



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102473858 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201180003018. 1

C07D 401/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 04

C07F 15/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006. 01)

2010-049839 2010. 03. 05 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/055077 2011. 03. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02011/108707 JA 2011. 09. 09

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 井上哲也 日比野茎子 吉田圭

西村和树 岩隈俊裕

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 徐申民 侯莉

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

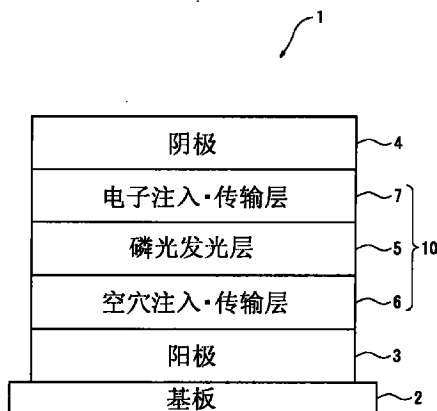
权利要求书 3 页 说明书 58 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机电致发光元件用材料以及使用其的有机电致发光元件

(57) 摘要

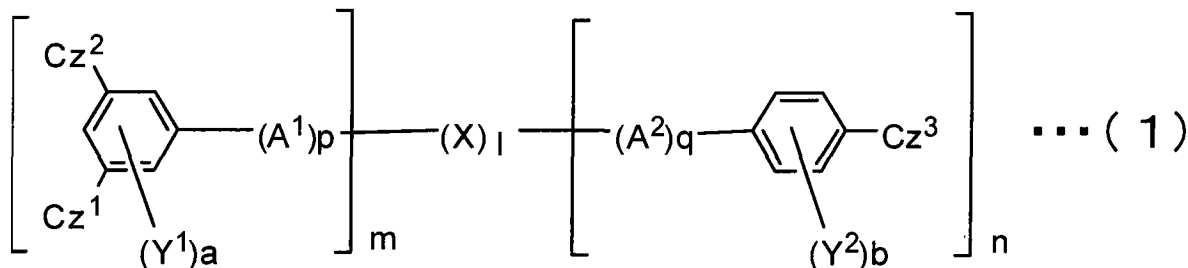
一种有机电致发光元件用材料,是由至少具有:含 3,5- 双咔唑苯基的单元、含 4- 咔唑苯基的单元以及含有结合了它们的含氮芳香族杂环的单元的化合物构成。



1. 一种有机电致发光元件用材料,是由至少具有含 3,5-双咔唑苯基的单元、含 4-咔唑苯基的单元以及含有结合了它们的含氮芳香族杂环的单元的化合物构成。

2. 如权利要求 1 记载的有机电致发光元件用材料,由下述通式 (1) 表示,

[化 1]



式中, A¹ 及 A² 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 至 60 的芳香族烃基,

Cz¹ ~ Cz³ 相互独立地表示取代或无取代的咔唑基,可分别相同或不同,

X 表示取代或无取代的含氮芳香族杂环,

Y¹、Y² 相互独立地表示氢原子;氟原子;氰基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基;取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基;或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,

a 表示 0 ~ 3 的整数, b 表示 0 ~ 4 的整数,

l、m、n 相互独立地表示 1 ~ 3 的整数,

l 为 2 以上时, X 可以相同也可以不同,

m 表示直接键合于 X 上的下述式 (2) 所表示的取代基的取代数,为 1 或 2 的整数, m 为 2 时,下述式 (2) 表示的结构可以相同也可以不同,

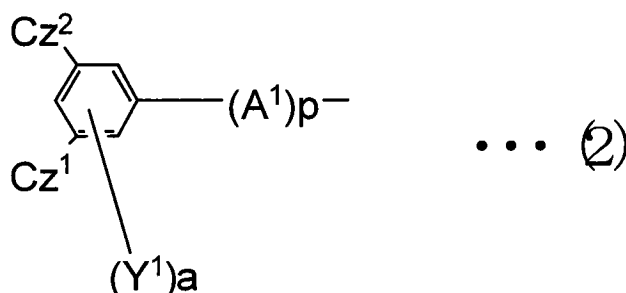
n 表示直接键合于 X 上的下述式 (3) 所表示的取代基的取代数,为 1 或 2 的整数, n 为 2 时,下述式 (3) 表示的结构可以相同也可以不同,

p、q 相互独立地表示 0 ~ 3 的整数,

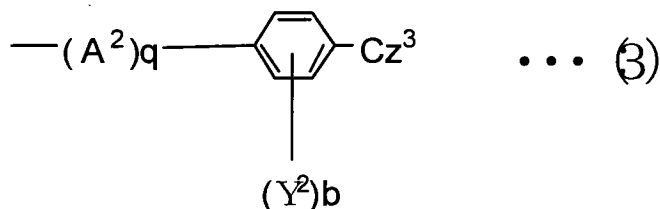
p 为 2 以上时, A¹ 可相同或不同,

q 为 2 以上时, A² 可相同或不同。

[化 2]



[化 3]

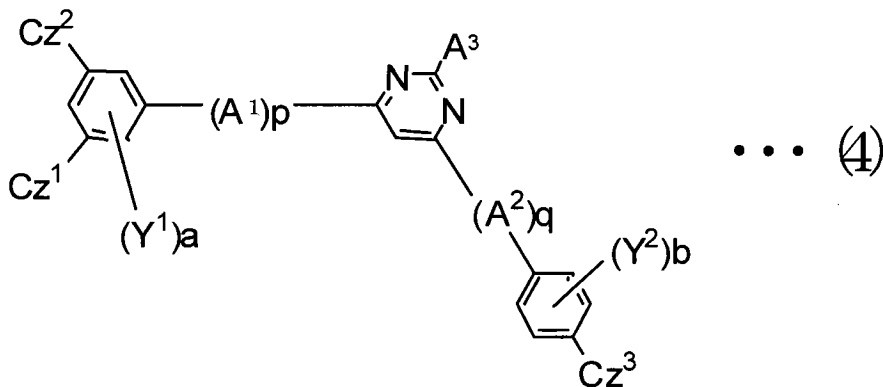


3. 如权利要求 2 记载的有机电致发光元件用材料,其中,所述通式 (1) 中, $l = 1, m = 1$ 。

4. 如权利要求 1 至 3 中任意一项记载的有机电致发光元件用材料,其中,所述含氮芳香族杂环是从取代或无取代的吡啶环、嘧啶环、三嗪环、咪唑环中选出的含氮杂芳香族环。

5. 如权利要求 2 至 4 中任意一项记载的有机电致发光元件用材料,其中,所述通式 (1) 中, $n = 1$ 。

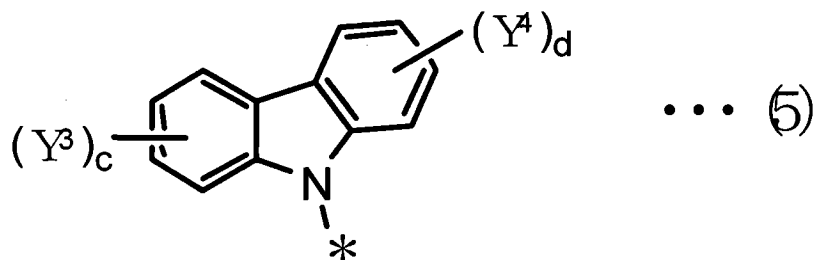
6. 如权利要求 1 至 5 中任意一项记载的有机电致发光元件用材料,由下述式 (4) 表示, [化 4]



式中, A³ 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基。

7. 如权利要求 2 至 6 中任意一项记载的有机电致发光元件用材料,其中,所述通式 (1) 或 (4) 中, Cz¹ ~ Cz³ 相互独立地由下述通式 (5) 或下述通式 (6) 表示,

[化 5]

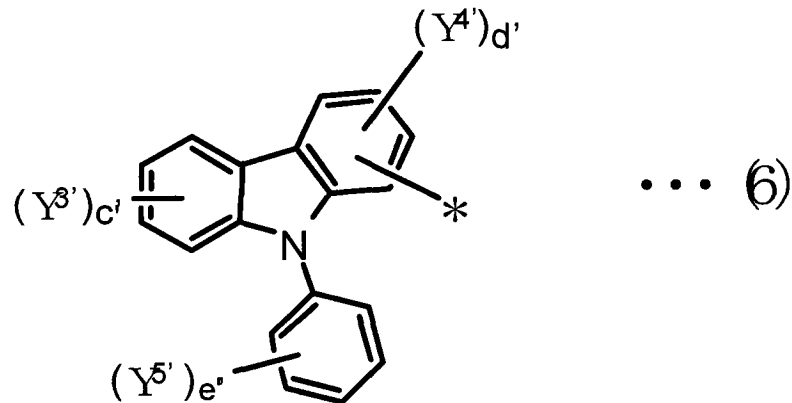


上述 (5) 式中, Y³、Y⁴ 相互独立地表示氢原子 ; 氟原子 ; 氰基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基 ; 取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基 ; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,

c、d 相互独立地表示 1 ~ 4 的整数,

另外, “*” 表示在苯环上键合的位置 ;

[化6]



上述 (6) 式中, $Y^{3'}$ 、 $Y^{4'}$ 、 $Y^{5'}$ 相互独立地表示氢原子; 氟原子; 氰基; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基; 取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基; 取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,

c' 表示 1 ~ 4 的整数、 d' 表示 1 ~ 3 的整数、 e' 表示 1 ~ 5 的整数。

另外, “*” 表示在苯环上键合的位置。

8. 如权利要求 2 至 7 中任意一项记载的有机电致发光元件用材料, 其中, 所述通式 (1) 或 (4) 中, $q = 0$ 。

9. 一种有机电致发光元件, 其中, 在阳极和阴极之间具有包含发光层的一层以上的有机薄膜层, 所述有机薄膜层中至少一层含有权利要求 1 至 8 中任意一项记载的有机电致发光元件用材料。

10. 如权利要求 9 记载的有机电致发光元件, 其中, 所述发光层中含有所述有机电致发光元件用材料作为基质材料。

11. 如权利要求 9 或 10 记载的有机电致发光元件, 其中, 所述发光层进一步含有磷光材料。

12. 如权利要求 11 记载的有机电致发光元件, 其中, 所述发光层含有基质材料和磷光材料, 该磷光材料是选自铱 Ir、锇 Os 以及铂 Pt 的金属原子的邻位金属络合物。

13. 如权利要求 9 至 12 中任意一项记载的有机电致发光元件, 其中, 所述有机薄膜层在所述阴极与所述发光层之间具有电子注入层, 该电子注入层含有含氮环衍生物。

14. 如权利要求 9 至 12 中任意一项记载的有机电致发光元件, 其中, 所述有机薄膜层在所述阴极与所述发光层之间具有电子传输层, 该电子传输层含有所述有机电致发光元件用材料。

15. 如权利要求 9 至 14 中任意一项记载的有机电致发光元件, 其中, 在所述阴极与所述有机薄膜层的界面领域添加还原性掺杂剂。

有机电致发光元件用材料以及使用其的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件用材料以及使用它的有机电致发光元件。

背景技术

[0002] 已知一种有机电致发光元件,其在阳极和阴极之间具备含发光层的有机薄膜层,通过注入发光层的空穴和电子的再结合而产生激子(exciton)能量,由该激子能量导致发光(例如参考专利文献1~5)。

这样的有机电致发光元件发挥了自发光型元件的优点,作为发光效率、画面质量、消费电力以及超薄设计性能均优异的发光元件受到期待。

[0003] 已知形成发光层时,在基质中掺入作为掺杂剂的发光材料有掺杂法。

用掺杂法形成的发光层,可以使基质中注入的电荷更为有效地生成激子。而且,使所生成的激子的激子能量向掺杂剂中移动,可以从掺杂剂获得高效的发光。

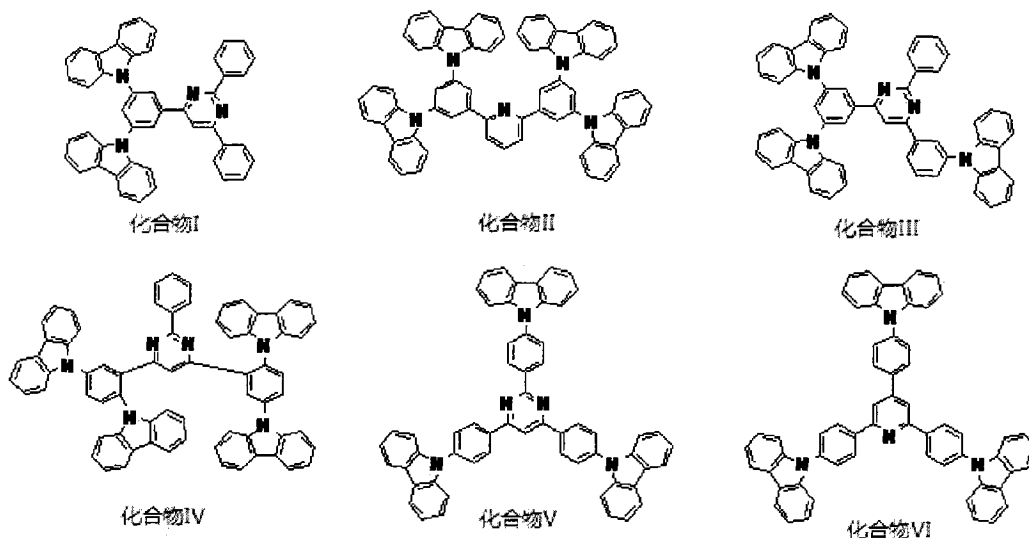
而且,近年为了提高有机电致发光元件的性能,对掺杂法进行了深入研究,在持续探索着更为适宜的基质材料。

[0004] 作为记载了这些基质材料的发明,例如有专利文献1~5。专利文献1~5中记载的化合物,如以下化合物I~VI所示,在同一分子内含有咪唑基和含氮芳香族环。

专利文献1记载的化合物I具有2个咪唑骨架相互键合于苯环的间位(3,5位)的结构和含氮杂芳贫电子环结构。咪唑骨架,如聚乙烯咪唑为代表的一样,作为空穴传输性材料的主要骨架早就为人熟知。另外,含氮杂芳贫电子环结构却相反,是作为高电子传输能量的结构为人所知。专利文献1记载的化合物I通过将空穴传输性骨架与电子传输性骨架组合,被认为是取得了电荷传输平衡的材料。

专利文献1记载的化合物II中,2个咪唑骨架相互结合于苯环的间位(3,5位)的结构,是相对于作为含氮杂芳贫电子环的吡啶环的2个对称配置的结构。

[0005] [化1]



现有技术

专利文献

[0006] 专利文献 1 :W02003-080760

专利文献 2 :日本专利特开 2006-188493

专利文献 3 :日本专利特开 2006-199679

专利文献 4 :日本专利特开 2004-178895

专利文献 5 :日本专利特开 2000-169448

发明内容

发明要解决的课题

[0007] 然而,化合物 I 具有咪唑骨架相互键合于苯环的间位结构,由于相对于吡啶环与苯环(2 个共轭的芳香族环)的结合轴,咪唑基形成左右折叠的结构,分子间咪唑骨架部分的重叠被阻碍,使得空穴传输能量并不充分,电荷的再结合位置有偏向于阳极一侧的倾向,存在不能得到良好的发光特性和寿命特性的困扰。

化合物 II 中具有咪唑骨架相互键合于苯环的间位结构,由于相对于吡啶环与苯环(2 个共轭的芳香族环)的结合轴,咪唑基形成左右折叠的结构,同样原因空穴的传输性能也不充分。

另外,对于专利文献 2 中记载的化合物 III 也同样。即,相对于键合了咪唑骨架的苯环与吡啶环的结合轴,咪唑基形成折叠结构,基于上述同样理由导致空穴的传输性能不充分。

另外,专利文献 3 记载的化合物 IV 中,相对于键合了咪唑骨架的苯环与吡啶环(2 个共轭的芳香族环)的结合轴,形成了立体混杂键合位置的苯环的 2,5- 位上因为键合了咪唑基,预计会进一步阻碍分子间咪唑骨架之间的重叠,存在不能获得充分的空穴传输能量的困扰。

另一方面,专利文献 4 记载的化合物 V 以及专利文献 5 记载的化合物 VI, 分别有 3 个咪唑基,相对于键合了咪唑基的苯环与吡啶环或者苯环与吡啶环(2 个共轭的芳香族环)的结合轴,位于其延长线的位置上(4- 位,对位)。这种情况下,由于咪唑基之间的分子相互重叠部分增大,被认为改善了空穴传输能量。事实上,已知在对位键合 2 个咪唑苯基结构的 4,4'-N, N'-二咪唑联苯(CBP) 具有非常大的空穴传输能量。但是,由于所有的咪唑基都在 4- 位(对位)位置,空穴传输能量过大,认为很难得到有机 EL 元件的最合适的载流子平衡。

[0008] 因此,本发明的目的是提供同时具有空穴传输能力和电子传输能力,优异的载流子平衡的新型有机 EL 元件用材料以及使用它的寿命长的磷光发光性有机 EL 元件。

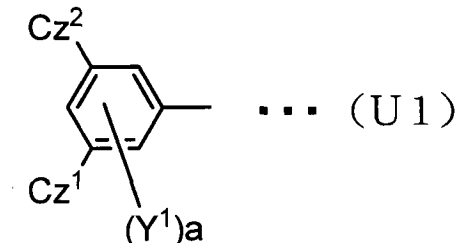
解决课题的手段

[0009] 本发明人为达到上述目的,经潜心研究结果发现,至少具有含 3,5- 双咪唑苯基的单元、含 4- 咪唑苯基的单元以及含键合了它们的含氮芳香族杂环的键合单元的化合物,对于使有机 EL 元件的发光层内拥有最适宜的载流子平衡发挥着有效作用,从而完成了本发明。另外,本说明书中的氢原子还包括重氢原子。

[0010] 即,本发明的有机电致发光元件用材料是由至少具有含 3,5- 双咔唑苯基的单元、含 4- 咔唑苯基的单元以及含键合了它们的含氮芳香族杂环的单元的化合物构成的有机电致发光元件用材料。

此处,优选以下通式 (U1) 表示的含 3,5- 双咔唑苯基的单元。

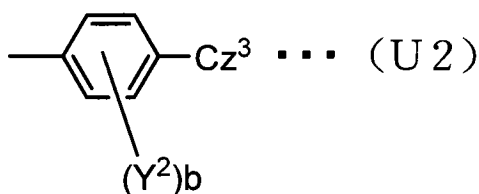
[0011] [化 2]



[0012] (a 表示 0 ~ 3 的整数, Y¹ 表示氢原子 ; 氟原子 ; 氰基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基 ; 取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 芳香族烃基 ; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基, a 为 2 以上的整数时 Y¹ 可相同或不同。)

[0013] 而且,含 4- 咔唑苯基的单元优选如以下通式 (U2) 表示。

[0014] [化 3]



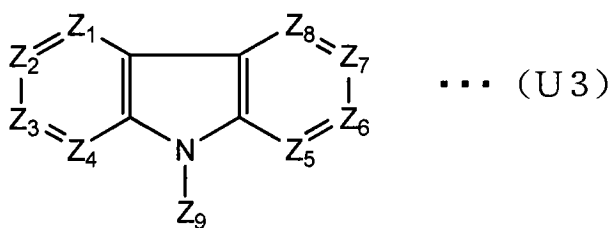
[0015] (b 为 0 ~ 4 的整数,

Y² 表示氢原子 ; 氟原子 ; 氰基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基 ; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基 ; 取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基 ; 取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 芳香族烃基 ; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,

b 为 2 以上的整数时, Y² 可相同或不同。)

[0016] Cz¹、Cz²、Cz³ 优选各自独立地表示如下通式 (U3) 中形成 Z₁ ~ Z₈ 的 Rx₁ ~ Rx₈ 当中的任意一个被去除后的一价残基, 或去除 Z₉ 后的一价残基。特别优选去除 Rx₃、Rx₇ 或 Z₉ 后的一价残基。

[0017] [化 4]



[0018] ($Z_1 \sim Z_8$ 分别表示 $CR_{x_1} \sim CR_{x_8}$ 或者 N。

$R_{x_1} \sim R_{x_8}$ 各自独立地表示, 氢原子; 氟原子; 氰基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的烷基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的烷氧基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的卤烷基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基; 取代或无取代的碳原子数 1~10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基; 取代或无取代的碳原子数 6~30 的芳基甲硅烷基; 取代或无取代的成环碳原子数 6~30 的芳香族烃基; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2~10 的芳香族杂环基。

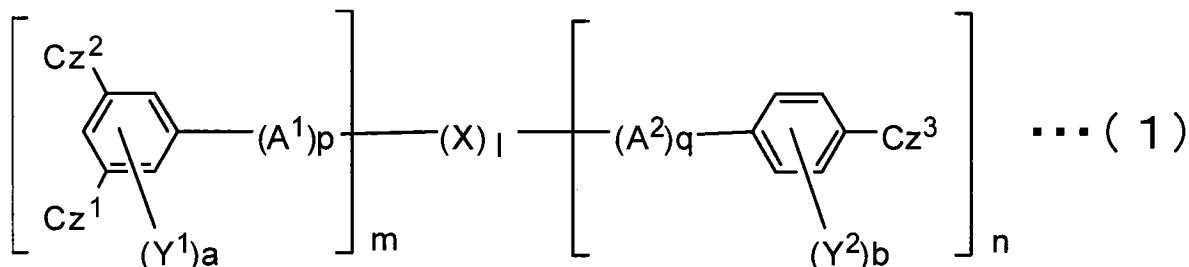
Z_1 与 Z_2 、 Z_2 与 Z_3 、 Z_3 与 Z_4 、 Z_5 与 Z_6 、 Z_6 与 Z_7 、 Z_7 与 Z_8 也可以形成环。

Z_9 表示氢原子; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的烷基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的卤烷基; 取代或无取代的成环碳原子数 6~30 的芳香族烃基; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2~10 的芳香族杂环基。)

[0019] 进一步, 具有含氮芳香族杂环的化合物单元, 优选单环的含氮芳香族杂环式化合物以及多稠环的含氮芳香族杂环式化合物的 2 价或 2 价以上的基团。

[0020] 本发明的所述有机电致发光元件用材料特别优选下述通式 (1) 表示的物质。

[0021] [化 5]



[0022] (式中, A^1 以及 A^2 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 至 60 的芳香族烃基,

$Cz^1 \sim Cz^3$ 相互独立地表示取代或无取代的咪唑基, 可分别相同或不同,

X 表示取代或无取代的含氮芳香族杂环,

Y^1 、 Y^2 相互独立地表示氢原子; 氟原子; 氰基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的烷基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的烷氧基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的卤烷基; 取代或无取代的碳原子数 1~20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基; 取代或无取代的碳原子数 1~10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基; 取代或无取代的碳原子数 6~30 的芳基甲硅烷基; 取代或无取代的成环碳原子数 6~30 的芳香族烃基; 或者取代或无取代的成环碳原子数 2~10 的芳香族杂环基。

a 表示 0~3 的整数, b 表示 0~4 的整数,

1、m、n 相互独立地表示 0 ~ 3 的整数，

1 为 2 以上时，X 可以相同也可以不同，

m 表示直接键合于 X 上的下述式 (2) 所表示的取代基的取代数，为 1 或 2 的整数，m 为 2 时，下述式 (2) 表示的结构可以相同也可以不同，

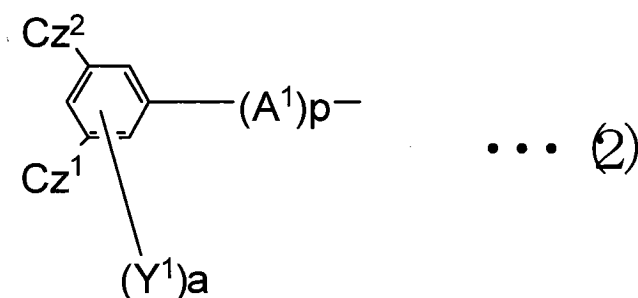
n 表示直接键合于 X 上的下述式 (3) 所表示的取代基的取代数，为 1 或 2 的整数，n 为 2 时，下述式 (3) 表示的结构可以相同也可以不同，

p、q 相互独立地表示 0 ~ 3 的整数，

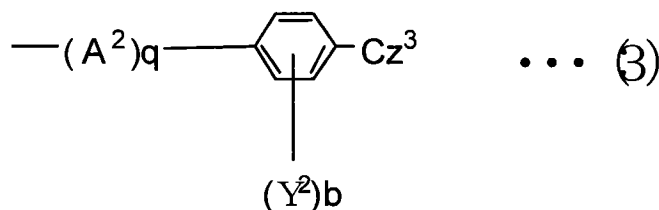
p 为 2 以上时，A¹ 可相同或不同，

q 为 2 以上时，A² 可相同或不同。)

[0023] [化 6]



[0024] [化 7]



[0025] 进一步，本发明所述通式 (1) 中，优选 1 = 1、m = 1。

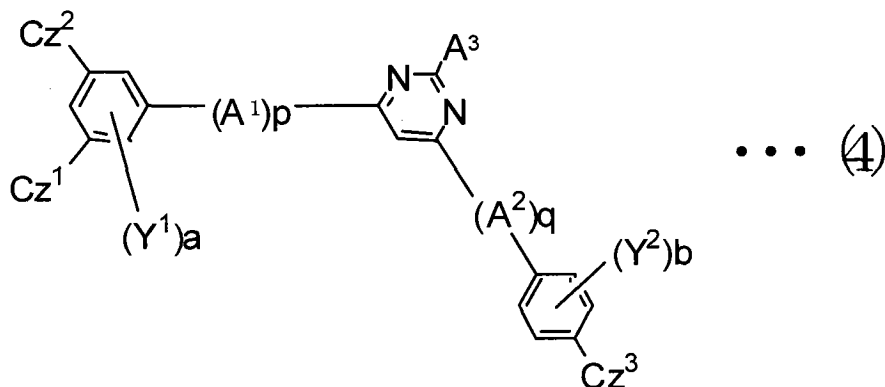
[0026] 而且，对于所述有机电致发光元件用材料，所述含氮芳香族杂环优选从取代或无取代的吡啶环、嘧啶环、三嗪环、咪唑环中选出的含氮杂芳香族环。

[0027] 进一步，所述有机电致发光用材料，所述通式 (1) 中优选 n = 1。

进一步，所述有机电致发光用材料，所述通式 (1) 中更优选 X 为取代或无取代的嘧啶环。

而且，所述有机电致发光用材料，优选下述式 (4) 表示的物质。

[0028] [化 8]

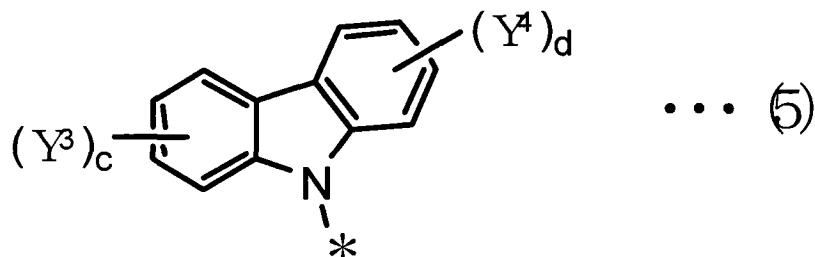


[0029] (式中，A³ 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基。)

[0030] 所述有机电致发光用材料,所述通式(1)或(4)中, $Cz^1 \sim Cz^3$ 相互独立地优选下述通式(5)或下述通式(6)表示的物质。

以下式中,“*”表示在苯环上键合的位置。

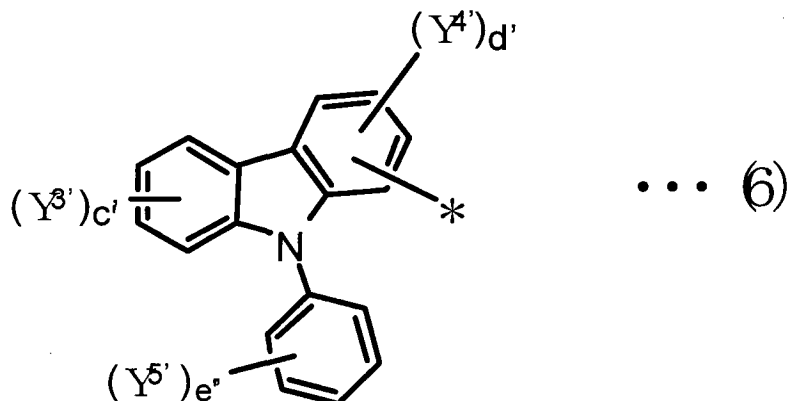
[0031] [化9]



[0032] 上述(5)式中, Y^3, Y^4 相互独立地表示氢原子;氟原子;氰基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的烷基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的烷氧基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的卤烷基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的卤烷氧基;取代或无取代的碳原子数1~10的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;取代或无取代的碳原子数6~30的芳基甲硅烷基;取代或无取代的成环碳原子数6~30的芳香族烃基;或者取代或无取代的成环碳原子数2~10的芳香族杂环基,

c、d 相互独立地表示1~4的整数。

[0033] [化10]



[0034] 上述(6)式中, Y^3', Y^4', Y^5' 相互独立地表示氢原子;氟原子;氰基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的烷基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的烷氧基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的卤烷基;取代或无取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或环状的卤烷氧基;取代或无取代的碳原子数1~10的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;取代或无取代的碳原子数6~30的芳基甲硅烷基;取代或无取代的成环碳原子数6~30的芳香族烃基;或者取代或无取代的成环碳原子数2~10的芳香族杂环基,

c' 表示1~4的整数、d' 表示1~3的整数、e' 表示1~5的整数。

[0035] 所述有机电致发光元件用材料,优选所述通式(1)或(4)中, $q = 0$ 。

[0036] 本发明的有机电致发光元件在阳极和阴极之间具有包含发光层的一层以上的有机薄膜层,优选所述有机薄膜层中至少一层含有所述有机电致发光元件用材料。

[0037] 所述有机电致发光元件,优选所述发光层中含有所述有机电致发光元件用材料作

为基质材料。

[0038] 所述有机电致发光元件,优选所述发光层进一步含有磷光材料。

[0039] 进一步,所述有机电致发光元件,所述发光层含有基质材料和磷光材料,该磷光材料优选从铱(Ir)、锇(Os)以及铂(Pt)的金属原子的邻位金属化络合物。

[0040] 所述有机电致发光元件,所述有机薄膜层在所述阴极与所述发光层之间具有电子注入层,该电子注入层优选含有含氮环衍生物。

[0041] 进一步,所述有机电致发光元件,所述有机薄膜层在所述阴极与所述发光层之间具有电子传输层,该电子传输层优选含有所述有机电致发光元件用材料。

[0042] 进一步,所述有机电致发光元件优选在所述阴极与所述有机薄膜层的界面领域添加还原性掺杂剂而成。

发明效果

[0043] 根据本发明,因为使用上述式(1)表示的化合物作为有机电致发光元件用材料,可提供一种寿命长的有机电致发光元件。进一步,该有机电致发光元件用材料作为有机太阳能电池、有机半导体激光器、使用有机物的传感器、有机TFT用的有机电子元件用材料也是有效的。

附图说明

[0044] 图1:表示本发明的实施方式涉及的有机电致发光元件一例的概略结构图。

符号说明

- 1 有机电致发光元件
- 2 基板
- 3 阳极
- 4 阴极
- 5 磷光发光层
- 6 空穴注入·传输层
- 7 电子注入·传输层
- 10 有机薄膜层

具体实施方式

[0045] 以下对本发明进行具体说明。

(有机EL元件的组成)

首先,对有机EL元件的组成进行说明。

作为有机EL元件的代表性元件组成,可列举下述结构:

- (1) 阳极 / 发光层 / 阴极
- (2) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 阴极
- (3) 阳极 / 发光层 / 电子注入·传输层 / 阴极
- (4) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子注入·传输层 / 阴极
- (5) 阳极 / 有机半导体层 / 发光层 / 阴极
- (6) 阳极 / 有机半导体层 / 电子阻挡层 / 发光层 / 阴极

- (7) 阳极 / 有机半导体层 / 发光层 / 附着改善层 / 阴极
 - (8) 阳极 / 空穴注入 · 传输层 / 发光层 / 电子注入 · 传输层 / 阴极
 - (9) 阳极 / 绝缘层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极
 - (10) 阳极 / 无机半导体层 / 绝缘层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极
 - (11) 阳极 / 有机半导体层 / 绝缘层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极
 - (12) 阳极 / 绝缘层 / 空穴注入 · 传输层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极
 - (13) 阳极 / 绝缘层 / 空穴注入 · 传输层 / 发光层 / 电子注入 · 传输层 / 阴极
- 优选使用上述 (8) 的组成,当然并不限于此。

[0046] 图 1 是表示本发明的实施方式涉及的有机 EL 元件一例的概略结构图。

有机 EL 元件 1 具有透明基板 2、阳极 3、阴极 4、配置于阳极 3 和阴极 4 之间的有机薄膜层 10。

磷光基质层 10 具有磷光发光层 5,所述磷光发光层 5 含有作为基质材料的磷光基质以及作为磷光材料的磷光掺杂剂,还可以在磷光发光层 5 和阳极 3 之间有空穴注入 · 传输层 6 等,在磷光发光层 5 和阴极 4 之间有电子注入 · 传输层 7 等。

另外,还可以分别在磷光发光层 5 的阳极 3 一侧设置电子阻挡层,在磷光发光层 5 的阴极 4 一侧设置空穴阻挡层。

这样,可以将电子和空穴封闭于磷光发光层 5,可提高在磷光发光层 5 中激子的生成几率。

[0047] 另外,在本说明书中,对于荧光基质以及磷光基质的用语,与荧光掺杂剂组合时称为荧光基质,与磷光掺杂剂组合时称为磷光基质,而不仅仅是从分子结构来区分限定荧光基质和磷光基质。

换言之,本说明书中,荧光基质是指构成含有荧光掺杂剂的荧光发光层的材料,而不是仅在荧光发光材料的基质中利用的材料。

同样,磷光基质是指构成含有磷光掺杂剂的磷光发光层的材料,而不是仅在磷光发光材料的基质中利用的材料。

[0048] 另外,本说明书中,“空穴注入 · 传输层”是指“空穴注入层以及空穴传输层中的至少一个”,“电子注入 · 传输层”是指“电子注入层以及电子传输层中的至少一个”。

[0049] (透明性基板)

本实施方式的有机 EL 元件 1 在透光性基板上制成。此处所说的透光性基板是支撑有机 EL 元件的基板,优选 400nm ~ 700nm 的可见区域的透光率在 50% 以上的平滑基板。

具体地可列举玻璃板、聚合板等。

玻璃板特别列举:使用钠钙玻璃、含钡 · 锶玻璃、铅玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼硅酸玻璃、硼硅酸钡玻璃、石英等作为原料之物。

此外,聚合板可以举例有使用聚碳酸酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚对苯二甲酸乙二酯系树脂、聚醚硫化物系树脂、聚砜系树脂等为原料之物。

[0050] (阳极及阴极)

有机 EL 元件 1 的阳极,其责任是将空穴注入空穴注入层、空穴传输层或者发光层,具有 4.5eV 以上的功函数是有效的。

作为阳极材料,具体可列举:氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、氧化铟锌氧化物、

金、银、铂、铜等。

可使用这些电极物质通过蒸镀法或喷镀法等作为薄膜形成阳极。

如本实施方式一样,从阳极取得来自发光层的发光时,优选将阳极的可见区域的透光率设定为大于 10%。此外,阳极的片电阻优选在数百 Ω/\square 以下。阳极的膜厚根据材料来定,但通常在 10nm ~ 1 μm , 优选 10nm ~ 200nm 的范围内进行选择。

[0051] 作为阴极,其目的是将电子注入电子注入层、电子传输层或发光层,优选功函数小的材料。

对阴极材料没有特别的限定,具体地可以使用铟、铝、镁、镁-铟合金、镁-铝合金、铝-锂合金、铝-铟-锂合金、镁-银合金等。

阴极也与阳极一样,可以通过采用蒸镀法和喷溅法形成薄膜来制作。另外,有机 EL 元件也可以设为从阴极侧取得发光的形式。

[0052] (发光层)

有机 EL 元件 1 的发光层兼具以下功能。

即:

(1) 注入功能:外加电场时能够从阳极或空穴注入层注入空穴,从阴极或电子注入层注入电子的功能;

(2) 传输功能:用电场力使注入的电荷(电子和空穴)移动的功能;

(3) 发光功能:提供电子和空穴再结合的地方,使其发光的功能。

[0053] 其中,注入空穴的难易度和注入电子的难易度可以不同,由空穴和电子的迁移率表示的传输能也可以有大小。

形成该发光层的方法,例如可适当使用蒸镀法、旋转涂层法、LB 法等公知方法。

[0054] 发光层优选分子沉积膜。

此处,分子沉积膜是指,由气态的材料化合物沉积而成的薄膜,或由溶液状态或液态的材料化合物固化而成的膜,通常该分子沉积膜,与由 LB 法形成的薄膜(分子累积膜)可通过凝集结构、高次结构的不同,或由此引起的功能差异来区分。

另外,在溶剂中溶解树脂等粘结剂和材料化合物之后,将其通过旋转涂层法使薄膜化可形成发光层。

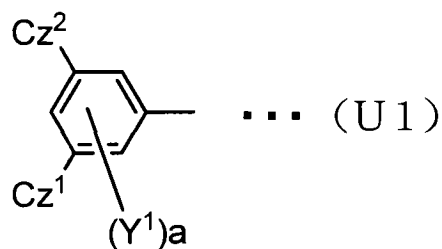
[0055] 本实施方式的有机 EL 元件,在阳极和阴极之间具备 1 层或多层构成的有机薄膜层,该有机薄膜层至少有 1 层发光层,该有机薄膜层中至少有 1 层含有至少 1 种磷光材料和至少 1 种后述的本发明的有机电致发光元件用材料。另外,至少 1 层发光层优选含有本发明的有机电致发光元件用材料和至少 1 种磷光材料。

[0056] (有机电致发光元件用材料)

本实施方式的有机电致发光元件用材料是由至少具有含 3,5- 双吡啶苯基的单元、含 4- 吡啶苯基的单元以及含结合了它们的含氮芳香族杂环的单元的化合物构成的有机电致发光元件用材料。

此处,含 3,5- 双吡啶苯基的单元如以下通式 (U1) 表示。

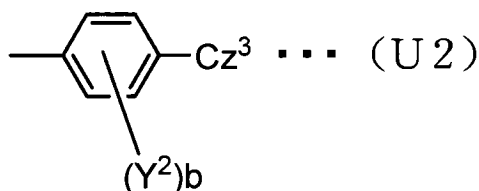
[0057] [化 11]



[0058] (a 表示 0 ~ 3 的整数, Y^1 表示氢原子、氟原子、氰基、取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基、取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基、取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基、取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基、取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基、取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基, a 为 2 以上的整数时 Y^1 可相同或不同。)

[0059] 含 4- 咪唑苯基的单元如以下通式 (U2) 表示。

[0060] [化 12]



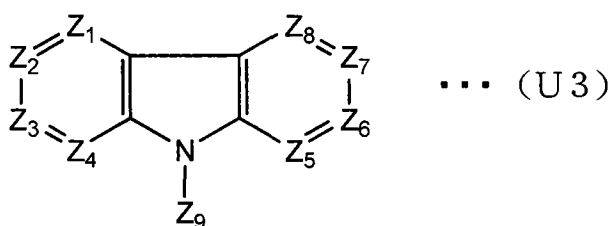
[0061] (b 表示 0 ~ 4 的整数,

Y^2 表示氢原子;氟原子;氰基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基;取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基;或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,

b 为 2 以上的整数时 Y^2 可相同或不同。)

[0062] Cz^1 、 Cz^2 、 Cz^3 各自独立的,表示如下通式 (U3) 中形成 $Z_1 \sim Z_8$ 的 $Rx_1 \sim Rx_8$ 中的任意一个被除去后的一价残基,或者除去 Z_9 后的一价残基。特别优选除去 Rx_3 、 Rx_7 或 Z_9 后的一价残基。

[0063] [化 13]



[0064] ($Z_1 \sim Z_8$ 分别表示 $CRx_1 \sim CRx_8$ 或者 N。

$Rx_1 \sim Rx_8$ 各自独立的表示氢原子;氟原子;氰基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基;取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的

烷氧基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基；取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基；取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基；或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基。

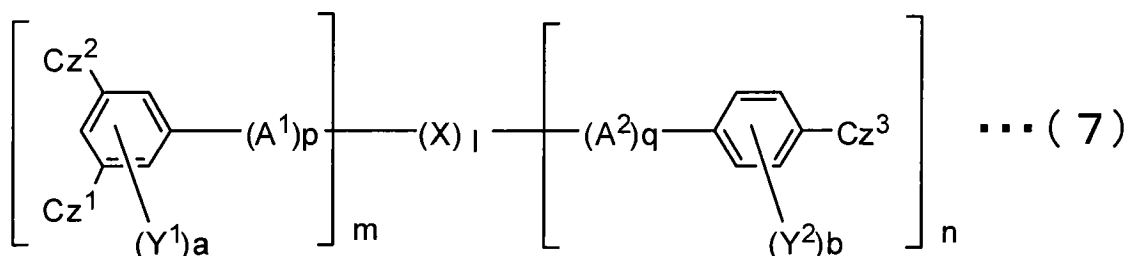
Z_1 与 Z_2 、 Z_2 与 Z_3 、 Z_3 与 Z_4 、 Z_5 与 Z_6 、 Z_6 与 Z_7 、 Z_7 与 Z_8 也可以形成环。

Z_9 表示氢原子；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基；取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基；或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基。)

[0065] 本实施方式中，具有含氮芳香族杂环的化合物单元是指，单环的含氮芳香族杂环式化合物以及多稠环的含氮芳香族杂环式化合物的 2 价或 2 价以上的基团。

[0066] 本实施方式的有机电致发光元件用材料特别优选以下述式 (7) 表示。

[0067] [化 14]



[0068] 所述式中， A^1 以及 A^2 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 至 60 的芳香族烃基，

$Cz^1 \sim Cz^3$ 相互独立地表示取代或无取代的唑基，可分别相同或不同，

X 表示取代或无取代的含氮芳香族杂环，

Y^1 、 Y^2 相互独立地表示氢原子；氟原子；氰基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基；取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基；取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基；取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基；或者取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基。

a 表示 0 ~ 3 的整数， b 表示 0 ~ 4 的整数，

l 、 m 、 n 相互独立地表示 1 ~ 3 的整数，

l 为 2 以上时， X 可以相同也可以不同，

m 表示直接键合于 X 上的下述式 (8) 所表示的取代基的取代数，为 1 或 2 的整数， m 为 2 时，下述式 (8) 表示的结构可以相同也可以不同，

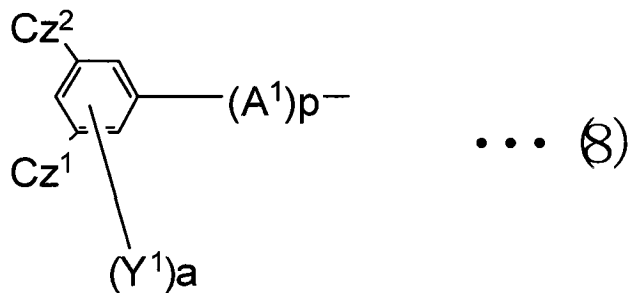
n 表示直接键合于 X 上的下述式 (9) 所表示的取代基的取代数，为 1 或 2 的整数， n 为 2 时，下述式 (9) 表示的结构可以相同也可以不同，

p 、 q 相互独立地表示 0 ~ 3 的整数，

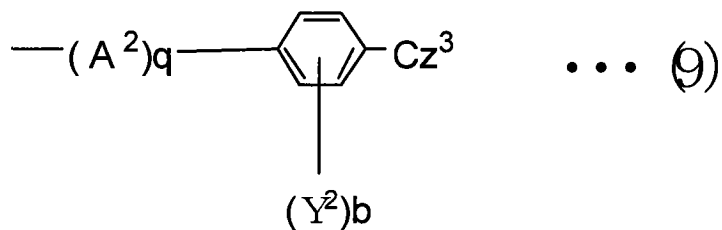
p 为 2 以上时， A^1 可相同或不同，

q 为 2 以上时， A^2 可相同或不同。

[0069] [化 15]



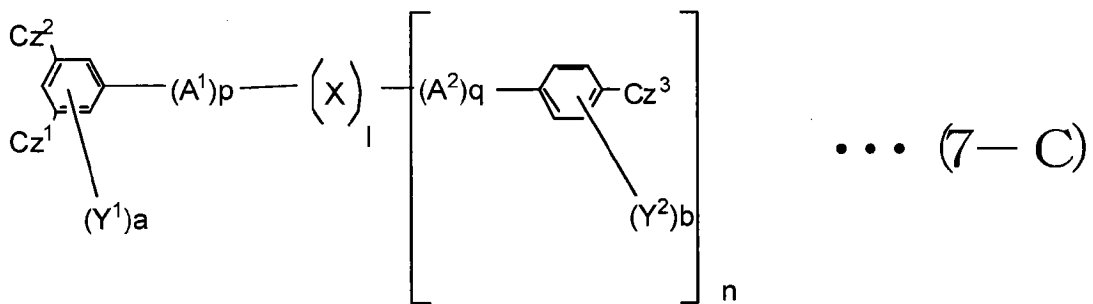
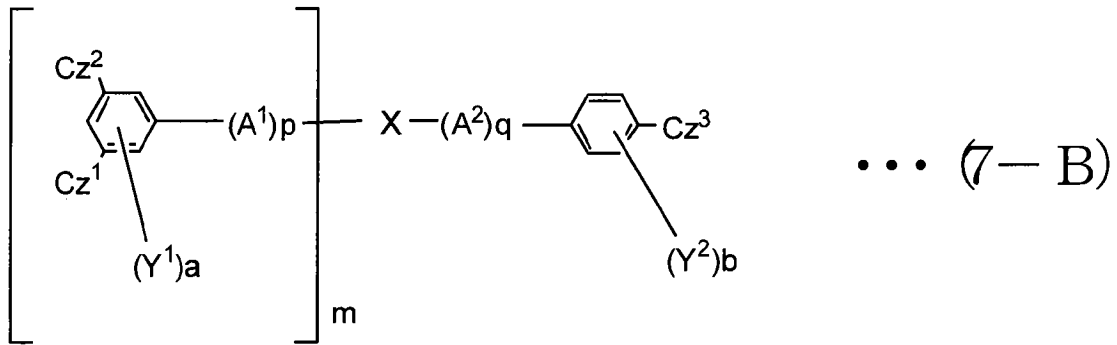
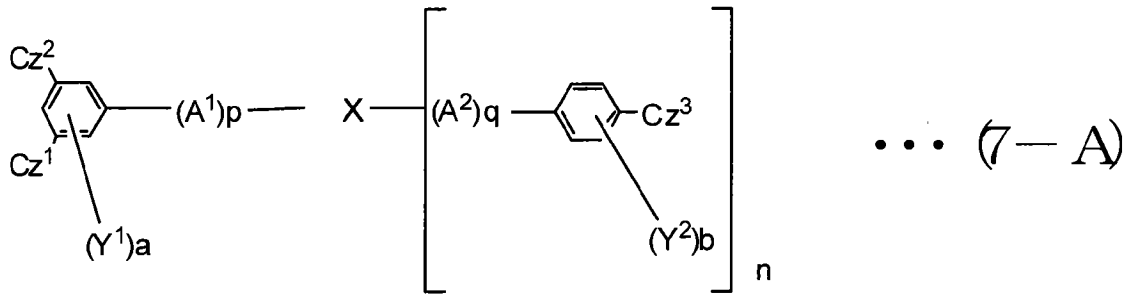
[0070] [化 16]



[0071] 所述通式 (7) 中, 含氮芳香族环可列举: 吡咯环、吡啶环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、吡嗪环、三嗪环、吲哚环、吲唑环、苯并咪唑环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、咪唑并吡啶环等。其中, 优选吡啶环、咪唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、吡嗪环、三嗪环、吲哚环、咪唑并吡啶环, 进一步优选吡啶环, 嘧啶环, 三嗪环, 吲哚环。

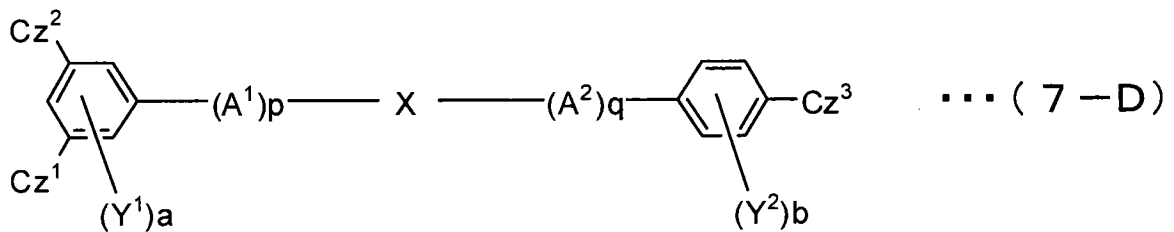
进一步, 所述通式 (7) 优选以下通式 (7-A) 至 (7-C)。

[0072] [化 17]



[0073] 进一步优选 $l = 1, m = 1, n = 1$, 如下述通式 (7-D) 所示。

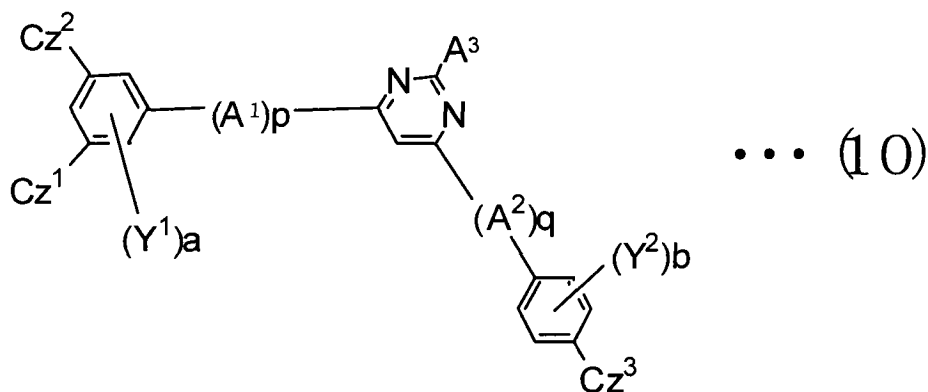
[0074] [化 18]



[0075] 而且, 所述通式 (7) 中, X 进一步优选取代或无取代的嘧啶环。

而且所示通式 (7) 更优选如下述式 (10) 所示。

[0076] [化 19]



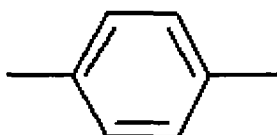
[0077] (式中, A^3 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基。)

[0078] 所述通式 (7)、(7-A)、(7-B)、(7-C)、(7-D) 或 (10) 中, 作为 A^1 或 A^2 优选苯环。

[0079] 所述通式 (7)、(7-A)、(7-B)、(7-C)、(7-D) 或 (10) 中, 苯环可以有取代基 Y^1 、 Y^2 , 也可以没有取代基 (即 $a = 0$ 且 $b = 0$)。

前記通式 (7)、(7-A)、(7-B)、(7-C)、(7-D) 或 (10) 中, A^2 为取代或无取代的苯环时, 键合于 A^2 上的 X 与苯环优选互为邻位或对位。特别优选, q 为 1 以上, A^2 为苯环时, A^2 为下述式所表示的取代或无取代的对亚苯基。

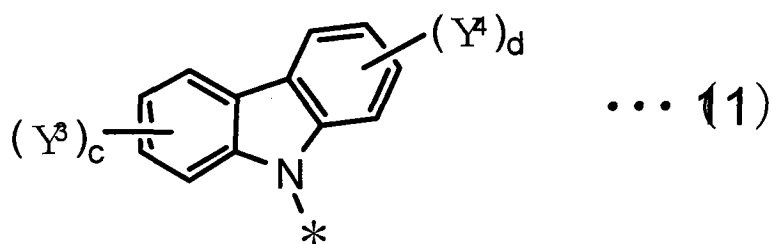
[0080] [化 20]



[0081] 另外, 所述通式 (7)、(7-A)、(7-B)、(7-C)、(7-D) 或 (10) 中, 优选 $q = 0$ 。

[0082] 另外, $Cz^1 \sim Cz^3$ 相互独立地优选如下述通式 (11) 或下述通式 (12) 所示。另外, 以下式中, “*” 表示苯环上的键合位置。

[0083] [化 21]



[0084] 上述 (11) 式中, Y^3 、 Y^4 相互独立地表示氢原子; 氟原子; 氰基; 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基;

取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基;

取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基;

取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基;

取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;

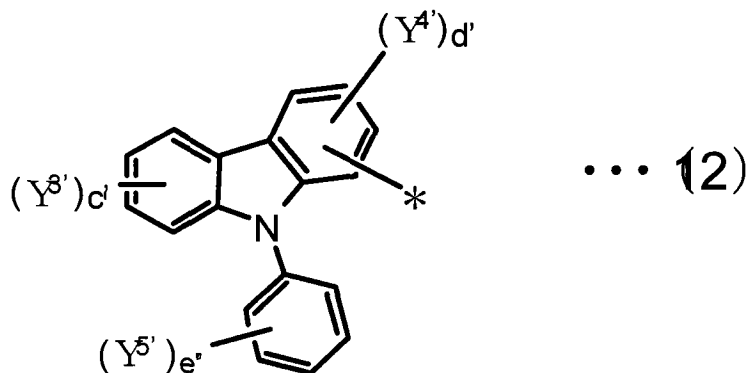
取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基;

取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基;

取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,

c 、 d 相互独立地表示 1 ~ 4 的整数。

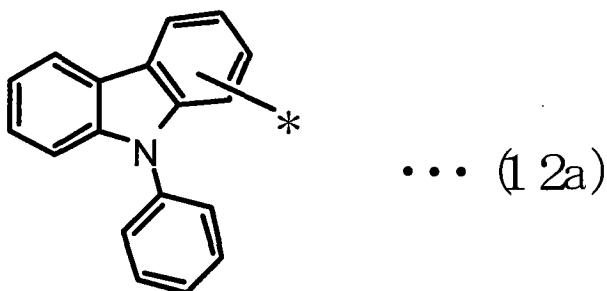
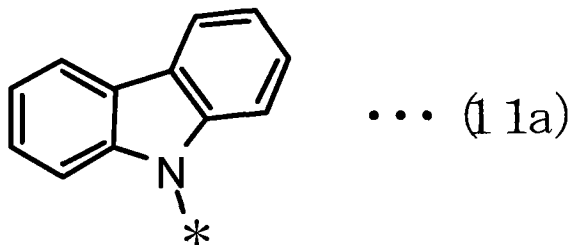
[0085] [化 22]



[0086] 上述 (12) 式中, $Y^{3'}$ 、 $Y^{4'}$ 、 $Y^{5'}$ 相互独立地表示氢原子; 卤原子; 氰基;
 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基;
 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基;
 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基;
 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基;
 取代或无取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;
 取代或无取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基;
 取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基;
 取代或无取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基;
 c' 表示 1 ~ 4 的整数、 d' 表示 1 ~ 3 的整数、 e' 表示 1 ~ 5 的整数。

[0087] 进一步, $Cz^1 \sim Cz^3$ 相互独立地优选如下述通式 (11a) 或下述通式 (12a) 所示。

[0088] [化 23]



[0089] 对于所述通式 (7) ~ (12) 中 A^1 、 A^2 、 A^3 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $Y^{3'} \sim Y^{5'}$, 作为碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基, 可列举如: 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、新戊烷、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、环戊基、环己基、环

辛基、3,5-二甲基环己基、3,3,5,5-四甲基环己基等。

作为碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基,优选碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基,具体可列举:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基等。

[0090] 作为碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷基,可列举如:上述碳原子数 1 ~ 20 的烷基被 1 以上的卤基所取代的基团。

作为碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤烷氧基,可列举如:上述碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基被 1 以上的卤基所取代的基团。

作为碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基,可列举如:三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基丁基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基等。

作为碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基,可列举如:苯基二甲基甲硅烷基、二苯基乙基甲硅烷基、二苯基叔丁基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。

[0091] 作为成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基,可列举:吡咯基、吡嗪基、吡啶基、吡啶基、异吡啶基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、咪唑基、菲啶基、吡啶基、啡啉基、噻吩基和由吡啶环、吡嗪环、咪唑环、吡嗪环、三嗪环、吡啶环、喹啉环、吡啶环、吡咯烷环、二噁烷环、哌啶环、吗啉环、哌嗪环、咪唑环、呋喃环、噻吩环、噻唑环、噻二唑环、苯并噻唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噻唑环、三唑环、咪唑环、苯并咪唑环、吡喃环、二苯并呋喃环形成的基团。

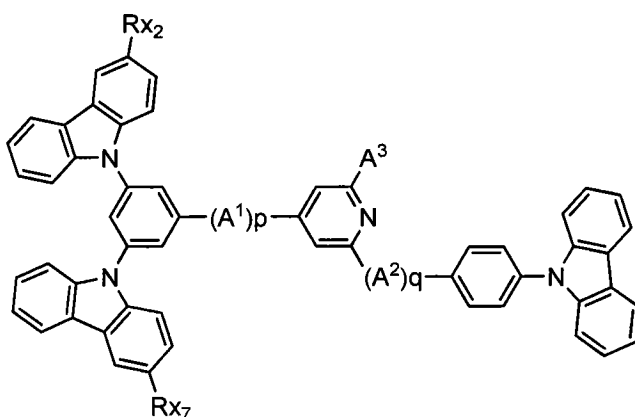
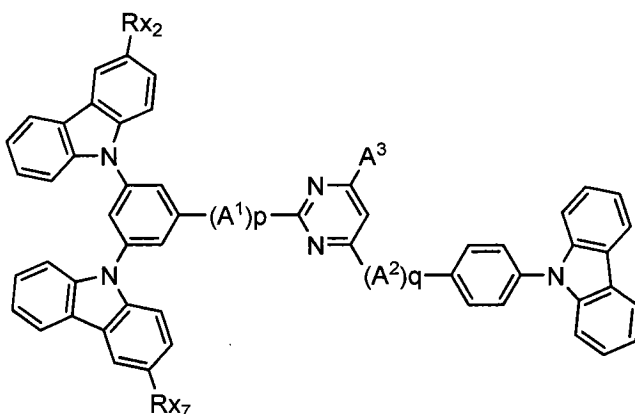
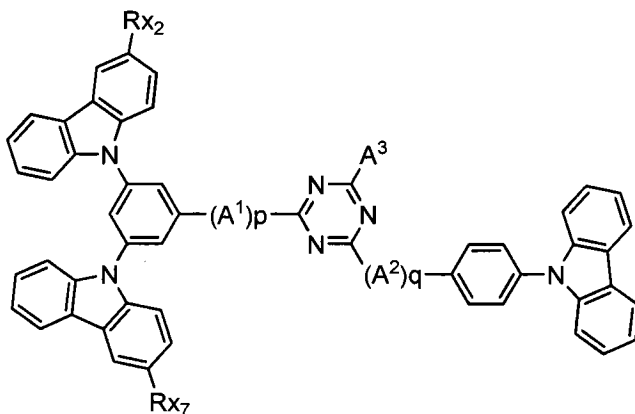
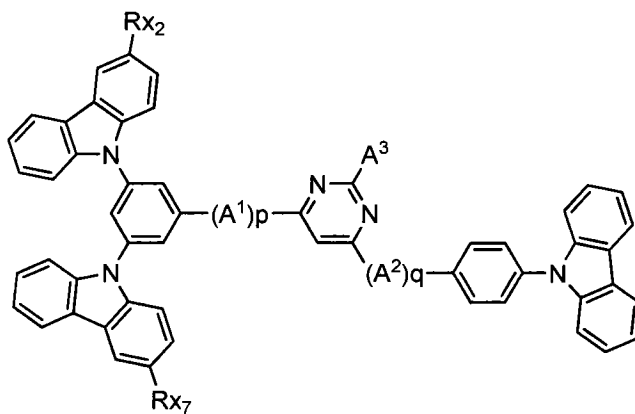
作为成环碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基,可列举:苯基、萘基、菲基、联苯基、三联苯基、四联苯基、荧蒽基、苯并 [b] 荧蒽基、9,10-苯并菲基、菲基、屈基 (Chrysenyl)、苯并屈基、苝基、芴基、联萘基、芴基。

作为卤原子,可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,其中优选氟原子。

[0092] 另外,所述通式 (7) ~ (12) 中 X、A¹、A²、苯环、Cz¹ ~ Cz³、Y¹ ~ Y⁴、Y^{3'} ~ Y^{5'} 具有 1 个或多个取代基时,所述取代基优选碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基;碳原子数 1 ~ 20 的卤代烷基、碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基;氰基;卤原子;成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基;或成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。作为这些基团的具体例,适用于所述通式 (7) ~ (12) 中 A¹、A²、A³、Y¹ ~ Y⁴、Y^{3'} ~ Y^{5'} 的举例。

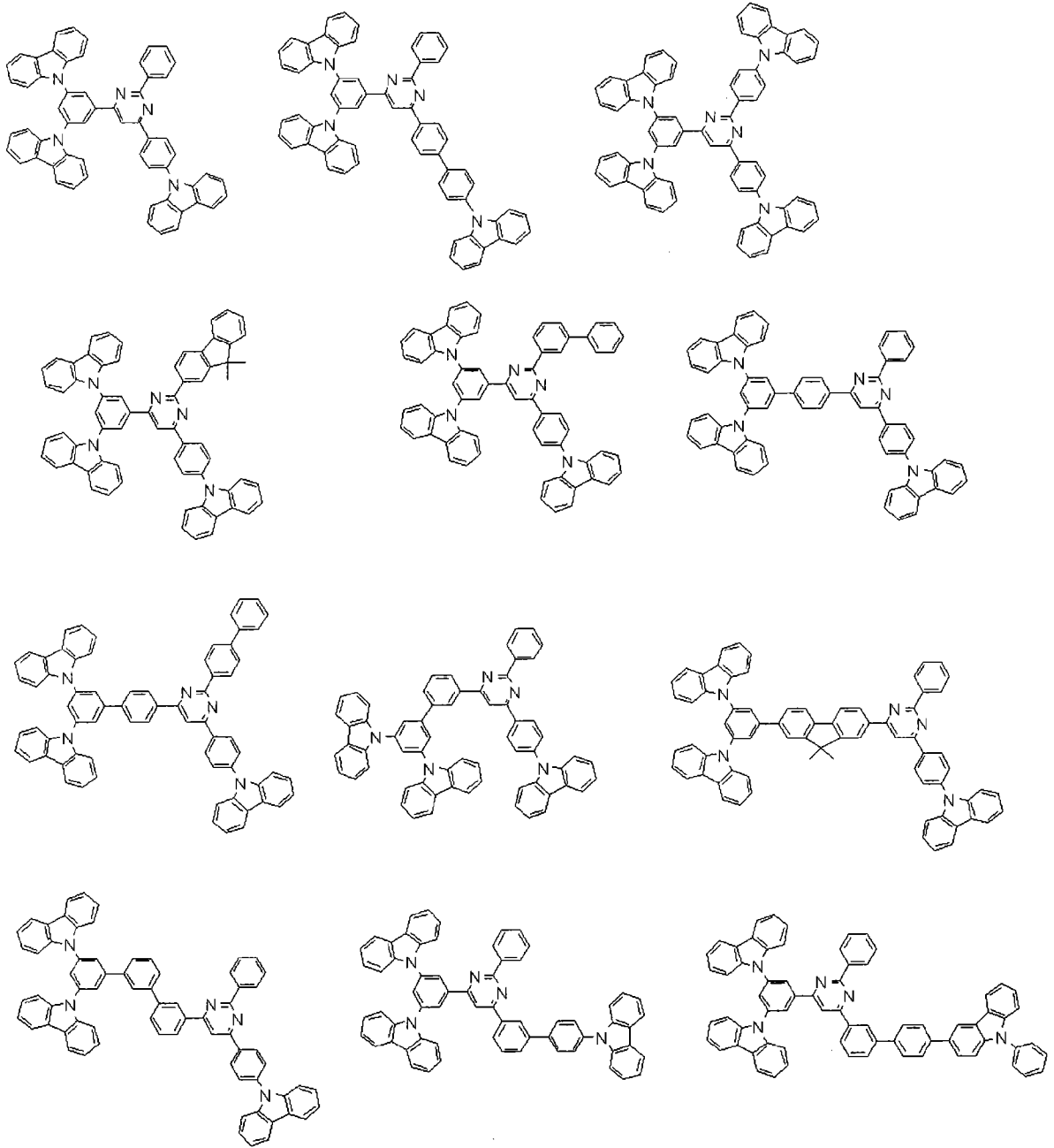
[0093] 所述通式 (7) ~ (12) 表示的化合物进一步优选以下通式表示的化合物。

[0094] [化 24]

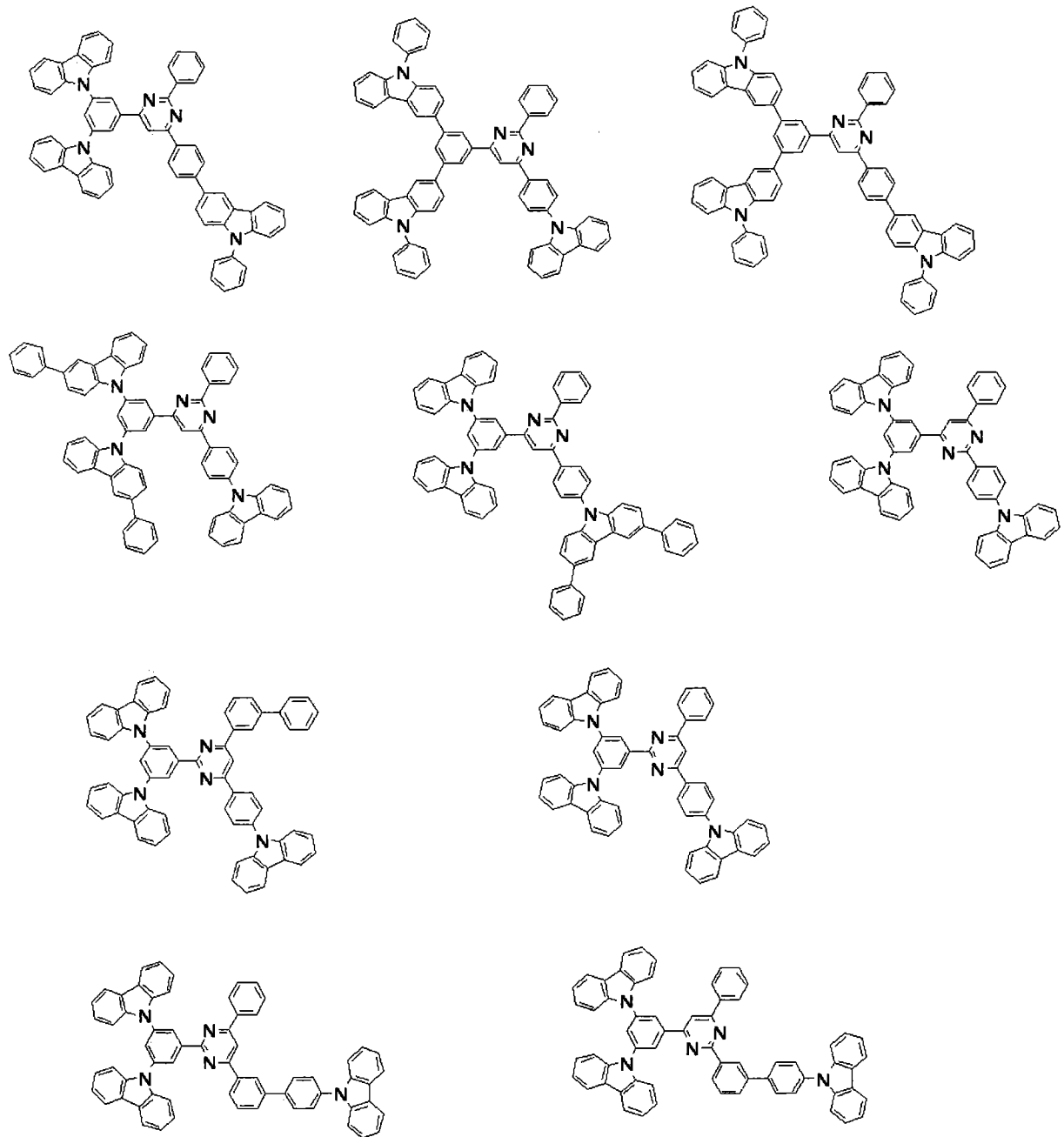


[0095] 作为所述通式 (7) 以及 (12) 表示的本发明的有机 EL 元件用材料, 例如可列举下面的化合物作为具体例。

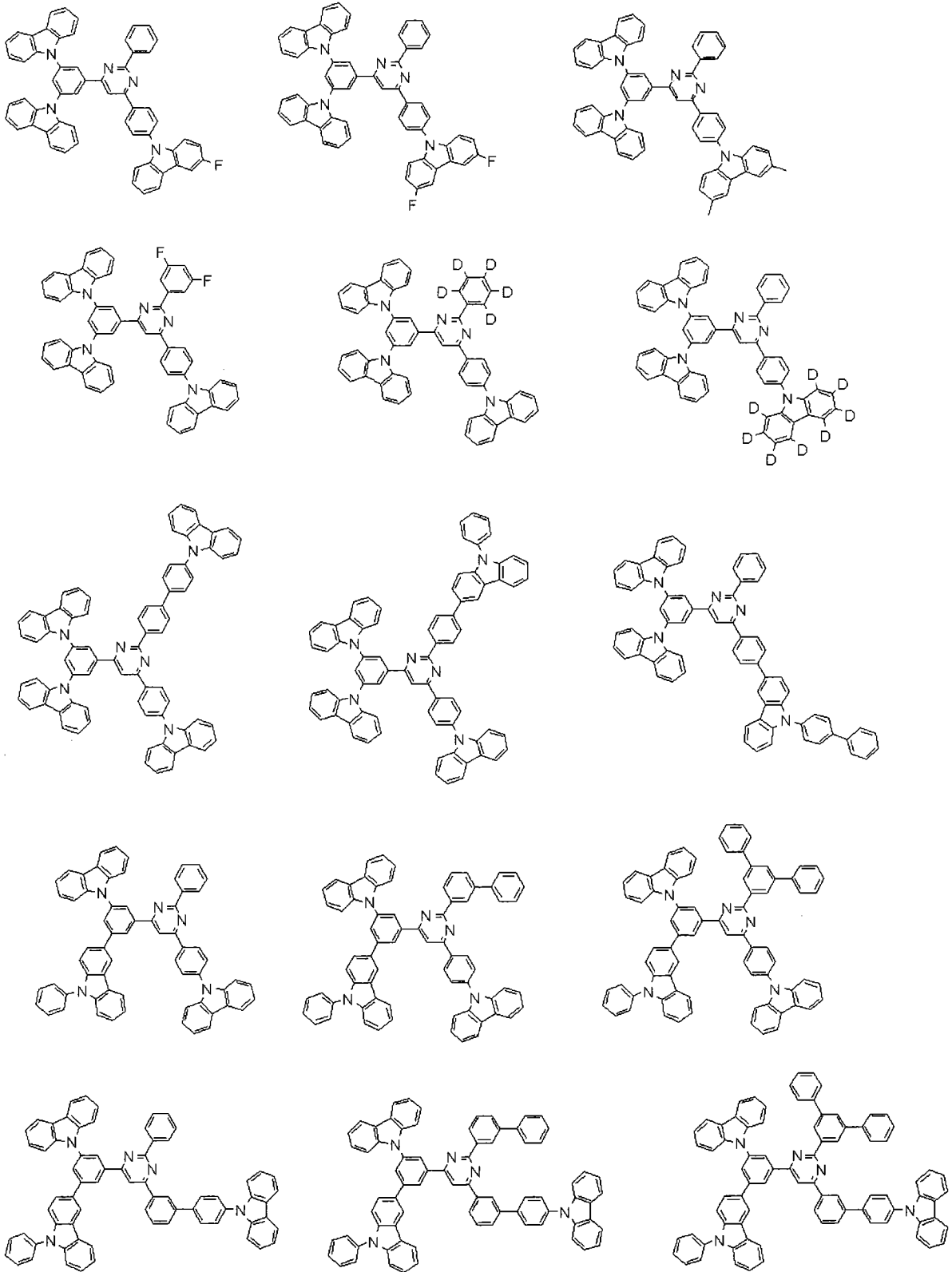
[0096] [化 25]



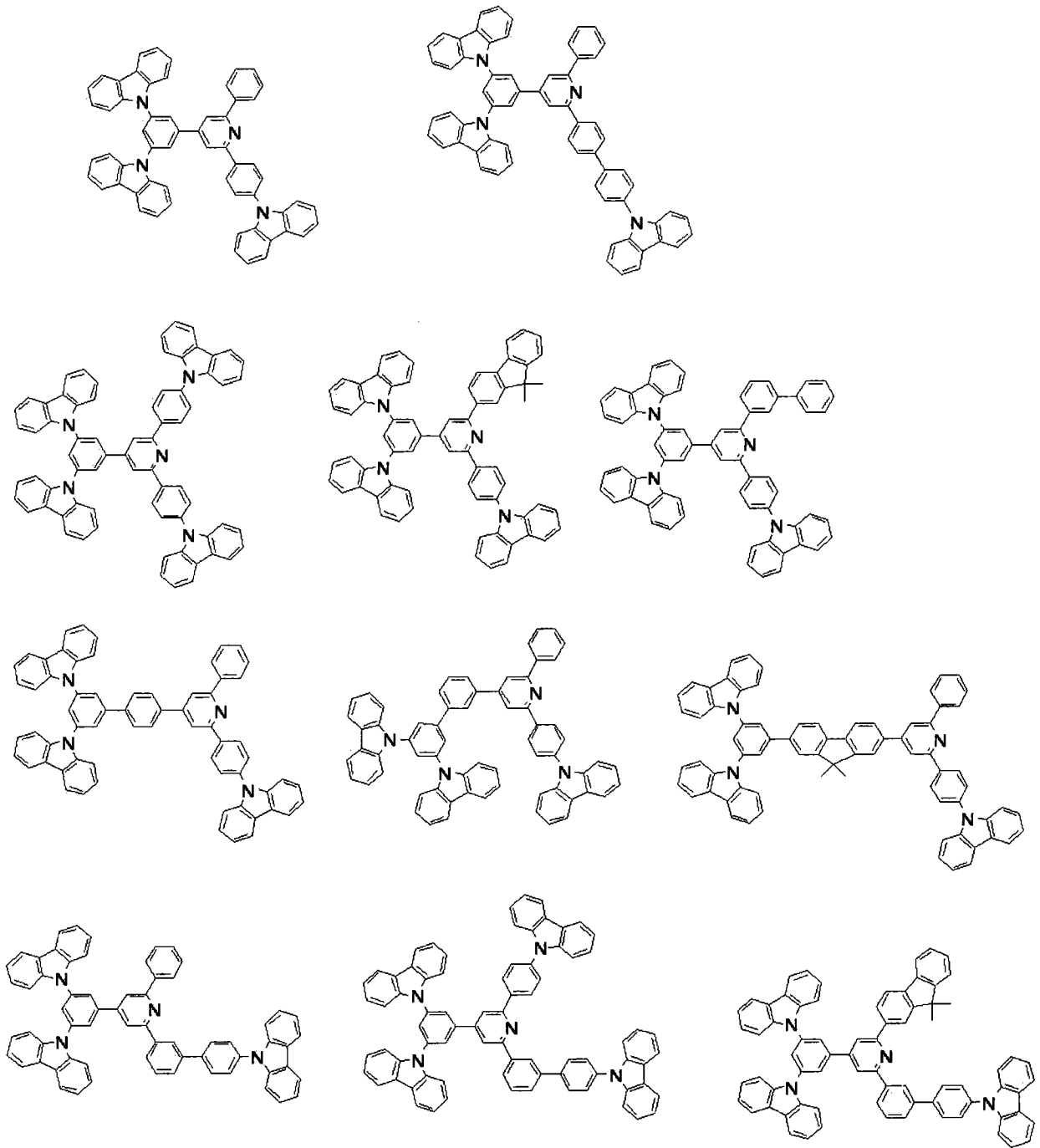
[0097] [化 26]



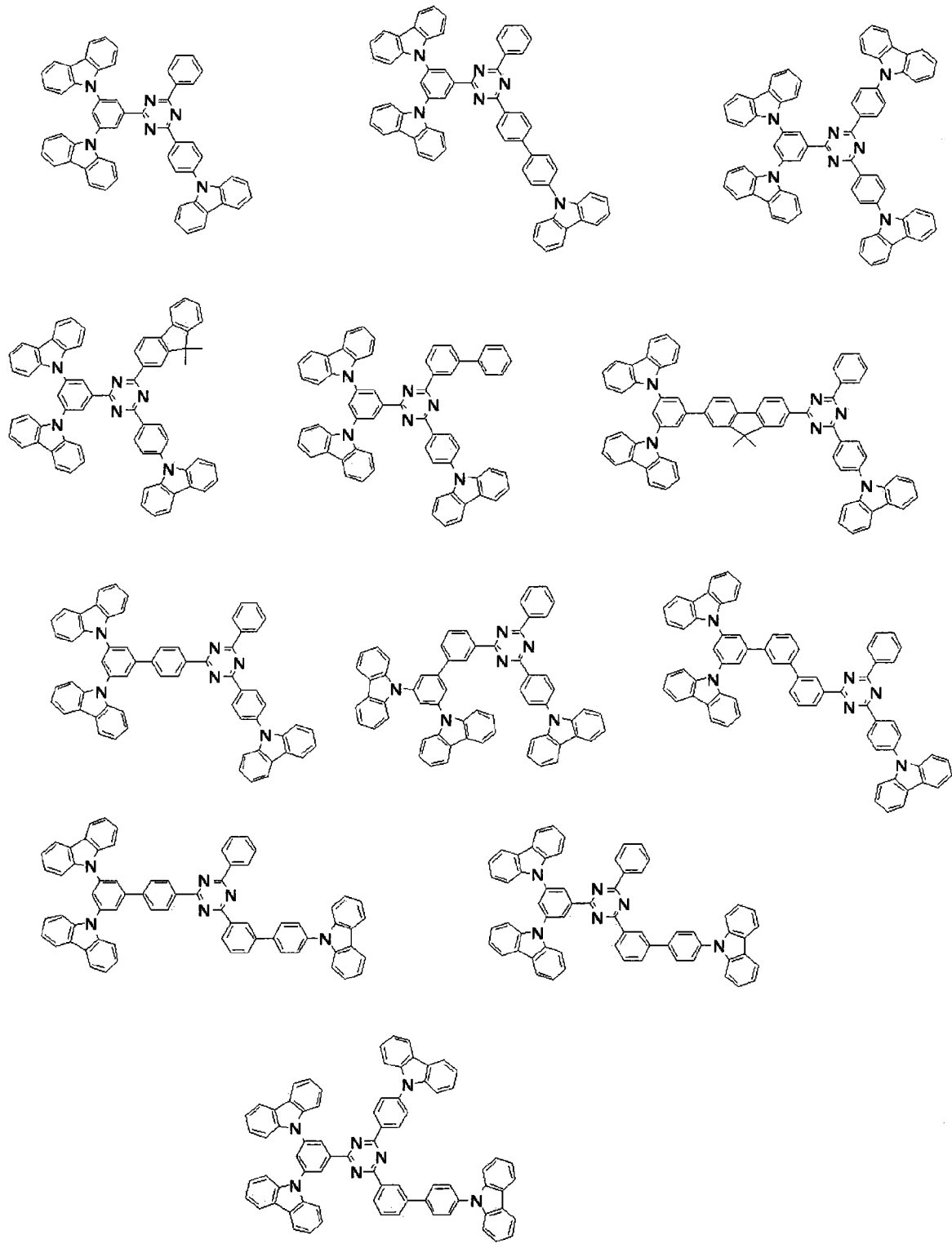
[0098] [化 27]



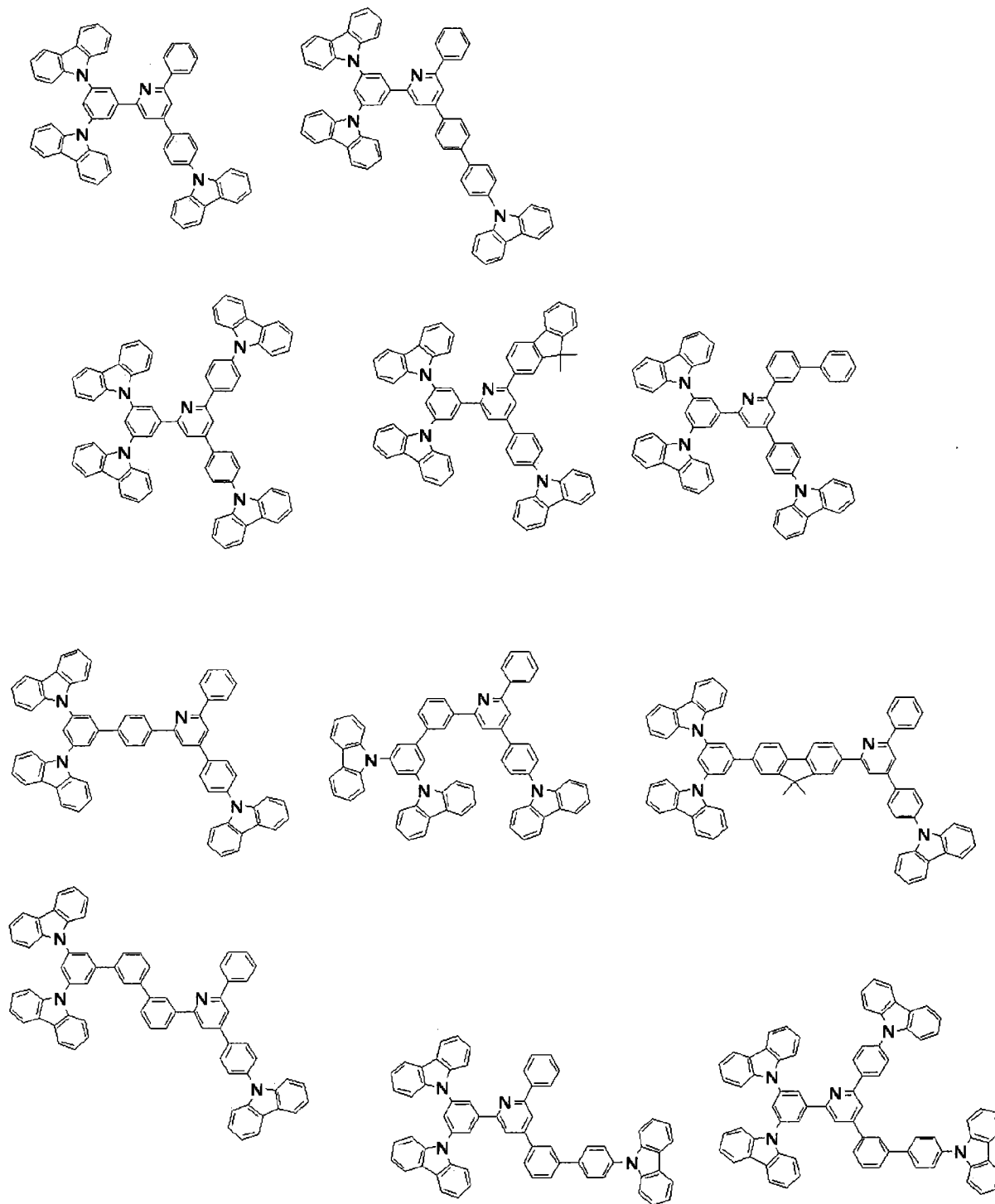
[0099] [化 28]



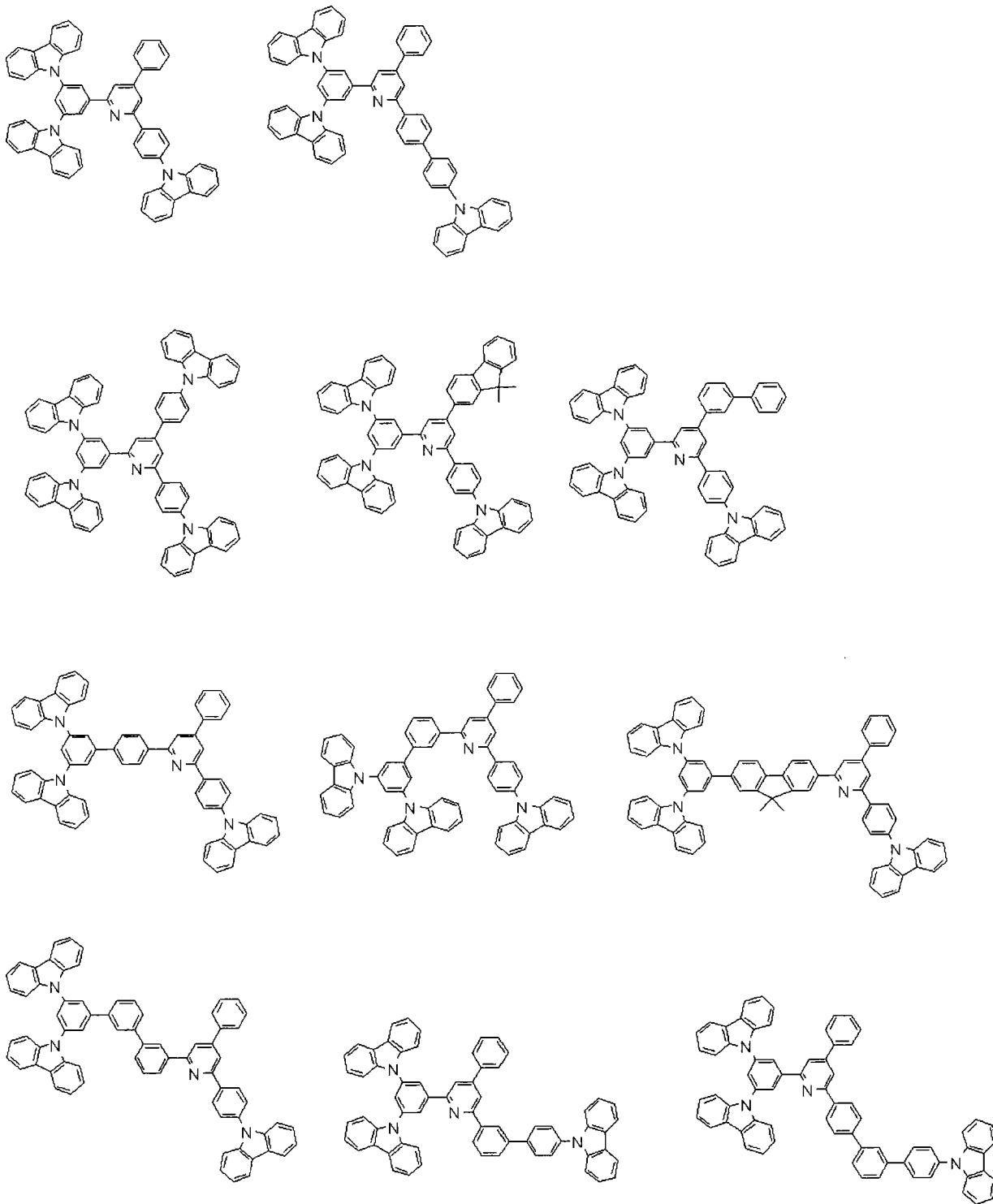
[0100] [化 29]



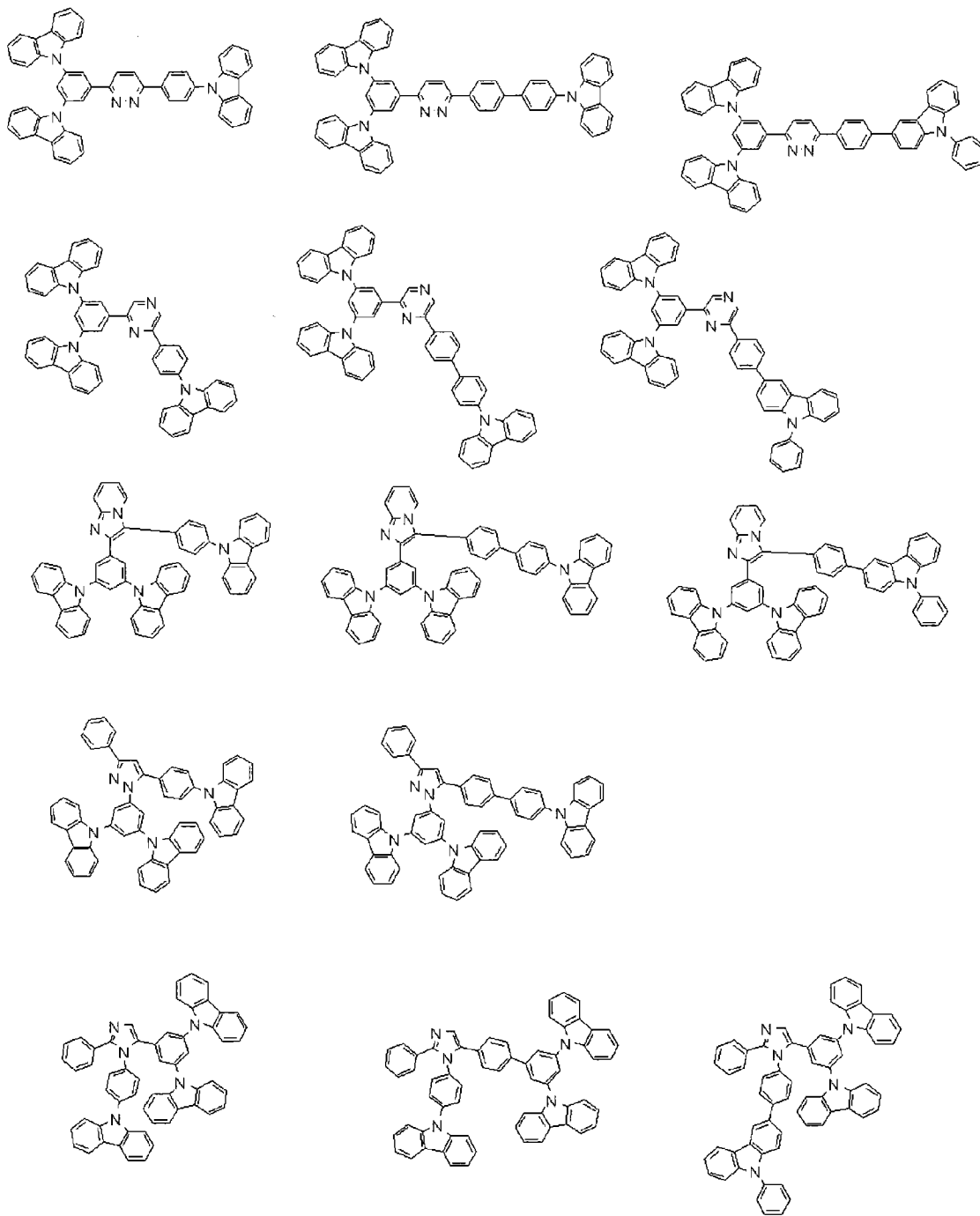
[0101] [化 30]



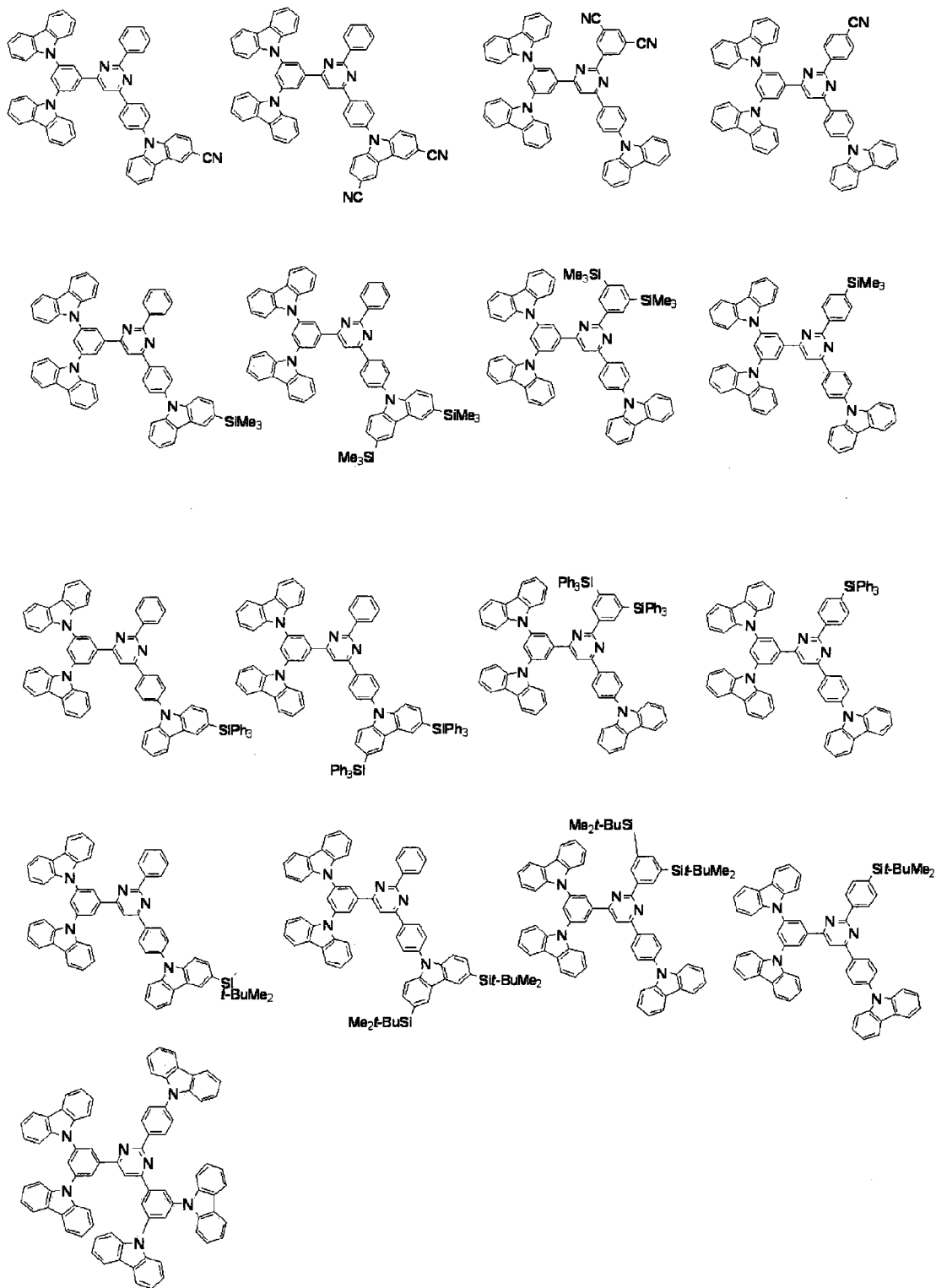
[0102] [化 31]



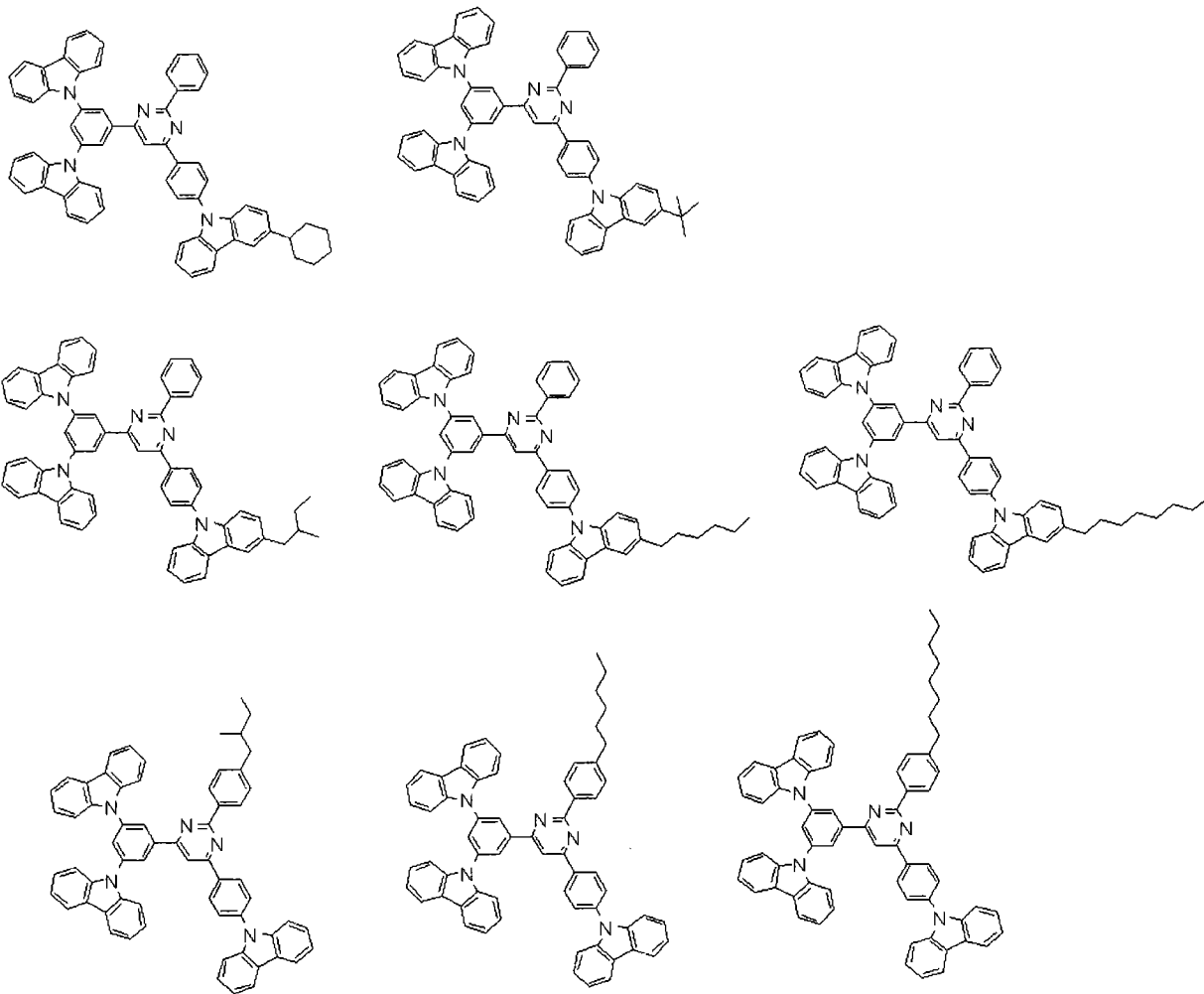
[0103] [化 32]



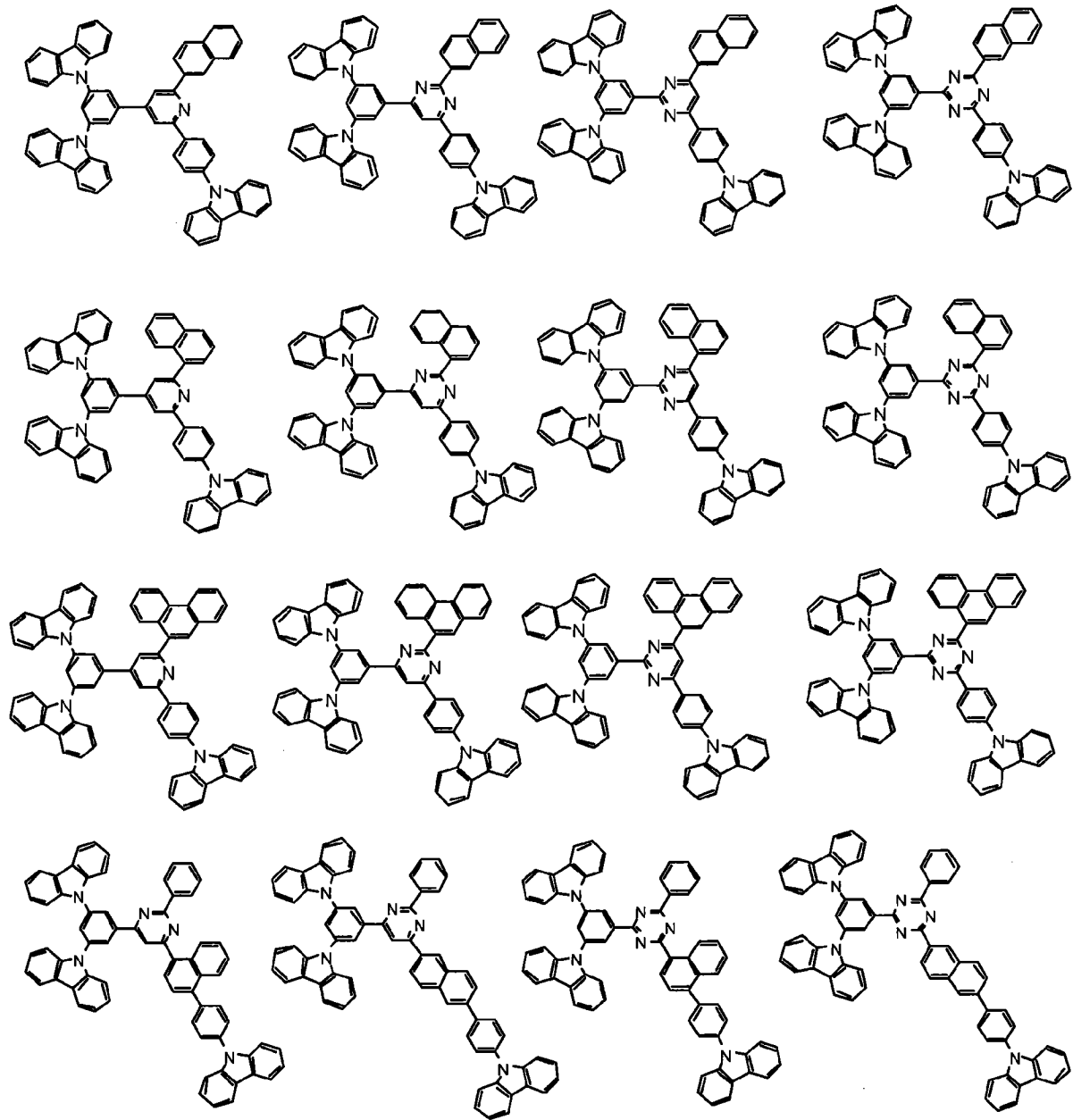
[0104] [化 33]



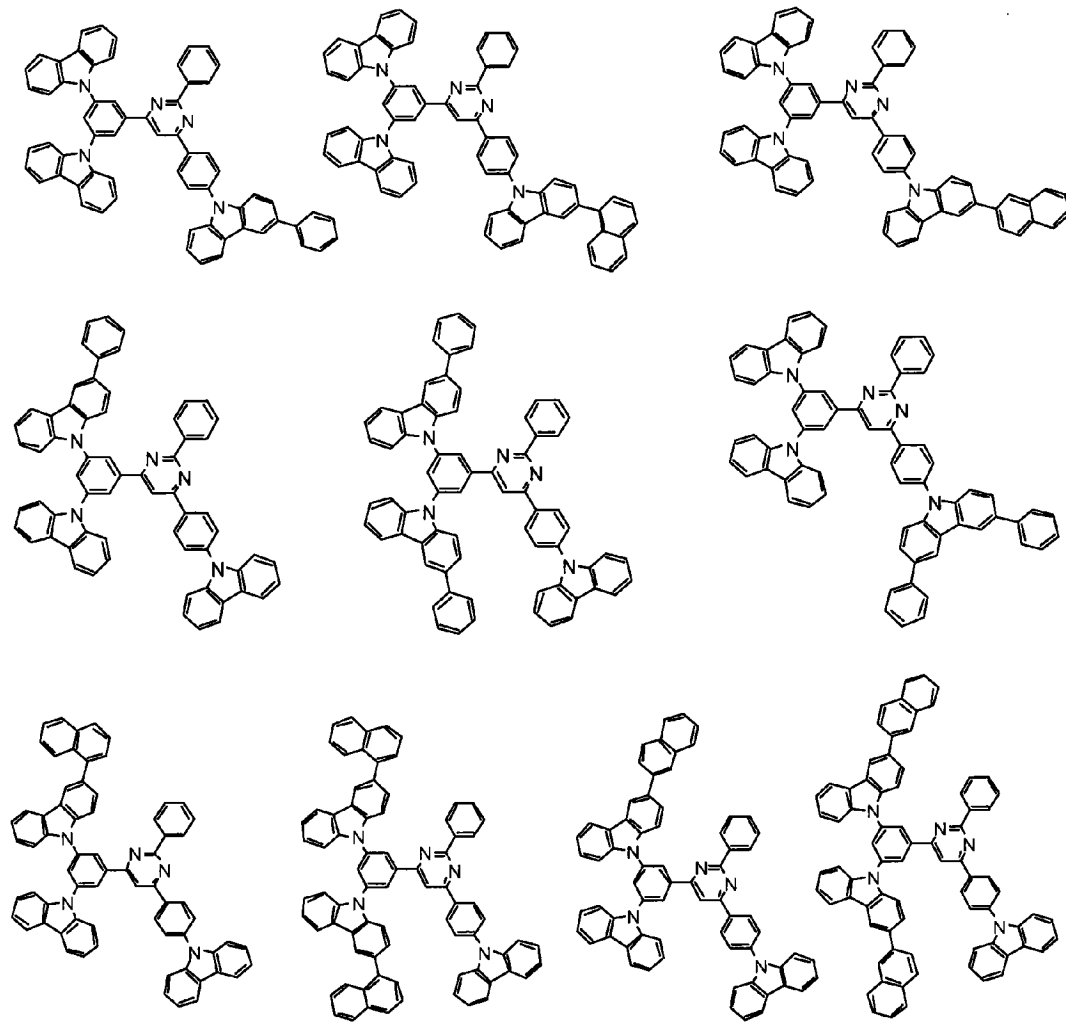
[0105] [化 34]



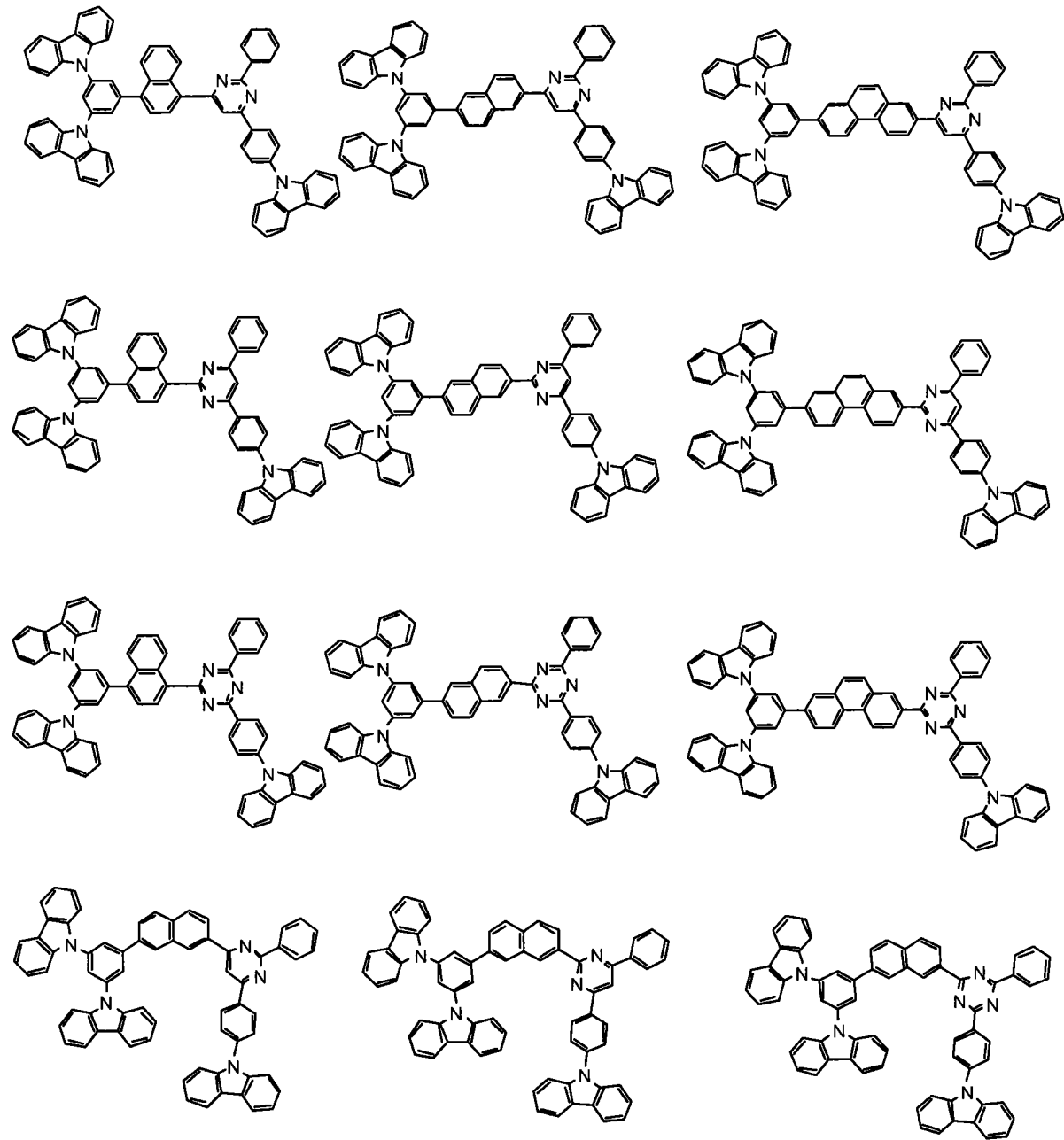
[0106] [化 35]



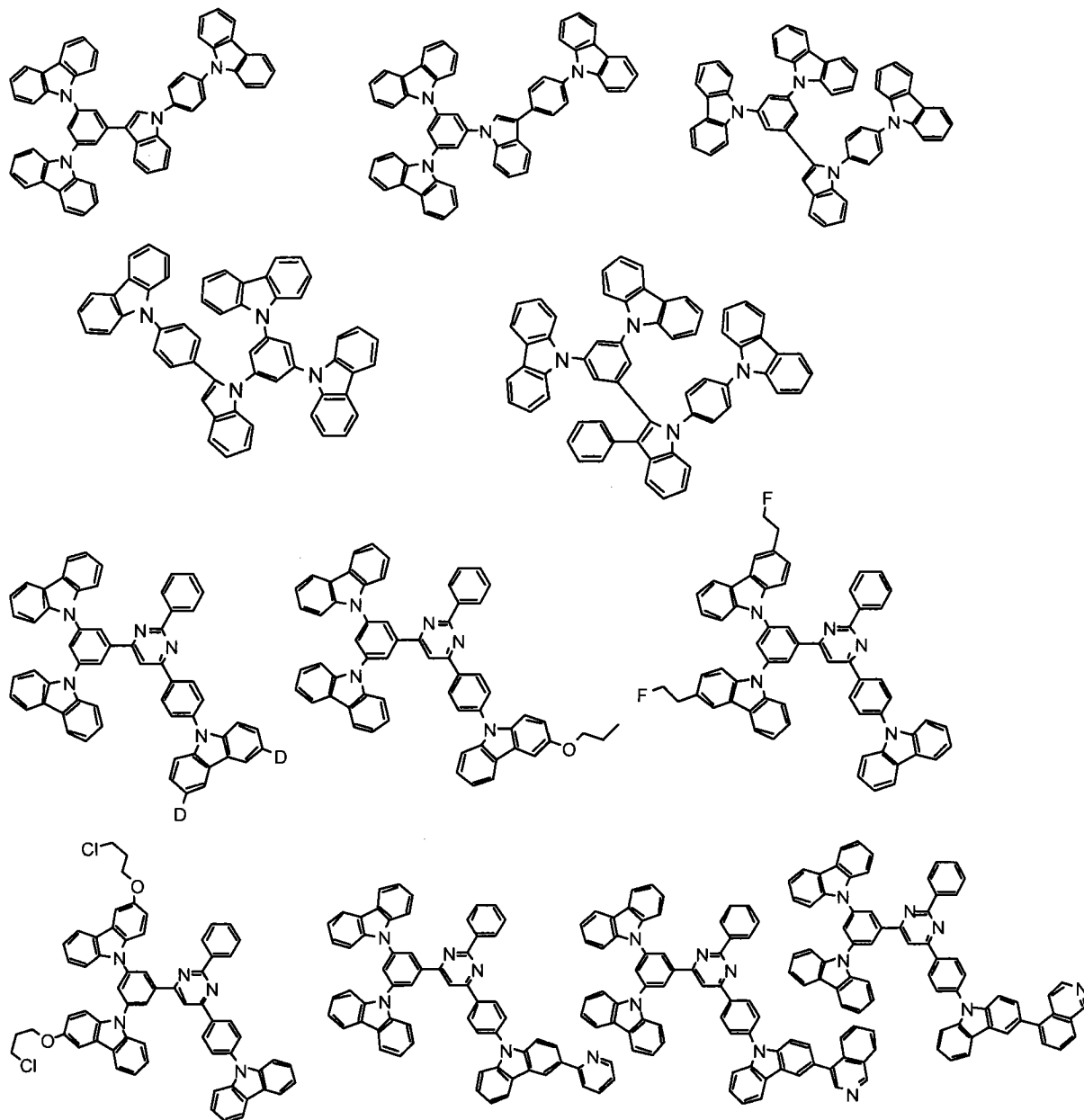
[0107] [化 36]



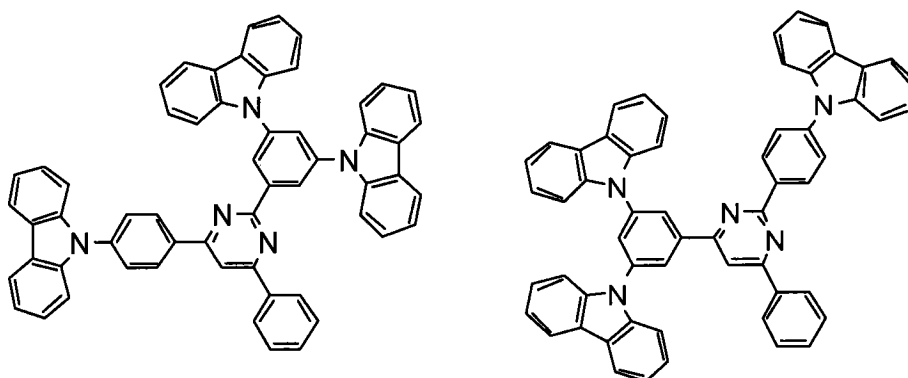
[0108] [化 37]



[0109] [化 38]



[0110] [化 39]



[0111] 本发明的有机 EL 元件具有电子传输层,该电子传输层也优选含有本发明的有机 EL 元件用材料。

另外,本发明的有机 EL 元件至少具有电子传输层以及空穴阻挡层中的任意 1 个,该电子传输层以及空穴阻挡层中至少任意 1 个优选含有本发明的有机 EL 元件用材料。

另外,本发明的有机EL元件具有空穴传输层(空穴注入层),该空穴传输层(空穴注入层)优选含有本发明的有机EL元件用材料。

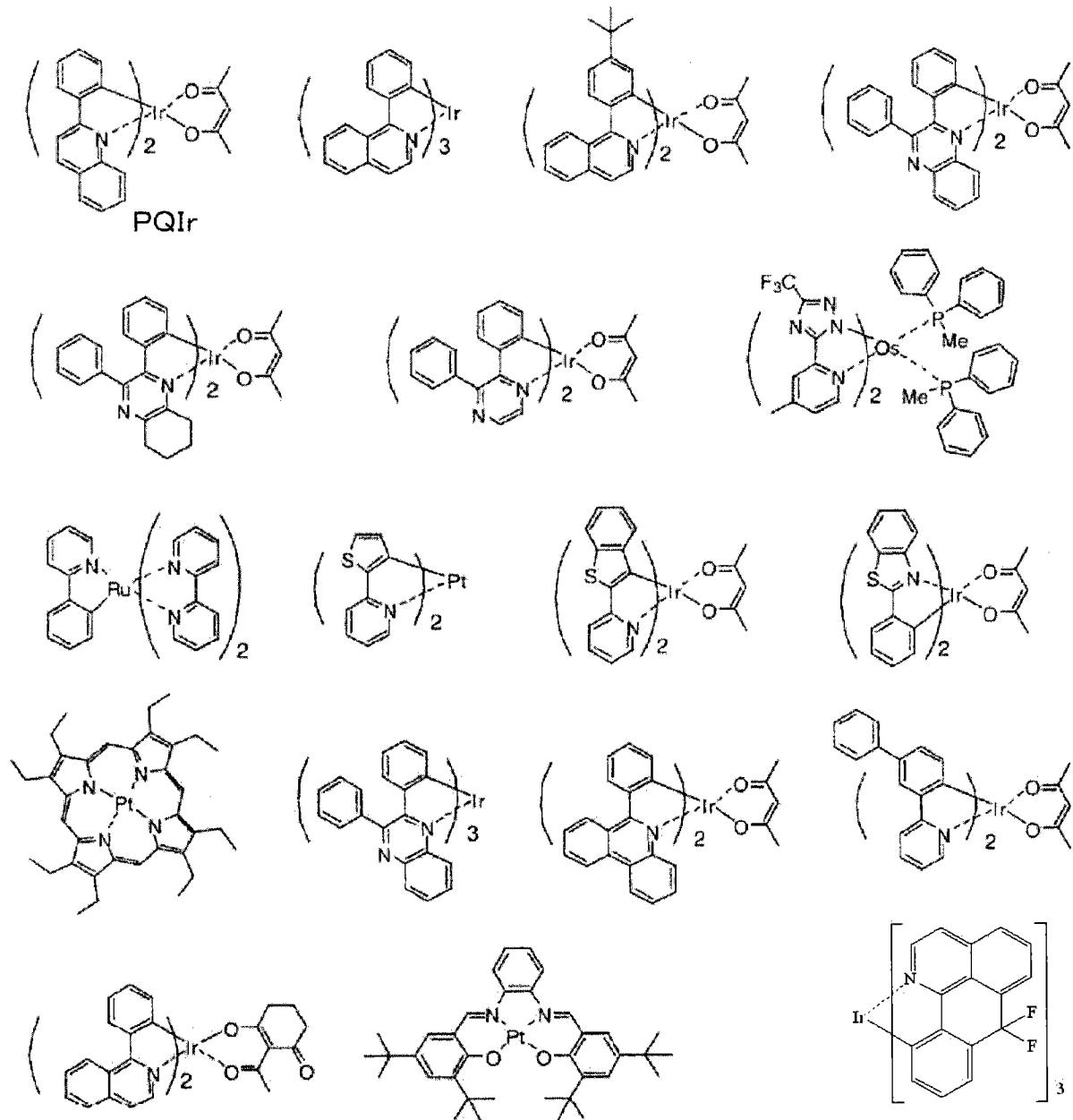
[0112] (磷光材料)

本发明中,所述磷光材料含有金属络合物,所述金属络合物优选具有从Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re 以及 Ru 选出的金属原子和配位体。特别优选所述配位体具有邻位金属键。

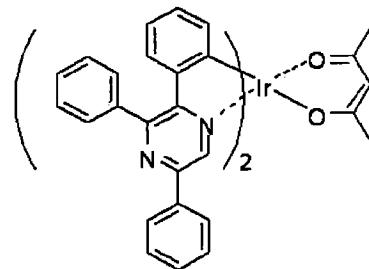
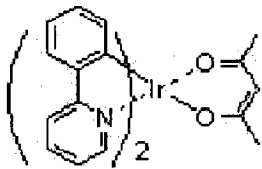
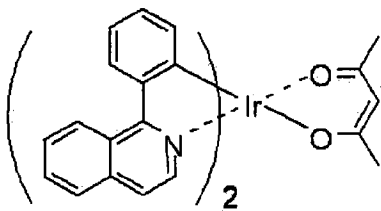
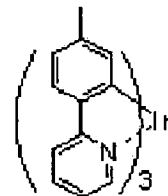
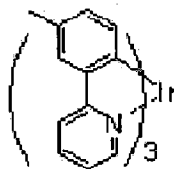
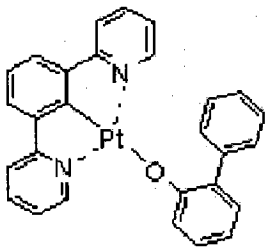
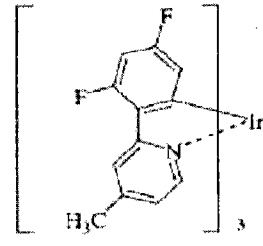
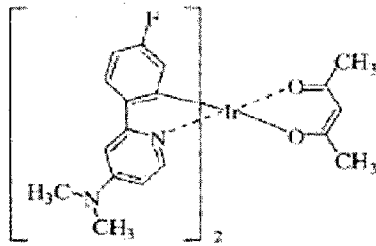
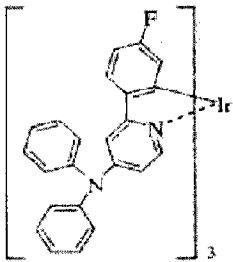
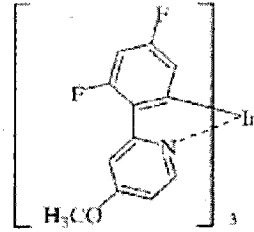
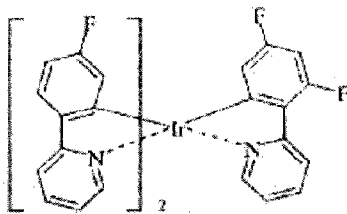
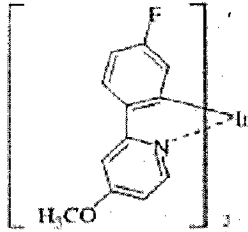
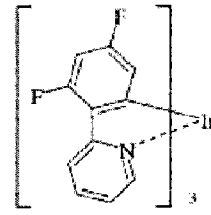
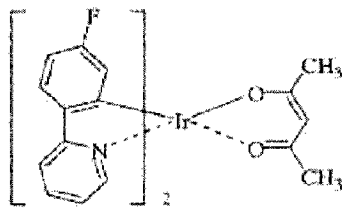
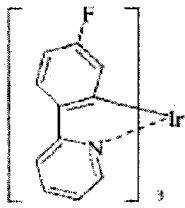
基于磷光量子产率高,能更进一步提高发光元件的外部量子效率方面考虑,优选含有选自Ir、Os及Pt的金属原子的化合物,进一步优选铱络合物、锇络合物、铂络合物等金属络合物,其中,更优选铱络合物及铂络合物,最优选邻位金属化铱络合物。

优选的金属络合物的具体例如下所示。

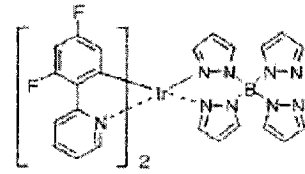
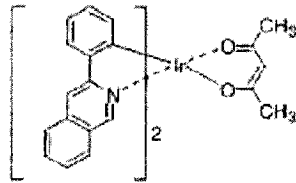
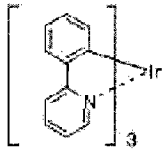
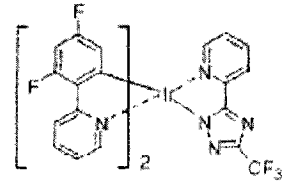
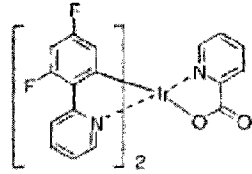
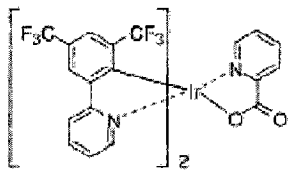
[0113] [化40]



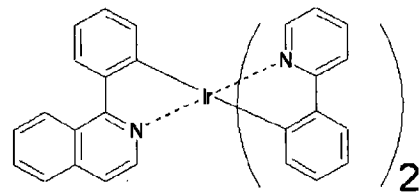
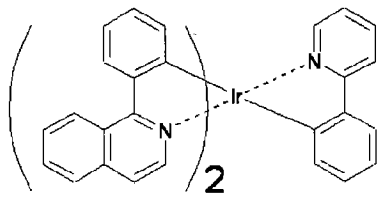
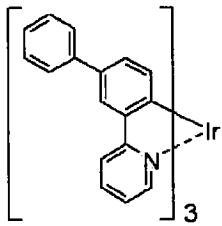
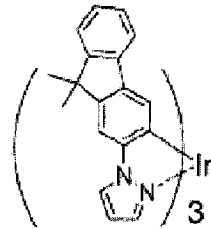
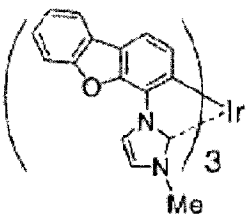
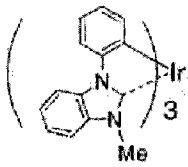
[0114] [化41]



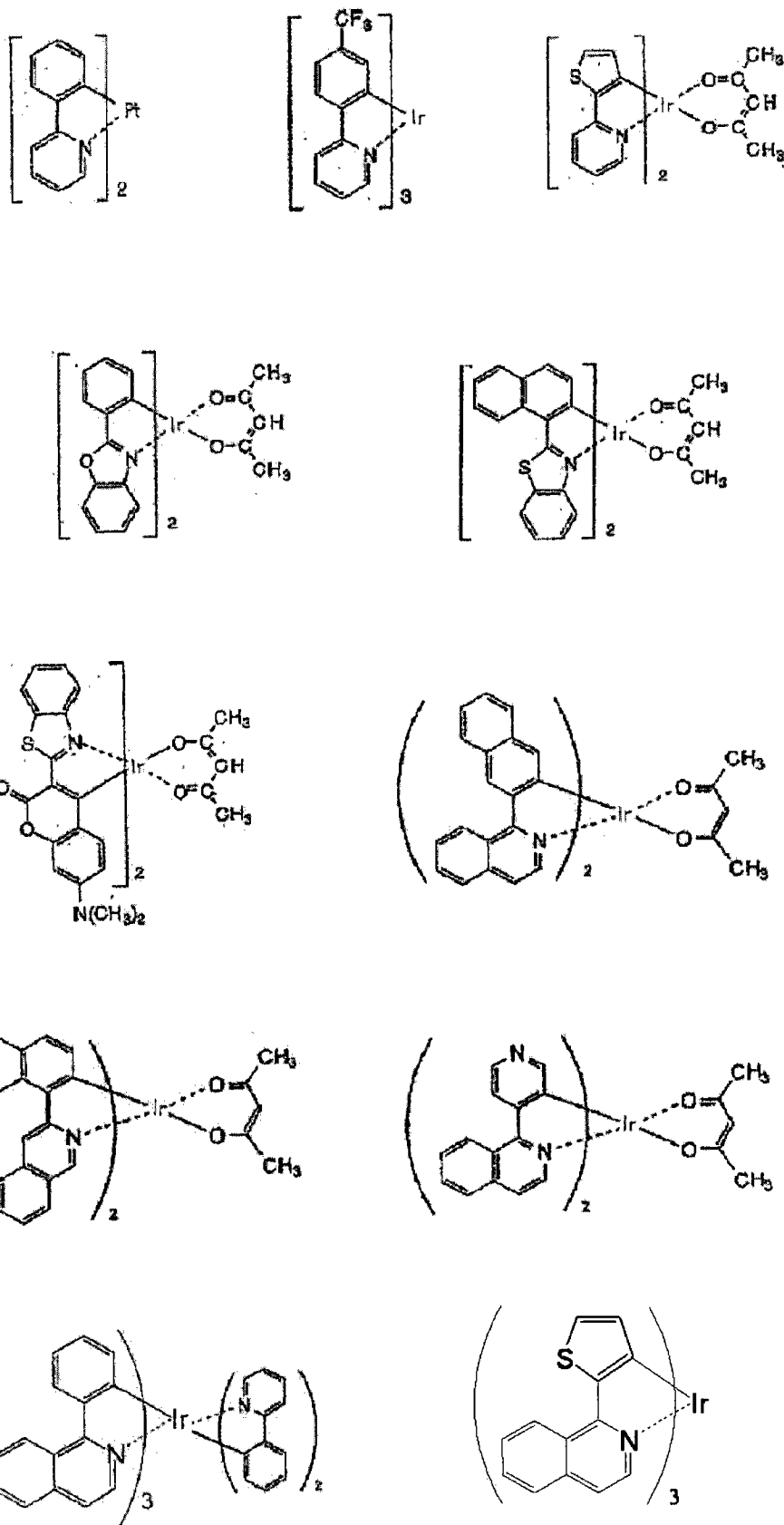
[0115] [化 42]



Ir(ppy)₃



[0116] [化 43]



[0117] 本发明中,所述发光层所包含的所述磷光材料之中的至少 1 种,优选发光波长的最大值为 450nm 以上 720nm 以下。

通过将这样发光波长的磷光材料(磷光掺杂剂)掺杂于本发明所使用的特定基质材料

中构成发光层,可作成高效率的有机 EL 元件。

[0118] (还原性掺杂剂)

本发明的有机 EL 元件也优选在阴极与有机薄膜层的界面领域中具有还原性掺杂剂。

根据这样的构成,可实现提高有机 EL 元件中的发光亮度和长寿命化。

还原性掺杂剂可列举,选自碱金属、碱金属络合物、碱金属化合物、碱土类金属、碱土类金属络合物、碱土类金属化合物、稀土类金属、稀土类金属络合物及稀土类金属化合物等的至少一种。

[0119] 碱金属可列举: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,特别优选功函数在 2.9eV 以下的金属。其中优选 K、Rb、Cs,进一步优选 Rb 或 Cs,最优选 Cs。

碱土类金属可列举:Ca(功函数:2.9eV)、Sr(功函数:2.0eV ~ 2.5eV)、Ba(功函数:2.52eV)等,特别优选功函数在 2.9eV 以下的金属。

稀土类金属可列举,Sc、Y、Ce、Tb、Yb 等,特别优选功函数在 2.9eV 以下的金属。

以上的金属之中优选的金属,其还原能力特别高,通过较少量的添加到电子注入域,可提高有机 EL 元件中的发光亮度和长寿命化。

[0120] 碱金属化合物可列举:Li₂O、Cs₂O、K₂O 等碱氧化物, LiF、NaF、CsF、KF 等碱卤化物等,优选 LiF、Li₂O、NaF。

碱土类金属化合物可列举, BaO、SrO、CaO 及混合了它们的 Ba_xSr_{1-x}O(0 < X < 1)、Ba_xCa_{1-x}O(0 < X < 1) 等,优选 BaO、SrO、CaO。

稀土类金属化合物可列举, YbF₃、ScF₃、ScO₃、Y₂O₃、Ce₂O₃、GdF₃、TbF₃ 等,优选 YbF₃、ScF₃、TbF₃。

[0121] 碱金属络合物、碱土类金属络合物、稀土类金属络合物分别只要是含有碱金属离子、碱土类金属离子、稀土类金属离子的至少之一作为金属离子,即没有特别的限定。此外,配位体虽优选羟基喹啉、苯并羟基喹啉、羟基吡啶、羟基菲啶、羟苯基噁唑、羟苯基噻唑、羟基二芳基噁二唑、羟基二芳基噻二唑、羟苯基吡啶、羟苯基苯并咪唑、羟基苯并三唑、全羟基硼烷、联二吡啶、菲绕啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、β-二酮类、甲亚胺类及它们的衍生物等,但并不限定于此。

[0122] 还原性掺杂剂的理想添加形态是在界面区域形成层状或岛状。形成方法理想的是以下的方法:在通过电阻加热蒸镀法对还原性掺杂剂进行蒸镀的同时,对形成界面区域的发光材料和作为电子注入材料的有机物进行蒸镀,在有机物中分散还原掺杂剂。分散浓度以摩尔比为有机物:还原性掺杂剂=100:1~1:100,理想的是5:1~1:5。

在还原性掺杂剂形成层状时,将作为界面有机层的发光材料或电子注入材料形成为层状,然后,通过电阻加热蒸镀法对还原掺杂剂单独进行蒸镀,理想的是层的厚度形成为0.1~15nm。

在还原性掺杂剂形成岛状时,将作为界面有机层的发光材料或电子注入材料形成为岛状,然后,通过电阻加热蒸镀法对还原掺杂剂单独进行蒸镀,理想的是岛的厚度形成为0.05~1nm。

此外,本发明的有机 EL 元件中的主成分和还原性掺杂剂的比例,优选是以摩尔比计为,主成分:还原性掺杂剂=5:1~1:5,更优选是2:1~1:2。

[0123] (电子注入层和电子传输层)

电子注入层或电子传输层是帮助电子向发光层注入的层,其电子迁移率大。电子注入层是为了缓和能级的急剧变化等、调整能级而设置的。

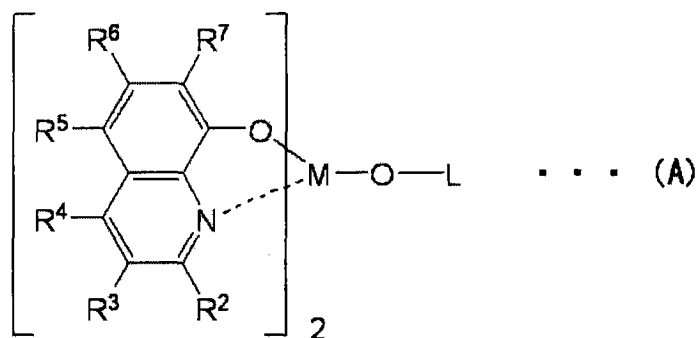
本发明的有机 EL 元件在发光层和阴极之间具有电子注入层,上述电子注入层理想的是含有含氮环衍生物作为主成分。此处,电子注入层也可以是发挥电子传输层的功能的层。

另外,“作为主成分”是指电子注入层含有 50 质量%以上的含氮环衍生物。

[0124] 作为用于电子注入层的电子传输性材料,优选使用分子内含有 1 个以上杂原子的芳香族杂环化合物,特别优选含氮环衍生物。另外,作为含氮环衍生物,优选具有含氮六元环或者五元环骨架的芳香族环或者具有含氮六元环或者五元环骨架的芳香族稠环化合物。

作为该含氮环衍生物,优选如下述式 (A) 所示的含氮环金属螯合物。

[0125] [化 44]



[0126] 通式 (A) 中的 $R^2 \sim R^7$ 各自独立,为氢原子;卤原子;氧基;氨基;碳原子数 1~40 的烃基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基;或者芳香族杂环基,这些也可被取代。

卤原子可列举如:氟、氯、溴、碘等。此外,作为可以被取代的氨基的例子,可列举:烷基氨基、芳基氨基、芳烷基氨基。

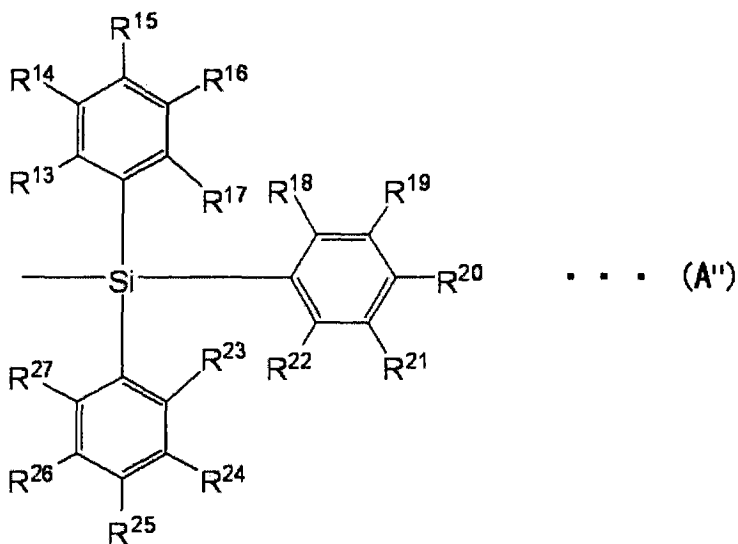
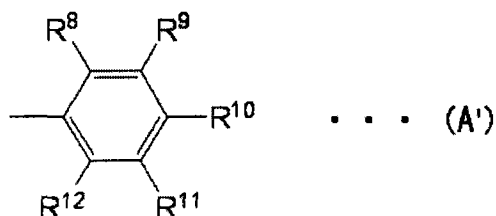
[0127] 烷氧基羰基表示为 $-COOY'$, Y' 的例子可列举与上述烷基相同的基团。烷基氨基及芳烷基氨基表示为 $-NQ^1Q^2$ 。 Q^1 及 Q^2 的具体例,各自独立地可列举与上述烷基、上述芳烷基中说明的基团相同的基团,优选例也一样。

芳基氨基表示为 $-NAr^1Ar^2$, Ar^1 及 Ar^2 的具体例各自独立地为与上述非稠合芳香族烃基及稠合芳香族烃基中说明的基团相同的基团。

M 为铝 (Al)、镓 (Ga) 或铟 (In), 优选 In。

上述式 (A) 的 L 是下述式 (A') 或 (A'') 表示的基团。

[0128] [化 45]



[0129] 上述式 (A') 中, $R^8 \sim R^{12}$ 各自独立, 为氢原子或取代或无取代的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 互相邻接的基团可以形成环状结构。此外, 上述式 (A'') 中, $R^{13} \sim R^{27}$ 各自独立地为氢原子, 或者取代或无取代的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 互相邻接的基可以形成环状结构。

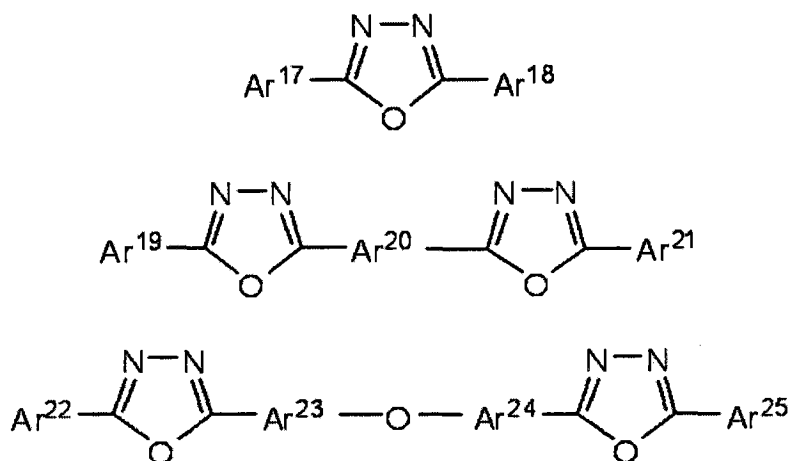
上述式 (A') 及式 (A'') 中的 $R^8 \sim R^{12}$ 及 $R^{13} \sim R^{27}$ 表示的碳原子数 1 ~ 40 的烃基可列举与上述式 (A) 中的 $R^2 \sim R^7$ 的具体例一样的基团。

此外, $R^8 \sim R^{12}$ 及 $R^{13} \sim R^{27}$ 的互相邻接的基团形成环状结构时的 2 价基团举例有四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、二苯基甲烷 -2, 2' - 二基、二苯基乙烷 -3, 3' - 二基、二苯基丙烷 -4, 4' - 二基等。

[0130] 另一方面, 本发明中, 作为电子传输层优选含有上述通式 (1) 及 (3) (或 (4) 及 (6)) 所示的芳香族化合物。

[0131] 作为电子注入层或电子传输层所使用的电子传递性化合物, 合适的有 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、噁二唑衍生物、含氮杂环衍生物。上述 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物的具体例, 可以使用含有喔星 (Oxine) (一般 8-quinolinol 或者 8-hydroxyquinoline) 的螯合物的金属螯合 8-羟基喹啉类 (oxinoid) 化合物, 例如三 (8-羟基喹啉) 铝。另, 噁二唑衍生物可以举例下述的化合物。

[0132] [化 46]



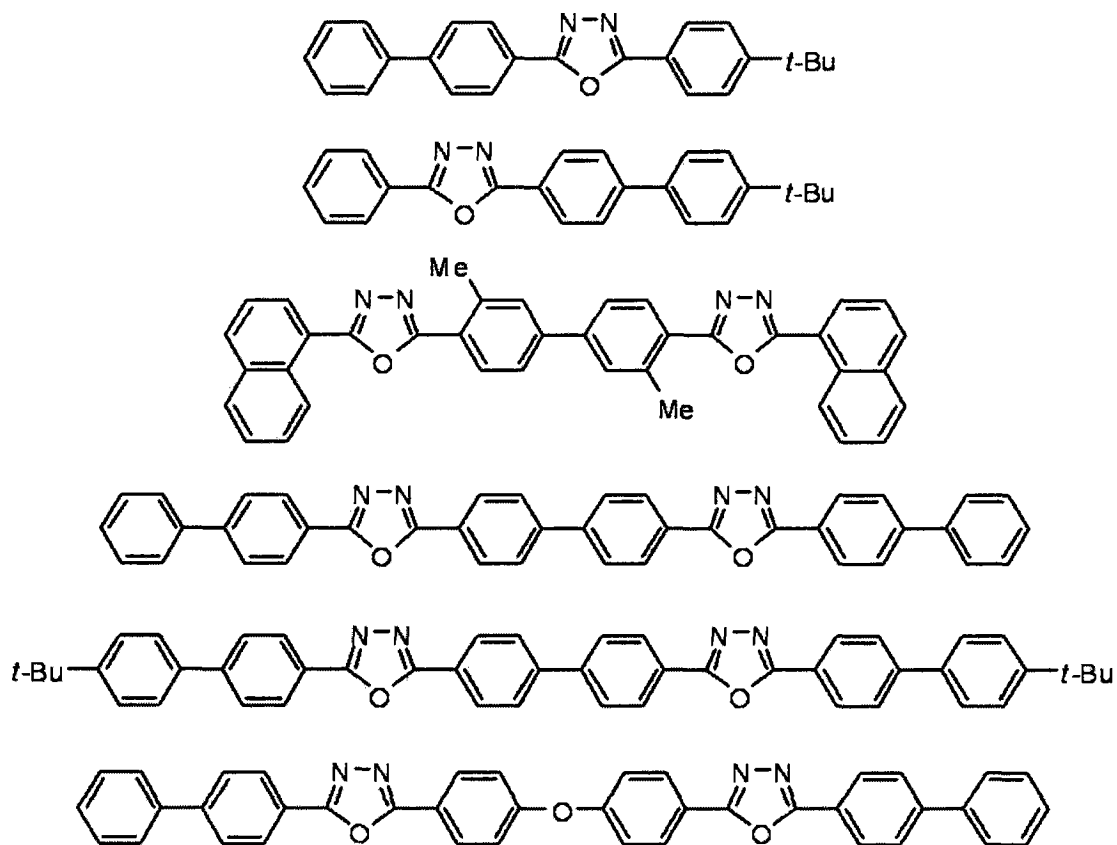
[0133] 上述式中, Ar¹⁷、Ar¹⁸、Ar¹⁹、Ar²¹、Ar²² 及 Ar²⁵ 分别表示具有取代基或不具有取代基的芳香族烃基或者稠合芳香族烃基, Ar¹⁷ 与 Ar¹⁸、Ar¹⁹ 与 Ar²¹、Ar²² 与 Ar²⁵ 相互可以相同也可以不同。芳香族烃基或者稠合芳香族烃基可列举, 苯基、萘基、联苯基、蒽基、茚基、苊基、苝基等。而且, 它们的取代基可列举碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或氰基等。

Ar²⁰、Ar²³ 及 Ar²⁴ 各自表示具有取代基或没有取代基的 2 价芳香族烃基或者稠合芳香族烃基, Ar²³ 和 Ar²⁴ 相互之间可以相同也可以不同。

该 2 价芳香族烃基或者稠合芳香族烃基可列举, 亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基、亚茚基、亚苊基、亚苝基等。而且, 它们的取代基可列举碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或氰基等。

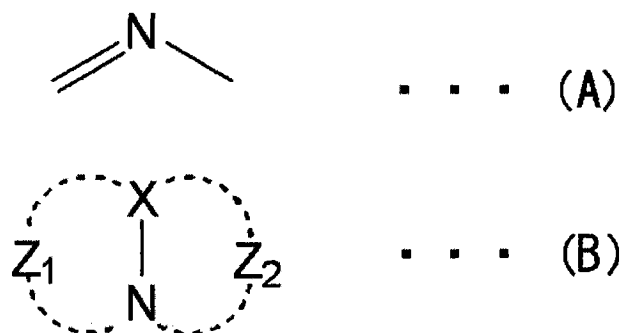
[0134] 这些电子传递性化合物优选使用薄膜形成性良好的化合物。并且, 这些电子传递性化合物的具体例可以举例下述的化合物。

[0135] [化 47]



[0136] 作为电子传递性化合物的含氮杂环衍生物为由具有以下通式的有机化合物构成的含氮杂环衍生物,可列举不是金属络合物的含氮化合物。例如,含有下述式 (A) 所示骨架的 5 元环或 6 元环,或者下述式 (B) 所示结构的化合物。

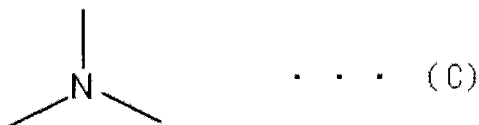
[0137] [化 48]



[0138] 上述式 (B) 中, X 表示碳原子或氮原子。Z₁ 以及 Z₂ 各自独立地表示可形成含氮杂环的原子群。

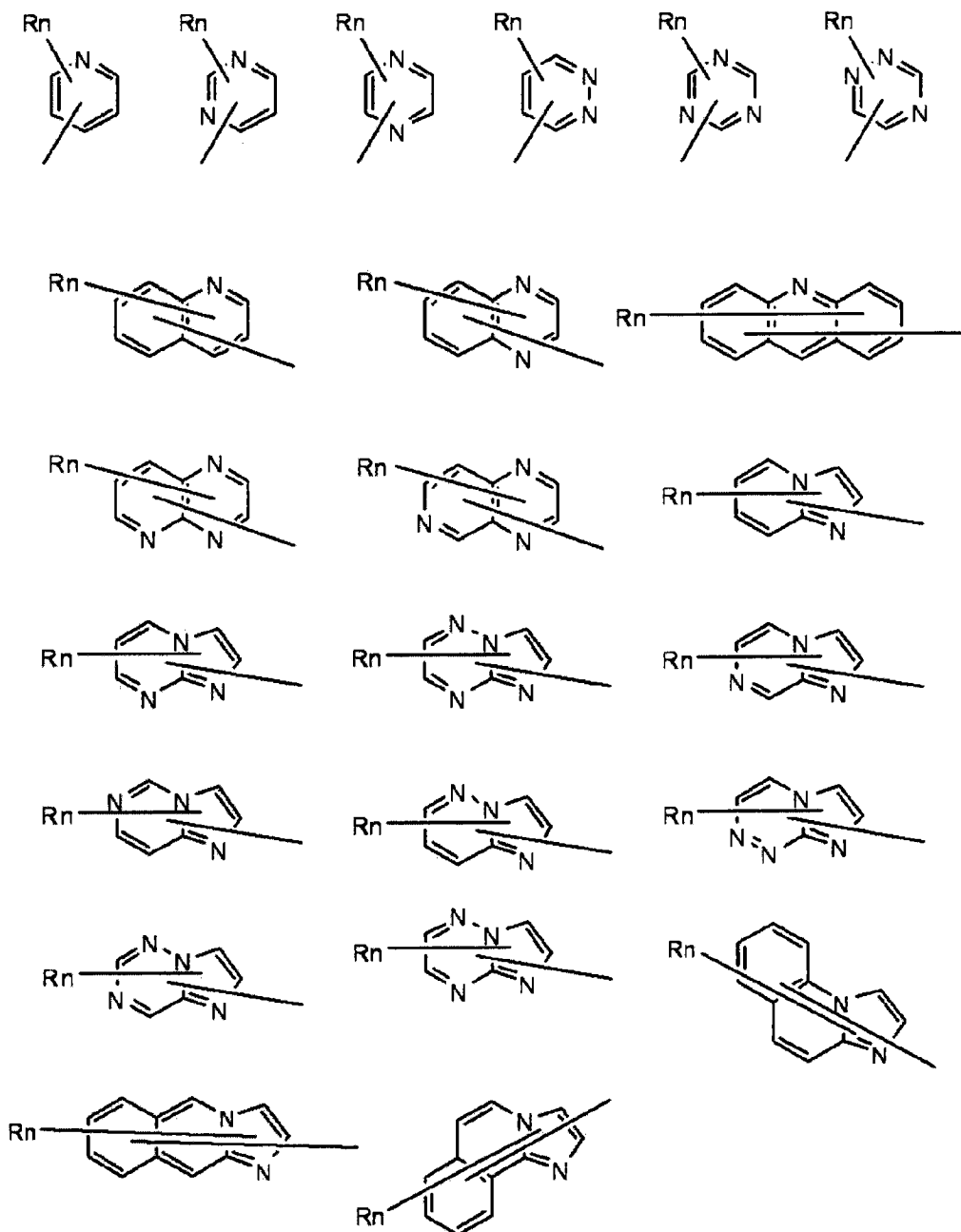
[0139] 含氮杂环衍生物更优选具有由五元环或六元环构成的含氮芳香多环族的有机化合物。进一步,当为这样的具有多个氮原子的含氮芳香多环族时,优选为具有组合上述式 (A) 与 (B) 或上述式 (A) 与下述式 (C) 的骨架的含氮芳香多环有机化合物。

[0140] [化 49]



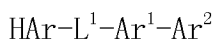
[0141] 上述的含氮芳香多环有机化合物的含氮基选自例如以下的通式所示的含氮杂环基。

[0142] [化 50]



[0143] 上述各式中,R为碳原子数6~40的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;碳原子数3~40的芳香族杂环基或稠合芳香族杂环基;碳原子数1~20的烷基;或者碳原子数1~20的烷氧基,n为0~5的整数,当n为2以上的整数时,多个R相互之间可相同或不同。

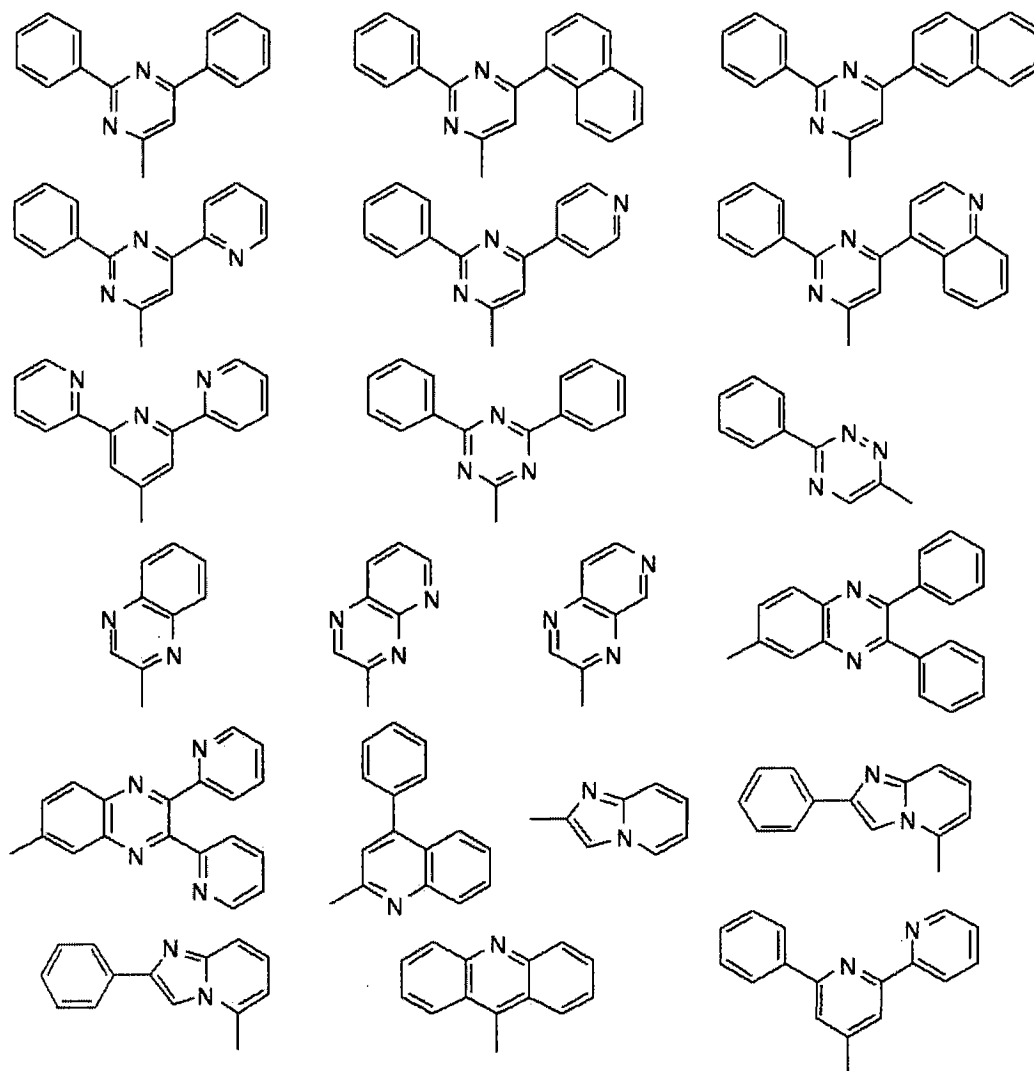
[0144] 进一步,优选的具体化合物可列举,下述式所示的含氮杂环衍生物。



上述式中,HAr为可具有取代基的碳原子数3~40的含氮杂环基,L¹为单键、可具有取代基的碳原子数6~40的芳香族烃基或稠合芳香族烃基或者可具有取代基的碳原子数3~40的芳香族杂环基或稠合芳香族杂环基,Ar¹为可具有取代基的碳原子数6~40的2价芳香族烃基,Ar²为可具有取代基的碳原子数6~40的芳香族烃基或稠合芳香族烃基或者可具有取代基的碳原子数3~40的芳香族杂环基或稠合芳香族杂环基。

HAr选自如下述的群组。

[0145] [化51]



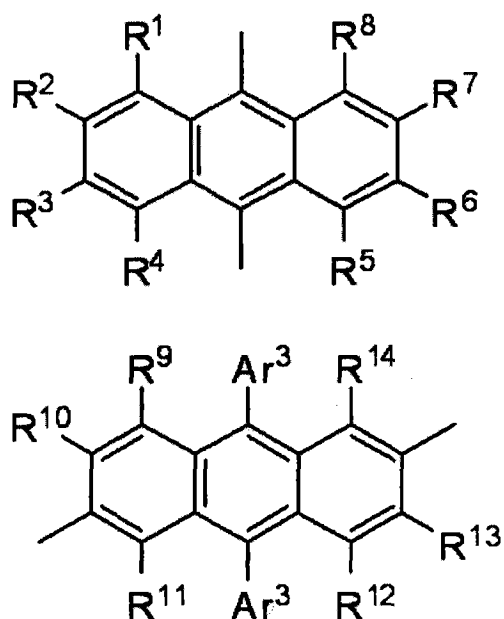
[0146] L¹ 选自如下述的群组。

[0147] [化 52]



[0148] Ar¹ 选自如下述的芳基葱基。

[0149] [化 53]

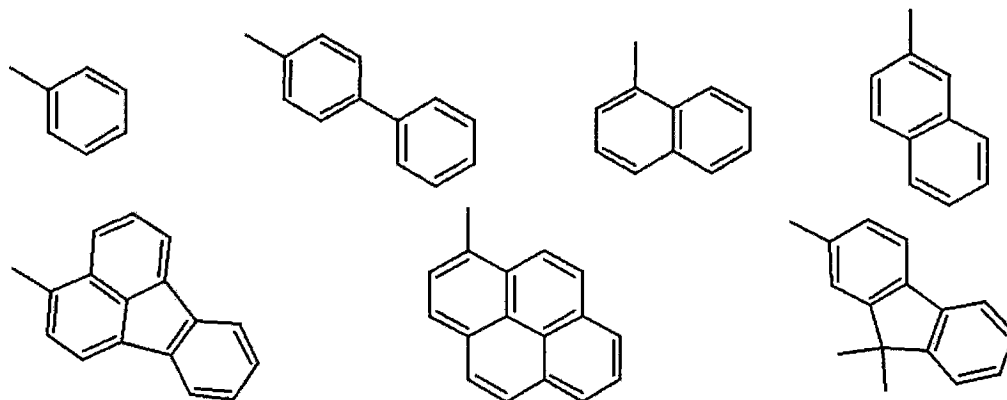


[0150] 上述式中, $R^1 \sim R^{14}$ 各自独立地为氢原子; 卤原子; 碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基; 碳原子数 6 ~ 40 的芳氧基; 可具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基; 或者碳原子数 3 ~ 40 的芳香族杂环基或稠合芳香族杂环基, Ar^3 为可具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基; 或者碳原子数 3 ~ 40 的芳香族杂环基或稠合芳香族杂环基。

此外, 也可为 $R^1 \sim R^8$ 均为氢原子的含氮杂环衍生物。

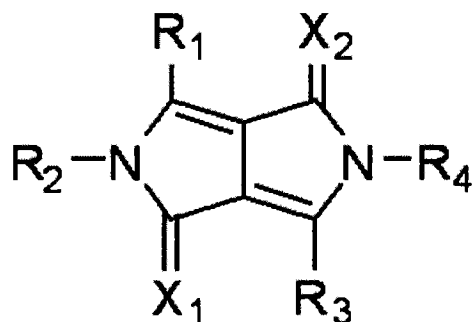
[0151] Ar^2 选自如下述的群组。

[0152] [化 54]



[0153] 作为电子传递性化合物的含氮芳香多环有机化合物, 除此之外, 也可适宜地使用下述的化合物。

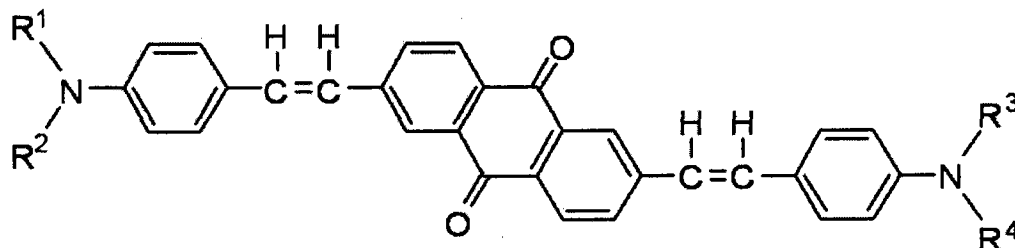
[0154] [化 55]



[0155] 上述式中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示氢原子; 取代或无取代的脂肪族基; 取代或无取代的脂肪族式环基; 取代或无取代的碳环式芳香族环基; 取代或无取代的杂环基, X_1 、 X_2 各自独立地表示氧原子、硫原子或二氰基亚甲基。

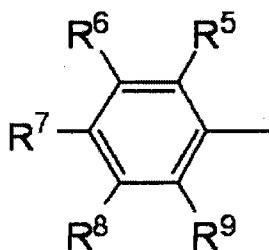
[0156] 此外, 作为电子传递性化合物, 也适宜使用下述的化合物。

[0157] [化 56]



[0158] 上述式中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 为相互之间相同或不同的基团, 为下述式表示的芳香族烃基或者稠合芳香族烃基。

[0159] [化 57]

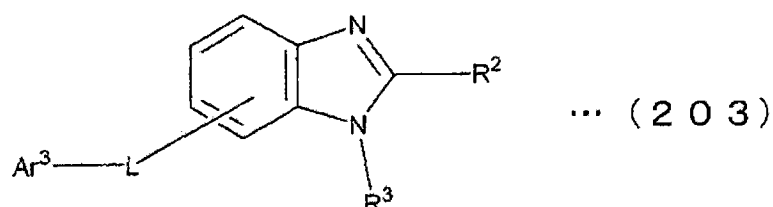
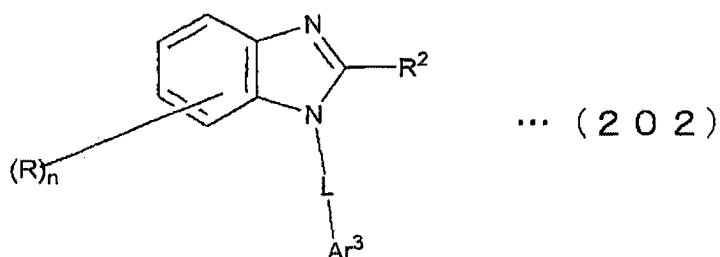
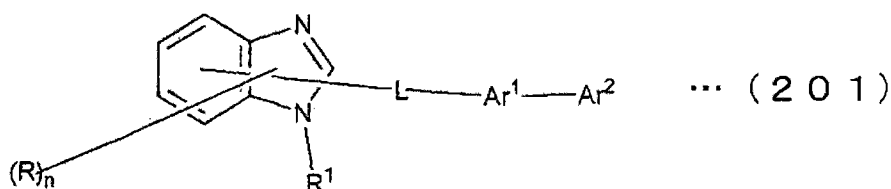


[0160] 上述式中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 为互相之间相同或不同的基团, 为氢原子或者它们中的至少一个是饱和或不饱和烷氧基、烷基、氨基或烷基氨基。

[0161] 进一步, 电子传递性化合物还可以是含有该含氮杂环基或含氮杂环衍生物的高分子化合物。

[0162] 此外, 电子传输层优选含有下述式 (201) ~ (203) 所示的含氮杂环衍生物中的至少任意一个。

[0163] [化 58]



[0164] 上述式 (201) ~ (203) 中, R 为氢原子;可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的吡啶基;可具有取代基的喹啉基;可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基;或者可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,

n 为 0 ~ 4 的整数,

R¹ 为可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的吡啶基;可具有取代基的喹啉基;可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基;或者碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,

R² 及 R³ 各自独立地为氢原子;可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的吡啶基;可具有取代基的喹啉基;可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基;或者可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,

L 为可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的亚吡啶基;可具有取代基的亚喹啉基;或者可具有取代基的亚苄基,

Ar¹ 为可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的亚吡啶基;或者可具有取代基的亚喹啉基, Ar² 为可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的吡啶基;可具有取代基的喹啉基;可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基;或者可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基。

[0165] Ar³ 为可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的吡啶基;可具有取代基的喹啉基;可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基;可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基;或者 -Ar¹-Ar² 所示的基团 (Ar¹ 及 Ar² 各自同上)。

另,上述式 (201) ~ (203) 中, R 为氢原子;可具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳香族烃基或稠合芳香族烃基;可具有取代基的吡啶基;可具有取代基的喹啉基;可具有取代基

的碳原子数 1 ~ 20 的烷基 ; 或者可具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基。

[0166] 另, 电子注入层或电子传输层的膜厚无特别限定, 但优选 1nm ~ 100nm。

此外, 作为电子注入层的构成成分, 除了含氮环衍生物之外, 理想的是使用作为无机化合物的绝缘体或半导体。电子注入层由绝缘体或半导体构成的话, 可以有效地防止电流泄漏, 提高电子注入性。

[0167] 这样的绝缘体优选使用选自碱金属硫族化物、碱土类金属硫族化物、碱金属的卤化物及碱土类金属的卤化物中的至少一个金属化合物。电子注入层由这些碱金属硫族化物等构成的话, 可以进一步提高电子注入性, 因此理想。具体地, 理想的碱金属硫族化物可列举, 例如 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 以及 Na_2O , 理想的碱土类金属硫族化物可列举, 例如 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 以及 CaSe 。此外, 理想的碱金属卤化物可列举, 例如 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及 NaCl 等。此外, 理想的碱土类金属卤化物可列举, 例如 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及 BeF_2 等氟化物或氟化物之外的卤化物。

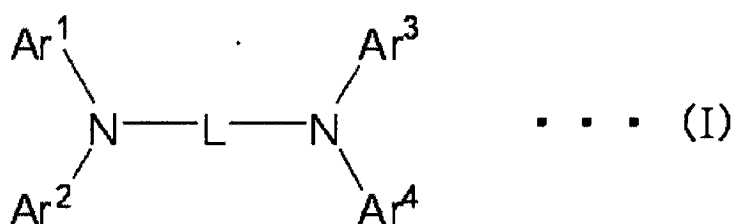
[0168] 此外, 半导体可列举, 含有 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 及 Zn 中至少一个元素的氧化物、氮化物或氧化氮化物等的单独一种或两种以上的组合。此外, 构成电子注入层的无机化合物理想的是微晶或非晶质绝缘性薄膜。电子注入层由这些绝缘性薄膜构成的话, 因为形成了更均质的薄膜, 所以可以减少暗点等像素缺陷。另外, 这样的无机化合物举例有碱金属硫族化物、碱土类金属硫族化物、碱金属卤化物及碱土类金属卤化物等。

使用这样的绝缘体或半导体时, 该层的理想的厚度为 0.1nm ~ 15nm 左右。此外, 本发明中的电子注入层也优选含有上述的还原性掺杂剂。

[0169] (空穴注入层和空穴传输层)

空穴注入层或空穴传输层 (也包含空穴注入传输层) 适宜使用芳香族胺化合物, 例如可适当使用下述通式 (I) 所示的芳香族胺衍生物。可将这些与本发明的有机电致发光元件用材料一起用于发光层。

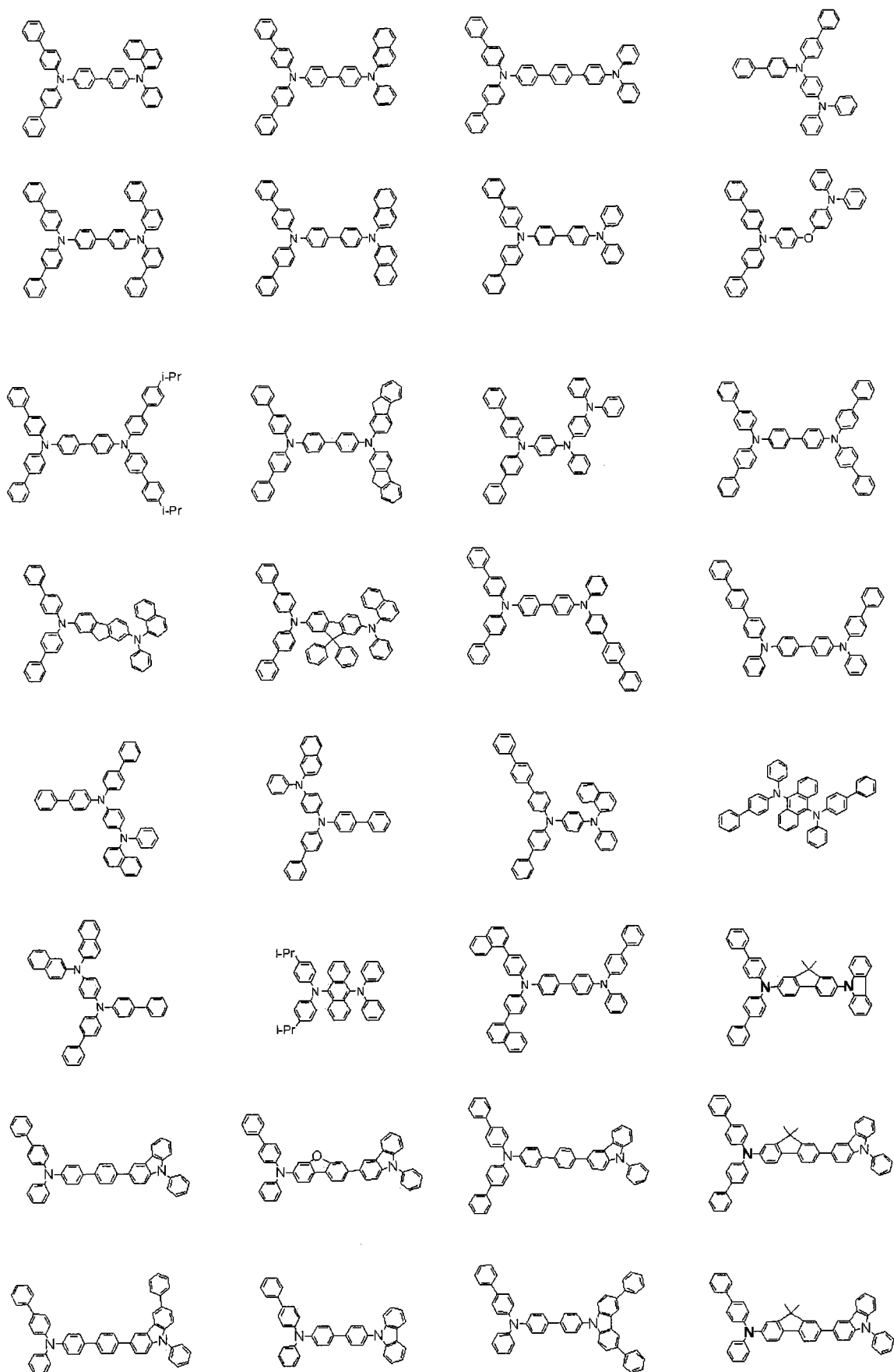
[0170] [化 59]



[0171] 上述通式 (I) 中, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示取代或无取代的成环碳原子数 6 ~ 50 的芳香族烃基、取代或无取代的环原子数 5 ~ 50 的芳香族杂环基, 或者, 这些芳香族烃基与芳香族杂环基结合而成的基团。

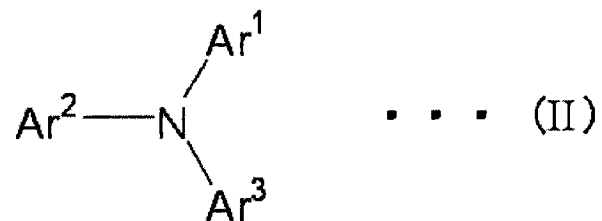
[0172] 上述通式 (I) 的化合物的具体例如下, 但不限于于此。

[0173] [化 60]



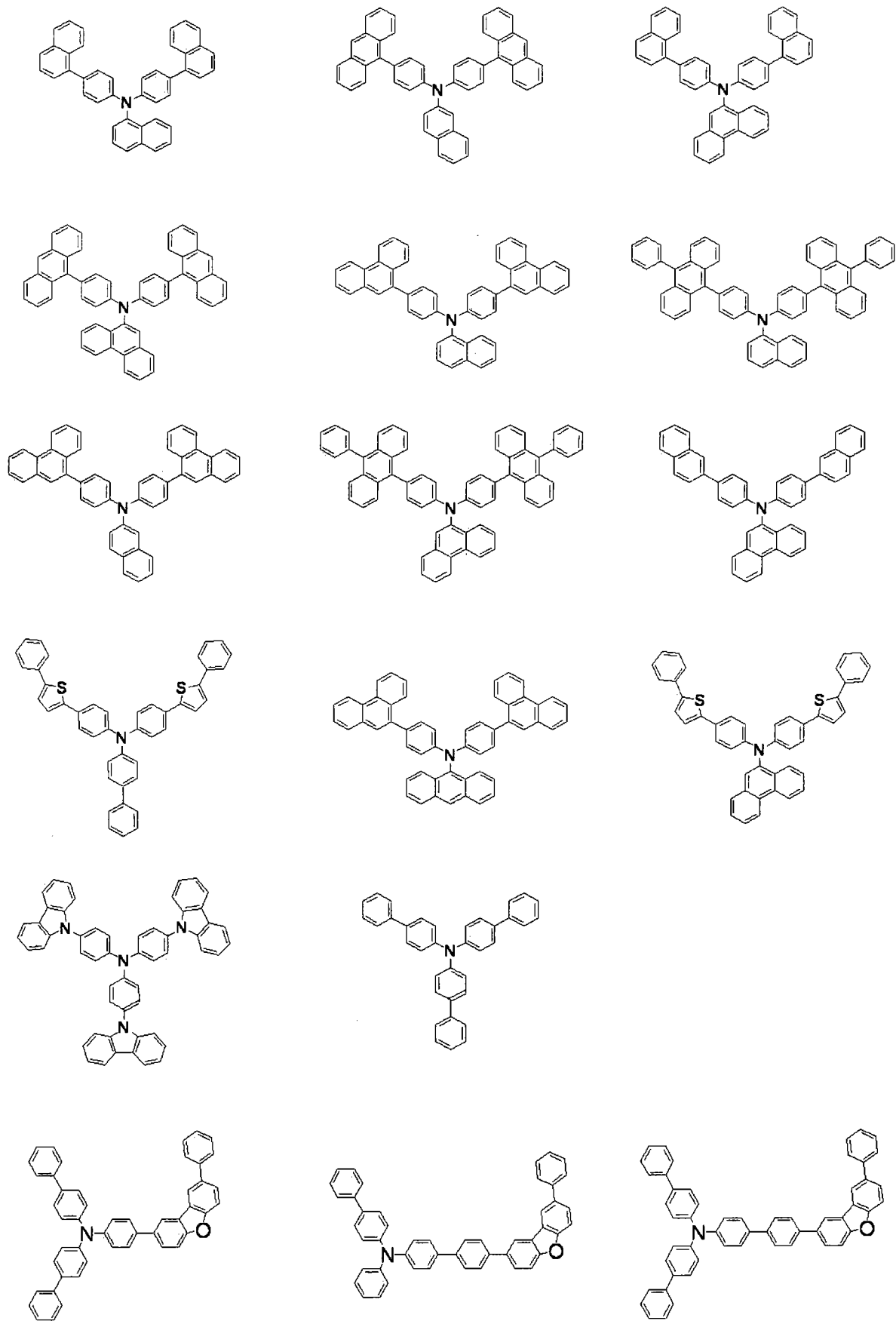
[0174] 此外,下述通式(II)的芳香族胺也适用于形成空穴注入层或空穴传输层。可将这些与本发明的有机电致发光元件用材料一起用于发光层。

[0175] [化 61]



[0176] 上述通式 (II) 中, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 的定义与上述通式 (I) 的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 的定义相同。以下记载有通式 (II) 的化合物的具体例, 但不限于此。

[0177] [化 62]



[0178] 另, 本发明不限于上述说明, 在不超过本发明主旨的范围内的变更也包含于本发明内。

例如以下的变更也是本发明适宜的变形例。

[0179] 本发明中,优选上述发光层含有电荷注入辅助材料。

当使用能隙宽的基质材料形成发光层时,基质材料的电离势(I_p)与空穴注入·传输层等的 I_p 之差变大,使得空穴向发光层注入变得困难,用于得到充分亮度的驱动电压可能会上升。

此时,通过使发光层含有空穴注入·传输性的电荷注入辅助剂,可以使空穴向发光层的注入变得容易,使驱动电压下降。

[0180] 电荷注入辅助剂可以使用如一般的空穴注入·传输材料等。

具体例可列举:三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、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、腺衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、聚硅烷系、苯胺系共聚物、导电性高分子低聚物(尤其是噻吩低聚物)等。

[0181] 空穴注入性材料可列举上述物质,但优选卟啉化合物、芳香族叔胺化合物及苯乙烯胺化合物、特别优选芳香族叔胺化合物。

[0182] 此外,还可列举分子内具有2个芳香稠环的,如4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(以下简称为NPD),或将三苯胺单元连结成3个星爆(star burst)型得到的4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺(以下简称为MTDATA)等。

此外,六氮杂9,10-苯并菲衍生物等也适用作空穴注入性材料。

[0183] 此外,p型Si、p型SiC等的无机化合物也可以用作空穴注入材料。

本发明的有机EL元件的各层的形成方法无特别限定。可以使用现有公知的真空蒸镀法、旋涂法等形成方法。本发明的有机EL元件所使用的含有上述式(1)所示化合物的有机薄膜层,可以通过真空蒸镀法、分子射线蒸镀法(MBE法)或溶解于溶剂的溶液浸渍法、旋涂法、浇注法、棒式涂布法、辊式涂布法等涂布法的公知的方法形成。

[0184] 本发明的有机EL元件的各有机层的膜厚并无特别限制,一般,膜厚过薄时,容易产生气孔等缺陷,反之,若过厚,则必须外加高电压而使效率变差,因此,通常优选数nm至1 μ m的范围。

实施例

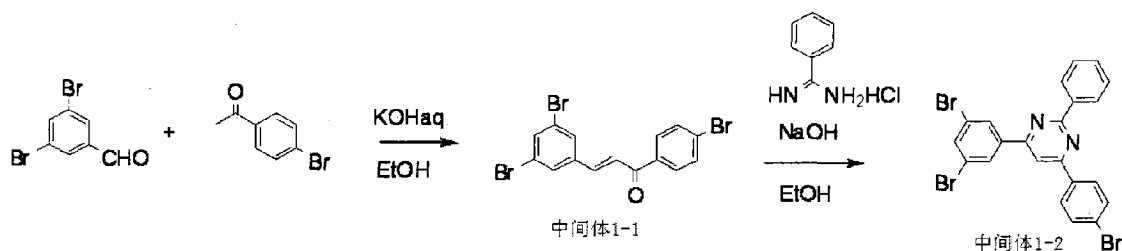
[0185] 接着,列举实施例及比较例对本发明进行更详细的说明,但这些实施例的记载内容并不对本发明有任何的限制。

[0186] 化合物No.1的合成

在乙醇(30mL)中加入3,5-二溴苯甲醛(8g,30mmol)、4-溴苯乙酮(6g,30mmol),进一步加入3M氢氧化钾水溶液(30mL),于室温搅拌7小时。过滤析出的固体,该固体用甲醇洗净。得到白色固体的中间体1-1(11.7g,产率87%)。

在乙醇(300mL)中加入中间体1-1(11.7g,26mmol)、苯甲脒盐酸盐(4.1g,26mmol),进一步加入氢氧化钠(2.1g,53mmol),加热回流6小时。过滤析出的固体,该固体用己烷洗净。得到白色固体的中间体1-2(4.3g,产率30%)。

[0187] [化63]

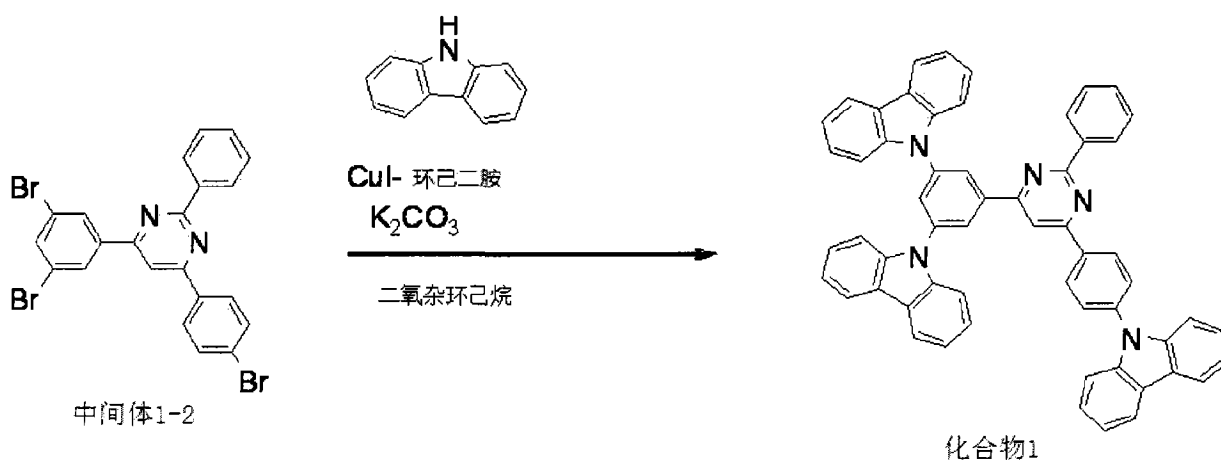


[0188] 氩气环境下,在三口烧瓶中依次加入中间体 1-2(4.0g, 7.3mmol)、咪唑 (4.1g, 24mmol)、CuI (1.4g, 7.34mmol)、碳酸钾 (6.1g, 44mmol)、无水二氧杂环己烷 (30mL)、环己二胺 (0.84g, 7.3mmol), 于 100℃ 搅拌 8 小时。

在反应溶液中加入水使固体析出,该固体先用己烷,然后用甲醇洗净。进一步,将得到固体通过硅胶柱层析纯化,得到白色固体的化合物 1(3.8g, 产率 64%)。

FD-MS 分析的结果为相对分子量 804, $m/e = 804$ 。

[0189] [化 64]



[0190] 化合物 No. 2 的合成

将中间体 1-1 (10g, 22.6mmol)、(苄甲基) 溴化吡啶 (12.7g, 45.6mmol)、醋酸铵 (45g)、醋酸 (200mL)、N, N-二甲基甲酰胺 (200mL) 加热回流下, 搅拌 8 小时。

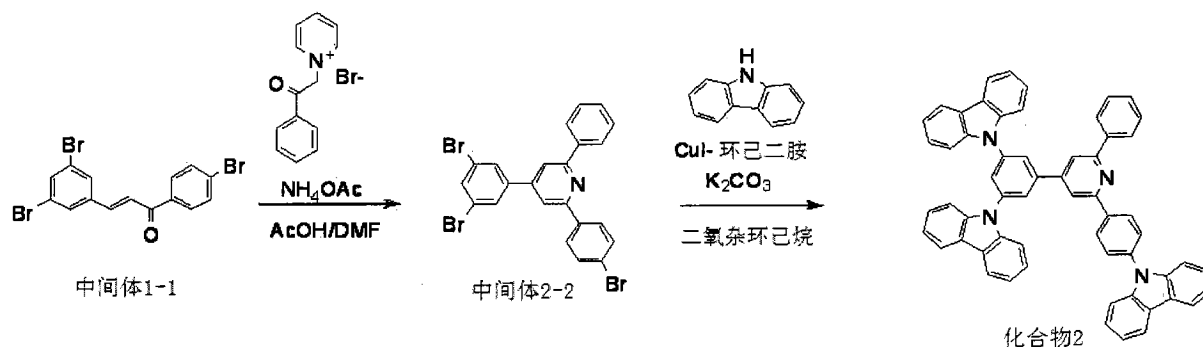
将反应液加到冰水中, 过滤析出的沉淀, 用甲醇洗净。得到的固体用硅胶柱层析 (洗脱液: 己烷 / 二氯甲烷), 得到中间体 2-2 (5.8g, 产率 47%)。

氩气环境下, 在三口烧瓶中依次加入中间体 2-2 (3.9g, 7.3mmol)、咪唑 (4.1g, 24mmol)、CuI (1.4g, 7.34mmol)、碳酸钾 (6.1g, 44mmol)、无水二氧杂环己烷 (30mL)、环己二胺 (0.84g, 7.3mmol), 于 100℃ 搅拌 8 小时。

在反应溶液中加入水使固体析出, 该固体先用己烷, 然后用甲醇洗净。进一步, 将得到固体通过硅胶柱层析纯化, 得到白色固体的化合物 2 (3.5g, 产率 60%)。

FD-MS 分析的结果为相对分子量 802, $m/e = 802$ 。

[0191] [化 65]



[0192] 化合物 No. 3 的合成

在氮气环境下,依次加入三聚氯化氰(10g,54.7mmol)、4-(N-咪唑)苯硼酸(14.1g,49.2mmol)、四(三苯基膦)钯(1.1g,1mmol)、甲苯(160mL)、2M碳酸钠水溶液(80mL),加热回流8小时。

将反应液冷却至室温后,分离有机层,减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化,得到中间体3-1(8.7g,产率22.3%)。

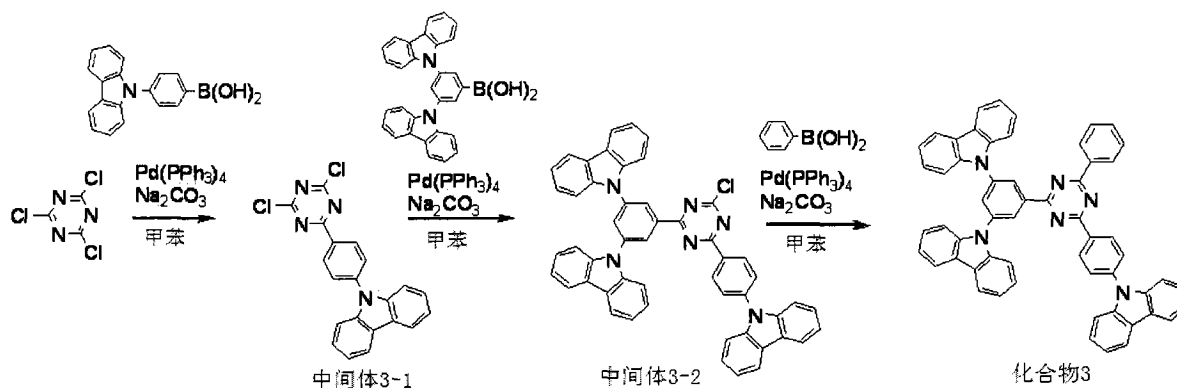
在氮气环境下,依次加入中间体3-1(8g,20.5mmol)、3,5-二(N-咪唑)苯硼酸(9.3g,20.5mmol)、四(三苯基膦)钯(0.43g,0.4mmol)、甲苯(60mL)、2M碳酸钠水溶液(30mL),加热回流8小时。

将反应液冷却至室温后,分离有机层,减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化,得到中间体3-2(7.9g,产率50.6%)。

在氮气环境下,依次加入中间体3-2(7g,9.8mmol)、苯硼酸(1.3g,10.8mmol)、四(三苯基膦)钯(0.21g,0.2mmol)、甲苯(30mL)、2M碳酸钠水溶液(15mL),加热回流8小时。

将反应液冷却至室温后,分离有机层,减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化,得到化合物3(5.2g,产率66%)。FD-MS分析的结果为相对分子量804, $m/e = 804$ 。

[0193] [化66]



[0194] 化合物 4 的合成

在氮气环境下,依次加入4-溴苯乙酮(19.8g,100mmol)、N-苯基咪唑-3-硼酸(28.7g,100mmol)、四(三苯基膦)钯(2.1g,2mmol)、甲苯(300mL)、2M碳酸钠水溶液(150mL),加热回流8小时。

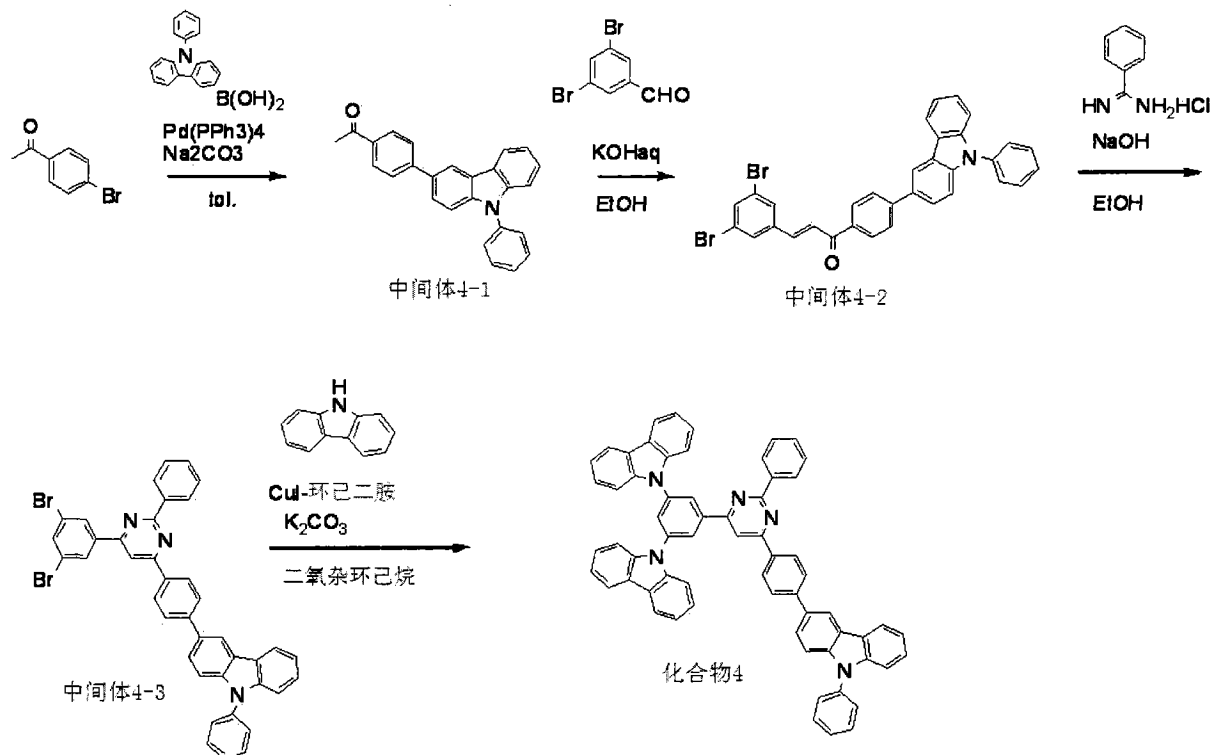
将反应液冷却至室温后,分离有机层,减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化,得到中间体4-1(18.3g,产率50.7%)。

在乙醇 (80mL) 中加入 3,5-二溴苯甲醛 (13.1g, 50mmol)、中间体 4-1 (18.1g, 50mmol), 进一步加入 3M 氢氧化钾水溶液 (40mL), 于室温搅拌 7 小时。过滤析出的固体, 用甲醇洗净该固体。得到白色固体的中间体 4-2 (20.3g, 产率 67%)。在乙醇 (300mL) 中加入中间体 4-2 (15.7g, 26mmol)、苯甲脒盐酸盐 (4.1g, 26mmol), 进一步加入碳酸钠 (2.1g, 53mmol), 加热回流 8 小时。过滤析出的固体, 用己烷洗净该固体。得到白色固体的中间体 4-3 (6.2g, 产率 34%)。

氩气环境下, 在三口烧瓶中依次加入中间体 4-3 (5.1g, 7.3mmol)、咪唑 (3.1g, 18.3mmol)、CuI (1.4g, 7.34mmol)、碳酸钾 (6.1g, 44mmol)、无水二氧杂环己烷 (30mL)、环己二胺 (0.84g, 7.3mmol), 于 100℃ 搅拌 8 小时。在反应溶液中加入水使固体析出, 该固体先用己烷, 然后用甲醇洗净。进一步, 将得到固体通过硅胶柱层析纯化, 得到化合物 4 (2.7g, 产率 42%)。

FD-MS 分析的结果为相对分子量 880, $m/e = 880$ 。

[0195] [化 67]



[0196] 化合物 5 的合成

在氮气环境下, 依次加入 3-乙酰基苯硼酸 (16.4g, 100mmol)、4-溴碘苯 (28.2g, 100mmol)、四(三苯基膦)钯 (2.1g, 2mmol)、甲苯 (300mL)、2M 碳酸钠水溶液 (150mL), 加热回流 8 小时。

将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化, 得到中间体 5-1 (18.7g, 产率 68%)。

在乙醇 (80mL) 中加入 3,5-二溴苯甲醛 (13.1g, 50mmol)、中间体 5-1 (13.8g, 50mmol), 进一步加入 3M 氢氧化钾水溶液 (40mL), 于室温搅拌 7 小时。过滤析出的固体, 用甲醇洗净该固体。得到中间体 5-2 (20.3g, 产率 78%)。

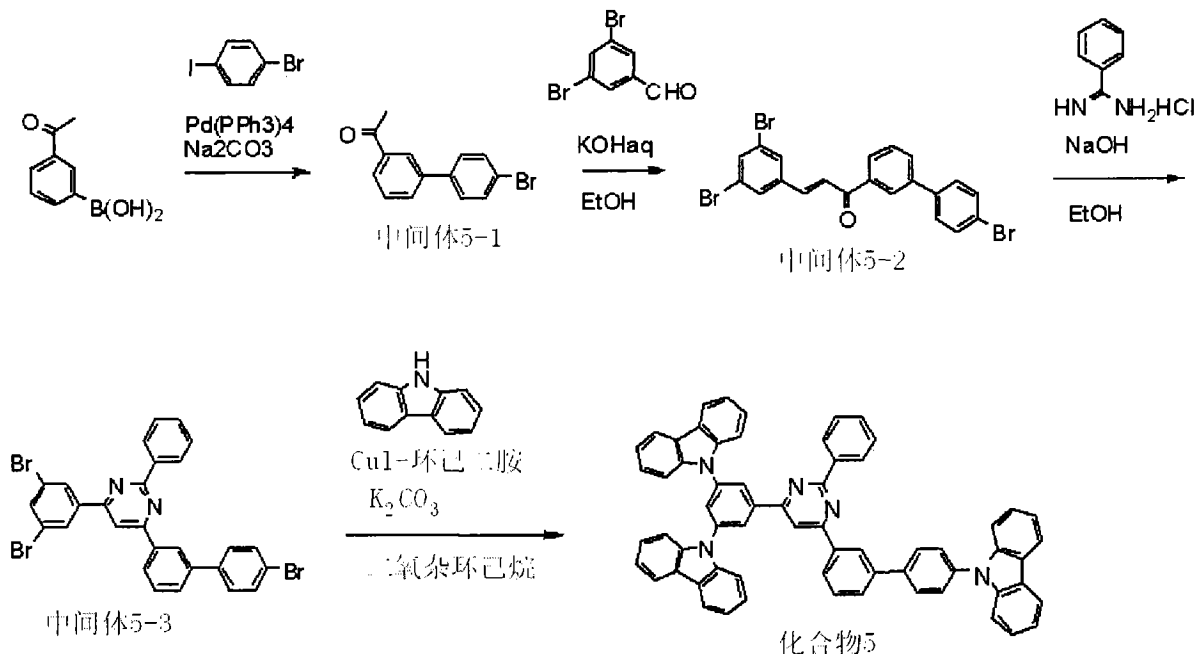
在乙醇 (300mL) 中加入中间体 5-2 (13.5g, 26mmol)、苯甲脒盐酸盐 (4.1g, 26mmol), 进

一步加入氢氧化钠 (2.1g, 53mmol), 加热回流 8 小时。过滤析出的固体, 用己烷洗净该固体。得到中间体 5-3 (4.5g, 产率 28%)。

氩气环境下, 在三口烧瓶中依次加入中间体 4-3 (4.5g, 7.3mmol)、咪唑 (3.1g, 18.3mmol)、CuI (1.4g, 7.34mmol)、碳酸钾 (6.1g, 44mmol)、无水二氧杂环己烷 (30mL)、环己二胺 (0.84g, 7.3mmol), 于 100℃ 搅拌 8 小时。在反应溶液中加入水使固体析出, 该固体先用己烷, 然后用甲醇洗净。进一步, 将得到固体通过硅胶柱层析纯化, 得到化合物 5 (3.5g, 产率 55%)。

FD-MS 分析的结果为相对分子量 878, $m/e = 878$ 。

[0197] [化 68]



[0198] 化合物 6 的合成

在氮气环境下, 依次加入三氯嘧啶 (18.2g, 100mmol)、苯硼酸 (12.2g, 100mmol)、醋酸钯 (0.45g, 2mmol)、甲苯 (300mL)、2M 碳酸钠水溶液 (150mL), 加热回流 8 小时。

将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化, 得到中间体 6-1 (16.2g, 产率 72%)。

在氮气环境下, 依次加入中间体 6-1 (15.7g, 70mmol)、4-(N-咪唑) 苯硼酸 (20.1g, 70mmol)、四(三苯基膦) 钯 (1.62g, 1.4mmol), 甲苯 (200mL)、2M 碳酸钠水溶液 (105mL), 加热回流 8 小时。

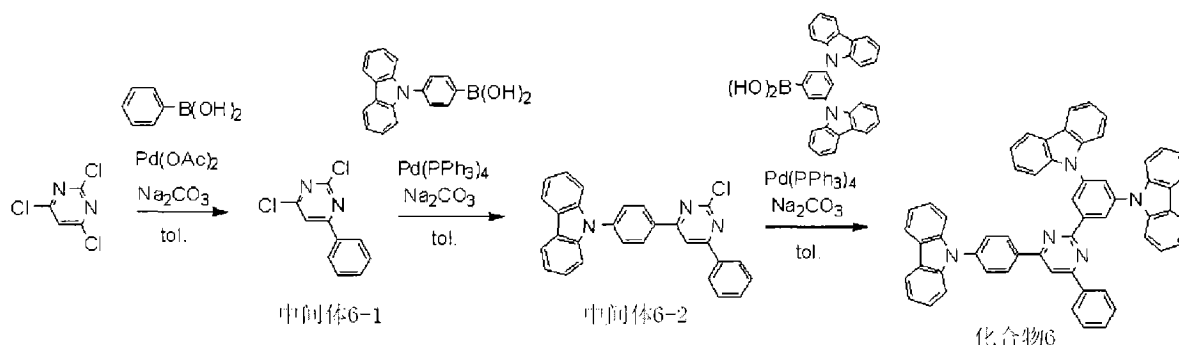
将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化, 得到中间体 6-2 (20.6g, 产率 68%)。

在氮气环境下, 依次加入中间体 6-2 (4.3g, 10mmol)、3,5-二(N-咪唑) 苯硼酸 (4.5g, 10mmol)、四(三苯基膦) 钯 (0.23g, 0.2mmol), 甲苯 (30mL)、2M 碳酸钠水溶液 (15mL), 加热回流 8 小时。

将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化, 得到化合物 6 (4.8g, 产率 60%)。

FD-MS 分析的结果为相对分子量 804, $m/e = 804$ 。

[0199] [化 69]



[0200] 化合物 7 的合成

在氮气环境下,依次加入中间体 6-1 (9g, 40mmol)、3,5-二(N-咔唑)苯硼酸 (18.1g, 40mmol)、四(三苯基膦)钯 (0.92g, 0.8mmol), 甲苯 (120mL)、2M 碳酸钠水溶液 (60mL), 加热回流 8 小时。

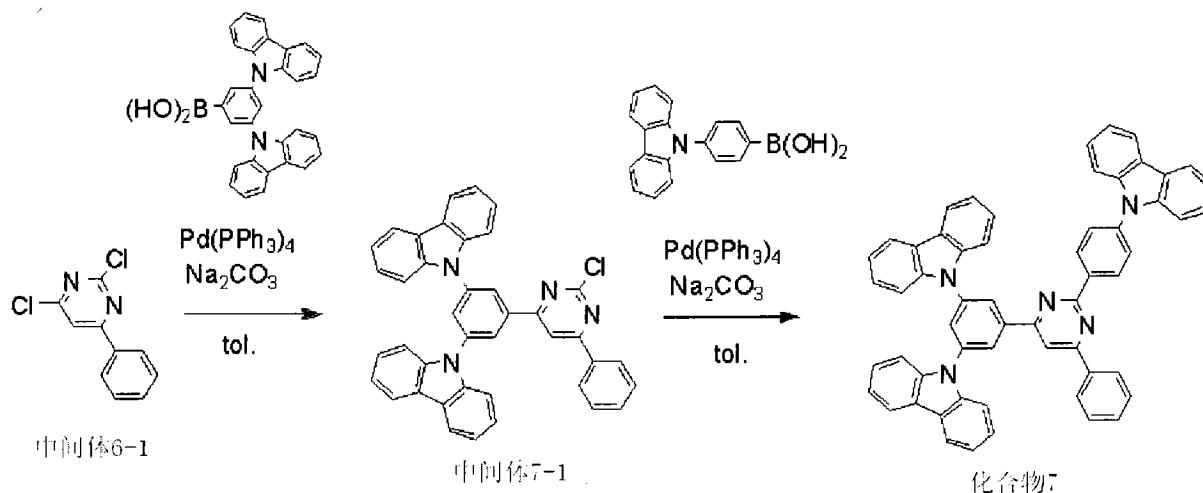
将反应液冷却至室温后,分离有机层,减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化,得到中间体 7-1 (13.1g, 产率 55%)。

在氮气环境下,依次加入中间体 7-1 (6.0g, 10mmol)、4-(N-咔唑)苯硼酸 (2.9g, 10mmol)、四(三苯基膦)钯 (0.23g, 0.2mmol), 甲苯 (30mL)、2M 碳酸钠水溶液 (15mL), 加热回流 8 小时。

将反应液冷却至室温后,分离有机层,减压蒸馏除去有机溶剂。得到的残渣通过硅胶柱层析纯化,得到化合物 7 (5.9g, 产率 74%)。

FD-MS 分析的结果为相对分子量 804, $m/e = 804$ 。

[0201] [化 70]



[0202] 实施例 1 (有机 EL 元件 1 的制作)

将 $25\text{mm} \times 75\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 的带有 ITO 透明电极的玻璃基板 (ジオマテック公司制), 在异丙醇中用超声波清洗 5 分钟, 然后, 进行 30 分钟的 UV (Ultraviolet) 臭氧清洗。

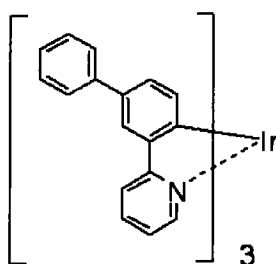
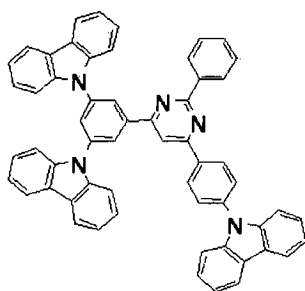
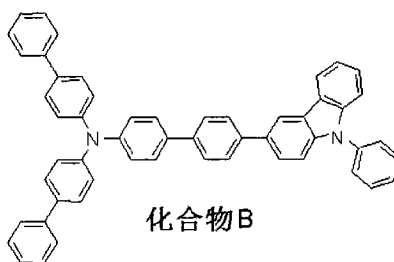
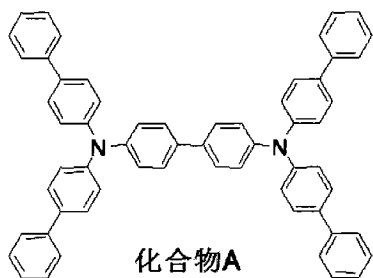
将清洗后的带透明电极的玻璃基板安装在真空蒸镀装置的基板架上, 首先在玻璃基板的形成有透明电极线的那一侧的面上, 蒸镀厚 40nm 的化合物 A 使其覆盖透明电极, 获得空穴注入层。接着, 于该膜上, 蒸镀厚 20nm 的化合物 B, 获得空穴传输层。

该空穴传输层上, 共蒸镀作为磷光用基质的化合物 1 和磷光用掺杂剂的 Ir(Ph-ppy)_3 ,

厚度为 40nm, 获得磷光发光层。Ir(Ph-ppy)₃ 的浓度为 20 质量%。

接着, 在该磷光发光层上依次层压厚 30nm 的化合物 C、厚 1nm 的 LiF、厚 80nm 的金属 Al, 获得阴极。另, 对于电子注入性电极的 LiF, 以 1Å/min 的速度形成。

[0203] [化 71]

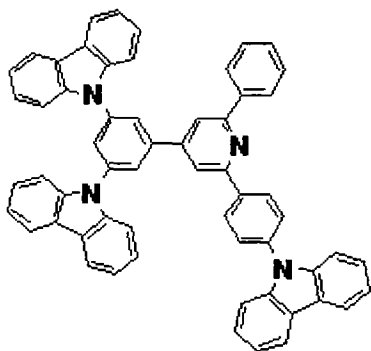


化合物

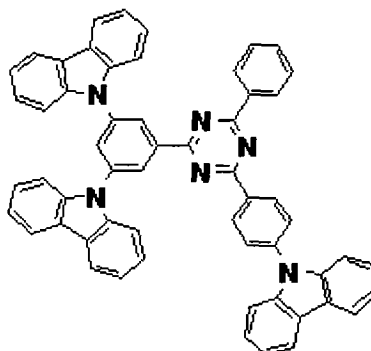
[0204] 实施例 2 ~ 7 (有机 EL 元件 2 ~ 7 的制作)

在上述实施例 1 中, 使用以下化合物 No. 2 至 7 代替化合物 No. 1 制成有机 EL 元件 2 ~ 7。

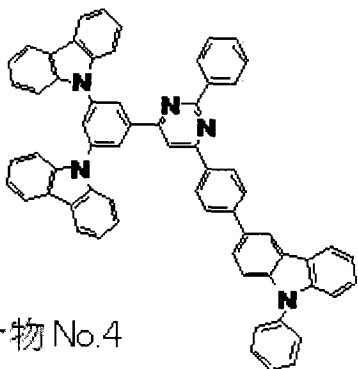
[0205] [化 72]



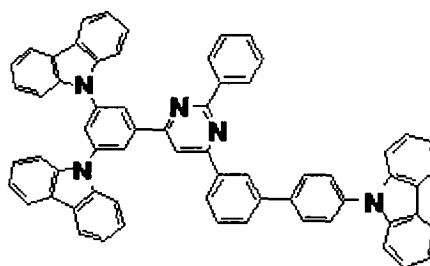
化合物No.2



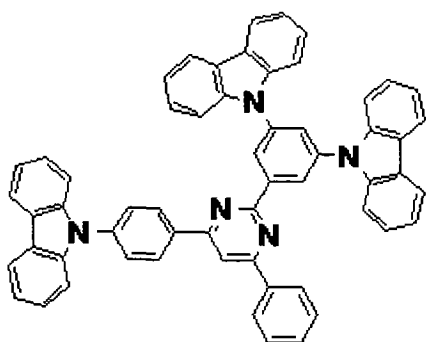
化合物No.3



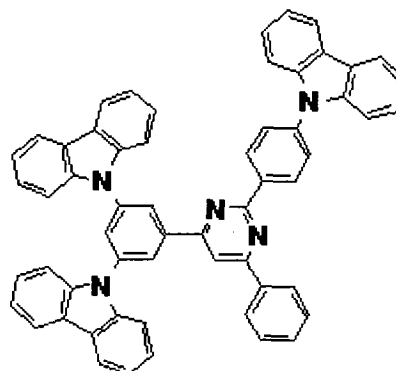
化合物No.4



化合物No.5



化合物No.6



化合物No.7

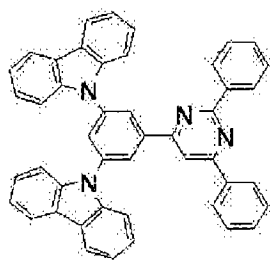
[0206] (有机 EL 元件的发光性能评价)

通过直流电流驱动如上制作的有机 EL 元件 1 ~ 5 使之发光,进行发光性能评价以及测定初期亮度 $20000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的亮度减半寿命。结果如表 1 所示。

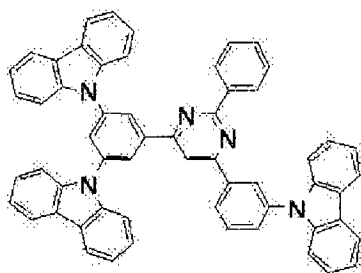
[0207] 比较例 1 ~ 3

实施例 1 中作为基质材料,除了使用如下所示的比较化合物 1 ~ 3 代替化合物 1 之外,其它与实施例 1 相同来制作有机 EL 元件。进行发光性能评价以及测定初期亮度 $20000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的亮度减半寿命。结果如表 1 所示。

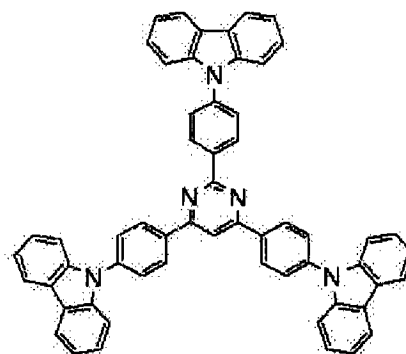
[0208] [化 73]



比较化合物1



比较化合物2



比较化合物3

[0209] [表 1]

	基质化合物	电压 (V)	发光效率 (cd/A)	亮度减半寿命
		@1mA/cm ²	@1mA/cm ²	(hrs)
实施例 1	化合物 No.1	4.2	65	820
实施例 2	化合物 No.2	4.2	63	750
实施例 3	化合物 No.3	4.1	60	700
实施例 4	化合物 No.4	4.3	61	680
实施例 5	化合物 No.5	4.2	58	710
实施例 6	化合物 No.6	4.2	57	710
实施例 7	化合物 No.7	4.2	55	730
比较例 1	比较化合物 1	4.5	54	450
比较例 2	比较化合物 2	5	50	410
比较例 3	比较化合物 3	4.6	48	350

[0210] 从表 1 可知,相对于比较例 1~3,使用本发明化合物的实施例 1~7,其亮度减半寿命大幅延长,且能低电压驱动,发光效率高。

产业上的可利用性

本发明能用作寿命长、发光效率高,可在省耗电力化所必要的低电压下驱动的有机 EL 元件以及实现该元件的有机 EL 元件用材料。

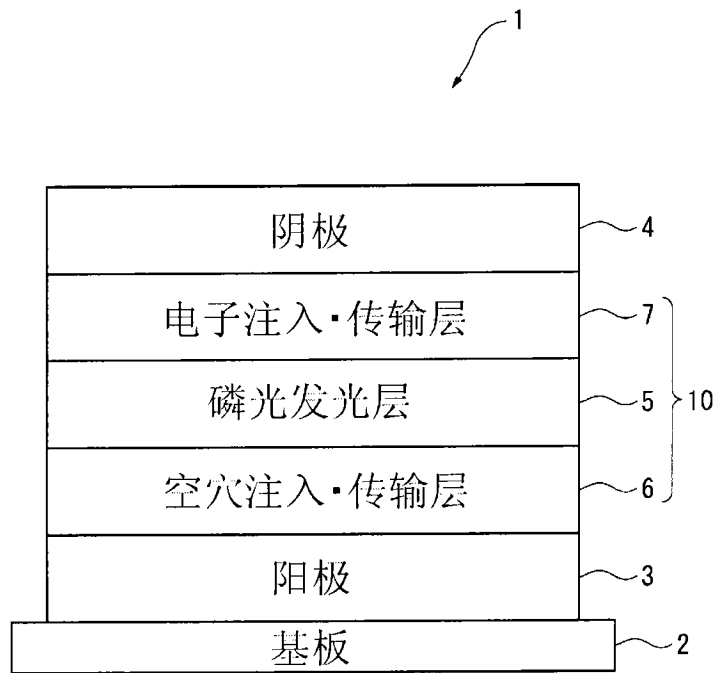


图 1

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料以及使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN102473858A	公开(公告)日	2012-05-23
申请号	CN201180003018.1	申请日	2011-03-04
[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	井上哲也 日比野茎子 吉田圭 西村和树 岩隈俊裕		
发明人	井上哲也 日比野茎子 吉田圭 西村和树 岩隈俊裕		
IPC分类号	H01L51/50 C07D401/14 C07F15/00 C09K11/06		
CPC分类号	C07F7/0814 C07F7/0812 H05B33/14 Y10S428/917 C09K2211/1044 H01L51/5048 H01L51/0072 C07D403/14 C07D401/14 H01L51/5012 C09K11/06 C09K2211/1059 C09K2211/1029 H01L51/0067		
代理人(译)	徐申民 侯莉		
优先权	2010049839 2010-03-05 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光元件用材料，是由至少具有：含3，5-双咪唑苯基的单元、含4-咪唑苯基的单元以及含有结合了它们的含氮芳香族杂环的单元的化合物构成。

