



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106432186 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610814158.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2010.03.17

C07D 401/10(2006.01)

(30)优先权数据

C07D 401/04(2006.01)

2009-065467 2009.03.18 JP

C07D 401/14(2006.01)

(62)分案原申请数据

C09K 11/06(2006.01)

201080012524.2 2010.03.17

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(71)申请人 保土谷化学工业株式会社

地址 日本东京都

申请人 国立大学法人信州大学

(72)发明人 横山纪昌 林秀一 桦泽直朗

谷口彬雄 市川结 望月俊二

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

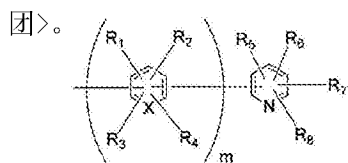
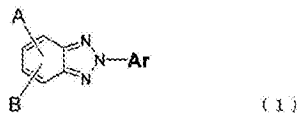
权利要求书2页 说明书34页 附图2页

(54)发明名称

具有苯并三唑环结构的化合物和有机电致发光器件

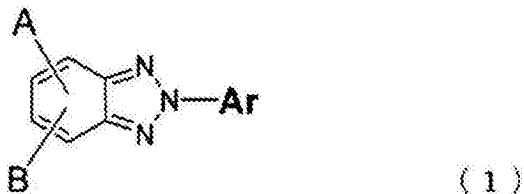
(57)摘要

本发明涉及具有苯并三唑环结构的化合物和有机电致发光器件。本发明涉及下述通式(1)表示的具有苯并三唑环结构的化合物。Ar:(取代)芳香族烃、(取代)芳香族杂环、(取代)稠合多环芳香族基团。A、B:H、通式(2)<A、B不同时为H。>。R₁~R₈:H、D、F、Cl、CN、CF₃、C₁₋₆直链或支链烷基、(取代)芳香族烃、(取代)芳香族杂环、(取代)稠合多环芳香族基团。m:0-2<多个存在的R₁~R₄、X可以不同。>。X:C、N<N不具有R₁~R₄或键合基

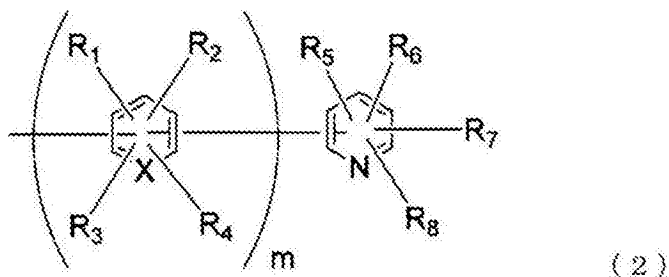


CN 106432186 A

1. 下述通式 (1) 表示的具有苯并三唑环结构的化合物,



式 (1) 中, Ar 表示未取代的芳香族烃基、未取代的芳香族杂环基或者未取代的稠合多环芳香族基团, A、B 可以相互相同或不同地表示下述通式 (2) 表示的 1 价基团,



式 (2) 中, $R_1 \sim R_8$ 可以相互相同或不同地表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数 1 至 6 的直链状或支链状的烷基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团, m 表示 1 至 2 的整数, X 表示碳原子或氮原子, 此处, X 为氮原子时, 该氮原子不具有 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 这四种取代基或键合基团, m 为 2 时, 多个存在的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 分别可以相互相同或不同。

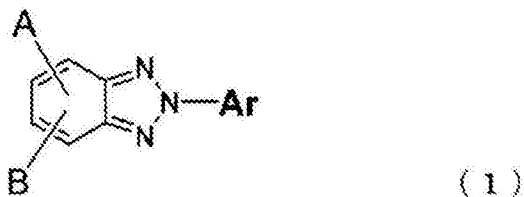
2. 根据权利要求 1 所述的具有苯并三唑环结构的化合物, 其中, 所述通式 (2) 中 m 为 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的具有苯并三唑环结构的化合物, 其中, 所述通式 (2) 中 m 为 1, X 为氮原子。

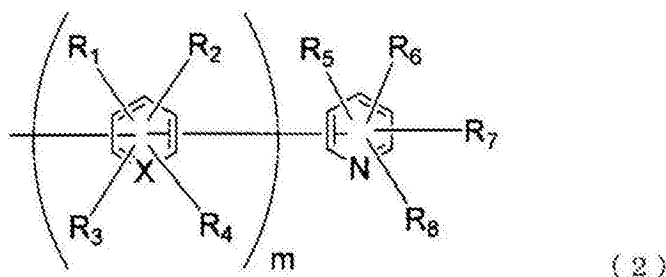
4. 根据权利要求 1 所述的具有苯并三唑环结构的化合物, 其中, 所述通式 (2) 中 m 为 2。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的具有苯并三唑环结构的化合物, 其中, 所述通式 (2) 中 m 为 2, 所有的 X 为氮原子。

6. 一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件具有一对电极和夹持在其中的至少一层有机层, 其中, 下述通式 (1) 表示的具有苯并三唑环结构的化合物被用作至少 1 个有机层的构成材料,



式 (1) 中, Ar 表示未取代的芳香族烃基、未取代的芳香族杂环基或者未取代的稠合多环芳香族基团, A、B 可以相互相同或不同地表示下述通式 (2) 表示的 1 价基团,



式(2)中, $R_1\sim R_8$ 可以相互相同或不同地表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数1至6的直链状或支链状的烷基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团, m 表示1至2的整数, X 表示碳原子或氮原子,此处, X 为氮原子时,该氮原子不具有 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 这四种取代基或键合基团, m 为2时,多个存在的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 分别可以相互相同或不同。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,所述有机层为电子输送层,上述通式(1)表示的化合物在该电子输送层中作为至少一种构成材料使用。

8. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其中,所述有机层为空穴阻挡层,上述通式(1)表示的化合物在该空穴阻挡层中作为至少一种构成材料使用。

9. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其中,所述有机层为发光层,上述通式(1)表示的化合物在该发光层中作为至少一种构成材料使用。

10. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其中,所述有机层为电子注入层,上述通式(1)表示的化合物在该电子注入层中作为至少一种构成材料使用。

具有苯并三唑环结构的化合物和有机电致发光器件

[0001] 本申请是申请号为201080012524.2、申请日为2010年3月17日、发明名称为“具有苯并三唑环结构的化合物和有机电致发光器件”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及适于有机电致发光器件的化合物和器件,所述有机电致发光器件为适于各种显示装置的自发光器件,详细地说,涉及具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0003] 由于有机电致发光器件为自发光性器件,与液晶器件相比更为明亮、可见度优异,能够进行清晰的显示,因此其研究正在积极进行。

[0004] 在1987年,Eastman Kodak Company的C.W.Tang等通过开发具有层叠结构的器件而将使用有机材料的有机电致发光器件投入实际应用,在所述的层叠结构中将各种职能分配到各材料。具体地说,通过将能够输送电子的荧光体和能够输送空穴的有机物进行层叠,使两者的电荷注入到荧光体的层中以发光,由此在10V以下的电压下达到1000cd/m²以上的高亮度(例如,参照专利文献1和专利文献2)。

[0005] 至今为止,为了有机电致发光器件的实用化而进行了许多改良,通过电致发光器件已经实现了高效率 and 耐久性,在所述电致发光器件中将阳极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层、阴极顺次设置在基板上,以进一步划分各种职能(例如,参照非专利文献1)。

[0006] 另外,为了进一步提高发光效率而尝试利用了三重态激子,并研究了磷光发光体的应用(例如,参照非专利文献2)。

[0007] 发光层也可以通过在通常被称为基质材料的电荷输送性的化合物中掺杂荧光体或磷光发光体来制备。如上述非专利文献1和2中所记载的那样,有机电致发光器件中的有机材料的选择对该器件的效率或耐久性等各种特性造成很大影响。

[0008] 在有机电致发光器件中,从两电极注入的电荷在发光层中再结合而实现发光,然而,由于空穴的迁移率高于电子的迁移率,由此会产生由部分空穴通过发光层所导致的效率降低的问题。因此,需要开发电子迁移率高的电子输送材料。

[0009] 代表性的发光材料即三(8-羟基喹啉)铝(以下,简称为Alq₃)通常也作为电子输送材料使用,但由于功函数为5.8eV,因而不能说其具有空穴阻挡性能。

[0010] 作为防止部分空穴通过发光层、并提高发光层中的电荷再结合的概率的措施,有插入空穴阻挡层的方法。作为空穴阻挡材料,迄今为止已提出了三唑衍生物(例如,参照专利文献3)、浴铜灵(以下,简称为BCP)、铝的混合配体络合物(BAlq)(例如,参照非专利文献2)等。

[0011] 另一方面,作为空穴阻挡性优异的电子输送材料,提出了3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(以下,简称为TAZ)(例如,参照专利文献3)。

[0012] 由于TAZ具有高达6.6eV的功函数,并且空穴阻挡能力高,因而将其用作电子输送性的空穴阻挡层,而层叠在通过真空蒸镀、涂布等制备的荧光发光层或磷光发光层的阴极侧,有助于增加有机电致发光器件的效率(例如,参照非专利文献3)。

[0013] 然而,TAZ具有电子输送性低的较大问题,需要与电子输送性较高的电子输送材料组合来制备有机电致发光器件(例如,参照非专利文献4)。

[0014] 另外,BCP也具有高达6.7eV的功函数和高空穴阻挡能力,但由于其玻璃化转变点(T_g)低至83℃,因此在薄膜的稳定性方面较差,作为空穴阻挡层无法充分发挥功能。

[0015] 所有的材料均膜稳定性不足,或阻挡空穴的功能不充分。为了改善有机电致发光器件的器件特性,需要电子的注入和输送性与空穴阻挡能力优异、薄膜状态下的稳定性高的有机化合物。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:日本国特开平8-48656号公报

[0019] 专利文献2:日本国专利第3194657号公报

[0020] 专利文献3:日本国专利第2734341号公报

[0021] 非专利文献

[0022] 非专利文献1:应用物理学会第9次讲习会预稿集55~61页(2001)

[0023] 非专利文献2:应用物理学会第9次讲习会预稿集23~31页(2001)

[0024] 非专利文献3:第50次应用物理学关系连合讲演会28p-A-6讲演预稿集1413页(2003)

[0025] 非专利文献4:应用物理学会有机分子·生物电子学分科会会志11卷1号13~19页(2000)

[0026] 非专利文献5:Aust. J. Chem., 45, 371 (1992)

[0027] 非专利文献6:J. Org. Chem., 60, 7508 (1995)

[0028] 非专利文献7:Synth. Commun., 11, 513 (1981)

发明内容

[0029] 发明要解决的问题

[0030] 本发明的目的在于提供一种有机化合物,其作为用于具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件的材料,具有优异的特性,即电子的注入和输送性能优良,具有空穴阻挡能力,且在薄膜状态下的稳定性高,此外还提供使用该化合物得到的具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件。

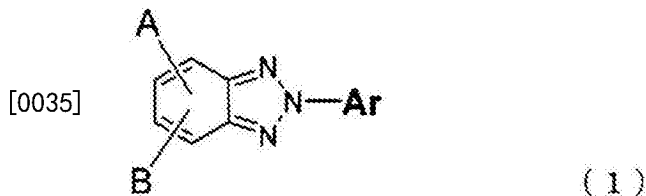
[0031] 作为本发明所要提供的有机化合物应具备的物理特性,可列举出:(1)电子的注入特性良好,(2)电子的迁移率高,(3)空穴阻挡能力优良,(4)薄膜状态稳定,以及(5)耐热性优良。此外,作为本发明所要提供的有机电致发光器件应具备的物理特性,可列举出:(1)发光效率和电力效率高,(2)发光开始电压低,(3)实际驱动电压低。

[0032] 用于解决问题的方案

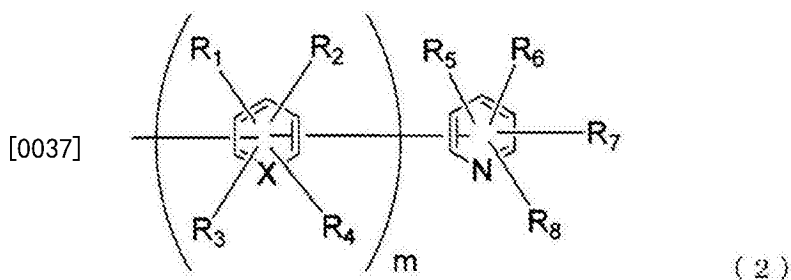
[0033] 因此,为了实现上述目的,本发明人等着眼于苯并三唑环结构和吡啶环结构具有高电子输送能力、以及耐热性优异,设计并化学合成了具有苯并三唑环结构和吡啶环结构

的化合物,使用该化合物试制了各种有机电致发光器件,并深入评价了器件的特性,结果完成了本发明。

[0034] 即,本发明提供下述通式(1)表示的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物;以及一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件具有一对电极和夹持在其中的至少一层有机层,该化合物被用作至少1个有机层的构成材料,



[0036] (式中,Ar表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团,A、B可以相互相同或不同地表示氢原子或下述通式(2)表示的1价基团。其中,A、B不同时为氢原子。)



[0038] (式中, $R_1 \sim R_8$ 可以相互相同或不同地表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数1至6的直链状或支链状的烷基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳香族基团,m表示0或1至2的整数,X表示碳原子或氮原子。此处,X为氮原子时,该氮原子不具有 R_1, R_2, R_3, R_4 这四种取代基或键合基团,m为2时,多个存在的 R_1, R_2, R_3, R_4, X 分别可以相互相同或不同。)

[0039] 作为通式(1)中的Ar表示的、“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或“稠合多环芳香族基团”,具体地说,可列举出苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茚基、茚基、吡啶基、三嗪基、嘧啶基、咪唑基、吡唑基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吡啶基、咪唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基(phenanthroline group)和吡啶基。

[0040] 作为通式(1)中的Ar表示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或“取代稠合多环芳香族基团”中的“取代基”,具体地说,可列举出氘原子、氟原子、氯原子、氰基、羟基、硝基、碳原子数1至6的直链状或支链状的烷基、环戊基、环己基、碳原子数1至6的直链状或支链状的烷氧基、被碳原子数1至6的直链状或支链状的烷基取代而成的二烷基氨基、苯基、萘基、蒽基、芴基、苯乙烯基、吡啶基、吡啶并咪唑基、喹啉基、苯并噻唑基这样的基团,这些取代基可以进一步被取代。

[0041] 作为通式(2)中的 $R_1 \sim R_8$ 表示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或“取代或未取代的稠合多环芳香族基团”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或“稠合多环芳香族基团”,具体地说,可列举出苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基

(tetrakisphenyl group)、苯乙烯基、萘基、蒽基、蒾基、芴基、菲基、茚基、芘基、吡啶基、三嗪基、嘧啶基、咪唑基、吡喃基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、喹啉基、苯并咪唑基、吡啶基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基(phenanthrolyl group)和吡啶基。

[0042] 作为通式(2)中的 $R_1 \sim R_8$ 表示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或“取代稠合多环芳香族基团”中的“取代基”，具体地说，可列举出氘原子、氟原子、氯原子、三氟甲基、碳原子数1至6的直链状或支链状的烷基、苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、菲基、茚基和芘基，这些取代基可以进一步被取代。

[0043] 作为通式(2)中的 $R_1 \sim R_8$ 表示的“碳原子数1至6的直链状或支链状的烷基”，具体地说，可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、叔丁基、正戊基、3-甲基丁基、叔戊基、正己基、异己基和叔己基。

[0044] 本发明的通式(1)表示的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物是新型的化合物，与现有的电子输送材料相比电子的迁移快，具有优异的空穴阻挡能力，并且薄膜状态稳定。

[0045] 能够将由本发明的通式(1)表示的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物用作有机电致发光器件(以下，简称为有机EL器件。)的电子注入层和/或电子输送层的构成材料。通过使用与现有的材料相比电子的注入和迁移率更高的本发明的材料，从而具有从电子输送层向发光层的电子输送效率提高、发光效率提高、同时驱动电压降低、有机EL器件的耐久性提高的效果。

[0046] 本发明的通式(1)表示的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物还能够用作有机EL器件的空穴阻挡层的构成材料。通过使用具有优异的空穴的阻挡能力、以及与现有的材料相比电子输送性优异且薄膜状态的稳定性高的本发明的材料，从而具有发光效率高、且驱动电压降低、耐电流性得到改善、有机EL器件的最大发光亮度提高的效果。

[0047] 本发明的通式(1)表示的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物还能够用作有机EL器件的发光层的构成材料。通过将具有优异的空穴的阻挡能力、以及与现有的材料相比电子输送性优异、且带隙较宽的本发明的材料用作发光层的基质材料，并在其上负载被称为掺杂剂的荧光体或磷光发光体而作为发光层使用，从而具有能够实现驱动电压降低、发光效率得到改善的有机EL器件的效果。

[0048] 本发明的有机EL器件由于使用了与现有的电子输送材料相比电子的迁移较快、具有优异的空穴的阻挡能力、且薄膜状态稳定的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物，因而能够实现高效率、高耐久性。

[0049] 发明的效果

[0050] 本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物作为有机EL器件的电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层或发光层的构成材料是有用的，其空穴阻挡能力优异、薄膜状态稳定、耐热性优异。本发明的有机EL器件的发光效率和电力效率高，从而能够降低器件的实际驱动电压。能够降低发光开始电压，改良耐久性。

附图说明

[0051] 图1是本发明实施例1的化合物(化合物11)的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0052] 图2是本发明实施例2的化合物(化合物20)的¹H-NMR图。

[0053] 图3是示出实施例5~8、比较例1、2的EL器件结构的图。

[0054] 附图标记说明

[0055] 1 玻璃基板

[0056] 2 透明阳极

[0057] 3 空穴输送层

[0058] 4 发光层

[0059] 5 空穴阻挡层

[0060] 6 电子输送层

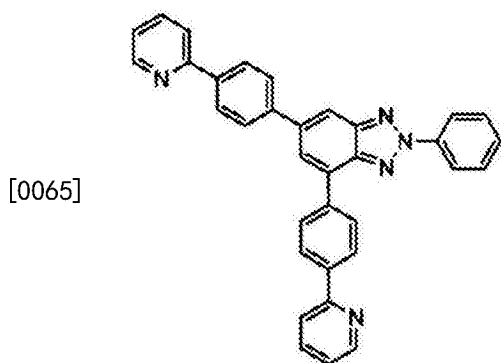
[0061] 7 电子注入层

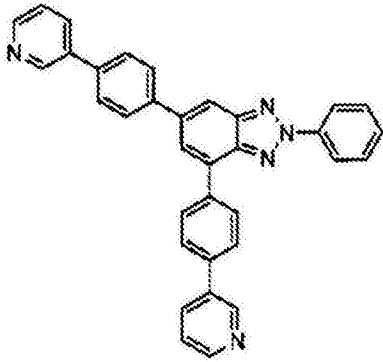
[0062] 8 阴极

具体实施方式

[0063] 本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物是新型的化合物,这些化合物例如可以通过以下方式合成。首先,利用已知的方法,由1,2-二氨基苯衍生物和硝基芳基衍生物合成2-氨基芳基偶氮苯衍生物,进行卤化反应,从而能够合成相应的卤代-2-氨基芳基偶氮苯衍生物。对于该卤代-2-氨基芳基偶氮苯衍生物,进行基于双(乙酸根合-O)苯基碘的氧化的环化反应,从而合成具有苯并三唑环的卤代-2-芳基苯并三唑衍生物(例如,参照非专利文献5),对于该卤化物 and 频那醇硼烷或联硼酸频那醇酯的反应中合成的硼酸或硼酸酯(例如,参照非专利文献6),将其与各种卤代吡啶或吡啶基芳基卤化物进行Suzuki偶联等交叉偶联反应(例如,参照非专利文献7),从而能够合成具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物。

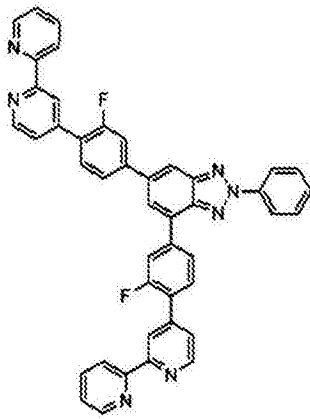
[0064] 在通式(1)表示的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物中,以下示出优选的化合物的具体例子,但本发明不限于这些化合物。



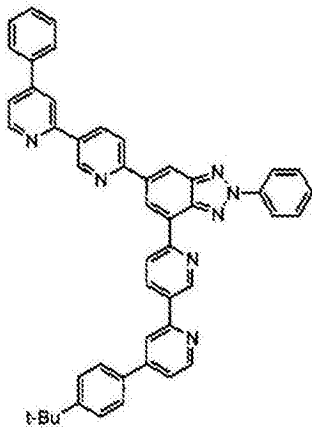


(化合物4)

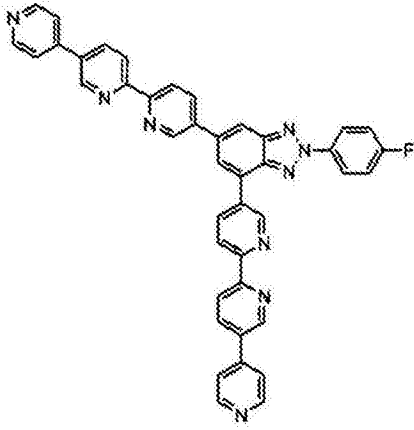
[0066]



(化合物5)

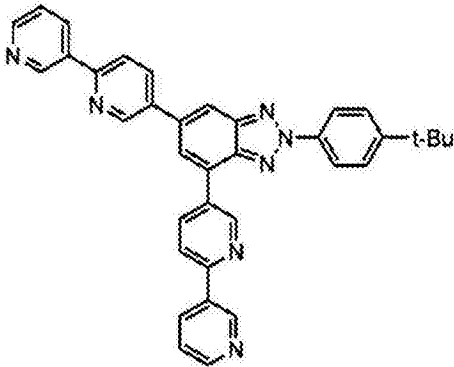


(化合物6)

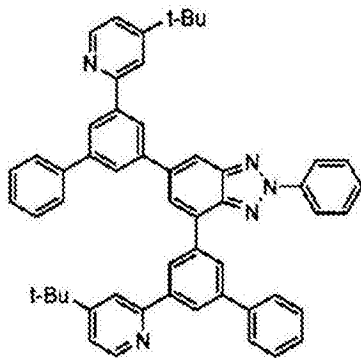


(化合物7)

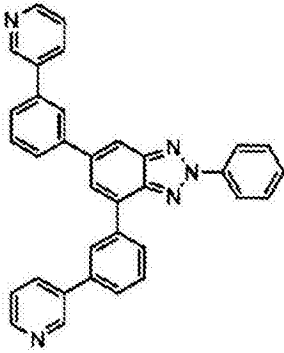
[0067]



(化合物8)

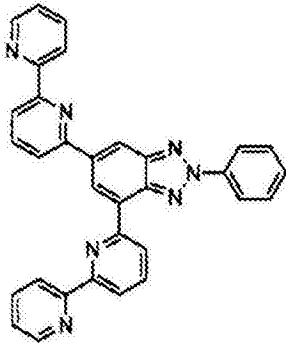


(化合物9)

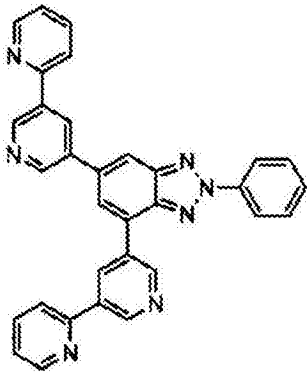


(化合物10)

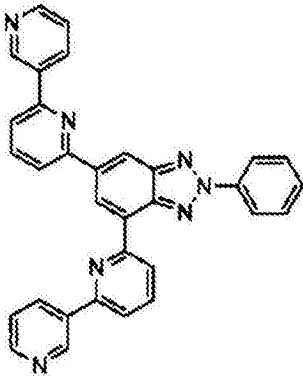
[0068]



(化合物11)

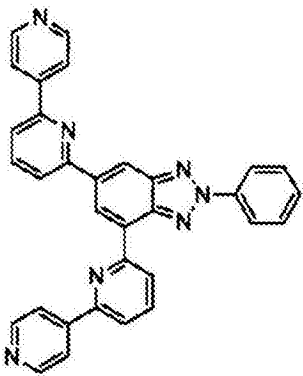


(化合物12)

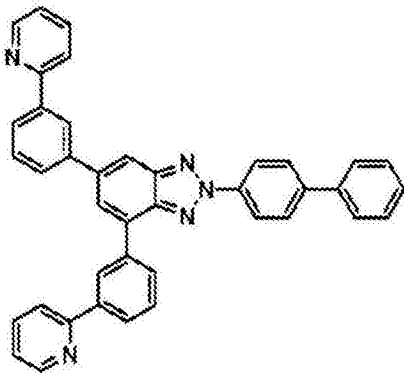


(化合物13)

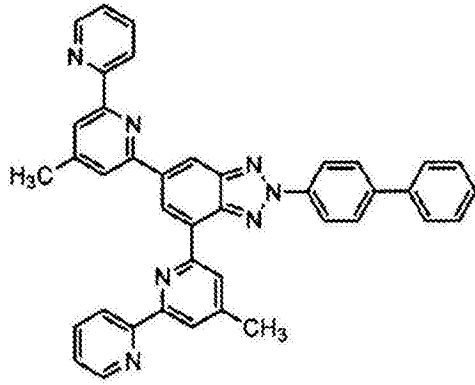
[0069]



(化合物14)

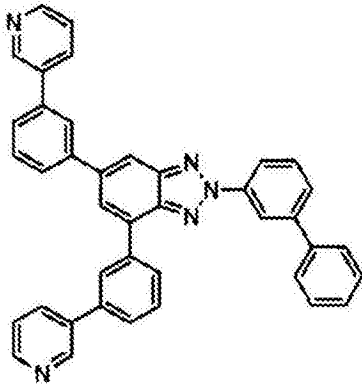


(化合物15)

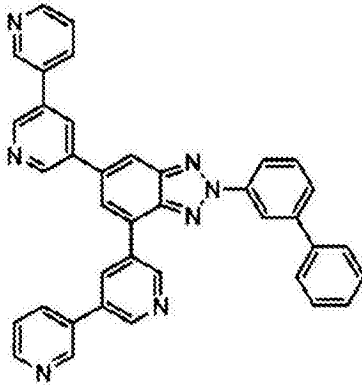


(化合物16)

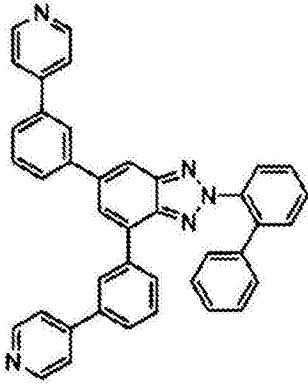
[0070]



(化合物17)

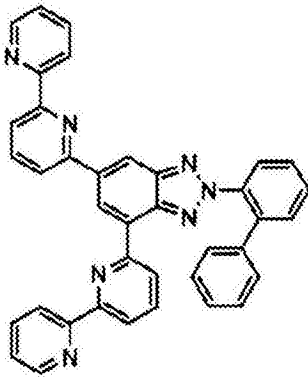


(化合物18)

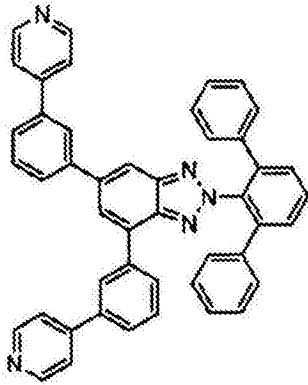


(化合物19)

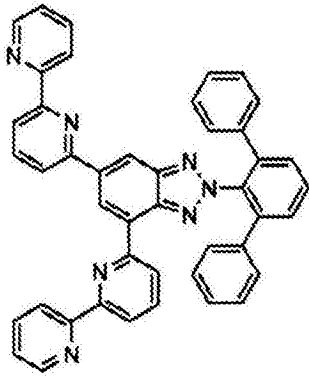
[0071]



(化合物20)

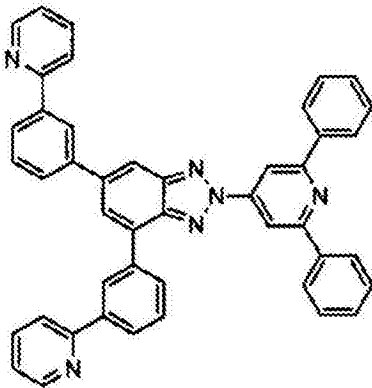


(化合物21)

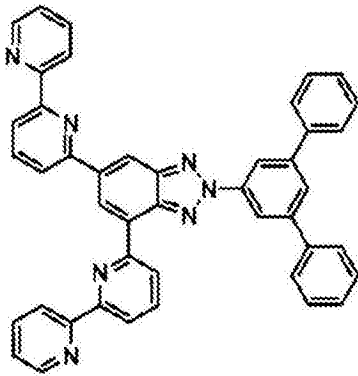


(化合物22)

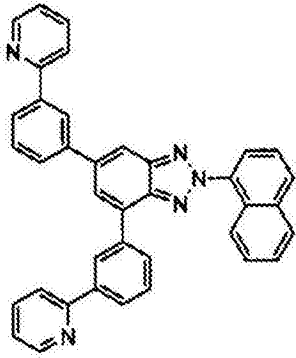
[0072]



(化合物23)

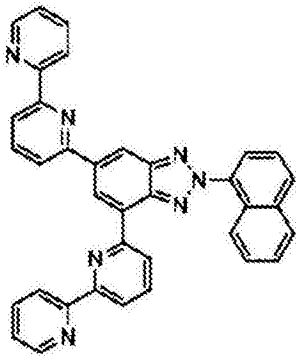


(化合物24)

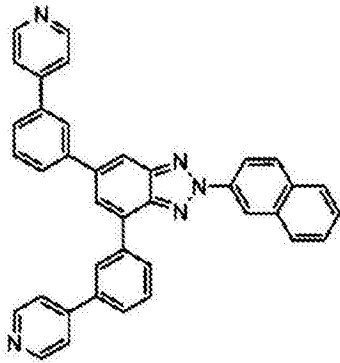


(化合物25)

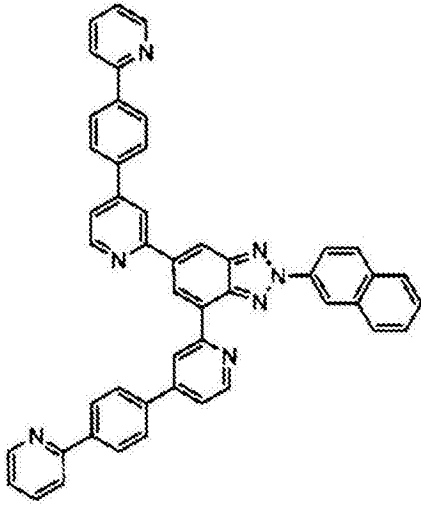
[0073]



(化合物26)

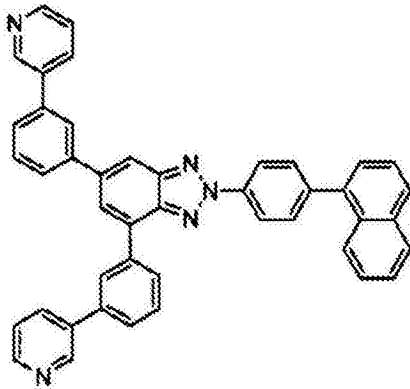


(化合物27)

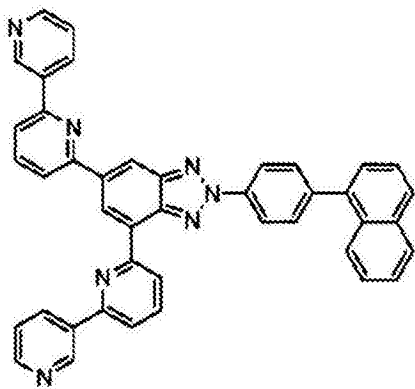


(化合物28)

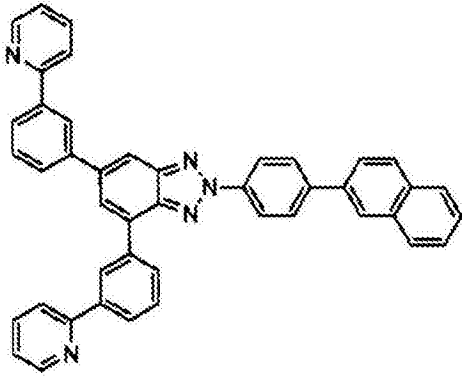
[0074]



(化合物29)

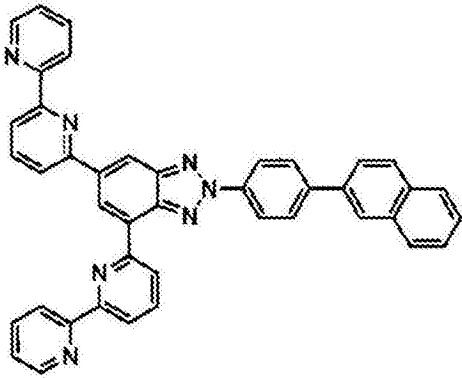


(化合物30)

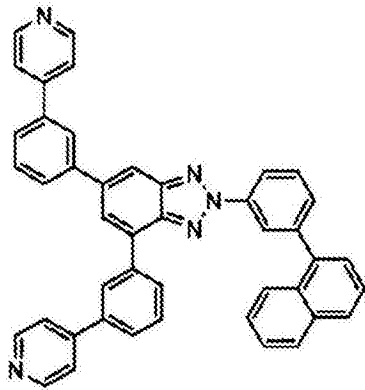


(化合物31)

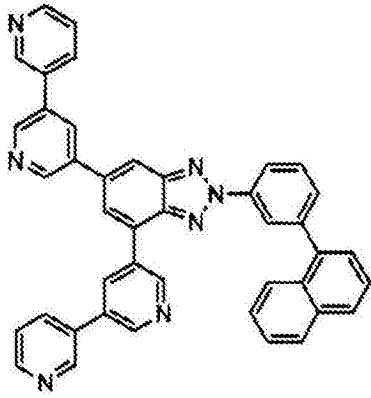
[0075]



(化合物32)

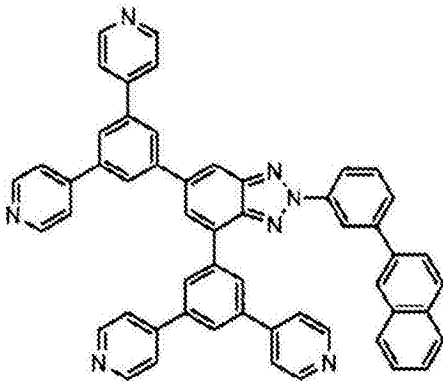


(化合物33)

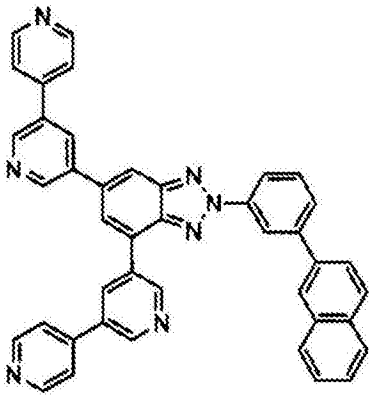


(化合物34)

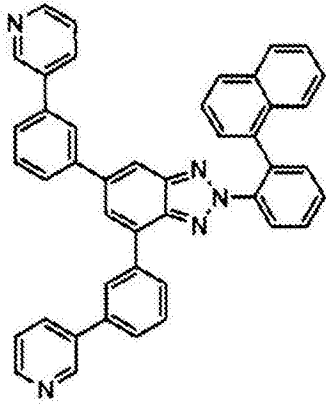
[0076]



(化合物35)

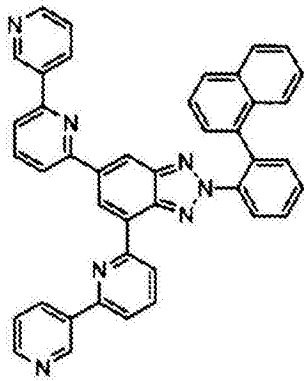


(化合物36)

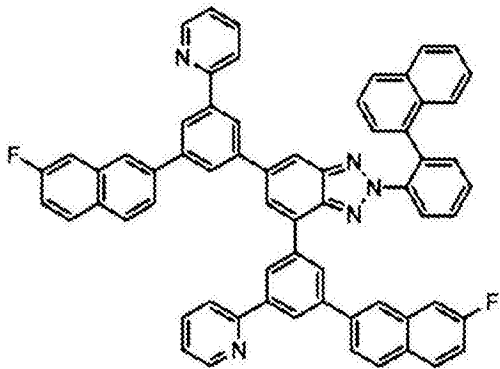


(化合物37)

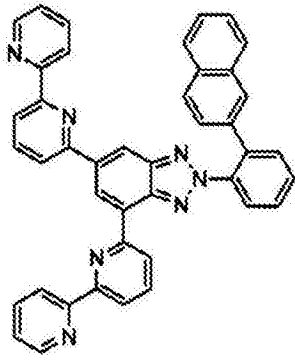
[0077]



(化合物38)

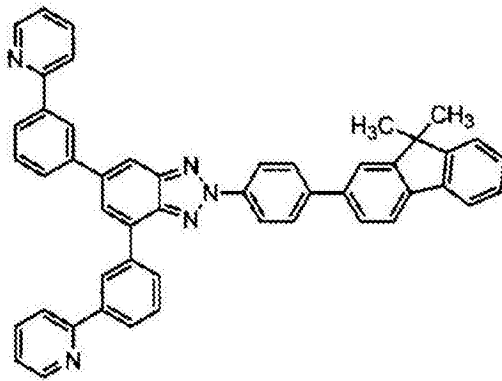


(化合物39)

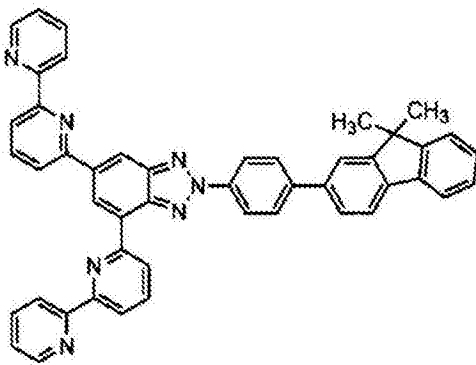


(化合物40)

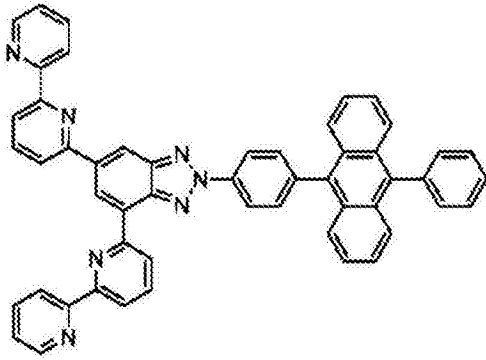
[0078]



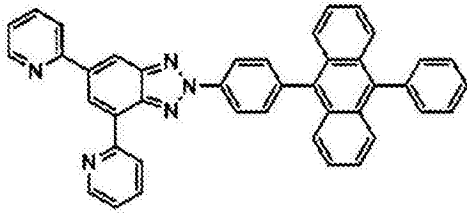
(化合物41)



(化合物42)

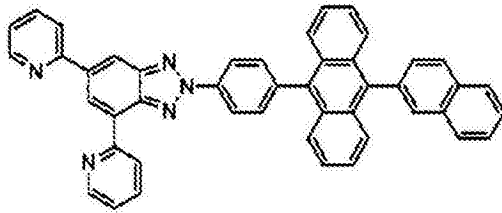


(化合物43)

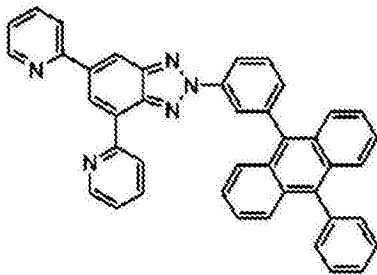


(化合物44)

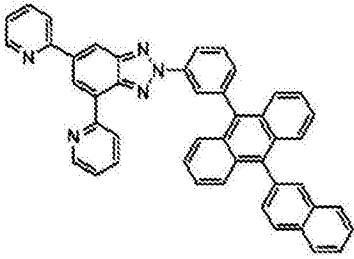
[0079]



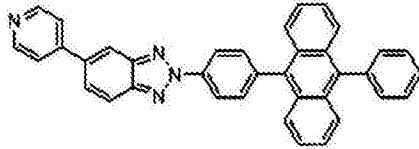
(化合物45)



(化合物46)

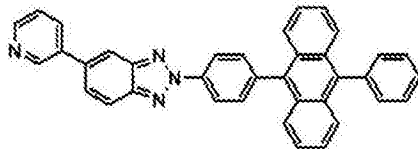


(化合物47)

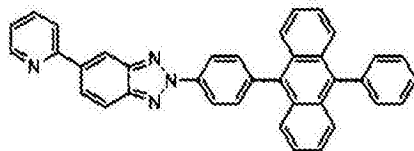


(化合物48)

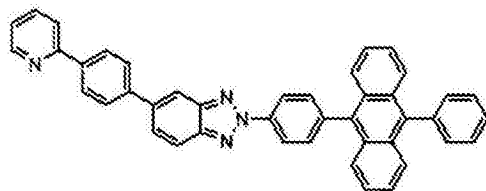
[0080]



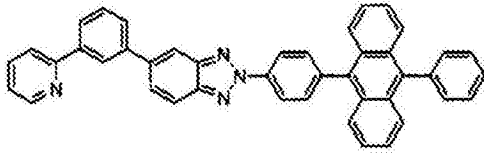
(化合物49)



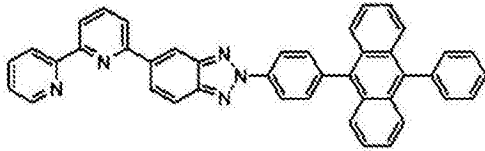
(化合物50)



(化合物51)

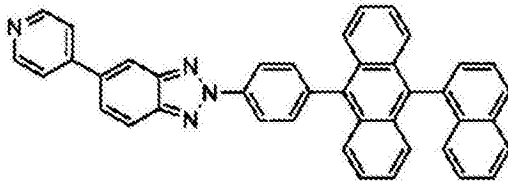


(化合物52)

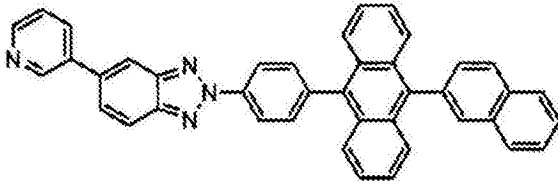


(化合物53)

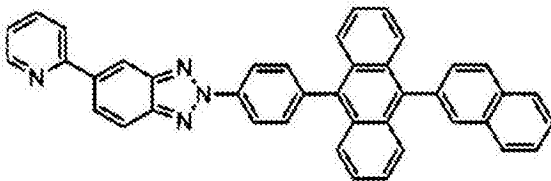
[0081]



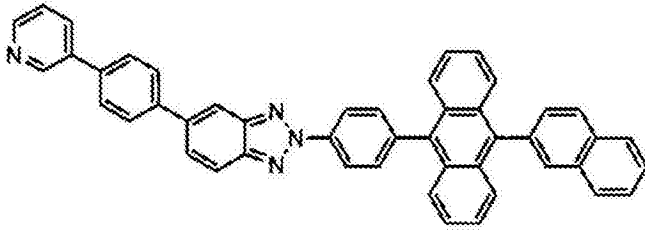
(化合物54)



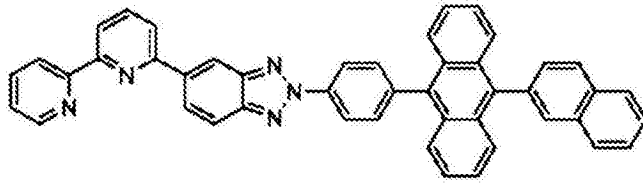
(化合物55)



(化合物56)

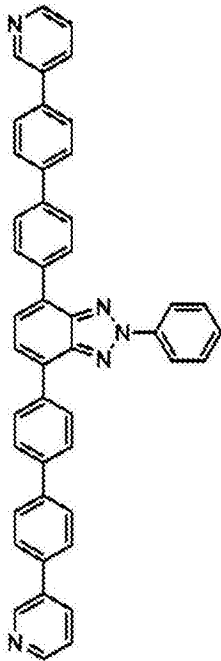


(化合物57)

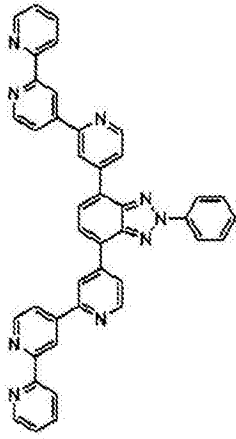


(化合物58)

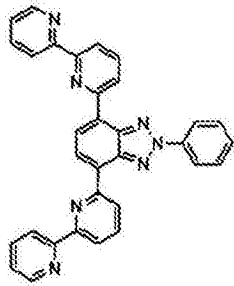
[0082]



(化合物59)

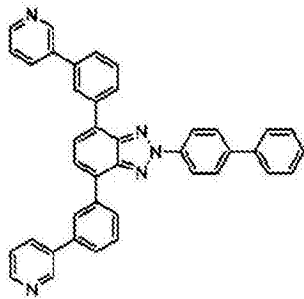


(化合物60)

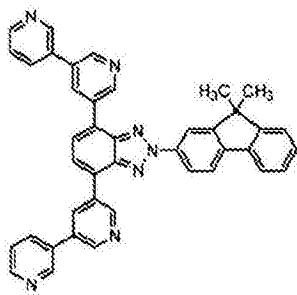


[0083]

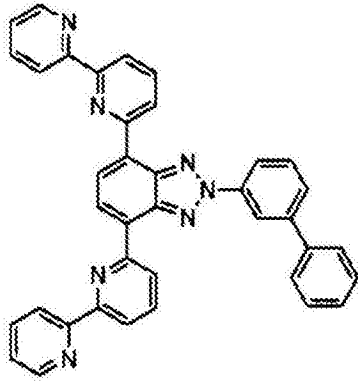
(化合物61)



(化合物62)

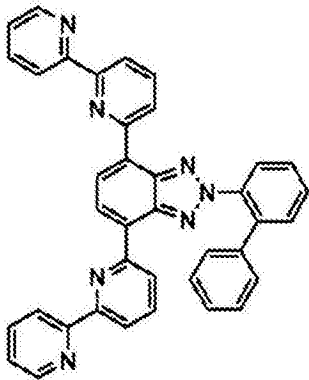


(化合物63)

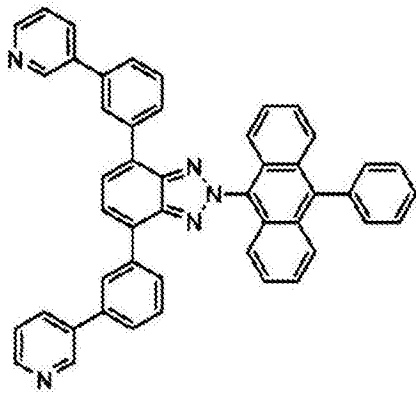


(化合物64)

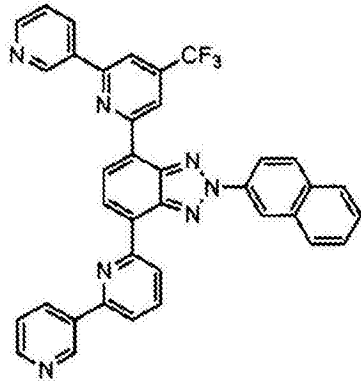
[0084]



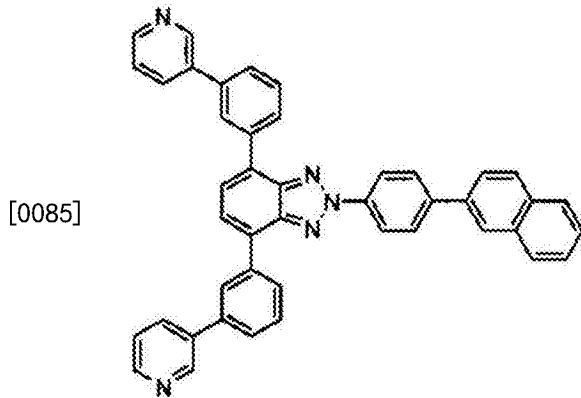
(化合物65)



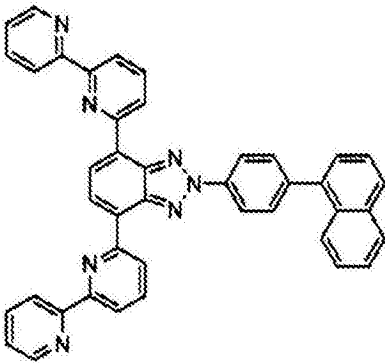
(化合物66)



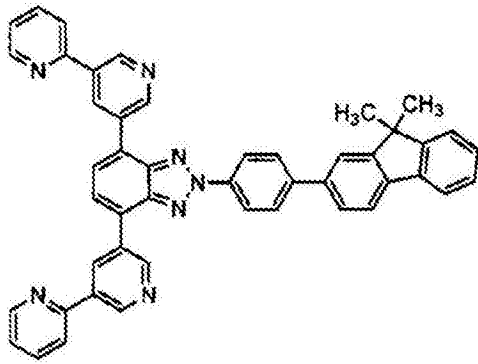
(化合物67)



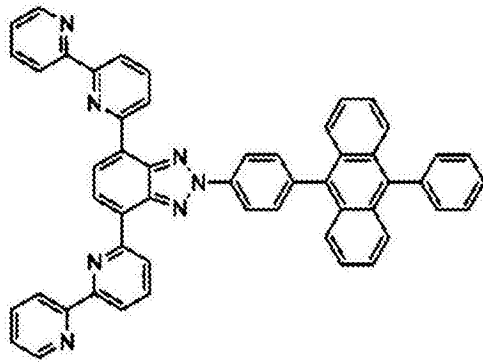
(化合物68)



(化合物69)

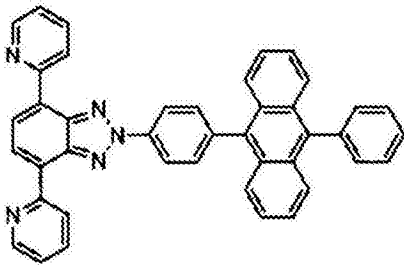


(化合物70)

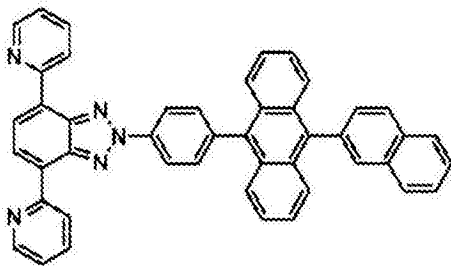


[0086]

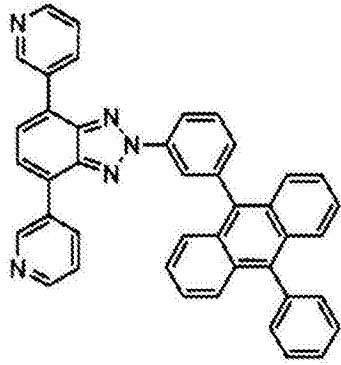
(化合物71)



(化合物72)

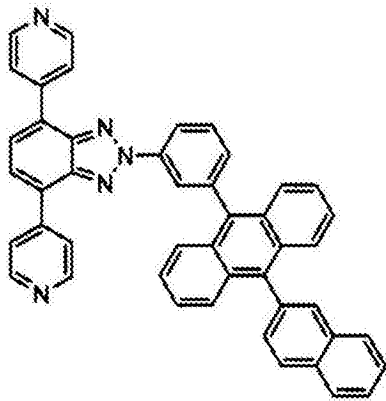


(化合物73)

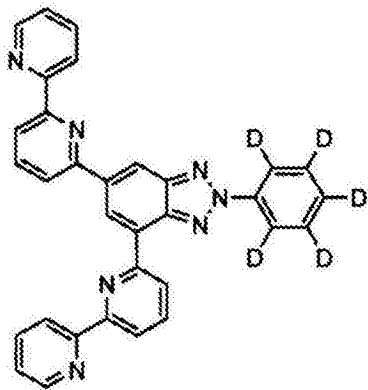


(化合物74)

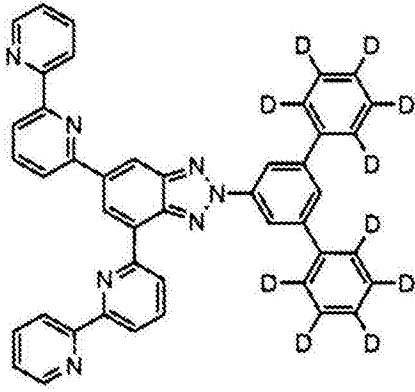
[0087]



(化合物75)

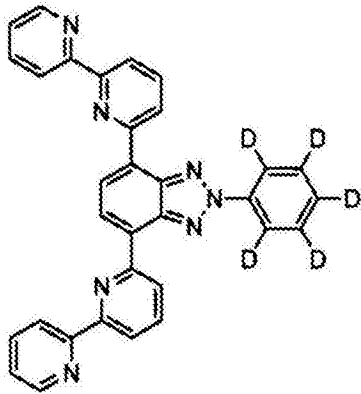


(化合物76)

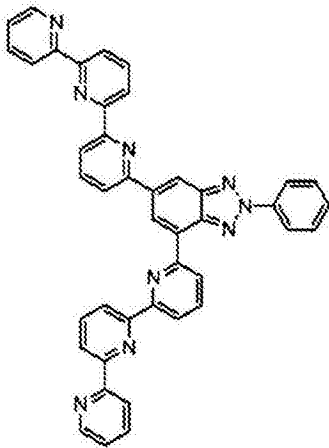


(化合物77)

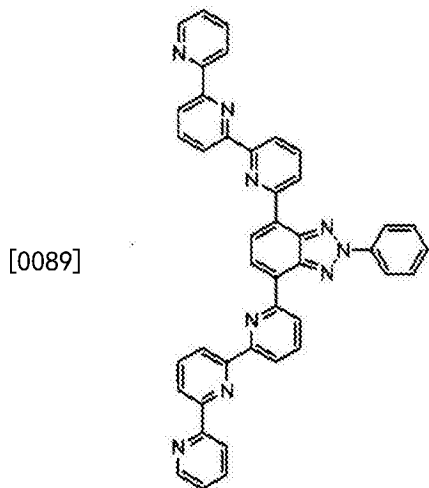
[0088]



(化合物78)



(化合物79)



(化合物80)

[0090] 这些化合物的纯化通过利用柱色谱的纯化、利用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附纯化、利用溶剂的重结晶或晶析法等进行。化合物的鉴定通过NMR分析进行。作为物性值,利用DSC测定进行玻璃化转变点(Tg)和熔点的测定。熔点为蒸镀性的指标,玻璃化转变点(Tg)为薄膜状态的稳定性的指标。需要说明的是,熔点优选为200℃以上。

[0091] 熔点和玻璃化转变点通过利用粉末,并使用Seiko Instruments Inc.制的高灵敏度差示扫描量热仪DSC6200而测定。

[0092] 另外功函数通过在ITO基板上制作100nm的薄膜,并使用理研计器制的大气中光电子分光装置AC-3型而测定。功函数为空穴阻挡能力的指标。

[0093] 作为本发明的有机EL器件的结构,可列举出在基板上顺次由阳极、空穴输送层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层、阴极构成的结构;另外,在阳极和空穴输送层之间进而具有空穴注入层的结构;在电子输送层与阴极之间进而具有电子注入层的结构。在这些多层结构中,能够省略几层有机层,例如也能够形成在基板上顺次具有阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层、阴极的结构。

[0094] 作为有机EL器件的阳极,可使用ITO、金之类的功函数大的电极材料。作为空穴注入层,除了铜酞菁(以下,简称为CuPc)以外,还能够使用星型的三苯基胺衍生物等的材料、涂布型的材料。

[0095] 空穴输送层能够使用作为联苯胺衍生物的N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)-联苯胺(以下,简称为TPD)或N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘基)-联苯胺(以下,简称为NPD)、各种三苯基胺四聚体等。另外,作为空穴的注入和输送层,能够使用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(以下,简称为PEDOT)/聚(苯乙烯磺酸盐)(以下,简称为PSS)等涂布型的高分子材料。

[0096] 作为本发明的有机EL器件的发光层、空穴阻挡层、电子输送层,除了本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物以外,还能够使用BA1q等铝的络合物、噻唑衍生物、噁唑衍生物、咪唑衍生物、聚二烷基苄衍生物、BCP等菲咯啉衍生物、或TAZ等三唑衍生物等具有空穴阻挡作用的化合物等。

[0097] 通过将铝的络合物、苯乙烯基衍生物等现有的发光材料用于发光层,将本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物用作空穴阻挡层、电子输送层,能够制作高性能的有机EL器件。另外,作为发光层的基质材料,能够使用例如喹吖啶酮、香豆素、红荧烯等荧光体。作为磷光发光体,可使用苯基吡啶的铱络合物Ir(ppy)₃等绿色的磷光发光体,

FIrpic、FIr6等蓝色的磷光发光体,Btp₂Ir(acac)等红色的磷光发光体等,作为此时的基质材料,空穴注入性和输送性的基质材料能够使用4,4'-二(N-咔唑基)联苯(以下,简称为CBP)或4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(以下,简称为TCTA)、1,3-双(咔唑-9-基)苯(以下,简称为mCP)等咔唑衍生物等,电子输送性的基质材料能够使用2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以下,简称为TPBI)等,能够制作高性能的有机EL器件。

[0098] 此外,能够对本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物重叠、或共蒸镀现有的电子输送性的材料而作为电子输送层使用。

[0099] 本发明的有机EL器件可以具有电子注入层。作为电子注入层,能够使用氟化锂等。作为阴极,可使用铝之类的功函数低的电极材料、或铝镁之类的功函数更低的合金作为电极材料。

[0100] 以下,通过实施例对本发明的实施方式进行更具体的说明,但本发明不受以下实施例的限制。

[0101] 实施例1

[0102] <4,6-双(2,2'-联吡啶-6-基)-2-苯基-2H-苯并三唑(化合物11)的合成>

[0103] 向经氮气置换的反应容器中加入能够由2,4-二溴-6-苯基偶氮-苯胺合成的(例如,参照非专利文献5)4,6-二溴-2-苯基-2H-苯并三唑7.6g、联硼酸频那醇酯13.7g、乙酸钾13.2g、二噁烷(预先用分子筛4A进行了脱水)160ml、PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂ 1.1g并加热,在80℃下搅拌72小时。冷却至室温后,将反应液加入到500ml水中,搅拌30分钟。通过过滤除去析出物,用乙酸乙酯提取滤液。将有机层用无水硫酸镁脱水后,进行浓缩,从而得到粗产物。将粗产物通过柱色谱(载体:硅胶;洗脱液:甲苯/乙酸乙酯)纯化,获得2-苯基-4,6-双(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-2H-苯并三唑6.7g(收率70%)的黄色粉末。

[0104] 向经氮气置换的反应容器中加入上述2-苯基-4,6-双(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-2H-苯并三唑4.0g、6-溴-[2,2']-联吡啶5.0g、2M碳酸钾水溶液13.4ml、四(三苯基膦)钯(0)0.5g、甲苯160ml、乙醇40ml,一边搅拌一边加热回流5小时。冷却至室温,加入水100ml、甲苯100ml进行分液,进一步用100ml水清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁脱水后,进行浓缩,从而得到粗产物。将粗产物通过柱色谱(载体:NH硅胶、洗脱液:甲苯)纯化,获得4,6-双(2,2'-联吡啶-6-基)-2-苯基-2H-苯并三唑(化合物11)3.8g(收率84%)的黄色粉末。

[0105] 使用NMR鉴定所获得的黄色粉末的结构。¹H-NMR测定结果示于图1。

[0106] 通过¹H-NMR(CDCl₃)检测到如下21个氢信号。δ(ppm)=9.57(1H)、8.95(1H)、8.79(2H)、8.74(3H)、8.47(4H)、8.00(3H)、7.85(2H)、7.60(2H)、7.50(1H)、7.36(2H)。

[0107] 实施例2

[0108] <4,6-双(2,2'-联吡啶-6-基)-2-(联苯基-2-基)-2H-苯并三唑(化合物20)的合成>

[0109] 向经氮气置换的反应容器中加入能够由2,4-二溴-6-(联苯基-2-基偶氮)-苯胺合成的(例如,参照非专利文献5)4,6-二溴-2-(联苯基-2-基)-2H-苯并三唑10.9g、联硼酸频那醇酯15.5g、乙酸钾15.0g、二噁烷(预先用分子筛4A进行了脱水)250ml、PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂ 1.3g并加热,在90℃下搅拌7小时。冷却至室温后,将反应液加入到500ml水中,搅拌30分钟。通过过滤除去析出物,用氯仿提取滤液。将有机层用无水硫酸镁脱水后,进行浓缩,

从而得到粗产物。将粗产物通过柱色谱(载体:硅胶、洗脱液:己烷/乙酸乙酯)纯化,获得2-(联苯基-2-基)-4,6-双(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-2H-苯并三唑8.6g(收率66%)的绿色粉末。

[0110] 向经氮气置换的反应容器中加入上述2-(联苯基-2-基)-4,6-双(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-2H-苯并三唑4.0g、6-溴-[2,2']-联吡啶4.3g、2M碳酸钾水溶液11.5ml、四(三苯基膦)钯(0)0.4g、甲苯80ml、乙醇20ml,一边搅拌一边加热回流6小时。冷却至室温,加入水100ml、甲苯100ml进行分液,进一步用100ml水清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁脱水后,进行浓缩,从而得到粗产物。将粗产物通过柱色谱(载体:NH硅胶、洗脱液:甲苯)纯化,获得4,6-双(2,2'-联吡啶-6-基)-2-(联苯基-2-基)-2H-苯并三唑(化合物20)3.2g(收率73%)的白色粉末。

[0111] 使用NMR鉴定所获得的白色粉末的结构。¹H-NMR测定结果示于图2。

[0112] 通过¹H-NMR(CDC1₃)检测到如下25个氢信号。 δ (ppm)=9.48(1H)、8.80(1H)、8.72(4H)、8.48(1H)、8.42(1H)、8.07(1H)、8.00(3H)、7.84(3H)、7.64(3H)、7.35(2H)、7.28(2H)、7.18(3H)。

[0113] 实施例3

[0114] 对于本发明实施例1和2的化合物,通过高灵敏度差示扫描量热仪(Seiko Instruments Inc.制、DSC6200)求出熔点和玻璃化转变点。

[0115] 熔点 玻璃化转变点

[0116] 本发明实施例1的化合物 230°C 78°C

[0117] 本发明实施例2的化合物 235°C 87°C

[0118] 本发明的化合物显示出70°C以上的玻璃化转变点,薄膜状态稳定。

[0119] 实施例4

[0120] 使用本发明实施例1和2的化合物,在ITO基板上制作膜厚为100nm的蒸镀膜,并且利用大气中光电子分光装置(理研计器制、AC-3型)测定功函数。

[0121] 功函数

[0122] 本发明实施例1的化合物 5.92eV

[0123] 本发明实施例2的化合物 6.06eV

[0124] 这样,本发明的化合物具有与NPD、TPD等一般的空穴输送材料所具有的功函数5.4eV相比更大的值,进而,具有比Alq₃的5.8eV更大的值,具有较大的空穴阻挡能力。

[0125] 实施例5

[0126] 如图3中所示,在玻璃基板1上预先形成ITO电极作为透明阳极2,在其上依次蒸镀空穴输送层3、发光层4、空穴阻挡层5、电子输送层6、电子注入层7、阴极(铝电极)8,制作有机EL器件。

[0127] 具体地说,将形成有膜厚为150nm的ITO的玻璃基板1用有机溶剂清洗后,利用氧等离子体处理对表面进行清洗。然后,将该带有ITO电极的玻璃基板安装到真空蒸镀机内,减压至0.001Pa以下。接着,作为空穴输送层3,以6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为50nm的NPD,以覆盖透明阳极2。在该空穴输送层3上以6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为20nm的Alq₃,作为发光层4。在该发光层4上,以6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为30nm的本发明实施例1的化合物(化合物11),作为空穴阻挡层兼电子输送层5和6。在该空穴阻挡层兼电子输送层5和6上,

以0.6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为0.5nm的氟化锂,作为电子注入层7。最后,蒸镀膜厚为150nm的铝,形成阴极8。对于这样制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0128] 具体地说,测定当电流以10mA/cm²的电流密度流至使用本发明的实施例1的化合物(化合物11)所制作的有机EL器件时的发光特性。其测定结果归纳示于表1中。

[0129] 实施例6

[0130] 实施例5中,作为空穴阻挡层兼电子输送层5和6的材料,代替本发明实施例1的化合物(化合物11)而形成膜厚为30nm的本发明实施例2的化合物(化合物20),除此以外在同样的条件下制作有机EL器件。对于所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0131] 具体地说,测定当电流以10mA/cm²的电流密度流至所制作的有机EL器件时的发光特性。其测定结果归纳示于表1中。

[0132] [比较例1]

[0133] 为了进行比较,将实施例5中的空穴阻挡层兼电子输送层5和6的材料替换为作为电子输送层6的Alq₃,在与实施例5同样的条件下制作有机EL器件。对于所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0134] 具体地说,测定当电流以10mA/cm²的电流密度流至所制作的有机EL器件时的发光特性。其测定结果归纳示于表1中。

[0135] [表1]

[0136]

		电压 [v] (@10mA/cm ²)	亮度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	发光效率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	电力效率 [lm/W] (@10mA/cm ²)
实施例5	化合物11	3.44	264	2.64	2.41
实施例6	化合物20	3.73	321	3.21	2.70
比较例1	Alq ₃	5.66	270	2.70	1.50

[0137] 如表1所示,关于流过电流密度10mA/cm²的电流时的驱动电压,相对于Alq₃的5.66V,本发明的实施例1的化合物(化合物11)为3.44V,本发明的实施例2的化合物(化合物20)为3.73V,均为低电压。另外,流过电流密度10mA/cm²的电流时的亮度、发光效率基本相同或者有所提高。另外,关于电力效率,相对于Alq₃的1.50lm/W,本发明的实施例1的化合物(化合物11)为2.41lm/W,本发明的实施例2的化合物(化合物20)为2.70lm/W,均大幅提高。

[0138] 实施例7

[0139] 将形成有膜厚为150nm的ITO的玻璃基板1用有机溶剂清洗后,利用氧等离子体处理对表面进行清洗。然后,将该带有ITO电极的玻璃基板安装到真空蒸镀机内,减压至0.001Pa以下。接着,作为空穴输送层3,以6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为30nm的NPD,以覆盖透明阳极2。在该空穴输送层3上,将CBP和Ir(ppy)₃以组成比CBP:Ir(ppy)₃=93:7的方式进行控制并进行二元蒸镀(蒸镀速度6nm/min),形成膜厚为40nm的CBP和Ir(ppy)₃,作为发光层4。在该发光层4上,以6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为15nm的BCP,作为空穴阻挡层5。在该空穴阻挡层5上,以0.6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为30nm的本发明实施例1的化合物(化合物11),作为电子输送层6。在该电子输送层6上,以0.6nm/min的蒸镀速度形成膜厚为0.5nm的氟化锂,作为电子注入层7。最后,蒸镀膜厚为150nm的铝,形成阴极8。对于这样制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0140] 具体地说,测定当电流以10mA/cm²的电流密度流至使用本发明的实施例1的化合

物(化合物11)所制作的有机EL器件时的发光特性。其测定结果归纳示于表2中。

[0141] 实施例8

[0142] 实施例7中,作为电子输送层6的材料,代替本发明实施例1的化合物(化合物11)而形成膜厚为30nm的本发明实施例2的化合物(化合物20),除此以外在同样的条件下制作有机EL器件。对于所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0143] 具体地说,测定当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流至所制作的有机EL器件时的发光特性。其测定结果归纳示于表2中。

[0144] [比较例2]

[0145] 为了进行比较,将实施例7中的电子输送层6的材料替换为 Alq_3 ,在与实施例7同样的条件下制作有机EL器件。对于所制作的有机EL器件,在大气中、常温下进行特性测定。

[0146] 具体地说,测定当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流至所制作的有机EL器件时的发光特性。其测定结果归纳示于表2中。

[0147] [表2]

[0148]

		电压 [v] (@ $10\text{mA}/\text{cm}^2$)	亮度 [cd/m^2] (@ $10\text{mA}/\text{cm}^2$)	发光效率 [cd/A] (@ $10\text{mA}/\text{cm}^2$)	电力效率 [lm/W] (@ $10\text{mA}/\text{cm}^2$)
实施例7	化合物11	9.22	2711	27.11	9.24
实施例8	化合物20	6.15	2525	25.25	13.10
比较例2	Alq_3	11.04	2826	28.26	8.04

[0149] 如表2所示,关于流过电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流时的驱动电压,相对于 Alq_3 的11.04V,本发明的实施例1的化合物(化合物11)为9.22V,本发明的实施例2的化合物(化合物20)为6.15V,均为低电压。另外,流过电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流时的亮度、发光效率显示出基本相同的值。另外,关于电力效率,相对于 Alq_3 的8.04 lm/W ,本发明的实施例1的化合物(化合物11)为9.24 lm/W ,本发明的实施例2的化合物(化合物20)为13.10 lm/W ,均大幅提高。

[0150] 由这些结果可知,使用了本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物的有机EL器件与使用了作为通常的电子输送材料利用的 Alq_3 的器件相比,能够实现电力效率的大幅提高和实际驱动电压的显著降低。并且可知,使用了本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物的有机EL器件与使用了作为通常的电子输送材料利用的 Alq_3 的器件相比,每单位电流(mA/cm^2)的发光效率(cd/A)相同,因此能够实现每单位电能(W)的发光效率(cd/W)的大幅提高。

[0151] 使用了本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物的有机EL器件的驱动电压显著降低,因此预测本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物的电子迁移率比通常的电子输送材料 Alq_3 明显更高。

[0152] 虽然已经参考具体实施方式详细地描述了本发明,但是对于本领域技术人员而言显而易见的是在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以做出各种改变。

[0153] 本发明基于2009年3月18日提交的日本国专利申请2009-065467,在此将其内容引入以作参考。

[0154] 产业上的可利用性

[0155] 本发明的具有苯并三唑环结构和吡啶环结构的化合物由于电子的注入特性良好、空穴阻挡能力优异、薄膜状态稳定,因而作为有机EL器件用的化合物是优异的。通过使用该

化合物制作有机EL器件,能够得到高发光效率和电力效率,同时能够降低实际驱动电压,能够改善耐久性。例如,能够在家庭电器制品或照明的用途中展开。

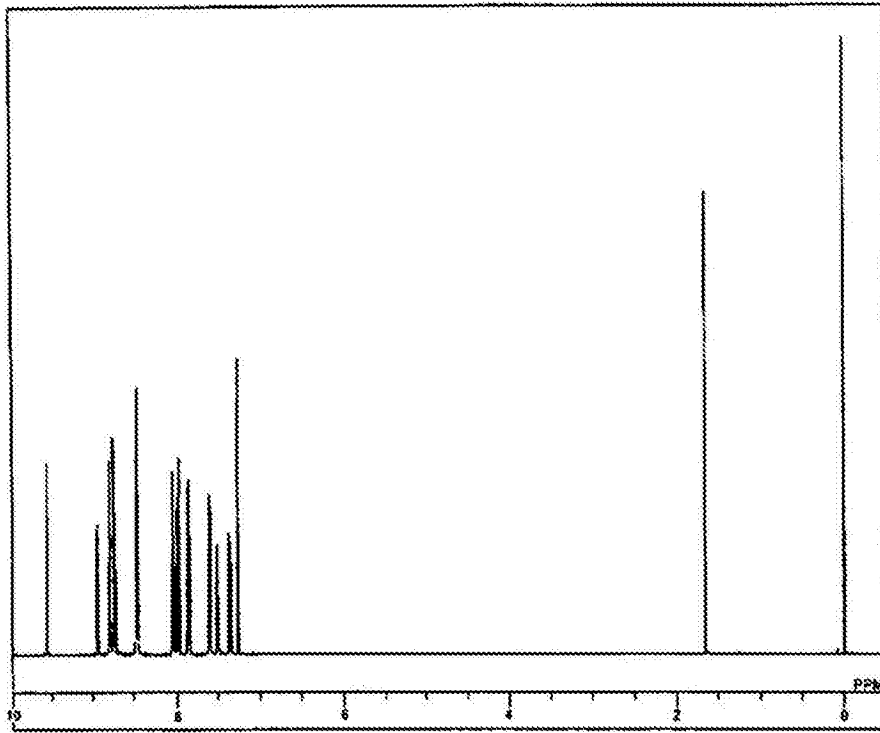


图1

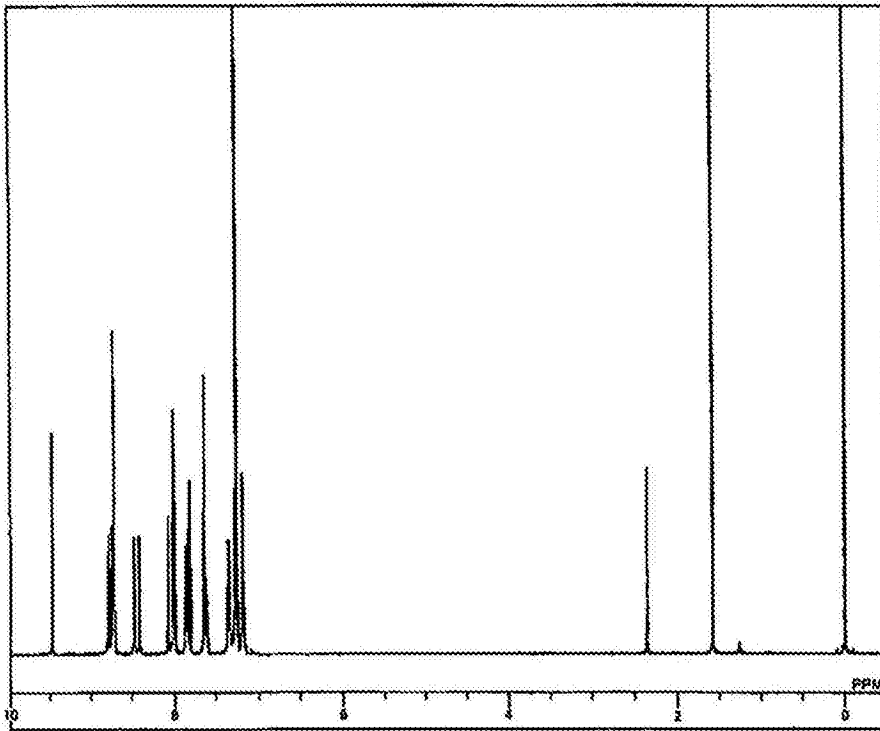


图2

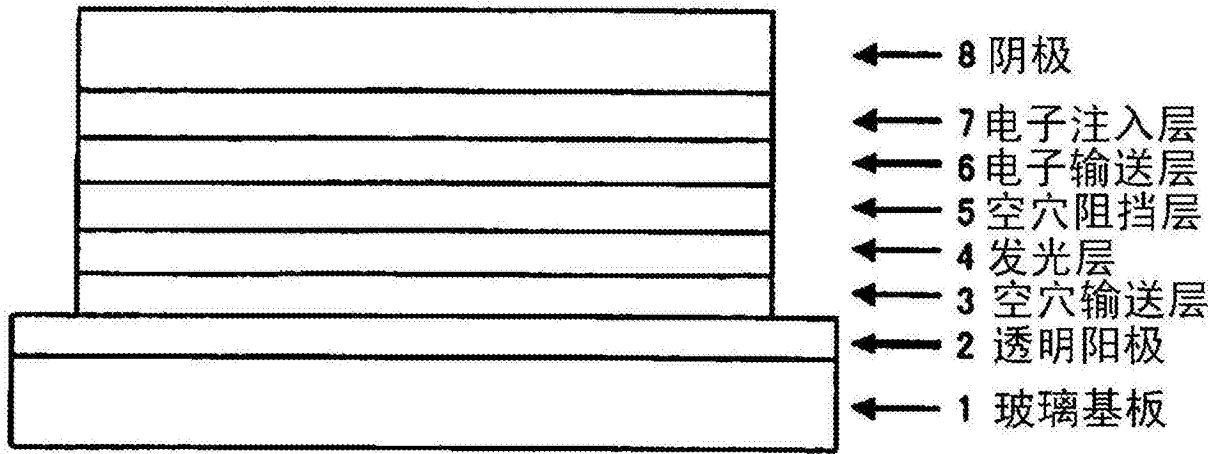


图3