



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105027314 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201480010314.8

(22)申请日 2014.03.04

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105027314 A

(43)申请公布日 2015.11.04

(30)优先权数据  
2013-043533 2013.03.05 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.08.25

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/055427 2014.03.04

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/136758 JA 2014.09.12

(73)专利权人 九州有机光材股份有限公司  
地址 日本福岡

(72)发明人 安达千波矢 安田琢磨 西本琢朗  
李世渊

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限  
责任公司 11287

代理人 张世俊

(51)Int.Cl.  
H01L 51/50(2006.01)  
C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件  
JP 特开平8-283416 A,1996.10.29,  
JP 特开2002-265614 A,2002.09.18,  
JP 特开2006-278549 A,2006.10.12,  
CN 102099942 A,2011.06.15,  
Yu.T.Kononenko,et.Dynamics of  
electron-vibrational excitation of  
polyphosphazenes containing carbazole and  
coumarin.《Journal of Molecular Liquids》  
.2006,第118-120页.

审查员 陈刚

权利要求书4页 说明书40页 附图5页

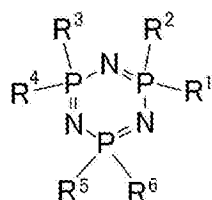
(54)发明名称

电荷传输材料、主体材料、薄膜及有机发光  
元件

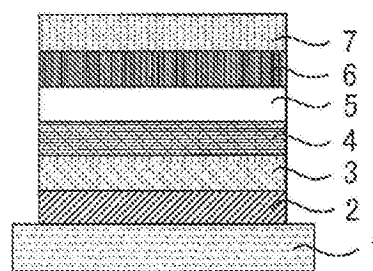
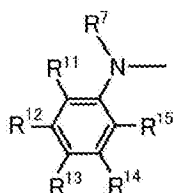
(57)摘要

本发明涉及一种电荷传输材料、主体材料、  
薄膜及有机发光元件。本发明的下述通式(1)  
所表示的化合物作为电荷传输材料有用。R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>  
为通式(2)所表示的基，R<sup>7</sup>表示芳基或芳烷基，  
R<sup>11</sup>~R<sup>15</sup>表示氢原子或取代基。

通式(1)

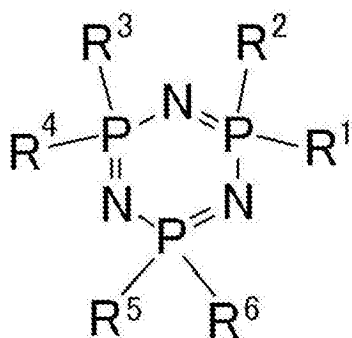


通式(2)



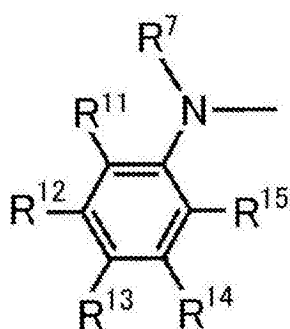
1. 一种电荷传输材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物,

通式(1)



通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 各自独立为下述通式(2)所表示的基;

通式(2)

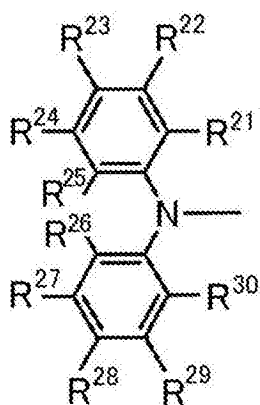


通式(2)中, $R^7$ 表示经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的芳烷基; $R^{11} \sim R^{15}$ 各自独立表示氢原子或取代基; $R^7$ 与 $R^{11}$ 、 $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 也可相互键合而形成环状结构。

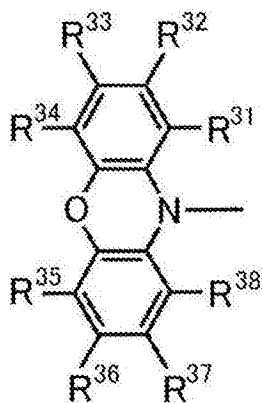
2. 根据权利要求1所述的电荷传输材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 全部相同。

3. 根据权利要求1所述的电荷传输材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 为下述通式(3)~(7)中的任一个所表示的基,

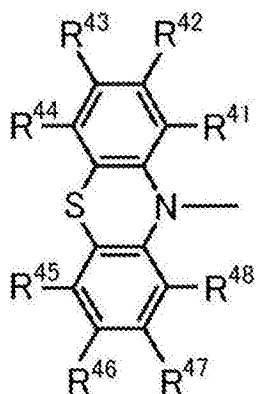
通式(3)



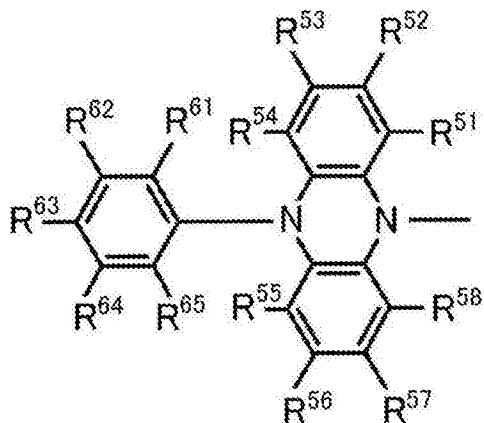
通式(4)



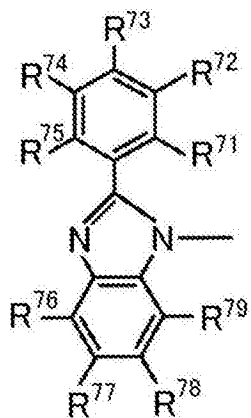
通式 (5)



通式 (6)



通式 (7)



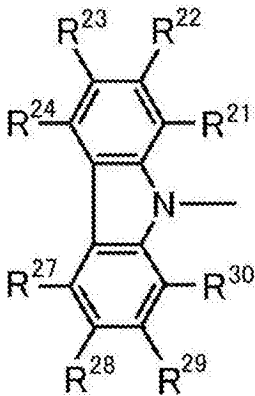
通式 (3) ~ (7) 中,  $R^{21} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$  各自独立表示氢原子或

取代基;  $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{28}$ 与 $R^{29}$ 、 $R^{29}$ 与 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、 $R^{43}$ 与 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 与 $R^{46}$ 、 $R^{46}$ 与 $R^{47}$ 、 $R^{47}$ 与 $R^{48}$ 、 $R^{51}$ 与 $R^{52}$ 、 $R^{52}$ 与 $R^{53}$ 、 $R^{53}$ 与 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{56}$ 、 $R^{56}$ 与 $R^{57}$ 、 $R^{57}$ 与 $R^{58}$ 、 $R^{61}$ 与 $R^{62}$ 、 $R^{62}$ 与 $R^{63}$ 、 $R^{63}$ 与 $R^{64}$ 、 $R^{64}$ 与 $R^{65}$ 、 $R^{65}$ 与 $R^{66}$ 、 $R^{71}$ 与 $R^{72}$ 、 $R^{72}$ 与 $R^{73}$ 、 $R^{73}$ 与 $R^{74}$ 、 $R^{74}$ 与 $R^{75}$ 、 $R^{76}$ 与 $R^{77}$ 、 $R^{77}$ 与 $R^{78}$ 、 $R^{78}$ 与 $R^{79}$ 也可相互键合而形成环状结构。

4. 根据权利要求3所述的电荷传输材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 为上述通式(3)所表示的基。

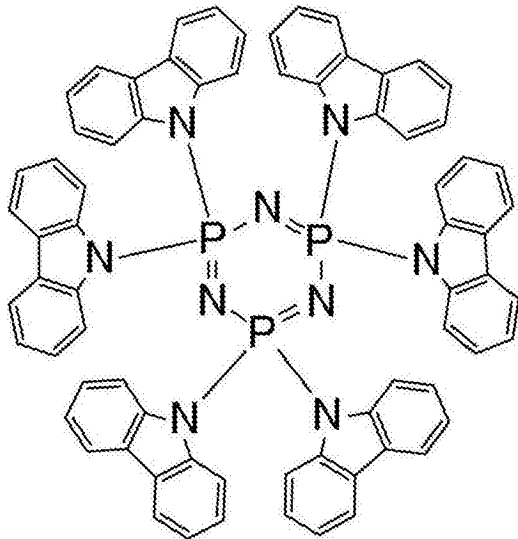
5. 根据权利要求3或4所述的电荷传输材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 为下述通式(8)所表示的基,

通式(8)



通式(8)中, $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{30}$ 各自独立表示氢原子或取代基; $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{28}$ 与 $R^{29}$ 、 $R^{29}$ 与 $R^{30}$ 也可相互键合而形成环状结构。

6. 根据权利要求5所述的电荷传输材料,其特征在于:包含具有下述结构的化合物,



上述结构中,氢原子可被取代为取代基。

7. 一种主体材料,其特征在于:包含根据权利要求1至6中任一项所述的电荷传输材料。

8. 根据权利要求7所述的主体材料,其特征在于:其用作蓝色发光材料的主体材料。

9. 一种薄膜,其特征在于:含有根据权利要求7所述的主体材料与发光材料。

10. 根据权利要求9所述的薄膜,其特征在于:上述发光材料为蓝色发光材料。

11. 一种有机发光元件,其特征在于:使用根据权利要求1至6中任一项所述的电荷传输

材料。

12. 根据权利要求11所述的有机发光元件,其特征在于:将上述电荷传输材料作为主体材料而用于发光层。

13. 根据权利要求11或12所述的有机发光元件,其特征在于:放射磷光。

14. 根据权利要求11或12所述的有机发光元件,其特征在于:放射延迟荧光。

15. 根据权利要求11或12所述的有机发光元件,其特征在于:其是有机电致发光元件。

## 电荷传输材料、主体材料、薄膜及有机发光元件

### 技术领域

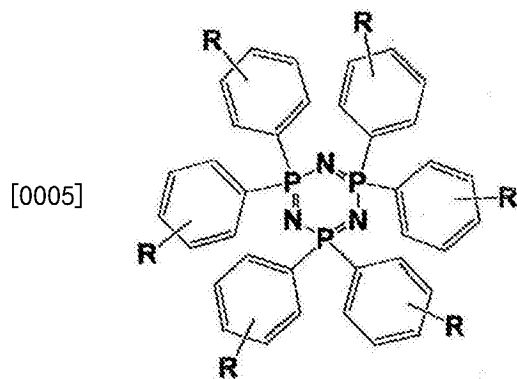
[0001] 本发明涉及一种作为电荷传输材料或主体材料有用的化合物、及使用其而形成的薄膜与有机发光元件。

### 背景技术

[0002] 业界正盛行提高有机电致发光元件(有机EL元件)等有机发光元件的发光效率的研究。尤其是正设法通过新开发出构成有机电致发光元件的电子传输材料、电洞传输材料、发光材料、主体材料等并加以组合而提高发光效率。其中,也可见利用含有环三磷腈环的化合物的有机发光元件的相关研究。

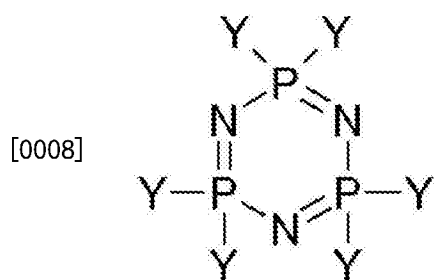
[0003] 例如非专利文献1中记载有下述通式所表示的化合物作为蓝色磷光发光材料的主体材料有用。在非专利文献1中,具体地揭示有环三磷腈环上键合有3,5-二甲基苯基的化合物、键合有4-甲氧基苯基的化合物、键合有未经取代的苯基的化合物。非专利文献1中记载有该等化合物的分解温度为280~330℃,且T1能阶(最低激发三重态能阶)超过3.0eV。

[0004] [化1]



[0006] 另外,专利文献1中记载有下述通式所表示的化合物作为磷光发光材料或荧光发光材料的主体材料有用。在下述通式中,规定Y为芳基、杂芳基、咪唑基或氮杂咪唑基,且经由碳原子而键合在环三磷腈环上的磷原子上。在专利文献1中,具体地记载有Y为4-(咪唑-9-基)苯基、N-甲基咪唑-3-基的化合物等。但是,并未记载经由氮原子而键合在环三磷腈环上的磷原子的化合物。

[0007] [化2]



[0009] 关于经由氮原子而键合在环三磷腈环上的磷原子的化合物,非专利文献2中记载有一种化合物。在非专利文献2中,对上述通式的Y为咪唑-9-基的化合物的发光特性进行了

研究。但是,非专利文献2中并未记载该化合物作为电荷传输材料的有用性或作为主体材料的有用性。

[0010] 现有技术文献

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Pamela Schrögel et al., Chem. Mater., 2011, 23 (22), 4947-4953

[0013] 非专利文献2:Yu. T. Kononenko et al., Journal of Molecular Liquids 127 (2006) 118-120

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本专利特表2011-525047号公报

## 发明内容

[0016] [发明要解决的问题]

[0017] 如此,目前为止也提出将具有环三磷腈环的化合物用于发光元件。非专利文献1或专利文献1中所记载的化合物确实T1能阶高,但热稳定性或发光效率不够高。如果热稳定性不充分,则有对制造有机发光元件时的制程产生制约、或无法提供所需元件等障碍。另外,如果无法充分提高发光效率,则作为电荷传输材料或主体材料的利用价值会大幅度受损。考虑到此种现有技术的问题,本发明者等人为了改善具有环三磷腈环的化合物的热稳定性或发光效率而进行潜心研究。

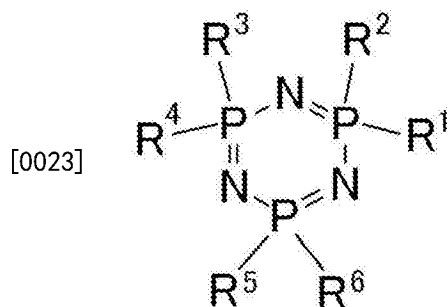
[0018] [解决问题的技术手段]

[0019] 本发明者等人为了达成上述目的而进行潜心研究,结果发现,具有特定结构的化合物T1能阶高且热稳定性优异,并且作为电荷传输材料有用。另外,发现该化合物尤其是作为蓝色发光材料的主体材料有用,可大幅度提高有机发光元件的发光效率或亮度。本发明者等人基于该等见解,提供以下的本发明作为解决上述问题的方法。

[0020] [1] 一种电荷传输材料,其包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0021] [化3]

[0022] 通式(1)

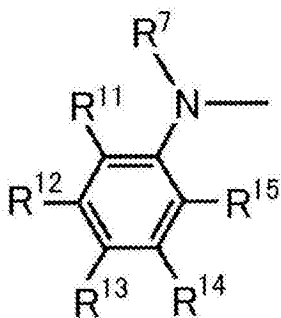


[0024] [通式(1)中,  $R^1 \sim R^6$ 各自独立为下述通式(2)所表示的基]

[0025] [化4]

[0026] 通式(2)

[0027]



[0028] [通式(2)中,  $R^7$ 表示经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的芳烷基;  $R^{11} \sim R^{15}$ 各自独立表示氢原子或取代基;  $R^7$ 与 $R^{11}$ 、 $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 也可相互键合而形成环状结构]

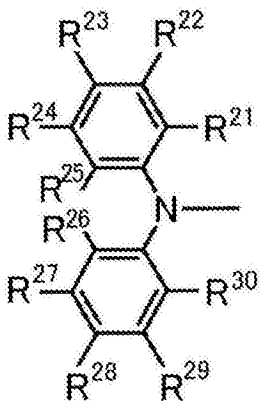
[0029] [2] 根据[1]所述的电荷传输材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 全部相同。

[0030] [3] 根据[1]或[2]所述的电荷传输材料,其特征在于:通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 为下述通式(3)~(7)中的任一个所表示的基。

[0031] [化5]

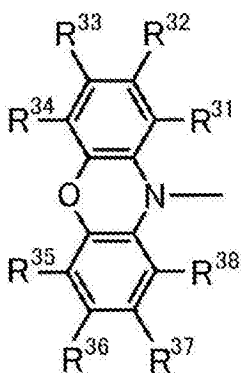
[0032] 通式(3)

[0033]

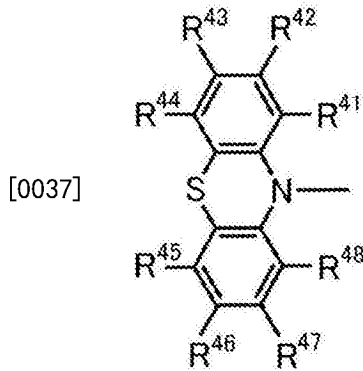


[0034] 通式(4)

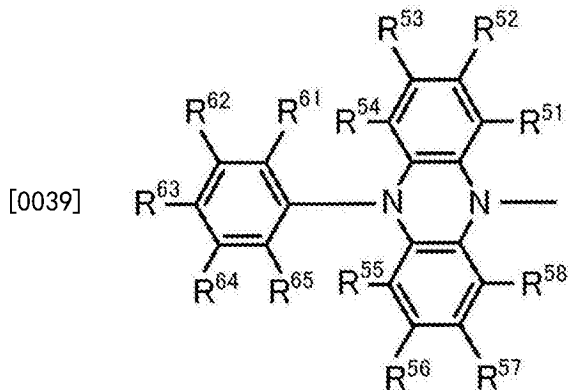
[0035]



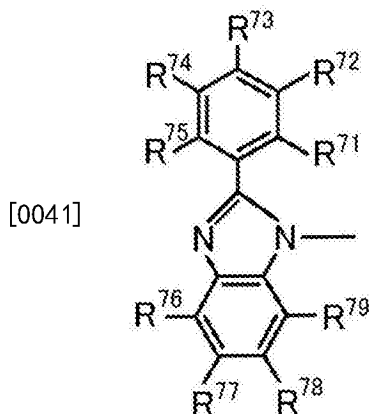
[0036] 通式(5)



[0038] 通式 (6)



[0040] 通式 (7)



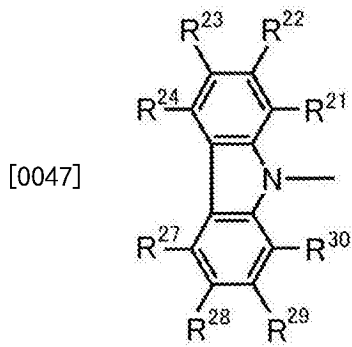
[0042] [通式 (3) ~ (7) 中,  $R^{21} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 各自独立表示氢原子或取代基;  $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{28}$ 与 $R^{29}$ 、 $R^{29}$ 与 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、 $R^{43}$ 与 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 与 $R^{46}$ 、 $R^{46}$ 与 $R^{47}$ 、 $R^{47}$ 与 $R^{48}$ 、 $R^{51}$ 与 $R^{52}$ 、 $R^{52}$ 与 $R^{53}$ 、 $R^{53}$ 与 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{56}$ 、 $R^{56}$ 与 $R^{57}$ 、 $R^{57}$ 与 $R^{58}$ 、 $R^{61}$ 与 $R^{62}$ 、 $R^{62}$ 与 $R^{63}$ 、 $R^{63}$ 与 $R^{64}$ 、 $R^{64}$ 与 $R^{65}$ 、 $R^{54}$ 与 $R^{61}$ 、 $R^{55}$ 与 $R^{65}$ 、 $R^{71}$ 与 $R^{72}$ 、 $R^{72}$ 与 $R^{73}$ 、 $R^{73}$ 与 $R^{74}$ 、 $R^{74}$ 与 $R^{75}$ 、 $R^{76}$ 与 $R^{77}$ 、 $R^{77}$ 与 $R^{78}$ 、 $R^{78}$ 与 $R^{79}$ 也可相互键合而形成环状结构]

[0043] [4] 根据 [3] 所述的电荷传输材料,其特征在于:通式 (1) 的  $R^1 \sim R^6$  为上述通式 (3) 所表示的基。

[0044] [5] 根据 [3] 或 [4] 所述的电荷传输材料,其特征在于:通式 (1) 的  $R^1 \sim R^6$  为下述通式 (8) 所表示的基。

[0045] [化6]

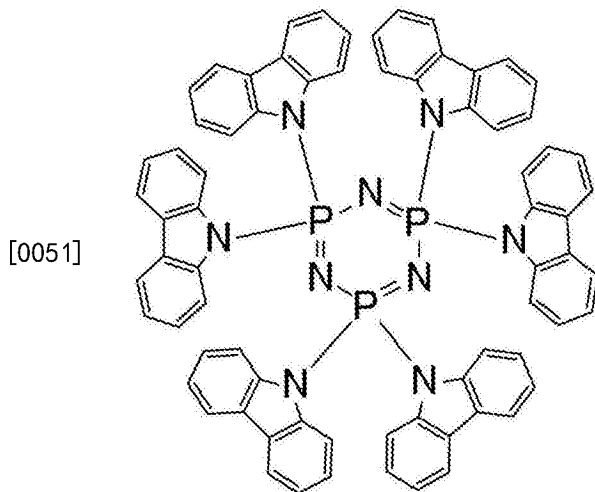
[0046] 通式 (8)



[0048] [通式 (8) 中, R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup>、R<sup>27</sup>~R<sup>30</sup>各自独立表示氢原子或取代基; R<sup>21</sup>与R<sup>22</sup>、R<sup>22</sup>与R<sup>23</sup>、R<sup>23</sup>与R<sup>24</sup>、R<sup>27</sup>与R<sup>28</sup>、R<sup>28</sup>与R<sup>29</sup>、R<sup>29</sup>与R<sup>30</sup>也可相互键合而形成环状结构]

[0049] [6] 根据 [5] 所述的电荷传输材料, 其特征在于: 包含具有下述结构的化合物。

[0050] [化7]



[0052] [上述结构中, 氢原子可被取代为取代基]

[0053] [7] 一种主体材料, 其特征在于: 包含根据 [1] 至 [6] 中任一项所述的电荷传输材料。

[0054] [8] 根据 [7] 所述的主体材料, 其特征在于: 其用于蓝色发光材料。

[0055] [9] 一种薄膜, 其特征在于: 含有根据 [7] 所述的主体材料与发光材料。

[0056] [10] 根据 [9] 的薄膜, 其特征在于: 上述发光材料为蓝色发光材料。

[0057] [11] 一种有机发光元件, 其特征在于: 使用根据 [1] 至 [6] 中任一项所述的电荷传输材料。

[0058] [12] 根据 [11] 所述的有机发光元件, 其特征在于: 将上述电荷传输材料作为主体材料而用于发光层。

[0059] [13] 根据 [11] 或 [12] 所述的有机发光元件, 其特征在于: 放射磷光。

[0060] [14] 根据 [11] 或 [12] 所述的有机发光元件, 其特征在于: 放射延迟荧光。

[0061] [15] 根据 [11] 至 [14] 中任一项所述的有机发光元件, 其特征在于: 其是有机电致发光元件。

[0062] [发明效果]

[0063] 通式(1)所表示的化合物作为电荷传输材料有用。另外,作为使用发光材料作为掺杂剂时的主体材料也有用。如果使用本发明的主体材料,则可提供发光效率高且最大亮度大的有机发光元件。

### 附图说明

[0064] 图1是表示有机电致发光元件的层构成例的示意剖视图。

[0065] 图2是实施例1的有机光致发光元件的发光光谱。

[0066] 图3是实施例2及比较例1的有机电致发光元件的发光光谱。

[0067] 图4是表示实施例2及比较例1的有机电致发光元件的电流密度-电压-亮度特性的图表。

[0068] 图5是表示实施例2及比较例1的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的图表。

[0069] 图6是表示实施例2及比较例2的有机电致发光元件的电流密度-电压-亮度特性的图表。

[0070] 图7是表示实施例2及比较例2的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的图表。

[0071] 图8是实施例3及比较例3的有机电致发光元件的发光光谱。

[0072] 图9是表示实施例3及比较例3的有机电致发光元件的电流密度-电压-亮度特性的图表。

[0073] 图10是表示实施例3及比较例3的有机电致发光元件的电流密度-外部量子效率特性的图表。

### 具体实施方式

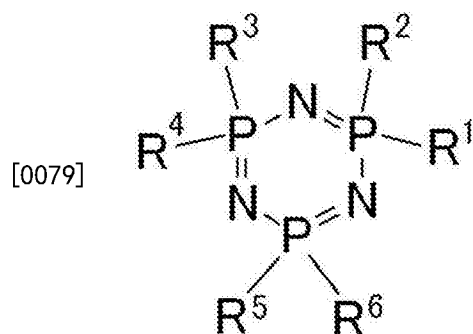
[0074] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有时是基于本发明的代表性实施形态或具体例而进行,但本发明并不限于此种实施形态或具体例。此外,在本说明书中使用「~」所表示的数值范围是指包括「~」的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。另外,存在于本发明中所使用的化合物的分子内的氢原子的同位素种类并无特别限定,例如分子内的氢原子可均为 $^1\text{H}$ ,也可一部分或全部为 $^2\text{H}$ (氘D)。

[0075] [通式(1)所表示的化合物]

[0076] 本发明的电荷传输材料的特征在于:包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0077] [化8]

[0078] 通式(1)

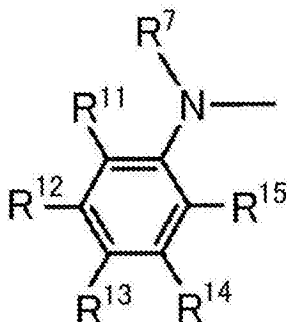


[0080] 通式(1)中,  $R^1 \sim R^6$ 各自独立为下述通式(2)所表示的基。

[0081] [化9]

[0082] 通式(2)

[0083]



[0084] 通式(2)中,  $R^7$ 表示经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的芳烷基。

[0085] 构成此处所谓芳基的芳香环可为单环也可为缩合环,作为具体例,可列举:苯环、萘环、蒽环、菲环。芳基的碳数优选6~40,更优选6~20,进而优选6~14。作为芳基的具体例,可列举:苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基。

[0086] 另外,此处所谓芳烷基是指经至少1个芳基取代的烷基,烷基部分可为直链也可为支链状。烷基部分的碳数优选1~20,更优选1~10,进而优选1~5。另外,构成芳基部分的芳香环可为单环也可为缩合环。关于具体例及优选碳数,可参照上述芳基的具体例及优选范围。构成芳烷基的芳基优选键合在烷基的1位。另外,在构成芳烷基的芳基具有2个以上时,其等可相同也可相互不同。作为芳烷基的具体例,可列举:苯基甲基、1-苯基乙基、1-苯基丙基、1-苯基丁基、1-苯基戊基、1-苯基己基、萘-1-基甲基、1-(萘-1-基)乙基、萘-2-基甲基、1-(萘-2-基)乙基。

[0087] 通式(2)中,  $R^7$ 与 $R^{11}$ 也可相互键合而形成环状结构。所形成的环状结构优选5~7元环,更优选5或6元环。于所形成的环骨架形成原子中,可含有 $R^7$ 与 $R^{11}$ 所键合的氮原子以外的杂原子,也可不含有该杂原子。在含有的情况下,例如可含有氮原子、硫原子、氧原子。作为优选的环状结构的例子,可列举:1,4-恶嗪环、1,4-噻嗪环、吡嗪环、吡咯环。在形成吡嗪环的情况下,优选在4位的氮原子上键合有经取代或未经取代的烷基、或经取代或未经取代的芳基,更优选键合有经取代或未经取代的芳基,进而优选键合有经取代或未经取代的苯基。

[0088] 通式(2)中,  $R^{11} \sim R^{15}$ 各自独立表示氢原子或取代基。取代基的数量没有特别限制,  $R^{11} \sim R^{15}$ 也可全部未经取代(即为氢原子)。在 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的2个以上为取代基的情况下,多个取代基相互可相同也可不同。作为 $R^{11} \sim R^{15}$ 可采用的取代基、及 $R^7$ 所表示的芳基或芳烷基可采用的取代基,例如可列举:羟基、卤素原子、氰基、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、取代有碳数1~20的烷基的氨基、碳数2~20的酰基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷基磺酰基、碳数1~10的卤化烷基、酰胺基、碳数2~10的烷基酰胺基、碳数3~20的三烷基硅烷基、碳数4~20的三烷基硅烷基烷基、碳数5~20的三烷基硅烷基烯基、碳数5~20的三烷基硅烷基炔基及硝基等。在该等具体例中,可经取代基取代者也可进而经取代。更优选的取代基为卤素原子、氰基、碳数1~20的经取代或未经取代的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数6~40的经取代或未经取代的芳基、碳数3~40的经取代或未经取代的杂芳基、取代有碳数1~20的二烷基的氨基。进而优选的取代基为氟原子、氯原子、氰基、碳数1~

10的经取代或未经取代的烷基、碳数1~10的经取代或未经取代的烷氧基、碳数6~15的经取代或未经取代的芳基、碳数3~12的经取代或未经取代的杂芳基。

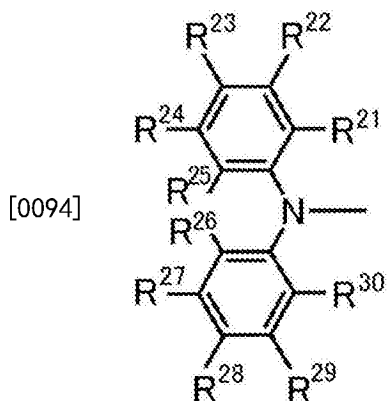
[0089] 通式(2)中,  $R^{11}$ 与 $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 与 $R^{13}$ 、 $R^{13}$ 与 $R^{14}$ 、 $R^{14}$ 与 $R^{15}$ 也可相互键合而形成环状结构。环状结构可为芳香环也可为脂肪环,另外,也可为含有杂原子的环状结构,此外,环状结构也可为2环以上的缩合环。作为此处所谓杂原子,优选为选自由氮原子、氧原子及硫原子所组成的群中的杂原子。作为所形成的环状结构的例子,可列举:苯环、萘环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、吡咯环、咪唑环、吡唑环、三唑环、咪唑啉环、恶唑环、异恶唑环、噻唑环、异噻唑环、环己二烯环、环己烯环、环戊烯环、环庚三烯环、环庚二烯环、环庚烯环等。

[0090] 通式(1)的 $R^1$ ~ $R^6$ 可全部相同,也可不同。另外,也可一部分相同。例如可列举 $R^1$ 与 $R^2$ 相同、 $R^3$ 与 $R^4$ 相同、 $R^5$ 与 $R^6$ 相同的情况,或 $R^1$ 、 $R^3$ 与 $R^5$ 相同、 $R^2$ 、 $R^4$ 与 $R^6$ 相同的情况。如果 $R^1$ ~ $R^6$ 全部相同,则具有容易合成的优点。

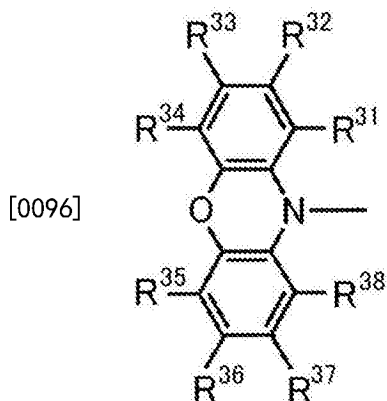
[0091] 通式(1)的 $R^1$ ~ $R^6$ 优选下述通式(3)~(7)中的任一个所表示的基。

[0092] [化10]

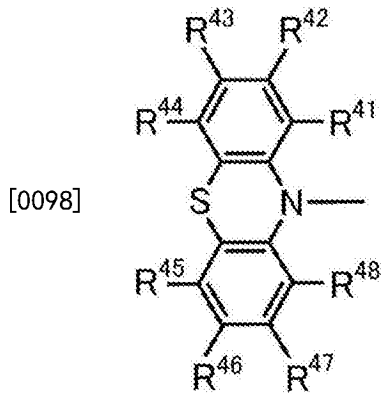
[0093] 通式(3)



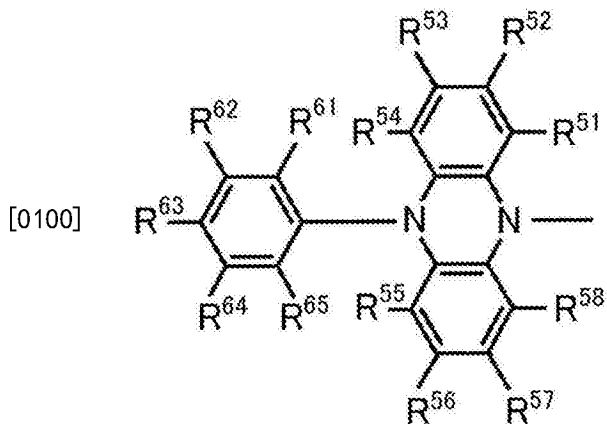
[0095] 通式(4)



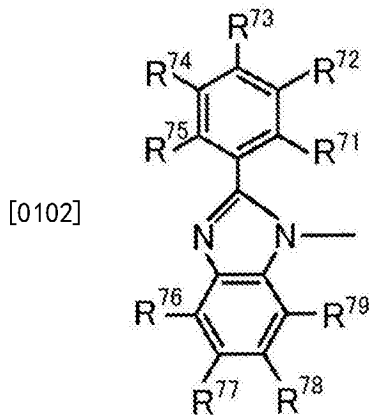
[0097] 通式(5)



[0099] 通式(6)



[0101] 通式(7)



[0103] 通式(3)~(7)中,  $R^{21} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 $R^{71} \sim R^{79}$ 各自独立表示氢原子或取代基。关于此处所谓取代基的说明及优选范围,可参照上述 $R^{11} \sim R^{15}$ 可采用的取代基的说明及优选范围。通式(3)~(7)中的取代基的数量没有特别限制。也优选全部未经取代(即为氢原子)的情况。另外,在通式(3)~(7)的各者中具有2个以上取代基的情况下,其等的取代基可相同也可不同。在通式(3)~(7)中存在取代基的情况下,关于该取代基,如果是通式(3),则优选 $R^{22} \sim R^{24}$ 、 $R^{27} \sim R^{29}$ 中的任一个,如果是通式(4),则优选 $R^{32} \sim R^{37}$ 中的任一个,如果是通式(5),则优选 $R^{42} \sim R^{47}$ 中的任一个,如果是通式(6),则优选 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{62} \sim R^{64}$ 中的任一个,如果是通式(7),则优选 $R^{72} \sim R^{74}$ 、 $R^{77}$ 、 $R^{78}$ 中的任一个。

[0104] 通式(3)~(7)中,  $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{22}$ 与 $R^{23}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 、 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 、 $R^{26}$ 与 $R^{27}$ 、 $R^{27}$ 与 $R^{28}$ 、 $R^{28}$ 与 $R^{29}$ 、 $R^{29}$ 与 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 与 $R^{32}$ 、 $R^{32}$ 与 $R^{33}$ 、 $R^{33}$ 与 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 与 $R^{36}$ 、 $R^{36}$ 与 $R^{37}$ 、 $R^{37}$ 与 $R^{38}$ 、 $R^{41}$ 与 $R^{42}$ 、 $R^{42}$ 与 $R^{43}$ 、

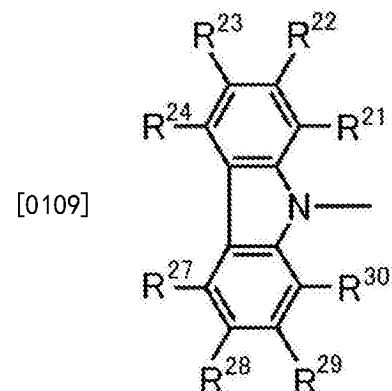
R<sup>43</sup>与R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>与R<sup>46</sup>、R<sup>46</sup>与R<sup>47</sup>、R<sup>47</sup>与R<sup>48</sup>、R<sup>51</sup>与R<sup>52</sup>、R<sup>52</sup>与R<sup>53</sup>、R<sup>53</sup>与R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>与R<sup>56</sup>、R<sup>56</sup>与R<sup>57</sup>、R<sup>57</sup>与R<sup>58</sup>、R<sup>61</sup>与R<sup>62</sup>、R<sup>62</sup>与R<sup>63</sup>、R<sup>63</sup>与R<sup>64</sup>、R<sup>64</sup>与R<sup>65</sup>、R<sup>54</sup>与R<sup>61</sup>、R<sup>55</sup>与R<sup>65</sup>、R<sup>71</sup>与R<sup>72</sup>、R<sup>72</sup>与R<sup>73</sup>、R<sup>73</sup>与R<sup>74</sup>、R<sup>74</sup>与R<sup>75</sup>、R<sup>76</sup>与R<sup>77</sup>、R<sup>77</sup>与R<sup>78</sup>、R<sup>78</sup>与R<sup>79</sup>也可相互键合而形成环状结构。关于环状结构的说明及优选例，可参照上述通式(2)中R<sup>11</sup>与R<sup>12</sup>等相互键合而形成的环状结构的说明及优选例。

[0105] 通式(1)的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>优选均为通式(3)~(7)中的任一通式所表示的基。例如，可优选地例示R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>均为通式(3)所表示的基的情况。此时，R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>全部可为相同的基，也可为不同的基。

[0106] 通式(1)的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>优选下述通式(8)所表示的基。通式(8)是通式(3)的R<sup>25</sup>与R<sup>26</sup>以单键相互键合而成的结构。

[0107] [化11]

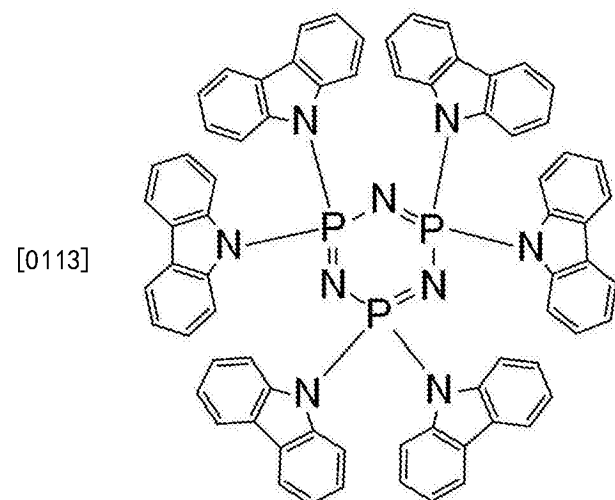
[0108] 通式(8)



[0110] 通式(8)中，R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup>、R<sup>27</sup>~R<sup>30</sup>各自独立表示氢原子或取代基。R<sup>21</sup>与R<sup>22</sup>、R<sup>22</sup>与R<sup>23</sup>、R<sup>23</sup>与R<sup>24</sup>、R<sup>27</sup>与R<sup>28</sup>、R<sup>28</sup>与R<sup>29</sup>、R<sup>29</sup>与R<sup>30</sup>也可相互键合而形成环状结构。关于取代基的说明及环状结构的说明，可参照通式(2)或通式(3)中的对应记载。

[0111] 作为通式(1)所表示的化合物的优选例，可列举具有下述结构的化合物。存在于下述结构中的氢原子可被取代为取代基。关于取代基的说明及优选范围，可参照通式(2)或通式(3)中的对应记载。

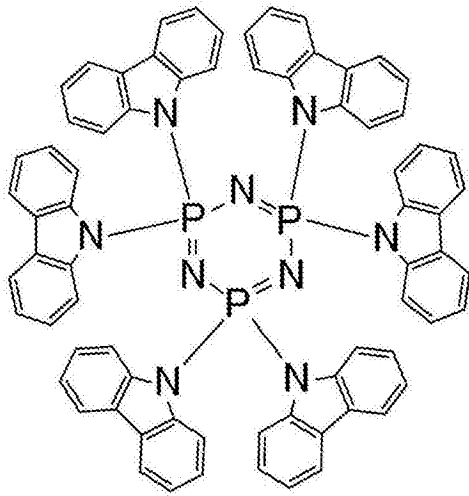
[0112] [化12]



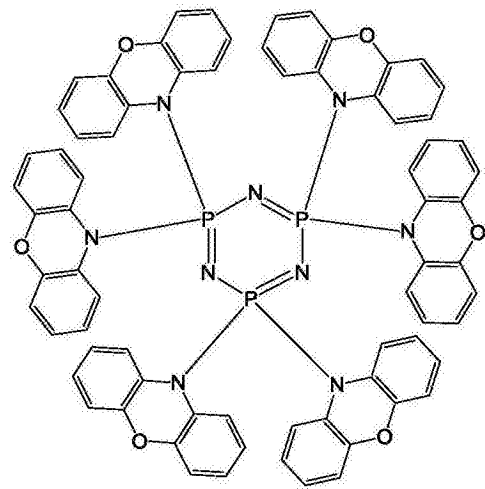
[0114] 以下，例示通式(1)所表示的化合物的具体例。但是，可在本发明中使用的通式(1)

所表示的化合物不应由该等具体例限定性地加以解释。

[0115] [化13]

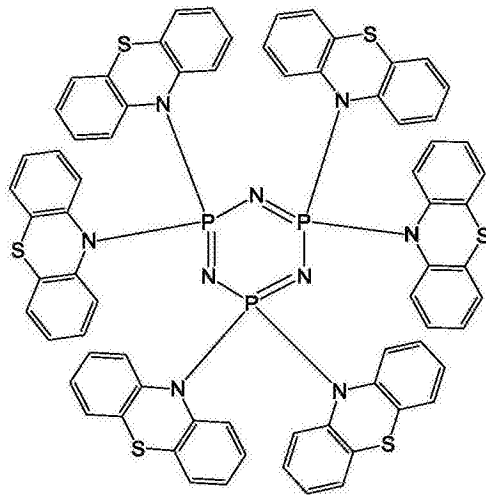


化合物 1

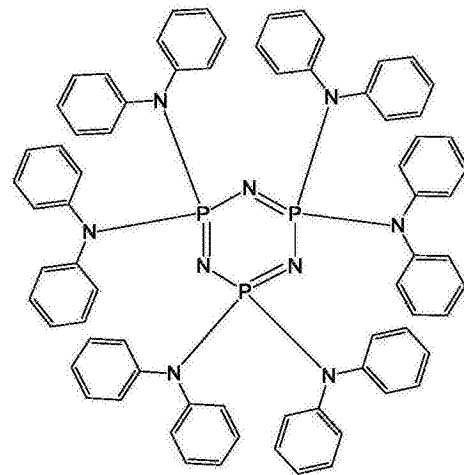


化合物 2

[0116]

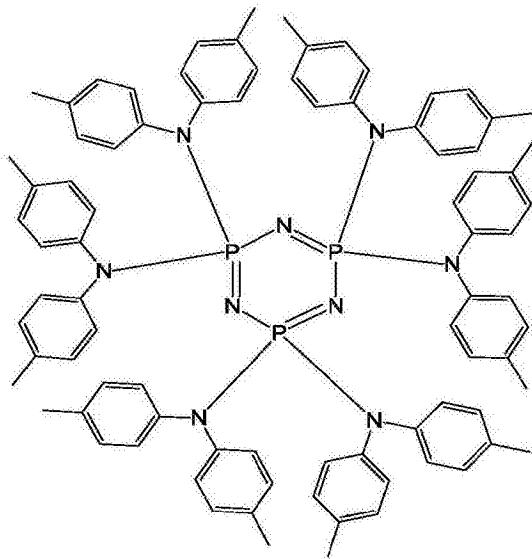


化合物 3

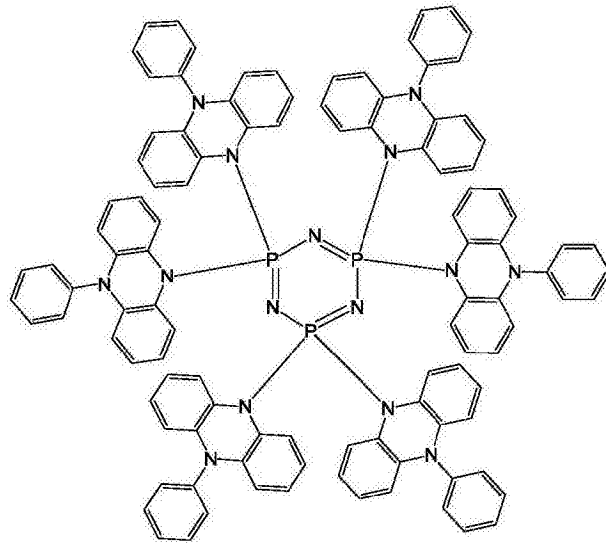


化合物 4

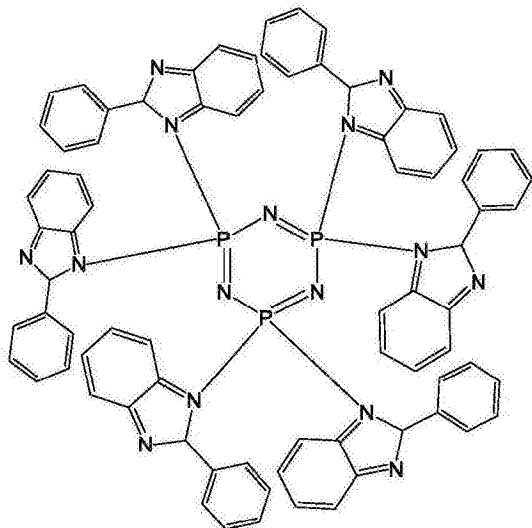
[0117]



化合物 5



化合物 6



化合物 7

[0118] 关于通式(1)所表示的化合物的分子量,例如,在意欲通过蒸镀法将含有通式(1)所表示的化合物的有机层制膜而利用的情况下,优选1500以下,更优选1200以下,进而优选1000以下,进而更优选800以下。分子量的下限值为通式(1)所表示的最小化合物的分子量。

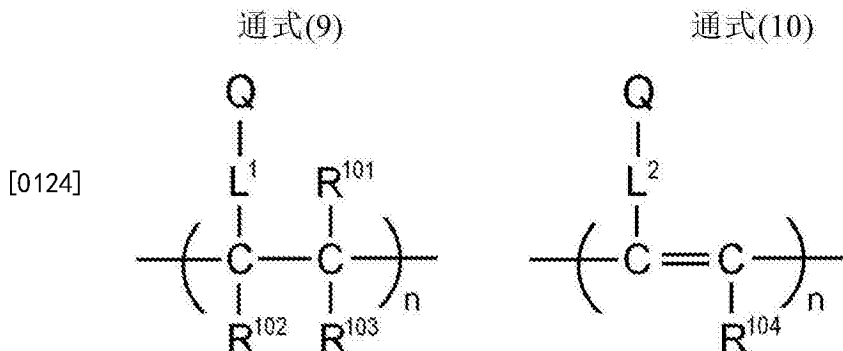
[0119] 通式(1)所表示的化合物无论分子量如何,均可通过涂布法进行成膜。如果使用涂布法,则即便为分子量相对高的化合物也可进行成膜。

[0120] 也考虑使用本发明,将分子内包含多个通式(1)所表示的结构的化合物用作发光材料。

[0121] 例如,考虑使用通过预先使通式(1)所表示的结构中存在聚合性基并使该聚合性基聚合而获得的聚合物作为发光材料。具体而言,考虑准备在通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 的任一个中含有聚合性官能基的单体,使其均聚合或与其他单体一并共聚合,而获得具有重复单元的聚合物,并使用该聚合物作为发光材料。或者,也考虑通过使具有通式(1)所表示的结构的化合物彼此偶联,而获得二聚物或三聚物,并使用该等作为发光材料。

[0122] 作为具有包含通式(1)所表示的结构的重单元的聚合物的例子,可列举包含下述通式(9)或(10)所表示的结构 of 的聚合物。

[0123] [化14]



[0125] 通式(9)及(10)中,Q表示包含通式(1)所表示的结构 of 的基, $L^1$ 及 $L^2$ 表示连结基。连结基的碳数优选0~20,更优选1~15,进而优选2~10。连结基优选具有 $-X^{11}-L^{11}-$ 所表示的结构 of 的连结基。此处, $X^{11}$ 表示氧原子或硫原子,优选氧原子。 $L^{11}$ 表示连结基,优选经取代或未经取代的烷撑、或经取代或未经取代的芳撑,更优选碳数1~10的经取代或未经取代的烷撑、或经取代或未经取代的苯撑。

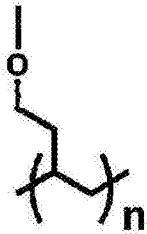
[0126] 通式(9)及(10)中, $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ 及 $R^{104}$ 各自独立表示取代基。优选碳数1~6的经取代或未经取代的烷基、碳数1~6的经取代或未经取代的烷氧基、卤素原子,更优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基、氟原子、氯原子,进而优选碳数1~3的未经取代的烷基、碳数1~3的未经取代的烷氧基。

[0127]  $L^1$ 及 $L^2$ 所表示的连结基可键合在构成Q的通式(1)的结构 of 的 $R^1 \sim R^6$ 的任一个、通式(2)的结构 of 的 $R^7$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ 的任一个、通式(3)的结构 of 的 $R^{21} \sim R^{30}$ 的任一个、通式(4)的结构 of 的 $R^{31} \sim R^{38}$ 的任一个、通式(5)的结构 of 的 $R^{41} \sim R^{48}$ 的任一个、通式(6)的结构 of 的 $R^{51} \sim R^{58}$ 、 $R^{61} \sim R^{65}$ 的任一个、通式(7)的结构 of 的 $R^{71} \sim R^{78}$ 的任一个。也可相对于1个Q使2个以上连结基连结而形成交联结构或网状结构。

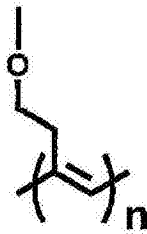
[0128] 作为重复单元的具体结构例,可列举下述式(11)~(14)所表示的结构。

[0129] [化15]

式(11)

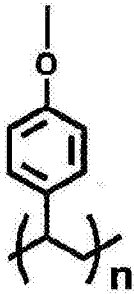


式(12)

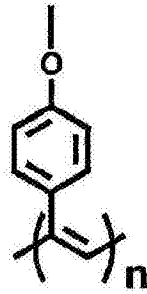


[0130]

式(13)



式(14)



[0131] 具有包含该等式 (11) ~ (14) 的重复单元的聚合物可通过如下方式合成: 将羟基导入至通式 (1) 的结构中的  $R^1 \sim R^6$  的任一个上, 将其作为连结基与下述化合物进行反应而导入聚合性基, 并使该聚合性基进行聚合。

[0132] [化16]



[0133]

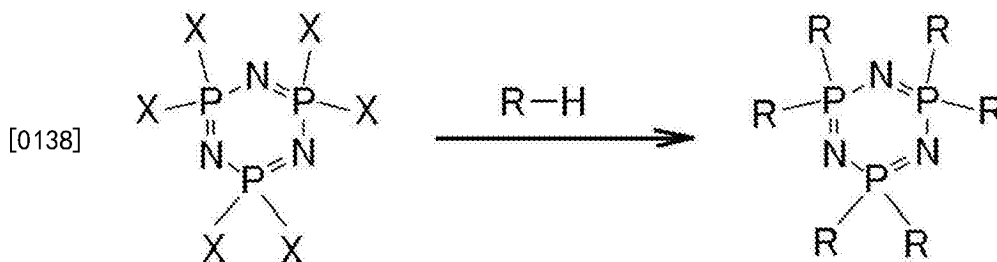


[0134] 分子内包含通式 (1) 所表示的结构 of 的聚合物可为仅由具有通式 (1) 所表示的结构 of 的重复单元所构成的聚合物, 也可为包含具有除此以外的结构的重复单元的聚合物。另外, 聚合物中所包含的具有通式 (1) 所表示的结构 of 的重复单元可为 1 种, 也可为 2 种以上。作为不具有通式 (1) 所表示的结构 of 的重复单元, 可列举由通常的共聚合所使用的单体衍生而成的重复单元。例如, 可列举由乙烯、苯乙烯等具有乙烯性不饱和键的单体衍生所获得的重复单元。

[0135] [通式 (1) 所表示的化合物的合成方法]

[0136] 通式 (1) 所表示的化合物可通过组合现有的反应而合成。例如可按照以下的流程合成。

[0137] [化17]



[0139] 上式中的R与通式(1)的 $R^1 \sim R^6$ 的定义相同。在上述流程中,表示 $R^1 \sim R^6$ 全部相同的化合物的合成法。X表示卤素原子,可列举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,优选氯原子、溴原子。

[0140] 上述流程中的反应是使用公知的偶联反应,可适当选择并使用公知的反应条件。例如,可通过在DMF中使用NaH而合成。另外,通式(1)所表示的化合物也可通过组合其他公知的合成反应而合成。

[0141] [通式(1)所表示的化合物的利用]

[0142] 通式(1)所表示的化合物作为电荷传输材料有用。尤其是作为惯常与作为掺杂剂的发光材料组合使用的主体材料有用。同时含有通式(1)所表示的化合物及发光材料的薄膜可实现高发光效率或亮度。通式(1)所表示的化合物尤其就通过与蓝色发光材料组合使用而可实现高蓝色发光效率或亮度方面而言优选。为了与上述蓝色发光材料组合而实现高发光效率或亮度,必须使T1能阶高且能带隙大。一般而言,T1能阶高的材料有热稳定性差的问题。上述非专利文献1(Chem.Mater., 2011, 23 (22), 4947-4953)中所记载的环三磷腈化合物虽然T1能阶高,但热稳定性难言达到充分令人满意的程度。先前并未揭示对此的解决对策,但本发明等所提出的通式(1)所表示的化合物兼具不仅T1能阶高而且热稳定性也高的优异特征。通式(1)所表示的化合物的热分解温度优选 $330^\circ\text{C}$ 以上,更优选 $350^\circ\text{C}$ 以上,进而优选 $380^\circ\text{C}$ 以上。此外,此处所谓热分解温度是在加热化合物时可见5重量%以上的重量减少的温度。

[0143] 通式(1)所表示的化合物在热稳定性方面高,所以具有对薄膜形成或有机发光元件的制造步骤的应用性高的优点。另外,通式(1)所表示的化合物是可降低相对分子量,所以就容易升华方面而言也具有制造适性。例如,如专利文献1(日本专利特开2011-525047号公报)中所记载的经6个唑啉-9-基取代的六苯基环三磷腈由于升华性差,所以在实际工业领域中的应用范围受到限定,工业上的利用性低。

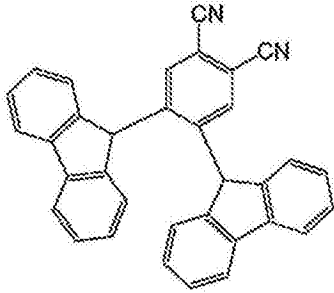
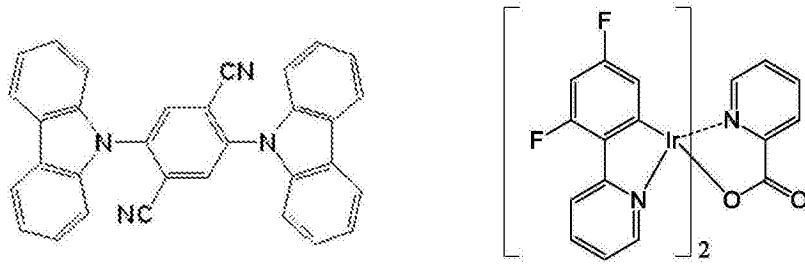
[0144] 通式(1)所表示的化合物具备上述特征,而且也具有与发光材料一同形成薄膜时可实现高发光效率或亮度的特征。通式(1)所表示的化合物的HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital,最高占据分子轨道)的能阶足够深。例如,即便与上述经6个唑啉-9-基取代的六苯基环三磷腈相比,HOMO的能阶也明显更深。因此,通式(1)所表示的化合物的能带隙变得相对大,作为对于蓝色发光材料的主体材料极有效。通式(1)所表示的化合物的能带隙优选 $3.0\text{eV}$ 以上,更优选 $3.5\text{eV}$ 以上,进而优选 $3.8\text{eV}$ 以上。

[0145] 与通式(1)所表示的化合物组合使用的发光材料可为磷光发光材料,可为荧光发光材料,也可为发出延迟荧光者。尤其是如果与发出延迟荧光的发光材料(延迟荧光体)组合,则可显著提高发光效率或亮度。如果以有机电致发光元件为例说明其原理,则如下所述。

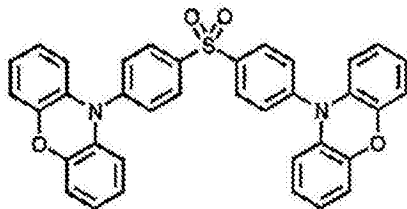
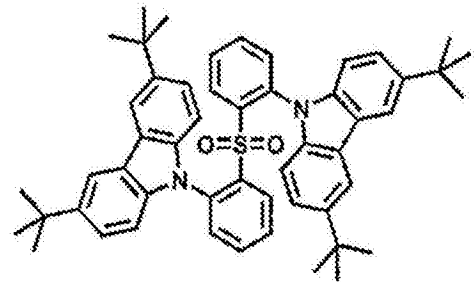
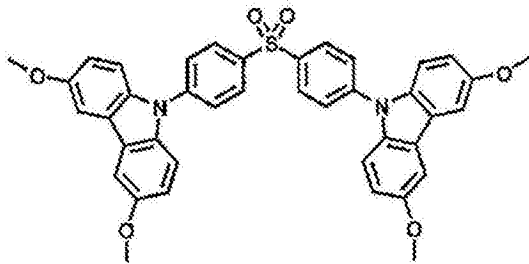
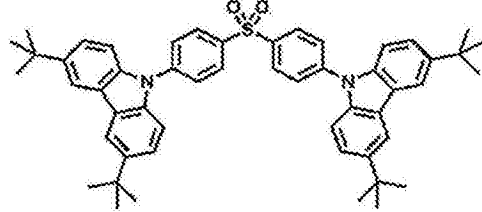
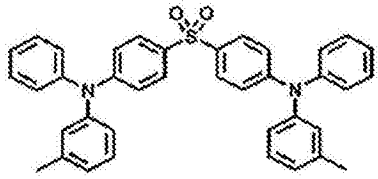
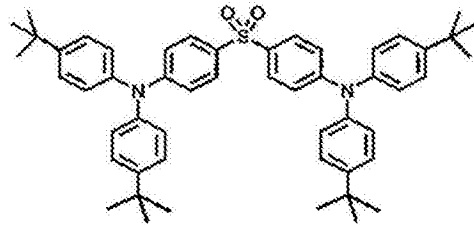
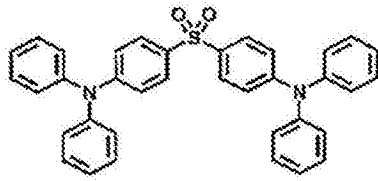
[0146] 在有机电致发光元件中,自正负两电极向发光材料注入载子,产生激发状态的发光材料,而使其发光。通常,在载子注入型有机电致发光元件的情况下,在所产生的激子中,被激发为激发单重态者为25%,剩余75%被激发为激发三重态。因此,利用来自激发三重态的发光即磷光时,能量利用效率高。然而,由于激发三重态的寿命长,所以会发生激发状态的饱和、或由与激发三重态的激子的相互作用所引起的能量失活,一般多数情况下磷光的量子产率不高。另一方面,延迟荧光材料于因系间窜越等而能量跃迁至激发三重态后,通过三重态-三重态湮灭或热能的吸收,而反向系间窜越至激发单重态并放射荧光。在有机电致发光元件中,认为尤其是利用热能吸收的热活化型延迟荧光材料特别有用。在将延迟荧光材料用于有机电致发光元件的情况下,激发单重态的激子照常放射荧光。另一方面,激发三重态的激子吸收装置所发出的热而系间窜越至激发单重态并放射荧光。此时,由于为来自激发单重态的发光,所以虽然为与荧光同波长下的发光,但所产生的光的寿命(发光寿命)因自激发三重态反向系间窜越至激发单重态而变得比通常的荧光或磷光长,因此作为比该等延迟的荧光而被观察到。可将其定义为延迟荧光。如果使用此种热活化型激子跃迁机制,则可通过在载子注入后经过热能的吸收,而将通常仅产生25%的激发单重态化合物的比率提高至25%以上。如果使用即便在小于100℃的低温下也发出强荧光及延迟荧光的化合物,则因装置的热会充分地产生自激发三重态系间窜越至激发单重态而放射出延迟荧光,因此可显著提高发光效率。

[0147] 可与通式(1)所表示的化合物组合使用的发光材料优选蓝色发光材料,也可组合使用发出除此以外的颜色的光的发光材料。作为蓝色发光材料,可使用先前公知者。例如,可列举香豆素、茈、茈、葱、对双(2-苯基乙烯基)苯或该等的衍生物。作为可与通式(1)所表示的化合物组合使用的具体发光材料,可优选地例示以下的化合物。

[0148] [化18]



[0149]



[0150] [有机发光元件]

[0151] 通过使用本发明的通式(1)所表示的化合物作为电荷传输材料或发光层的主体材料,可提供有机光致发光元件(有机PL元件)或有机电致发光元件(有机EL元件)等优异的有机发光元件。此时,本发明的通式(1)所表示的化合物也可作为所谓辅助掺杂剂而具有辅助

发光层中所含的其他发光材料发光的功能。即,发光层中所含的本发明的通式(1)所表示的化合物可为具有发光层中所含的主体材料的最低激发单重态能阶与发光层中所含的其他发光材料的最低激发单重态能阶间的最低激发单重态能阶的化合物。

[0152] 有机光致发光元件具有在基板上至少形成有发光层的构造。另外,有机电致发光元件具有至少形成有阳极、阴极、及阳极与阴极之间的有机层的构造。有机层至少包含发光层,可仅由发光层构成,也可除发光层以外还具有1层以上有机层。作为此种其他有机层,可列举电洞传输层、电洞注入层、电子阻挡层、电洞阻挡层、电子注入层、电子传输层、激子阻挡层等。电洞传输层也可具有电洞注入功能的电洞注入传输层,电子传输层也可具有电子注入功能的电子注入传输层。将具体的有机电致发光元件的构造例示于图1。在图1中,1表示基板,2表示阳极,3表示电洞注入层,4表示电洞传输层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。

[0153] 以下,对有机电致发光元件的各构件及各层进行说明。此外,基板与发光层的说明也适用于有机光致发光元件的基板与发光层。

[0154] (基板)

[0155] 本发明的有机电致发光元件优选由基板支撑。关于该基板,没有特别限制,只要为先前有机电致发光元件中惯用的基板即可,例如可使用由玻璃、透明塑料、石英、硅等构成者。

[0156] (阳极)

[0157] 作为有机电致发光元件的阳极,可优选使用将功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及该等的混合物作为电极材料的阳极。作为此种电极材料的具体例,可列举Au等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等导电性透明材料。另外,也可使用ID1X0(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等非晶质且可制作透明导电膜的材料。关于阳极,可利用蒸镀或溅镀等方法将该等电极材料形成为薄膜,并通过光微影法而形成所需形状的图案,或者在不太需要图案精度的情况下(约100μm以上),也可在上述电极材料的蒸镀或溅镀时隔着所需形状的掩膜而形成图案。或者,在使用有机导电性化合物之类的可涂布材料的情况下,也可使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在自该阳极撷取发光的情况下,理想的是使透过率大于10%,另外,作为阳极的薄层电阻优选数百Ω/□以下。此外,膜厚也因材料而有所不同,通常在10~1000nm、优选10~200nm的范围内选择。

[0158] (阴极)

[0159] 另一方面,作为阴极,可使用将功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及该等的混合物作为电极材料的阴极。作为此种电极材料的具体例,可列举: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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、铟/锂/铝混合物、稀土金属等。在该等中,就电子注入性及对氧化等的耐久性的方面而言,优选电子注入性金属与功函数的值大于其且稳定的金属即第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、锂/铝混合物、铝等。阴极可通过通过蒸镀或溅镀等方法将该等电极材料形成为薄膜而制作。另外,作为阴极的薄层电阻,优选数百Ω/□以下,膜厚通常在10nm~5μm,优选50~200nm的范围内选择。此外,为了使所发出的光透过,只要有机电致发光元件的阳极或阴极的任一个为透明或半透明,则发光亮度提高而适宜。

[0160] 另外,通过将阳极的说明中所列举的导电性透明材料用于阴极,可制作透明或半透明的阴极,通过应用其,可制作阳极与阴极两者具有透过性的元件。

[0161] (发光层)

[0162] 发光层是通过自阳极及阴极各者注入的电洞及电子再结合而产生激子后进行发光的层,可在发光层中单独使用发光材料,但优选含有发光材料及主体材料。作为主体材料,可使用选自通式(1)所表示的化合物群中的1种或2种以上。为了使本发明的有机电致发光元件及有机光致发光元件表现出高发光效率,重要的是将发光材料中所产生的单重态激子及三重态激子封入发光材料中。因此,优选在发光层中除发光材料以外还使用通式(1)所表示的主体材料。作为主体材料,可使用激发单重态能量、激发三重态能量的至少任一个具有高于发光材料的值的有机化合物。其结果为,可将发光材料中所产生的单重态激子及三重态激子封入发光材料的分子中,而可充分地提升其发光效率。但是,即便无法充分地封入单重态激子及三重态激子,也有可获得高发光效率的情况,因此只要为可实现高发光效率的主体材料,则可无特别限制地用于本发明。在本发明的有机发光元件或有机电致发光元件中,发光是由发光层中所含的发光材料所产生。该发光可为磷光、荧光发光及延迟荧光发光中的任一个,也可包含该等中的多种。但是,也可为发光的一部分或部分来自主体材料的发光。

[0163] 在使用主体材料的情况下,作为发光材料的化合物在发光层中的含量优选0.1重量%以上,更优选1重量%以上,另外,优选50重量%以下,更优选20重量%以下,进而优选10重量%以下。

[0164] 作为发光层中的主体材料,优选具有电洞传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化,并且具有高玻璃转移温度的有机化合物。

[0165] (注入层)

[0166] 所谓注入层,是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置在电极与有机层间的层,有电洞注入层与电子注入层,可存在于阳极与发光层或电洞传输层之间、及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层可根据需要而设置。

[0167] (阻挡层)

[0168] 阻挡层是可阻挡存在于发光层中的电荷(电子或电洞)及/或激子向发光层外扩散的层。电子阻挡层可配置在发光层及电洞传输层之间,阻挡电子朝向电洞传输层的方向通过发光层。同样,电洞阻挡层可配置在发光层及电子传输层之间,阻挡电洞朝向电子传输层的方向通过发光层。另外,阻挡层可用以阻挡激子向发光层的外侧扩散。即,电子阻挡层、电洞阻挡层也可分别兼具作为激子阻挡层的功能。本说明书中所谓电子阻挡层或激子阻挡层是以包括以一层而具有电子阻挡层及激子阻挡层的功能的层的含义使用。

[0169] (电洞阻挡层)

[0170] 所谓电洞阻挡层,广义而言具有电子传输层的功能。电洞阻挡层具有一面传输电子,一面阻挡电洞到达电子传输层的作用,由此可提高发光层中电子与电洞的再结合概率。作为电洞阻挡层的材料,可根据需要使用下述电子传输层的材料。

[0171] (电子阻挡层)

[0172] 所谓电子阻挡层,广义而言具有传输电洞的功能。电子阻挡层具有一面传输电洞,一面阻挡电子到达电洞传输层的作用,由此可提高发光层中电子与电洞再结合的概率。

[0173] (激子阻挡层)

[0174] 所谓激子阻挡层,是用以阻挡通过在发光层内电洞与电子再结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率地将激子封入发光层内,而可提高元件的发光效率。激子阻挡层可邻接于发光层而插入至阳极侧、阴极侧的任一侧,也可同时插入至两侧。即,在阳极侧具有激子阻挡层的情况下,可在电洞传输层与发光层之间邻接于发光层而插入该层,在阴极侧插入的情况下,可在发光层与阴极之间邻接于发光层而插入该层。另外,在阳极与邻接于发光层的阳极侧的激子阻挡层之间,可具有电洞注入层或电子阻挡层等,在阴极与邻接于发光层的阴极侧的激子阻挡层之间,可具有电子注入层、电子传输层、电洞阻挡层等。在配置阻挡层的情况下,优选用作阻挡层的材料的激发单重态能量及激发三重态能量的至少任一个高于发光材料的激发单重态能量及激发三重态能量。

[0175] (电洞传输层)

[0176] 所谓电洞传输层,包含具有传输电洞的功能的电洞传输材料,电洞传输层可设置单层或多层。

[0177] 作为电洞传输材料,是具有电洞的注入或传输、电子的障壁性的任一个的材料,可为有机物、无机物的任一个。作为可使用的公知的电洞传输材料,例如可列举:三唑衍生物、恶二唑衍生物、咪唑衍生物、呋唑衍生物、吡唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡啶衍生物及吡啶酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、恶唑衍生物、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、苯胺系共聚物、以及导电性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等,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。

[0178] (电子传输层)

[0179] 所谓电子传输层,包含具有传输电子的功能的材料,电子传输层可设置单层或多层。

[0180] 作为电子传输材料(也有兼作电洞阻挡层的情况),只要具有将自阴极注入的电子传输至发光层的功能即可。作为可使用的电子传输层,例如可列举:硝基取代茚衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二酰亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、恶二唑衍生物等。此外,在上述恶二唑衍生物中,将恶二唑环的氧原子取代为硫原子所获得的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基已知的喹恶啉环的喹恶啉衍生物也可用作电子传输材料。此外,也可使用将该等材料导入至高分子链、或将该等材料作为高分子的主链的高分子材料。

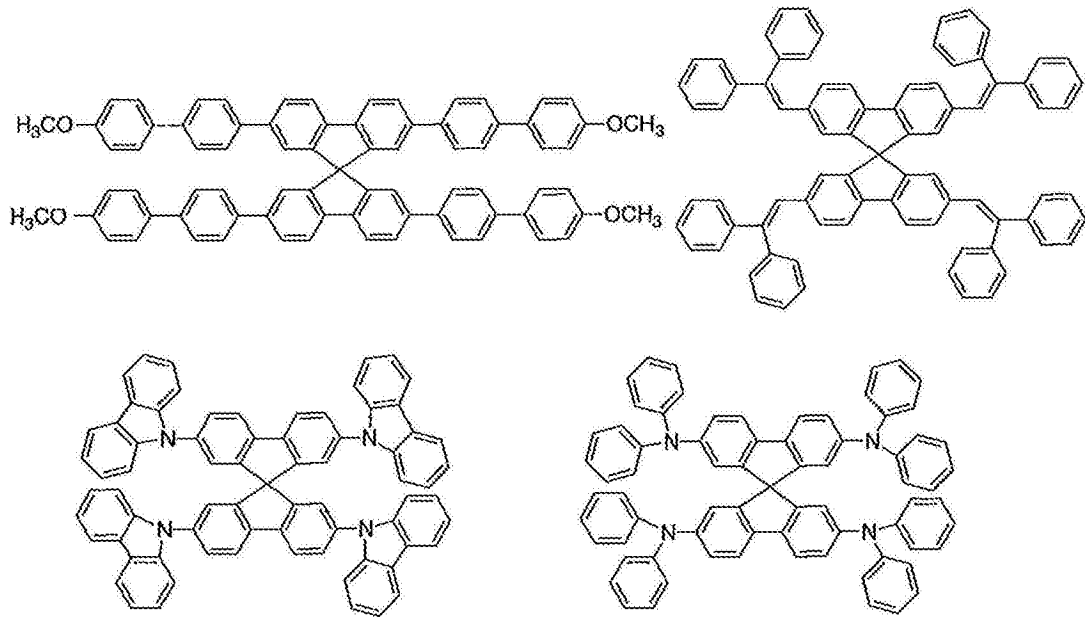
[0181] 在制作有机电致发光元件时,可使用通式(1)所表示的化合物作为发光层的主体材料,也可在其他有机层中用作电荷传输材料。此时,用于发光层的通式(1)所表示的化合物与用于除发光层以外的层的通式(1)所表示的化合物可相同也可不同。例如,也可将通式(1)所表示的化合物用于上述注入层、阻挡层、电洞阻挡层、电子阻挡层、激子阻挡层、电洞传输层、电子传输层等。该等层的制膜方法并无特别限定,也可利用干式制程、湿式制程中的任一种而制作。

[0182] 以下,具体地例示可用于有机电致发光元件的优选材料。但是,可在本发明中使用的材料并不受以下的例示化合物限定性地加以解释。另外,即便为作为具有特定功能的材料而例示的化合物,也可转用作具有其他功能的材料。此外,以下的例示化合物的结构式

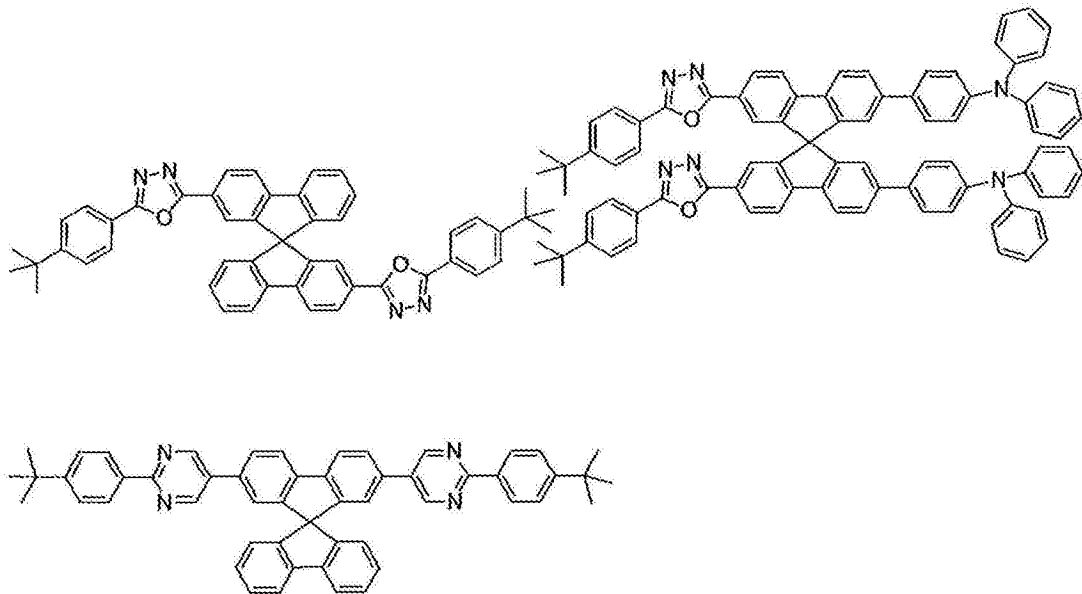
中,  $R_1, R_2 \sim R_7$  各自独立表示氢原子或取代基,  $n$  表示 3~5 的整数。

[0183] 首先, 在将通式 (1) 所表示的化合物用于除发光层以外的层的情况下, 列举可用作发光层的主体材料的化合物的具体例。

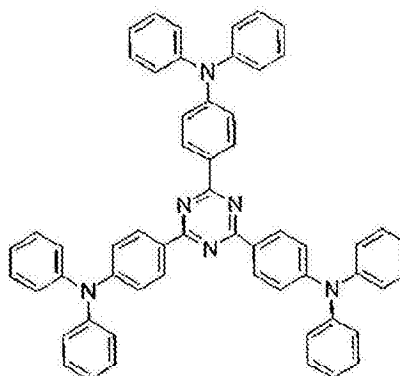
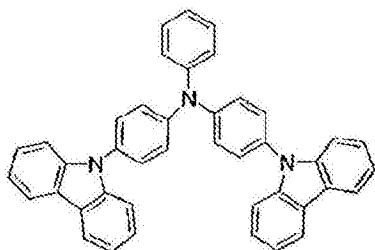
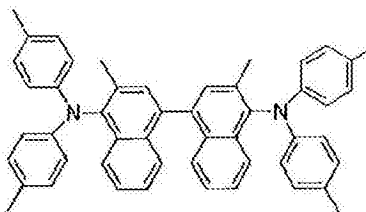
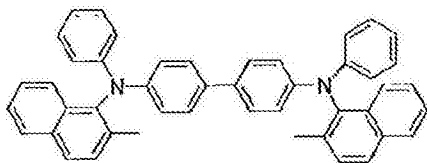
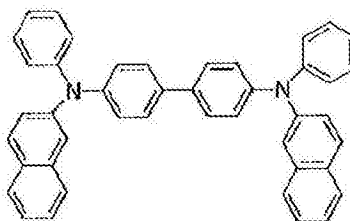
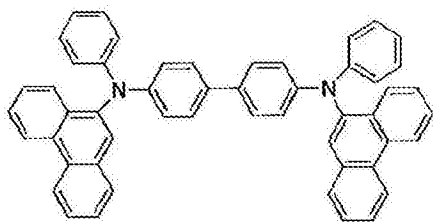
[0184] [化19]



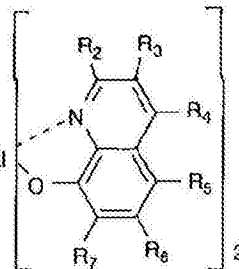
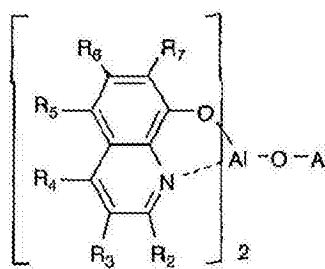
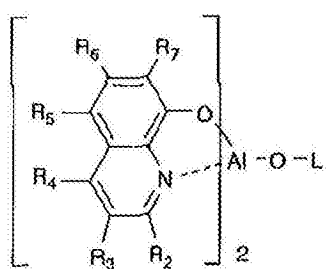
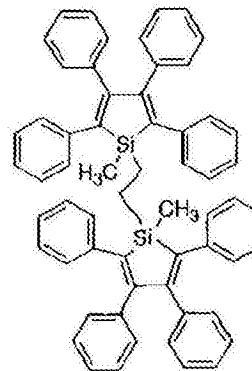
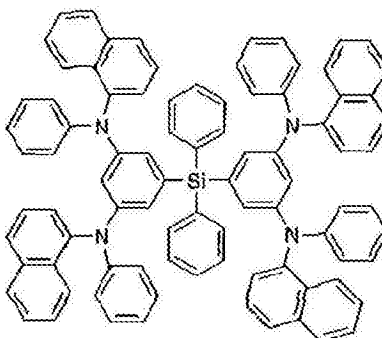
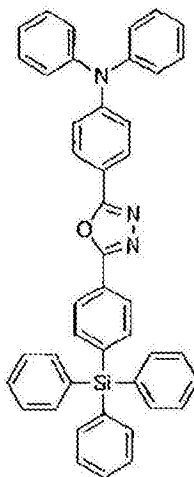
[0185]



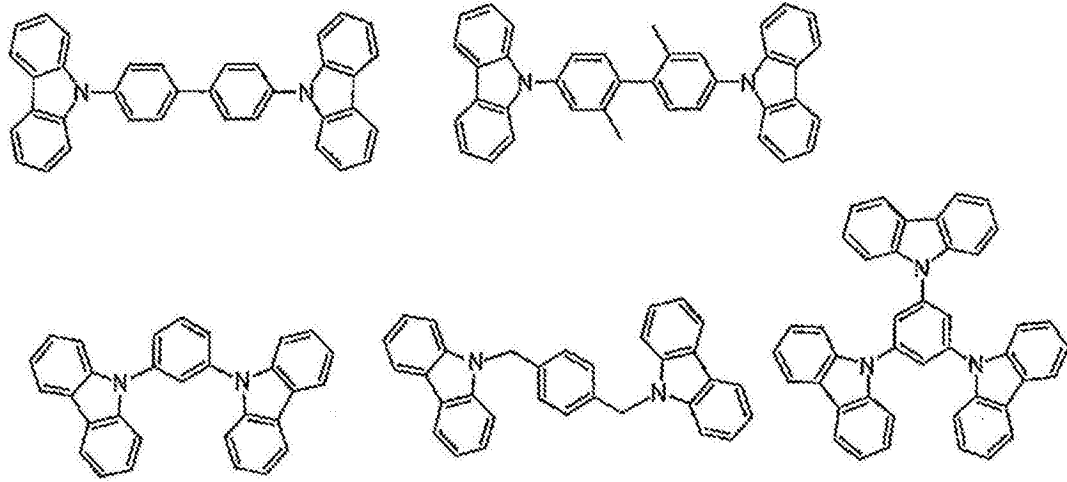
[0186] [化20]



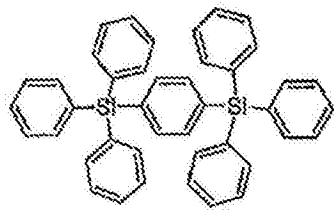
[0187]



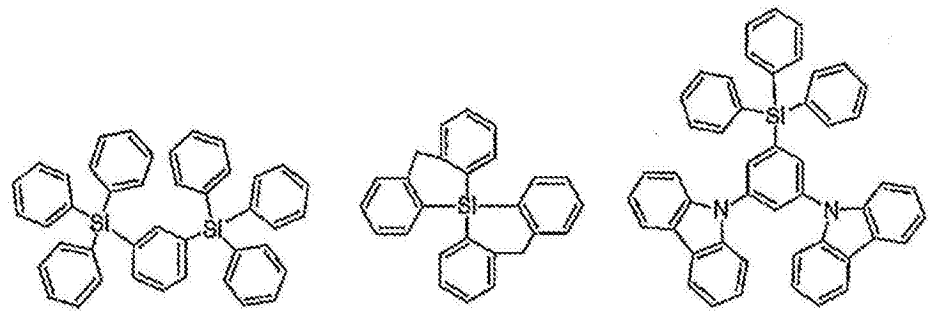
[0188] [化21]

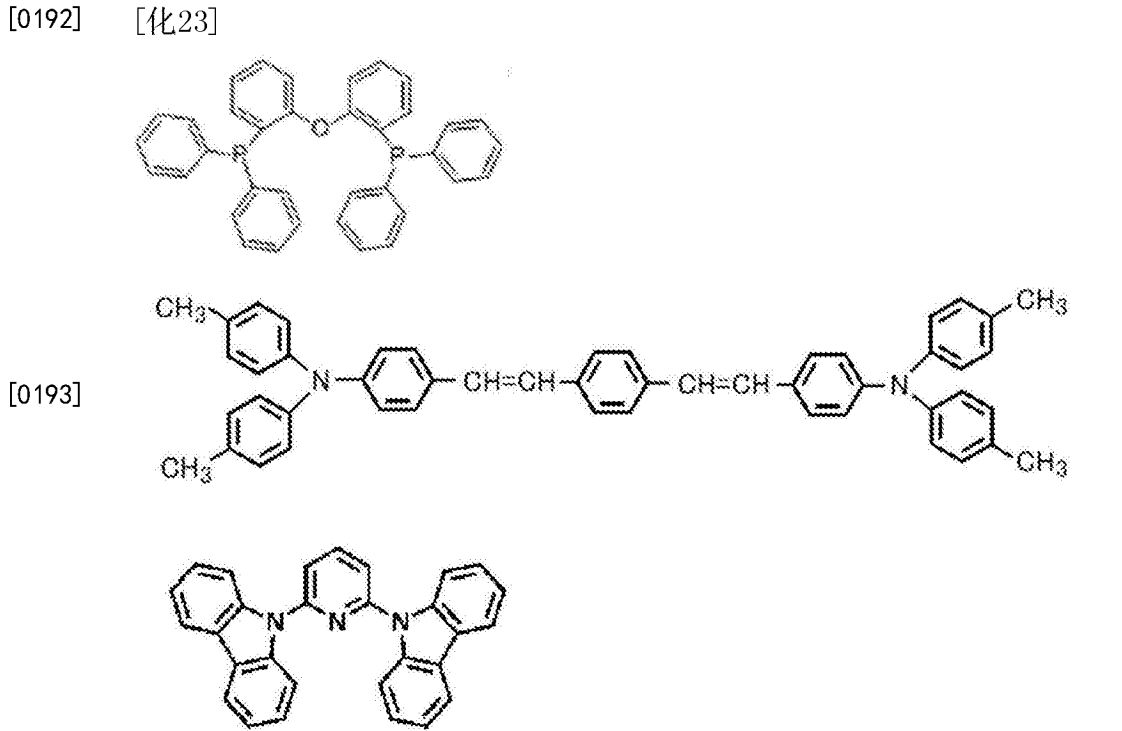
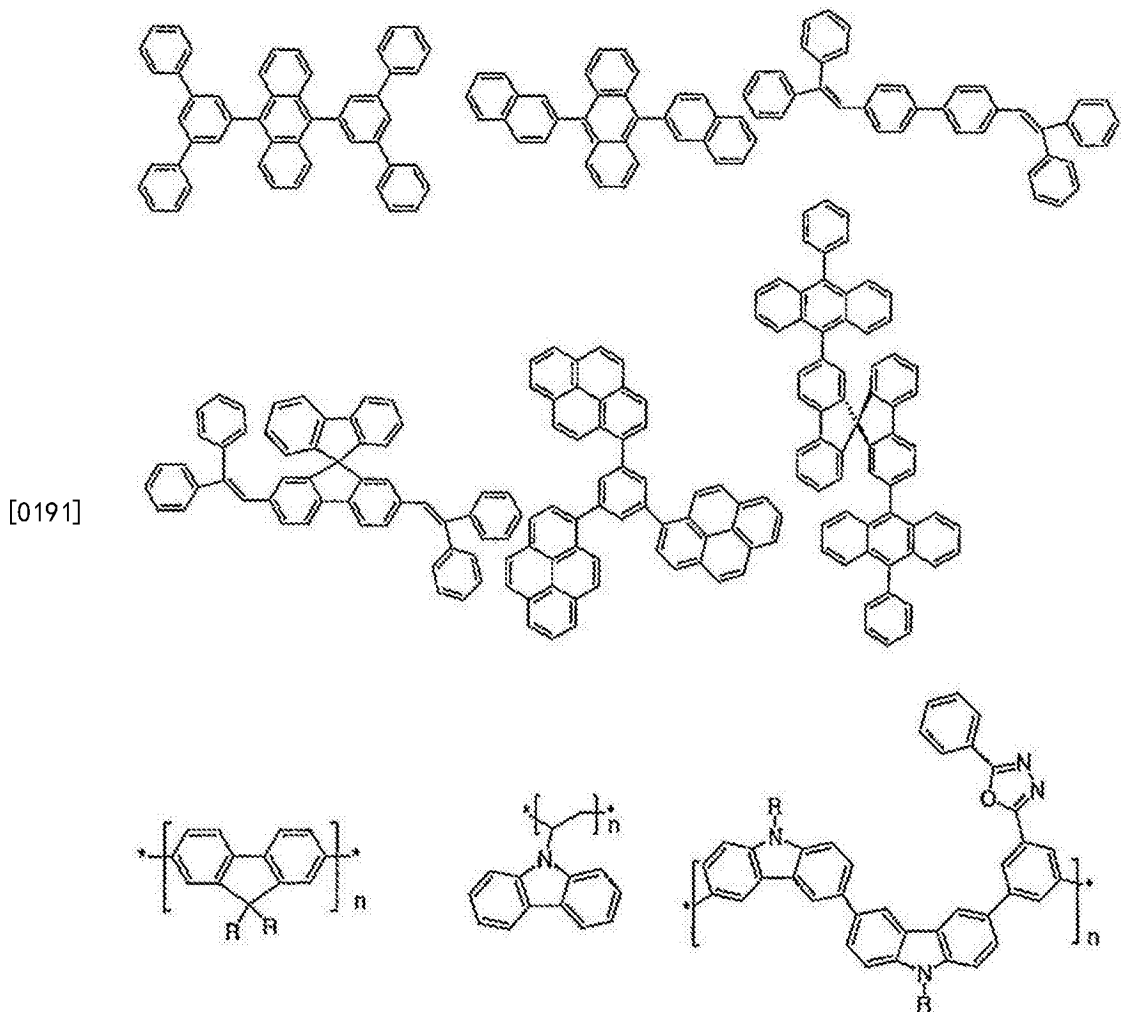


[0189]



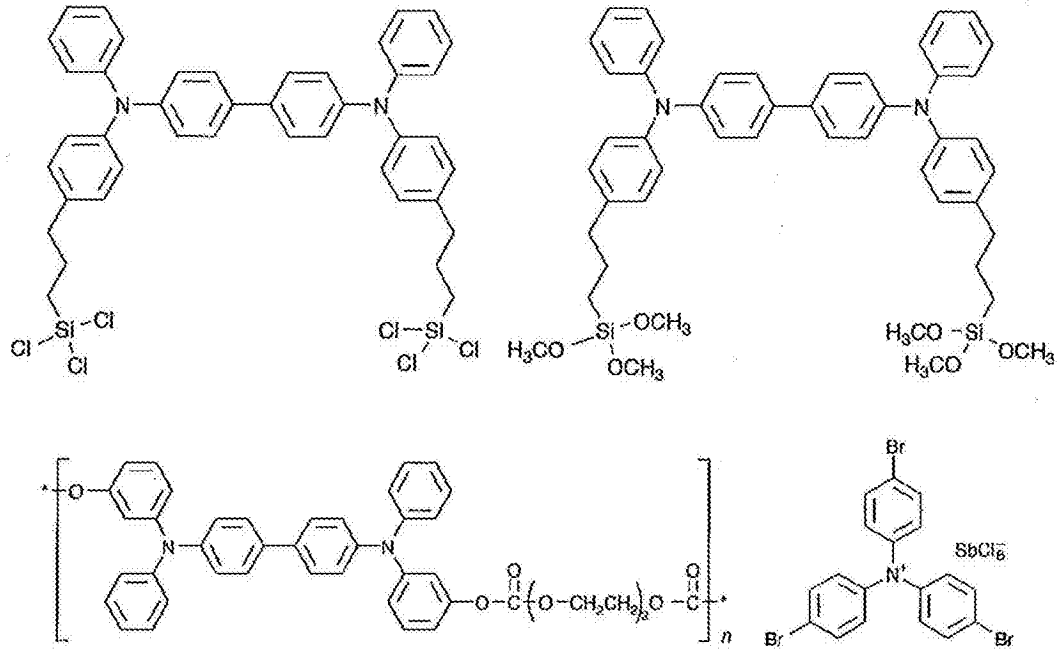
[0190] [化22]



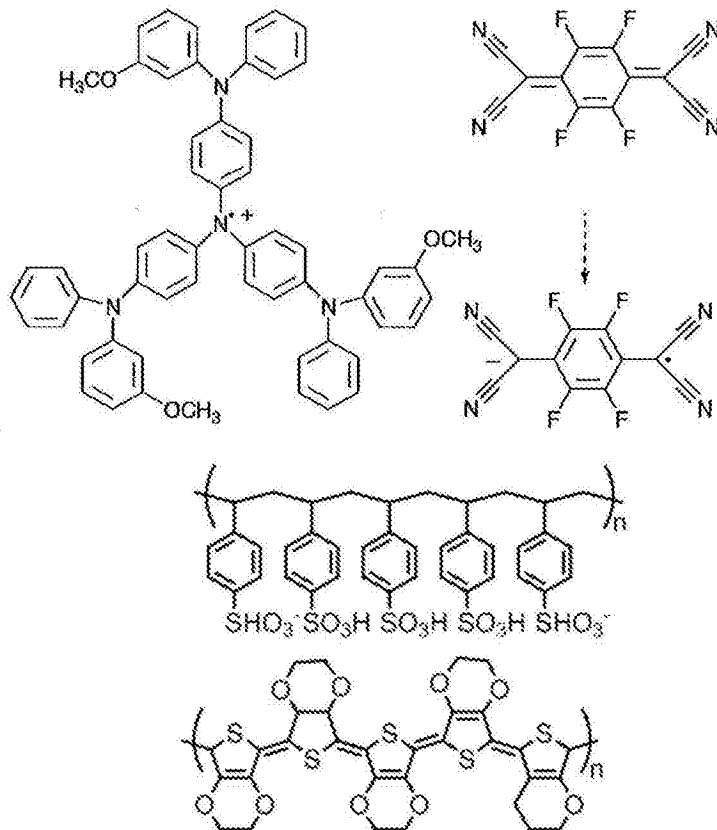


继而,列举可用作电洞注入材料的优选化合物例。

[0195] [化24]

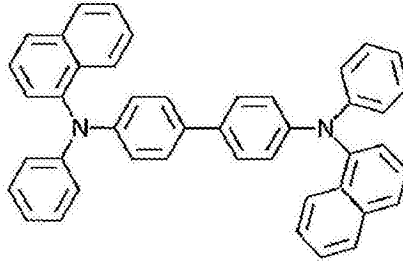
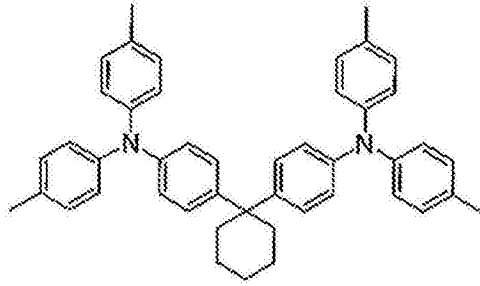


[0196]

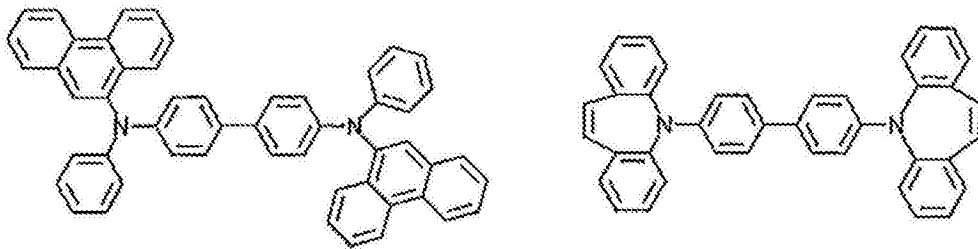
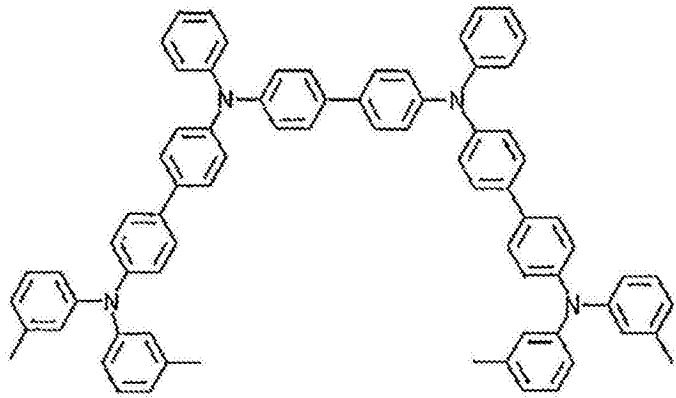


[0197] 继而,列举可用作电洞传输材料的优选化合物例。

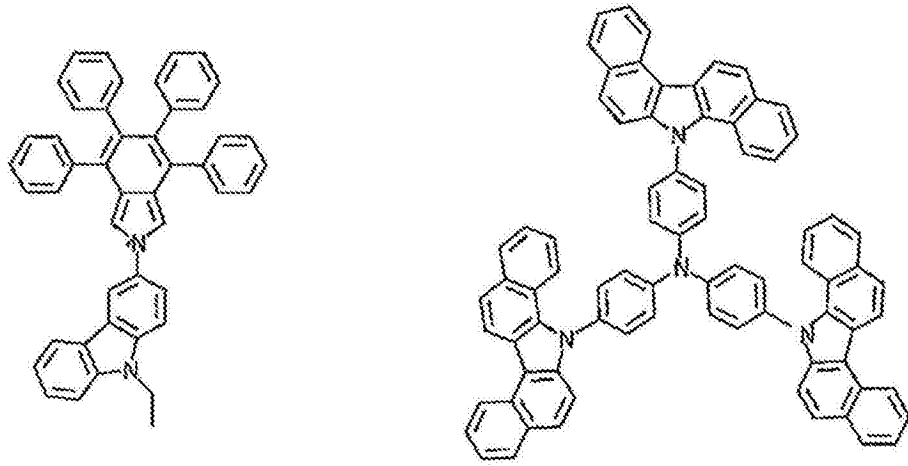
[0198] [化25]



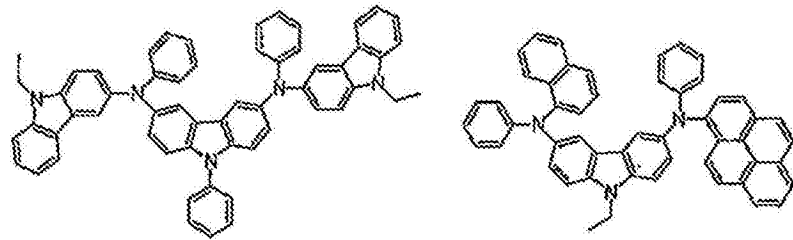
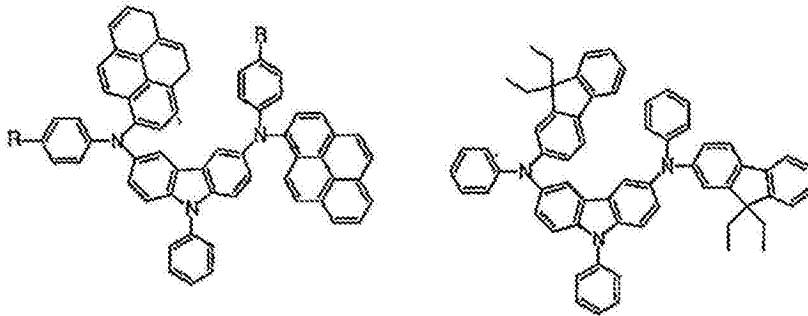
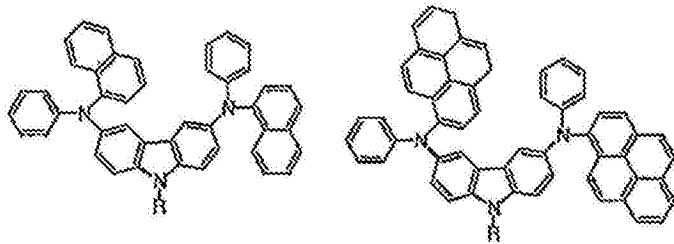
[0199]



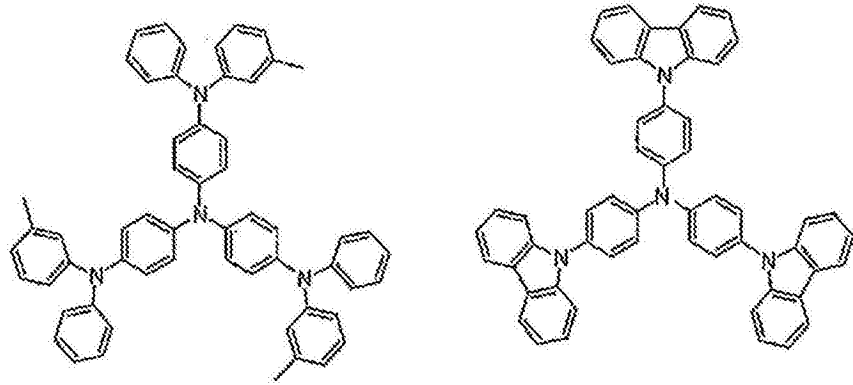
[0200] [化26]



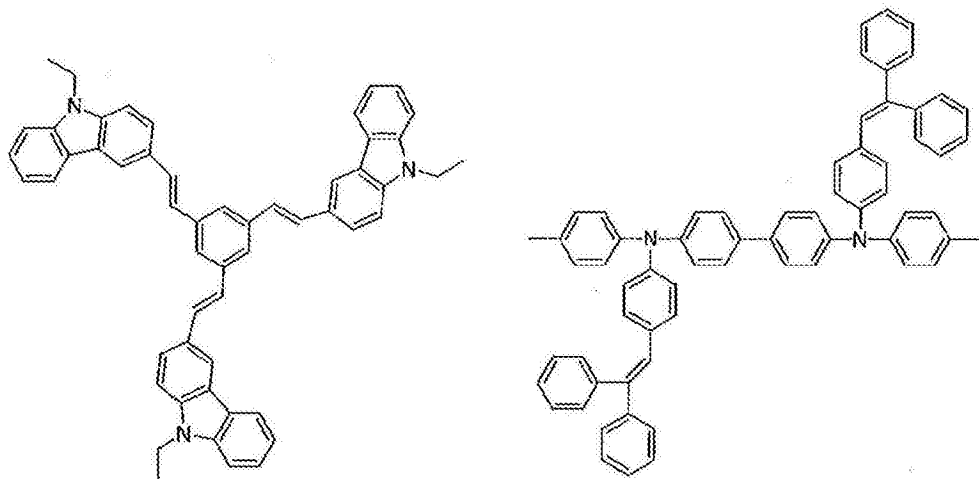
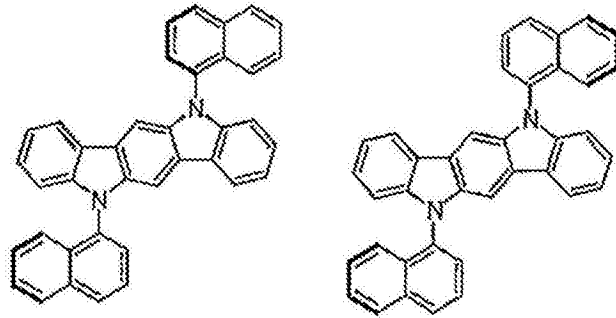
[0201]



[0202] [化27]

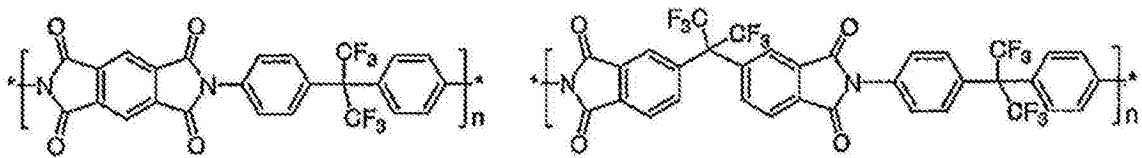
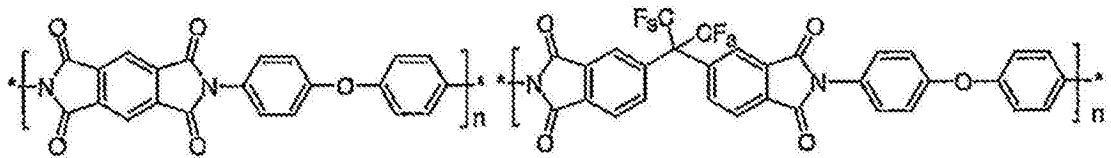
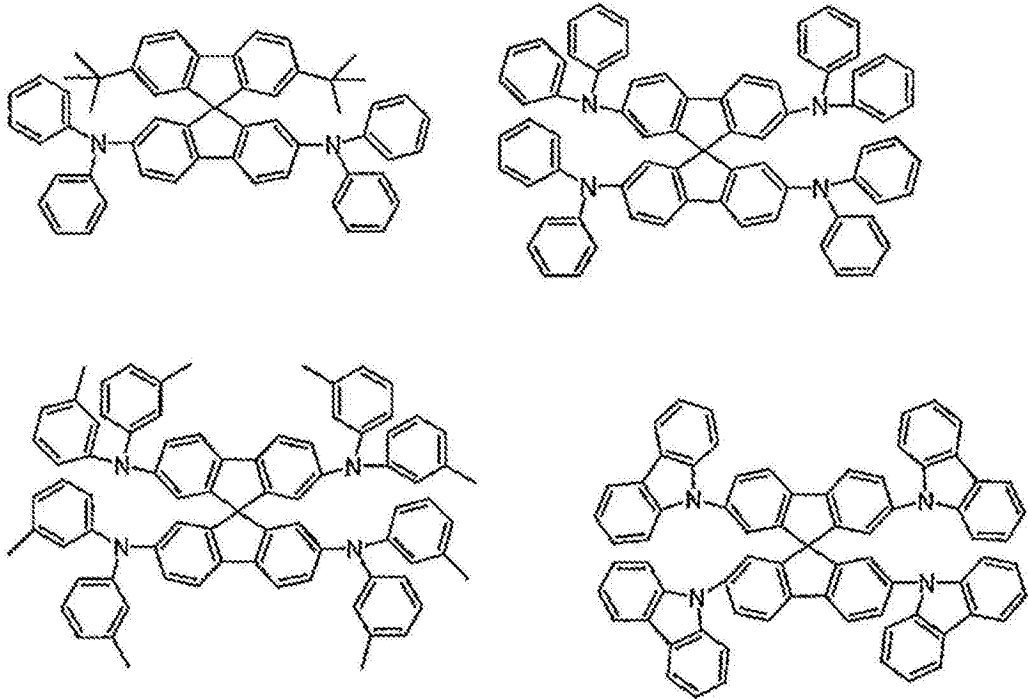


[0203]

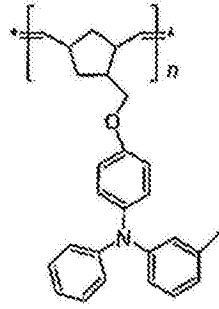


[0204] [化28]

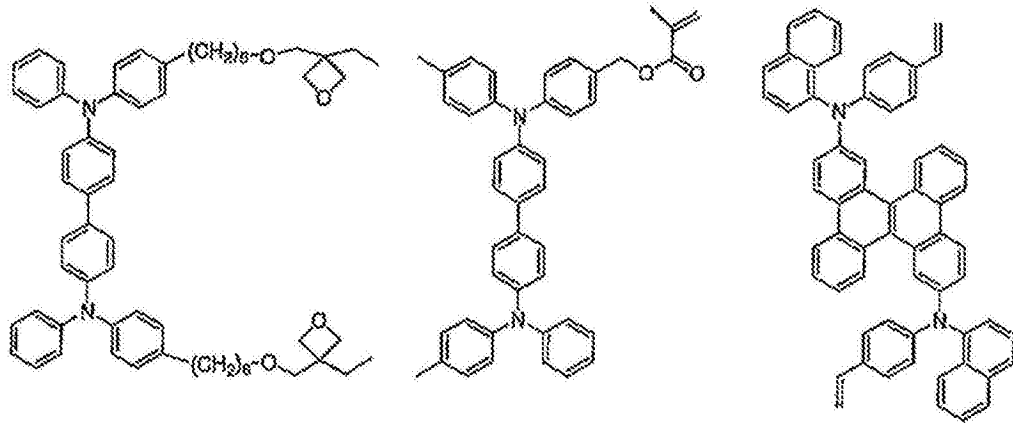
[0205]



[0206] [化29]

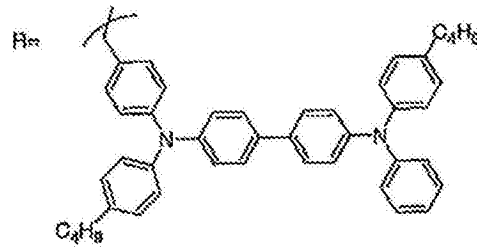


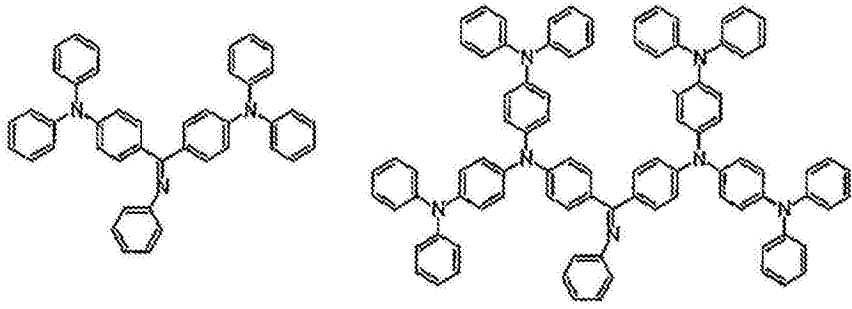
[0207]



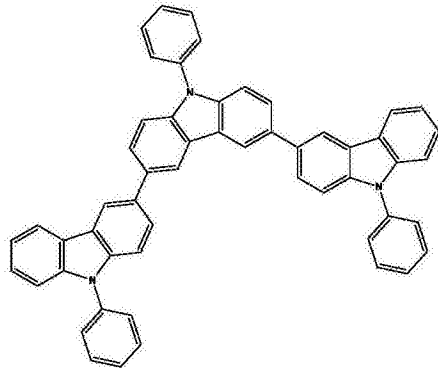
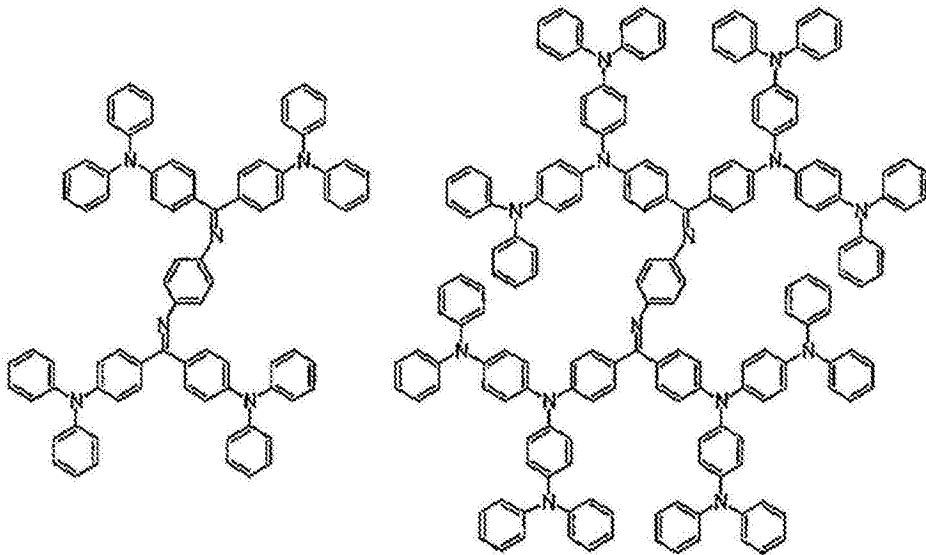
[0208]

[化30]



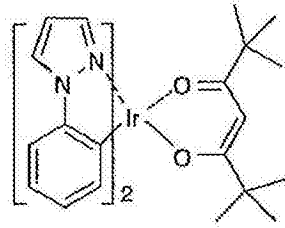


[0209]

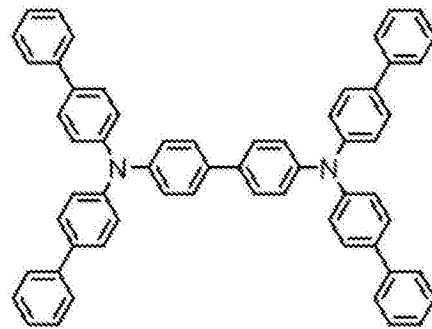
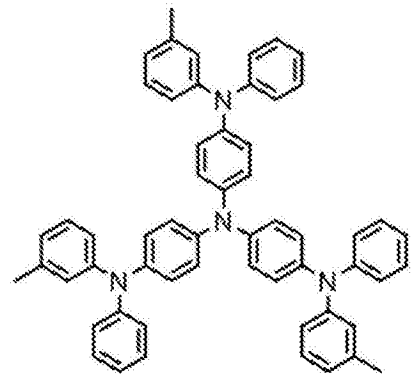
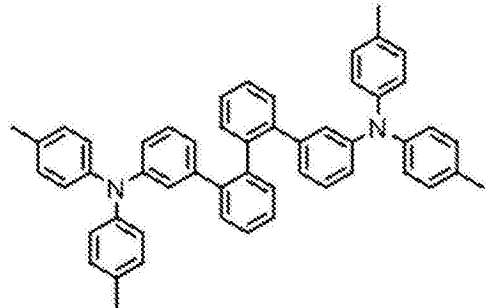
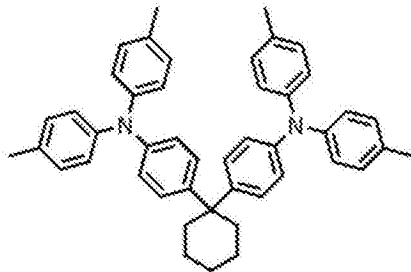


[0210] 继而,列举可用作电子阻挡材料的优选化合物例。

[0211] [化31]



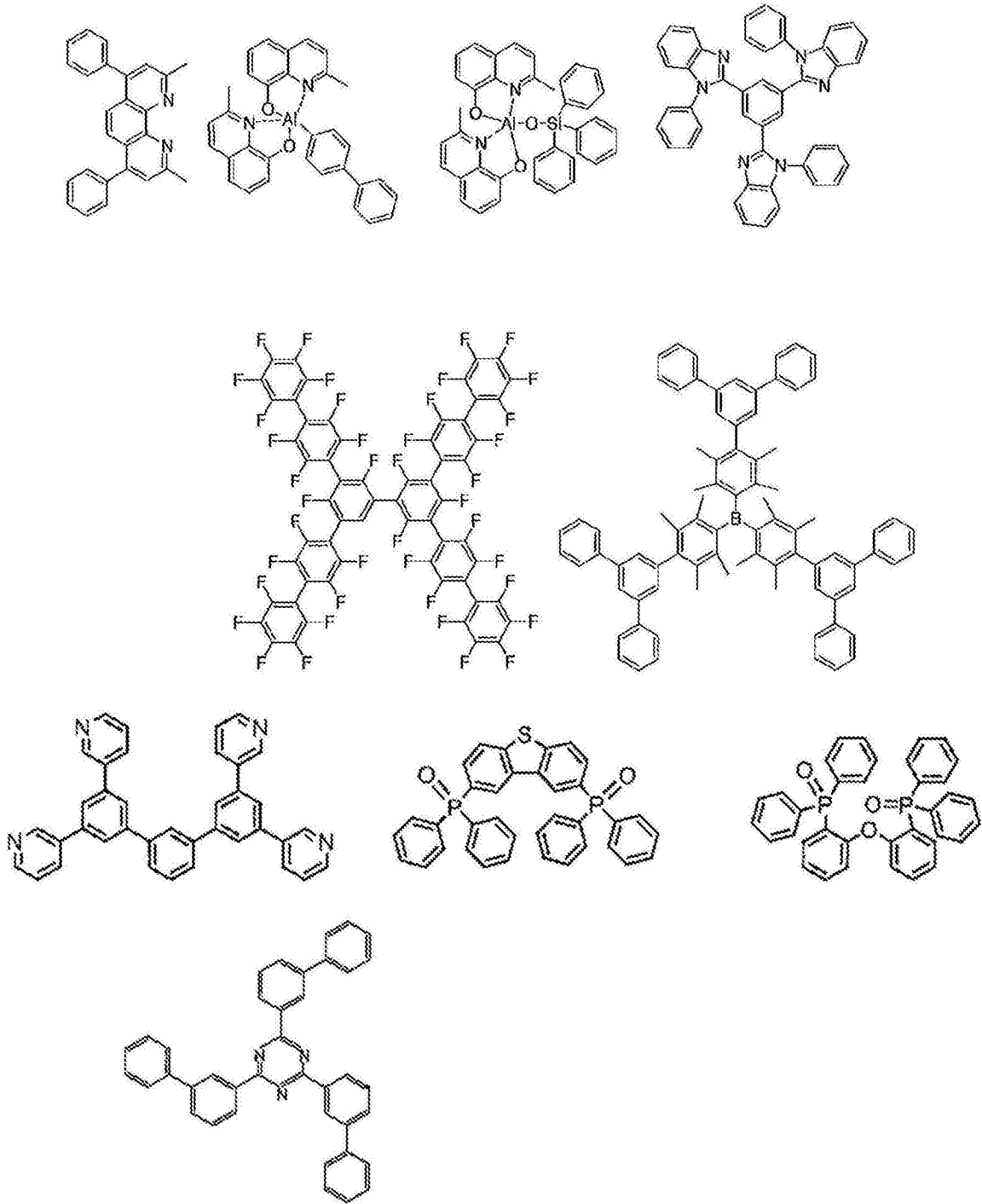
[0212]



[0213] 继而,列举可用作电洞阻挡材料的优选化合物例。

[0214] [化32]

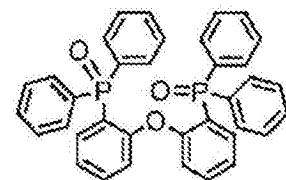
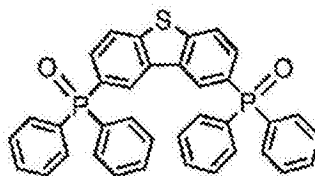
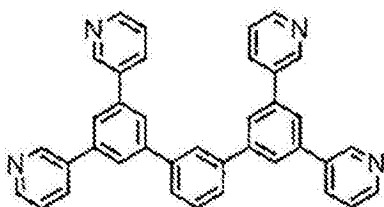
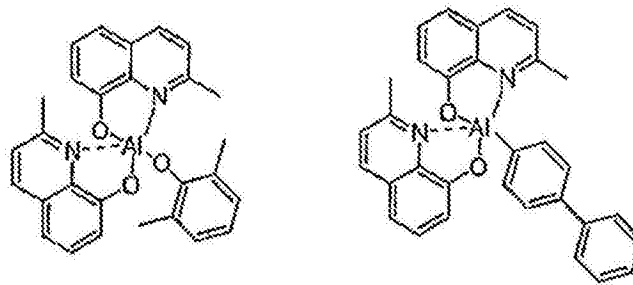
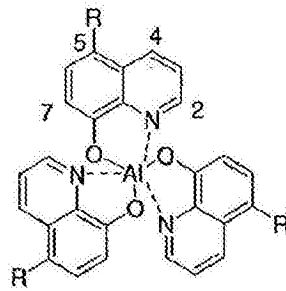
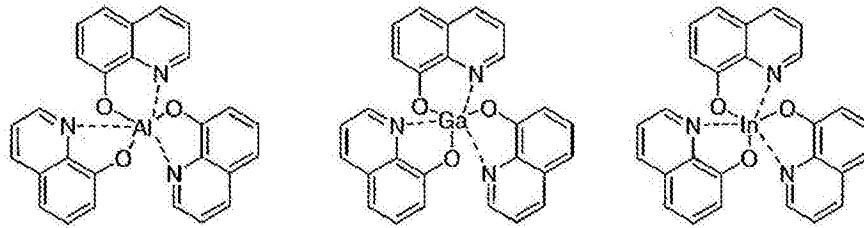
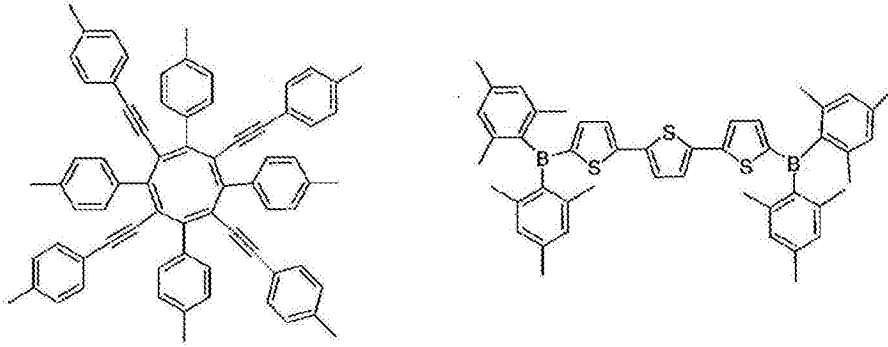
[0215]



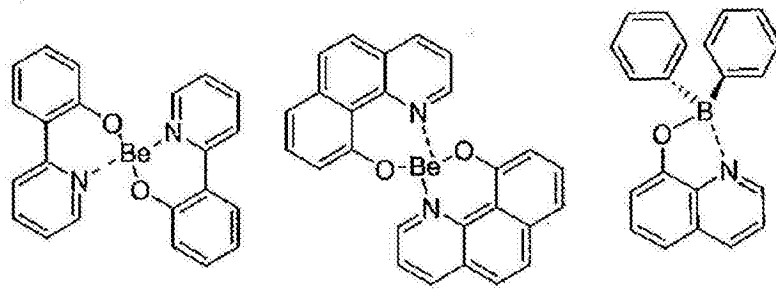
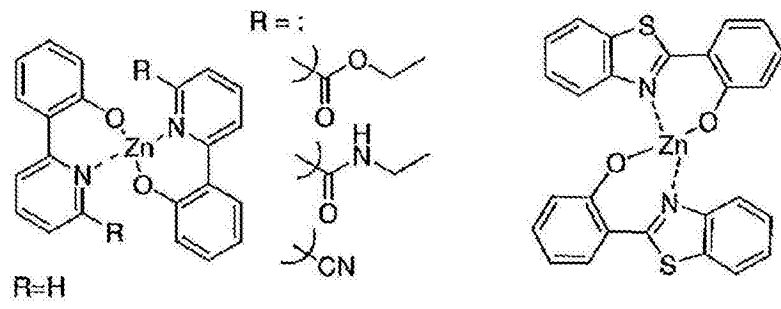
[0216] 继而,列举可用作电子传输材料的优选化合物例。

[0217] [化33]

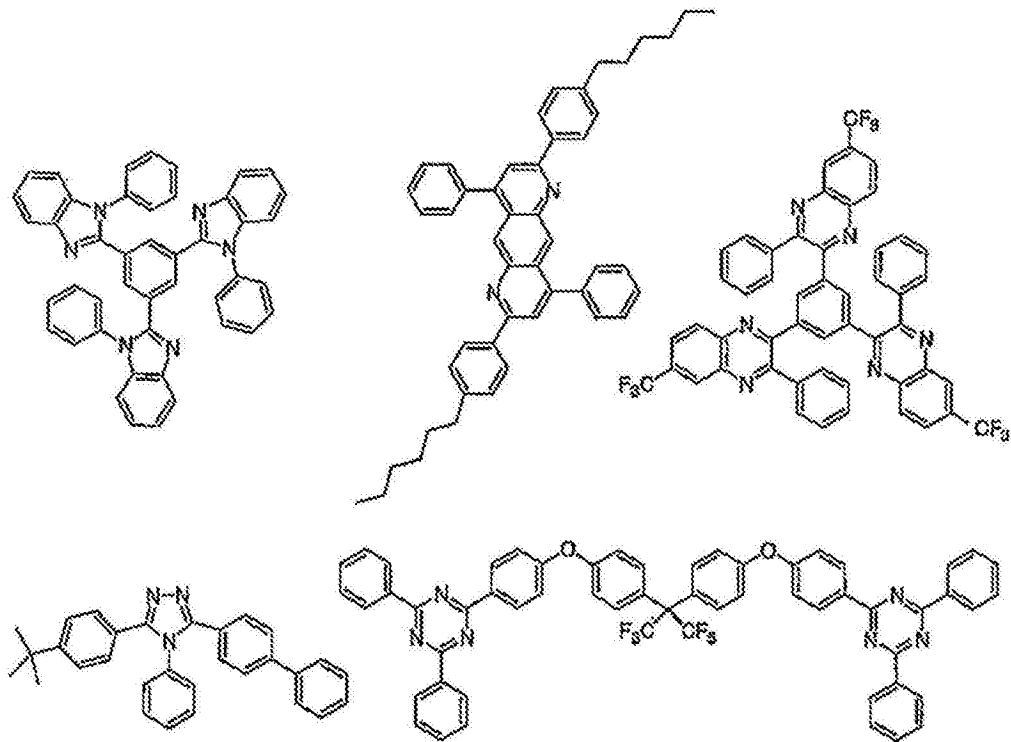
[0218]



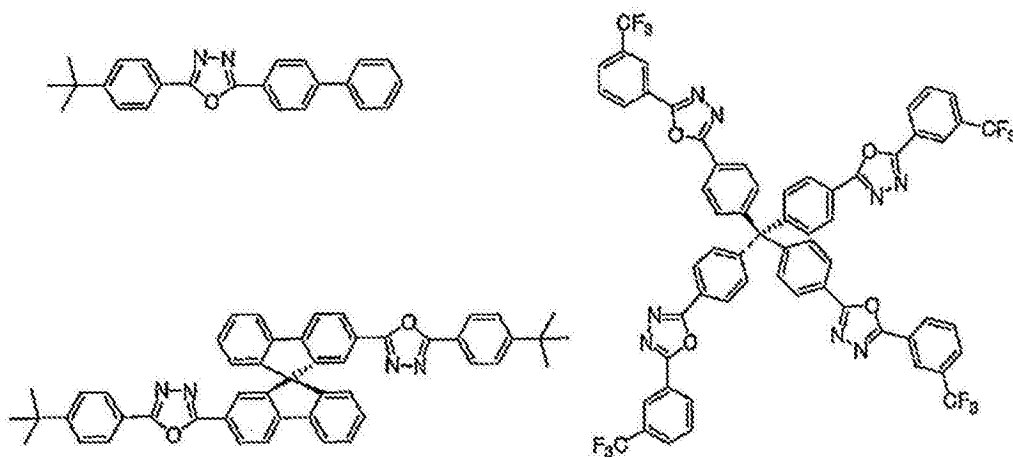
[0219] [化34]



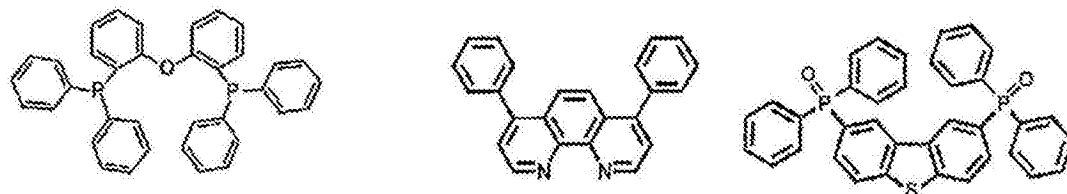
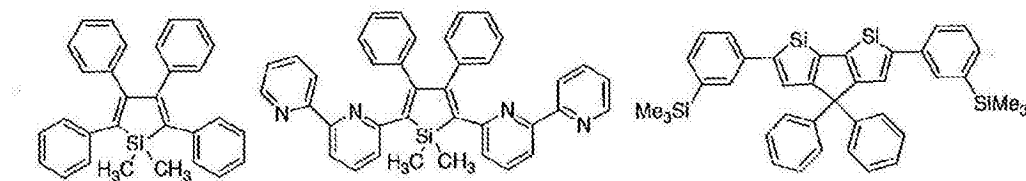
[0220]



[0221] [化35]

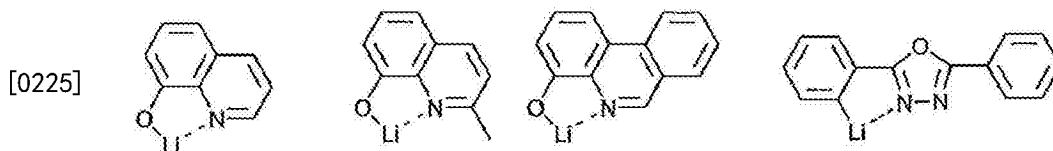


[0222]



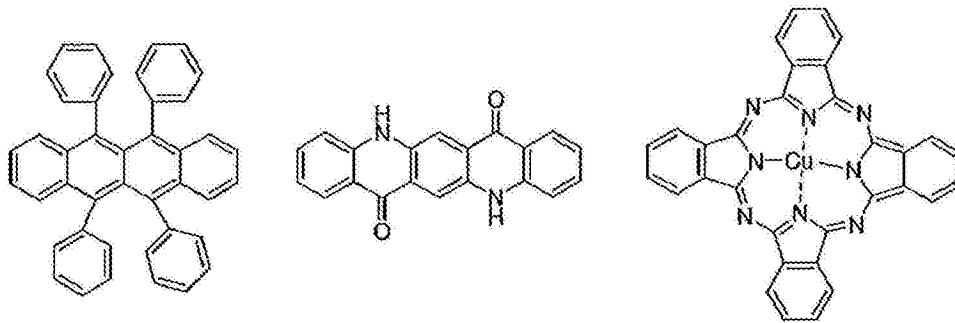
[0223] 继而,列举可用作电子注入材料的优选化合物例。

[0224] [化36]

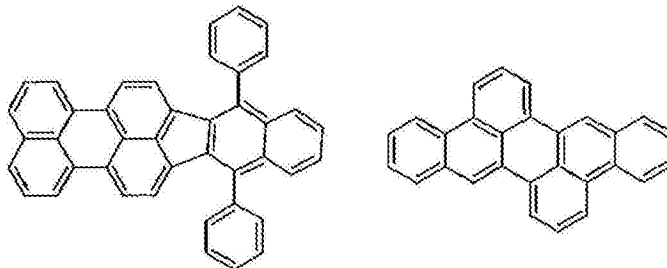


[0226] 进而列举作为可添加的材料优选化合物例。例如,考虑作为稳定化材料而添加等。

[0227] [化37]



[0228]



[0229] 通过上述方法所制作的有机电致发光元件是通过对所获得的元件的阳极与阴极之间施加电场而进行发光。此时,如果是利用激发单重态能量的发光,则对应其能阶的波长的光被确认为荧光发光及延迟荧光发光。另外,如果是利用激发三重态能量的发光,则对应其能阶的波长的光被确认为磷光。由于通常的荧光的荧光寿命短于延迟荧光发光,所以发光寿命可按荧光与延迟荧光进行区分。

[0230] 另一方面,关于磷光,在如本发明的化合物的通常有机化合物中,激发三重态能量不稳定而转化成热等,寿命短而立即失活,因此在室温下几乎无法观测到。为了测定通常的有机化合物的激发三重态能量,可通过观测极低温度条件下的发光而进行测定。

[0231] 本发明的有机电致发光元件在单一元件、包含配置为阵列状的构造的元件、将阳极与阴极配置为X-Y矩阵状的构造的任一个中均可使用。根据本发明,通过使发光层含有通式(1)所表示的化合物,可获得发光效率得到大幅度改善的有机发光元件。本发明的有机电致发光元件等有机发光元件可进而应用于各种用途。例如,可使用本发明的有机电致发光元件而制造有机电致发光显示装置,关于详细内容,可参照时任静士、安达千波矢、村田英幸合著的「有机EL显示器」(Ohmsha)。另外,尤其是本发明的有机电致发光元件也可应用于需求大的有机电致发光明或背光装置。

[0232] [实施例]

[0233] 以下,列举试验例及实施例,进一步具体地说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理程序等只要不脱离本发明的宗旨,则可适当加以变更。因此,本发明的范围不应由以下所示的具体例限定性地加以解释。此外,发光特性的评价是适当使用半导体参数分析仪(Agilent Technology公司制造:E5273A)、光功率计测定装置(Newport公司制造:1930C)、光学分光器(Ocean Optics公司制造:USB2000)及快速照相机(Hamamatsu Photonics股份有限公司制造的C4334型)而进行。

[0234] (试验例1)热稳定性的评价

[0235] 对于化合物1、mCP、及非专利文献1中记载的具体结构的3种环三磷腈化合物(下述化合物CP1、CP2、CP3)的各者,使温度缓慢上升并确认可见重量减少5重量%的温度,由此测

定分解温度。其结果为,化合物1的分解温度为474℃,极高,相对于此,mCP为55℃。另外,报告有非专利文献1的环三磷腈化合物的分解温度为280~330℃。据此,确认本发明的化合物1的热稳定性极高。

[0236] (试验例2) T1能阶的测定

[0237] 将化合物1的二氯甲烷溶液(浓度 $10^{-4}$ mol/L)冷却至77°K,测定PL光谱。算出PL光谱的最短波长侧的峰值能量,并将其作为化合物的T1能阶(最低激发三重态能阶)。化合物1的T1能阶为3.00eV(HOMO:6.48eV,LUMO:2.52eV)。另一方面,Appl.Phys.Lett.,2003,82,2422中报告有mCP的T1能阶为2.9eV(HOMO:5.9eV,LUMO:2.4eV)。

[0238] 1.有机光致发光元件的制作与评价(薄膜)

[0239] (实施例1)

[0240] 在硅基板上通过真空蒸镀法在真空度 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa的条件下自不同蒸镀源蒸镀化合物1与2CzCN,以0.3nm/秒、100nm厚度形成2CzCN的浓度为3.0重量%的薄膜,而制成有机光致发光元件。对于所制作的有机光致发光元件,将对利用紫外激发的发光光谱进行测定的结果示于图2。光致发光量子效率在大气中为66.0%,在氮气环境下为84.8%。

[0241] 2.有机电致发光元件的制作与评价

[0242] (实施例2)

[0243] 在形成有膜厚100nm的包含铟-锡氧化物(ITO)的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法在真空度 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa下积层各薄膜。首先,在ITO上形成厚度35nm的 $\alpha$ -NPD,并在其上形成厚度10nm的mCP。继而,自不同蒸镀源共蒸镀化合物1与2CzCN,形成厚度20nm的层而制成发光层。此时,将2CzCN的浓度设为3.0重量%。继而,形成厚度40nm的PPT,进而将LiF真空蒸镀0.8nm,继而将铝(Al)蒸镀成厚度80nm,由此形成阴极,并制成有机电致发光元件。

[0244] 将所制作的有机电致发光元件的发光光谱示于图3,将电流密度-电压-亮度特性示于图4,将电流密度-外部量子效率特性示于图5。最大亮度为18805cd/m<sup>2</sup>,外部量子效率为14.9%而极高。假设使用发光量子效率为100%的荧光材料试制取得平衡的理想有机电致发光元件,如果光提取效率为20~30%,则荧光发光的外部量子效率成为5~7.5%。该值一般被设为使用荧光材料的有机电致发光元件的外部量子效率的理论极限值。使用化合物1的本发明的有机电致发光元件就实现了超过理论极限值的高外部量子效率方面而言极优异。

[0245] (比较例1)

[0246] 使用mCP代替化合物1,通过与实施例2同样的方法制作有机电致发光元件,并同样地评价特性。将发光光谱示于图3,将电流密度-电压-亮度特性示于图4,将电流密度-外部量子效率特性示于图5。最大亮度为16524cd/m<sup>2</sup>,外部量子效率为11.8%。

[0247] 确认与mCP相比,使用化合物1可提供优异的有机电致发光元件。

[0248] (比较例2)

[0249] 使用tBuCzP0代替化合物1,通过与实施例2同样的方法制作有机电致发光元件,并同样地评价特性。将电流密度-电压-亮度特性示于图6,将电流密度-外部量子效率特性示于图7。最大亮度为6436cd/m<sup>2</sup>,外部量子效率为12.8%。

[0250] 确认与tBuCzP0相比,使用化合物1可提供优异的有机电致发光元件。

[0251] (实施例3)

[0252] 在形成有膜厚100nm的包含铟-锡氧化物(ITO)的阳极的玻璃基板上,通过真空蒸镀法在真空度 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa下积层各薄膜。首先,于ITO上形成厚度35nm的 $\alpha$ -NPD,并在其上形成厚度10nm的mCP。继而,自不同蒸镀源共蒸镀化合物1与4Cz1PN,形成厚度20nm的层而制成发光层。此时,将4Cz1PN的浓度设为3.0重量%。继而,形成厚度40nm的PPT,进而将LiF真空蒸镀0.8nm,继而将铝(Al)蒸镀成厚度80nm,由此形成阴极,并制成有机电致发光元件。

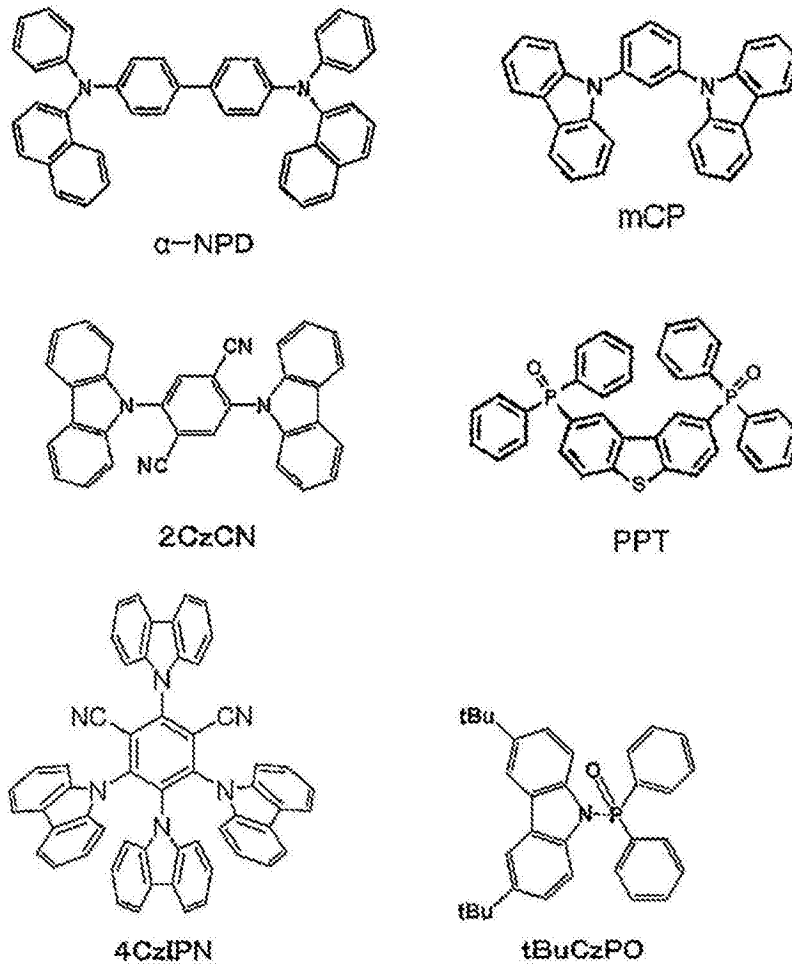
[0253] 将所制作的有机电致发光元件的发光光谱示于图8,将电流密度-电压-亮度特性示于图9,将电流密度-外部量子效率特性示于图10。最大亮度为 $54141 \text{ cd/m}^2$ ,外部量子效率为17.8%而极高。

[0254] (比较例3)

[0255] 使用mCP代替化合物1,通过与实施例3同样的方法制作有机电致发光元件,并同样地评价特性。将发光光谱示于图8,将电流密度-电压-亮度特性示于图9,将电流密度-外部量子效率特性示于图10。最大亮度为 $49176 \text{ cd/m}^2$ ,外部量子效率为17.7%。

[0256] 确认与mCP相比使用化合物1可提供优异的有机电致发光元件。

[0257] [化38]



[0259] [产业上的利用可能性]

[0260] 通式(1)所表示的化合物作为电荷传输材料有用。另外,作为使用发光材料作为掺杂剂时的主体材料也有用。因此,使用通式(1)所表示的化合物的有机发光元件可实现高发光效率及亮度。因此,本发明在产业上的利用可能性高。

- [0261] [附图标记说明]
- [0262] 1 基板
- [0263] 2 阳极
- [0264] 3 电洞注入层
- [0265] 4 电洞传输层
- [0266] 5 发光层
- [0267] 6 电子传输层
- [0268] 7 阴极

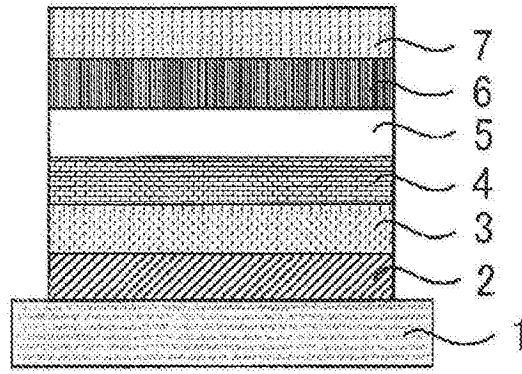


图1

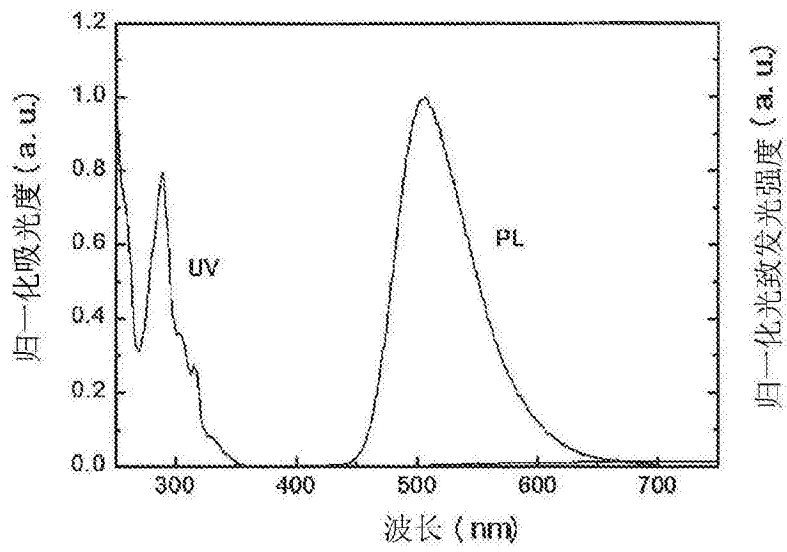


图2

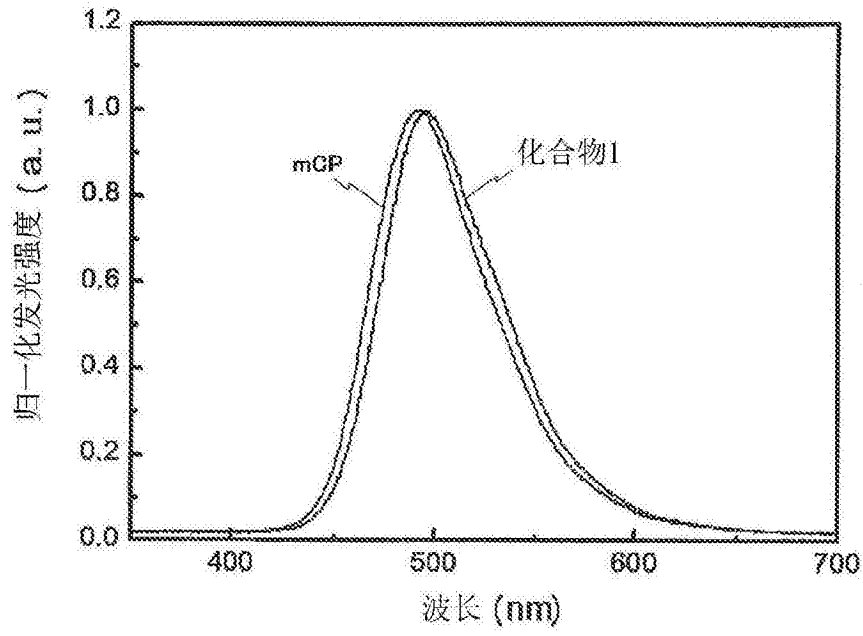


图3

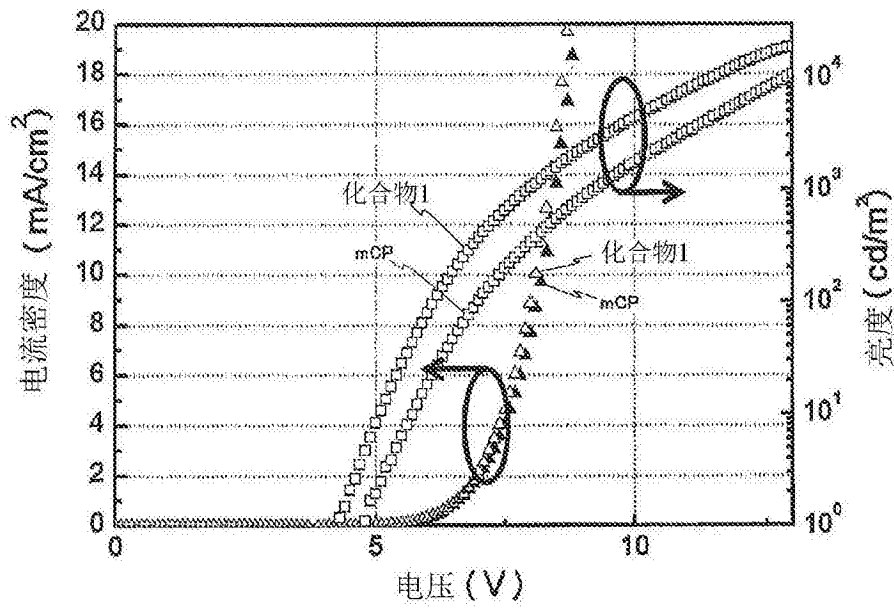


图4

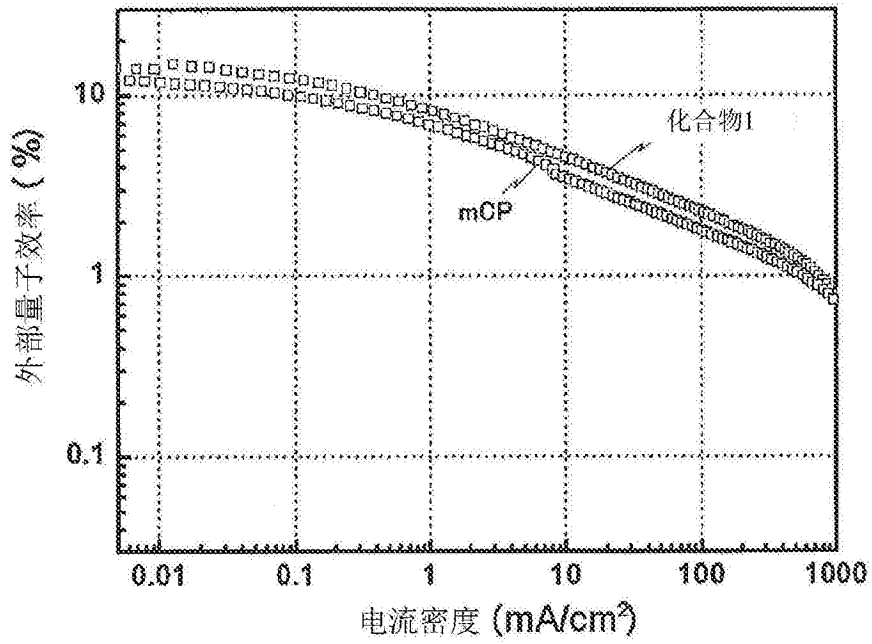


图5

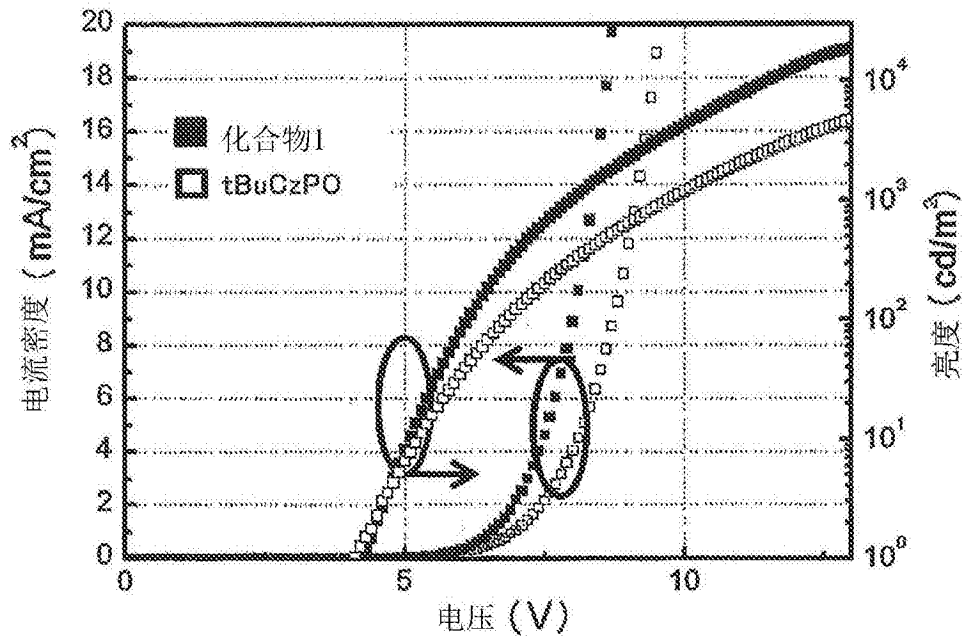


图6

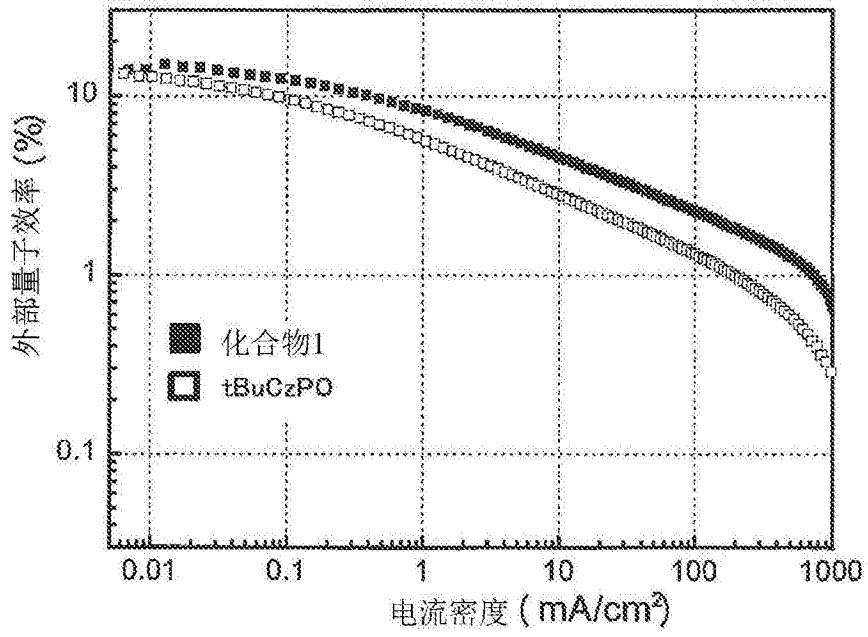


图7

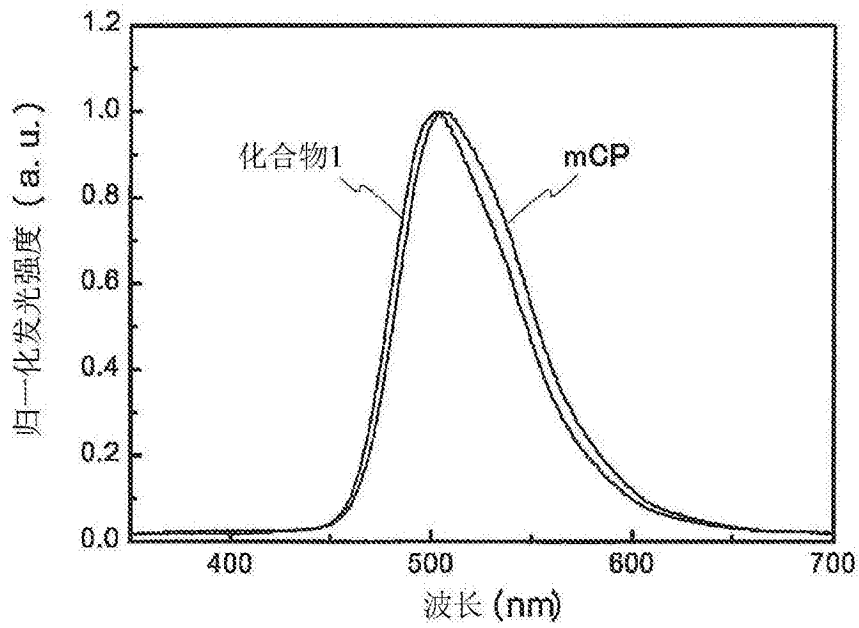


图8

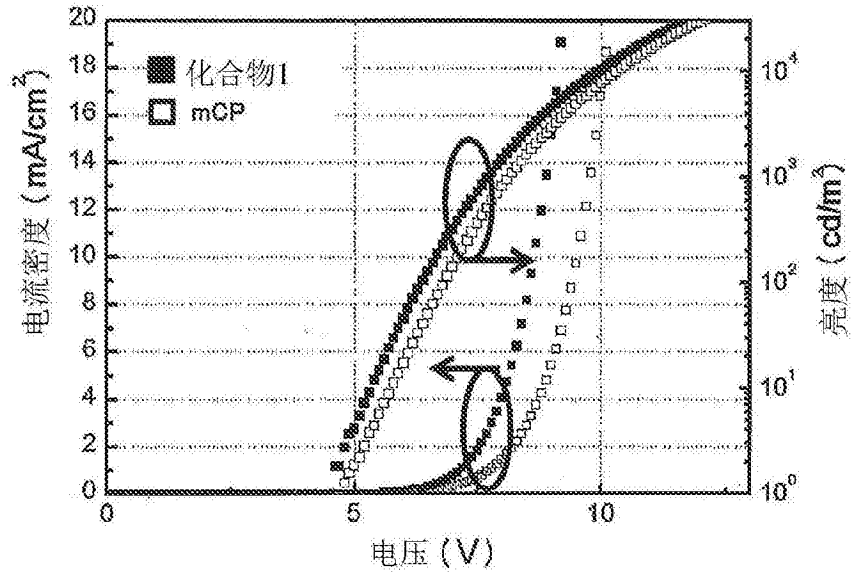


图9

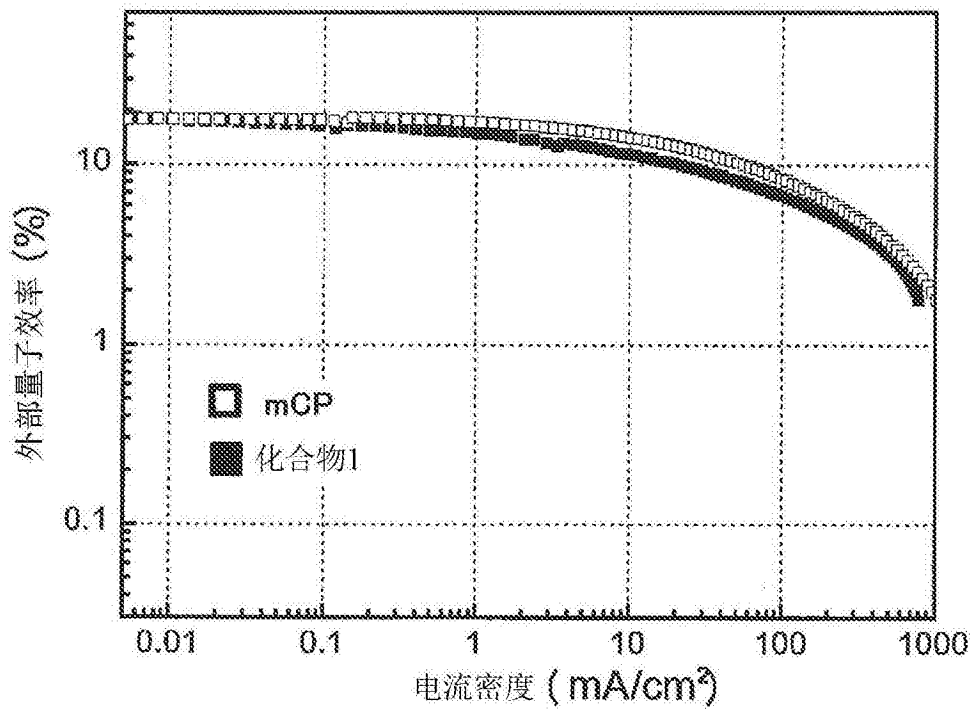


图10

专利名称(译)	电荷传输材料、主体材料、薄膜及有机发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">CN105027314B</a>	公开(公告)日	2017-09-29
申请号	CN201480010314.8	申请日	2014-03-04
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
当前申请(专利权)人(译)	九州有机光材股份有限公司		
[标]发明人	安达千波矢 安田琢磨 西本琢朗 李世渊		
发明人	安达千波矢 安田琢磨 西本琢朗 李世渊		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	C07F9/65815 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0069 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/5012 H01L51/0061 H01L51/5024		
代理人(译)	张世俊		
审查员(译)	陈刚		
优先权	2013043533 2013-03-05 JP		
其他公开文献	CN105027314A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种电荷传输材料、主体材料、薄膜及有机发光元件。本发明的下述通式(1)所表示的化合物作为电荷传输材料有用。R1~R6为通式(2)所表示的基，R7表示芳基或芳烷基，R11~R15表示氢原子或取代基。

