



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105594008 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201480053853. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 08. 28

H01L 51/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07F 7/08(2006. 01)

2013-204374 2013. 09. 30 JP

C07F 7/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/072534 2014. 08. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/045718 JA 2015. 04. 02

(71) 申请人 新日铁住金化学株式会社

地址 日本东京千代田区外神田四丁目 14 番
1 号

(72) 发明人 上田季子 小川淳也 甲斐孝弘

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205

代理人 陶敏 臧建明

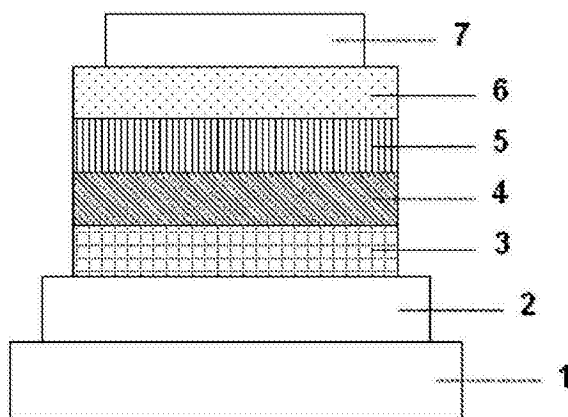
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

有机电场发光元件用材料及使用其的有机电场发光元件

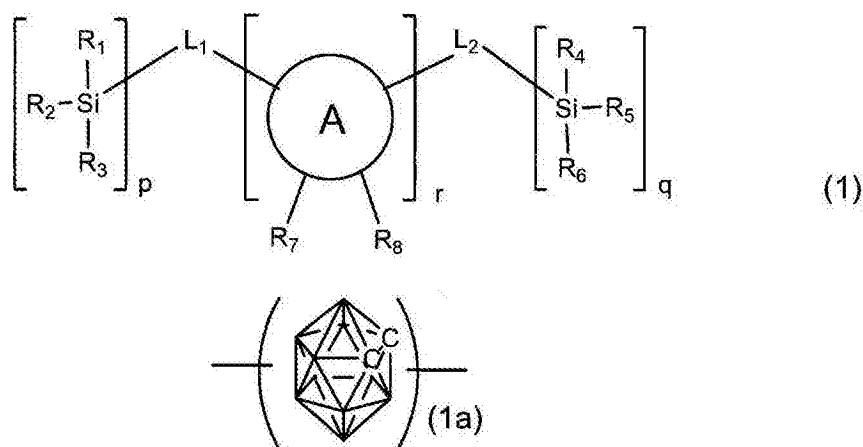
(57) 摘要

本发明提供一种改善有机电场发光元件(有机EL元件)的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简略的构成的有机EL元件与用于其的有机EL元件材料。有机EL元件用材料包含邻碳硼烷化合物,所述邻碳硼烷化合物具有经由芳香族基而在 $C_2B_{10}H_{10}$ 所表示的2价邻碳硼烷基上键结有硅烷基($-SiR_3$)的结构。另外,有机电场发光元件是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成,且具有包括所述邻碳硼烷化合物的有机层,所述有机层为发光层、电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层。



1. 一种有机电场发光元件用材料, 其特征在于: 包含通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物,

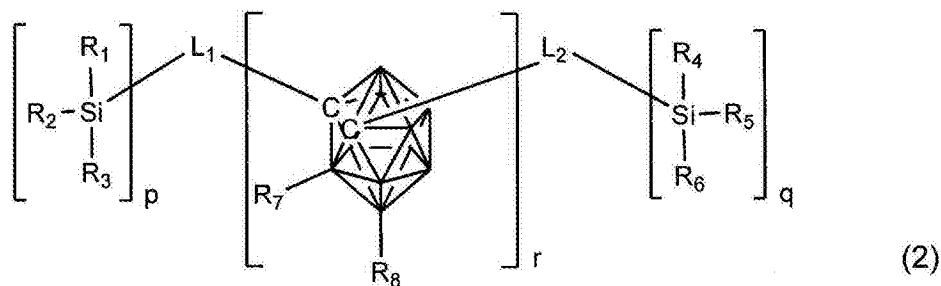
[化1]



此处, 环A表示式(1a)所表示的C₂B₁₀H₁₀的2价的邻碳硼烷基; L₁、L₂分别独立地表示经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或2个~6个选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环基的芳香族环连结而构成的连结芳香族基, 在为连结芳香族基的情况下, 可为直链状也可为分支状, 所连结的芳香环可相同也可不同, L₁为p+1价的基, L₂为q+1价的基; R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆独立地表示碳数1~12的脂肪族烃基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基, R₇、R₈独立地表示氢、碳数1~12的脂肪族烃基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基; p表示1~5的整数, q表示0~5的整数, r表示1~4的整数。

2. 根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料, 其中, 通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物为通式(2)所表示的邻碳硼烷化合物,

[化2]



此处, L₁、L₂、R₁~R₈、p、q及r与通式(1)同义。

3. 根据权利要求2所述的有机电场发光元件用材料, 其中, 通式(2)中, L₁~L₂分别独立地为经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或2个~6个选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环基的芳香族环连结而构成的连结芳香族基。

4. 根据权利要求3所述的有机电场发光元件用材料, 其中, 通式(2)中, R₁~R₆分别独立地为碳数1~10的脂肪族烃基、或碳数6~12的芳香族烃基。

5. 一种有机电场发光元件, 其是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成的有机电场发

光元件,所述有机电场发光元件的特征在于包含有机层,所述有机层包含根据权利要求1所述的有机电场发光元件用材料。

6.根据权利要求5所述的有机电场发光元件,其中,包含有机电场发光元件用材料的有机层是选自由发光层、电子传输层、空穴阻挡层及激子阻挡层所组成的群组中的至少一个层。

7.根据权利要求5所述的有机电场发光元件,其特征在于:包含有机电场发光元件用材料的有机层是电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层。

有机电场发光元件用材料及使用其的有机电场发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用邻碳硼烷化合物作为有机电场发光元件用材料的有机电场发光元件,详细而言涉及一种对包含有机化合物的发光层施加电场而放出光的薄膜型装置(device)。

背景技术

[0002] 一般情况下,有机电场发光元件(以下称为有机EL(electroluminescence)元件)的最简单的结构包含发光层及夹持该层的一对对向电极。亦即,在有机EL元件中利用如下现象:若在两电极间施加电场,则自阴极注入电子,自阳极注入空穴,它们在发光层中再结合而放出光。

[0003] 近年来,开始进行使用有机薄膜的有机EL元件的开发。特别是为了提高发光效率,以提高自电极注入载流子的效率为目的而进行电极种类的最佳化,通过开发在电极间设置包含芳香族二胺的空穴传输层与包含8-羟基喹啉铝络合物(Alq₃)的发光层作为薄膜的元件,与现有的使用蒽等单晶的元件相比较而言进行了大幅度的发光效率的改善,因此以对具有自发光、高速响应性等特征的高性能平板的实用化为目标而进行。

[0004] 而且,作为提高元件的发光效率的尝试,也研究了并非使用荧光而是使用磷光。以所述设置有包含芳香族二胺的空穴传输层与包含Alq₃的发光层的元件为代表的众多元件利用了荧光发光,通过使用磷光发光、亦即利用来自三重激发态(triplet excited state)的发光,可期待与现有的使用荧光(单重态(singlet))的元件相比而言提高3倍~4倍左右的效率。为了该目的而开始研究以香豆素衍生物或二苯甲酮衍生物为发光层,但仅仅获得极低的亮度。而且,作为利用三重态的尝试,开始研究使用铕络合物,但其并未实现高效率的发光。近年来,如专利文献1所列举那样以发光的高效率化或长寿命化为目的而进行众多以铕络合物等有机金属络合物为中心的研究。

[0005] 为了获得高的发光效率,元件构成也重要。例如以将空穴封入至发光层内,提高与发光层内的电子及空穴的再结合概率为目的,可列举在发光层与电子传输层之间层叠空穴阻挡层。通过使用空穴阻挡层而可期待提高发光效率。

[0006] 如上所述,为了以有机EL元件获得高的发光效率,需要两电荷(空穴、电子)在发光层内以高概率进行再结合。进而,对于空穴阻挡材料(也包含电子传输材料)自身而言,也期望一种电化学(electrochemistry)稳定、具有高的耐热性与优异的非晶态(amorphous)稳定性的化合物,要求进一步的改良。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特表2003-515897号公报

[0010] 专利文献2:日本专利特开2005-162709号公报

[0011] 专利文献3:日本专利特开2005-166574号公报

[0012] 专利文献4:US2012/0319088 A1

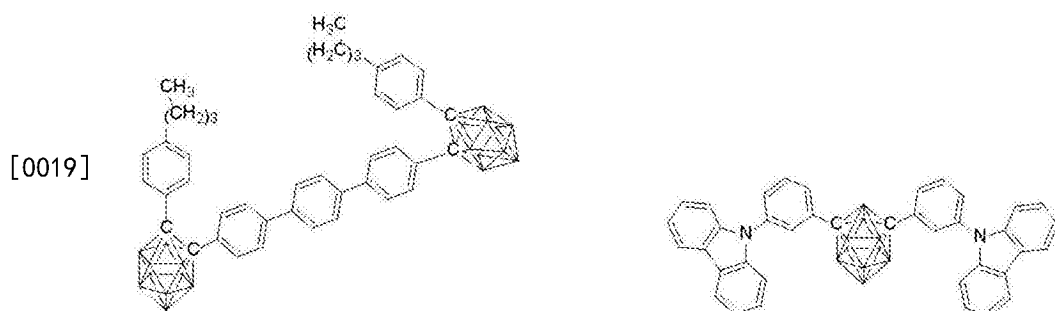
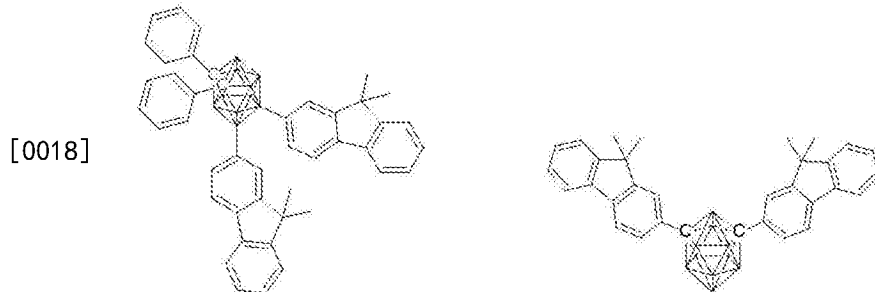
[0013] 专利文献5:W02013/094834 A

[0014] 非专利文献

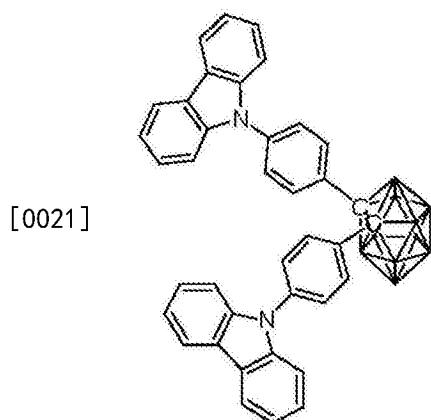
[0015] 非专利文献1:《美国化学学会会刊(J. Am. Chem. Soc.)》2012, 134, 17982-17990

[0016] 在专利文献2~专利文献5以及非专利文献1中揭示了以下所示的碳硼烷化合物。

[0017] [化1]



[0020] [化2]



[0022] 然而,并未揭示经由芳香族基而在邻碳硼烷骨架的碳原子上键结有硅烷基的化合物的有用性。

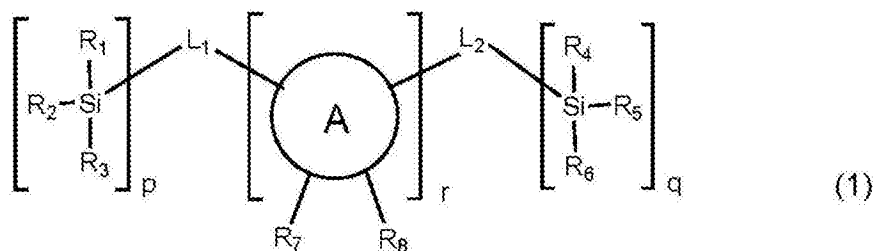
发明内容

[0023] 为了将有机EL元件应用于平板显示器等显示元件中,需要在改善元件的发光效率的同时充分地确保驱动时的稳定性。本发明鉴于所述现状,其目的在于提供高效率且具有高的驱动稳定性的实用上有用的有机EL元件及适于该有机EL元件的化合物。

[0024] 本发明者等人进行积极研究的结果是:发现通过将经由芳香族烃基或芳香族杂环基而键结有硅烷基的邻碳硼烷化合物用于有机EL元件中而显示出优异的特性,从而完成本发明。

[0025] 本发明是一种有机电场发光元件用材料,其包含通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物。

[0026] [化3]



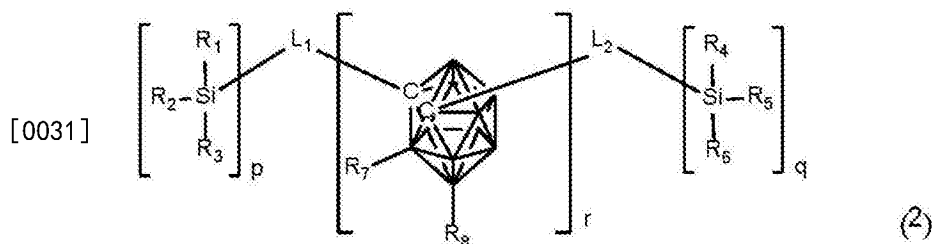
[0027]



[0028] 通式(1)中,环A表示式(1a)所表示的C₂B₁₀H₈的2价的邻碳硼烷基。L₁、L₂分别独立, L₁表示p+1价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或2个~6个选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环基的芳香族基连结而构成的连结芳香族基, L₂表示q+1价的经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或2个~6个选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环基的芳香族基连结而构成的连结芳香族基,在为连结芳香族基的情况下,可为直链状也可为分支上,所连结的芳香环可相同也可不同。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆独立地表示碳数1~12的脂肪族烃基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基, R₇、R₈独立地表示氢、碳数1~12的脂肪族烃基、经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、或经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基。p表示1~5的整数, q表示0~5的整数, r表示1~4的整数。

[0029] 通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物中可列举下述通式(2)所表示的邻碳硼烷化合物作为优选的化合物。

[0030] [化4]



[0032] 通式(2)中, L₁、L₂、R₁~R₈、p~r与通式(1)的L₁、L₂、R₁~R₈、p~r同义。

[0033] 通式(2)中,优选的是L₁、L₂分别独立地为经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或2个~6个选自所述芳香族烃基及所述芳香族杂环的芳香族基连结而构成的连结芳香族基。另外,优选的是R₁~R₆分别独立地为碳数1~10的脂肪族烃基或经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基。

[0034] 而且,本发明是一种有机电场发光元件,其是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成的有机电场发光元件,其包含有机层,所述有机层包含所述有机电场发光元件用材料。

[0035] 此处,所述包含有机电场发光元件用材料的有机层优选为电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层。

[0036] 由于将本发明的有机电场发光元件中所使用的邻碳硼烷化合物用作有机电场发光元件用材料,故也称为有机电场发光元件用材料。有机电场发光元件可为磷光发光元件也可为荧光发光元件,但优选为磷光发光元件。所述邻碳硼烷化合物采用经由芳香族烃基或芳香族杂环基而在邻碳硼烷骨架上键结有硅烷基的结构。键结有芳香族烃基或芳香族杂环基的邻碳硼烷骨架的两电荷注入传输能力高,但为了进一步的元件特性的改善而需要电荷注入传输性的适当化。然而,若在芳香族烃基、芳香族杂环基上仅仅导入其他取代基,则难以控制与电荷注入传输性的关系深的分子轨道的分布。因此,发现通过导入含有可切断分子轨道的扩展的硅原子的取代基,可将两电荷特别是电子的注入传输性控制于更优选的范围。通过将所述化合物用于有机EL元件的电子传输性的发光层主体材料、电子传输层材料、空穴阻挡层材料或激子阻挡层材料中,可减低元件驱动电压。

[0037] 另外,硅原子上所连结的基并不处于同一平面上,因此难以填充(packing)或相互作用,结晶性低,因此所述磷光元件用材料显示出良好的非晶态特性与高的热稳定性。亦即,使用所述磷光元件用材料的元件可实现驱动寿命长、耐久性高的有机EL元件。

附图说明

[0038] 图1是表示有机EL元件的一结构例的剖面图。

[0039] 图2是邻碳硼烷化合物1的核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)图。

[0040] 图3是邻碳硼烷化合物3的NMR图。

[0041] 再者,在图1中,各符号表示如下。

[0042] 1基板、2阳极、3空穴注入层、4空穴传输层、5发光层、6电子传输层、7阴极。

具体实施方式

[0043] 本发明的有机电场发光元件用材料是所述通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物。所述邻碳硼烷化合物具有被硅烷基所键结的芳香族烃基或芳香族杂环取代的结构,因此可带来如上所述的优异的效果。通式(1)与通式(2)中共同的记号可解释为具有相同的含义。

[0044] 在通式(1)中, L_1 或 L_2 分别独立地表示经取代或未经取代的碳数6~30的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~30的芳香族杂环基、或2个~6个选自这些芳香族烃基及芳香族杂环基的芳香族基的芳香族环连结而构成的连结芳香族基,在连结的情况下可为直链状也可为分支状,连结的芳香环可相同也可不同。优选的是经取代或未经取代的碳数6~18的芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或这些芳香族烃基、经取代或未经取代的碳数3~17的芳香族杂环基、或2个~4个这些芳香族烃基及芳香族杂环基的芳香族环连结而构成的连结芳香族基。另外, L_1 为p+1价的基, L_2 为q+1价的基。

[0045] 未经取代的芳香族烃基的具体例可列举自苯、萘、蒽、菲、荧蒽(fluoranthene)、芘、䓬(chrysene)、三亚苯等芳香族烃化合物、或它们多个连结而成的芳香族烃化合物除去氢而生成的基,优选的是自苯、萘、蒽、菲、或三亚苯除去氢而生成的基。

[0046] 未经取代的芳香族杂环基的具体例可列举自吡啶、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、茶啉(naphthyridine)、咪唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、吡啶、氮呋(azepine)、三苯并氮

呋、吩噻、吩噻嗪、吩噻嗪、二苯并磷杂环戊二烯(dibenzophosphole)、二苯并硼杂环戊二烯(dibenzoborole)等芳香族杂环化合物、或它们多个连结而成的芳香族杂环化合物除去氢而生成的连结基,优选的是自吡啶、嘧啶、三嗪、咪唑、二苯并呋喃、或二苯并噻吩除去氢而生成的基。

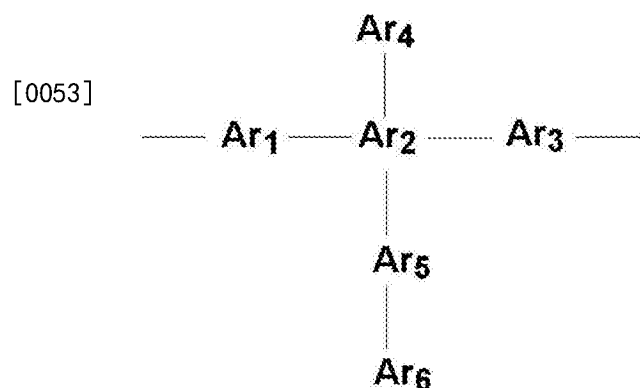
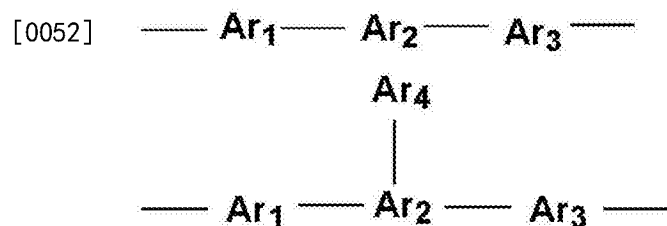
[0047] 将自使芳香族烃化合物或芳香族杂环化合物的芳香族环多个连结而成的结构的芳香族化合物除去氢而生成的基称为连结芳香族基。连结芳香族基是2个~6个芳香族环连结而构成的基,所连结的芳香族环可相同也可不同,也可包含芳香族烃基与芳香族杂环基此两者。所连结的芳香族环的个数优选的是2~4,更优选的是2或3。

[0048] 所述连结芳香族基的具体例可列举自联苯、联三苯、苯基萘、二苯基萘、苯基蒽、二苯基蒽、二苯基茚、联吡啶、联嘧啶、联三嗪、双咪唑、双二苯并呋喃、双二苯并噻吩、苯基吡啶、苯基嘧啶、苯基三嗪、苯基咪唑、苯基二苯并呋喃、苯基二苯并噻吩、二苯基吡啶、二苯基三嗪、双咪唑基苯、双二苯并呋喃基苯、双二苯并噻吩基苯等除去氢而生成的基。

[0049] 所述芳香族烃基、芳香族杂环基或连结芳香族环基也可具有取代基,在具有取代基的情况下,优选的取代基为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、氰基或乙酰基。更优选的是碳数1~4的烷基、碳数1~2的烷氧基、或乙酰基。

[0050] 此处,在所述连结芳香族基为2价基的情况下,例如以下式而表示,也可以直链状、或分支状而连结。

[0051] [化5]



[0054] 上式中,Ar₁~Ar₆表示未经取代的芳香族烃环或芳香族杂环。

[0055] 在通式(1)中,p表示1~5、优选的是1~2的整数。q为0~5、优选的是0~2的整数。r为1~4、优选的是1~2的整数。p+q优选的是1~5,更优选的是1或2。

[0056] 在通式(1)中,R₁~R₆分别独立地表示碳数1~12的脂肪族烃基、碳数6~18的芳香族烃基或碳数3~17的芳香族杂环基。优选的是碳数1~10的脂肪族烃基、碳数6~12的芳香族烃基。另外,脂肪族烃基可为饱和也可为不饱和,也可为直链状、分支状、或环状,但更优选的是烷基。

[0057] $R_1 \sim R_6$ 的具体例可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基等烷基,环戊基、环己基等环烷基,苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、萘基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、酞嗪基、茚基、呋唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基等芳香族烃基或芳香族杂环基。优选的是可列举苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、萘基、喹啉基、异喹啉基、茚基、或呋唑基。

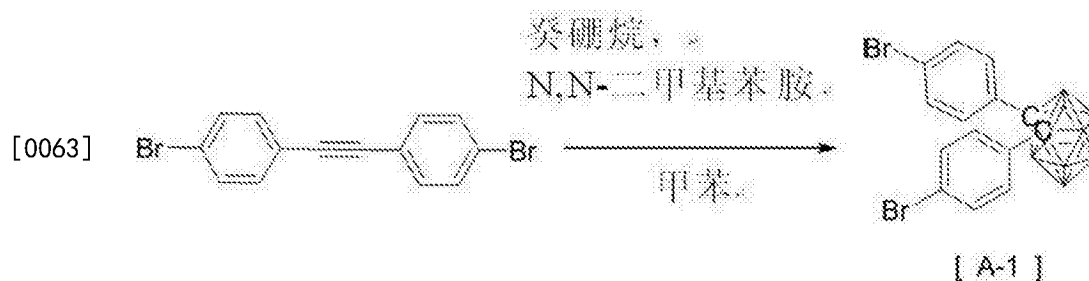
[0058] 这些也可进一步具有取代基,优选的取代基是碳数1~4的烷基、碳数1~2的烷氧基、乙酰基、氰基、碳数6~12的芳香族烃基、碳数3~12的芳香族杂环基,具体例可列举甲基、乙基、异丙基、丁基、甲氧基、乙氧基、乙酰基、苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、萘基、喹啉基、异喹啉基、茚基、呋唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、氰基。在 $R_1 \sim R_6$ 为芳香族烃基或芳香族杂环基,且其取代基为芳香族烃基、芳香族杂环基的情况下,在 L_1 或 L_2 的说明中称为连结芳香族基,但在 L_1 或 L_2 的说明以外的情况下,即使为所述情况,也可处理为取代芳香族基。

[0059] 在通式(1)中, R_7 、 R_8 分别独立地表示氢、碳数1~12的脂肪族烃基、碳数6~18的芳香族烃基或碳数3~17的芳香族杂环基。优选的是氢、碳数1~8的脂肪族烃基、碳数6~12的芳香族烃基或碳数3~12的芳香族杂环基,除了包含氢以外,其他与所述 $R_1 \sim R_6$ 中所说明者相同。

[0060] 在通式(1)中,环A表示式(1a)所表示的 $C_2B_{10}H_{810}$ 的2价的邻碳硼烷基。式(1a)所具有的2个结合键可自C而产生,也可自B而产生,优选的是与 L_1 或 L_2 键结的结合键自C而产生。再者,邻碳硼烷化合物的氢的一部分或全部也可经氘取代。

[0061] 例如邻碳硼烷母骨架能够以《大分子(Macromolecules)》,2010,43,第6463页~第6468页中所示的合成例为参考而根据以下的反应式合成(A-1)。

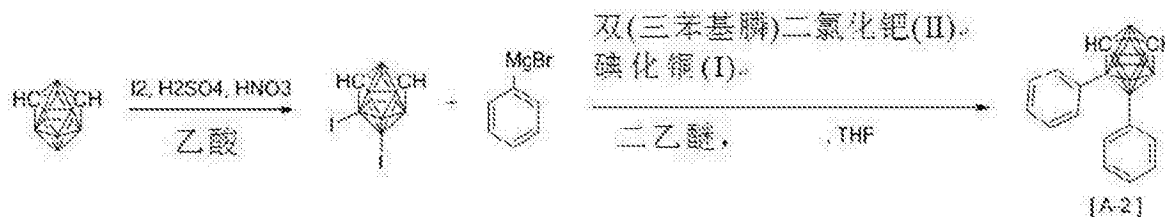
[0062] [化6]



[0064] 能够以《欧洲无机化学杂志(European Journal of Inorganic Chemistry)》,2010,第2012页~第2024页以及《无机化学(Inorganic Chemistry)》,1995,34,第2095页~第2100页中所示的合成例为参考而根据以下的反应式合成(A-2)。

[0065] [化7]

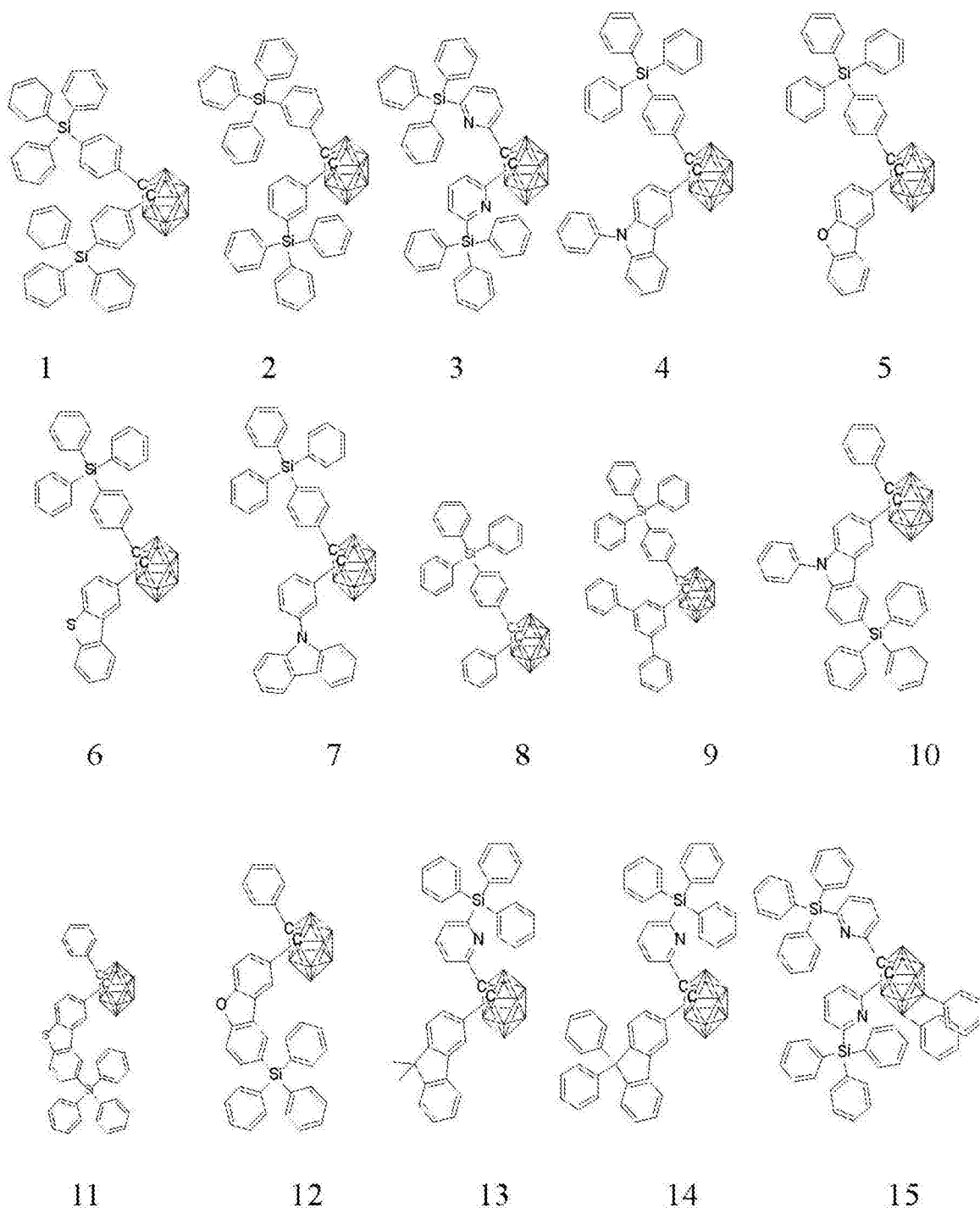
[0066]



[0067] 以下表示通式(1)及通式(2)所表示的邻碳硼烷化合物的具体例,但本发明的有机电场发光元件用材料并不限于这些化合物。

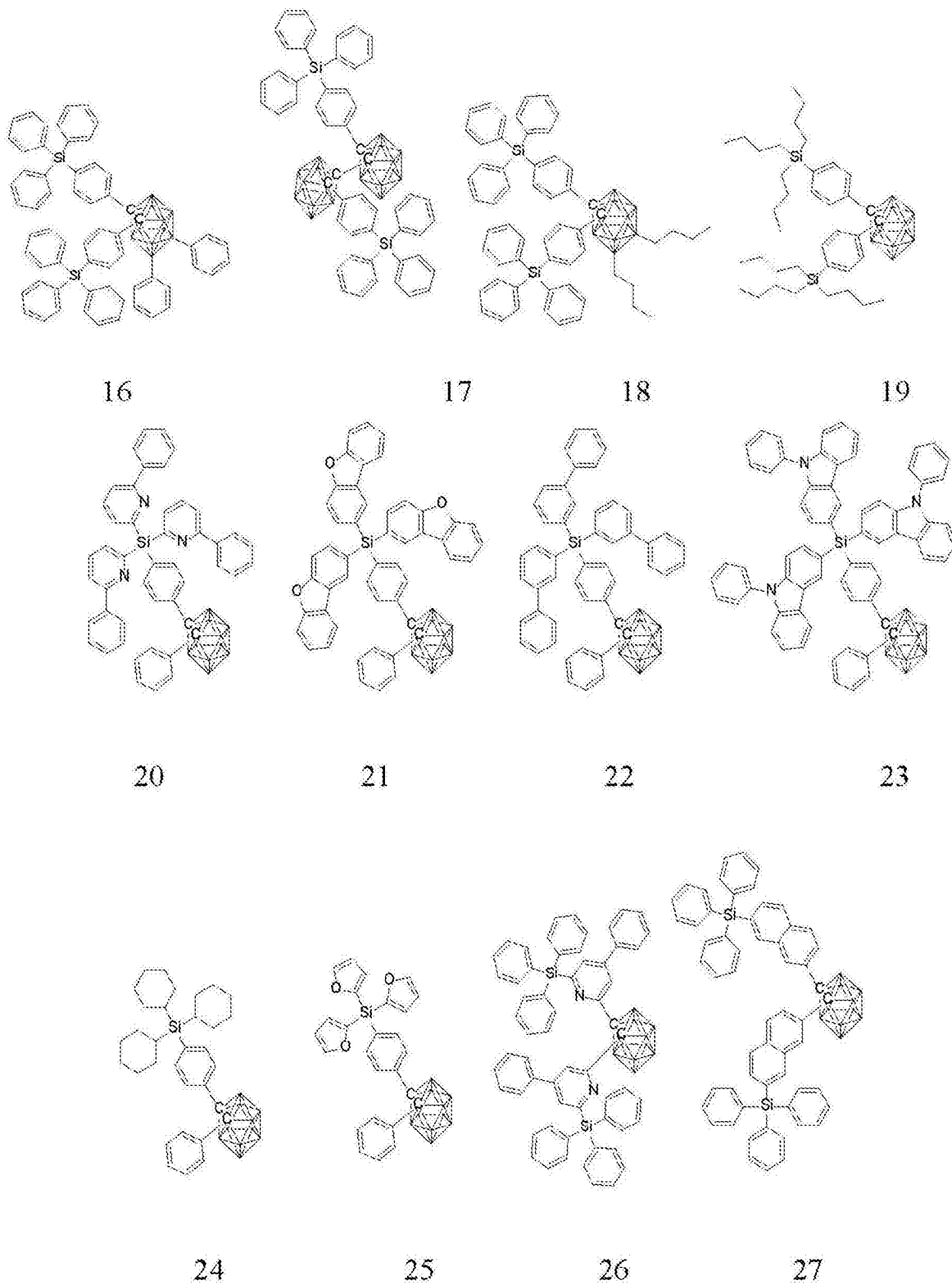
[0068] [化8]

[0069]



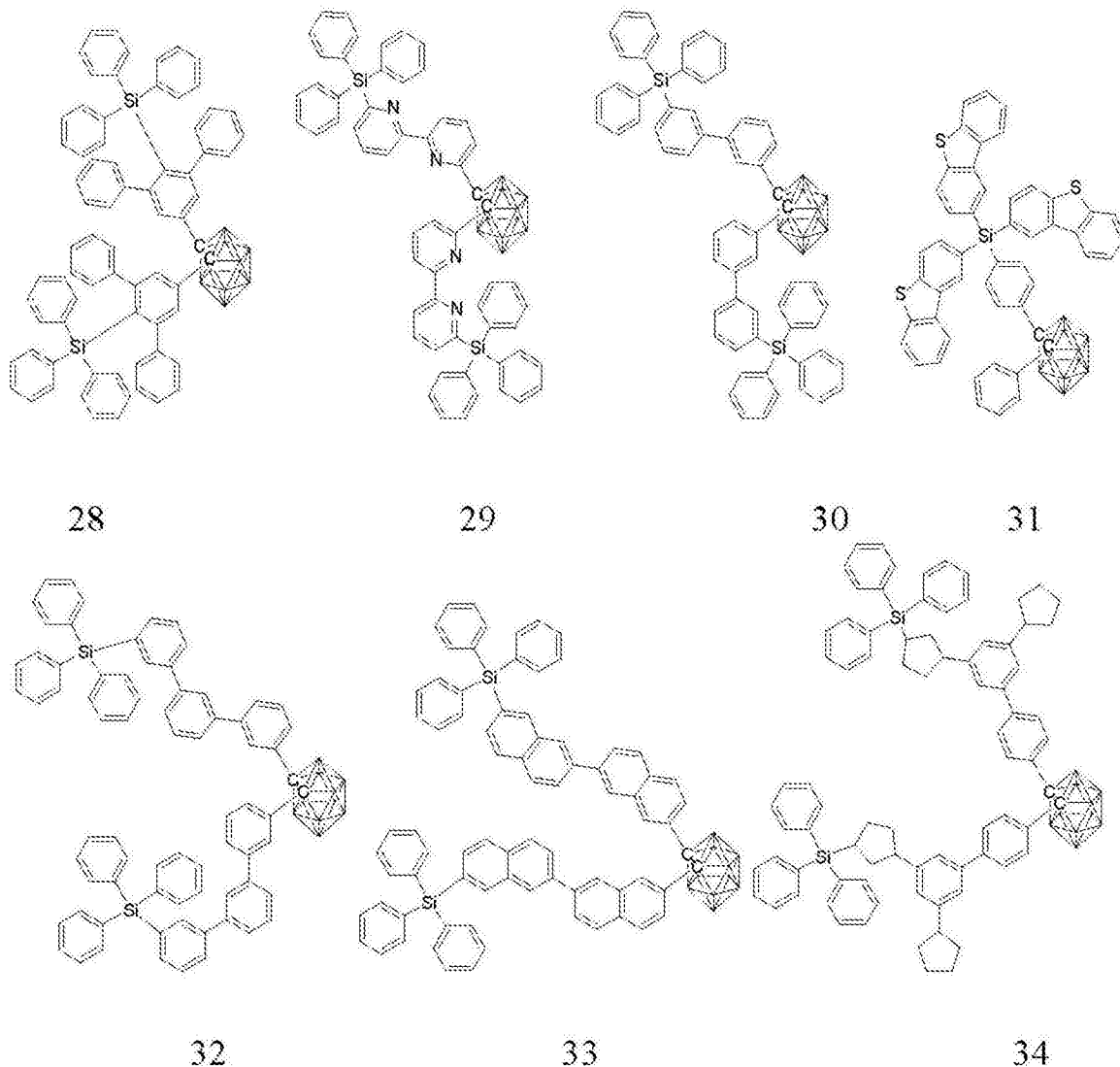
[0070] [化9]

[0071]



[0072] [化10]

[0073]



[0074] 本发明的有机电场发光元件用材料含有于有机EL元件的至少一个有机层中,由此可提供优异的有机电场发光元件,该有机EL元件是在基板上层叠阳极、多个有机层及阴极而成者。作为所含有的有机层,适合的是发光层、电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层。此处,在发光层中使用的情况下,可用作含有荧光发光、延迟荧光发光或磷光发光性掺杂剂的发光层的主体材料,此外可将本发明的化合物用作射出荧光及延迟荧光的有机发光材料。在用作射出荧光及延迟荧光的有机发光材料的情况下,优选的是使用激发单重态能量、激发三重态能量的至少任意一者具有比本发明的化合物更高的值的其他有机化合物作为主体材料。特优选的是含有本发明的化合物作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料。

[0075] 其次,对使用本发明的有机电场发光元件用材料的有机EL元件加以说明。

[0076] 本发明的有机EL元件在基板上所层叠的阳极与阴极之间包含至少一个含有发光层的有机层,且至少一个有机层包含本发明的有机电场发光元件用材料。有利的是在发光层、电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层中含有本发明的有机电场发光元件用材料。特优选的是含有于电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层中。

[0077] 其次,一面参照图式一面对本发明的有机EL元件的结构加以说明,但本发明的有机EL元件的结构并不受到图示的任何限定。

[0078] 图1是表示本发明中所使用的一般的有机EL元件的结构例的剖面图,1表示基板、2表示阳极、3表示空穴注入层、4表示空穴传输层、5表示发光层、6表示电子传输层、7表示阴极。在本发明的有机EL元件中,也可与发光层邻接而包含激子阻挡层,而且在发光层与电子传输层之间也可包含空穴阻挡层。激子阻挡层可插入至发光层的阳极侧、阴极侧的任意侧,也可同时插入至两者。在本发明的有机EL元件中,包含基板、阳极、发光层及阴极作为必需层,至于必需层以外的层,可包含空穴注入传输层、电子注入传输层,可进一步在发光层与电子注入传输层之间包含空穴阻挡层。另外,空穴注入传输层表示空穴注入层与空穴传输层的任意者或两者,电子注入传输层表示电子注入层与电子传输层的任意者或两者。

[0079] 另外,也可与图1相反的结构,亦即,也可在基板1上依序层叠阴极7、电子传输层6、发光层5、空穴传输层4、阳极2,在这种情况下,也可视需要追加层或者省略层。

[0080] -基板-

[0081] 本发明的有机EL元件优选的是支撑于基板上。关于该基板,并无特别限制,只要为自以前便在有机EL元件中惯用的基板即可,例如可使用包含玻璃、透明塑料、石英等的基板。

[0082] -阳极-

[0083] 有机EL元件中的阳极可优选地使用以功函数大(4eV以上)的金属、合金、导电性化合物及它们的混合物为电极物质的阳极。此种电极物质的具体例可列举Au等金属,CuI、氧化铟锡(ITO)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。而且,也可使用IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶质且可制作透明导电膜的材料。至于阳极,可将这些电极物质利用蒸镀或溅镀等方法形成薄膜,利用光刻法而形成所期望的形状的图案;或者在图案精度不是很必要的情况下(100μm以上左右),可在蒸镀或溅镀所述电极物质时,经由所期望的形状的掩模而形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物那样可进行涂布的物质的情况下,也可使用印刷方式、涂布方式等湿式成膜法。在利用该阳极取出发光的情况下,理想的是使穿透率大于10%,而且作为阳极的薄片电阻(sheet resistance)优选的是数百Ω/□以下。另外,膜厚也取决于材料,通常在10nm~1000nm、优选的是10nm~200nm的范围内选择。

[0084] -阴极-

[0085] 另一方面,阴极可使用以功函数小(4eV以下)的金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物及它们的混合物为电极物质者。此种电极物质的具体例可列举钠、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(Al₂O₃)混合物、铟/锂/铝混合物、稀土类金属等。自电子注入性及对于氧化等的耐久性的方面考虑,这些中适宜的是电子注入性金属与作为功函数值比其大且稳定的金属的第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al₂O₃)混合物、锂/铝混合物、铝等。可将这些电极物质利用蒸镀或溅镀等方法形成薄膜而制作阴极。而且,作为阴极的薄片电阻优选的是数百Ω/□以下,膜厚通常在10nm~5μm、优选的是50nm~200nm的范围内选择。另外,为了使所发出的光透过,若有机EL元件的阳极或阴极的任意一者为透明或半透明,则发光亮度提高而适宜。

[0086] 而且,在以1nm~20nm的膜厚将所述金属制作为阴极之后,将阳极的说明中所列举的导电性透明材料在其上进行制作,由此可制作透明或半透明的阴极,应用其可制作使阳极与阴极两者均具有透过性的元件。

[0087] -发光层-

[0088] 发光层是通过自阳极及阴极的各个所注入的空穴及电子再结合而生成激子后发光的层,发光层中包含有机发光材料与主体材料。

[0089] 在发光层为荧光发光层的情况下,荧光发光材料可单独使用至少一种荧光发光材料,优选的是将荧光发光材料用作荧光发光掺杂剂,包含主体材料。

[0090] 发光层中的荧光发光材料可使用通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物,可根据众多专利文献等而获知,因此也可选自这些中。例如可列举苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、聚苯基(polyphenyl)衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、缩合芳香族化合物、紫环酮衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、醛连氮(alldazine)衍生物、吡咯啉衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物、喹吖啶酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、苯乙烯基胺衍生物、二酮基吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基化合物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或吡咯亚甲基(pyrromethene)衍生物的金属络合物、稀土类络合物、过渡金属络合物所代表的各种金属络合物等,聚噻吩、聚苯(polyphenylene)、聚苯乙炔等聚合物化合物,有机硅烷衍生物等。优选的是可列举缩合芳香族化合物、苯乙烯基化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、吡咯亚甲基金属络合物、过渡金属络合物、镧系络合物,更优选的是可列举并四苯(naphthacene)、苝、蒽、三亚苯、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、并五苯(pentacene)、花、荧蒽、苾并荧蒽、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]并四苯、并六苯、蒽嵌蒽(anthanthrene)、萘并[2,1-f]异喹啉、 α -萘菲啶(α -naphthaphenanthridine)、菲并噁唑(phenanthroxazole)、喹啉并[6,5-f]喹啉、苯并萘并噻吩(benzothiophanthrene)等。它们也可具有烷基、芳基、芳香族杂环基、二芳基氨基作为取代基。

[0091] 发光层中的荧光主体材料可使用通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物,可根据众多专利文献等而获知,因此也可选自这些中。例如可使用萘、蒽、菲、苝、蒽、并四苯、三亚苯、花、荧蒽、苾、茚等具有缩合芳基环的化合物或其衍生物,N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物,以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合化类卟啉化合物(metal chelated oxinoid compound),二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、三嗪衍生物、聚合物系中的聚苯乙炔(polyphenylene vinylene)衍生物、聚对苯衍生物、聚茚衍生物、聚乙烯咪唑衍生物、聚噻吩衍生物等,并无特别限定。

[0092] 在将所述荧光发光材料用作荧光发光掺杂剂,包含主体材料的情况下,荧光发光掺杂剂在发光层中所含有的量可为0.01重量%~20重量%、优选的是0.1重量%~10重量%的范围。

[0093] 通常情况下,有机EL元件自阳极、阴极两个电极将电荷注入至发光物质,生成激发态的发光物质而使其发光。在电荷注入型的有机EL元件的情况下,所生成的激子中,25%被激发为单重激发态,剩余75%被激发为三重激发态。如《先进材料(Advanced Materials)》

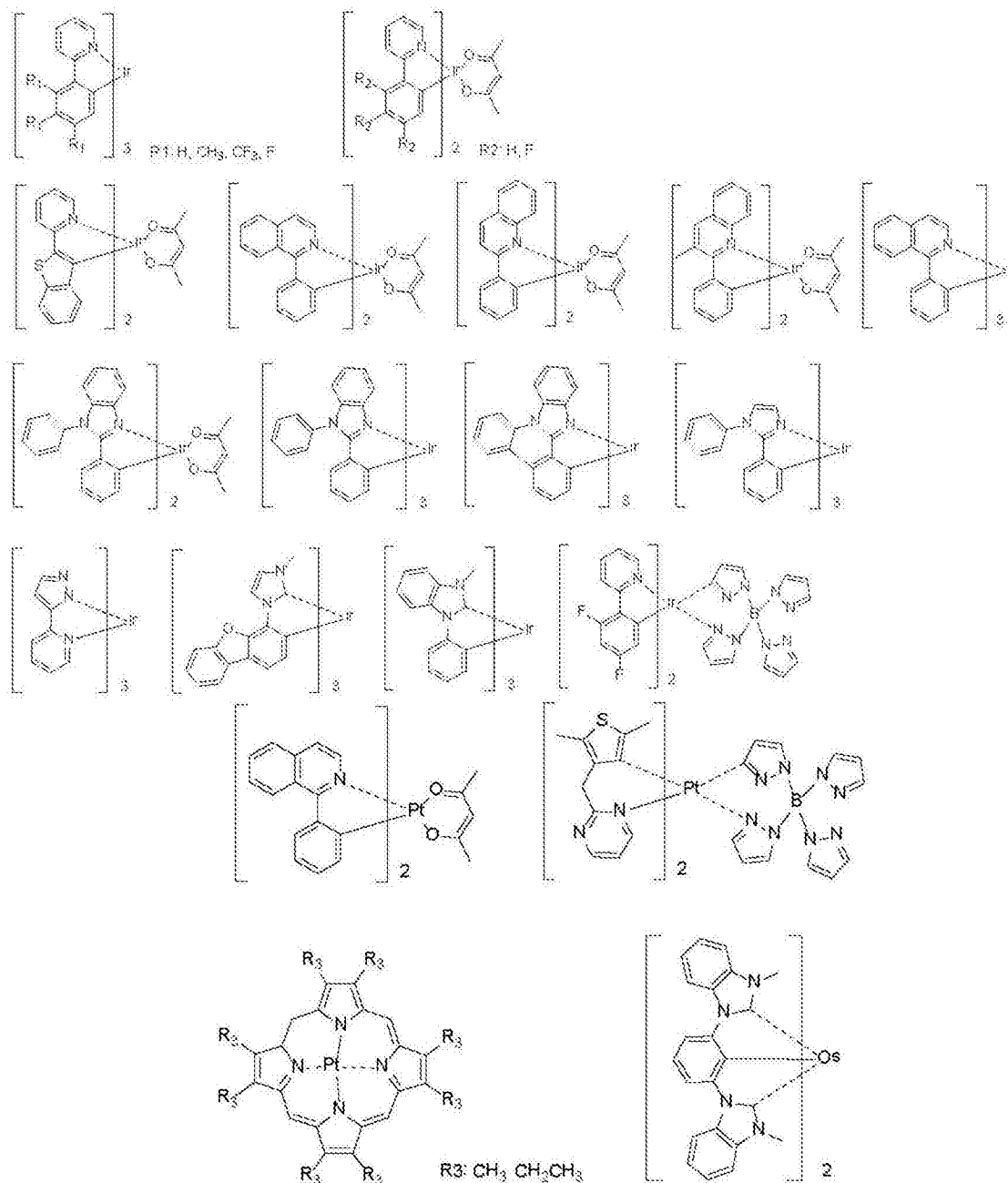
2009, 21, 4802-4806中所示那样, 已知特定的荧光发光物质由于系间穿越(intersystem crossing)等而使能量跃迁(transition)至三重激发态后, 由于三重态-三重态湮没(triplet-triplet annihilation)或热能的吸收而逆系间穿越(inverse intersystem crossing)为单重激发态而射出荧光, 表现出热活化(thermal activation)延迟荧光。本发明的有机EL元件也可表现出延迟荧光。在这种情况下, 也可包含荧光发光及延迟荧光发光此两者。其中, 也可为发光的一部分或者部分性来自主体材料的发光。

[0094] 在发光层为磷光发光层的情况下, 发光层包含磷光发光掺杂剂与主体材料。磷光发光掺杂剂材料可以是含有有机金属络合物的材料, 所述有机金属络合物包含选自钕、铈、钇、银、镧、铕、铽、铂及金的至少一种金属。

[0095] 优选的磷光发光掺杂剂可列举具有Ir等贵金属元素作为中心金属的Ir(ppy)₃等的络合物类、Ir(bt)₂·acac₃等的络合物类、PtOEt₃等的络合物类。以下表示这些络合物类的具体例, 但并不限定于下述化合物。

[0096] [化11]

[0097]



[0098] 所述磷光发光掺杂剂在发光层中所含有的量为2重量%~40重量%、优选的是以5重量%~30重量%的范围为宜。

[0099] 在发光层为磷光发光层的情况下,发光层中的主体材料优选的是使用本发明的所述通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物。其中,在发光层以外的其他任意有机层中使用该邻碳硼烷化合物的情况下,发光层中所使用的材料也可邻碳硼烷化合物以外的其他主体材料。而且,也可将邻碳硼烷化合物与其他主体材料并用。另外,也可将公知的主体材料多种并用而使用。

[0100] 作为可使用的公知的主体化合物,优选的是具有空穴传输能力、电子传输能力,且防止发光的长波长化,另外具有高的玻璃化温度的化合物。

[0101] 此种其他主体材料可由众多专利文献等而获知,因此可选自这些中。主体材料的

具体例并无特别限定,可列举吡啉衍生物、呋唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、芪(stilbene)衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族三级胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、联苯醌衍生物、二氧化噻喃(thiopyran dioxide)衍生物、萘花等的杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉(8-quinolinol)衍生物的金属络合物或金属酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑衍生物的金属络合物所代表的各种金属络合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基呋唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩寡聚物、聚噻吩衍生物、聚苯衍生物、聚苯乙炔衍生物、聚茚衍生物等高分子化合物等。

[0102] 发光层可为荧光发光层、延迟荧光发光层或磷光发光层的任意者,优选的是磷光发光层。

[0103] -注入层-

[0104] 所谓注入层是为了降低驱动电压或提高发光亮度而设置于电极与有机层之间的层,具有空穴注入层与电子注入层,可存在于阳极与发光层或空穴传输层之间、及阴极与发光层或电子传输层之间。注入层可视需要而设置。

[0105] -空穴阻挡层-

[0106] 所谓空穴阻挡层,在广义上来讲具有电子传输层的功能,其包含具有传输电子的功能且传输空穴的能力明显小的空穴阻挡材料,可通过传输电子且阻挡空穴而提高电子与空穴的再结合概率。

[0107] 优选的是在空穴阻挡层中使用本发明的通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物,在将邻碳硼烷化合物用于其他任意有机层的情况下,可使用公知的空穴阻挡层材料。而且,空穴阻挡层材料可视需要使用后述的电子传输层的材料。

[0108] -电子阻挡层-

[0109] 所谓电子阻挡层,包含具有传输空穴的功能且传输电子的能力明显小的材料,可通过传输空穴且阻挡电子而提高电子与空穴再结合的概率。

[0110] 电子阻挡层的材料可视需要使用后述的空穴传输层的材料。电子阻挡层的膜厚优选的是3nm~100nm,更优选的是5nm~30nm。

[0111] -激子阻挡层-

[0112] 所谓激子阻挡层是用以阻挡在发光层内空穴与电子再结合而产生的激子扩散至电荷传输层的层,通过插入本层而可有效率地将激子封入至发光层内,可使元件的发光效率提高。激子阻挡层可与发光层邻接而插入至阳极侧、阴极侧的任意侧,也可同时插入至两者。

[0113] 激子阻挡层的材料可使用通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物,其他材料例如可列举1,3-二呋唑基苯(mCP)或双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)(BALq)。

[0114] -空穴传输层-

[0115] 所谓空穴传输层,包含具有传输空穴的功能的空穴传输材料,可设置单层或多层的空穴传输层。

[0116] 空穴传输材料具有空穴的注入或传输、电子的障壁性的任意者,可为有机物、无机物的任意者。作为可使用的空穴传输材料,也可使用通式(1)所表示的邻碳硼烷化合物,优

选的是自现有公知的化合物中选择任意者而使用。作为可使用的公知的空穴传输材料,例如可列举三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、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、苯胺系共聚物、及导电性高分子寡聚物、特别是噻吩寡聚物等,优选的是使用卟啉化合物、芳香族三级胺化合物及苯乙烯基胺化合物,更优选的是使用芳香族三级胺化合物。

[0117] -电子传输层-

[0118] 所谓电子传输层,包含具有传输电子的功能的材料,可设置单层或多层的电子传输层。

[0119] 作为电子传输材料(也存在兼作空穴阻挡材料的情况),只要具有将自阴极注入的电子传达至发光层的功能即可。优选的是在电子传输层中使用本发明的通式(1)所表示的邻碳硼烷衍生物,可自现有公知的化合物中选择任意者而使用,例如可列举硝基取代茚衍生物、联苯醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、碳二亚胺(carbodiimide)、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。另外,在所述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子取代为硫原子的噻二唑衍生物、具有已知为吸电子基的喹喔啉环(quinoxaline ring)的喹喔啉衍生物也可用作电子传输材料。进一步也可使用将这些材料导入至高分子链中、或使这些材料成为高分子的主链的高分子材料。

[0120] [实施例]

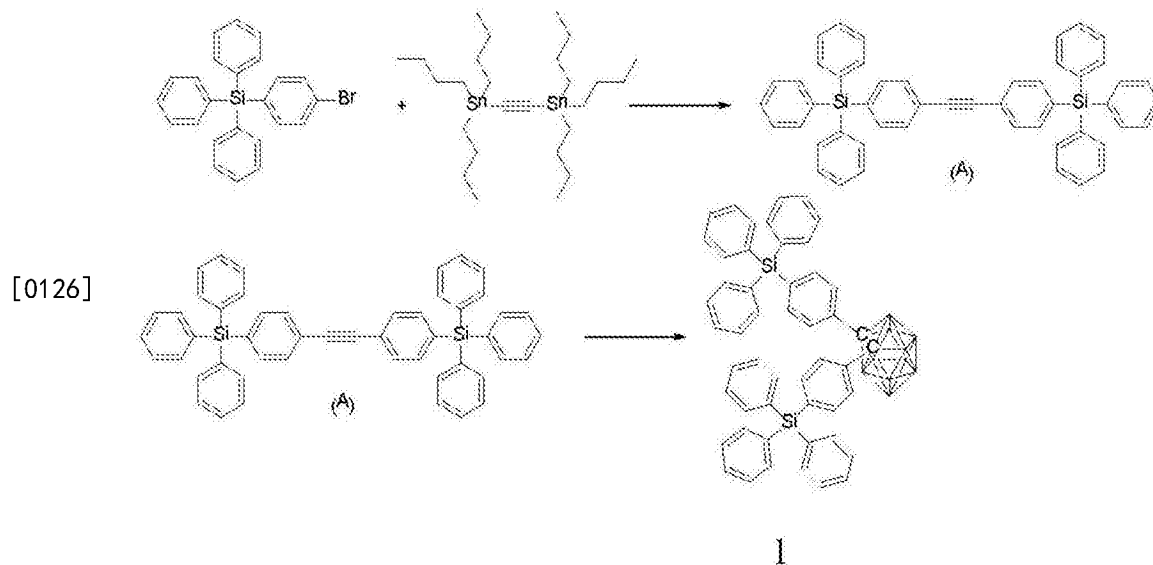
[0121] 以下,通过实施例对本发明加以更详细的说明,本发明当然并不限于这些实施例,只要不超出其主旨,则可以各种形态而实施。

[0122] 通过以下所示的路径合成成为有机电场发光元件用材料的邻碳硼烷化合物。另外,化合物编号与所述化学式所附的编号对应。

[0123] 实施例1

[0124] 依照如下的反应式而合成化合物1。

[0125] [化12]



[0127] 在氮气环境下,加入四(三苯基膦)钯(0)1.72g(0.00149mol)、4-溴四苯基硅烷34.3g(0.0825mol)、双(三丁基甲锡烷基)乙炔25.0g(0.0412mol)、1,4-二噁烷300mL,在120

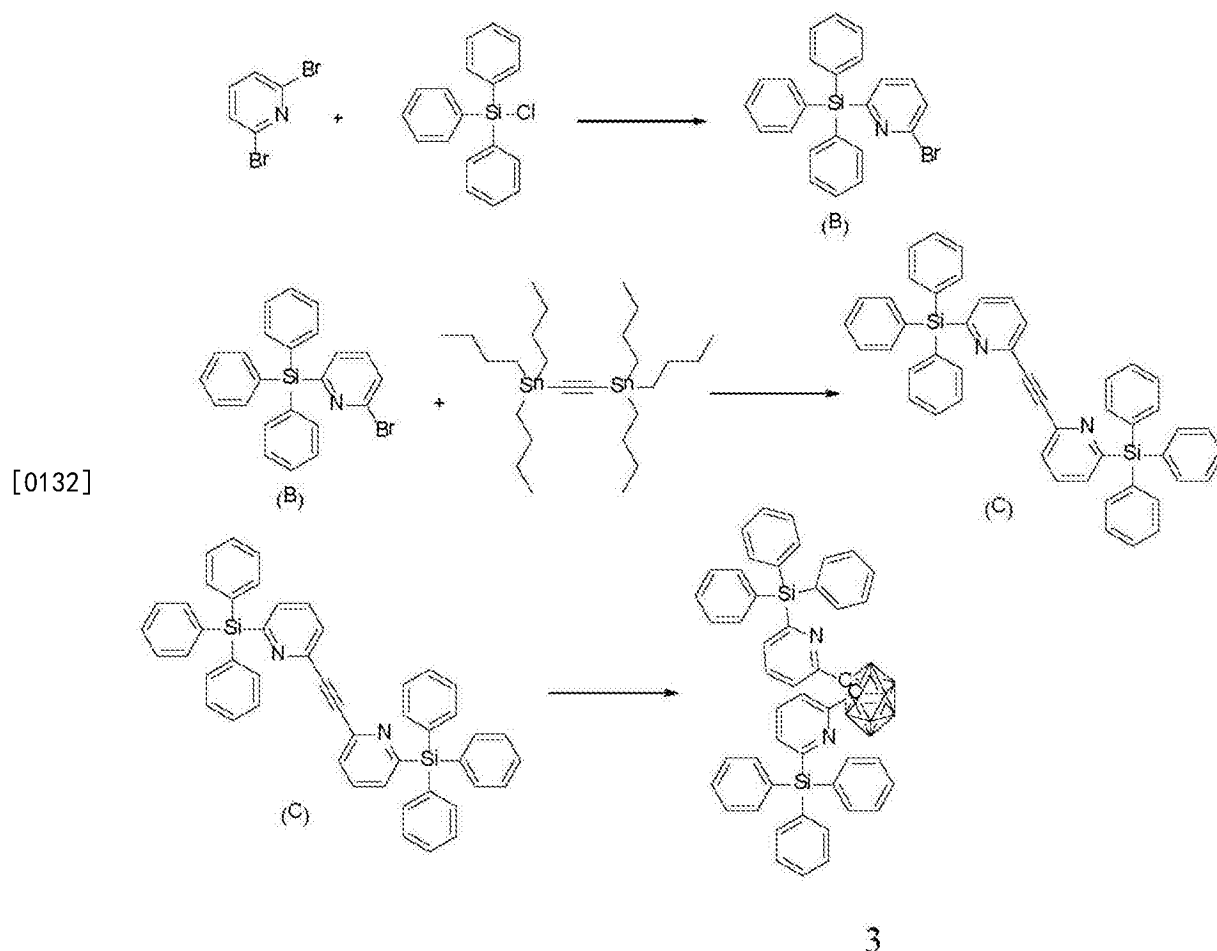
℃下搅拌一晚。将反应溶液冷却至室温为止后,滤取所析出的结晶,利用硅胶管柱色谱法对所得的固体进行纯化,获得13.0g(18.7mmol、产率为45.3%)作为白色固体的中间体A。

[0128] 在氮气环境下,加入癸硼烷2.23g(0.0186mol)、甲苯229mL,使其完全溶解后滴加N,N-二甲基苯胺2.34mL,在室温下搅拌30分钟。然后加入中间体A 13.0g(18.7mmol),在120℃下搅拌一晚。将反应溶液冷却至室温为止后,滤取所析出的结晶,对所得的固体物进行结晶纯化,获得8.01g(9.83mmol、产率为52.8%)作为白色固体的化合物1。将FD-MS, m/z 814 $[M+H]^+$ 、 1H -NMR测定结果(测定溶媒: $CDCl_3$)示于图2中。

[0129] 实施例2

[0130] 依照如下的反应式而合成化合物3。

[0131] [化13]



[0133] 在氮气环境下,加入2,6-二溴吡啶63.6g(0.268mol)、四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)1080mL而冷却至-50℃。其后,滴加2.69M的n-正丁基锂己烷溶液,在-50℃下进行2小时的搅拌。在所得的黑色溶液中滴加溶于THF 240ml与二乙醚160ml中的三苯基氯硅烷78.4g(0.266mol)。其后,一面缓缓升温至室温一面搅拌一晚,在所得的反应液中一面搅拌一面加入乙酸乙酯(1000mL)、1N盐酸(1000mL),利用蒸馏水(3×500mL)对有机层进行清洗。用无水硫酸镁对有机层进行干燥后,将硫酸镁过滤分离,减压馏去溶媒。利用硅胶管柱色谱法对所得的残渣进行纯化,获得18.5g(44.4mmol、产率为17%)作为白色固体的中间体B。

[0134] 在氮气环境下,加入四(三苯基磷)钼(0)665mg(0.575mmol)、中间体B28g

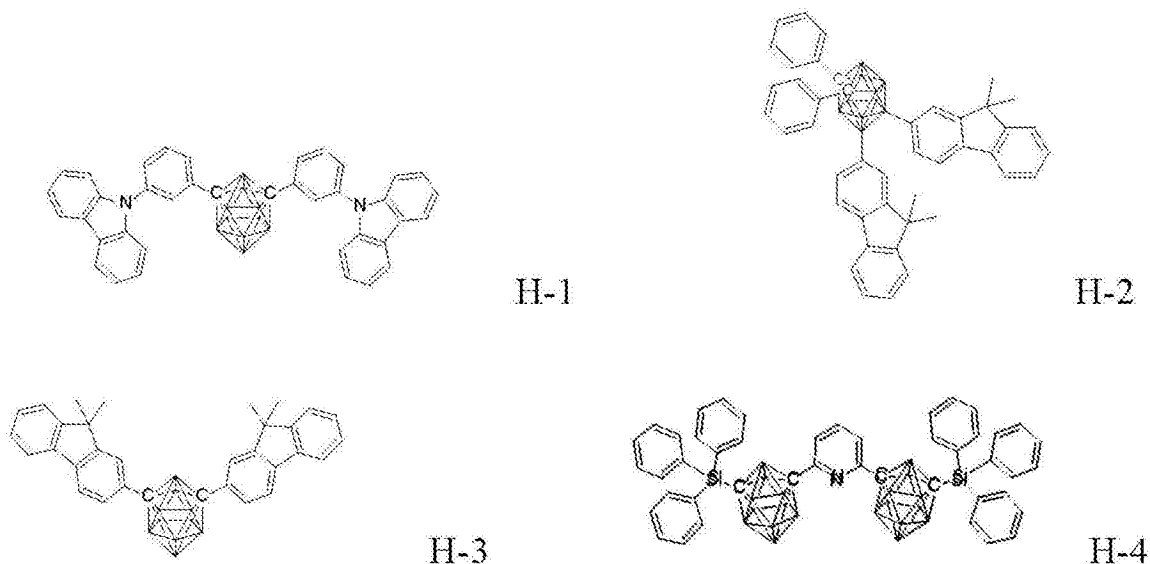
(0.0672mol)、双(三丁基甲锡烷基)乙炔19.4g(0.0320mol)、1,4-二噁烷245mL,在120℃下搅拌一晚。将反应溶液冷却至室温为止后,滤取所析出的结晶,将溶媒减压馏去。利用结晶、硅胶管柱色谱法对所得的残渣进行纯化,获得12.4g(17.8mmol、产率为55.7%)作为白色固体的中间体C。

[0135] 在氮气环境下,加入癸硼烷2.0g(0.0164mol)、甲苯200mL,使其完全溶解后滴加N,N-二甲基苯胺2.12mL,在室温下搅拌30分钟。然后加入中间体C 12.4g(17.8mmol),在120℃下搅拌一晚。将反应溶液冷却至室温为止后,滤取所析出的结晶,利用结晶、硅胶管柱色谱法对所得的固体物进行纯化,获得2.6g(3.19mmol、产率为19.5%)作为白色固体的化合物3。将APCI-TOFMS, m/z 816[M+H]⁺、¹H-NMR测定结果(测定溶媒:CDCl₃)示于图3中。

[0136] 依据所述合成例而合成化合物10、化合物16、化合物17、化合物22、及化合物23。另外,合成下述化合物H-1~化合物H-4作为比较用化合物。

[0137] [化14]

[0138]



[0139] 实施例3

[0140] 在形成有膜厚为70nm的包含ITO的阳极的玻璃基板上,利用真空蒸镀法在真空中度为 2.0×10^{-5} Pa下层叠各薄膜。首先,在ITO上将CuPC形成为30nm的厚度而作为空穴注入层。其次,将 α -NPD形成为15nm的厚度而作为空穴传输层。其次,在空穴传输层上,自不同的蒸镀源进行共蒸镀而将作为发光层的主体材料的CBP与作为掺杂剂的Ir(pppy)₃形成为30nm的厚度的发光层。Ir(pppy)₃的浓度为10%。其次,在发光层上将化合物1形成为5nm的厚度而作为空穴阻挡层。其次,将Alq₃形成为20nm的厚度而作为电子传输层。进一步在电子传输层上,将LiF形成为1.0nm的厚度而作为电子注入层。最后,在电子注入层上,将Al形成为70nm的厚度而作为电极。所得的有机EL元件具有如下的层构成:在图1所示的有机EL元件中,在阴极与电子传输层之间追加电子注入层,且在发光层与电子传输层之间追加空穴阻挡层。

[0141] 在所得的有机EL元件上连接外部电源而施加直流电压,结果确认到具有如表1所示的发光特性。在表1中,亮度、电压及发光效率表示在20mA/cm²下驱动时的值(初始特性)。元件发射光谱(emission spectrum)的极大波长为530nm,可知获得来自Ir(ppy)₃的发光。

[0142] 实施例4~实施例9

[0143] 使用化合物3、化合物10、化合物16、化合物17、化合物22或化合物23代替化合物1而作为实施例3中的空穴阻挡材料,除此以外与实施例3同样地进行而制成有机EL元件。

[0144] 比较例1

[0145] 将实施例3中的作为电子传输层的Alq₃的膜厚设为25nm,并不设置空穴阻挡层,除此以外与实施例3同样地进行而制成有机EL元件。

[0146] 比较例2~比较例5

[0147] 使用化合物H-1、化合物H-2、化合物H-3或化合物H-4作为实施例3中的空穴阻挡材料,除此以外与实施例3同样地进行而制成有机EL元件。

[0148] 关于实施例3~实施例9及比较例1~比较例5中所得的有机EL元件,与实施例3同样地进行评价,结果确认到具有如表1所示的发光特性。另外,实施例3~实施例7及比较例1~比较例5中所得的有机EL元件的发射光谱的极大波长为530nm,可鉴定为获得来自Ir(pppy)₃的发光。另外,实施例3~实施例9及比较例1~比较例5中所使用的发光层的主体材料均为CBP。

[0149] [表1]

[0150]

	空穴阻挡材料	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	视感发光效率 (lm/W)
实施例 3	化合物 1	3100	8.2	5.9
实施例 4	化合物 3	3400	7.9	6.8
实施例 5	化合物 10	3100	8.2	5.9
实施例 6	化合物 16	3000	8.2	5.7
实施例 7	化合物 17	3000	8.0	5.9
实施例 8	化合物 22	3200	8.4	6.0
实施例 9	化合物 23	3000	8.2	5.7
比较例 1	-	1120	8.7	2.0
比较例 2	H-1	1300	7.5	2.7
比较例 3	H-2	1100	7.3	2.4
比较例 4	H-3	1500	7.2	3.3
比较例 5	H-4	2300	8.0	4.5

[0151] 根据表1可知,与并未使用空穴阻挡材料的比较例1、及使用本发明以外的化合物的比较例2、比较例3、比较例4、及比较例5相比而言,将本发明的邻碳硼烷化合物用于空穴阻挡层的实施例3~实施例9显示出良好的特性。

[0152] [产业上的可利用性]

[0153] 关于本发明的邻碳硼烷化合物,通过将其用于有机EL元件的电子传输性的发光层主体材料、电子传输层材料、空穴阻挡层材料或激子阻挡层材料中可减低元件驱动电压。而且,使用所述磷光元件用材料的有机EL元件可实现改善发光效率且驱动寿命长、耐久性高的有机EL元件。

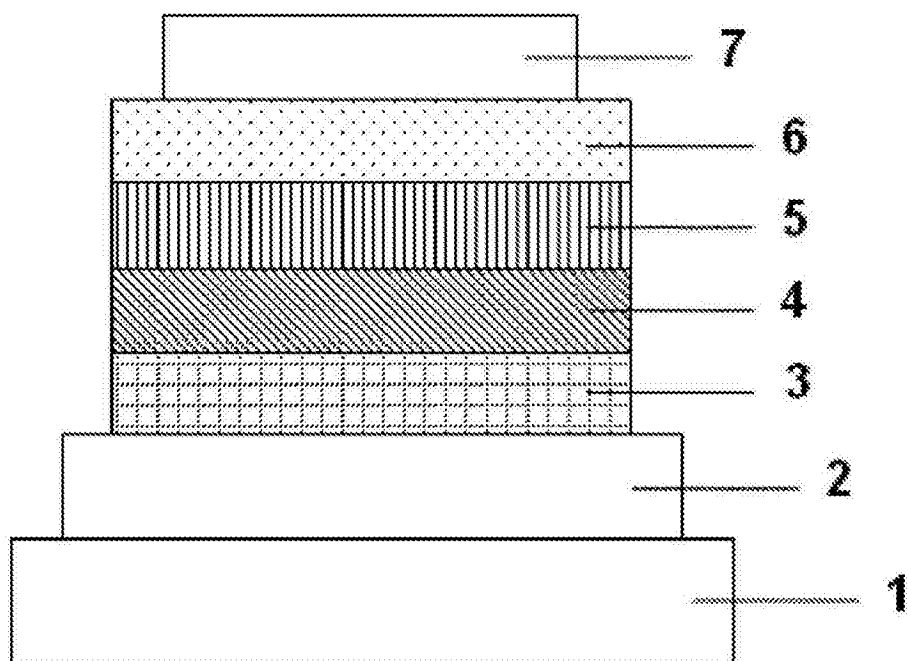


图1

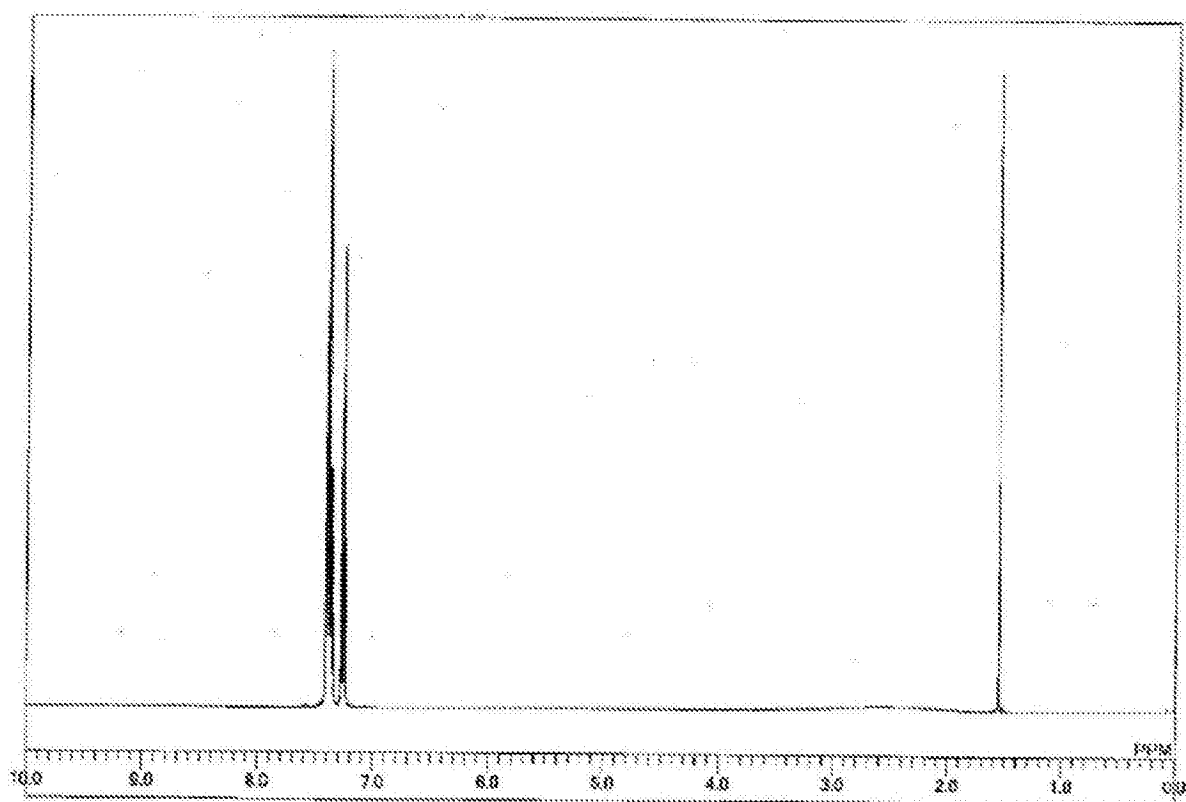


图2

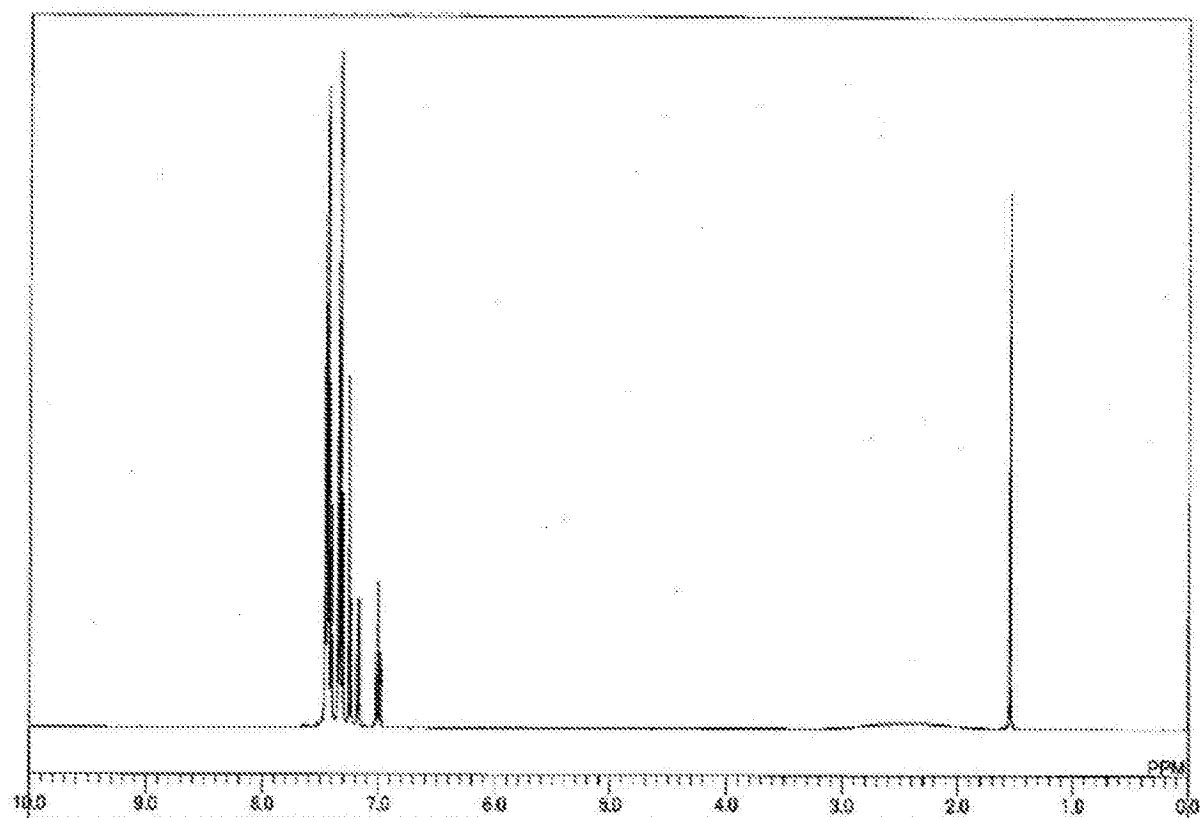


图3

专利名称(译)	有机电场发光元件用材料及使用其的有机电场发光元件		
公开(公告)号	CN105594008A	公开(公告)日	2016-05-18
申请号	CN201480053853.X	申请日	2014-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	上田季子 小川淳也 甲斐孝弘		
发明人	上田季子 小川淳也 甲斐孝弘		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/08 C07F7/10		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F7/0803 C07F7/0814 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0079 H01L51/5096		
代理人(译)	陶敏		
优先权	2013204374 2013-09-30 JP		
其他公开文献	CN105594008B		
外部链接	SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种改善有机电场发光元件(有机EL元件)的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简略的构成的有机EL元件与用于其的有机EL元件材料。有机EL元件用材料包含邻碳硼烷化合物，所述邻碳硼烷化合物具有经由芳香族基而在C2B10H10所表示的2价邻碳硼烷基上键结有硅烷基(-SiR3)的结构。另外，有机电场发光元件是在基板上层叠阳极、有机层及阴极而成，且具有包括所述邻碳硼烷化合物的有机层，所述有机层为发光层、电子传输层、空穴阻挡层或激子阻挡层。

