



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109844978 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201780064324.3

(22)申请日 2017.10.18

(30)优先权数据

2016-205109 2016.10.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/037746 2017.10.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/074529 JA 2018.04.26

(71)申请人 保土谷化学工业株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 高桥岳洋 北原秀良 泉田淳一

(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

代理人 贾成功

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

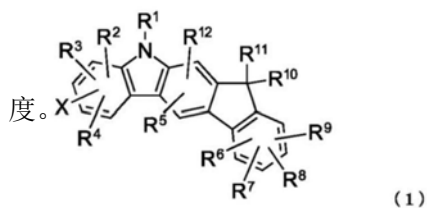
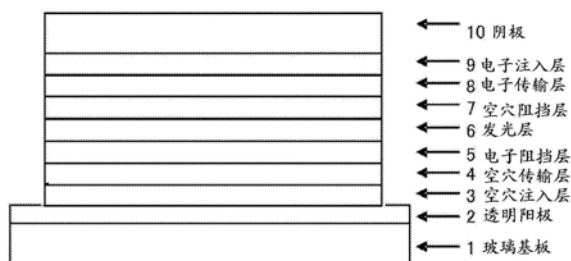
权利要求书2页 说明书22页 附图8页

(54)发明名称

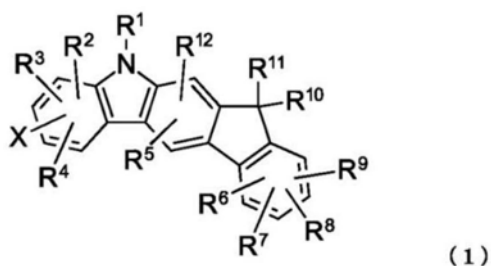
茚并吡啶化合物及有机电致发光元件

(57)摘要

根据本发明,提供以下的茚并吡啶化合物,具有空穴传输性,作为有机电致发光元件的构成材料使用,其特征在于,由下述通式(1)表示;和以下的有机电致发光元件:其是具有一对电极和在其间夹持的至少一层有机层的有机电致发光元件,其特征在于,上述茚并吡啶化合物用作至少一层有机层的构成材料。就本发明的茚并吡啶化合物而言,(1)空穴传输性优异,(2)电子阻挡性优异,(3)薄膜状态稳定,耐热性优异。另外,本发明的有机电致发光元件为高发光效率、高亮



1. 一种茚并咔唑化合物, 具有空穴传输性, 作为有机电致发光元件的构成材料来使用, 其特征在于, 由下述通式 (1) 表示,

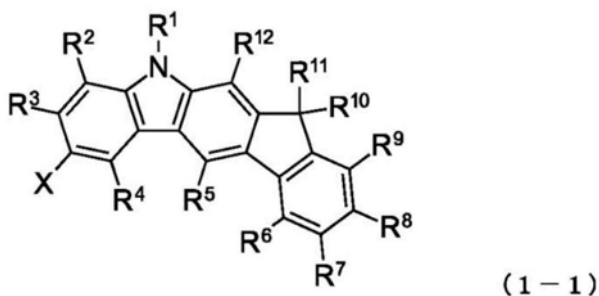


式中,

$R^1 \sim R^{12}$ 可以相同也可不同, 表示氢原子; 重氢原子; 氟原子; 氯原子; 氰基; 硝基; 碳原子数 1~8 的烷基; 碳原子数 5~10 的环烷基; 碳原子数 2~6 的烯基; 碳原子数 1~6 的烷氧基; 碳原子数 5~10 的环烷氧基; 芳香族烃基; 芳香族杂环基; 芳氧基; 或被芳香族烃基或芳香族杂环基取代的二取代氨基, $R^1 \sim R^{12}$ 可经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子键合而形成环,

X 表示芳香族烃基; 芳香族杂环基; 或被芳香族烃基或芳香族杂环基取代的二取代氨基。

2. 根据权利要求 1 所述的茚并咔唑化合物, 其由下述通式 (1-1) 表示:



式中,

$R^1 \sim R^{12}$ 和 X 是如所述通式 (1) 中所述的含义。

3. 根据权利要求 1 所述的茚并咔唑化合物, 其中, 由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的碳原子数 1~8 的烷基为碳原子数 1~6 的烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的茚并咔唑化合物, 其中, X 为芳香族杂环基或二取代氨基。

5. 根据权利要求 4 所述的茚并咔唑化合物, 其中, X 为含氮芳香族杂环基。

6. 一种有机电致发光元件, 其为具有一对电极和在其间夹持的至少一层有机层的有机电致发光元件, 其特征在于,

权利要求 1 所述的茚并咔唑化合物用作至少一层有机层的构成材料。

7. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述有机层为空穴传输层、电子阻挡层、空穴注入层或发光层。

8. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光元件, 其发射延迟荧光。

9. 一种有机电致发光元件, 其为在一对电极之间选择性地具有发光层的有机电致发光元件, 其特征在于,

权利要求 1 所述的茚并咔唑化合物用作所述发光层的构成材料。

10. 根据权利要求9所述的有机电致发光元件,其发射延迟荧光。

11. 一种有机电致发光元件,其为在一对电极之间具有发光层和其他层的有机电致发光元件,所述其他层是空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层,

其特征在于,权利要求1所述的茚并咔唑化合物用作所述发光层或所述其他层的构成材料。

12. 根据权利要求11所述的有机电致发光元件,其发射延迟荧光。

茚并咔唑化合物及有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及在适于各种显示装置的有机电致发光元件(以下有时称为有机EL元件)中适合的化合物和有机EL元件,具体地说,涉及特定的茚并咔唑化合物和使用有该化合物的有机EL元件。

背景技术

[0002] 有机EL元件是自发光性元件,与液晶元件相比明亮、可见性优异,可进行鲜明的显示,因此进行了活跃的研究。

[0003] 近年来,作为提高元件的发光效率的尝试,开发了使用磷光发光体来使磷光产生、即利用来自三重态激发状态的发光的元件。根据激发状态的理论,在使用磷光发光的情况下,期待以往的荧光发光的约4倍的发光效率成为可能这样的显著的发光效率的提高。在1993年普林斯顿大学的M.A.Baldo等通过使用有铱络合物的磷光发光元件而实现了8%的外部量子效率。

[0004] 在有机EL元件中,由正负的两电极向发光物质注入载流子、生成激发状态的发光物质、使其发光。通常,在该载流子注入型的有机EL元件的情况下,据说在生成的激子中,被激发至激发单重态状态的激子为25%,剩余75%被激发至激发三重态状态。因此,认为利用来自激发三重态状态的发光即磷光的能量的利用效率高。但是,就磷光而言,由于激发三重态状态的寿命长,因此发生激发状态的饱和、与激发三重态状态的激子的相互作用所引起的能量的失活。因此,一般磷光发光体的磷光量子收率不高的情况多。

[0005] 为了解决这样的问题,考虑利用显示延迟荧光的延迟荧光材料。就某种荧光物质而言,能量通过系间窜越等而向激发三重态状态迁移后,通过三重态-三重态湮灭或热能的吸收,经过向激发单重态状态的反系间窜越,发射荧光。在有机EL元件中,认为后者、即热活化延迟荧光材料特别有用。

[0006] 实际上,近年来,也开发了利用基于热活化延迟荧光(TADF)的发光的元件。2011年九州大学的安达等通过使用有热活化延迟荧光材料的元件而实现了5.3%的外部量子效率。

[0007] 在有机EL元件中利用了热活化延迟荧光材料的情况下,激发单重态状态的激子发射通常的荧光(即时荧光)。另一方面,激发三重态状态的激子吸收器件所发出的热而经过向激发单重态的反系间窜越来发射延迟荧光。就该延迟荧光而言,由于是来自激发单重态的发光,因此与即时荧光同波长,但由于经过从激发三重态状态向激发单重态状态的反系间窜越而产生,因此发光寿命变得比即时荧光、磷光长。因此,作为比即时荧光、磷光延迟的荧光而被观察到。通过使用这样的热活化型的激子移动机制,即,在载流子注入后经过热能的吸收,由此可将通常只生成25%的激发单重态状态的激子的比率提高到25%以上。例如,如果使用即使在不到100℃的低温度下也发射强的荧光和延迟荧光的化合物,则由于器件的热,充分地发生从激发三重态状态向激发单重态状态的反系间窜越、发射延迟荧光。由此,有机EL元件的发光效率飞跃地提高(专利文献1及专利文献2)。

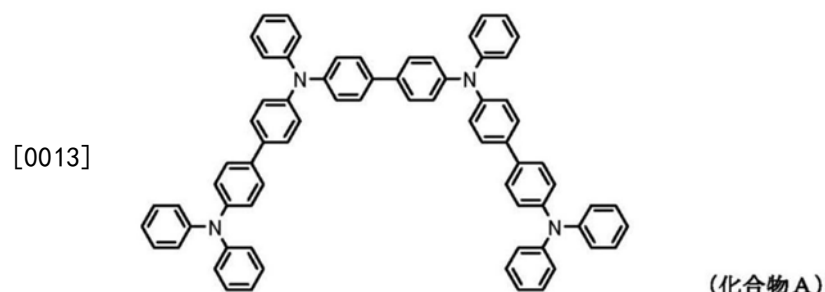
[0008] 在有机EL元件中,从两电极所注入了的电荷在发光层复合而得到发光。因此,在有机EL元件中如何高效率地将空穴、电子这两电荷交付给发光层是重要的。提高向发光层的空穴注入性,且在发光层的阳极侧提高将从阴极所注入的电子进行阻挡的电子阻挡性,由此提高空穴与电子复合的概率,进而通过将发光层内所生成的激子封闭,能够得到高发光效率。因此,具有空穴传输性、在空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层或发光层的形成中使用的空穴传输材料所发挥的作用是重要的。对于空穴传输材料,寻求空穴的迁移率大、空穴注入性高、电子阻挡性高、具有高的三重态能量、对于电子的耐久性高等。

[0009] 另外,关于元件的寿命,材料的耐热性、无定形性也是重要的。对于耐热性低材料而言,由于元件驱动时所产生的热,即使在低的温度下也发生热分解、材料劣化。另外,对于无定形性低材料而言,即使是短的时间也发生薄膜的结晶化、元件劣化。因此,对于使用的材料,寻求耐热性高、无定形性良好的性质。

[0010] 目前为止,作为有机EL元件用的空穴传输材料,已知N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘基)联苯胺(NPD)、各种芳香族胺衍生物(专利文献1及专利文献2)。NPD显示良好的空穴传输性,但作为耐热性的指标的玻璃化转变温度(Tg) 96℃,在高温条件下发生由结晶化所导致的元件特性的降低。另外,在专利文献1、专利文献2中记载的芳香族胺衍生物中,有空穴的迁移率为 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的具有优异的迁移率的化合物,但电子阻挡性不充分。因此,在使用该芳香族胺衍生物所形成的有机EL元件中,电子的一部分穿过发光层,不能期待发光效率的提高。因此,为了进一步的高效率化,需要电子阻挡性更高、薄膜更稳定、耐热性高的材料。

[0011] 作为将耐热性、空穴注入性、空穴传输性、电子阻挡性等特性改进了的化合物,提出了由下述式表示的芳香族叔胺化合物A(专利文献3)。

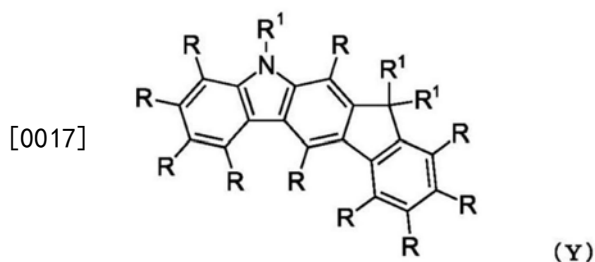
[0012] [化1]



[0014] 但是,在将该化合物A用于空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层的元件中,虽然耐热性、发光效率等得到了改善,但尚不能说充分。另外,驱动电压、电流效率也有改善的余地,在无定形性上也有问题。进而,在专利文献3中,关于在使用有该化合物的有机EL元件中将延迟荧光材料用作发光材料的情况,既无记载也无暗示。

[0015] 另外,作为具有电子传输性及空穴传输性的化合物,提出了由下述式(Y)表示的茚并咪唑衍生物(专利文献4)。

[0016] [化2]



[0018] 但是,根据专利文献4,在将该化合物用于电子阻挡层的有机EL元件中,只不过在功率效率上发现微小的改善。另外,也没有关于使用该化合物并且使用热活化延迟荧光材料作为发光层的掺杂剂材料的有机EL元件的记载。

[0019] 因而,为了改善有机EL元件的元件特性,需要空穴传输性、空穴注入性、电子阻挡性、薄膜状态的稳定性等优异、且在发射延迟荧光的有机EL元件中能够作为空穴传输材料来使用的化合物。

[0020] 现有技术文献

[0021] 专利文献

[0022] 专利文献1:日本特开2004-241374号公报

[0023] 专利文献2:日本特开2006-024830号公报

[0024] 专利文献3:W02012/117973

[0025] 专利文献4:W02010/136109

[0026] 非专利文献

[0027] 非专利文献1:Appl.Phys.Let.,98,083302 (2011)

[0028] 非专利文献2:Appl.Phys.Let.,101,093306 (2012)

[0029] 非专利文献3:Chem.Comm.,48,11392 (2012)

[0030] 非专利文献4:NATURE 492,235 (2012)

发明内容

[0031] 发明要解决的课题

[0032] 本发明的目的在于,作为具有空穴传输性且适合用于有机EL元件的形成的材料,特别是作为适于在发光层中将延迟荧光材料用作掺杂剂材料时的空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层的材料,提供(1)空穴传输性优异、(2)电子阻挡性优异、(3)薄膜状态稳定、耐热性优异的茚并咔唑化合物。

[0033] 本发明的另一目的在于提供高发光效率、高亮度的有机EL元件。

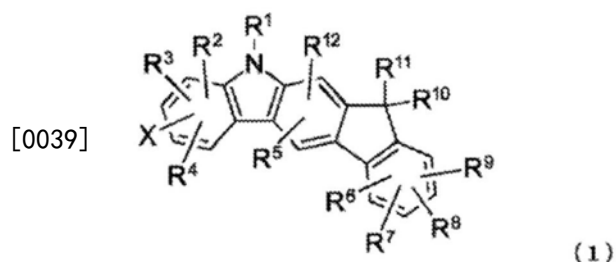
[0034] 用于解决课题的手段

[0035] 本发明人为了实现上述的目的,着眼于具有特定结构的茚并咔唑衍生物具有空穴传输性、薄膜稳定性和耐久性优异、最低三重态状态(T_1)的能级高。因此,设计各种茚并咔唑化合物并合成,认真进行了物性评价。其结果,发现了如下见识:由将特定的位置通过芳香族烃基、芳香族杂环基或被芳香族烃基或芳香族杂环基取代了的二取代氨基所取代的茚并咔唑化合物具有优异的空穴传输性、电子阻挡性、薄膜状态的稳定性和耐热性。

[0036] 进而,使用上述茚并咔唑化合物制作各种有机EL元件,认真进行了元件的特性评价。其结果完成了本发明。

[0037] 即,根据本发明,提供茚并吡唑化合物,具有空穴传输性,作为有机电致发光元件的构成材料来使用,其特征在于,由下述通式(1)表示。

[0038] [化3]



[0040] 式中,

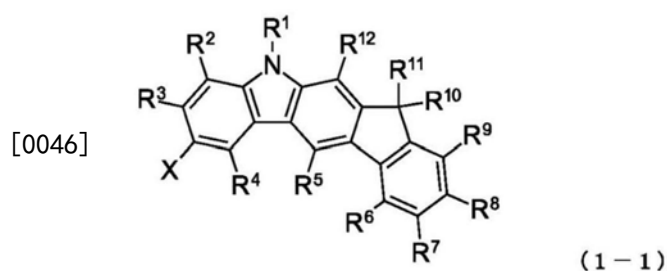
[0041] $R^1 \sim R^{12}$ 可以相同也可不同,表示氢原子;重氢原子;氟原子;氯原子;氰基;硝基;碳原子数1~8的烷基;碳原子数5~10的环烷基;碳原子数2~6的烯基;碳原子数1~6的烷氧基;碳原子数5~10的环烷氧基;芳香族烃基;芳香族杂环基;芳氧基;或者被芳香族烃基或芳香族杂环基取代的二取代氨基; $R^1 \sim R^{12}$ 可经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子进行键合而形成环,

[0042] X表示芳香族烃基;芳香族杂环基;或被芳香族烃基或芳香族杂环基取代的二取代氨基。

[0043] 本发明的茚并吡唑化合物的优选的方式如下所述。

[0044] 1) 由下述通式(1-1)表示。

[0045] [化4]



[0047] 式中,

[0048] $R^1 \sim R^{12}$ 及X是如上述通式(1)中记载的含义。

[0049] 2) 由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的碳原子数1~8的烷基为碳原子数1~6的烷基。

[0050] 3) X为芳香族杂环基或二取代氨基。

[0051] 4) X为含氮芳香族杂环基。

[0052] 本说明书中,只要无特别说明,由 $R^1 \sim R^{12}$ 及X表示的碳原子数1~8的烷基、碳原子数5~10的环烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数5~10的环烷氧基、芳香族烃基、芳香族杂环基及芳氧基可具有取代基,也可为未取代。另外,由 $R^1 \sim R^{12}$ 及X表示的二取代氨基作为取代基所具有的芳香族烃基或芳香族杂环基可进一步具有取代基,也可为未取代。

[0053] 就烷基、烯基、烷氧基等脂肪族烃基而言,只要无特别说明,可以为直链状,也可以为分支状。就芳香族烃基及芳香族杂环基而言,只要无特别说明,可以为单环结构,也可可为多环结构,进而,可以为稠合多环结构。

[0054] 另外,根据本发明,提供有机电致发光元件,其为具有一对电极和在其间夹持的至少一层有机层的有机电致发光元件,其特征在于,上述茚并咔唑化合物用作至少一层有机层的构成材料。

[0055] 本发明的有机电致发光元件中,优选

[0056] 5) 上述有机层为空穴传输层、电子阻挡层、空穴注入层或发光层;

[0057] 6) 发射延迟荧光。

[0058] 进而,根据本发明,提供有机电致发光元件,其为在一对电极之间选择性地具有发光层的有机电致发光元件,其特征在于,上述茚并咔唑化合物用作上述发光层的构成材料。该方式的有机电致发光优选发射延迟荧光。

[0059] 另外,根据本发明,提供有机电致发光元件,其为在一对电极之间具有发光层和其他层的有机电致发光元件,上述其他层为空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层,其特征在于,上述茚并咔唑化合物用作上述发光层或上述其他层的构成材料。该方式的有机电致发光优选发射延迟荧光。

[0060] 发明的效果

[0061] 本发明的茚并咔唑化合物的最低三重态状态(T_1)的能级高,HOMO-LUMO间的带隙宽。因此,具有空穴传输性,具有1个以上的下述特性。

[0062] (1) 与以往的材料相比,空穴的迁移率大,空穴传输性高。

[0063] (2) 空穴注入性高。

[0064] (3) 电子阻挡性高。

[0065] (4) 对于电子的稳定性高。

[0066] 另外,薄膜状态稳定,耐热性也优异。由于具有这样的特性,因此本发明的茚并咔唑化合物适合作为有机EL元件用的材料。另外,也能够作为有机光致发光元件用的材料来利用。

[0067] 另外,使用有该茚并咔唑化合物的本发明的有机EL元件具有下述特性。

[0068] (5) 发光效率高。

[0069] (6) 亮度高。

[0070] (7) 发光开始电压低。

[0071] (8) 实用驱动电压低。

[0072] (9) 制造成本低。

[0073] 本发明的茚并咔唑化合物适合作为有机EL元件的空穴注入层或空穴传输层的构成材料来使用。在具有使用本发明的茚并咔唑化合物所制作的空穴注入层或空穴传输层的有机EL元件中,能够将在发光层内生成的激子封闭,进而提高空穴与电子复合的概率,能够得到高发光效率。另外,驱动电压低,耐久性也优异。

[0074] 另外,本发明的茚并咔唑化合物也适合作为有机EL元件的电子阻挡层的构成材料来使用。是因为:该茚并咔唑化合物的电子阻挡性优异,空穴传输性优异,并且薄膜状态的稳定性高。具有使用本发明的茚并咔唑化合物所制作的电子阻挡层的有机EL元件的发光效率高,驱动电压低,耐电流性优异,最大发光亮度高。

[0075] 进而,本发明的茚并咔唑化合物也适合作为有机EL元件的发光层的构成材料来使用。该茚并咔唑化合物的空穴传输性优异,并且带隙宽。因此,通过将本发明的茚并咔唑化

合物作为发光层的主体材料来使用,负载被称为掺杂剂的荧光发光体、磷光发光体或延迟荧光材料,形成发光层,由此能够实现驱动电压低、发光效率得到了改善的有机EL元件。

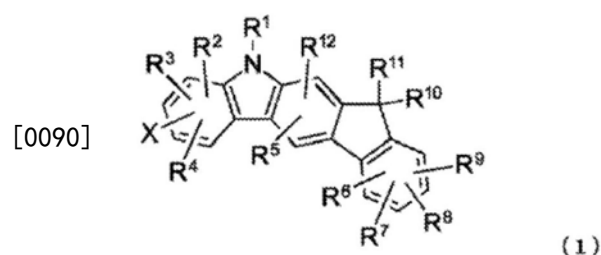
[0076] 如上所述,如果使用本发明的茚并呋唑衍生物,则能够得到各种特性提高了的有机EL元件。进而,通过在本发明的有机EL元件的发光层中将延迟荧光材料作为掺杂剂材料来使用,能够避免包含铱、铂等稀有金属的发光材料的使用。即,由于不使用稀少且高价的稀有金属,因此在本发明的有机EL元件中,通过上述茚并呋唑化合物与延迟荧光材料的并用,能够实现除了上述效果以外在资源方面及成本方面也有利的有机EL元件。

附图说明

- [0077] 图1为实施例1的化合物1的¹H-NMR谱图。
 [0078] 图2为实施例2的化合物2的¹H-NMR谱图。
 [0079] 图3为实施例3的化合物3的¹H-NMR谱图。
 [0080] 图4为实施例4的化合物24的¹H-NMR谱图。
 [0081] 图5为表示元件实施例1~4及元件比较例1的有机EL元件构成的图。
 [0082] 图6为表示作为本发明的茚并呋唑化合物的化合物1~8的结构式的图。
 [0083] 图7为表示作为本发明的茚并呋唑化合物的化合物9~16的结构式的图。
 [0084] 图8为表示作为本发明的茚并呋唑化合物的化合物17~24的结构式的图。
 [0085] 图9为表示作为本发明的茚并呋唑化合物的化合物25~36的结构式的图。
 [0086] 图10为表示作为本发明的茚并呋唑化合物的化合物37~45的结构式的图。

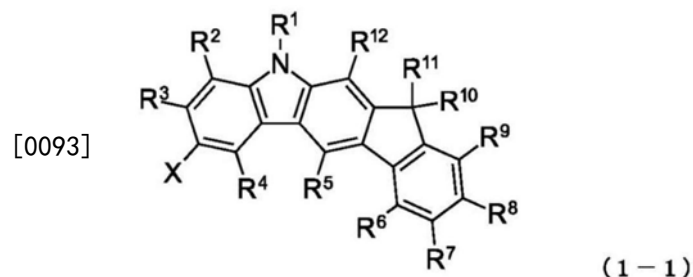
具体实施方式

- [0087] <茚并呋唑化合物>
 [0088] 本发明的茚并呋唑化合物由下述通式(1)表示。
 [0089] [化5]



[0091] 由上述通式(1)表示的茚并呋唑化合物包含由下述通式(1-1)表示的方式。该方式是对通式(1)中的X、R²~R⁹和R¹²的键合位置进行了特别限定的方式。

[0092] [化6]



吩噻嗪基、吩碲嗪基、吩磷嗪基、吡啶基、咪唑基等。

[0109] 就由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的芳香族烃基或芳香族杂环基而言,可以为未取代,也可具有取代基。作为取代基,除了重氢原子、氰基、硝基以外,例如还可以列举出以下的基团。

[0110] 卤素原子,例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子;

[0111] 碳原子数1~6的烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基;

[0112] 碳原子数1~6的烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基;

[0113] 碳原子数2~6的烯基,例如乙烯基、烯丙基;

[0114] 芳氧基,例如苯氧基、甲苯氧基;

[0115] 芳基烷氧基,例如苄氧基、苯乙氧基;

[0116] 芳香族烃基,例如苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茚基、芘基、花基、茈萸基、苯并[9,10]菲基;

[0117] 芳香族杂环基,例如吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、噻吩基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吡啶基、咪唑基、茚并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、咪唑基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、吩噻基;

[0118] 芳基乙烯基,例如苯乙烯基、萘基乙烯基;

[0119] 酰基,例如乙酰基、苯甲酰基;

[0120] 二取代氨基,例如二甲基氨基、二乙基氨基等被烷基取代的二烷基氨基、二苯基氨基、二萘基氨基等只被芳香族烃基取代的二取代氨基、二苄基氨基、二(苯乙基)氨基等用芳烷基取代的二芳烷基氨基、二吡啶基氨基、二噻吩基氨基等只被芳香族杂环基取代的二取代氨基、二烯丙基氨基等被烯基取代的二烯基氨基、以及被选自烷基、芳香族烃基、芳烷基、芳香族杂环基及烯基中的取代基取代的二取代氨基;

[0121] 予以说明,这些取代基可以为未取代,也可进一步被上述例示的取代基取代。另外,这些取代基可独立地存在而没有形成环,也可经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而形成环。在上述取代基为二取代氨基的情况下,构成二取代氨基的烷基、芳香族烃基、芳烷基、芳香族杂环基或烯基参与环形成。

[0122] 作为由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的芳氧基,具体地,可以列举出苯氧基、联苯氧基、三联苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、芴氧基、茚氧基、茚氧基、苯并[9,10]菲氧基、芘氧基、花氧基等。

[0123] 就由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的芳香族烃基或芳香族杂环基而言,可以为未取代,也可具有取代基。作为取代基,可以列举出与关于由上述 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的芳香族烃基或芳香族杂环基可具有的取代基所示的基团同样的基团。可采取的方式也相同。

[0124] 作为由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的二取代氨基作为取代基所具有的芳香族烃基或芳香族杂环基,可以列举出与关于由上述 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的芳香族烃基或芳香族杂环基所示的基团同样的基团。

[0125] 就由 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的二取代氨基作为取代基所具有的芳香族烃基或芳香族杂环基而言,可以为未取代,也可进一步具有取代基。作为取代基,可以列举出与关于由上述 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的芳香族烃基或芳香族杂环基可具有的取代基所示的基团同样的基团。可采取的方式也相同。

[0126] (X)

基、茚并呋唑基、二苯并噻吩基或二苯并呋喃基,最优选甲基。

[0142] 将本发明的茚并呋唑化合物的优选的具体例示于图6~图10,但茚并呋唑化合物并不限于这些化合物。D表示重氢原子。

[0143] 具体例中,化合物1、4~6及9~23在一分子中具有2个以上茚并呋唑结构,在纸面上,在最右侧所描绘的茚并呋唑结构相当于本发明的茚并呋唑化合物的主骨架。

[0144] 另外,具体例中化合物1~45全部相当于上述通式(1-1)。

[0145] <制造方法>

[0146] 本发明的茚并呋唑化合物能够通过公知的方法来制造。例如,能够通过碱存在下进行用溴等卤素取代了的茚并呋唑与含氮杂环等胺类的Buchwald-Hartwig (ブッフバルド・ハートウヰグ) 反应等缩合反应而合成。

[0147] 详细地说,首先,在钯催化剂及碱存在下,通过茚并呋唑衍生物与芳基卤、杂芳基卤等卤化物的Buchwald-Hartwig反应,合成将相当于上述通式(1)中的R¹的基团引入了的茚并呋唑衍生物。其次,使用NBS等将得到的茚并呋唑衍生物卤化。接着,通过被卤化了的茚并呋唑衍生物与仲胺的Buchwald-Hartwig反应或二苯并呋喃硼酸、二苯并噻吩硼酸等硼酸化合物的铃木-宫浦交叉偶合反应,引入相当于上述通式(1)中的X的基团。

[0148] 就茚并呋唑化合物的精制而言,能够通过利用柱色谱法的精制、利用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附精制、利用溶剂的重结晶、晶析法等来进行。也可利用升华精制法等来精制。就化合物的鉴定而言,能够通过NMR分析来进行。作为物性值,能够进行玻璃化转变温度(T_g)、功函数等的测定。

[0149] 玻璃化转变温度(T_g)成为薄膜状态的稳定性的指标。就玻璃化转变温度(T_g)而言,能够使用粉体、通过高灵敏度差示扫描量热计(ブルカー・エイエックスエス制造、DSC3100S)来测定。

[0150] 功函数成为空穴传输性的指标。就功函数而言,能够通过ITO基板上制作100nm的薄膜、通过电离电位测定装置(住友重机械工业株式会社制造、PYS-202型)来求出。

[0151] 本发明的茚并呋唑化合物具有空穴传输性,显示出NPD、TPD等以往公知的空穴传输材料所示的功函数5.5eV以上的功函数。

[0152] <有机EL元件>

[0153] 上述的本发明的茚并呋唑化合物作为有机EL元件的构成材料来使用。具体地,在具有设置有一对电极和在其间夹持的至少一层有机层的结构的有机EL元件中,本发明的茚并呋唑化合物在至少一层有机层的构成材料中使用。

[0154] 只要满足该条件,本发明的有机EL元件的层结构能够采取各种方式。例如,能够采取在一对电极之间选择性地只设置了发光层的方式。或者,能够采取在一对电极之间设置了发光层和其他层(空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层)的方式。作为设置了发光层和其他层的方式的具体例,可列举出在基板上依次设置了阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极的结构。在阳极与空穴传输层之间也可设置空穴注入层。在发光层与空穴传输层之间也可设置电子阻挡层。在发光层与电子传输层之间也可设置空穴阻挡层。在发光层的阳极侧或阴极侧也可设置激子阻挡层。进而,可省略或兼作某个或某些有机层。例如,可形成为兼作空穴注入层和空穴传输层的构成,可形成为兼作电子传输层和电子注入层的构成等。另外,可设为将2层以上的具有同一功能的有机层层叠了的构成。例如,可

以是将2层空穴传输层层叠了的构成、将2层发光层层叠了的构成、将2层电子传输层层叠了的构成等。在图5中示出在后述的实施例中所采用的层构成。即,示出在玻璃基板1上依次形成了透明阳极2、空穴注入层3、空穴传输层4、电子阻挡层5、发光层6、空穴阻挡层7、电子传输层8、电子注入层9及阴极10的层构成。

[0155] <阳极>

[0156] 阳极2可由其自身公知的电极材料来构成,例如使用ITO、金这样的功函数大的电极材料。

[0157] <空穴注入层>

[0158] 在空穴注入层3中,能够优选使用本发明的茚并咔唑化合物。此外,可替代本发明的茚并咔唑化合物、或者与本发明的茚并咔唑化合物混合或同时地使用公知的材料。

[0159] 作为公知的材料,例如,能够使用以酞菁铜为代表的卟啉化合物;蔡二胺衍生物;星爆型的三苯基胺衍生物;具有将三苯基胺结构之间用单键或不含杂原子的2价基团连接而成的结构的三苯基胺三聚物或四聚物;六氰基氮杂苯并[9,10]菲这样的受体性的杂环化合物;涂布型的高分子材料等。

[0160] 另外,也能够与空穴注入层中通常所使用的材料一起使用进一步将三(溴苯基)胺六氯化锑、轴烯衍生物(WO2014/009310)等进行P掺杂而成的材料、在其部分结构中具有TPD等联苯胺衍生物的结构的高分子化合物等。

[0161] 使用这些材料,通过蒸镀法、旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成,由此能够得到空穴注入层3。以下所述的各层也同样地能够通过蒸镀法、旋涂法、喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成而由此得到。

[0162] <空穴传输层>

[0163] 在空穴传输层4中,能够优选地使用本发明的茚并咔唑化合物。此外,可替代本发明的茚并咔唑化合物、或者与本发明的茚并咔唑化合物混合或同时地使用以下所例示的公知的材料。

[0164] 含有间-咔唑基苯基的化合物;

[0165] 联苯胺衍生物,例如

[0166] N,N'-二苯基-N,N'-二(间-甲苯基)联苯胺(TPD)、

[0167] N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)联苯胺(NPD)、

[0168] N,N,N',N'-四联苯基联苯胺;

[0169] 1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC);

[0170] 各种三苯基胺三聚物和四聚物;

[0171] 咔唑衍生物;

[0172] 就空穴传输层4而言,可单独使用上述的材料来成膜,也可与其他材料一起混合来成膜。另外,可具有将单独成膜的层之间层叠了的结构、将混合而成膜的层之间层叠了的结构或者将单独成膜的层与混合而成膜的层层叠了的结构。就空穴传输层以外的其他有机层而言,也能够形成为同样的结构。

[0173] 另外,能够使用聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)/聚(苯乙烯磺酸)(PSS)等涂布型的高分子材料来形成空穴注入层兼空穴传输层。

[0174] 另外,也能够与空穴传输层中通常所使用的材料一起使用进一步将三(溴苯基)胺

六氯化锑、轴烯衍生物(W02014/009310)等进行P掺杂而成的材料、在其部分结构中具有TPD等联苯胺衍生物的结构的高分子化合物等。

[0175] <电子阻挡层>

[0176] 在电子阻挡层5中,能够优选使用本发明的茚并咔唑化合物。此外,例如能够使用以下所例示的公知的具有电子阻挡作用的化合物。

[0177] 咔唑衍生物,例如

[0178] 4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA)、

[0179] 9,9-双[4-(咔唑-9-基)苯基]苄、

[0180] 1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)、

[0181] 2,2-双(4-咔唑-9-基苯基)金刚烷(Ad-Cz);

[0182] 具有三苯基甲硅烷基的三芳基胺化合物,例如

[0183] 9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基甲硅烷基)苯基]-9H-苄;

[0184] 电子阻挡性高的单胺化合物;

[0185] 各种三苯基胺二聚物;

[0186] <发光层>

[0187] 在发光层6中,能够优选使用本发明的茚并咔唑化合物。另外,也可使用公知的发光材料。作为公知的发光材料,能够使用以PIC-TRZ(参照非专利文献1)、CC2TA(参照非专利文献2)、PXZ-TRZ(参照非专利文献3)、4CzIPN等咔唑基二氰基苯(CDCB)衍生物(参照非专利文献4)为首的延迟荧光材料;以三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)为首的喹啉酚衍生物的金属络合物等各种金属络合物;苯甲腈衍生物;蒽衍生物;双苯乙烯基苯衍生物;茈衍生物;噻唑衍生物;聚对亚苯基亚乙烯基衍生物等。

[0188] 在有机EL元件具有使用延迟荧光材料所形成的发光层的情况下,该有机EL元件在流过电流时发射延迟荧光。

[0189] 发光层6优选由主体材料和掺杂剂材料来构成。

[0190] 作为主体材料,除了本发明的茚并咔唑化合物和上述的延迟荧光材料以外的发光材料,能够使用苯甲腈衍生物、mCP、mCBP、噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基苄衍生物等。

[0191] 作为掺杂剂材料,能够使用以苯甲腈衍生物、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等CDCB衍生物为首的延迟荧光材料;喹吖啶酮、香豆素、红荧烯、蒽、茈和它们的衍生物;苯并吡喃衍生物;若丹明衍生物;氨基苯乙烯基衍生物等。

[0192] 另外,作为发光材料,也可使用磷光发光体。作为磷光发光体,能够使用铱、铂等的金属络合物的磷光发光体。具体地,使用Ir(ppy)₃等绿色的磷光发光体;FIrpic、FIr6等青色的磷光发光体;Btp₂Ir(acac)、Ir(piq)₃等红色的磷光发光体等。

[0193] 作为此时的主体材料,能够使用本发明的茚并咔唑化合物、具有吡啶环的杂环化合物。

[0194] 另外,例如能够使用以下的空穴注入性・空穴传输性的主体材料。

[0195] 咔唑衍生物、例如4,4'-二(N-咔唑基)联苯(CBP)、TCTA、mCP;

[0196] 进而,能够使用例如以下的电子传输性的主体材料。

[0197] 对-双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、

[0198] 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI);

[0199] 如果使用这样的主体材料,则能够制作高性能的有机EL元件。

[0200] 就磷光发光体向主体材料的掺杂而言,为了避免浓度消光,相对于发光层全体,优选以1~30重量%的范围通过共蒸镀来进行。

[0201] 就发光层而言,优选的是,优选使用本发明的茚并咪唑化合物或延迟荧光材料来形成,更优选使用延迟荧光材料来形成。

[0202] 另外,在使用本发明的茚并咪唑化合物来制作发光层的情况下,能够形成:将使用功函数不同的化合物作为主体材料所制作的另外的发光层与该发光层邻接地层叠了的结构。

[0203] <空穴阻挡层>

[0204] 在空穴阻挡层7中,能够使用公知的具有空穴阻挡作用的化合物。作为公知的具有空穴阻挡作用的化合物,能够列举出浴铜灵(BCP)等菲咯啉衍生物;双(2-甲基-8-羟基喹啉合)-4-苯基苯酚铝(I I I)(BAIq)等喹啉酚衍生物的金属络合物;2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩(PPT)等二苯并噻吩衍生物;苯甲腈衍生物;各种的稀土类络合物;噁唑衍生物;三唑衍生物;三嗪衍生物等。这些材料也可兼作电子传输层的材料。

[0205] <电子传输层>

[0206] 在电子传输层8中,能够使用公知的电子传输性材料。作为公知的电子传输性材料,能够使用以Alq₃、BAIq为首的喹啉酚衍生物的金属络合物等各种金属络合物;三唑衍生物;苯甲腈衍生物;三嗪衍生物;噁二唑衍生物;吡啶衍生物;嘧啶衍生物;噻二唑衍生物;苯并三唑衍生物;碳二亚胺衍生物;喹喔啉衍生物;吡啶并吡咯衍生物;菲咯啉衍生物;噻咯衍生物;具有蒽环结构的化合物;TPBI等苯并咪唑衍生物等。

[0207] 另外,也能够使用对于电子传输层中通常所使用的材料进一步将铯等金属、三芳基氧化膦衍生物(WO2014/195482)等进行了N掺杂的材料。

[0208] <电子注入层>

[0209] 在电子传输层8上,能够设置电子注入层9。作为电子注入层9,能够使用氟化锂、氟化铯等碱金属盐;氟化镁等碱土金属盐;氧化铝等金属氧化物等,但在电子传输层与阴极的优选的选择下,能够将其省略。

[0210] 另外,也能够使用对于电子注入层中通常所使用的材料进一步将铯等金属、三芳基氧化膦衍生物(WO2014/195482)等进行了N掺杂的产物。

[0211] <阴极>

[0212] 作为阴极10,将铝这样的功函数低的电极材料、镁银合金、镁钡合金、铝镁合金这样的、功函数更低的合金用作电极材料。

[0213] 实施例

[0214] 以下,对于本发明的实施方式,通过实施例来具体地说明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0215] <实施例1:化合物1>

[0216] 7-(12,12-二甲基-茚并[2,1-b]咪唑-10-基)-10-苯基-12,12-二甲基-茚并[2,1-b]咪唑的合成;

[0217] 在氮置换了的反应容器中,加入

[0218]

二甲苯	100mL、
7-溴-10-苯基-12, 12-二甲基-茚并[2, 1-b]呋唑	5.0g、
7, 7-二甲基-茚并[2, 1-b]呋唑	3.6g、
叔丁氧基钠	1.6g、
叔丁基膦	0.2g 及
醋酸钯	0.1g

[0219] , 加热, 在120℃下搅拌5小时, 得到反应液。将反应液自然冷却到室温后, 加入水, 进行使用有甲苯的萃取操作。将提取的有机层浓缩, 得到粗制物。将粗制物通过柱色谱法(载体: 硅胶、洗提液: 甲苯/己烷)精制。其结果, 得到化合物1的白色固体(收率83%)。

[0220] 对于得到的白色固体, 使用NMR来鉴定结构。将其¹H-NMR图示于图1中。用¹H-NMR(CDC1₃)检测出以下的36个氢的信号。

[0221] δ(ppm) = 8.49 (1H)

[0222] 8.44 (1H)

[0223] 8.41 (1H)

[0224] 8.24 (1H)

[0225] 7.88 (1H)

[0226] 7.81 (1H)

[0227] 7.78-7.67 (4H)

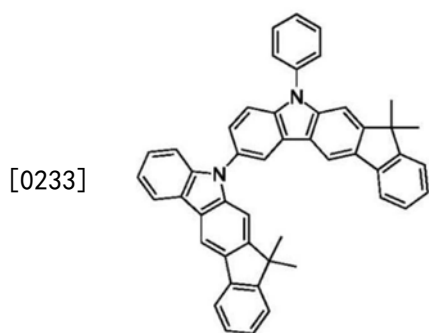
[0228] 7.64-7.52 (3H)

[0229] 7.49-7.23 (11H)

[0230] 1.54 (6H)

[0231] 1.49 (6H)

[0232] [化7]



(化合物1)

[0234] <实施例2: 化合物2>

[0235] 7-(呋唑-9-基)-10-苯基-12,12-二甲基-茚并[2,1-b]呋唑的合成;

[0236] 在氮置换了的反应容器中, 加入

[0237]	二甲苯	100mL、
	7-溴-10-苯基-12, 12-二甲基-茚并[2, 1-b]呋唑	6.0g、
	呋唑	2.5g、
	叔丁氧基钠	2.0g、
	叔丁基膦	0.2g 及
	醋酸钯	0.1g

[0238] , 加热, 在120℃下搅拌5小时, 得到反应液。将反应液自然冷却到室温后, 加入水, 进行使用有甲苯的萃取操作。将提取的有机层浓缩, 得到粗制物。将粗制物通过柱色谱法 (载体: 硅胶、洗提液: 甲苯/己烷) 精制。其结果, 得到化合物2的白色固体 (收率60%)。

[0239] 对于得到的白色固体, 使用NMR来鉴定结构。将其¹H-NMR图示于图2中。用¹H-NMR (CDCl₃) 检测出以下的28个氢的信号。

[0240] δ (ppm) = 8.41 (1H)

[0241] 8.34 (1H)

[0242] 8.19 (2H)

[0243] 7.80 (1H)

[0244] 7.75-7.68 (4H)

[0245] 7.62-7.50 (3H)

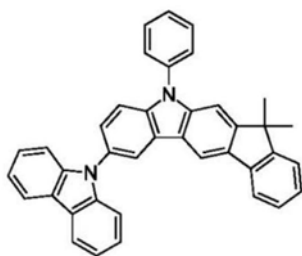
[0246] 7.48-7.39 (6H)

[0247] 7.39-7.25 (4H)

[0248] 1.53 (6H)

[0249] [化8]

[0250]



(化合物 2)

[0251] <实施例3: 化合物3>

[0252] 7-(呋唑-9-基)-10-(联苯-4-基)-12,12-二甲基-茚并[2,1-b]呋唑的合成;

[0253] 在氮置换了的反应容器中, 加入

[0254]

甲苯

50mL、

7-溴-10-(联苯-4-基)-12, 12-二甲基-茚并[2, 1-b]咔唑

3.0g、

咔唑

1.1g、

叔丁氧基钠

0.7g、

叔丁基膦

0.1g 及

醋酸钯

0.1g

[0255] , 加热, 在110℃下搅拌5小时, 得到反应液。将反应液自然冷却到室温后, 加入水, 进行使用有甲苯的萃取操作。将提取的有机层浓缩, 得到粗制物。将粗制物通过柱色谱法(载体: 硅胶、洗提液: 甲苯/己烷)精制。其结果, 得到化合物3的白色固体(收率56%)。

[0256] 对于得到的白色固体, 使用NMR来鉴定结构。将其¹H-NMR图示于图3中。用¹H-NMR(CDC1₃)检测出以下的32个氢的信号。

[0257] δ(ppm) = 8.42 (1H)

[0258] 8.35 (1H)

[0259] 8.20 (2H)

[0260] 7.96-7.88 (2H)

[0261] 7.84-7.73 (5H)

[0262] 7.63 (1H)

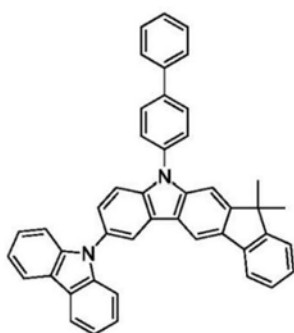
[0263] 7.59-7.48 (4H)

[0264] 7.48-7.26 (10H)

[0265] 1.55 (6H)

[0266] [化9]

[0267]



(化合物 3)

[0268] <实施例4: 化合物24>

[0269] 7,10-双(2-二苯并呋喃基)-10H,12H-12,12-二甲基-茚并[2,1-b]咔唑的合成;

[0270] 在氮置换了的反应容器中, 加入

[0271]

二甲苯	70mL、
2-溴-二苯并呋喃	1.8g、
7-(2-二苯并呋喃基)-10H, 12H-12, 12-二甲基-茚并[2, 1-b]呋唑	3.0g、
叔丁氧基钠	1.0g、
叔丁基膦	0.1g 及
醋酸钯	0.3g

[0272] , 加热, 在130℃下搅拌11小时, 得到反应液。将反应液自然冷却到室温后, 加入水, 进行使用有甲苯的萃取操作。将提取的有机层浓缩, 得到粗制物。将粗制物通过柱色谱法 (载体: 硅胶、洗提液: 甲苯/己烷) 精制。其结果, 得到化合物24的白色固体 (收率30%)。

[0273] 对于得到的白色固体, 使用NMR来鉴定结构。将其¹H-NMR图示于图4中。用¹H-NMR (CDCl₃) 检测出以下的29个氢的信号。

[0274] δ (ppm) = 8.56 (1H)

[0275] 8.51 (1H)

[0276] 8.30 (1H)

[0277] 8.29 (1H)

[0278] 8.20 (1H)

[0279] 8.06 (1H)

[0280] 8.00-7.84 (3H)

[0281] 7.73-7.67 (4H)

[0282] 7.61 (1H)

[0283] 7.56 (1H)

[0284] 7.49 (1H)

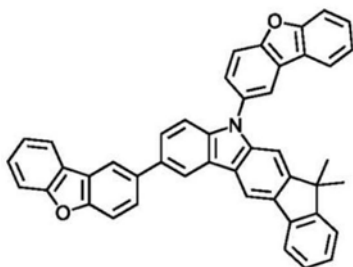
[0285] 7.44-7.39 (6H)

[0286] 7.29 (1H)

[0287] 1.52 (6H)

[0288] [化10]

[0289]



(化合物 24)

[0290] 通过高灵敏度差示扫描量热计 (ブルカー・エイエックスエス制造、DSC3100S), 求出各实施例中所得到的化合物的玻璃化转变温度。

玻璃化转变温度 (°C)

	实施例 1 的化合物 1	189.3
[0291]	实施例 2 的化合物 2	143.2
	实施例 3 的化合物 3	160.1
	实施例 4 的化合物 24	147.7

[0292] 本发明的茚并咔唑化合物具有100°C以上的玻璃化转变温度,可知薄膜状态稳定。

[0293] 使用各实施例中所得到的化合物,在ITO基板上制作膜厚100nm的蒸镀膜,通过电离电位测定装置(住友重机械工业株式会社制造、PYS-202)来测定功函数。

功函数 (eV)

	实施例 1 的化合物 1	5.79
[0294]	实施例 2 的化合物 2	5.94
	实施例 3 的化合物 3	5.86
	实施例 4 的化合物 24	5.81

[0295] 就本发明的茚并咔唑化合物而言,与NPD、TPD等一般的空穴传输材料所具有的功函数5.5eV相比,显示出适合的能级,可知具有良好的空穴传输性。

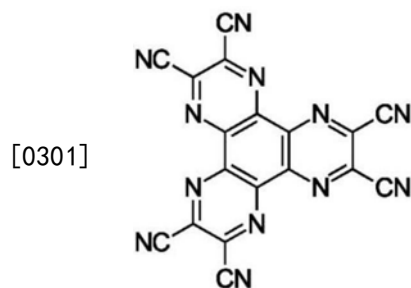
[0296] <元件实施例1>

[0297] 如图5中所示,在玻璃基板1上预先形成了ITO电极作为透明阳极2的产物上,依次蒸镀空穴注入层3、空穴传输层4、电子阻挡层5、发光层6、空穴阻挡层7、电子传输层8、电子注入层9、阴极(铝电极)10,制作发射延迟荧光的有机EL元件。

[0298] 具体地,将形成了膜厚150nm的ITO膜的玻璃基板1用有机溶剂洗净后,通过UV臭氧处理将表面洗净。然后,将该带有ITO电极的玻璃基板安装到真空蒸镀机内,减压到0.001Pa以下。

[0299] 接着,蒸镀下述结构式的化合物HIM-1以使得将透明阳极2覆盖,形成膜厚10nm的空穴注入层3。

[0300] [化11]

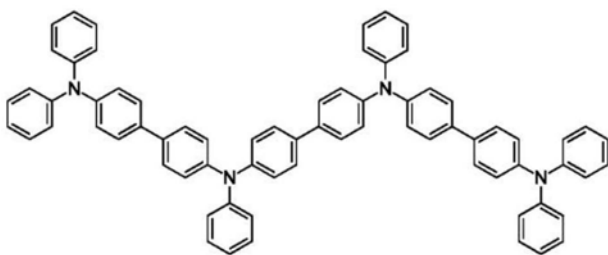


(HIM-1)

[0302] 在空穴注入层3上,蒸镀由下述结构式表示的HTM-1,形成膜厚25nm的空穴传输层4。

[0303] [化12]

[0304]

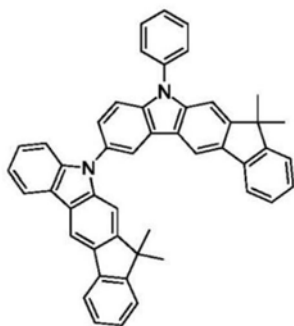


(HTM-1)

[0305] 在空穴传输层4上,蒸镀实施例1的化合物1,形成膜厚5nm的电子阻挡层5。

[0306] [化13]

[0307]



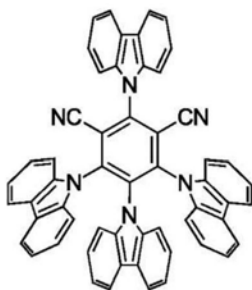
(化合物 1)

[0308] 在电子阻挡层5上,对于作为掺杂剂材料的由下述结构式表示的EMD-1 (4CzIPN) 和作为主体材料的由下述结构式表示的EMH-1 (mCBP),以蒸镀速度比成为EMD-1:EMH-1=15:85的蒸镀速度来进行二元蒸镀,形成膜厚30nm的发光层6。

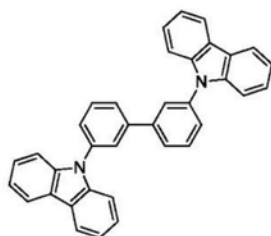
[0309] 予以说明,EMD-1为热活化延迟荧光材料。

[0310] [化14]

[0311]



(EMD-1)

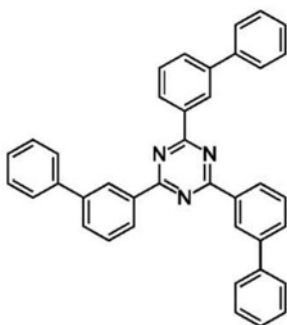


(EMH-1)

[0312] 在发光层6上,蒸镀由下述结构式表示的ETM-1,形成膜厚10nm的空穴阻挡层7。

[0313] [化15]

[0314]

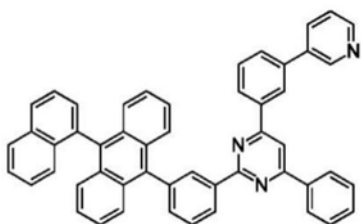


(ETM-1)

[0315] 在空穴阻挡层7上,蒸镀由下述结构式表示的ETM-2,形成膜厚40nm的电子传输层8。

[0316] [化16]

[0317]



(ETM-2)

[0318] 在电子传输层8上,蒸镀氟化锂,形成膜厚1nm的电子注入层9。

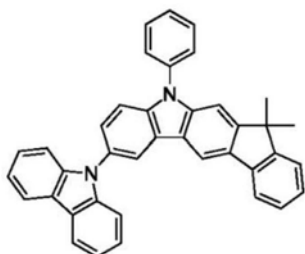
[0319] 最后,在电子注入层9上蒸镀铝,形成膜厚100nm的阴极10。

[0320] <元件实施例2>

[0321] 在元件实施例1中,除了代替实施例1的化合物1而使用实施例2的化合物2来形成电子阻挡层5以外,用同样的条件制作发射延迟荧光的有机EL元件。

[0322] [化17]

[0323]



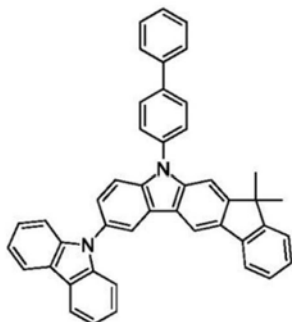
(化合物 2)

[0324] <元件实施例3>

[0325] 在元件实施例1中,除了代替实施例1的化合物1而使用实施例3的化合物3来形成电子阻挡层5以外,用同样的条件制作发射延迟荧光的有机EL元件。

[0326] [化18]

[0327]



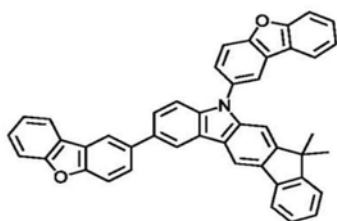
(化合物 3)

[0328] <元件实施例4>

[0329] 在元件实施例1中,除了代替实施例1的化合物1而使用实施例4的化合物24来形成电子阻挡层5以外,用同样的条件制作发射延迟荧光的有机EL元件。

[0330] [化19]

[0331]



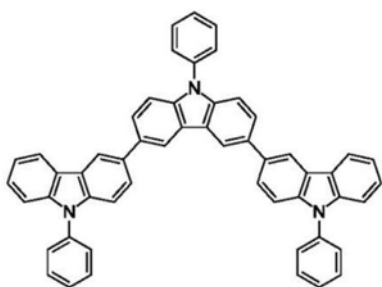
(化合物 24)

[0332] <元件比较例1>

[0333] 在元件实施例1中,除了代替实施例1的化合物1而使用下述结构式的HTM-A来形成电子阻挡层5以外,用同样的条件制作发射延迟荧光的有机EL元件。

[0334] [化20]

[0335]



(HTM-A)

[0336] 对于元件实施例1~4及元件比较例1中所制作的有机EL元件,在大气中、常温下进行特性测定。将对制作的有机EL元件施加了直流电压时的发光特性的测定结果示于表1中。

[0337] 使用元件实施例1~4及元件比较例1中所制作的有机EL元件,测定元件寿命。具体地,测定使发光开始时的发光亮度(初期亮度)为 1000cd/m^2 而进行恒电流驱动时直至发光亮度衰减到 950cd/m^2 (相当于将初期亮度设为100%时的95%:95%衰减)的时间。将结果示于表1。

[0338] [表1]

[0339]

	电子阻挡层	亮度 [cd/m^2] (@ 10mA/cm^2)	发光效率 [cd/A] (@ 10mA/cm^2)	电力效率 [lm/W] (@ 10mA/cm^2)	元件寿命 [h] 95%衰减
元件实施例 1	化合物 1	4662	46.7	25.5	240
元件实施例 2	化合物 2	5325	53.3	27.0	151
元件实施例 3	化合物 3	5093	51.0	27.3	125
元件实施例 4	化合物 24	5375	53.8	29.6	109
元件比较例 1	HTM-A	4653	46.6	27.0	151

[0340] 对于使电流密度 10mA/cm^2 的电流流过时的亮度,在元件比较例1中为 4653cd/m^2 ,相对于此,在元件实施例1~4中为 $4662\sim 5375\text{cd/m}^2$,均为高亮度。

[0341] 对于发光效率,元件比较例1中为 46.6cd/A ,相对于此,在元件实施例1~4中为 $46.7\sim 53.8\text{cd/A}$,均为高效率。

[0342] 对于电力效率,元件比较例1中为 27.0lm/W ,相对于此,在元件实施例2~4中为 $27.0\sim 29.6\text{lm/W}$,是同等以上的效率。

[0343] 对于元件寿命(95%衰减),元件比较例1中为151小时,相对于此,在元件实施例1中为240小时,大幅地长寿命化。

[0344] 应予说明,就使电流密度 10mA/cm^2 的电流流过时的电压而言,确认元件实施例1~4与元件比较例1是同等的。

[0345] 由以上的结果得知:就将本发明的茚并咔唑化合物用于电子阻挡层并且使用有热活化延迟荧光材料作为发光层的掺杂剂材料的有机EL元件而言,与使用已知的上述HTM-A的有机EL元件相比,形成高发光效率、高亮度,通过茚并咔唑化合物的结构,形成高电力效率或长寿命。

[0346] 另外,将使用式(1)中的X以外具有相同结构的茚并咔唑化合物来形成了电子阻挡层5的元件实施例1与元件实施例2进行对比。其结果,通过X为茚并咔唑基,使用在分子内具有2个茚并咔唑结构的化合物1的元件实施例1与使用X为咔唑基的化合物2的元件实施例2相比,寿命明显长。

[0347] 同样地,将使用式(1)中的R¹以外具有相同结构的茚并咔唑化合物而形成了电子阻挡层5的元件实施例2与元件实施例3进行对比。其结果,使用R¹为具有1个芳香族环的芳香族烃基即苯基的化合物2的元件实施例2与使用R¹为具有2个以上的芳香族环的芳香族烃基即联苯基的化合物3的元件实施例3相比,亮度和发光效率高,为长寿命。

[0348] 进而,将使用在式(1)中的X和R¹是否为含氧芳香族杂环基上不同的茚并咔唑化合物而形成了电子阻挡层5的元件实施例1~3与元件实施例4进行对比。其结果,使用X和R¹不是含氧芳香族杂环基的化合物1~3的元件实施例1~3与使用X和R¹为含氧芳香族杂环基的化合物24的元件实施例4相比,为长寿命。另一方面,对于亮度、发光效率和电力效率,元件实施例4比元件实施例1~3优异。

[0349] 产业上的可利用性

[0350] 如上所述,本发明的茚并咔唑化合物具有空穴传输性,电子阻挡性优异,薄膜状态稳定,因此作为有机EL元件用的化合物优异。使用该化合物所制作的本发明的有机EL元件为高发光效率、高亮度。因此,例如可向家庭电化制品、照明的用途中发展。

[0351] 附图标记的说明

- [0352] 1 玻璃基板
- [0353] 2 透明阳极
- [0354] 3 空穴注入层
- [0355] 4 空穴传输层
- [0356] 5 电子阻挡层
- [0357] 6 发光层
- [0358] 7 空穴阻挡层
- [0359] 8 电子传输层
- [0360] 9 电子注入层
- [0361] 10 阴极

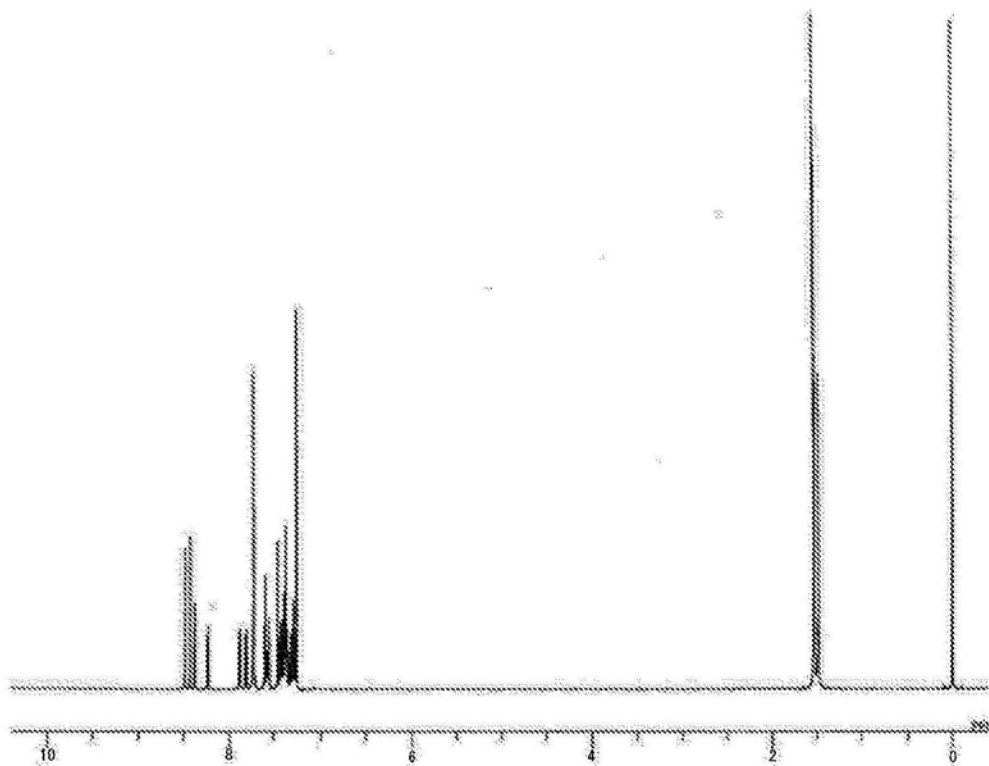


图1

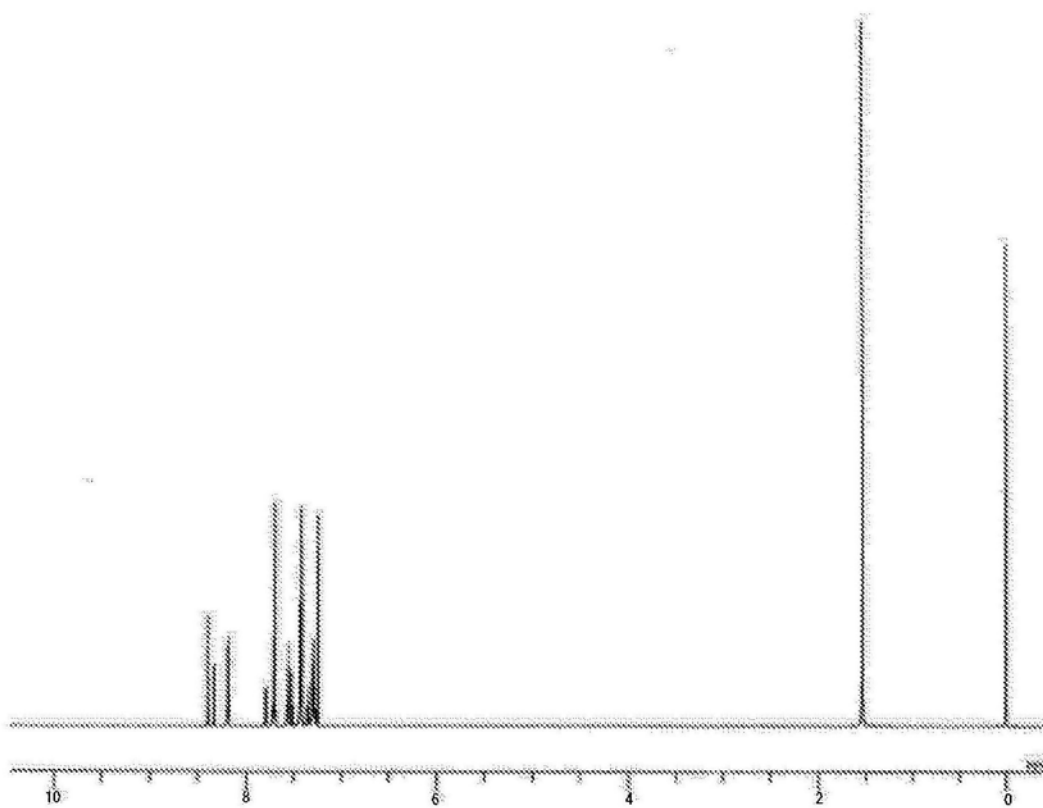


图2

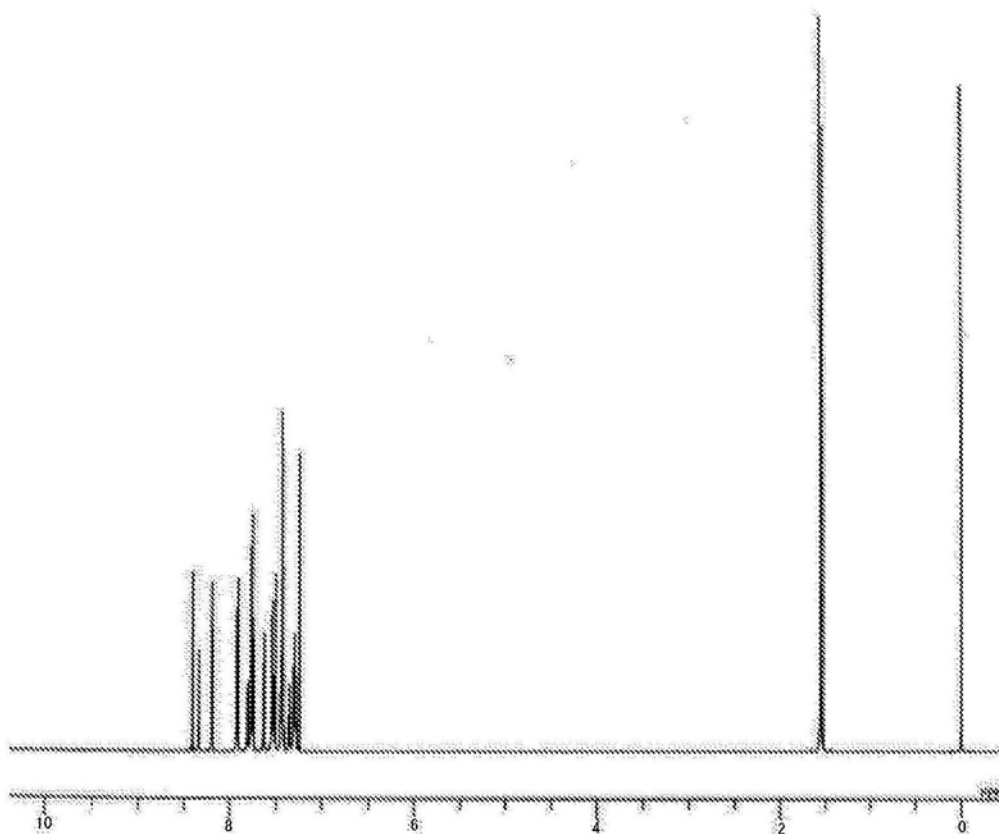


图3

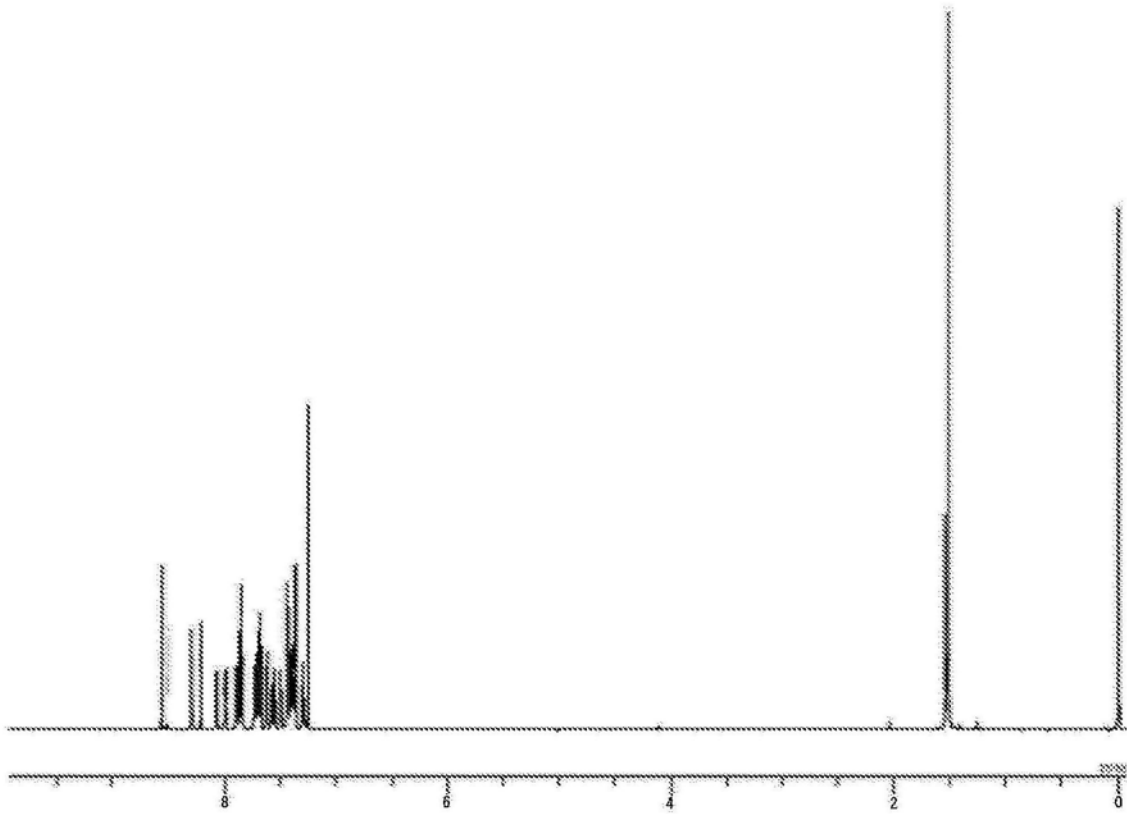


图4

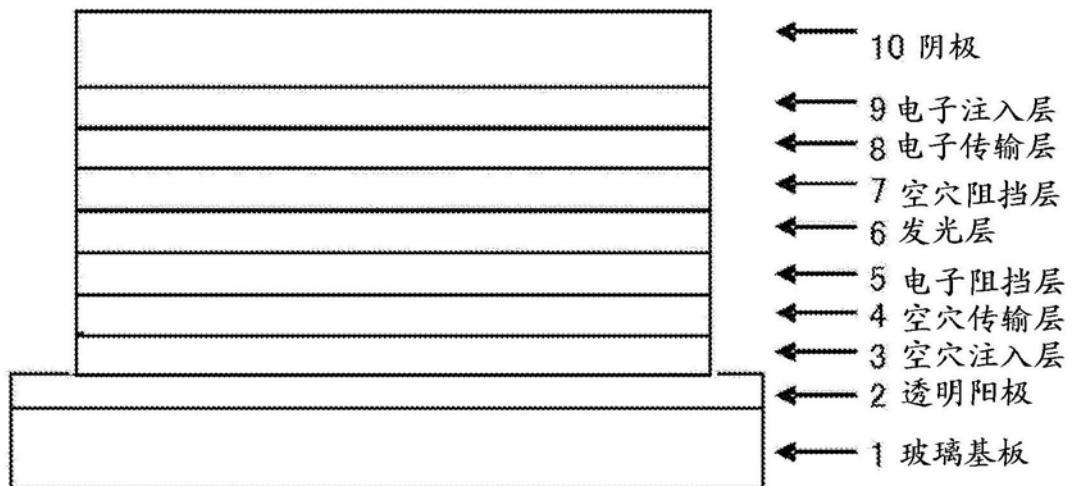
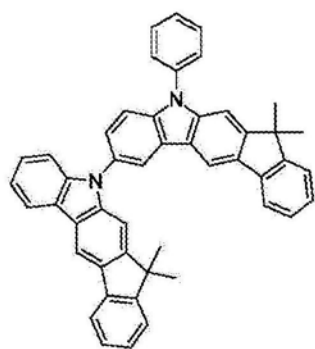
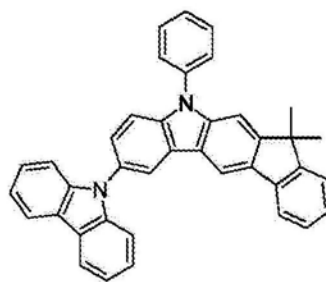


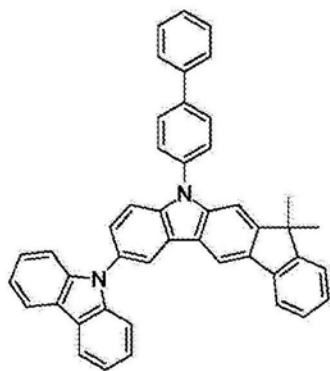
图5



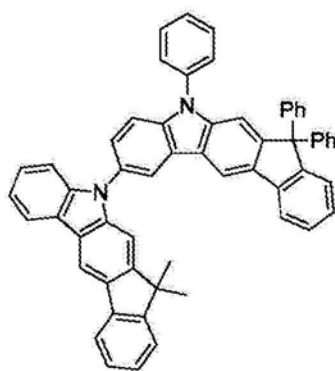
(化合物 1)



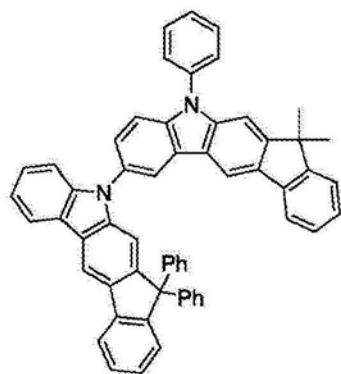
(化合物 2)



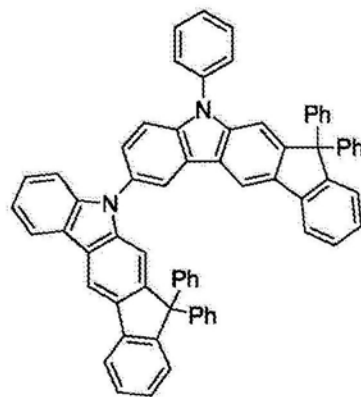
(化合物 3)



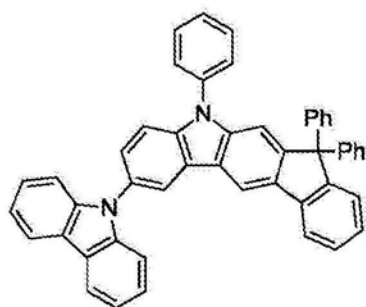
(化合物 4)



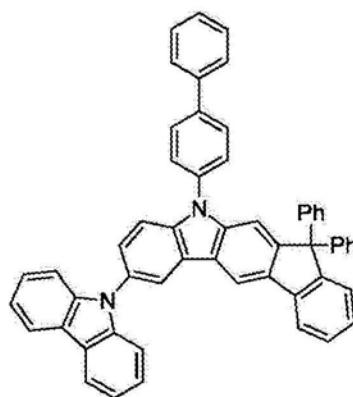
(化合物 5)



(化合物 6)



(化合物 7)



(化合物 8)

图6

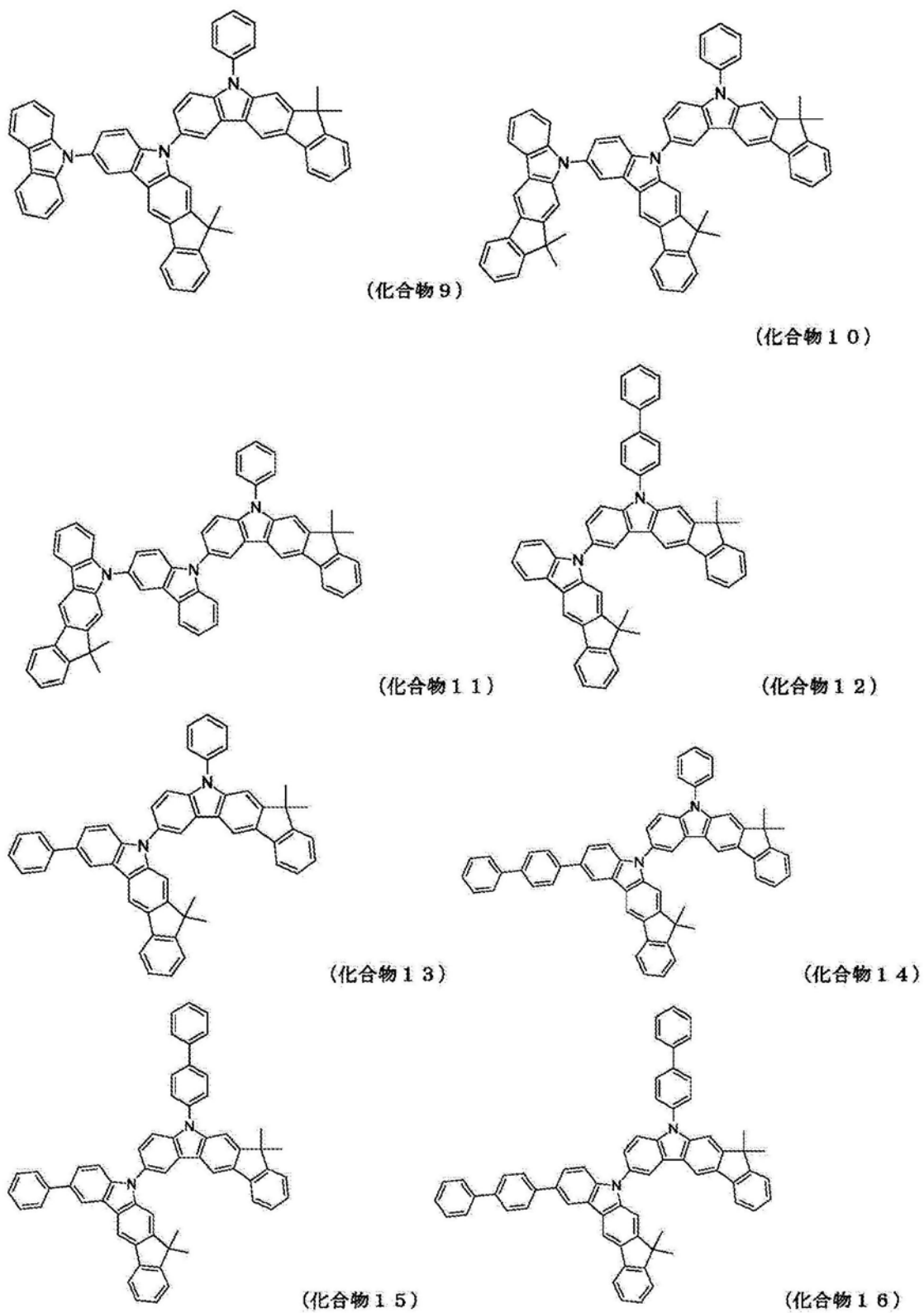


图7

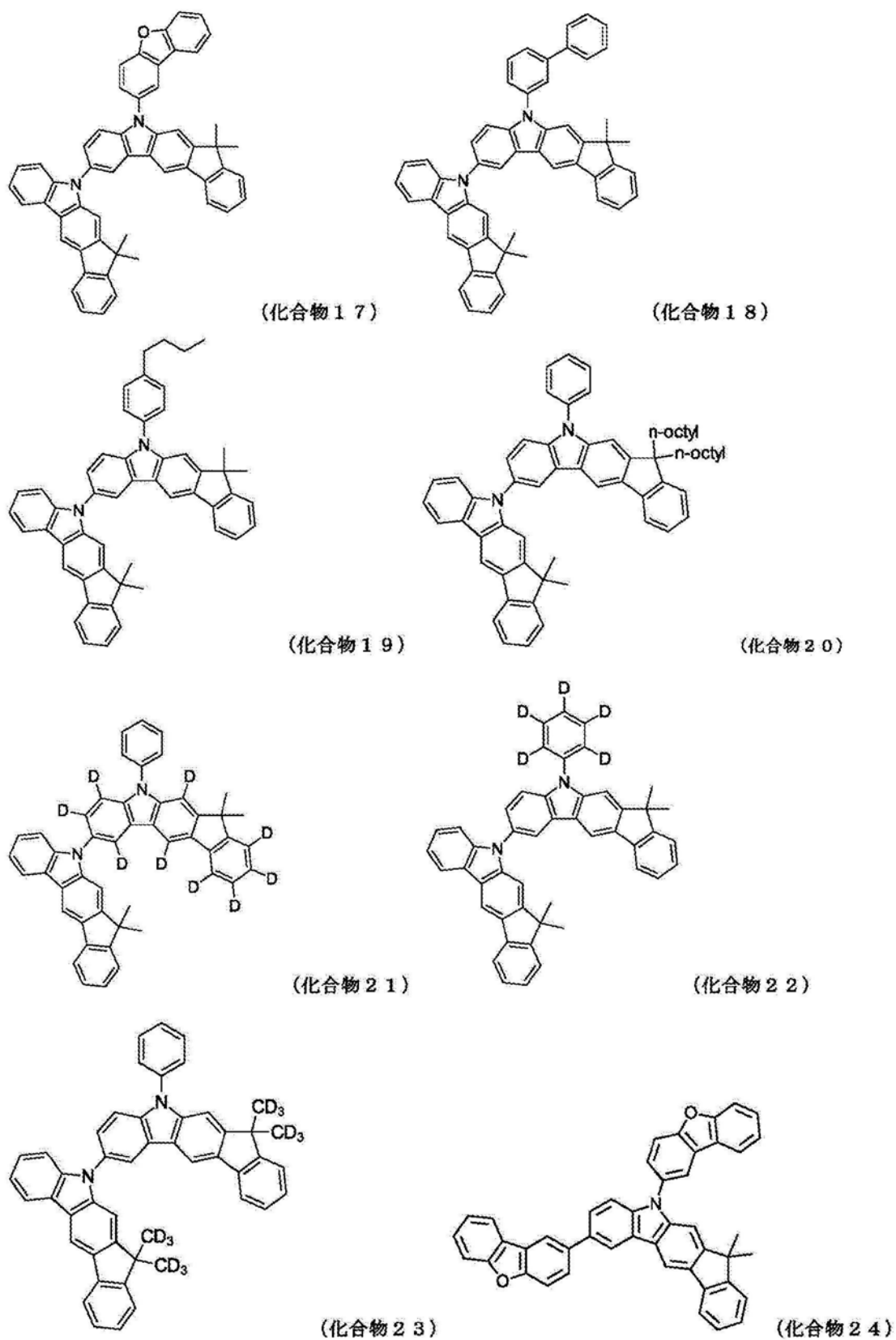


图8

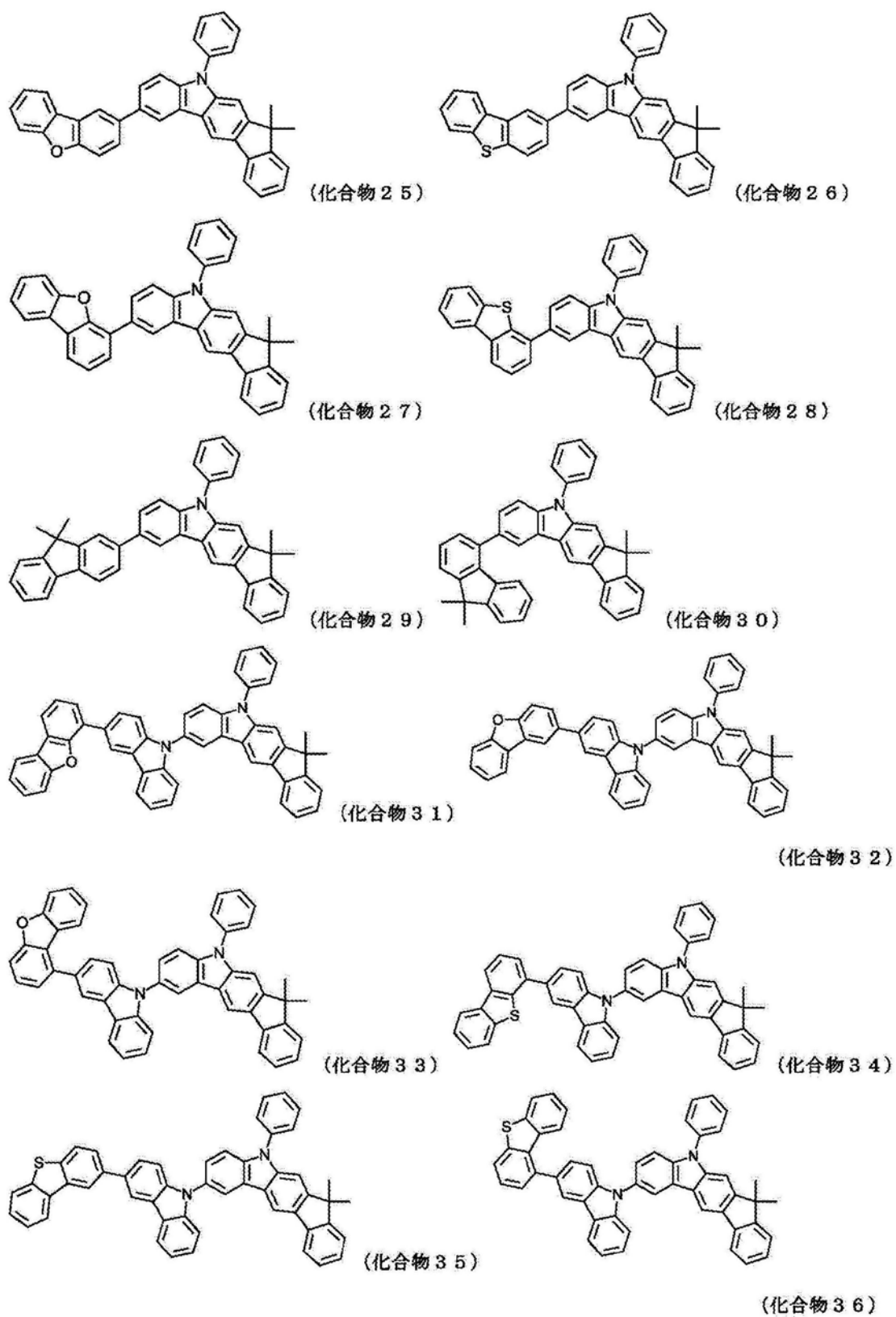


图9

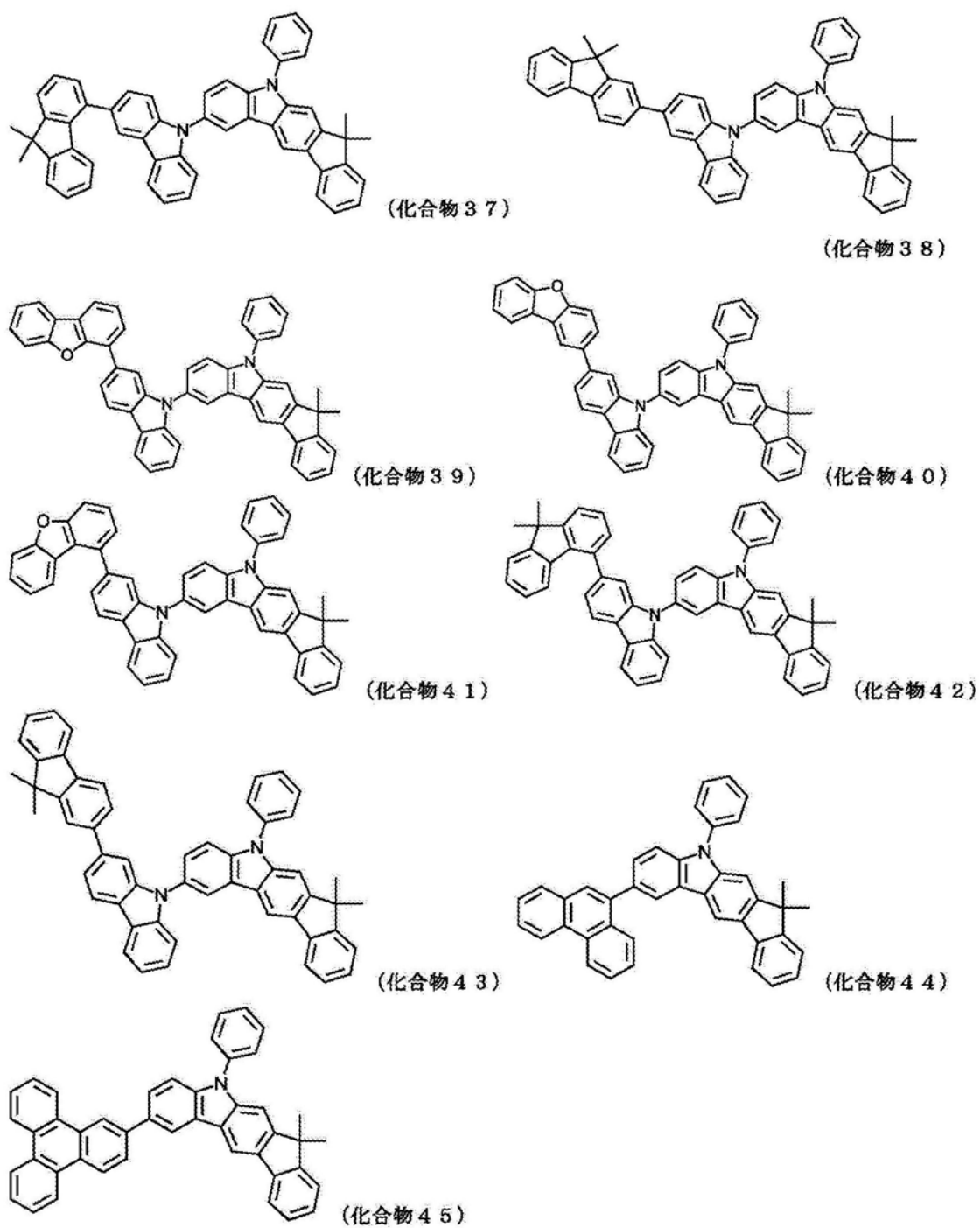


图10

专利名称(译)	茚并咔唑化合物及有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN109844978A	公开(公告)日	2019-06-04
申请号	CN201780064324.3	申请日	2017-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
[标]发明人	高桥岳洋 北原秀良 泉田淳一		
发明人	高桥岳洋 北原秀良 泉田淳一		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86		
CPC分类号	C07D209/86 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5096 H01L51/50 C07D209/94 C07D405/14 C09K11/06 C09K2211/1025 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5088		
代理人(译)	贾成功		
优先权	2016205109 2016-10-19 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

根据本发明，提供以下的茚并咔唑化合物，具有空穴传输性，作为有机电致发光元件的构成材料使用，其特征在于，由下述通式(1)表示；和以下的有机电致发光元件：其是具有一对电极和在其间夹持的至少一层有机层的有机电致发光元件，其特征在于，上述茚并咔唑化合物用作至少一层有机层的构成材料。就本发明的茚并咔唑化合物而言，(1)空穴传输性优异，(2)电子阻挡性优异，(3)薄膜状态稳定，耐热性优异。另外，本发明的有机电致发光元件为高发光效率、高亮度。

