通式(1)所示的碳硼烷化合物中,可以举出上述通式(2)所示的碳硼烷化合物作为优选的化合物,更优选为上述通式(3)或(4)所示的碳硼烷化合物。

[0055] 通式(1)~(4)中,除环A以外,各相同的符号及式只要没有特别说明,则可理解为具有相同含义。因此,通式(1)中的符号说明也可理解为通式(2)~(4)的符号的说明。关于环A,通式(2)的环A由通式(1)所限定。

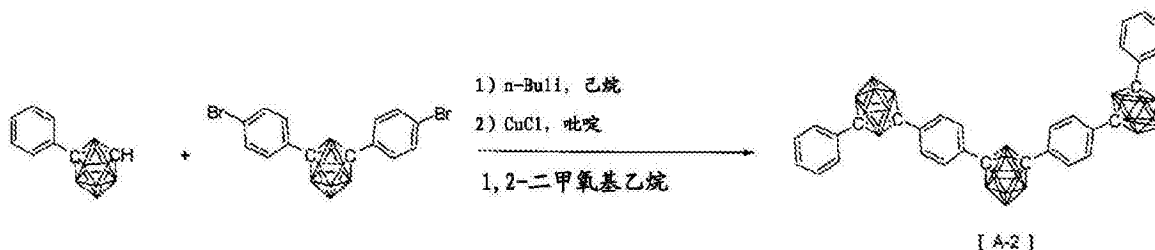
[0056] 通式(1)~(4)所示的碳硼烷化合物可根据目标化合物的结构选择原料,并使用公知的方法合成。

[0057] 例如,碳硼烷母骨架可以以Journal of Organometallic Chemistry,1993,462,p19-29所示的合成例为参考并通过以下的反应式合成(A-1)。



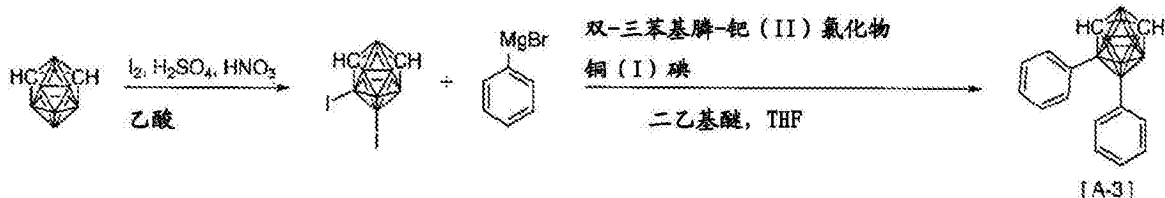
[0059] 可以以(A-1)的合成例为参考并通过以下的反应式合成(A-2)。

[0060]



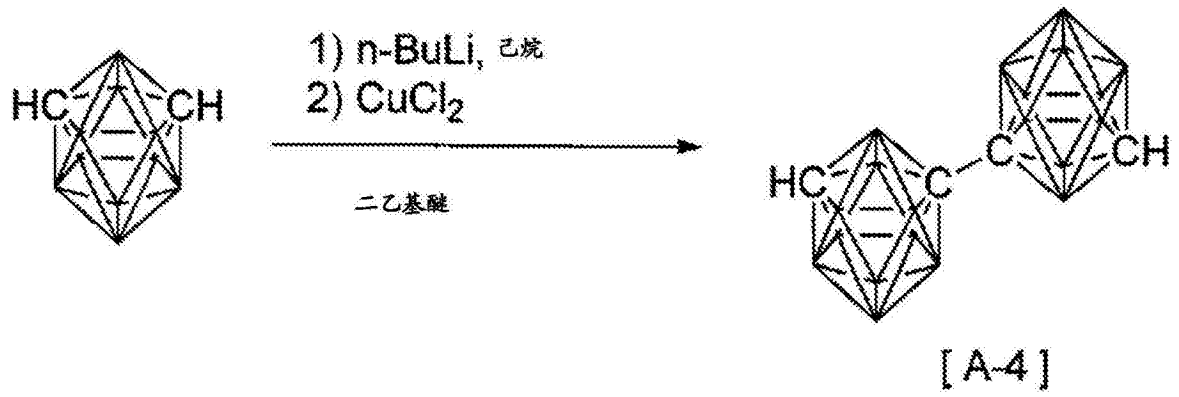
[0061] 可以以European Journal of Inorganic Chemistry,2010,p2012-2024、及Inorganic Chemistry,1995,34,p2095-2100所示的合成例为参考并通过以下的反应式合成(A-3)。

[0062]

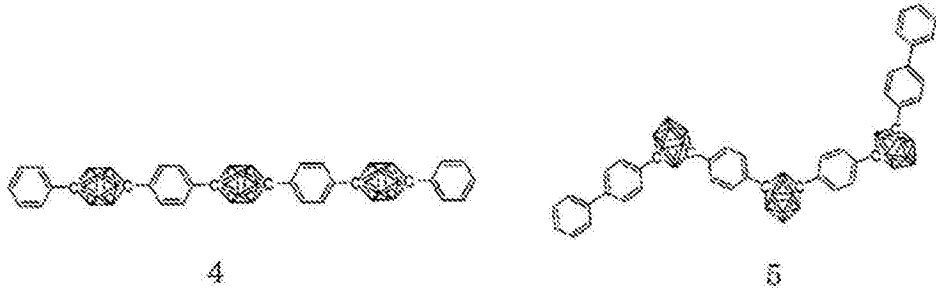
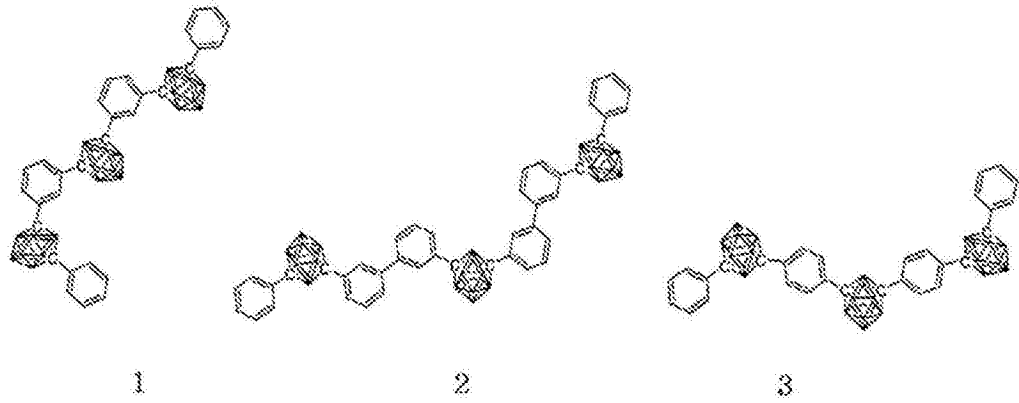


[0063] 可以以Inorganica Chimica Acta,1995,240,p371-378所示的合成例为参考并通过以下的反应式合成(A-4)。

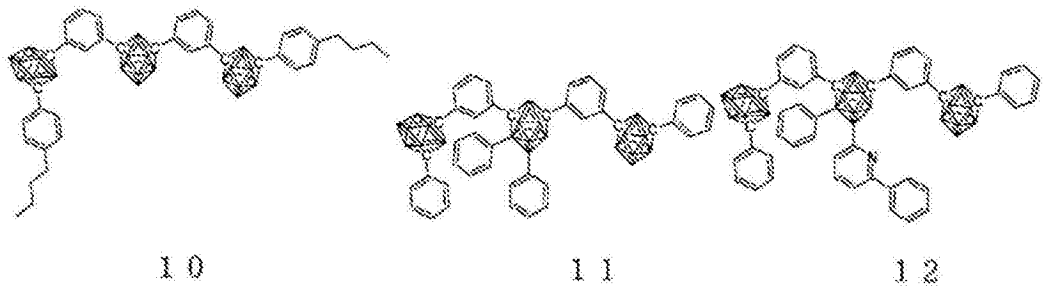
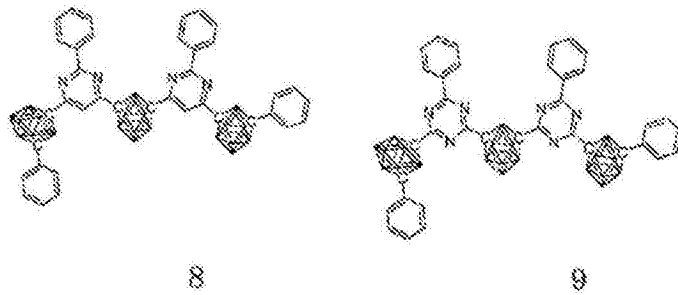
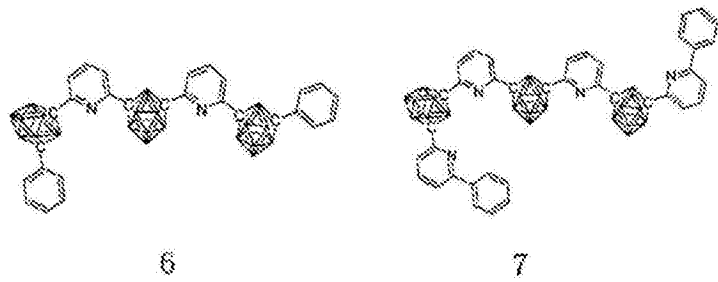
[0064]



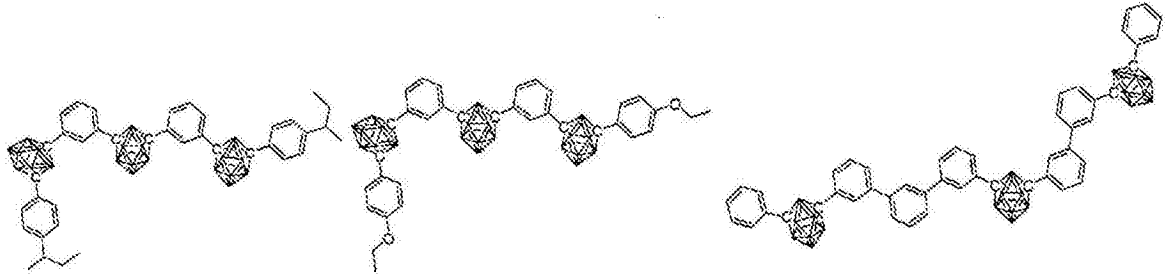
[0065] 将以通式(1)~(4)所示的碳硼烷化合物的具体例示于以下,但本发明的有机电致发光元件用材料并不限于这些。



[0066]



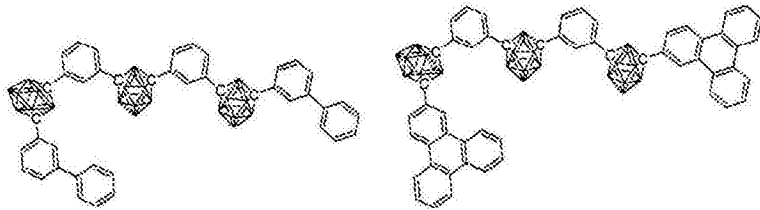
[0067]



13

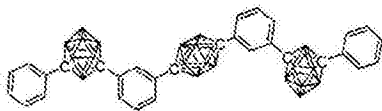
14

15

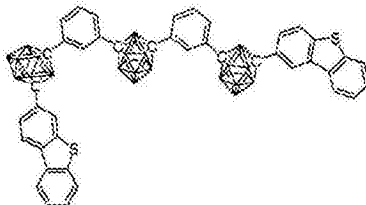


16

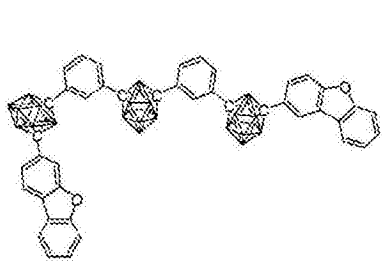
17



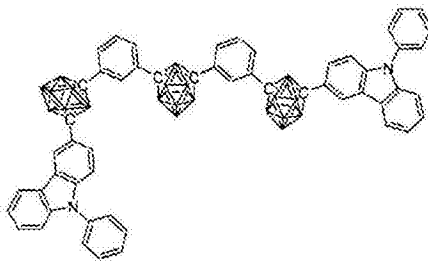
18



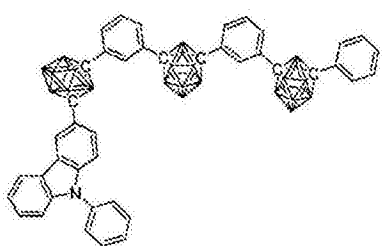
19



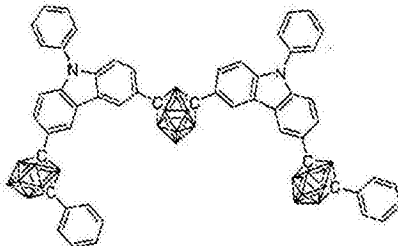
20



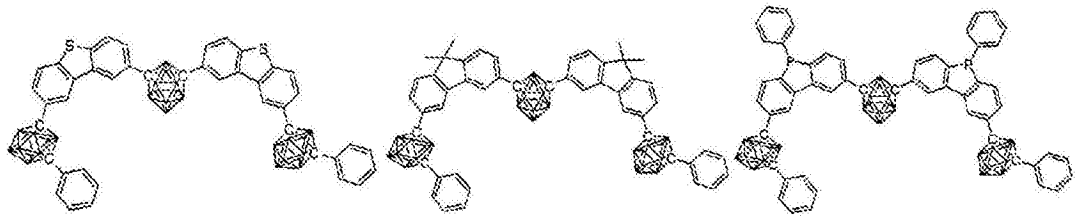
21



22



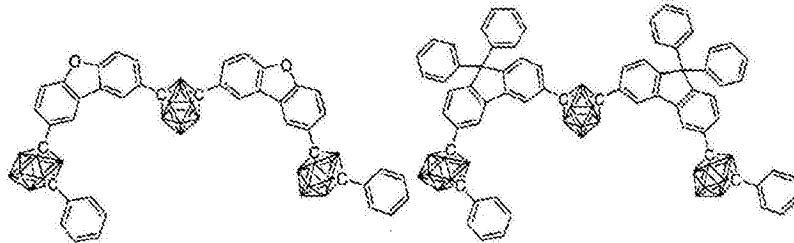
23



24

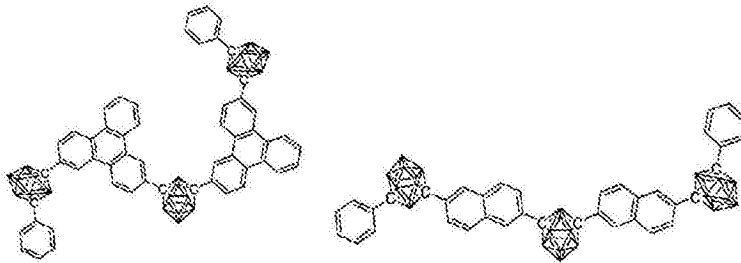
25

26



27

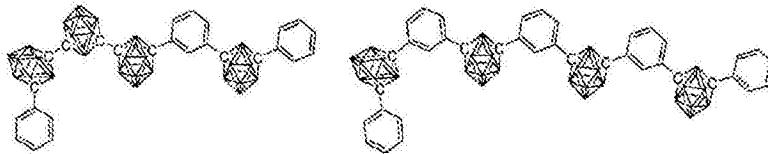
28



[0068]

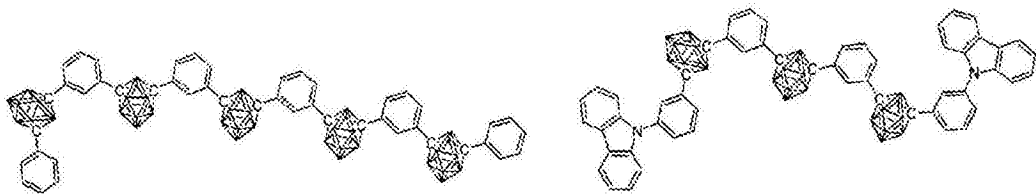
29

30



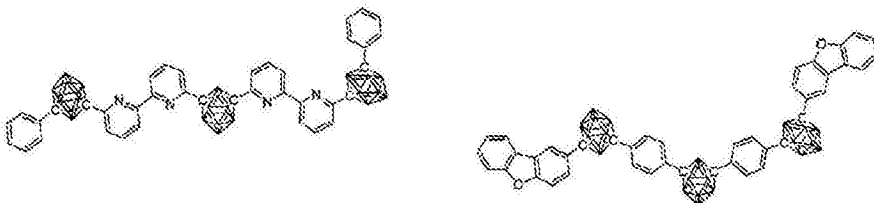
31

32



33

34



35

36

[0069] 本发明的有机电致发光元件用材料(也称为碳硼烷化合物。)通过含有于在基板上层叠阳极、多层有机层及阴极而成的有机EL元件的至少一层有机层中,提供优异的有机电

致发光元件。作为含有其的有机层,发光层、电子传输层或空穴阻挡层是适合的。在此,在用于发光层时,除可用作含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性的掺杂剂的发光层的主体材料以外,也可使用本发明的碳硼烷化合物作为放射荧光及延迟荧光的有机发光材料。用作放射荧光及延迟荧光的有机发光材料时,优选使用激发单重态能、激发三重态能的至少任一者具有比本发明的化合物更高的值的其它有机化合物作为主体材料。本发明的碳硼烷化合物特别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。

[0070] 接着,对使用有本发明的有机电致发光元件用材料的有机EL元件进行说明。

[0071] 本发明的有机EL元件在层叠于基板上的阳极与阴极之间具有至少一层有着发光层的有机层,且至少一层有机层含有本发明的有机电致发光元件用材料。有利的是在发光层中与磷光发光掺杂剂一起含有本发明的有机电致发光元件用材料。

[0072] 接着,一边参照附图一边对本发明的有机EL元件的结构进行说明,但本发明的有机EL元件的结构并不受任何图示限制。

[0073] 图1为表示本发明中所使用的一般的有机EL元件的结构例的剖面图,分别为1表示基板,2表示阳极,3表示空穴注入层,4表示空穴传输层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。本发明的有机EL元件中也可以与发光层邻接而具有激子阻挡层,另外,在发光层和空穴注入层之间也可以具有电子阻挡层。激子阻挡层也可插入于发光层的阳极侧、阴极侧的任一侧,还可以同时插入于两侧。在本发明的有机EL元件中,具有基板、阳极、发光层及阴极作为必需的层,必需的层以外的层可以具有空穴注入传输层、电子注入传输层,进而在发光层和电子注入传输层之间可以具有空穴阻挡层。予以说明,空穴注入传输层是指空穴注入层和空穴传输层中的任一者或两者,电子注入传输层是指电子注入层和电子传输层中的任一者或两者。

[0074] 予以说明,可以为与图1相反的结构,即在基板1上依次层叠阴极7、电子传输层6、发光层5、空穴传输层4、阳极2,此时,也可以根据需要追加或省略层。

[0075] -基板-

[0076] 本发明的有机EL元件优选被基板支承。关于该基板没有特别限制,只要为一直以来惯用于有机EL元件的基板即可,例如可以使用包含玻璃、透明塑料、石英等的基板。

[0077] -阳极-

[0078] 作为有机EL元件中的阳极,可优选使用以功函数大的(4eV以上)金属、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的阳极。作为这样的电极物质的具体例,可以举出: Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。另外,也可以使用1D1X0 (In₂O₃-ZnO)等可制作非晶质且透明的导电膜的材料。阳极可以将这些电极物质通过蒸镀、溅射等方法形成薄膜,用光刻法形成希望形状的图案,或者在不太需要图案精度的情况下(100μm以上左右),也可以在上述电极物质的蒸镀、溅射时经由期望形状的掩模形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物那样可涂布的物质的情况下,也可以使用印刷方式、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百Ω/□以下。进而,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。

[0079] -阴极-

[0080] 另一方面,作为阴极,可使用以功函数小的(4eV以下)金属(称为电子注入性金

属)、合金、导电性化合物及它们的混合物作为电极物质的阴极。作为这样的电极物质的具体例,可以举出:钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、铟、锂/铝混合物、稀土类金属等。其中,从电子注入性及相对于氧化等的耐久性的观点考虑,电子注入性金属和作为功函数值比其大且稳定的金属的第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物、铝等是适宜的。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百 Ω/\square 以下,膜厚通常在 $10\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$,优选在 $50\sim 200\text{nm}$ 的范围内选择。予以说明,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者为透明或半透明,则发光亮度提高,是合适的。

[0081] 另外,在阴极中以 $1\sim 20\text{nm}$ 的膜厚制作上述金属后,在其上制作阳极的说明中举出的导电性透明材料,由此可制作透明或半透明的阴极,通过应用该阴极,可制作阳极和阴极两者具有透过性的元件。

[0082] -发光层-

[0083] 发光层为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进行发光的层,发光层中含有有机发光材料和主体材料。

[0084] 发光层为荧光发光层时,荧光发光材料可以单独使用至少一种荧光发光材料,但优选使用荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂,且含有主体材料。

[0085] 作为发光层中的荧光发光材料,可以使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,但由于通过大量的专利文献等可以获知,因此,也可以从它们中选择。例如可以举出: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、萘二甲酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、稠合芳香族化合物、紫环酮(ペリノン)衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、醛连氮衍生物、吡咯烷(ピラリジン)衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基葱衍生物、喹吡酮衍生物、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(ジメチリジン)化合物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、甲撑吡咯衍生物的金属络合物、稀土类络合物、过渡金属络合物所代表的各种金属络合物等、聚噻吩、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯基等聚合物化合物、有机硅烷衍生物等。可优选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、甲撑吡咯金属络合物、过渡金属络合物、镧系元素络合物,可更优选举出并四苯、苝、**蒹**、9,10-苯并菲、苯并[c]菲、苯并[a]葱、并五苯、苝、荧葱、茈并荧葱(アセナフソフルオランテン)、二苯并[a,j]葱、二苯并[a,h]葱、苯并[a]并四苯、并六苯、葱嵌葱、萘并[2,1-f]异喹啉、 α -萘菲啶(α -ナフトフェナントリジン)、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、二芳基氨基作为取代基。

[0086] 作为发光层中的荧光主体材料,可以使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,但由于通过大量的专利文献等可以获知,因此,也可以从它们中选择。例如,可以使用萘、葱、菲、苝、**蒹**、并四苯、9,10-苯并菲、苝、荧葱、茈、茈等具有稠合芳基环的化合物、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(8-キノリナート))铝(111)为代表的金属螯合化喹星(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、茈衍生物、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

并咪喃衍生物、咪唑衍生物、咪唑并咪唑衍生物、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、聚茚衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物等,没有特别限定。

[0087] 使用上述荧光发光材料作为荧光发光掺杂剂,且含有主体材料时,荧光发光掺杂剂在发光层中含有的量可以为0.01~20重量%、优选0.1~10重量%的范围。

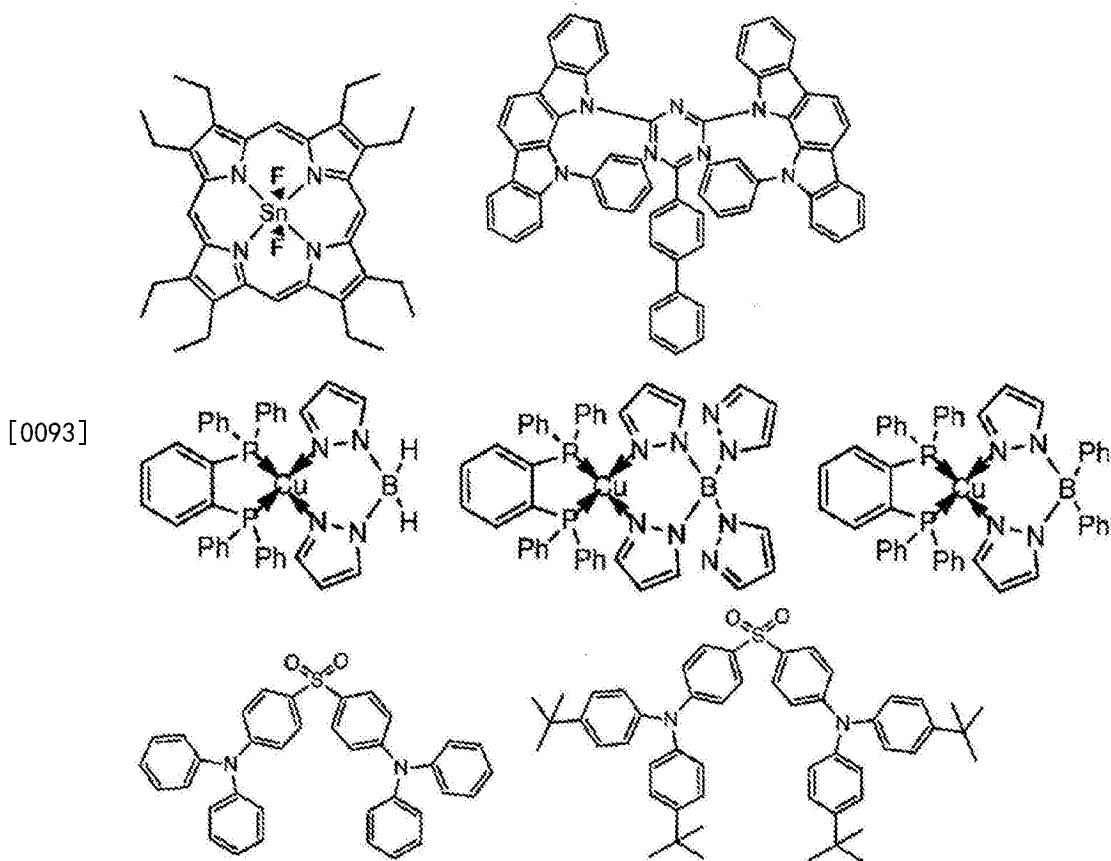
[0088] 通常,有机EL元件由阳极、阴极这两电极向发光物质注入电荷,生成激发态的发光物质而使其发光。在电荷注入型的有机EL元件的情况下,可以说生成的激子中被激发为单重激发态激发的为25%,剩余75%被激发为三重激发态。已知如Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.所示,特定的荧光发光物质通过系间窜越等使能量向三重激发态迁移后,通过三重态-三重态湮灭或者热能的吸收,逆系间窜越至单重激发态并放射荧光,显现热活化延迟荧光。在本发明的有机EL元件中也可显示延迟荧光。此时,也可以包含荧光发光及延迟荧光发光两者。其中,可以存在发光的一部分或部分地来自主体材料的发光。

[0089] 发光层为延迟荧光发光层时,延迟发光材料可以单独使用至少一种延迟发光材料,但优选使用延迟荧光材料作为延迟荧光发光掺杂剂,且含有主体材料。

[0090] 作为发光层中的延迟荧光发光材料,可以使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,但也可以从公知的延迟荧光发光材料中选择。例如,可以举出锡络合物、咪唑并咪唑衍生物、铜络合物、咪唑衍生物等。具体而言,可以举出以下的非专利文献、专利文献中所记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0091] 1)Adv.Mater.2009,21,4802-4806、2)Appl.Phys.Lett.98,083302(2011)、3)日本特开2011-213643号公报、4)J.Am.Chem.Soc.2012,134,14706-14709。

[0092] 示出延迟发光材料的具体例,但并不限于下述的化合物。



[0094] 使用上述延迟荧光发光材料作为延迟荧光发光掺杂剂,且含有主体材料时,延迟荧光发光掺杂剂在发光层中含有的量可以为0.01~50重量%,优选为0.1~20重量%,更优选为0.01~10%的范围。

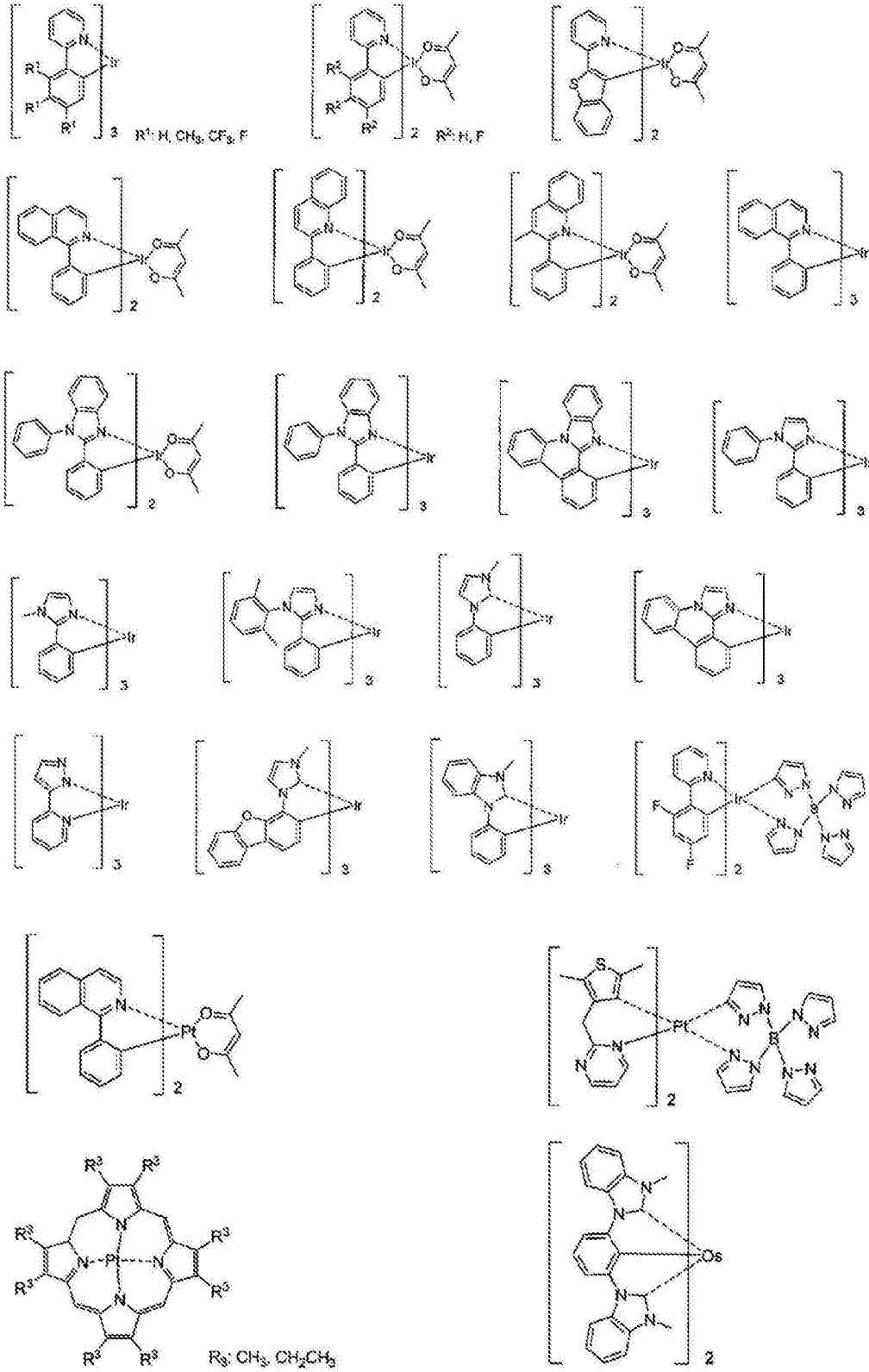
[0095] 作为发光层中的延迟荧光主体材料,可以使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,但也可以从碳硼烷以外的化合物中选择。例如,可以使用萘、蒽、菲、芘、**蒹**、并四苯、9,10-苯并菲、芘、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳环的化合物、其衍生物、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合化噁星(oxinoid)化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噁二唑并吡啶衍生物、二苯并咪唑衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、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、聚茚衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噁吩衍生物、芳基硅烷衍生物等,没有特别限定。

[0096] 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,可为含有包含选自钷、铽、铕、银、镱、铟、铂及金中的至少一种金属的有机金属络合物的材料。具体而言,可以举出以下的专利公报中所记载的化合物,但并不限于这些化合物。

[0097] 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、W02005113704号公报、US2005/260449号公报、US2005/2260448号公报、US2005/214576号公报等。

[0098] 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等络合物类、Ir(bt)₂·acac₃等络合物类、PtOEt₃等络合物类。以下示出这些络合物类的具体例,但并不限于下述的化合物。



[0099]

[0100] 上述磷光发光掺杂剂在发光层中含有的量优选为2~40重量%、更优选为5~30重量%的范围。

[0101] 发光层为磷光发光层时,作为发光层中的主体材料,优选使用本发明的上述通式(1)所示的碳硼烷化合物。但是,将该碳硼烷化合物用于发光层以外的其它任一有机层时,发光层中使用的材料也可以为碳硼烷化合物以外的其它主体材料。另外,也可以并用碳硼烷化合物和其它主体材料。另外,也可以并用使用多种公知的主体材料。

[0102] 作为可使用的公知的主体化合物优选为具有空穴传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化,而且具有高的玻璃化转变温度的化合物。

[0103] 这样的其它主体材料由于通过大量的专利文献等可以获知,因此,可以从它们中选择。作为主体材料的具体例,没有特别限定,可以举出:吡啶衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、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、茚酮衍生物、脞衍生物、茈衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘茈等的杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、金属酞菁、苯并噁唑、苯并噻唑衍生物的金属络合物所代表的各种金属络合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、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、聚茈衍生物等高分子化合物等。

[0104] 发光层可以为荧光发光层、延迟荧光发光层或者磷光发光层中的任一者,但优选为磷光发光层。

[0105] -注入层-

[0106] 所谓注入层是为了降低驱动电压、提高发光亮度而设置于电极和有机层间的层,有着空穴注入层和电子注入层,也可以存在于阳极和发光层或空穴传输层之间、及阴极和发光层或电子传输层之间。注入层可以根据需要进行设置。

[0107] -空穴阻挡层-

[0108] 所谓空穴阻挡层在广义上具有电子传输层的功能,包含具有传输电子的功能、同时传输空穴的能力显著小的空穴阻挡材料,通过传输电子的同时阻挡空穴,可提高电子和空穴的复合概率。

[0109] 空穴阻挡层中优选使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,在其它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。

[0110] -电子阻挡层-

[0111] 所谓电子阻挡层包含具有传输空穴的功能、同时传输电子的能力显著小的材料,通过传输空穴的同时阻挡电子,可提高电子和空穴复合的概率。

[0112] 作为电子阻挡层的材料,可以根据需要使用后述的空穴传输层的材料。电子阻挡层的膜厚优选为3~100nm,更优选为5~30nm。

[0113] -激子阻挡层-

[0114] 所谓激子阻挡层是用于阻挡在发光层内空穴和电子复合而产生的激子向电荷传输层扩散的层,通过插入该层,可有效地将激子封闭在发光层内,可提高元件的发光效率。

激子阻挡层也可以与发光层邻接而插入于阳极侧、阴极侧的任一侧,还可以同时插入于两侧。

[0115] 作为激子阻挡层的材料,可以使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,作为其它材料,例如可以举出:1,3-二咪唑基苯(mCP)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(111)(BA1q)。

[0116] -正孔传输层-

[0117] 所谓空穴传输层包含具有传输空穴的功能的空穴传输材料,空穴传输层可以设置单层或多层。

[0118] 作为空穴传输材料,具有空穴的注入或传输、电子的阻挡性中的任一性能,可为有机物、无机物任一。作为可使用的公知的空穴传输材料,优选使用通式(1)所示的碳硼烷化合物,但可以从现有公知的化合物中选择使用任意的化合物。作为可使用的公知的空穴传输材料,例如可以举出:三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物,以及导电性高分子低聚物、特别是噻吩低聚物等,优选使用卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选使用芳香族叔胺化合物。

[0119] -电子传输层-

[0120] 所谓电子传输层包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可以设置单层或多层。

[0121] 作为电子传输材料(也有时也兼作空穴阻挡材料),只要具有将从阴极注入的电子传递至发光层的功能即可。电子传输层中优选使用本发明的通式(1)所示的碳硼烷衍生物,但可以从现有公知的化合物中选择使用任意的化合物,例如可以举出:硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺、亚茚基甲烷(フレオレニリデンメタン)衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子替代为硫原子的噻二唑衍生物、作为吸电子基团已知的具有喹啉环的喹啉衍生物也可以用作电子传输材料。进而,还可以使用将这些材料导入高分子链或将这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

[0122] 实施例

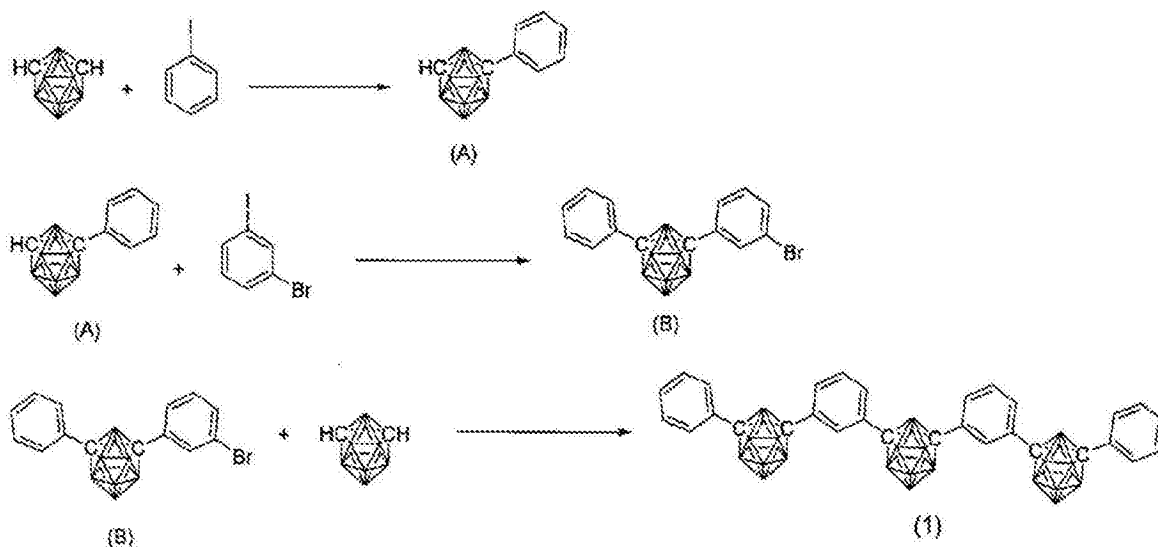
[0123] 以下,通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明当然不受这些实施例限定,只要不超出其主旨,则可以以各种方式实施。

[0124] 通过以下所示的路线合成作为有机电致发光元件用材料的碳硼烷化合物。予以说明,化合物编号对应于上述化学式附加的编号。

[0125] 实施例1

[0126] 依据以下的反应式合成化合物1。

[0127]



[0128] 在氮气气氛下加入间碳硼烷35.0g(0.243mol)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)926mL,将DME溶液冷却至0℃。滴加154.6mL的1.65M的正丁基锂己烷溶液,在室温下搅拌1小时。加入氯化铜(I)24.1g(0.243mol),在室温下搅拌15分钟后,加入吡啶136mL。在室温下搅拌5分钟后,加入碘代苯64.2g(0.243mol),在95℃下搅拌一夜。减压蒸馏除去得到的反应液的溶剂,将得到的残渣利用硅胶柱色谱进行精制,得到中间体A18.6g(91.7mmol、收率38%)。

[0129] 在氮气气氛下加入中间体A 18.2g(0.09mol)、DME343mL,将DME溶液冷却至0℃。滴加57.2mL的1.65M的正丁基锂己烷溶液,在室温下搅拌1小时。加入氯化铜(I)8.9g(0.09mol),在室温下搅拌15分钟后,加入吡啶50.6mL。在室温下搅拌5分钟后,加入1-溴-3-碘代苯25.5g(0.09mol),在95℃下搅拌一夜。减压蒸馏除去得到的反应液的溶剂,将得到的残渣利用硅胶柱色谱进行精制,得到中间体B 18.0g(48.0mmol、收率53%)。

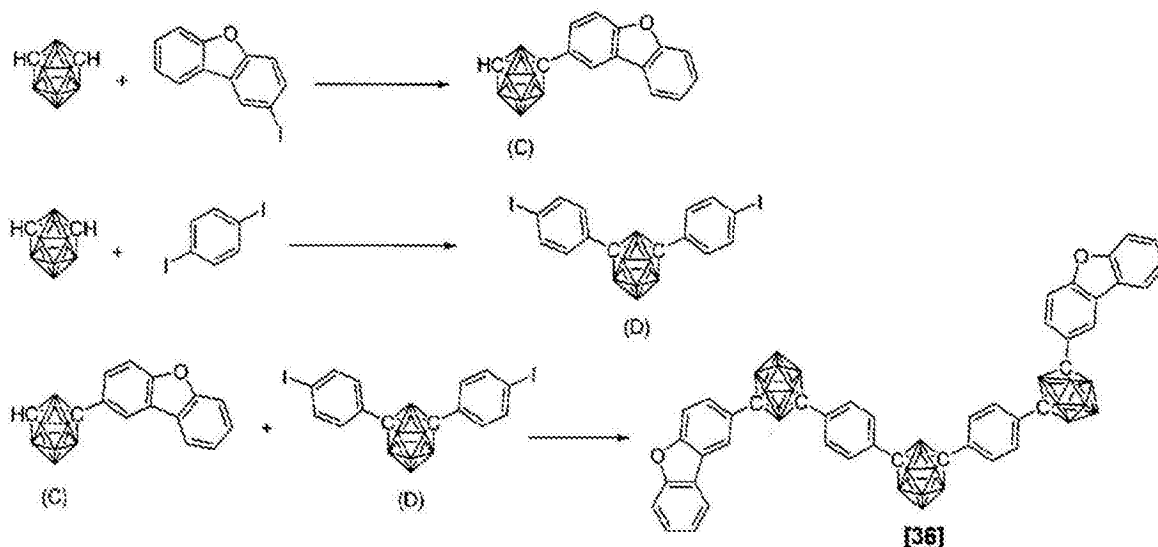
[0130] 在氮气气氛下加入间碳硼烷3.11g(0.0216mol)、DME82.4mL,将DME溶液冷却至0℃。滴加27.5mL的1.65M的正丁基锂己烷溶液,在室温下搅拌1小时。加入氯化铜(I)4.28g(0.0432mol),在室温下搅拌15分钟后,加入吡啶12.1mL。在室温下搅拌5分钟后,加入中间体B17.0g(0.453mol),在95℃下搅拌一周。减压蒸馏除去得到的反应液的溶剂,将得到的残渣利用硅胶柱色谱、重结晶进行精制,得到化合物11.8g(2.45mmol、收率11%)。

[0131] 将FD-MS, m/z 735[M]⁺、¹H-NMR测定结果(测定溶剂:CDCl₃)示于图2。

[0132] 实施例2

[0133] 依据以下的反应式合成化合物36。

[0134]



[0135] 在氮气气氛下加入间碳硼烷35.0g(0.243mol)、DME350mL,将得到的DME溶液冷却至0℃。滴加96.8mL的2.69M的正丁基锂己烷溶液,在冰冷下搅拌30分钟。加入吡啶67mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I)75.6g(0.763mol),在65℃下搅拌30分钟。然后,加入2-碘二苯并咪唑76.4g(0.260mol),在95℃下搅拌一夜。将反应溶液冷却至室温后,滤取析出的结晶,减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣利用硅胶柱色谱进行精制,得到中间体C 25.0g(3.22mmol、收率33%)。

[0136] 在氮气气氛下加入间碳硼烷20.0g(0.240mol)、DME200mL,将得到的DME溶液冷却至0℃。滴加113mL的2.69M的正丁基锂己烷溶液,在冰冷下搅拌30分钟。加入吡啶76.9g(0.96mol),在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I)87.8g(0.880mol),在65℃下搅拌30分钟。然后,加入对二碘代苯98.9g(0.300mol),在95℃下搅拌一夜。将反应溶液冷却至室温后,滤取析出的结晶,减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣利用硅胶柱色谱进行精制,得到中间体C 18.6g(33.9mmol、收率24%)。

[0137] 在氮气气氛下加入中间体C 5.0g(16.1mmol)、DME36.0mL,将得到的DME溶液冷却至0℃。滴加6.3mL的2.69M的正丁基锂己烷溶液,在冰冷下搅拌30分钟。加入吡啶4.4mL,在室温下搅拌10分钟后,加入氯化铜(I)4.9g(49.5mmol),在65℃下搅拌30分钟。然后,加入中间体D 3.5g(6.38mmol),在95℃下搅拌2天。将反应溶液冷却至室温后,滤取析出的结晶,减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣利用硅胶柱色谱进行精制,得到化合物360.63g(0.69mmol、收率11%)。将APCI-TOFMS, m/z 913[M]⁺、¹H-NMR测定结果(测定溶剂:CDCl₃)示于图3。

[0138] 依据上述合成法合成化合物4、6、11、17、23、及27和用于比较的化合物H-1~H-3。以下示出化合物H-1~H-3的化学式。

机EL元件。

[0148] 比较例2~4

[0149] 使用化合物H-1、H-2或H-3作为实施例3中的发光层的主体材料,除此以外,与实施例3同样地制作有机EL元件。

[0150] 与实施例3同样地对实施例4~9及比较例1~4中得到的有机EL元件进行评价,结果确认到具有表1所示那样的发光特性。另外,实施例4~9及比较例1~4中得到的有机EL元件的发光光谱的极大波长为475nm,鉴定为得到来自Flrpic的发光。

[0151] [表1]

实施例	化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视感发光效率 (lm/W)
3	1	210	8.0	3.3
4	4	190	7.8	3.1
5	6	200	7.6	3.3
6	11	200	8.0	3.1
7	23	200	7.6	3.3
8	27	210	7.6	3.5
9	36	210	7.3	3.6
比较例 1	mCP	140	8.7	2.0
2	H-1	100	7.5	1.7
3	H-2	100	7.7	1.6
4	H-3	160	8.0	2.5

[0152] 根据表1,在发光层中使用有本发明的碳硼烷化合物的实施例3~9的发光效率与比较例1~4相比,显示良好的特性。

[0153] 实施例10

[0154] 在形成有膜厚70nm的由氧化铟锡(ITO)构成的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法以真空度 2.0×10^{-5} Pa层叠各薄膜。首先,在ITO上以30nm的厚度形成作为空穴注入层的铜酞菁(CuPC)。接着,以15nm的厚度形成作为空穴传输层的二苯基萘基二胺(NPD)。接着,在空穴传输层上,将作为发光层的主体材料的化合物1和作为掺杂剂的1r(ppy)₃由不同的蒸镀源进行共蒸镀,以30nm的厚度形成发光层。1r(ppy)₃的浓度为10%。接着,以25nm的厚度形成作为电子传输层的Alq₃。进而,在电子传输层上以1nm的厚度形成作为电子注入层的氟化锂(LiF)。最后,在电子注入层上以70nm厚度形成作为电极的铝(Al),制作有机EL元件。

[0155] 将外部电源连接于得到的有机EL元件且施加直流电压,结果确认到具有表2所示那样的发光特性。在表2中,亮度、电压及发光效率显示以20mA/cm²驱动时的值(初始特性)。元件发光光谱的极大波长为530nm,可知得到来自1r(ppy)₃的发光。

[0156] 实施例11~17

[0157] 使用化合物4、6、11、17、23、27或36代替化合物1作为实施例10中的发光层的主体材料,除此以外,与实施例10同样地制作有机EL元件。

[0159] 比较例5

[0160] 使用CBP作为实施例10中的发光层的主体材料,除此以外,与实施例10同样地制作有机EL元件。

[0161] 比较例6~8

[0162] 使用化合物H-1、H-2或H-3作为实施例10中的发光层的主体材料,除此以外,与实施例10同样地制作有机EL元件。

[0163] 与实施例10同样地对实施例11~17及比较例5~8中得到的有机EL元件进行评价,结果确认到具有表2所示那样的发光特性。另外,实施例11~17及比较例5~8中得到的有机EL元件的发光光谱的极大波长为530nm,鉴定为得到来自Ir(ppy)₃的发光。

[0164] [表2]

实施例	化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视感发光效率 (lm/W)
10	1	1900	8.6	3.5
11	4	1700	8.2	3.3
12	6	1800	8.2	3.5
13	11	1700	8.6	3.1
14	17	1800	8.4	3.4
15	23	1800	8.2	3.5
16	27	1800	8.2	3.5
17	36	1800	8.0	3.5
比较例5	CBP	1120	8.7	2.0
6	H-1	1120	7.6	2.3
7	H-2	1340	8.2	2.6
8	H-3	1400	8.6	2.6

[0166] 由表2可知,在发光层中使用有本发明的碳硼烷化合物的实施例10~17与比较例5~8相比,显示良好的发光效率。

[0167] 实施例18

[0168] 在形成有膜厚70nm的由氧化铟锡(ITO)构成的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法以真空度 2.0×10^{-5} Pa层叠各薄膜。首先,在ITO上以30nm的厚度形成作为空穴注入层的铜酞菁(CuPC)。接着,以15nm的厚度形成作为空穴传输层的二苯基萘基二胺(NPD)。接着,在空穴传输层上,将作为发光层的主体材料的CBP和作为掺杂剂的Ir(ppy)₃由不同的蒸镀源进行共蒸镀,以30nm的厚度形成发光层。Ir(ppy)₃的浓度为10%。接着,在发光层上以5nm的厚度形成作为空穴阻挡层的化合物1。接着,以20nm厚度形成作为电子传输层的Alq₃。进而,在电子传输层上以1.0nm厚度形成作为电子注入层的氟化锂(LiF)。最后,在电子注入层上以70nm厚度形成作为电极的铝(Al)。得到的有机EL元件具有在图1所示的有机EL元件中、在阴极和电子传输层之间追加有电子注入层及在发光层和电子传输层之间追加有空穴阻挡层

的层构成。

[0169] 将外部电源连接于得到的有机EL元件且施加直流电压,结果确认到具有表3所示那样的发光特性。在表3中,亮度、电压及发光效率显示以20mA/cm²驱动时的值(初始特性)。元件发光光谱的极大波长为530nm,可知得到来自Ir(ppy)₃的发光。

[0170] 实施例19~25

[0171] 使用化合物4、6、11、17、23、27或36代替化合物1作为实施例18中的空穴阻挡材料,除此以外,与实施例18同样地制作有机EL元件。

[0172] 比较例9

[0173] 将实施例18中的作为电子传输层的Alq₃的膜厚设为25nm,且未设置空穴阻挡层,除此以外,与实施例18同样地制作有机EL元件。

[0174] 比较例10~12

[0175] 使用化合物H-1、H-2或H-3作为实施例18中的空穴阻挡材料,除此以外,与实施例18同样地制作有机EL元件。

[0176] 与实施例18同样地对实施例19~25及比较例9~12中得到的有机EL元件进行评价,结果确认到具有表3所示那样的发光特性。另外,实施例19~25及比较例9~12中得到的有机EL元件的发光光谱的极大波长为530nm,鉴定为得到来自Ir(ppy)₃的发光。实施例19~25及比较例9~12中使用的发光层的主体材料均为CBP。

[0177] [表3]

实施例	空穴阻挡材料化合物	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视感发光效率 (lm/W)
18	1	2000	7.6	4.1
19	4	1800	7.2	3.9
20	6	1900	7.2	4.2
21	11	1800	7.6	3.7
22	17	1900	7.4	4.0
23	23	1900	7.2	4.2
24	27	1900	7.2	4.2
25	36	1900	7.0	4.3
比较例9	—	1120	8.7	2.0
10	H-1	1300	7.5	2.7
11	H-2	1100	7.3	2.4
12	H-3	1500	7.6	3.1

[0179] 根据表3,与比较例9以外的情况(未使用空穴阻挡材料的情况)相比,发现在全部体系中初始特性得到改善。其中,在空穴阻挡层中使用有本发明的碳硼烷化合物的情况与其以外的情况(比较例10~12)相比,显示良好的特性。

[0180] 工业上的可利用性

[0181] 采用本发明的有机E1元件在发光特性、驱动寿命以及耐久性方面均处于实用上令人满意的水平,在向平板显示器(移动电话显示元件、车载显示元件、OA计算机显示元件、电视等)、有效发挥作为面发光体特征的光源(照明、复印机的光源、液晶显示器、计量仪器类的背光光源)、显示板、信号灯等的应用中,其技术价值大。

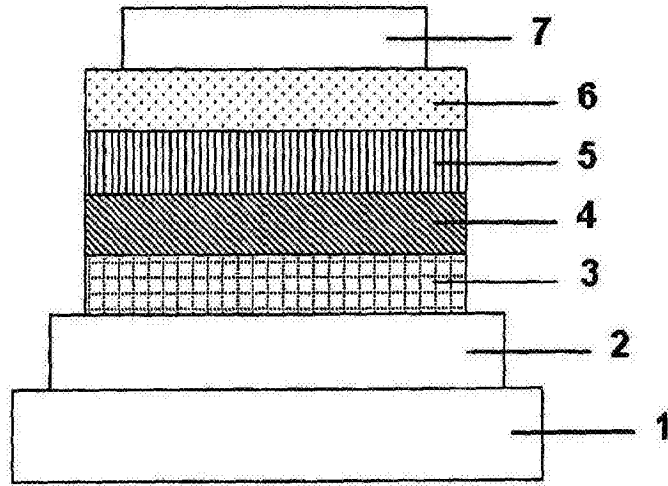


图1

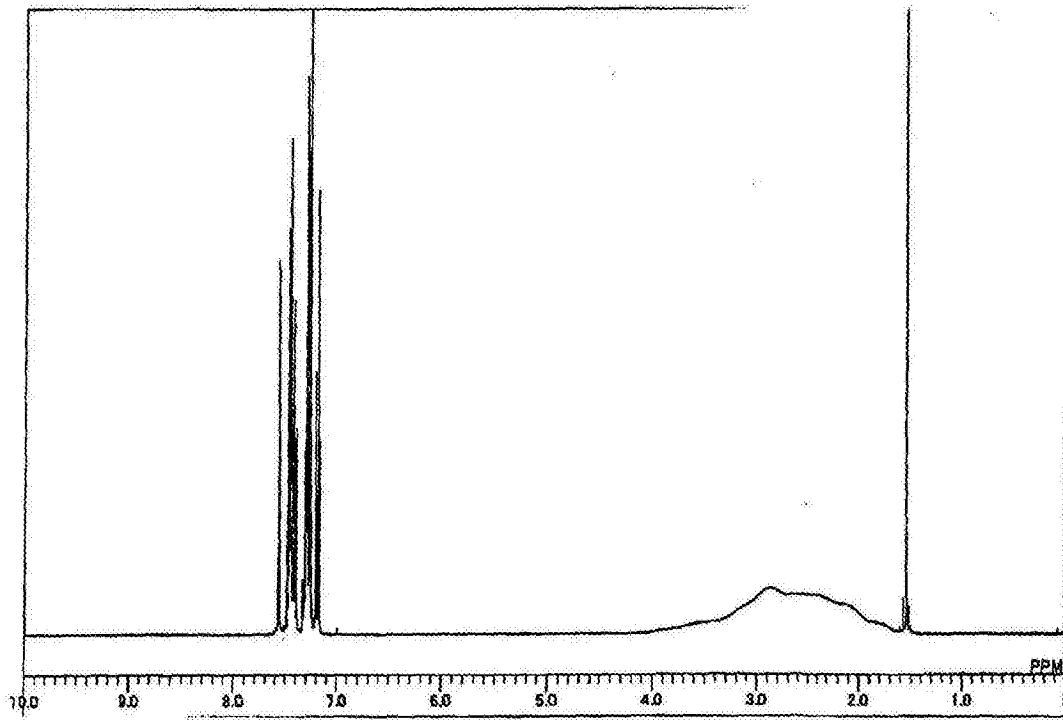


图2

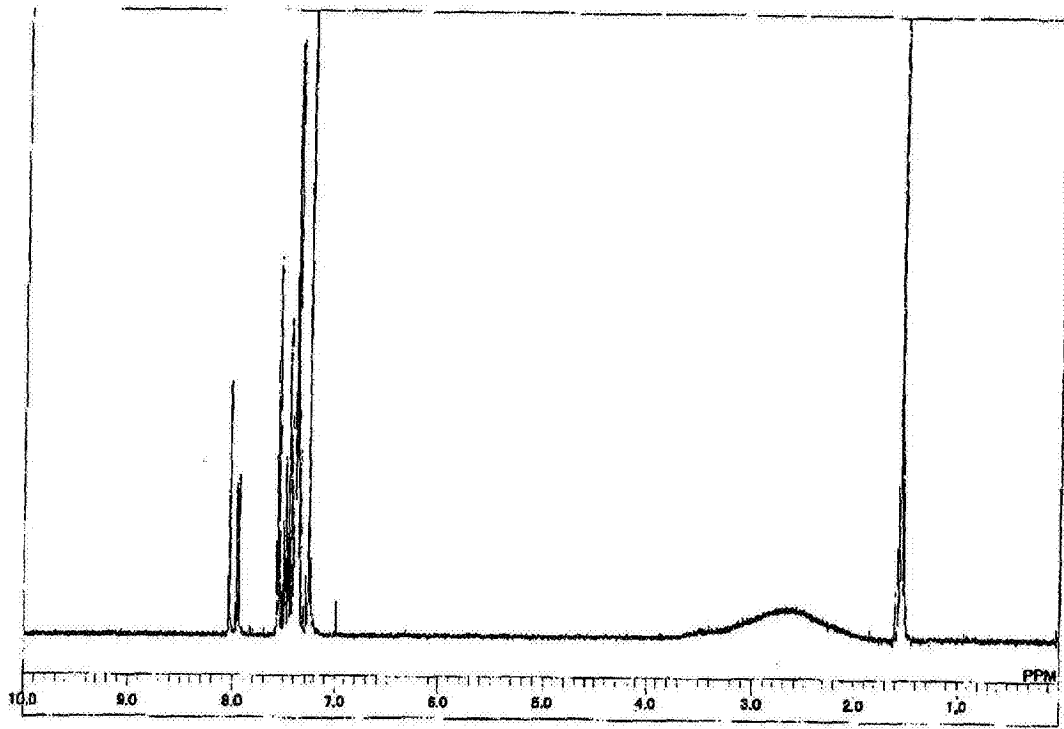


图3

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN104871335B	公开(公告)日	2017-03-15
申请号	CN201380068206.1	申请日	2013-12-20
[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	小川淳也 浅利彻 甲斐孝弘		
发明人	小川淳也 浅利彻 甲斐孝弘		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/02 C09K11/06		
CPC分类号	B82Y10/00 C07F5/02 C09K11/06 H01L51/0045 H01L51/5012		
代理人(译)	李英		
审查员(译)	孙宁宁		
优先权	2012283390 2012-12-26 JP		
其他公开文献	CN104871335A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种改善发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简单构成的有机电致发光元件(有机EL元件)和其使用的有机EL元件用材料。该有机电致发光元件在层叠于基板上的阳极和阴极之间具有发光层,该发光层含有磷光发光性掺杂剂和包含碳硼烷化合物的有机EL元件用材料作为主体材料。作为有机EL元件用材料的碳硼烷化合物为具有3个以上碳硼烷骨架的化合物,由 $L_2-(A)_p-L_1-A-L_1-(A)_q-L_2$ 表示。A为碳硼烷环,L1为直接键合或芳香族基团,L2为氢或芳香族基团,p、q为1~5的整数。

