



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103270032 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201180061341. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 19

C07D 403/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 405/14 (2006. 01)

2010-283490 2010. 12. 20 JP

C07F 15/00 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 51/50 (2006. 01)

2013. 06. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/007071 2011. 12. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02012/086170 JA 2012. 06. 28

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 池田洁 伊藤光则

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

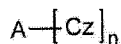
权利要求书3页 说明书65页 附图3页

(54) 发明名称

芳香族杂环衍生物及使用了其的有机电致发光元件

(57) 摘要

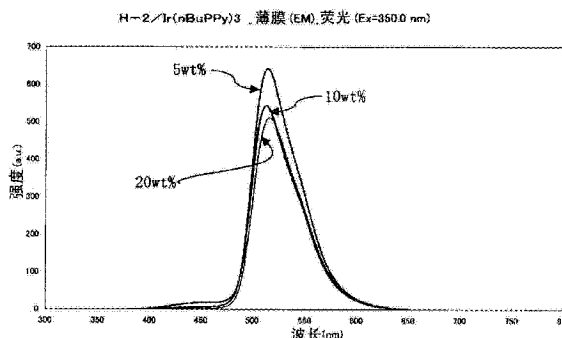
下式 (1)-1 或 (1)-2 所表示的芳香族杂环衍生物。[在式 (1)-1 或 (1)-2 中, A 为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的含氮杂环基, B 为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基, n 为 2 以上的整数, Cz 为具有规定的结构的芳香族杂环基。



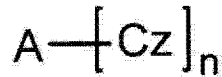
(1)-1



(1)-2



1. 一种下式 (1)-1 或 (1)-2 所表示的芳香族杂环衍生物,



(1)-1



(1)-2

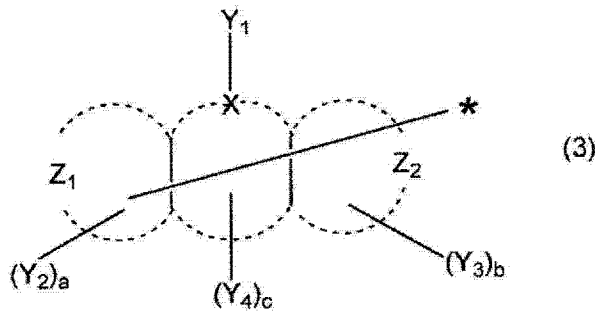
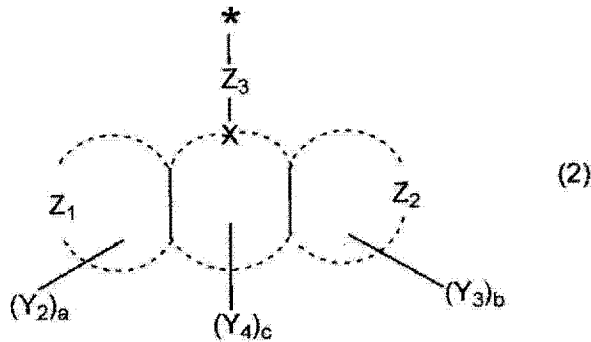
式 (1)-1 或 (1)-2 中,

A 为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的含氮杂环基,

B 为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基,

n 为 2 以上的整数,

C<sub>z</sub> 分别独立地为下式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基;在式 (1)-1 中, n 个 C<sub>z</sub> 可以分别独立地与 A 的任一位置键合, 在 A 具有取代基的情况下, n 个 C<sub>z</sub> 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合;在式 (1)-2 中, n 个 C<sub>z</sub> 可以分别独立地与 A 或 B 的任一位置键合, 在 A 或 B 具有取代基的情况下, n 个 C<sub>z</sub> 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合,



式 (2) 或 (3) 中,

\* 表示与 A 或 B 的键合位置,

Z<sub>1</sub> 及 Z<sub>2</sub> 相互独立地为形成芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环所需要的原子群, 其包含选自碳原子、氮原子、氧原子及硫原子中的原子,

Z<sub>3</sub> 表示单键或二价的连接基团,

X 在式 (2) 中为氮原子, X 在式 (3) 中为氮原子、氧原子或硫原子,

含有 X 的环中, 除 X 以外, 包含选自碳原子、氮原子、氧原子及硫原子中的成环所需要的原子。

由 Z<sub>1</sub> 形成的环为芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环, 所形成的芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环与含有 X 的环共同拥有形成各自的环的两个碳原子;另外, 由 Z<sub>2</sub> 形成的环为

芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环,由  $Z_2$  形成的芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环与含有 X 的环共同拥有形成各自的环的两个碳原子,

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  相互独立地选自:

氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、

取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、

取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基、

取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷基、

取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷氧基、

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

取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基、

取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、

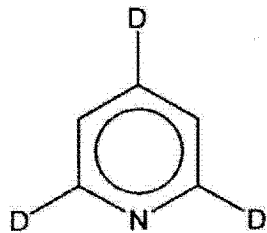
取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基,

其中,在式 (3) 中,在 X 为氧原子或硫原子的情况下,不存在  $Y_1$ ,

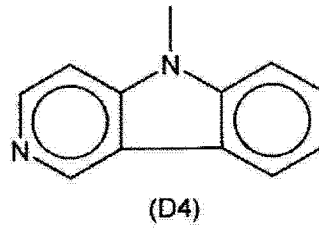
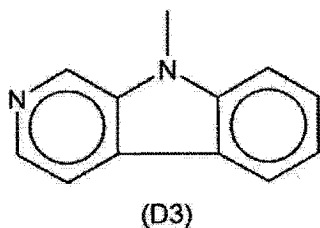
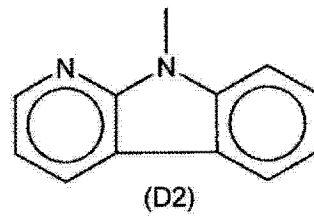
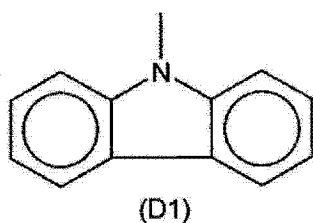
a、b 及 c 相互独立地为 0 或 1 以上的整数,

在  $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  为 2 个以上的情况下,邻接的  $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  可以分别相互键合而形成取代或者未取代的饱和或不饱和的环状结构,

但是,以下的芳香族杂环衍生物除外,



式中, D 相互独立地为下述基团 (D1) ~ (D4) 中的任意一种,



2. 根据权利要求 1 所述的芳香族杂环衍生物,其中,所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基选自取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的氮杂咪唑基、取代或者未取代的苯并咪唑基、取代或者未取代的氢化咪唑基、取代或者未取代的吡啶基、取代或者未取代的吡咯基、及取代或者未取代的咕吨基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的芳香族杂环衍生物,其中,所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳

香族杂环基中的  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。

4. 根据权利要求 3 所述的芳香族杂环衍生物,其中,所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基中的  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地选自取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的 N- 苯基咪唑基、及取代或者未取代的二苯并呋喃基。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物,其中, n 为 2 或 3。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物,其中, A 选自由取代或者未取代的吡啶环、取代或者未取代的嘧啶环、取代或者未取代的三嗪环、取代或者未取代的喹啉环、取代或者未取代的异喹啉环、取代或者未取代的喹喔啉环、或取代或者未取代的喹啉环衍生出的 n 价基团。

7. 一种有机电致发光元件用材料,其含有权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

8. 一种有机电致发光元件用材料溶液,其在溶剂中溶解权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物而成。

9. 一种有机电致发光元件,其在阴极和阳极之间具有包括发光层在内的多个有机薄膜层,所述有机薄膜层中的至少一层含有权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

10. 根据权利要求 9 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物作为主体材料。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有磷光发光材料。

12. 根据权利要求 11 所述的有机电致发光元件,其中,所述磷光发光材料为选自铱 Ir、钇 Os 及铂 Pt 中的金属原子的邻位金属化络合物。

13. 根据权利要求 9 ~ 12 中任意一项所述的有机电致发光元件,其中,在所述阴极和所述发光层之间具有电子注入层,该电子注入层含有含氮环衍生物。

14. 根据权利要求 9 ~ 13 中任意一项所述的有机电致发光元件,其中,在所述阴极和所述发光层之间具有电子传输层,该电子传输层含有权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

15. 根据权利要求 9 ~ 14 中任意一项所述的有机电致发光元件,其中,在所述阳极和所述发光层之间具有空穴传输层,该空穴传输层含有权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

16. 根据权利要求 9 ~ 15 中任意一项所述的有机电致发光元件,其在所述阴极与所述有机薄膜层的界面区域添加还原性掺杂剂而成。

## 芳香族杂环衍生物及使用了其的有机电致发光元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新型的芳香族杂环衍生物、有机电致发光元件用材料及使用了该芳香族杂环衍生物的有机电致发光元件。

### 背景技术

[0002] 已知如下的有机电致发光元件：其具备在阳极和阴极之间含有发光层的有机薄膜层，可使用由被注入发光层的空穴与电子的再结合而产生的激子 (exciton) 能量来发光（例如，参照专利文献 1～8）。

[0003] 这样的有机电致发光元件发挥作为自发光型元件的优点，作为在发光效率、画质、电力消耗以及薄型的设计性方面优异的发光元件而受到期待。在形成发光层时，已知在主体中掺杂发光材料作为掺杂剂的掺杂法。

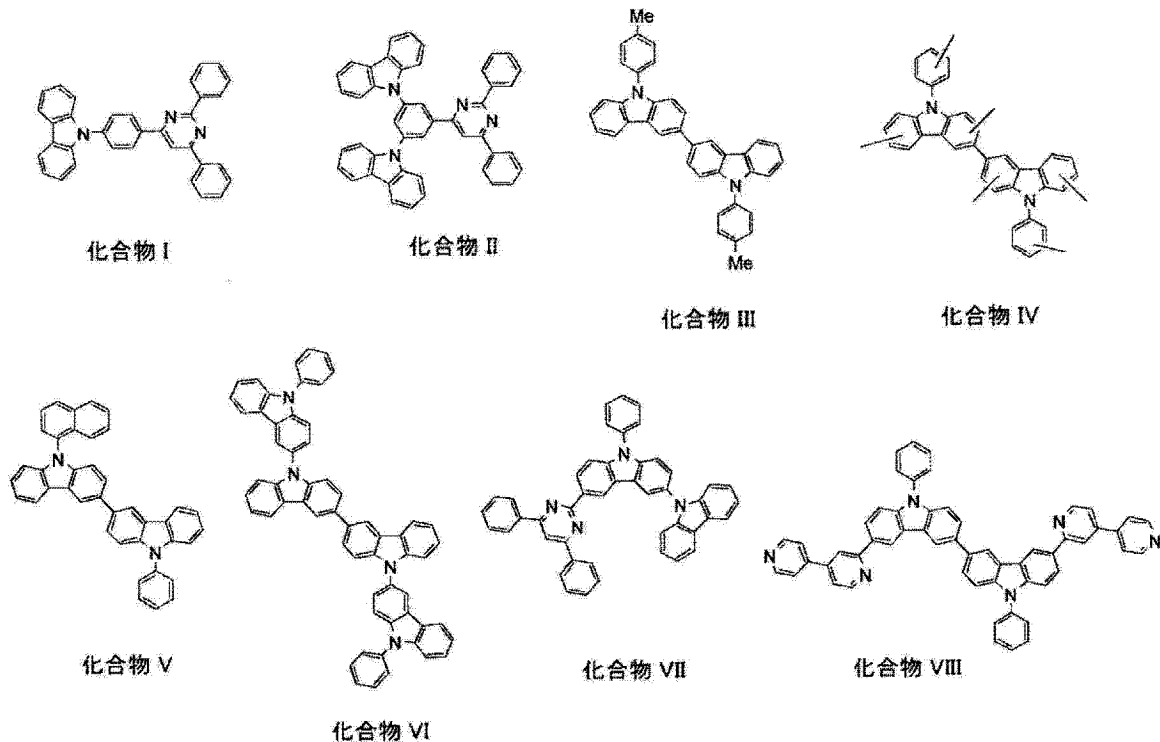
[0004] 就利用掺杂法形成的发光层而言，可以由注入主体的电荷高效地生成激子。而且，可以使所生成的激子的激子能量向掺杂剂移动，从而可由掺杂剂得到高效率的发光。

[0005] 而且，近年来为了实现有机电致发光元件（以下，也称为有机 EL 元件）的性能提高，就掺杂法进行了更深入的研究，继续探索适宜的主体材料。作为记载了这样的主体材料的发明，例如，可以列举出专利文献 1～8。专利文献 1～8 中记载有如以下的化合物 I～VIII 所示的，在同一分子内含有咪唑骨架和含氮芳香族环的化合物、及在同一分子内含有多个咪唑骨架的化合物。

[0006] 专利文献 1 中记载的化合物 I、II 具有咪唑骨架与苯环键合而成的结构和缺电子性的含氮芳香族杂环结构。已知咪唑骨架一直以来像以聚乙烯基咪唑为代表那样作为空穴传输性材料的主要骨架。另外，已知缺电子性的含氮芳香族杂环结构相反地作为电子传输能力高的结构。即，专利文献 1 中记载的化合物 I、II 是可考虑通过组合空穴传输性骨架和电子传输性骨架来取得电荷传输的平衡的材料。

[0007] [化学式 1]

[0008]



[0009] 但是,化合物 I 只具有一个咪唑骨架,空穴传输性能不足,因此无法得到良好的发光特性。另外,化合物 II 具有两个咪唑基,但咪唑基相对于嘧啶环与苯环(两个共轭的芳香族环)的键合轴呈左右弯折的结构。因此,分子间的咪唑骨架部分的重叠受阻,空穴传输能力不充分,存在电荷的再结合位置偏向阳极侧的倾向,可能无法得到良好的发光特性、寿命特性。

[0010] 因此,为了使分子间的重叠增大从而表现出充分的空穴传输性能,考虑将使咪唑骨架连结的结构组合入分子内。例如,专利文献 2-5 中记载的化合物 III ~ VI 具有连结了两个咪唑骨架的结构。但是,这些化合物均不含有缺电子性的含氮芳香族杂环结构,因此空穴与电子的载流子平衡的调节变得困难,无法得到良好的发光特性。

[0011] 而且,专利文献 6 中记载的化合物 VII 具有缺电子性的含氮芳香族杂环结构和咪唑连接结构。但是,两个咪唑骨架是通过 3 位的碳与氮键合而成的。在该结构中,两个咪唑骨架相互扭曲从而平面性崩塌,因此分子间的重叠小,空穴传输性能变得不充分,认为无法得到良好的发光特性、寿命特性。

[0012] 专利文献 7 中记载的化合物 VIII 具有作为含氮芳香族杂环基的联吡啶基与咪唑骨架的苯环键合而成的结构。该化合物作为电子传输层用材料而被利用,但并没有关于磷光主体用材料的性能的公开。但是,认为该化合物的电子传输性高,且认为在该化合物用作主体材料的情况下发光层内的载流子平衡差,不显示良好的发光特性。

[0013] 在专利文献 8 中,在杂环与咪唑基之间必须有连接基团,因此存在缺乏溶解性、或无法得到所希望的物性的化合物的情况。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献 1 :W02003-080760

[0017] 专利文献 2 :日本专利 3139321 号公报

- [0018] 专利文献 3 :日本专利 4357781 号公报  
 [0019] 专利文献 4 :日本特开 2003-151774 号公报  
 [0020] 专利文献 5 :日本特开 2008-135498 号公报  
 [0021] 专利文献 6 :日本特开 2009-21336 号公报  
 [0022] 专利文献 7 :日本特开 2008-214307 号公报  
 [0023] 专利文献 8 :日本特开 2010-040830 号公报

### 发明内容

[0024] 因此,本发明的目的在于,提供兼具空穴传输能力和电子传输能力且载流子平衡优异的、新型的芳香族杂环衍生物、有机电致发光元件用材料、及使用了该新型的芳香族杂环衍生物的长寿命的磷光发光性有机电致发光元件。特别是,本发明的目的在于,提供一种具有可溶性、适于涂布工艺的材料。

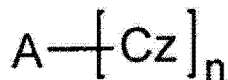
[0025] 本发明者等为了实现上述目的而反复专心研究,结果发现,为了使有机 EL 元件的发光层内的载流子平衡最优化,含有两个以上的咪唑衍生物残基和含氮芳香族杂环基的芳香族杂环衍生物可有效地发挥作用,从而完成了发明。

[0026] 根据本发明,提供以下的芳香族杂环衍生物、有机电致发光元件用材料、有机电致发光元件用材料溶液及有机电致发光元件。

[0027] 1. 下式 (1)-1 或 (1)-2 所表示的芳香族杂环衍生物。

[0028] [化学式 2]

[0029]



(1)-1



(1)-2

[0030] [式 (1)-1 或 (1)-2 中,

[0031] A 为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的含氮杂环基,

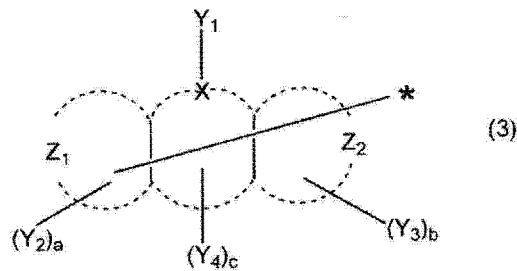
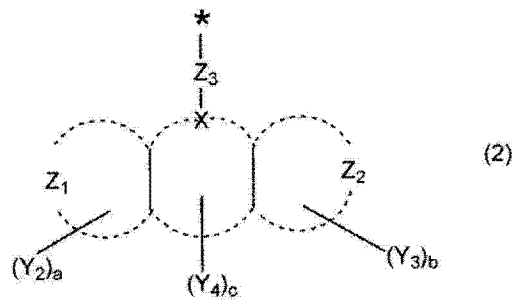
[0032] B 为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基,

[0033] n 为 2 以上的整数。

[0034] Cz 分别独立地为下式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基。在式 (1)-1 中,n 个 Cz 可以分别独立地与 A 的任一位置键合,在 A 具有取代基的情况下,n 个 Cz 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合。在式 (1)-2 中,n 个 Cz 可以分别独立地与 A 或 B 的任一位置键合,在 A 或 B 具有取代基的情况下,n 个 Cz 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合。

[0035] [化学式 3]

[0036]



[0037] (式 (2) 或 (3) 中、

[0038] \* 表示与 A 或 B 的键合位置。

[0039]  $Z_1$  及  $Z_2$  相互独立地为形成芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环所需要的原子群，其包含选自碳原子、氮原子、氧原子及硫原子中的原子。

[0040]  $Z_3$  表示单键或二价的连接基团。

[0041] X 在式 (2) 中为氮原子，X 在式 (3) 中为氮原子、氧原子或硫原子。

[0042] 含有 X 的环中，除 X 以外，包含选自碳原子、氮原子、氧原子及硫原子中的成环所需要的原子。

[0043] 由  $Z_1$  形成的环为芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环，所形成的芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环与含有 X 的环共同拥有形成各自的环的两个碳原子。另外，由  $Z_2$  形成的环为芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环，由  $Z_2$  形成的芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环与含有 X 的环共同拥有形成各自的环的两个碳原子。

[0044]  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  相互独立地选自：

[0045] 氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、

[0046] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、

[0047] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基、

[0048] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷基、

[0049] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷氧基、

[0050] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基、

[0051] 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基、

[0052] 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、

[0053] 取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0054] 其中，在式 (3) 中，在 X 为氧原子或硫原子的情况下，不存在  $Y_1$ 。

[0055] a、b 及 c 相互独立地为 0 或 1 以上的整数。

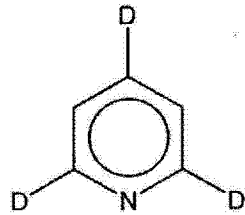
[0056] 在  $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  为 2 个以上的情况下，邻接的  $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  可以分别相互键合而形成取代或者未取代的饱和或不饱和的环状结构。)



[0057] 但是,以下的芳香族杂环衍生物除外。

[0058] [化学式 4]

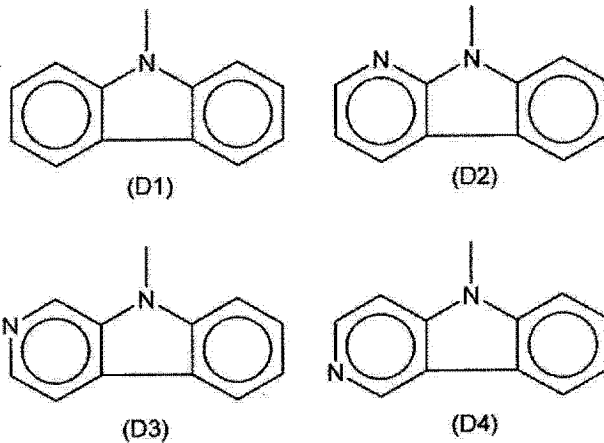
[0059]



[0060] (式中, D 相互独立地为下述基团 (D1) ~ (D4) 中的任意一种。)

[0061] [化学式 5]

[0062]



[0063] 2. 根据 1 所述的芳香族杂环衍生物,其中,所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基选自取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的氮杂咪唑基、取代或者未取代的苯并咪唑基、取代或者未取代的氢化咪唑基、取代或者未取代的吡啶基、取代或者未取代的吡咯基、及取代或者未取代的咕吨基。

[0064] 3. 根据 1 或 2 所述的芳香族杂环衍生物,其中,所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基中的  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0065] 4. 根据 3 所述的芳香族杂环衍生物,其中,所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基中的  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地选自取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的 N-苯基咪唑基、及取代或者未取代的二苯并咪唑基。

[0066] 5. 根据 1 ~ 4 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物,其中, n 为 2 或 3。

[0067] 6. 根据 1 ~ 5 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物,其中, A 选自由取代或者未取代的吡啶环、取代或者未取代的嘧啶环、取代或者未取代的三嗪环、取代或者未取代的喹啉环、取代或者未取代的异喹啉环、取代或者未取代的喹喔啉环、或取代或者未取代的喹唑啉环衍生出的 n 价基团。

[0068] 7. 一种有机电致发光元件用材料,其含有 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

[0069] 8. 一种有机电致发光元件用材料溶液,其在溶剂中溶解 1 ~ 6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物而成。

[0070] 9. 一种有机电致发光元件,其在阴极和阳极之间具有包括发光层在内的多个有机薄膜层,所述有机薄膜层中的至少一层含有 1~6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

[0071] 10. 根据 9 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有 1~6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物作为主体材料。

[0072] 11. 根据 9 或 10 所述的有机电致发光元件,其中,所述发光层含有磷光发光材料。

[0073] 12. 根据 11 所述的有机电致发光元件,其中,所述磷光发光材料为选自铱 (Ir)、铕 (Os) 及铂 Pt (Pt) 中的金属原子的邻位金属化络合物。

[0074] 13. 根据 9~12 中任意一项所述的有机电致发光元件,其中,在所述阴极和所述发光层之间具有电子注入层,该电子注入层含有含氮环衍生物。

[0075] 14. 根据 9~13 中任意一项所述的有机电致发光元件,其中,在所述阴极和所述发光层之间具有电子传输层,该电子传输层含有 1~6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

[0076] 15. 根据 9~14 中任意一项所述的有机电致发光元件,其中,在所述阳极和所述发光层之间具有空穴传输层,该空穴传输层含有 1~6 中任意一项所述的芳香族杂环衍生物。

[0077] 16. 根据 9~15 中任意一项所述的有机电致发光元件,其在所述阴极与所述有机薄膜层的界面区域添加还原性掺杂剂而成。

[0078] 根据本发明,可以提供发光效率高且长寿命的有机 EL 元件、及用于实现上述目的的芳香族杂环衍生物、和使用了该芳香族杂环衍生物的有机 EL 元件用材料。

[0079] 另外,关于可溶性的芳香族杂环衍生物、以及不能利用蒸镀进行制膜的材料(例如,分子量大的化合物、低聚物材料),均可以通过使用了溶液的制膜技术来制成有机 EL 元件。

#### 附图说明

[0080] 图 1 是显示本发明的芳香族杂环衍生物 H-2 的薄膜的荧光光谱的图表。

[0081] 图 2 是显示本发明的芳香族杂环衍生物 H-3 的薄膜的荧光光谱的图表。

[0082] 图 3 是显示实施例 5 和 6 所使用的掺杂剂 (Ir(nBuPPy)<sub>3</sub>) 的荧光光谱(在二氯甲烷溶液中)的图表。

[0083] 图 4 是显示通过实施例 5 制造的、掺杂剂浓度为 5、10 及 20wt% 的薄膜的荧光光谱的图表。

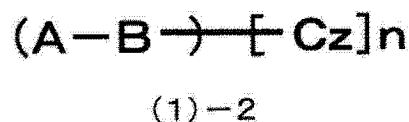
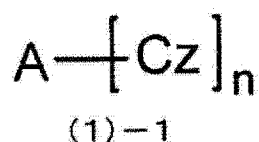
[0084] 图 5 是显示通过实施例 6 制造的、掺杂剂浓度为 5、10 及 20wt% 的薄膜的荧光光谱的图表。

#### 具体实施方式

[0085] I. 对下式 (1)-1 或 (1)-2 所表示的芳香族杂环衍生物(以下,称之为本发明的芳香族杂环衍生物)进行说明。

[0086] [化学式 6]

[0087]



[0088] [式 (1)-1 或 (1)-2 中,

[0089] A 为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的含氮杂环基,

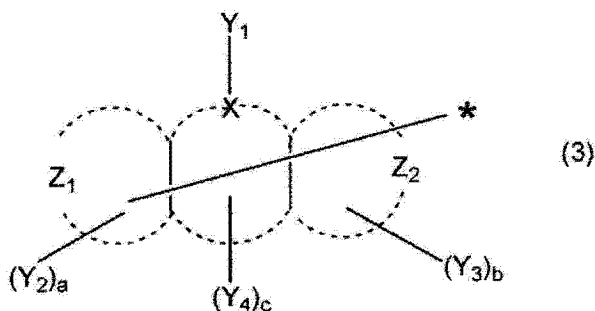
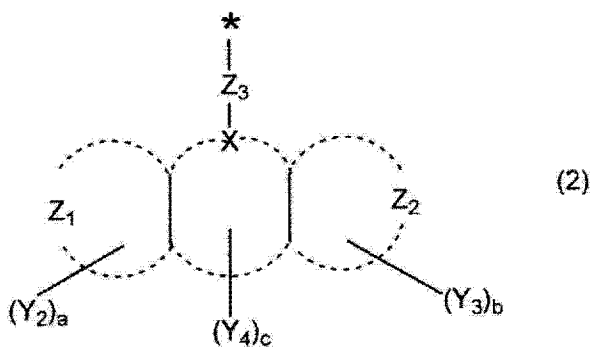
[0090] B 为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基,

[0091] n 为 2 以上的整数, 优选为 2 或 3, 更优选为 2。

[0092] Cz 分别独立地为下式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基。在式 (1)-1 中, n 个 Cz 可以分别独立地与 A 的任一位置键合, 在 A 具有取代基的情况下, n 个 Cz 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合。在具有多个取代基的情况下, n 个 Cz 可以分别独立地与任一取代基键合。在这种情况下, 可以是这些取代基中的任意位置。在式 (1)-2 中, n 个 Cz 可以分别独立地与 A 或 B 的任一位置键合, 在 A 或 B 具有取代基的情况下, n 个 Cz 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合。在这种情况下, 可以是 A 或 B 中的任一位置。另外, 在 A 或 B 具有取代基的情况下, n 个 Cz 可以分别独立地与其取代基的任一位置键合。在 A 或 B 具有多个取代基的情况下, n 个 Cz 可以分别独立地与任一取代基键合。在这种情况下, 可以是这些取代基的任一位置。

[0093] [化学式 7]

[0094]



[0095] 式 (2) 或 (3) 中,

[0096] \* 表示与 A 或 B 的键合位置, 式 (3) 中的与 A 或 B 的键合位置可以是含有 Z<sub>1</sub> 的环、含有 X 的环或含有 Z<sub>2</sub> 的环中的任一个。

[0097] 需要说明的是, 在本说明书中, 芳香族烃基和芳香族杂环基包括缩合芳香族烃基和缩合芳香族杂环基。另外, 还包括单环与缩合环通过单键键合而成的物质。

[0098] Z<sub>3</sub> 表示单键或二价的连接基团。作为二价的连接基团, 虽然没有特别限制, 但优选为: 由取代或未取代的成环碳原子数 6 ~ 25 的芳香族烃衍生出的基团、或者由取代或未取代的成环碳原子数 2 ~ 25 的芳香族杂环化合物衍生出的基团、以及它们通过单键键合而成

的基团。特别优选的基团为：取代或者未取代的苯基、取代或者未取代联苯基、取代或者未取代三联苯基、取代或者未取代萘基、取代或者未取代的茚基。

[0099] X 在式 (2) 中为氮原子, X 在式 (3) 中为氮原子、氧原子或硫原子。

[0100] 含有 X 的环中, 除 X 以外, 包含选自碳原子、氮原子、氧原子及硫原子中的形成芳香族杂环所需要的原子。

[0101] 由  $Z_1$  形成的芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环与含有 X 的芳香族杂环共同拥有形成各自的环的两个碳原子, 另外, 由  $Z_2$  形成的芳香族烃环、芳香族杂环或脂肪族环与含有 X 的芳香族杂环共同拥有形成各自的环的两个碳原子。

[0102]  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  相互独立地选自：

[0103] 氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、

[0104] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、

[0105] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基、

[0106] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷基、

[0107] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷氧基、

[0108] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基、

[0109] 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基、

[0110] 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、

[0111] 取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0112] 在它们之中, 优选为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。进一步优选为取代或者未取代的苯基、取代或者未取代的联苯基、取代或者未取代的三联苯基、取代或者未取代的萘基、取代或者未取代的茚基、取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的二苯并咪唑基、取代或者未取代的二苯并苯硫基。特别优选取代或者未取代的 N- 苯基取代咪唑基、取代或者未取代的咪唑基。

[0113] 但是, 在式 (3) 中, 在 X 为氧原子或硫原子的情况下, 不存在  $Y_1$ 。

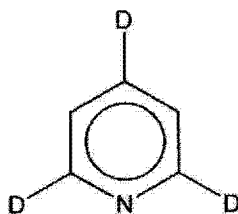
[0114] a、b 及 c 相互独立地为 0 或 1 以上的整数。

[0115] 在  $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  为 2 个以上的情况下, 邻接的  $Y_2$ 、 $Y_3$  及  $Y_4$  可以分别相互键合而形成取代或者未取代的饱和或不饱和的环状结构。

[0116] 但是, 以下的芳香族杂环衍生物除外。

[0117] [ 化学式 8 ]

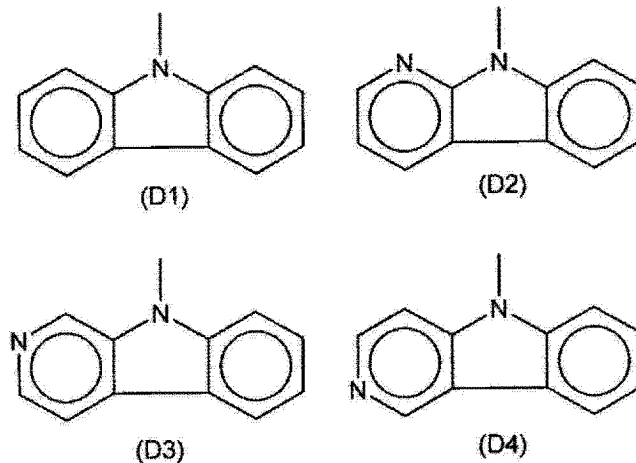
[0118]



[0119] 式中, D 相互独立地为下述基团 (D1) ~ (D4) 中的任意一种。

[0120] [ 化学式 9 ]

[0121]



[0122] 以下,对各基团的优选例子进行说明。

[0123] (1)A:取代或者未取代的成环碳原子数 2~30 的含氮杂环基

[0124] 优选为由取代或者未取代的吡咯环、吡啶环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、吡嗪环、三嗪环、吲哚环、吲唑环、苯并咪唑环、喹啉环、异喹啉环、酞嗪环、萘啶环、噌啉环、喹啉环、喹唑啉环、咪唑并吡啶环等含氮芳香族环衍生出的 n 价的基团。进一步优选为由取代或者未取代的吡啶环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、喹唑啉环、酞嗪环、或喹唑啉环衍生出的 n 价的基团,特别优选为从取代或者未取代的嘧啶环或三嗪环衍生出的 n 价的基团。

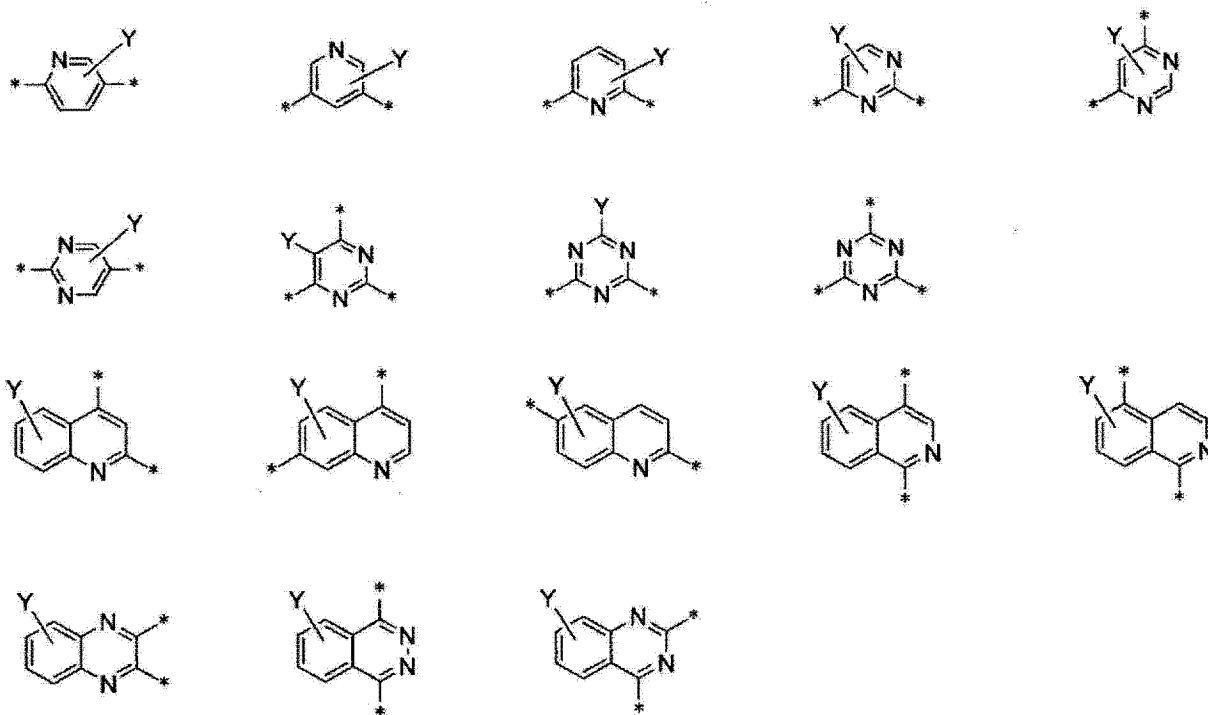
[0125] 由取代或者未取代的吡啶环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、喹唑啉环、酞嗪环、或喹唑啉环衍生出的 n 价的基团分别更优选由下式表示。

[0126] 在此,Y 表示取代基。取代基的例子在之后进行叙述。另外,Y 可以有多个,在有多个 Y 的情况下,其可以相同也可以不同。即使在后述的取代基的例子中也作为 Y 而优选的基团为取代或者未取代的成环碳原子数 6~30 的芳香族烃基,特别优选的基团为取代或者未取代的苯基、取代或者未取代的联苯基、取代或者未取代的三联苯基、取代或者未取代的萘基、取代或者未取代的茚基,而且优选为取代或者未取代的成环碳原子数 2~30 的芳香族杂环基,特别优选的基团为取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的二苯并咪唑基。

[0127] 需要说明的是,在 Cz 与 A 键合的情况下,可以是 A 的基团的任一位置,但在以下的式中,优选 \* 所表示的位置。

[0128] [化学式 10]

[0129]



[0130] (2)B: 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基

[0131] 作为成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基, 例如可以列举出由选自苯、萘、联苯、三联苯、苐、菲、苯并菲、茚、蒽、荧蒽、苯并苐、苯并三亚苯、苯并蒽、蒽等芳香族烃衍生出的基团, 优选为由苯、萘、联苯、三联苯、苐、菲衍生出的基团。

[0132] 作为成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基, 例如可以列举出吡咯基、吡嗪基、吡啶基、吲哚基、异吲哚基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、噻吩基、及由吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、吲哚环、喹啉环、吡咯烷环、二噁烷环、哌啶环、吗啉环、哌嗪环、咪唑环、呋喃环、噻吩环、噁唑环、噁二唑环、苯并噁唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噻唑环、三唑环、咪唑环、苯并咪唑环、吡喃环、二苯并呋喃环形成的基团等, 优选由吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环形成的基团。

[0133] 需要说明的是, 在 Cz 与 B 键合的情况下, 可以是 B 的基团的任一位置。

[0134] (3)Cz: 所述式 (2) 或 (3) 所表示的芳香族杂环基

[0135] 具体而言, 例如可以优选列举出以下的 i) ~ vii) 的基团。

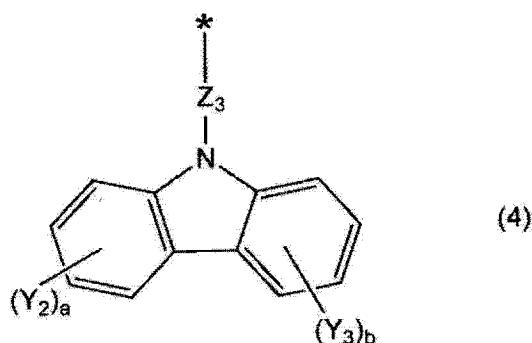
[0136] i) 咪唑基衍生物基团

[0137] 优选下式 (4) ~ (6) 所表示的基团。

[0138] 需要说明的是, 在以下的式中, \* 表示与 A 或 B 的键合位置。

[0139] [化学式 11]

[0140]



[0141] 式 (4) 中,  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地表示选自: 氢原子、氘原子、氟原子、氰基、  
 [0142] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、  
 [0143] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基、  
 [0144] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷基、  
 [0145] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷氧基、  
 [0146] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基、  
 [0147] 取代或者未取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基、  
 [0148] 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、及  
 [0149] 取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基中的原子或基团。  
 [0150] 其中,  $Y_2$  及  $Y_3$  分别独立地优选为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基, 具体而言, 优选取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的 N- 苯基咪唑基或取代或者未取代的二苯并咪唑基。

[0151] 关于这些  $Y_2$  及  $Y_3$  与式 (4) 相键合的位置, 其可以是  $Y_2$  及  $Y_3$  中的任一位置。

[0152]  $Z_3$  表示单键或二价的连接基团。作为  $Z_3$  为二价的连接基团的情况下的具体例子, 可以列举出选自

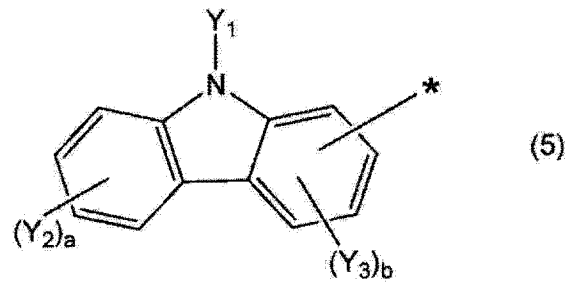
[0153] 未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、  
 [0154] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烯化氧基、  
 [0155] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代亚烷基、  
 [0156] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代亚烷氧基、  
 [0157] 取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基亚甲硅烷基、  
 [0158] 取代或者未取代的碳原子数 6 ~ 30 的芳基亚甲硅烷基、  
 [0159] 取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、及  
 [0160] 取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基中的基团。

[0161] 在这些之中, 特别优选的基团为取代或者未取代的亚苯基、取代或者未取代的亚联苯基、取代或者未取代的亚三联苯基、取代或者未取代的亚萘基、取代或者未取代的亚苝基。

[0162] a 及 b 相互独立地为 0 或 1 以上的整数, 但优选为 0 或 1。

[0163] [ 化学式 12 ]

[0164]

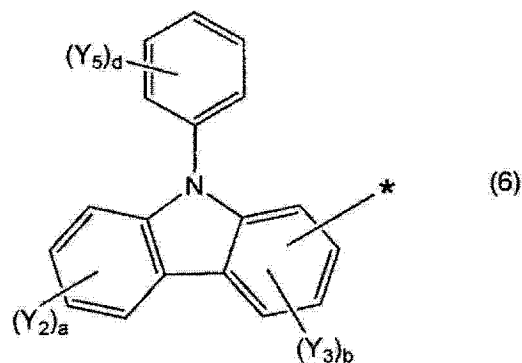


[0165] 上述式 (5) 中,  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地如式 (4) 示出的那样。  $Y_2$  及  $Y_3$  优选为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基, 具体而言, 优选为取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的 N-苯基咪唑基或取代或者未取代的二苯并咪唑基。关于这些  $Y_2$  及  $Y_3$  与式 (5) 相键合的位置, 其可以是  $Y_2$  及  $Y_3$  中的任一位置。

[0166]  $Y_1$  与式 (4) 示出的  $Y_2$  及  $Y_3$  相同。  $Y_1$  优选为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基、或取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 10 的芳香族杂环基。关于  $Y_1$  与式 (5) 的氮原子相键合的位置, 其可以是  $Y_1$  中的任一位置。

[0167] [化学式 13]

[0168]



[0169] 上述式 (6) 中,  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地如式 (4) 示出的那样。而且,  $Y_2$  或  $Y_3$  优选为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基, 具体而言, 优选为取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的 N-苯基咪唑基、或取代或者未取代的二苯并咪唑基。关于这些  $Y_2$  及  $Y_3$  与式 (6) 相键合的位置, 其可以是  $Y_2$  及  $Y_3$  中的任一位置。

[0170]  $Y_5$  与式 (4) 示出的  $Y_2$  及  $Y_3$  相同。关于  $Y_5$  与式 (6) 的苯基相键合的位置, 其可以是  $Y_5$  中的任一位置。

[0171] 在式 (4) ~ (6) 中,  $a$  及  $b$  相互独立地为 0 ~ 4 的整数,  $d$  为 0 ~ 5 的整数。

[0172] ii) 氮杂咪唑基生物基团

[0173] [化学式 14]

[0174]



[0175] 与 A 的键合位置可以是任意位置。即, 可以通过任一碳原子与 A 键合的情况、及通过任一氮原子与 A 键合的情况中的任意一种。

[0176] 另外, 上述的氮杂咪唑基生物基团可以在任一碳原子或氮原子上具有后述的取

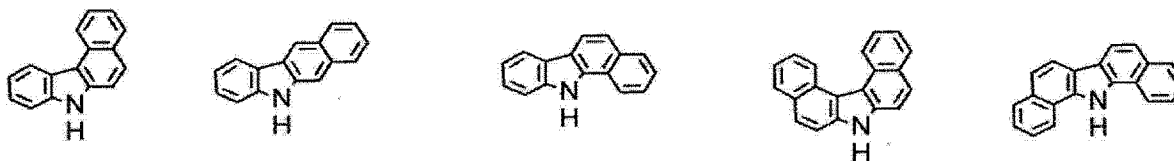


代基。

[0177] iii) 苯并咪唑基衍生物基团

[0178] [化学式 15]

[0179]



[0180] 与 A 的键合位置可以是任意位置。即, 可以通过任一碳原子与 A 键合的情况、及通过氮原子与 A 键合的情况中的任意一种。

[0181] 另外, 上述的苯并咪唑基衍生物基团可以在任一碳原子或氮原子上具有后述的取代基。

[0182] iv) 氢化咪唑基衍生物基团

[0183] [化学式 16]

[0184]



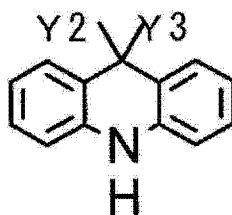
[0185] 与 A 的键合位置可以是任意位置。即, 可以通过任一碳原子与 A 键合的情况、及通过氮原子与 A 键合的情况中的任意一种。

[0186] 另外, 上述的氢化咪唑基衍生物基团可以在任一碳原子或氮原子上具有后述的取代基。

[0187] v) 吡啶基衍生物基团

[0188] [化学式 17]

[0189]



[0190] 与 A 的键合位置可以是任意位置。即, 可以通过任一碳原子与 A 键合的情况、及通过氮原子与 A 键合的情况中的任意一种。

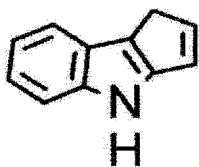
[0191] 上述式中,  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地如式 (4) 示出的那样。

[0192] 另外, 上述的氢化咪唑基衍生物基团可以在任一碳原子或氮原子上具有后述的取代基。

[0193] vi) 咪唑基

[0194] [化学式 18]

[0195]



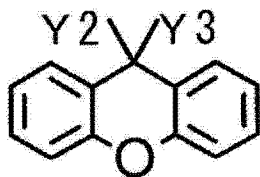
[0196] 与 A 的键合位置可以是任意位置。即, 可以通过任一碳原子与 A 键合的情况、及通过氮原子与 A 键合的情况中的任意一种。

[0197] 另外, 上述的氢化咪唑基衍生物基团可以在任一碳原子或氮原子上具有后述的取代基。

[0198] vii) 咕吨基

[0199] [化学式 19]

[0200]



[0201] 与 A 的键合位置可以是任意位置。即, 可以通过任一碳原子与 A 键合。

[0202] 上述式中,  $Y_2$  及  $Y_3$  相互独立地如式 (4) 示出的那样。

[0203] 另外, 上述的咕吨基衍生物基团可以在任一碳原子上具有后述的取代基。

[0204] (4) 上述 i) ~ vii) 中示出的芳香族杂环基优选具有芳香族杂环基、特别是取代或者未取代的咪唑基或二苯并呋喃基来作为取代基。就取代基与上述 i) ~ vii) 中示出的芳香族杂环基键合的位置而言, 无论是关于取代基还是上述 i) ~ vii) 中示出的芳香族杂环基, 皆没有特别限定。

[0205] 式 (2) 或 (3) 所表示的 Cz 优选选自取代或者未取代的咪唑基、取代或者未取代的氮杂咪唑基、取代或者未取代的苯并咪唑基、取代或者未取代的氢化咪唑基、取代或者未取代的吡啶基、取代或者未取代的吡咯基及取代或者未取代的咕吨基。

[0206] 式 (2) 或 (3) 所表示的 Cz 中的  $Y_2$  和 / 或  $Y_3$  优选为取代或者未取代的成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0207] (5) 对各基团的说明

[0208] 作为所述碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基, 例如可以列举出: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊烷基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、1-戊基己基、1-丁基戊基、1-庚基辛基、3-甲基戊基、环戊基、环己基、环辛基、3,5-四甲基环己基等。

[0209] 作为所述碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基, 优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基, 具体而言, 可以列举出: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基等。

[0210] 作为所述碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷基, 例如可以列举出所述碳原子数 1 ~ 20 的烷基被一个以上的卤素取代了的卤代烷基。

[0211] 作为所述碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的卤代烷氧基, 例如可以列举出所述碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基被一个以上的卤素取代了的卤代烷氧基。

[0212] 作为所述碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基甲硅烷基,例如可以列举出:三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基丁基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基等。

[0213] 作为所述成环碳原子数 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基,例如可以列举出:苯基二甲基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、二苯基叔丁基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。

[0214] 作为所述成环碳原子数 6 ~ 30 的芳香族烃基,例如可以列举出由苯、萘、联苯、三联苯、芴、菲、苯并菲、花、蒽、荧蒽、苯并芴、苯并三亚苯、苯并蒽、蒽等芳香族烃化合物衍生出的基团等。特别优选为由苯、萘、联苯、三联苯、芴衍生出的基团。

[0215] 作为所述成环碳原子数 2 ~ 30 的芳香族杂环基,例如可以列举出吡咯基、吡嗪基、吡啶基、吲哚基、异吲哚基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、噻吩基、及由吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、吲哚环、喹啉环、吡咯烷环、二噁烷环、哌啶环、吗啉环、哌嗪环、咪唑环、呋喃环、噻吩环、噁唑环、噁二唑环、苯并噁唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噻唑环、三唑环、咪唑环、苯并咪唑环、吡喃环、二苯并呋喃环等形成的基团等。特别优选为咪唑基、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基。特别优选为 N- 苯基咪唑基。

[0216] (6) 对取代基的说明

[0217] 在本说明书中,作为提到“取代或未取代的”时或提到“取代基”时的取代基,可以列举出在上述“对各基团的说明”中记载的基团。取代基与各基团键合的位置不限。即,取代基的任一位置可以与各基团的任一位置键合。

[0218] (7) 式 (1)-1 或 (1)-2 所表示的芳香族杂环衍生物的优选例子如下所示。

[0219] [化学式 20]

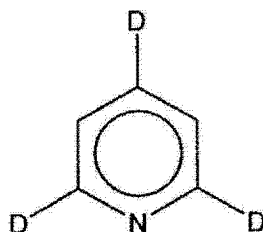
[0220]



[0221] (8) 下述芳香族杂环衍生物被包含在上述式 (1) 中,但被排除于本发明的芳香族杂环衍生物以外。

[0222] [化学式 21]

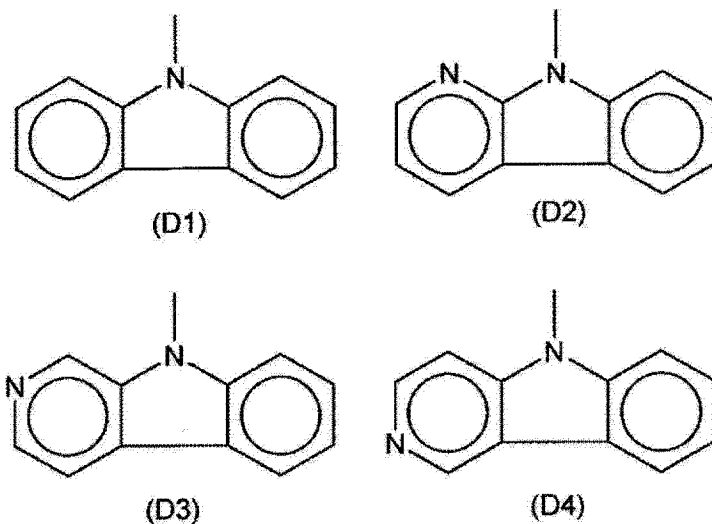
[0223]



[0224] 式中, D 相互独立地为下述基团 (D1) ~ (D4) 中的任一个。

[0225] [化学式 22]

[0226]

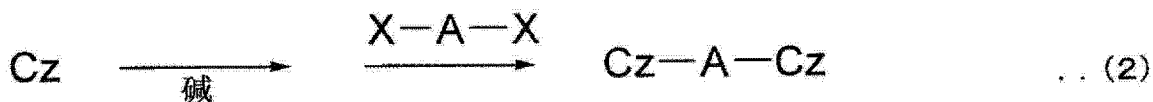
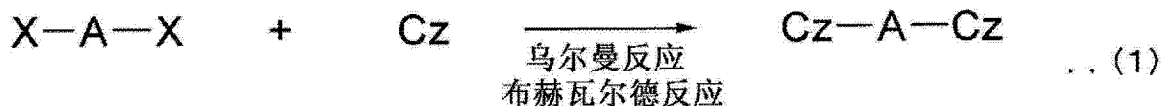


[0227] (9) 本发明的芳香族杂环衍生物的制备方法

[0228] 本发明的芳香族杂环衍生物的制备方法没有特别限定。可以使用如下方法等：通常进行的卤化物与咪唑的乌尔曼反应、布赫瓦尔德反应 (Buchwald reaction)；以及使用氢氧化钠 (NaH)、碳酸钾等碱将咪唑的氢脱去而生成盐，再使产物与卤化物反应的方法等。

[0229] [化学式 23]

[0230]



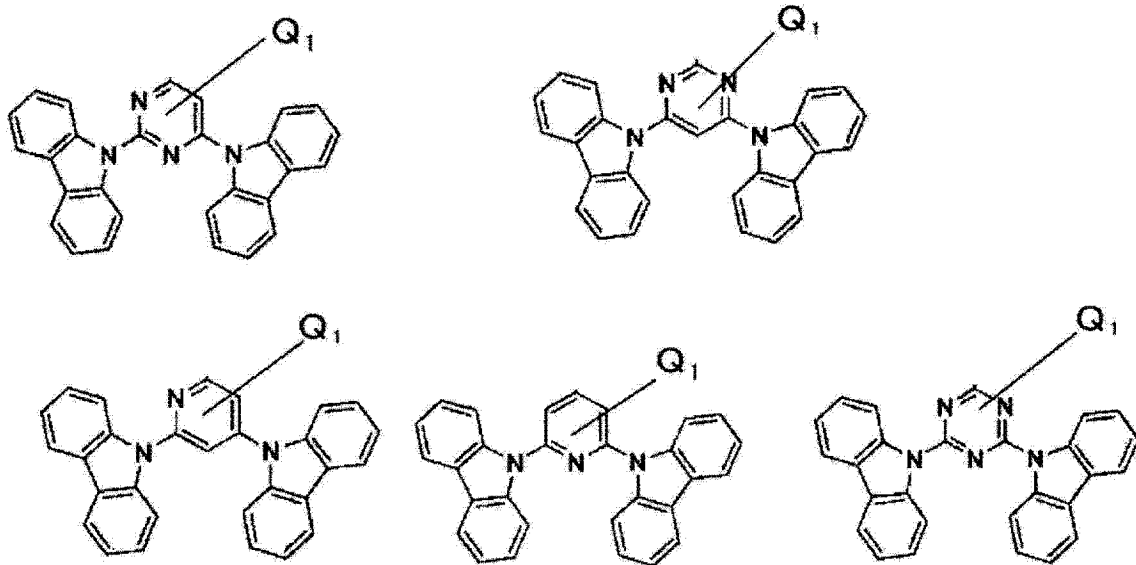
[0231] (10) 另外，在本发明的芳香族杂环衍生物中，优选以下的化合物。

[0232] i) 在式 (1) 所表示的芳香族杂环衍生物中，以下的化合物

[0233] 在此， $Q_1$  表示取代基。其尤其为具有取代基（特别是咪唑基）的苯基、具有取代基的苄基、具有取代基（特别是咪唑基、苯基和 / 或吡啶基）的吡啶基或咪唑基。

[0234] [化学式 24]

[0235]

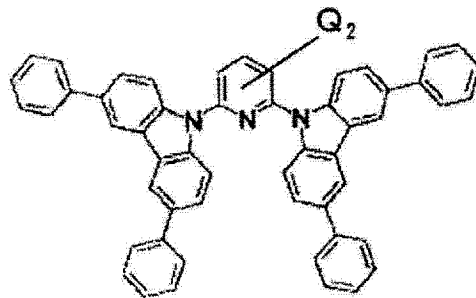


[0236] ii) 式 (1) 所表示的芳香族杂环衍生物

[0237] 在此, Q<sub>2</sub> 表示氢原子或取代基。其尤其为具有取代基 (特别是苯基) 的嘧啶基。

[0238] [化学式 25]

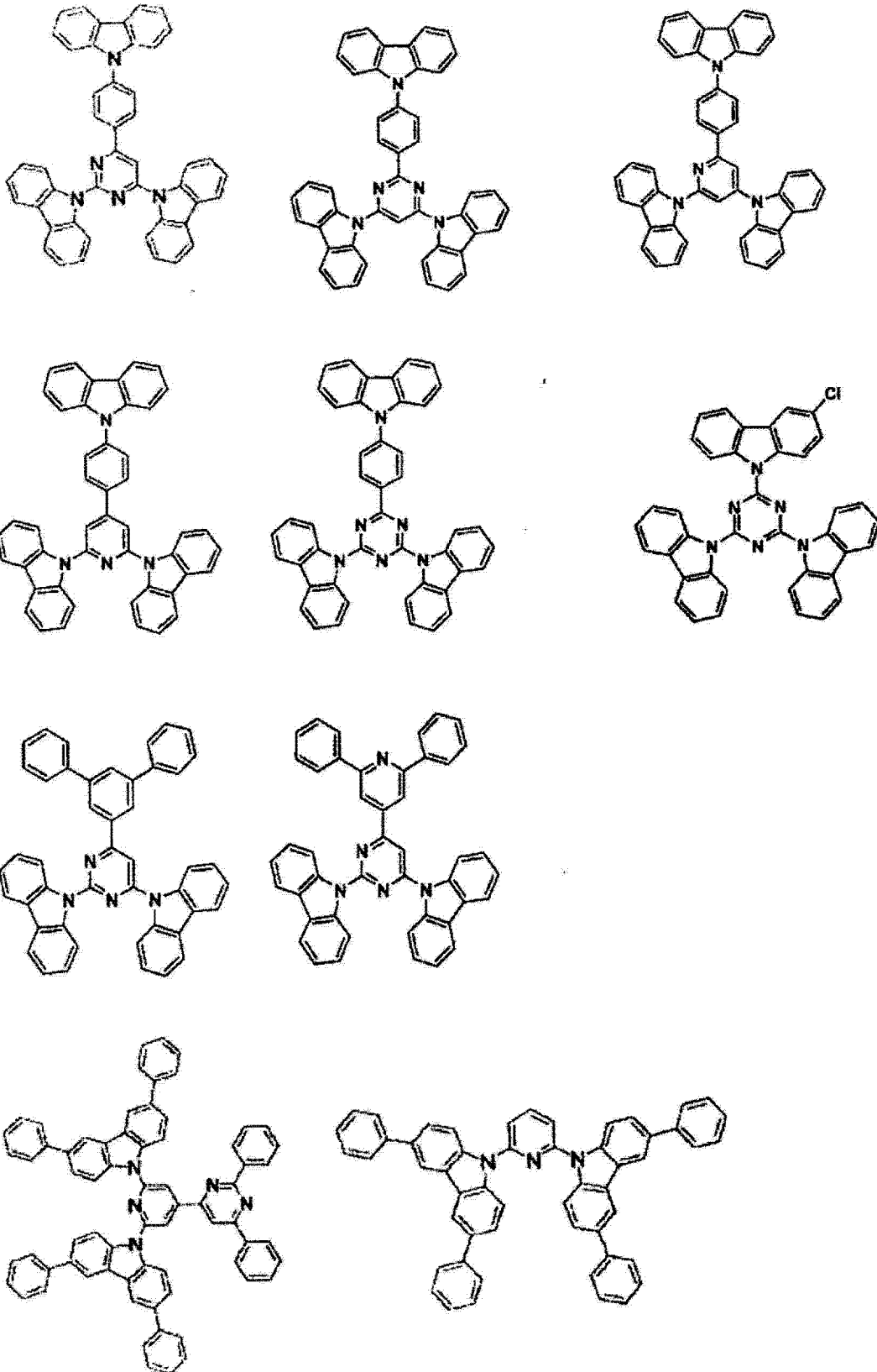
[0239]



[0240] iii) 就非优选的化合物而言, 可以具体列举出以下的化合物。

[0241] [化学式 26]

[0242]

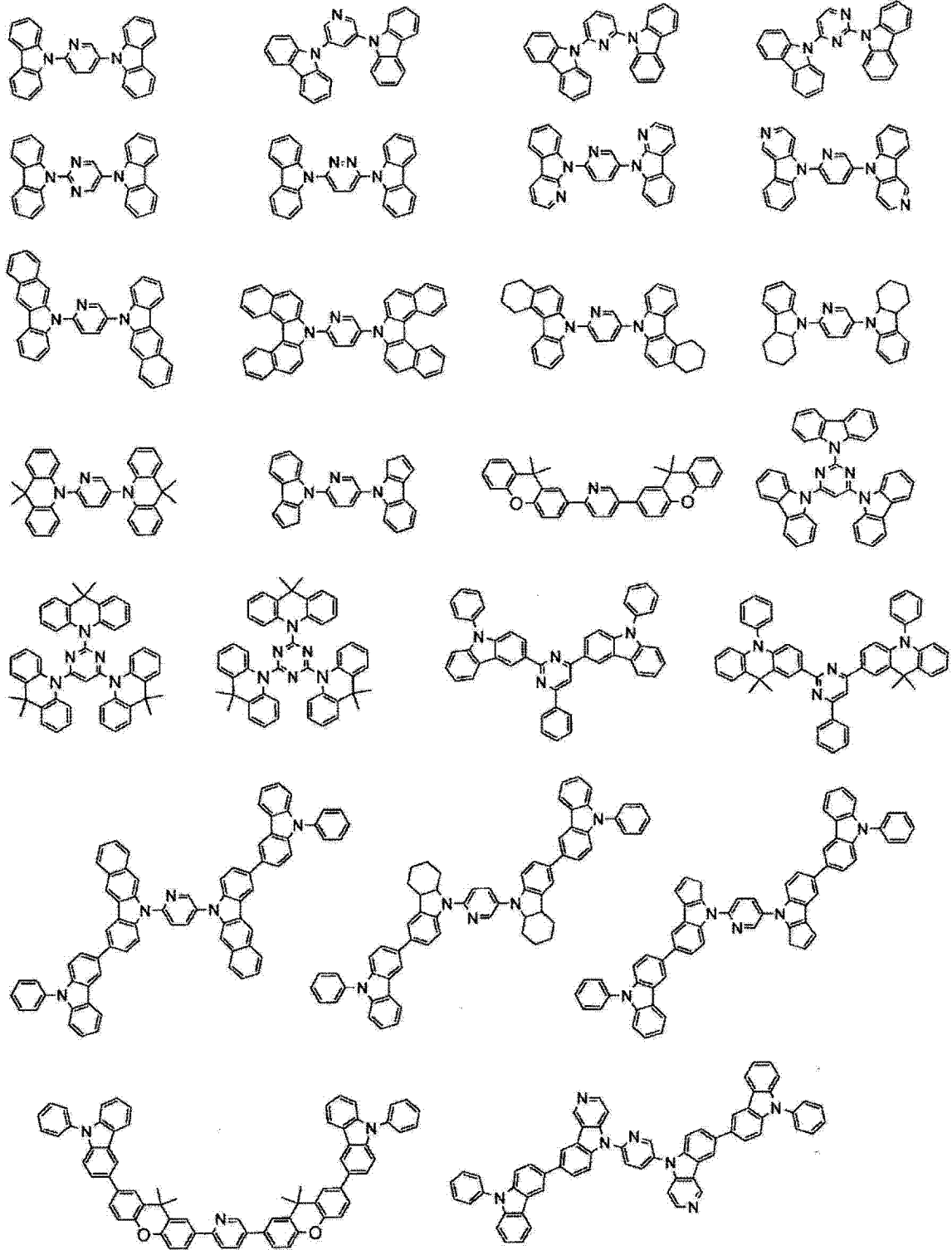


[0243] II. 本发明的芳香族杂环衍生物的举例示出

[0244] 以下, 示出本发明的芳香族杂环衍生物的具体例子。

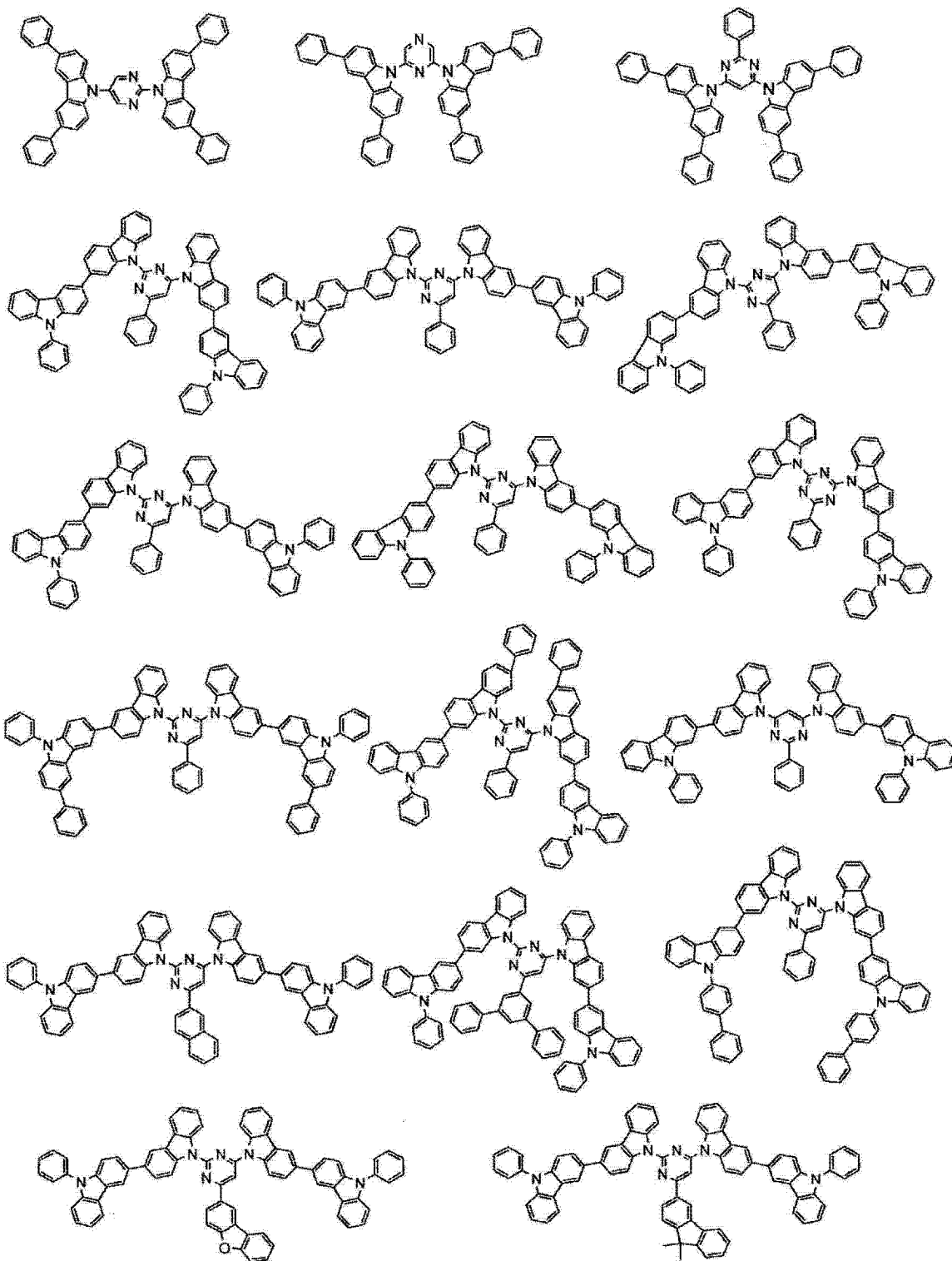
[0245] [化学式 27]

[0246]



[0247] [化学式 28]

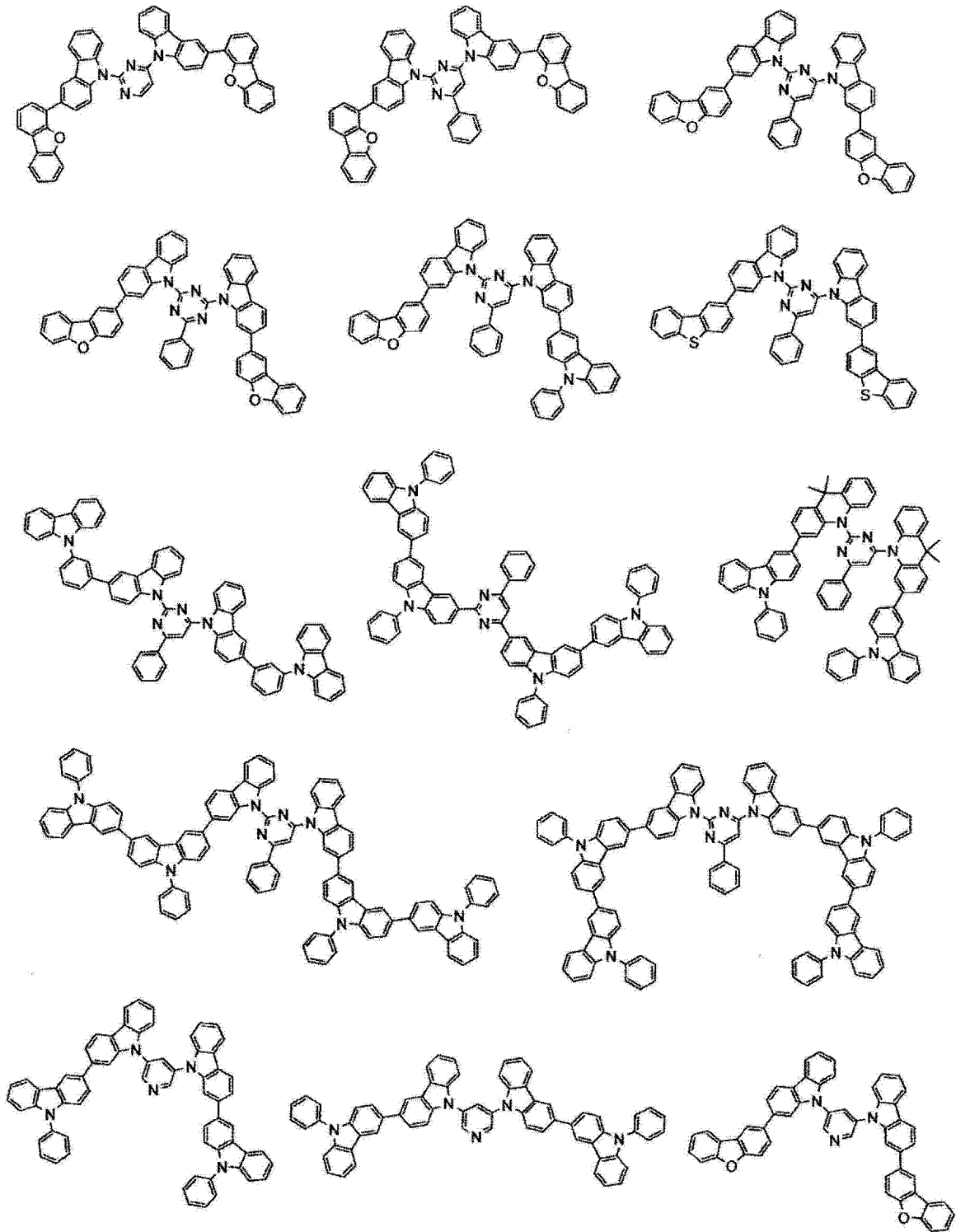
[0248]



[0249] [化学式 29]

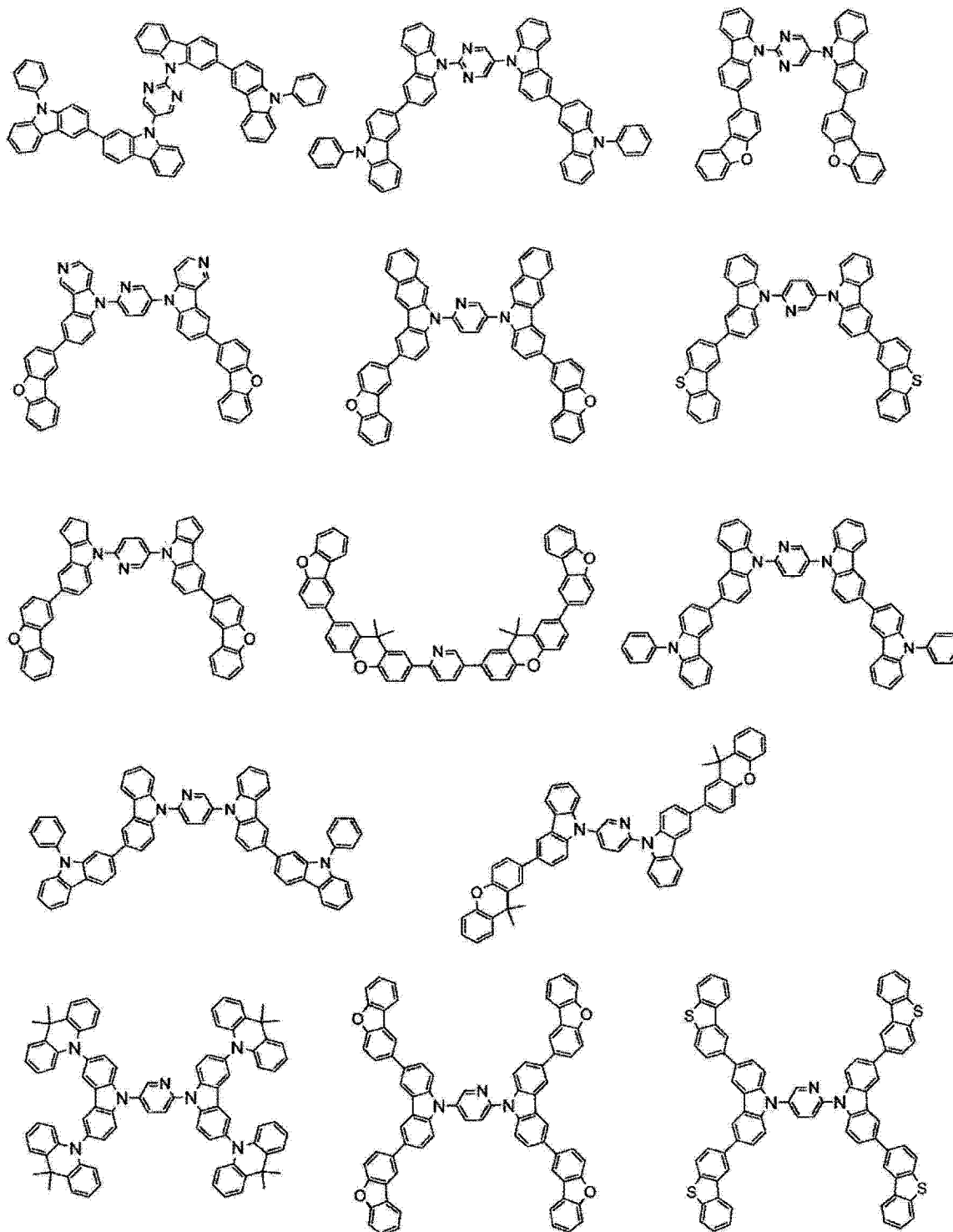
[0250]





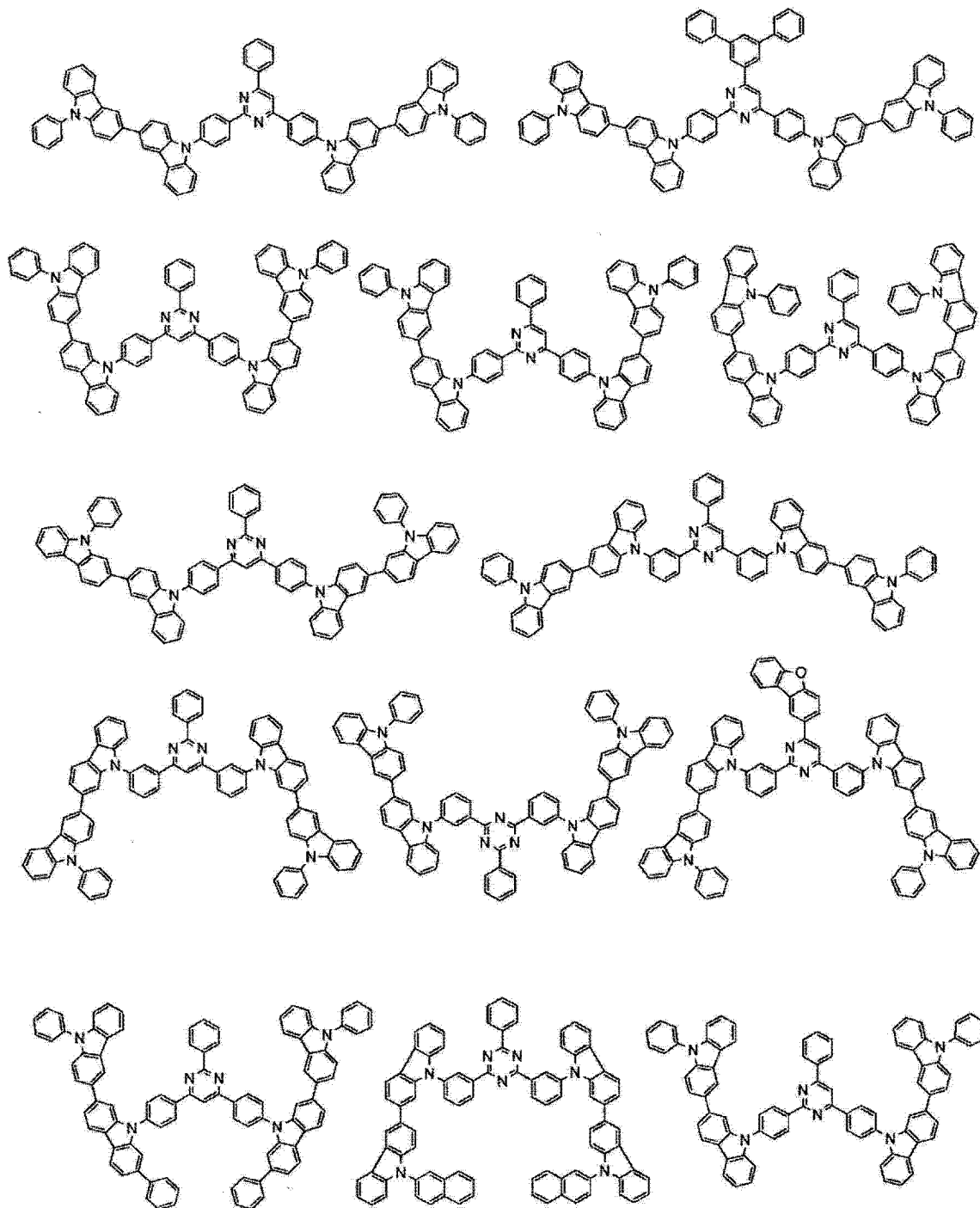
[0251] [化学式 30]

[0252]



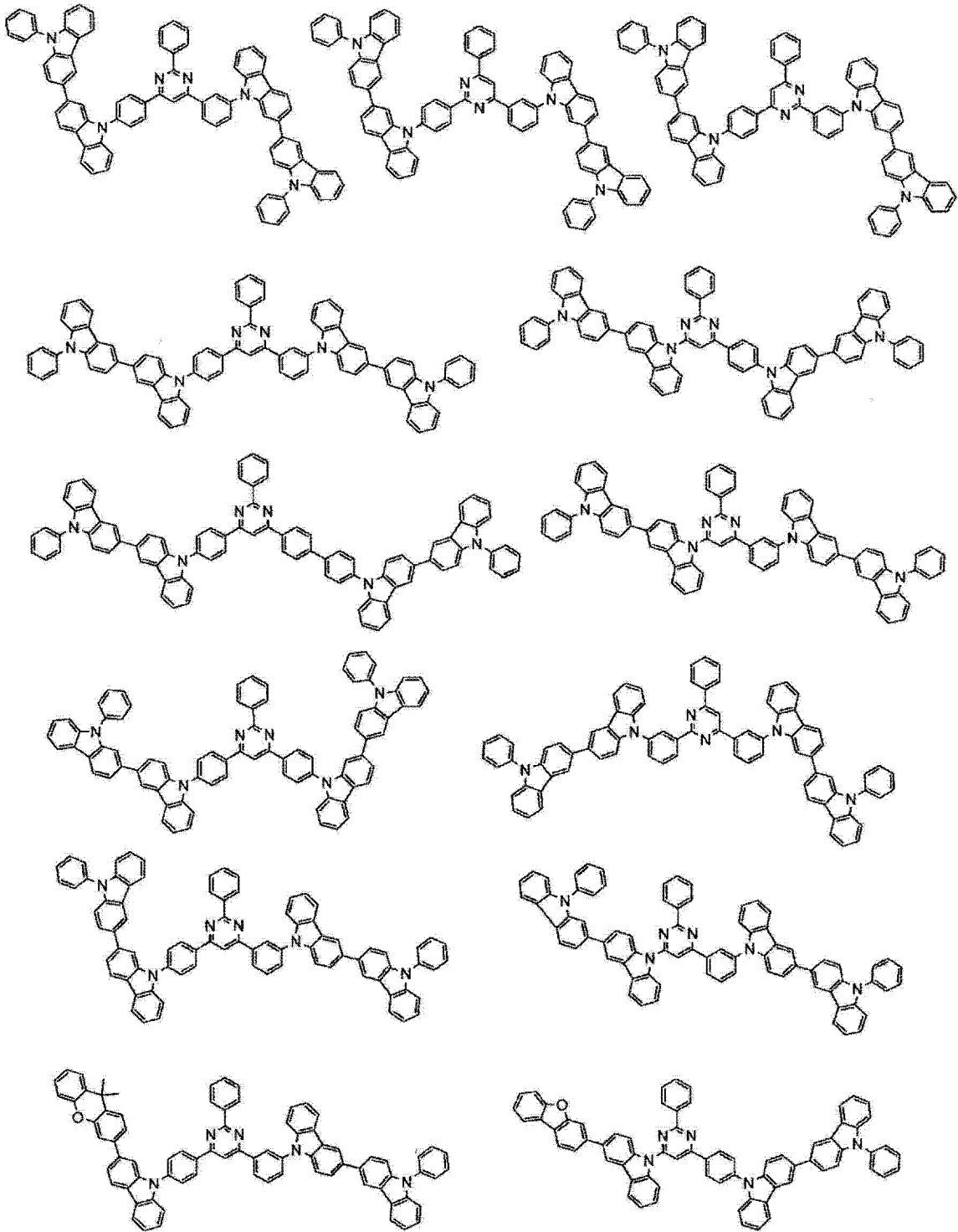
[0253] [化学式 31]

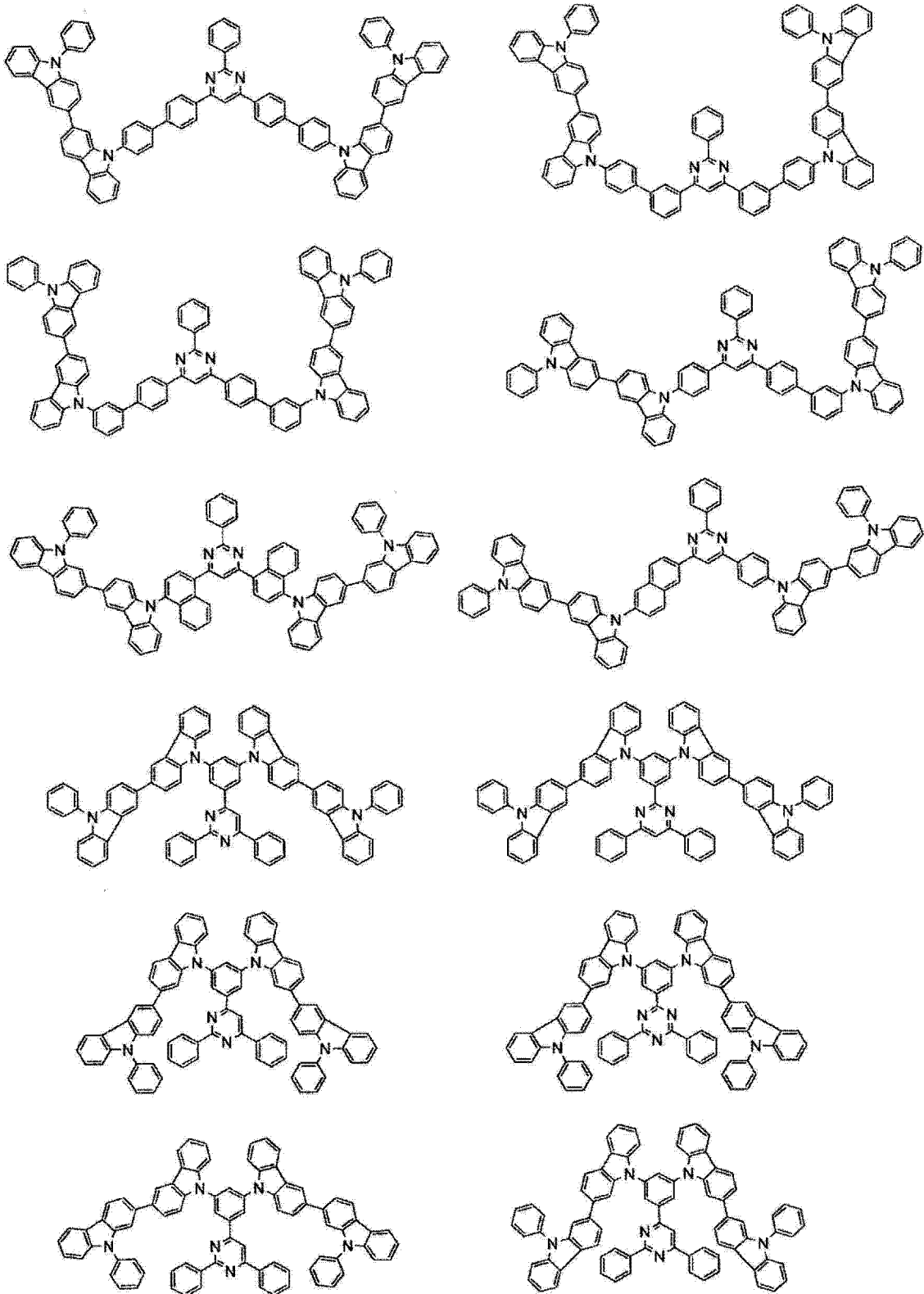
[0254]



[0255] [化学式 32]

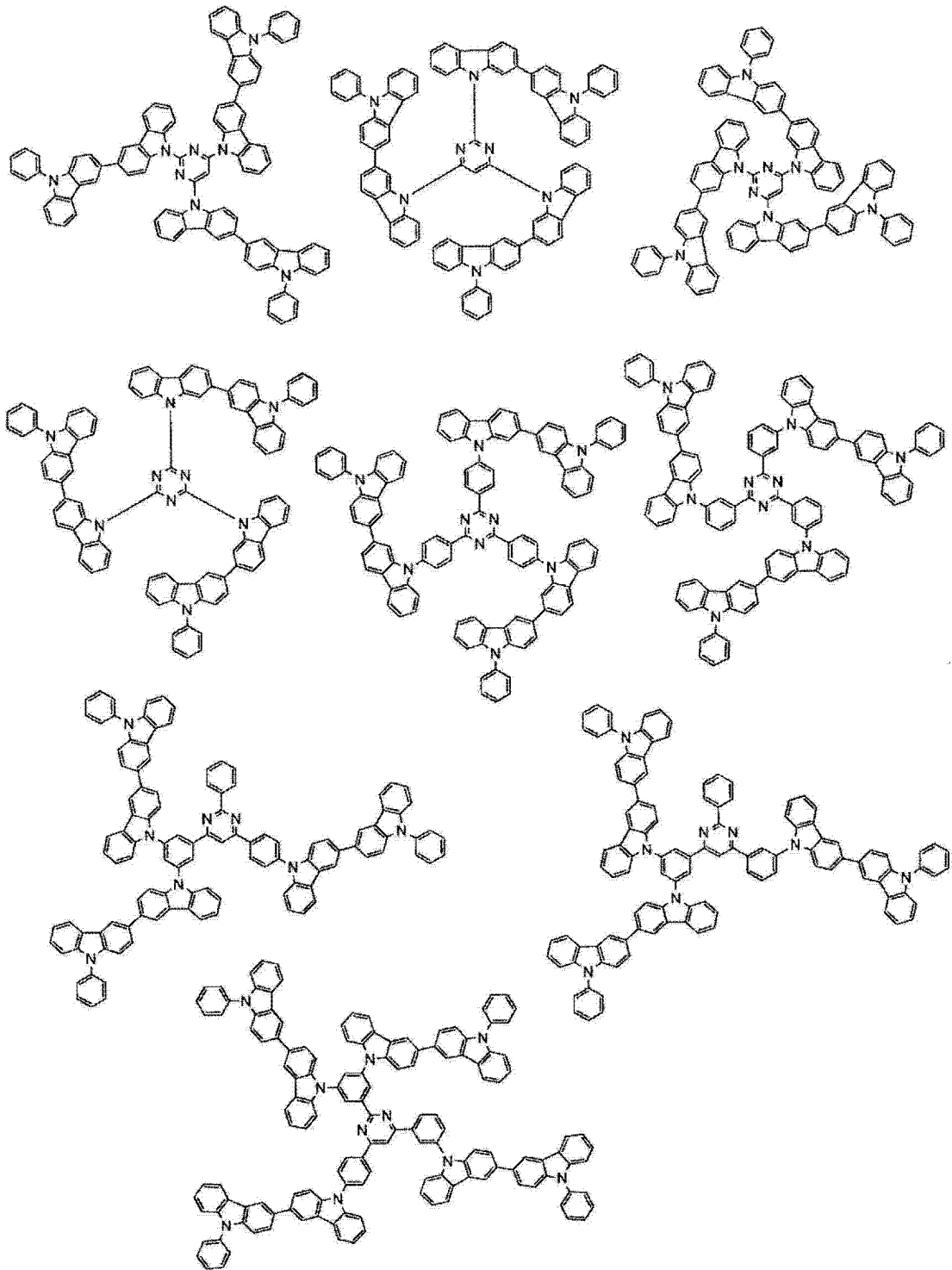
[0256]





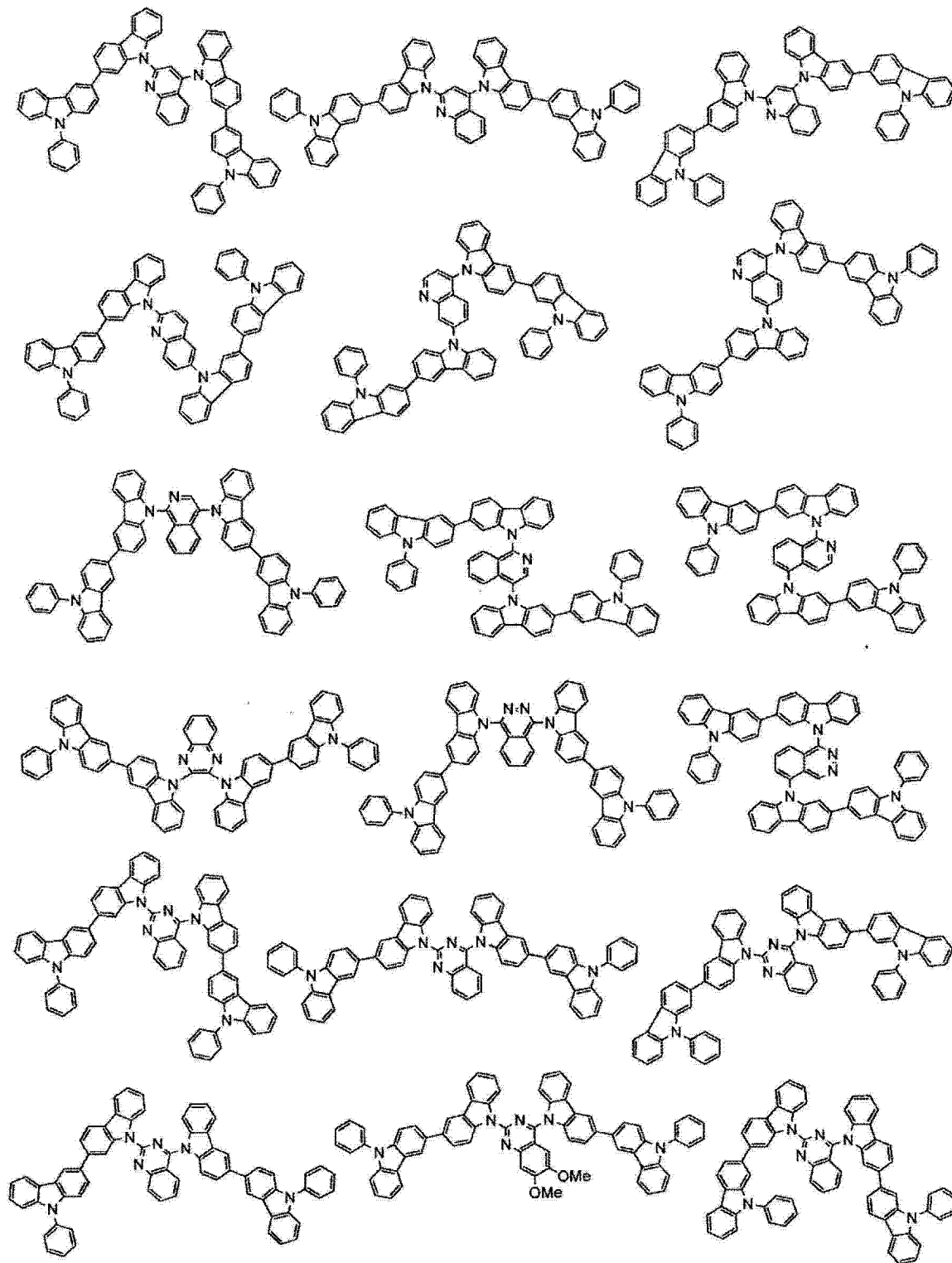
[0259] [化学式 34]

[0260]



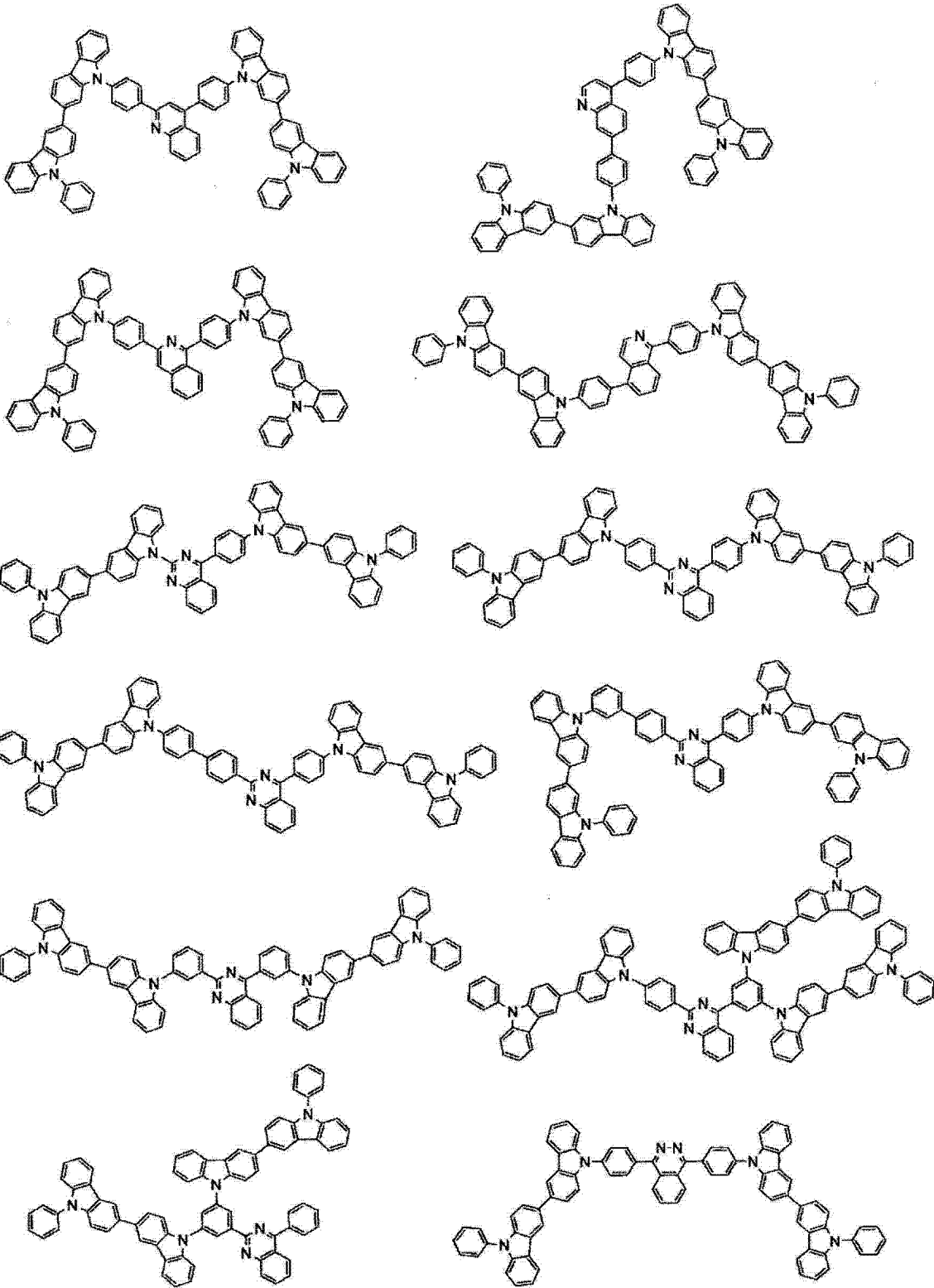
[0261] [化学式 35]

[0262]



[0263] [化学式 36]

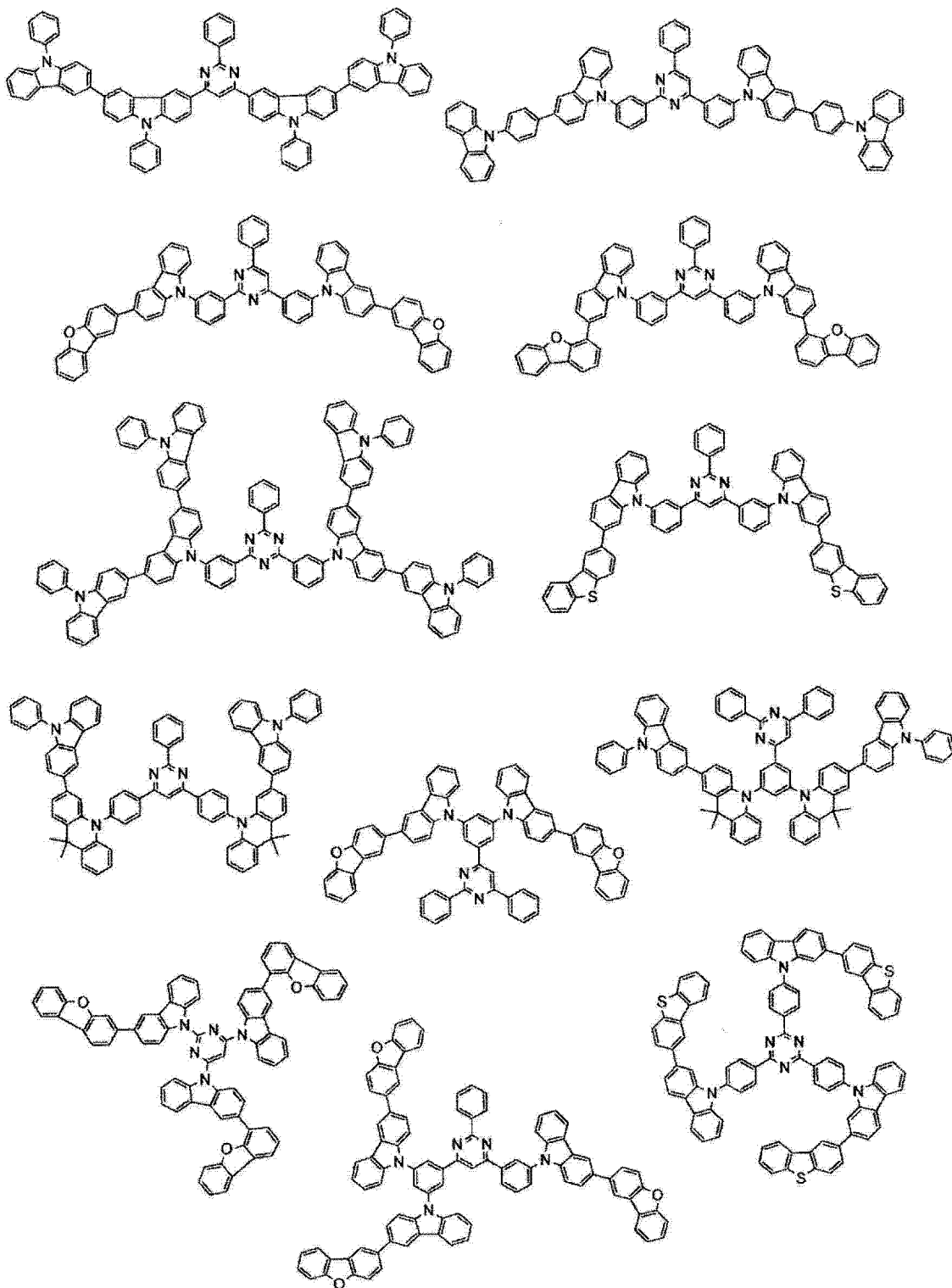
[0264]



[0265] [化学式 37]

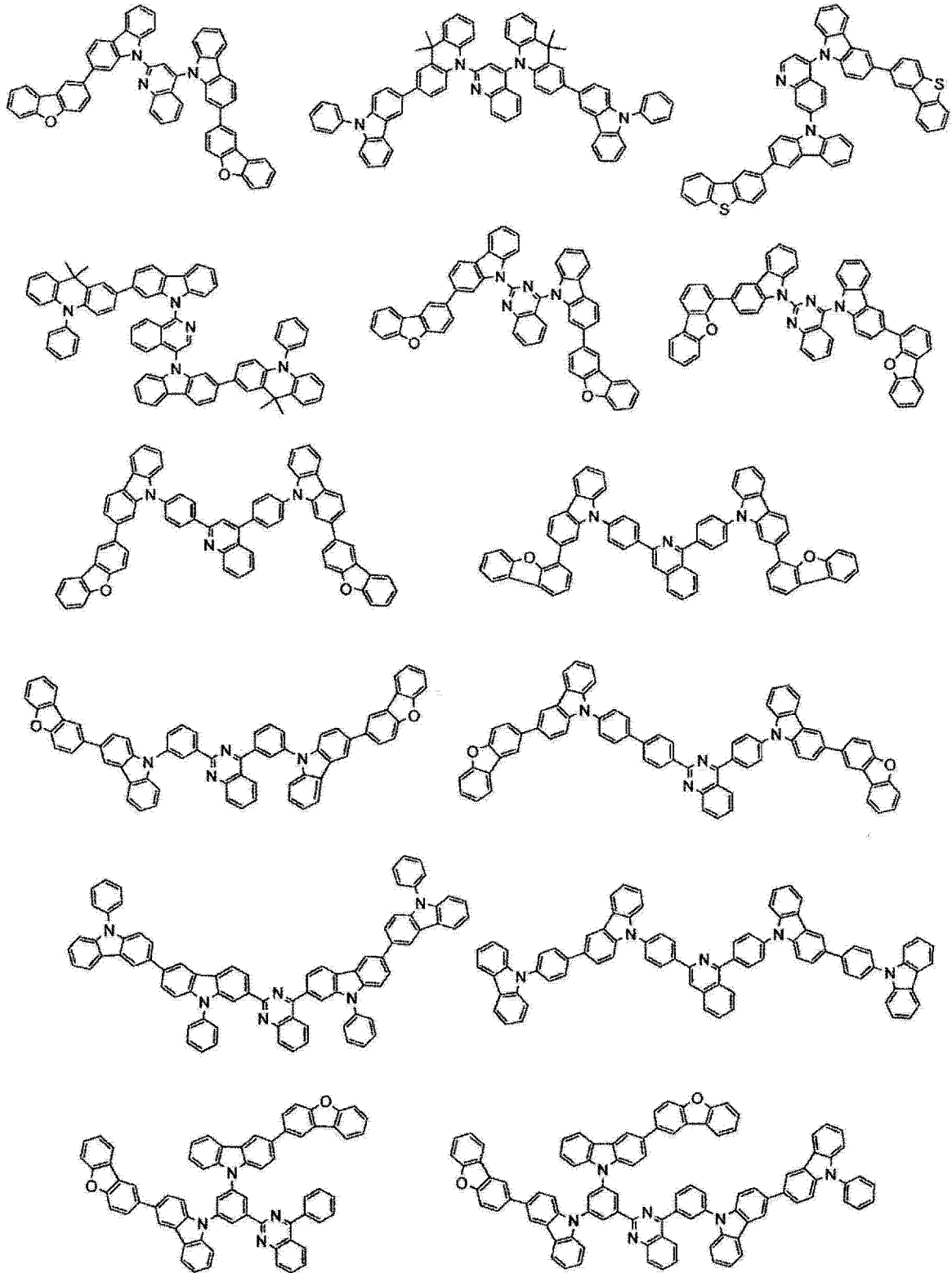
[0266]





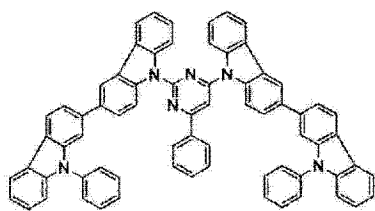
[0267] [化学式 38]

[0268]

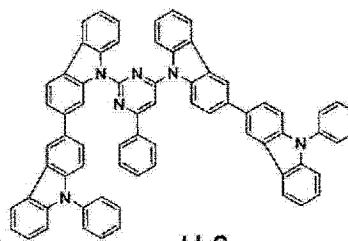


[0269] [化学式 39]

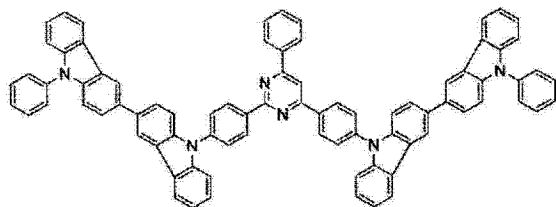
[0270]



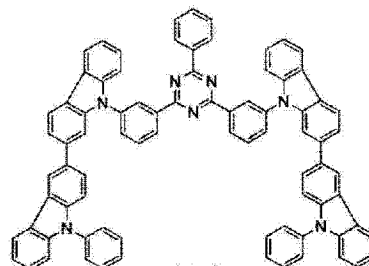
H-5



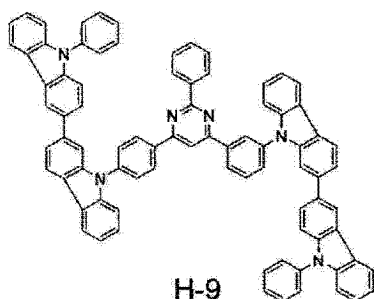
H-6



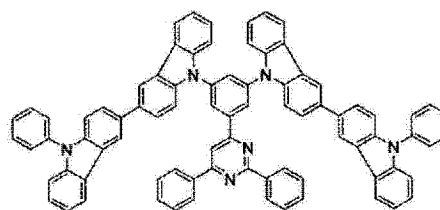
H-7



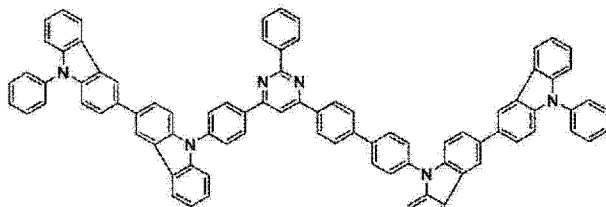
H-8



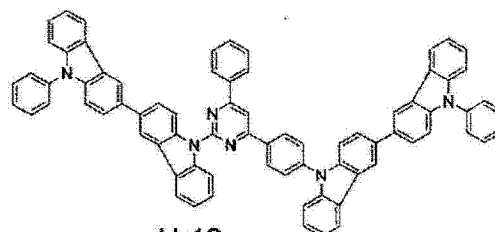
H-9



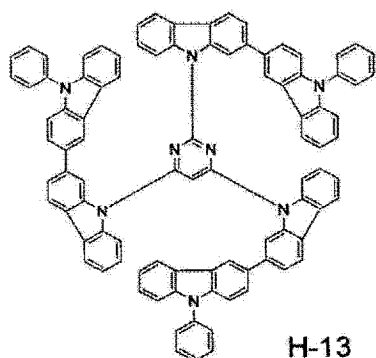
H-10



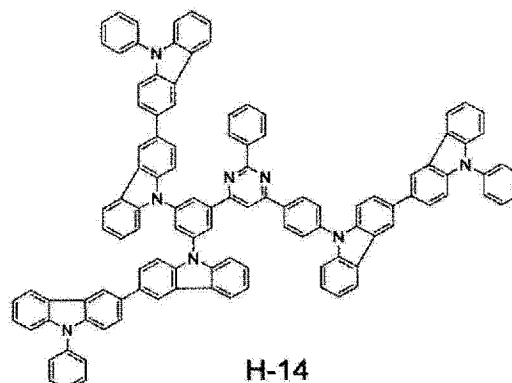
H-11



H-12



H-13



H-14

[0271] III. 对本发明的有机 EL 元件用材料及有机 EL 元件进行说明。

[0272] 本发明的有机 EL 元件用材料的特征在于,含有所述的本发明的芳香族杂环衍生物。

[0273] 本发明的有机 EL 元件用材料溶液的特征在于,其是将本发明的芳香族杂环衍生物

物溶解在溶剂中而成。

[0274] 本发明的有机 EL 元件的特征在于,在阴极和阳极之间具有包括发光层在内的多个有机薄膜层,所述有机薄膜层中的至少一层含有本发明的芳香族杂环衍生物。

[0275] 在本发明的有机 EL 元件的有机薄膜层中,在至少一层中含有本发明的芳香族杂环衍生物。特别是在将本发明的芳香族杂环衍生物用作发光层中的主体材料或涉及电子传输层、空穴传输层的材料的情况下,可以期待元件的高发光效率、长寿命化。

[0276] < 第一实施方式 >

[0277] 作为多层型的有机 EL 元件的结构,例如可以列举出由

[0278] (1) 阳极 / 空穴传输层 (空穴注入层) / 发光层 / 阴极

[0279] (2) 阳极 / 发光层 / 电子传输层 (电子注入层) / 阴极

[0280] (3) 阳极 / 空穴传输层 (空穴注入层) / 发光层 / 电子传输层 (电子注入层) / 阴极

[0281] (4) 阳极 / 空穴传输层 (空穴注入层) / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子传输层 (电子注入层) / 阴极

[0282] 等多层结构层叠而成的结构。

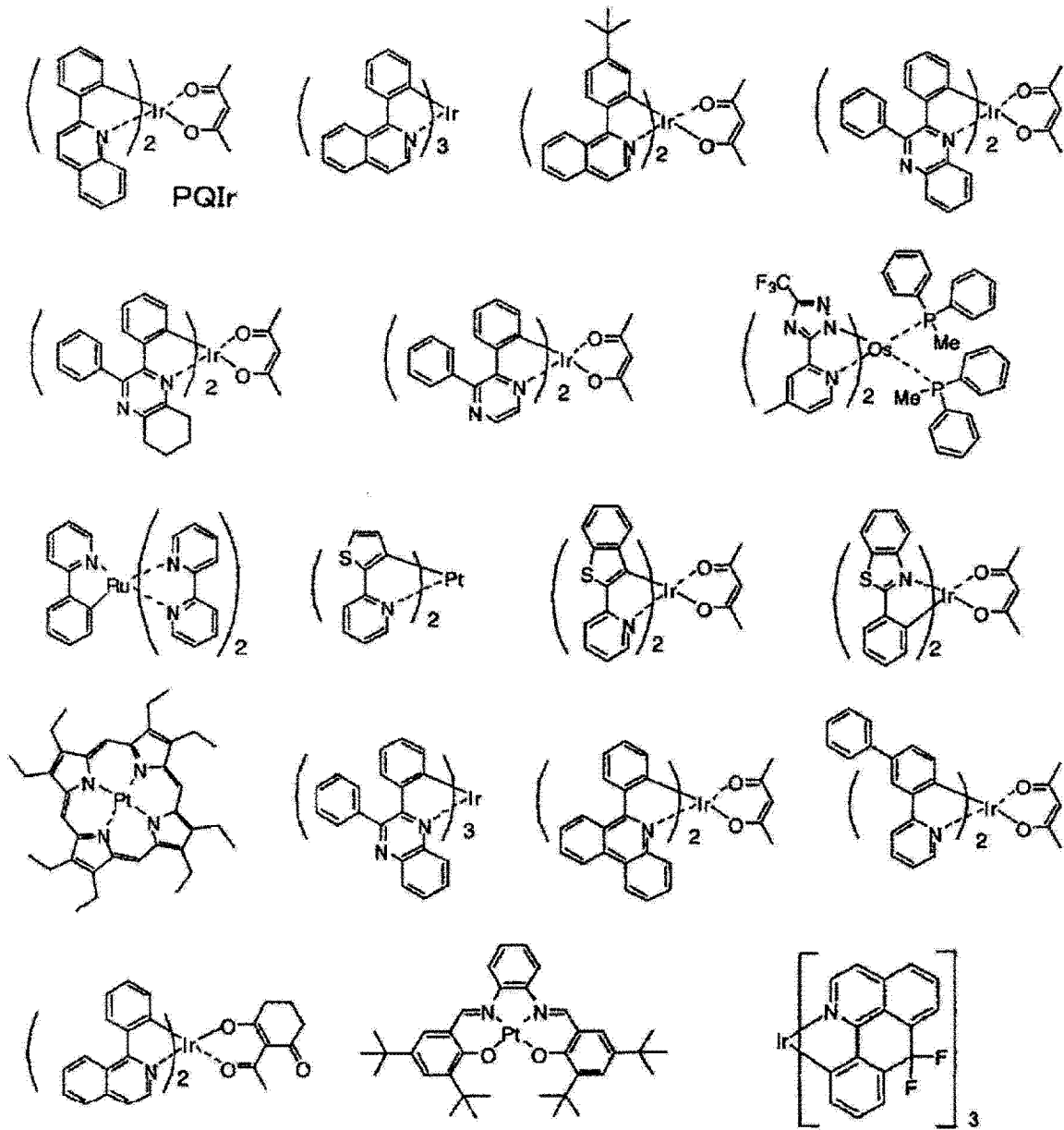
[0283] 在本发明的有机 EL 元件中,所述发光层优选含有本发明的芳香族杂环衍生物作为主体材料。另外,所述发光层含有主体材料和磷光发光材料,该主体材料优选为本发明的芳香族杂环衍生物。

[0284] 另外,本发明的芳香族杂环衍生物可以是与磷光发光材料一起使用的主体材料、或与磷光发光材料一起使用的电子传输材料,最低激发三重态能量优选为 2.2 ~ 3.2eV,更优选为 2.5 ~ 3.2eV。“三重态能量”是指最低激发三重态状态与基态的能量差。

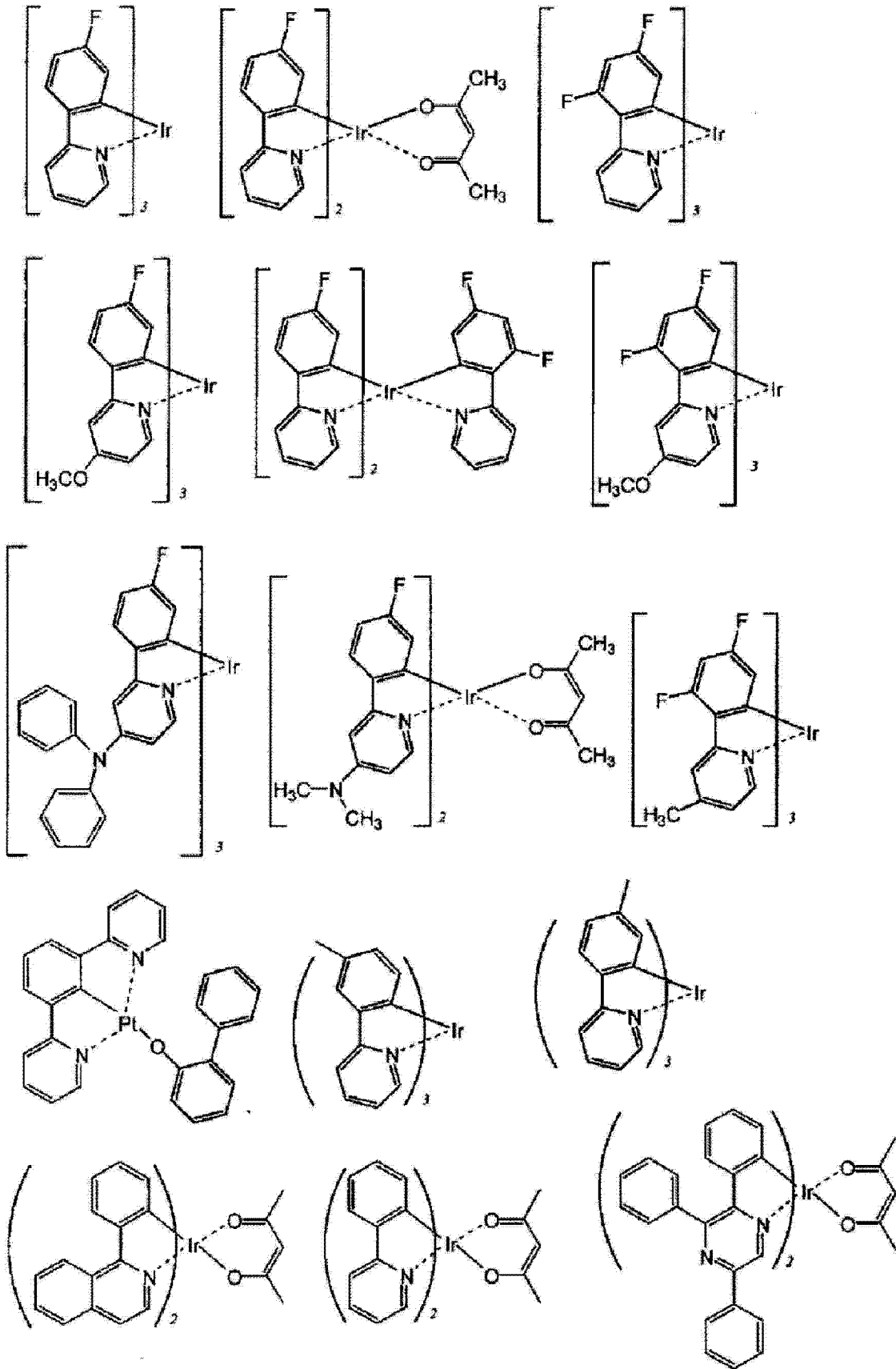
[0285] 作为磷光发光材料,从磷光量子产率高,可以进一步使发光元件的外量子效率提高方面考虑,优选为含有铱 (Ir)、钌 (Os)、钌 (Ru) 或铂 (Pt) 的化合物,进一步优选为铱络合物、钌络合物、钌络合物、铂络合物等金属络合物,其中更优选为铱络合物及铂络合物,最优选为选自铱、钌 Os 及铂 Pt 的金属原子的邻位金属化络合物。以下示出铱络合物、钌络合物、钌络合物、铂络合物等金属络合物的具体例子。

[0286] [ 化学式 40 ]

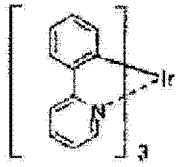
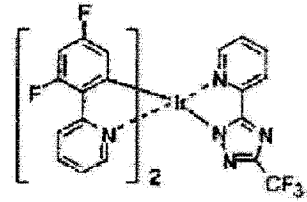
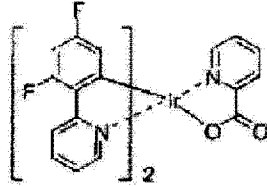
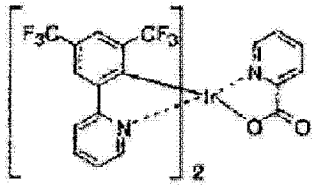
[0287]



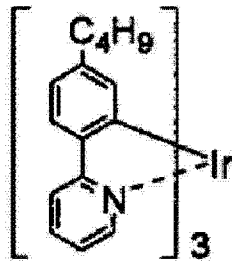
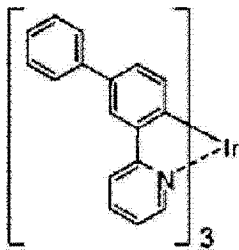
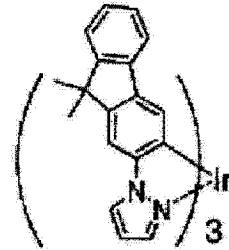
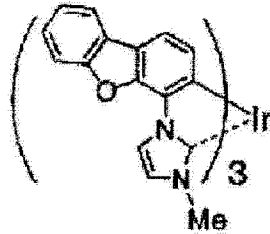
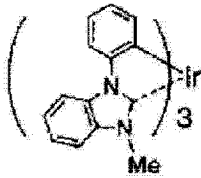
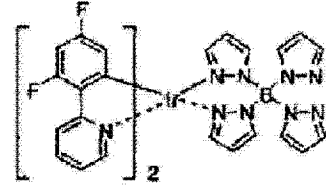
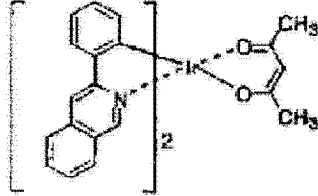
[0288]



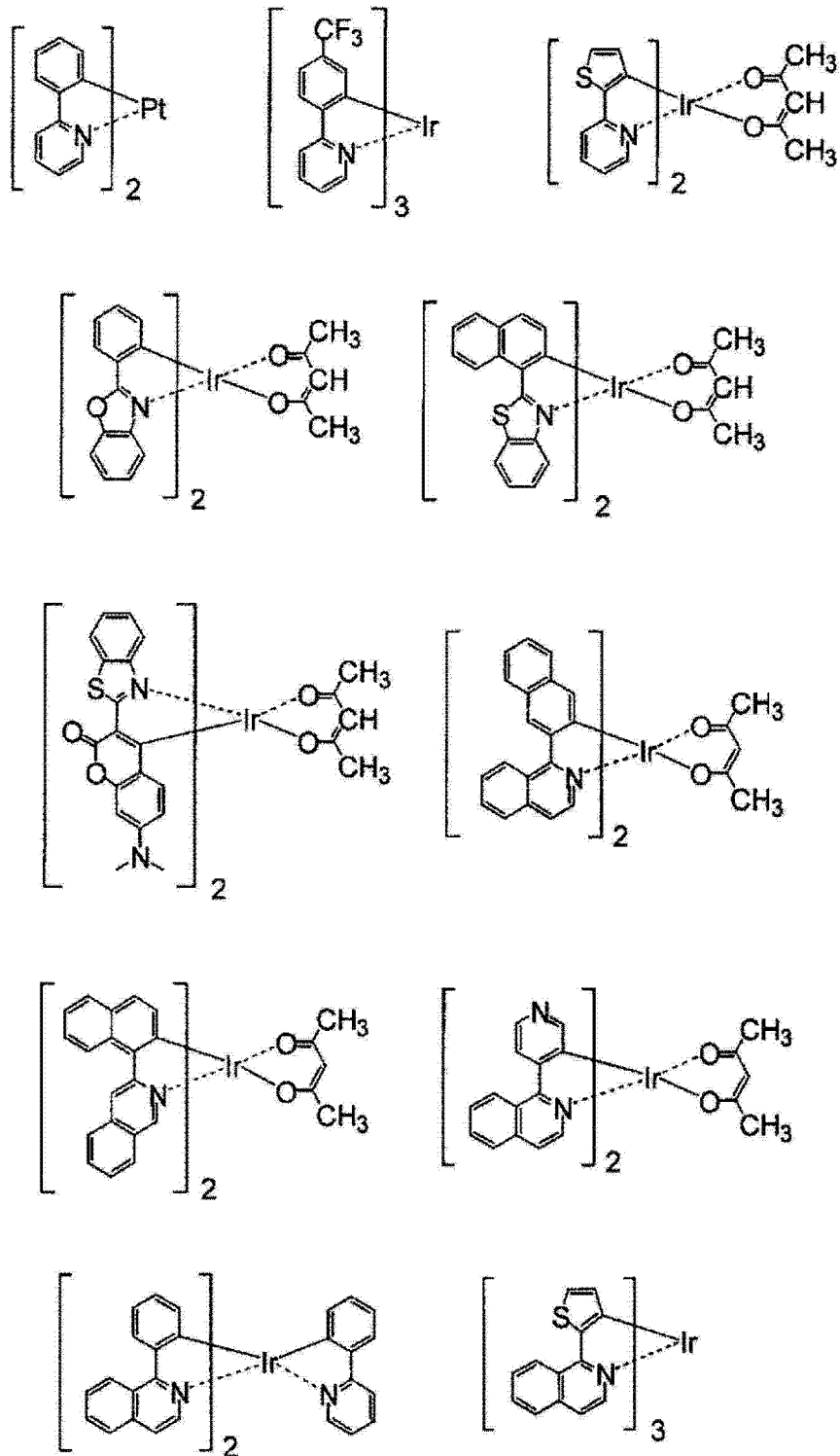
[0289]



Ir(ppy)<sub>3</sub>



[0290]



[0291] 另外,本发明的有机 EL 元件的所述发光层含有主体材料和磷光发光材料,且优选含有发光波长的极大值为 450nm 以上且 720nm 以下的金属络合物。

[0292] 本发明的有机 EL 元件优选在所述阴极与有机薄膜层(例如电子注入层、发光层等)的界面区域具有还原性掺杂剂。作为还原性掺杂剂,可以列举出选自碱金属、碱金属络合物、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属络合物、碱土金属化合物、稀土金属、稀土金属络合物、及稀土金属化合物等的至少一种。

[0293] 作为碱金属,可以优选列举出逸出功为 2.9eV 以下的 Na(逸出功:2.36eV)、K(逸出功:2.28eV)、Rb(逸出功:2.16eV)、Cs(逸出功:1.95eV)等。在它们之中,更优选为 K、



Rb、Cs,进一步优选为 Rb 或 Cs,最优选为 Cs。

[0294] 作为碱土金属,可以优选列举出逸出功为 2.9eV 以下的 Ca(逸出功:2.9eV)、Sr(逸出功:2.0~2.5eV)、Ba(逸出功:2.52eV)等。

[0295] 作为稀土金属,可以优选列举出逸出功为 2.9eV 以下的 Sc、Y、Ce、Tb、Yb 等。

[0296] 以上的金属之中的优选的金属的还原能力特别强,通过向电子注入区域的少量的添加,可以实现有机 EL 元件的发光亮度的提高、长寿命化。

[0297] 作为碱金属化合物,可以列举出:Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 等碱金属氧化物;LiF、NaF、CsF、KF 等碱金属卤化物等,在它们之中,优选为 LiF、Li<sub>2</sub>O、NaF。

[0298] 作为碱土金属化合物,可以列举出 BaO、SrO、CaO 及将它们混合而成的 Ba<sub>m</sub>Sr<sub>1-m</sub>O(0 < m < 1)、Ba<sub>m</sub>Ca<sub>1-m</sub>O(0 < m < 1) 等,在它们之中,优选为 BaO、SrO、CaO。

[0299] 作为稀土金属化合物,可以列举出:YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、ScO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub> 等,在它们之中,优选为 YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>。

[0300] 作为碱金属络合物、碱土金属络合物、稀土金属络合物,只要是分别含有碱金属离子、碱土金属离子、稀土金属离子中的至少一种作为金属离子的物质则没有特别限定。另外,配体优选为喹啉醇、苯并喹啉醇、吡啶醇(acridinol)、菲啶醇(phenanthridinol)、羟基苯基噁唑、羟基苯基噻唑、羟基二芳基噁二唑、羟基二芳基噻二唑、羟基苯基吡啶、羟基苯基苯并咪唑、羟基苯并三唑、羟基弗鲁波阑(ヒドロキシフルボラン)、联吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、β-二酮类、偶氮甲碱类、及它们的衍生物等,但并不限于这些。

[0301] 作为还原性掺杂剂的添加形态,优选在界面区域形成层状或岛状的形态。作为形成方法,优选如下方法:一边利用电阻加热蒸镀法蒸镀还原性掺杂剂,一边同时蒸镀作为形成界面区域的发光材料、电子注入材料的有机物,在有机物中分散还原性掺杂剂的方法。分散浓度以摩尔比计优选为有机物:还原性掺杂剂=100:1~1:100,更优选为5:1~1:5。

[0302] 在使还原性掺杂剂形成为层状的情况下,在使作为界面的有机层的发光材料、电子注入材料形成为层状之后,利用电阻加热蒸镀法单独蒸镀还原掺杂剂,优选以0.1~15nm的层的厚度来形成。

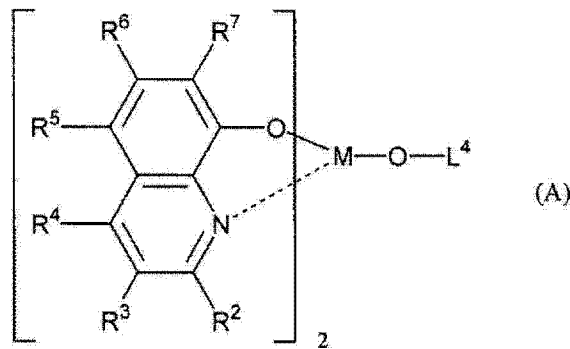
[0303] 在使还原性掺杂剂形成为岛状的情况下,在使作为界面的有机层的发光材料、电子注入材料形成为岛状之后,利用电阻加热蒸镀法单独蒸镀还原掺杂剂,优选以0.05~1nm的岛的厚度来形成。

[0304] 在本发明的有机 EL 元件在发光层和阴极之间具有电子注入层的情况下,作为在该电子注入层中使用的电子传输材料,优选在分子内含有一个以上杂原子的芳香族杂环化合物,特别优选含氮环衍生物。

[0305] 作为该含氮环衍生物,例如优选下式(A)所表示的含氮环金属螯合物。

[0306] [化学式 41]

[0307]



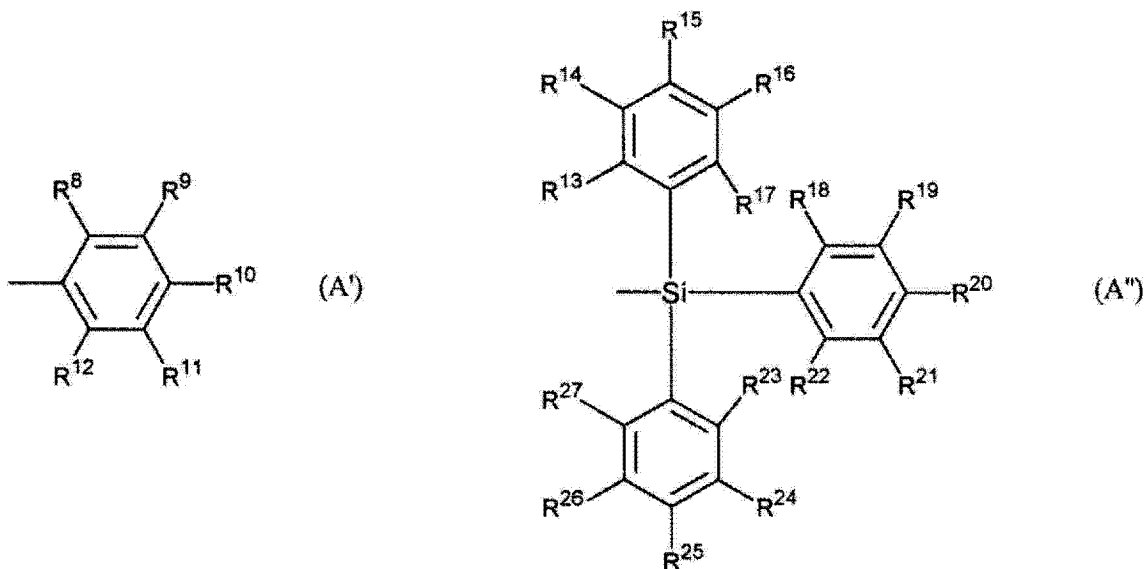
[0308]  $R^2 \sim R^7$  分别独立地表示氢原子、卤素原子、氨基、碳原子数 1 ~ 40 的烃基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、或杂环基，它们也可以被取代。

[0309] M 为铝 (Al)、镓 (Ga) 或铟 (In)，优选为铟。

[0310] 式 (A) 的  $L^4$  为下式 (A') 或 (A'') 所表示的基团。

[0311] [化学式 42]

[0312]



[0313] (式中,  $R^8 \sim R^{12}$  分别独立地表示氢原子或取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 相互邻接的基团可以形成环状结构。另外,  $R^{13} \sim R^{27}$  分别独立地表示氢原子或取代或者未取代的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 相互邻接的基团可以形成环状结构。)

[0314] 作为含氮环衍生物, 还可以列举出非金属络合物的含氮化合物。例如可以列举出含有 (a) 中示出的骨架的五元环或六元环、式 (b) 中示出的结构的物质。

[0315] [化学式 43]

[0316]



[0317] (式 (b) 中, X 表示碳原子或氮原子。Z<sup>1</sup> 以及 Z<sup>2</sup> 分别独立地表示能够形成含氮杂环的原子群。)

[0318] [化学式 44]

[0319]

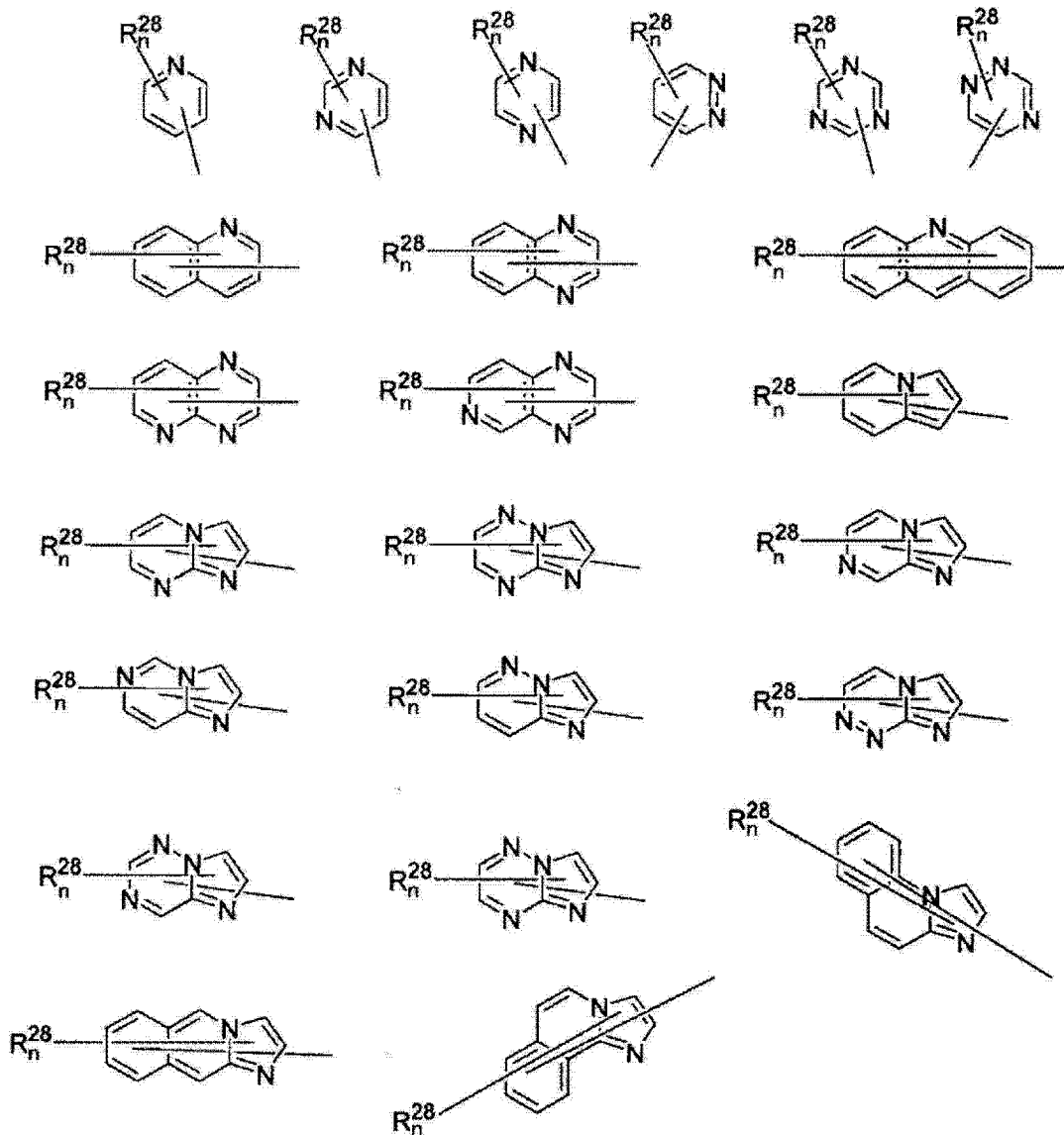


[0320] 优选为具有含有五元环或六元环的含氮芳香多环族的有机化合物。在这样的具有多个氮原子的含氮芳香多环族的情况下,其进一步为具有组合了上述 (a) 和 (b)、或 (a) 和 (c) 的骨架的含氮芳香多环有机化合物。

[0321] 含氮杂环衍生物的含氮基团例如选自以下的通式所表示的含氮杂环基团。

[0322] [化学式 45]

[0323]



[0324] (各式中,  $R_n^{28}$  为碳原子数 6 ~ 40 的芳基、碳原子数 3 ~ 40 的杂芳基、碳原子数 1 ~ 20 的烷基或碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,  $n$  为 0 ~ 5 的整数, 当  $n$  为 2 以上的整数时, 多个  $R_n^{28}$  相互可以相同或不同。)

[0325] 而且, 作为优选的具体的化合物, 可以列举出下式所表示的含氮杂环衍生物。

[0326] [化学式 46]

[0327]

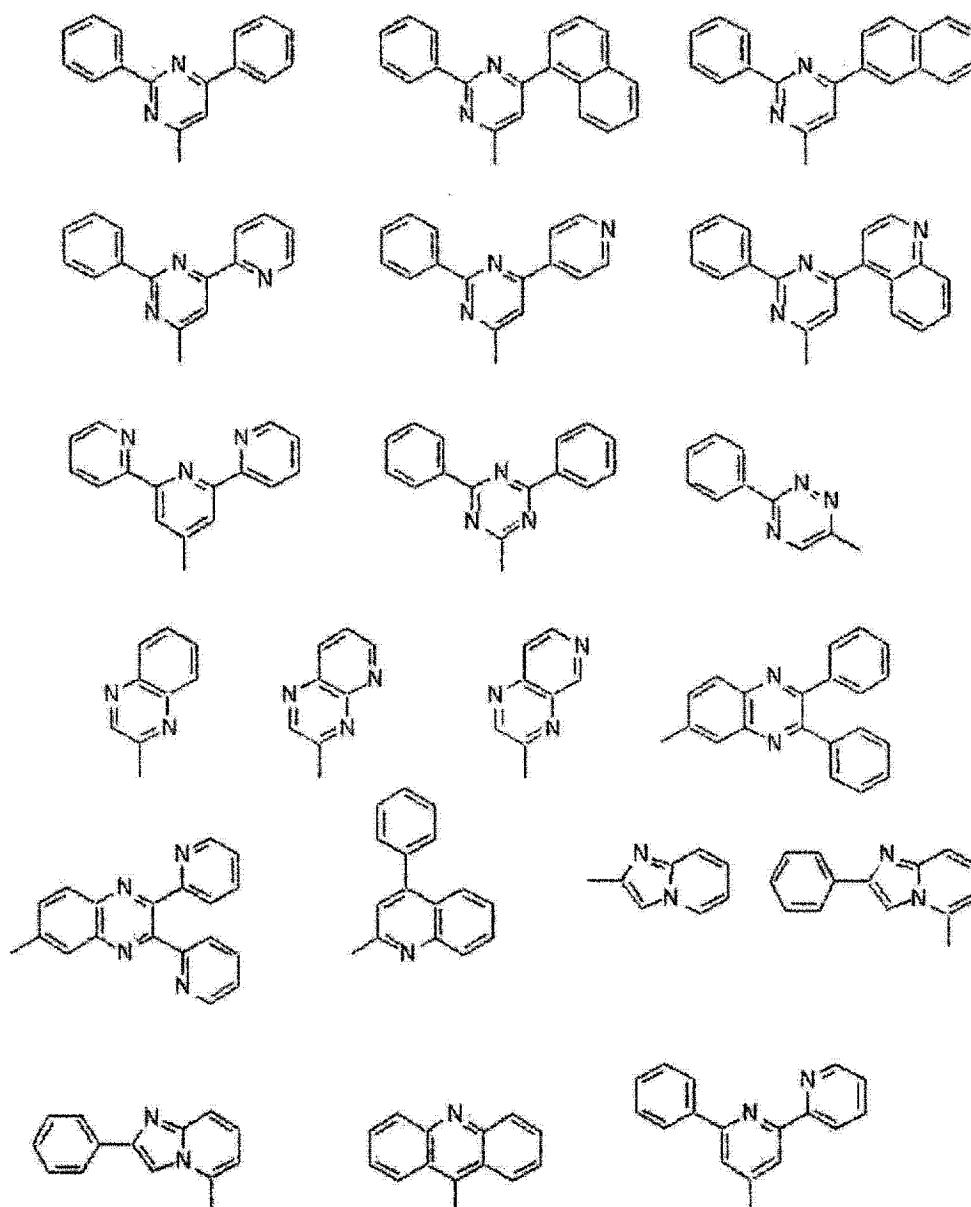


[0328] (式中,  $HAr^a$  为可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 40 的含氮杂环,  $L^6$  为单键、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的亚芳基、或可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 40 的亚杂芳基,  $Ar^b$  为可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的二价的芳香族烃基,  $Ar^c$  为可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的芳基、或可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 40 的杂芳基。)

[0329]  $HAr^a$  例如选自下述的群。

[0330] [化学式 47]

[0331]



[0332]  $L^6$  例如选自下述的群。

[0333] [化学式 48]

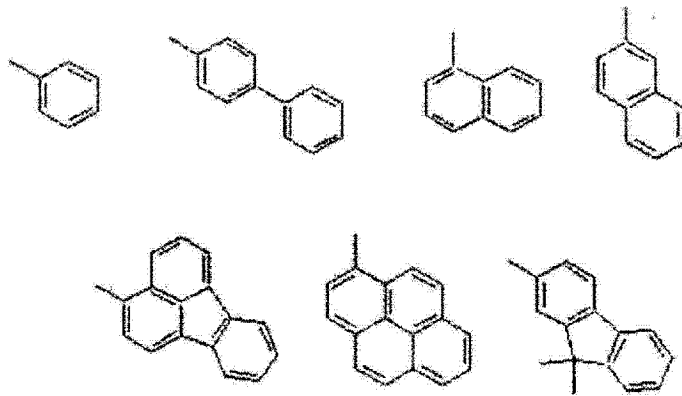
[0334]



[0335]  $Ar^c$  例如选自下述的群。

[0336] [化学式 49]

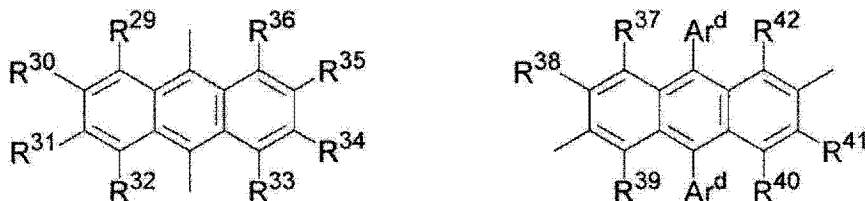
[0337]



[0338]  $Ar^b$  例如选自下述的芳基蒽基。

[0339] [化学式 50]

[0340]



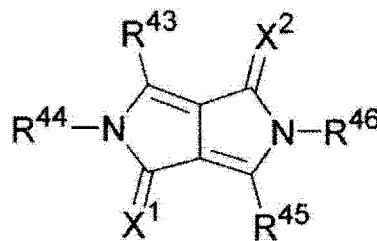
[0341] (式中,  $R^{29} \sim R^{42}$  分别独立地为氢原子、卤素原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数 6 ~ 40 的芳氧基、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的芳基或碳原子数 3 ~ 40 的杂芳基,  $Ar^d$  为可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 40 的芳基、或碳原子数 3 ~ 40 的杂芳基。)

[0342] 另外,在上述式所表示的  $Ar^b$  中,优选  $R^{29} \sim R^{36}$  均为氢原子的含氮杂环衍生物。

[0343] 此外,下述的化合物(参照日本特开平 9-3448 号公报)也适合使用。

[0344] [化学式 51]

[0345]

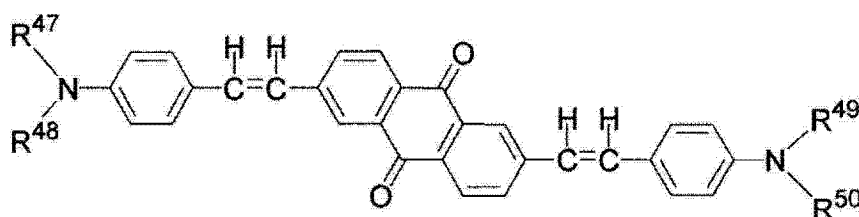


[0346] (式中,  $R^{43} \sim R^{46}$  分别独立地表示氢原子、取代或未取代的脂肪族基、取代或未取代的脂肪族式环基、取代或未取代的碳环式芳香族环基、取代或未取代的杂环基,  $X^1$ 、 $X^2$  分别独立地表示氧原子、硫原子或二氰基亚甲基。)

[0347] 另外,下述的化合物(参照日本特开 2000-173774 号公报)也适合使用。

[0348] [化学式 52]

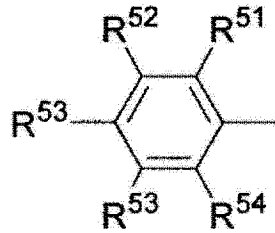
[0349]



[0350] 式中,  $R^{47}$ 、 $R^{48}$ 、 $R^{49}$  及  $R^{50}$  为相互相同或不同的基团, 是下式所表示的芳基。

[0351] [化学式 53]

[0352]



[0353] (式中,  $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$  及  $R^{55}$  为相互相同或不同的基团, 可以为氢原子, 或者它们中的至少一个为饱和或不饱和的烷氧基、烷基、氨基或烷氨基。)

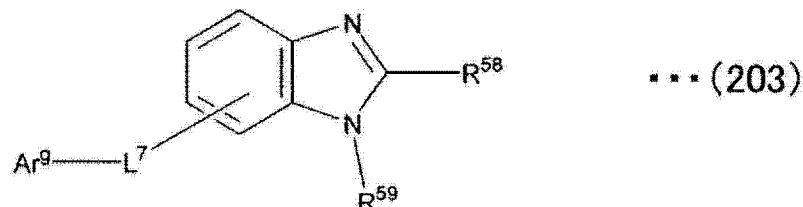
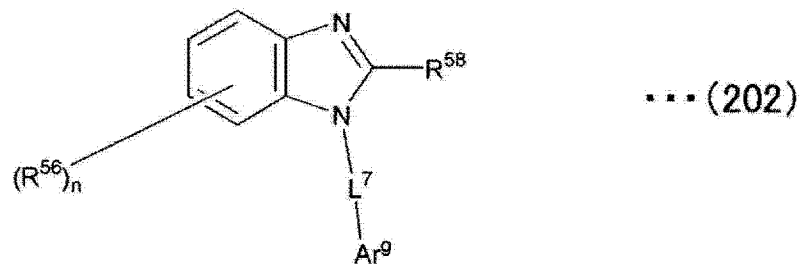
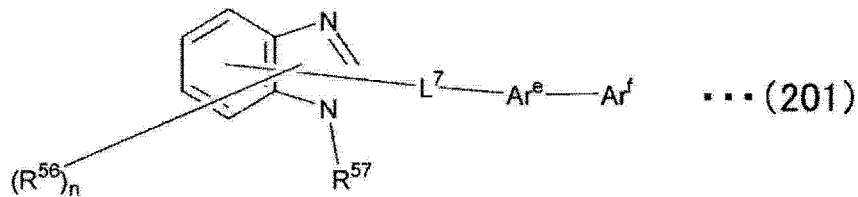
[0354] 而且, 也可以是含有该含氮杂环基或含氮杂环衍生物的高分子化合物。

[0355] 另外, 电子传输层优选含有含氮杂环衍生物, 特别是含氮五元环衍生物。作为该含氮五元环, 例如可以列举出: 咪唑环、三唑环、四唑环、噁二唑环、噻二唑环、噁三唑环、噻三唑环等, 作为含氮五元环衍生物, 可以列举出苯并咪唑环、苯并三唑环、吡啶并咪唑环、嘧啶并咪唑环、哒嗪并咪唑环。

[0356] 具体而言, 优选含有下述通式 (201) ~ (203) 所表示的含氮杂环衍生物的至少任意一个。

[0357] [化学式 54]

[0358]



[0359] 式 (201) ~ (203) 中,  $R^{56}$  为氢原子、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳基、可以具有取代基的吡啶基、可以具有取代基的喹啉基、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基、或可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,  $n$  为 0 ~ 4 的整数,  $R^{57}$  为可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳基、可以具有取代基的吡啶基、可以具有取代基的喹啉基、

可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基或碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,  $R^{58}$  及  $R^{59}$  分别独立地为氢原子、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳基、可以具有取代基的吡啶基、可以具有取代基的喹啉基、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基、或可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,  $L^7$  为单键、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的亚芳基、可以具有取代基的亚吡啶基、可以具有取代基的亚喹啉基、或可以具有取代基的亚芴基,  $Ar^e$  为可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的亚芳基、可以具有取代基的亚吡啶基、或可以具有取代基的亚喹啉基,  $Ar^f$  为氢原子、可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 的芳基、可以具有取代基的吡啶基、可以具有取代基的喹啉基、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基、或可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基。

[0360]  $Ar^g$  为可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 60 芳基、可以具有取代基的吡啶基、可以具有取代基的喹啉基、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、或  $-Ar^e-Ar^f$  所表示的基团 ( $Ar^e$  及  $Ar^f$  分别与上述相同)。

[0361] 作为构成电子注入层及电子传输层的化合物,除了本发明的芳香族杂环衍生物之外,还可以列举出具有如下结构的化合物等,所述结构是通过将缺电子性含氮五元环或缺电子性含氮六元环骨架与取代或者未取代的吡啶骨架、取代或者未取代的咪唑骨架、取代或者未取代的氮杂咪唑骨架组合而得。另外,作为适宜的缺电子性含氮五元环或缺电子性含氮六元环骨架,例如可以列举出:吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、三唑、噁二唑、吡唑、咪唑、喹啉、吡咯骨架、及它们相互缩合而得的苯并咪唑、咪唑并吡啶等分子骨架。在它们的组合中,可以优选列举出吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪骨架和咪唑、吡啶、氮杂咪唑、喹啉骨架。上述骨架可以被取代,也可以未被取代。

[0362] 电子注入层及电子传输层可以是含有所述材料的一种或两种以上的单层结构,也可以是由相同组成或不同组成的多层构成的多层结构。上述的层的材料优选具有  $\pi$  缺电子性含氮杂环基。

[0363] 另外,作为电子注入层的构成成分,除了含氮环衍生物之外还优选使用绝缘体或半导体作为无机化合物。电子注入层只要是包含绝缘体、半导体,就能够有效地防止电流的泄露,使电子注入性提高。

[0364] 作为这样的绝缘体,优选使用选自碱金属硫系化合物、碱土金属硫系化合物、碱金属的卤化物及碱土金属的卤化物中的至少一种金属化合物。从只要电子注入层包含这些碱金属硫系化合物等则可以使电子注入性进一步提高方面考虑,优选碱金属硫系化合物。具体而言,作为优选的碱金属硫系化合物,例如可以列举出:  $Li_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$  及  $Na_2O$ , 作为优选的碱土金属硫系化合物,例如可以列举出:  $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ 、 $BaS$  及  $CaSe$ 。另外,作为优选的碱金属的卤化物,例如可以列举出:  $LiF$ 、 $NaF$ 、 $KF$ 、 $LiCl$ 、 $KCl$  及  $NaCl$  等。另外,作为优选的碱土金属的卤化物,例如可以列举出:  $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $MgF_2$  及  $BeF_2$  等氟化物、除氟化物以外的卤化物。

[0365] 另外,作为半导体,例如可以列举出含有选自  $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Yb$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $Cd$ 、 $Mg$ 、 $Si$ 、 $Ta$ 、 $Sb$  及  $Zn$  中的至少一种元素的氧化物、氮化物或氧氮化物等,它们可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。另外,构成电子注入层的无机化合物优选为微晶或非晶质的绝缘性薄膜。若电子注入层包含这些绝缘性薄膜,则为了形成更均质的薄膜,可以使暗点等像素缺陷减少。需要说明的是,作为这样的无机化合物,例如可以列举出:碱金属硫系



化合物、碱土金属硫系化合物、碱金属的卤化物及碱土金属的卤化物等。

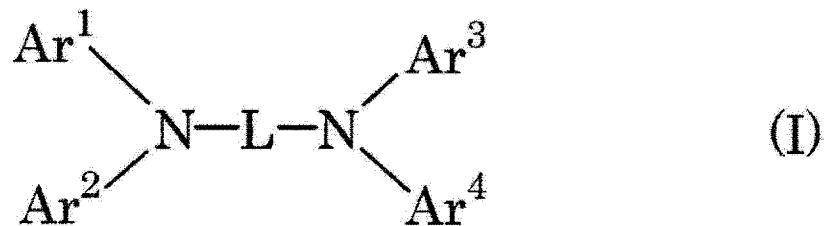
[0366] 另外,还可以优选地使在本发明的电子注入层中含有上述的还原性掺杂剂。

[0367] 需要说明的是,电子注入层或电子传输层的膜厚没有特别限定,优选为 1 ~ 100nm。

[0368] 在空穴注入层或空穴传输层(还包括空穴注入传输层)中可以适宜使用芳香族胺化合物、例如通式 (I) 所表示的芳香族胺衍生物。

[0369] [化学式 55]

[0370]



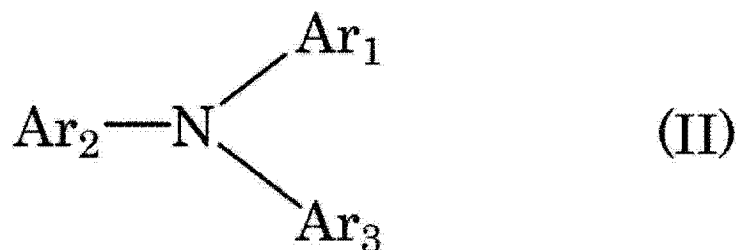
[0371] 在通式 (I) 中,Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup> 表示取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 50 的芳基、或取代或者未取代的成环原子数 5 ~ 50 的杂芳基。

[0372] L 为连接基团。具体而言,为取代或者未取代的成环碳原子数 6 ~ 50 的亚芳基、取代或者未取代的成环原子数 5 ~ 50 的亚杂芳基、或者可以通过单键、醚键、硫醚键、碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 20 的亚烯基、氨基使两个以上的亚芳基或亚杂芳基键合而得的二价的基团。

[0373] 另外,下述通式 (II) 的芳香族胺还适宜用于空穴注入层或空穴传输层的形成。

[0374] [化学式 56]

[0375]



[0376] 在通式 (II) 中,Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>3</sub> 的定义与所述通式 (I) 的 Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup> 的定义相同。

[0377] 本发明的芳香族杂环衍生物为传输空穴及电子的化合物,因此也可以用于空穴注入层或传输层、电子注入层或传输层。

[0378] 在本发明中,有机 EL 元件的阳极承担向空穴传输层或发光层注入空穴的作用,具有 4.5eV 以上的逸出功是有效的。作为本发明所使用的阳极材料的具体例子,可以应用氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、金、银、铂、铜等。另外,作为阴极,出于向电子注入层或发光层注入电子的目的,优选逸出功小的材料。阴极材料没有特别限定,具体而言,可以使用铟、铝、镁、镁-铟合金、镁-铝合金、铝-锂合金、铝-铟-锂合金、镁-银合金等。

[0379] 本发明的有机 EL 元件的各层的形成方法没有特别限定。可以使用利用以往公知的真空蒸镀法、旋涂法等的形成方法。在本发明的有机 EL 元件中使用的、含有本发明的芳香族杂环衍生物的有机薄膜层可以通过公知的方法来形成,所述公知的方法利用真空蒸镀法、分子束外延法 (MBE 法)、或者将本发明的芳香族杂环衍生物溶解于溶剂的溶液浸渍法、

旋涂法、流延法、棒涂法、辊涂法等涂布法。

[0380] 本发明的有机 EL 元件的各有机层的膜厚没有特别限制,通常若膜厚过薄则易发生针孔等缺陷,反之如果过厚则需要高的外加电压从而效率变差,因此通常优选为数 nm 至 1  $\mu$ m 的范围。

[0381] 作为形成含有本发明的芳香族杂环衍生物层(特别是发光层)的方法,例如,优选使含有本发明的芳香族杂环衍生物及根据需要的掺杂剂等其他材料的溶液成膜的方法。

[0382] 作为成膜方法,可以有效地利用公知的涂布法,例如可以列举出:旋涂法、流延法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、狭缝涂布法、线棒涂布法、浸涂法、喷雾涂布法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法、喷嘴印刷法等。在进行图案形成的情况下,优选丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法。利用这些方法来实施的成膜可以在本领域的技术人员所公知的条件下进行。

[0383] 成膜后,在真空下进行加热(上限 250 $^{\circ}$ C)干燥,只要除去溶剂即可,避免由光、超过 250 $^{\circ}$ C 的高温加热而引起的聚合反应。因此,可以抑制由光、超过 250 $^{\circ}$ C 的高温加热而引起的元件的性能劣化。

[0384] 成膜用溶液只要含有至少一种本发明的芳香族杂环衍生物即可,另外也可以含有其他空穴传输材料、电子传输材料、发光材料、受主材料、溶剂、稳定剂等添加剂。

[0385] 成膜用溶液可以含有用于调节粘度和/或表面张力的添加剂,例如增粘剂(高分子量化合物、本发明的高分子化合物的劣溶剂等)、降粘剂(低分子量化合物等)、表面活性剂等。另外,为了改善保存稳定性,还可以含有酚系抗氧化剂、磷酸系抗氧化剂等不会影响有机 EL 元件的性能的抗氧化剂。

[0386] 上述成膜用溶液中的芳香族杂环衍生物的含量相对于全部成膜用溶液优选为 0.1 ~ 15 质量%,更优选为 0.5 ~ 10 质量%。

[0387] 作为能够用作增粘剂的高分子量化合物,可以列举出:聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、纤维素等绝缘性树脂及它们的共聚物、聚-N-乙烯基咪唑、聚硅烷等光导电性树脂;聚噻吩、聚吡咯等导电性树脂。

[0388] 作为成膜用溶液的溶剂,例如可以列举出:氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等氯系溶剂;四氢呋喃、二噁烷、二氧戊环、苯甲醚等醚系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂;环己烷、甲基环己烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等脂肪族烃系溶剂;丙酮、甲乙酮、环己酮、二苯甲酮、苯乙酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯、苯甲酸甲酯、乙酸苯酯等酯系溶剂;乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚、二甲氧基乙烷、丙二醇、二乙氧基甲烷、三乙二醇单乙醚、丙三醇、1,2-己二醇等多元醇及其衍生物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、环己醇等醇系溶剂;二甲基亚砜等亚砜系溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂。另外,这些溶剂可以单独使用一种或并用两种以上。

[0389] 在这些溶剂中,从溶解性、成膜的均匀性及粘度特性等观点出发,优选芳香族烃系溶剂、醚系溶剂、脂肪族烃系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂,更优选为甲苯、二甲苯、乙苯、二乙基苯、三甲基苯、正丙基苯、异丙基苯、正丁基苯、异丁基苯、5-丁基苯、正己基苯、环己基苯、1-甲基萘、四氢萘、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、苯甲醚、乙氧基苯、环己烷、二环己基、环己烯基环己酮、正庚基环己烷、正己基环己烷、十氢化萘、苯甲酸甲酯、环己酮、

2-丙基环己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、2-癸酮、二环己基酮、苯乙酮、二苯甲酮。

[0390] <第二实施方式>

[0391] 本实施方式的有机 EL 元件具有串联元件结构,所述串联元件结构至少具有两个发光层或两个包含发光层的单元。

[0392] 在这样的有机 EL 元件中,例如,使电荷产生层(也称为 CGL)夹于两个单元之间,可以在每个单元上设置电子传输区域。

[0393] 将这样的串联元件结构的具体的结构的例子示于以下。

[0394] (11) 阳极/空穴注入·传输层/磷光发光层/电荷产生层/荧光发光层/电子注入·传输层/阴极

[0395] (12) 阳极/空穴注入·传输层/荧光发光层/电子注入·传输层/电荷产生层/磷光发光层/阴极

[0396] 在上述这样的有机 EL 元件中,磷光发光层可以使用本发明的芳香族杂环衍生物及在第一实施方式中说明的磷光发光材料。由此,可以使有机 EL 元件的发光效率及元件寿命进一步提高。另外,阳极、空穴注入·传输层、电子注入·传输层、阴极可以使用在第一实施方式中说明的材料。另外,作为荧光发光层的材料,可以使用公知的材料。而且,作为电荷产生层的材料,可以使用公知的材料。

[0397] <第三实施方式>

[0398] 本实施方式的有机 EL 元件具备多个发光层,在多个发光层的任意两个发光层之间具有电荷阻挡层。作为本实施方式所涉及的适宜的有机 EL 元件的结构,可以列举出如在日本专利第 4134280 号公报、美国公开专利公报 US2007/0273270A1、国际公开公报 W02008/023623A1 中记载的那样的结构。

[0399] 具体而言,可以列举出在依次层叠了阳极、第一发光层、电荷阻挡层、第二发光层及阴极的结构中,具有在第二发光层和阴极之间具有用于防止三重态激子的扩散的电荷阻挡层的电子传输区域的结构。在此,电荷阻挡层是指具有如下目的的层,即,通过在邻接的发光层之间设置 HOMO 能级、LUMO 能级的能障,从而调节向发光层的载流子注入,调节被注入发光层的电子和空穴的载流子平衡。

[0400] 将这样的结构的具体的例子示于以下。

[0401] (21) 阳极/空穴注入·传输层/第一发光层/电荷阻挡层/第二发光层/电子注入·传输层/阴极

[0402] (22) 阳极/空穴注入·传输层/第一发光层/电荷阻挡层/第二发光层/第三发光层/电子注入·传输层/阴极

[0403] 这些第一发光层、第二发光层、及第三发光层中的至少任一个可以使用在本发明的芳香族杂环衍生物及第一实施方式中说明的磷光发光材料。由此,可以提高有机 EL 元件的发光效率及元件寿命。

[0404] 另外,例如,通过使第一发光层发出红色的光、使第二发光层发出绿色的光、使第三发光层发出蓝色的光,可以以元件整体的形式发出白色的光。这样的有机 EL 元件可适宜作为照明、背光源等面光源来利用。

[0405] 需要说明的是,阳极、空穴注入·传输层、电子注入·传输层、阴极可以使用在第一

实施方式中说明的材料。

[0406] 另外,作为电荷阻挡层的材料,可以使用公知的材料。

[0407] 实施例

[0408] 以下,示出实施例对本发明进一步具体地进行记载,但本发明并不受这些实施例的任何限定。

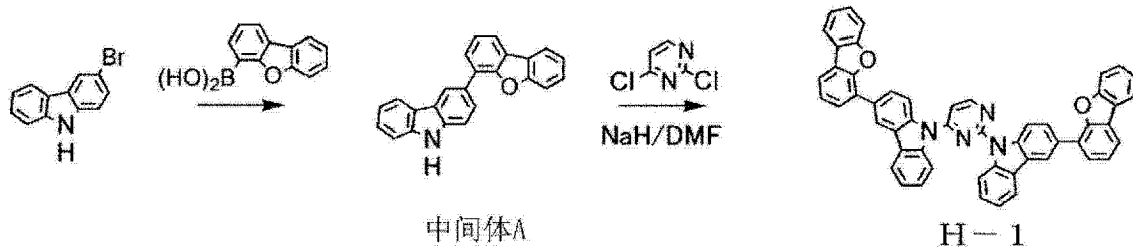
[0409] <通过蒸镀制作出的有机 EL 元件的实施例>

[0410] 实施例 1

[0411] (1) 化合物 H-1 的合成

[0412] [化学式 57]

[0413]



[0414] 在氩气氛下,将二苯并呋喃-4-硼酸 4.66g(22.0mmol)、3-溴-9H-咔唑 4.92g(20.0mmol)、四(三苯基膦)钯(0)0.035g(0.6mmol)、1,2-二甲氧基乙烷 120mL 及 2M 碳酸氢钠水溶液 60mL 的混合物加热回流搅拌 8 小时。将反应混合物冷却至室温,使用甲苯/离子交换水进行萃取,对甲苯层进行浓缩,使用硅胶色谱对所得的固体进行精制,得到浅黄色固体的中间体 A 6.00g(收率 90%)。

[0415] 接下来,在氩气氛下,将中间体 A 4.40g(13.2mmol)、55wt% NaH(in oil)0.691g(约 15.8mmol)溶解在 30mL 脱水二甲基甲酰胺(DMF)中。接下来,在 30mL 的脱水 DMF 中溶解 2,4-二氯嘧啶 0.596g(4.00mmol),缓慢地滴加,搅拌 3 小时,进行反应。反应结束后,在反应液中添加离子交换水,过滤取得析出物,使用乙酸乙酯进行加热、洗涤,得到 2.22g 的白色粉末 H-1(收率 75%)。

[0416] 关于所得的化合物,将 HPLC(High Performance Liquid Chromatography(高效液相色谱))、FD-MS(Field Desorption ionization -Mass Spectrometry(场解吸附质谱))的分析结果示于以下。

[0417] HPLC:纯度 99.9%

[0418] FD-MS:calcd for C<sub>52</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> = 743

[0419] found m/z = 743(M<sup>+</sup>, 100)

[0420] (2) 有机 EL 元件的制作

[0421] 在异丙醇中对 25mm×75mm×1.1mm 的带有 ITO 透明电极的玻璃基板(吉奥马科技(GEOMATEC)公司制造)实施 5 分钟的超声波洗涤,然后,实施 30 分钟的 UV(Ultraviolet)臭氧洗涤。

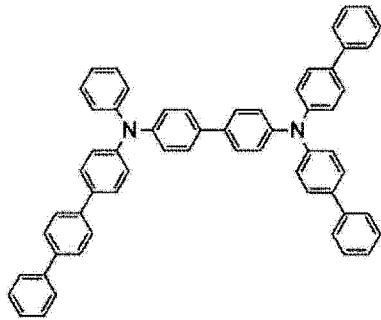
[0422] 将以这种方式进行操作而洗涤后的带有透明电极的玻璃基板安装在真空蒸镀装置的基板支架上,首先,在形成有玻璃基板的透明电极线侧的面上以 40nm 的厚度蒸镀化合物 A 从而覆盖透明电极,得到空穴注入层。然后,在该膜上以 20nm 的厚度蒸镀化合物 B,得到空穴传输层。

[0423] 在该空穴传输层上以 40nm 的厚度共蒸镀作为磷光用主体材料的化合物 H-1 和作为磷光用掺杂剂的  $\text{Ir}(\text{Ph-ppy})_3$ , 得到磷光发光层。  $\text{Ir}(\text{Ph-ppy})_3$  的浓度为 10 质量%。

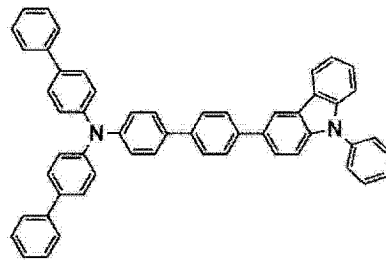
[0424] 接着, 在该磷光发光层上依次层叠厚度 30nm 的化合物 C、厚度 1nm 的 LiF、厚度 80nm 的金属 Al, 得到阴极。需要说明的是, 关于作为电子注入性电极的 LiF, 其是以  $1 \text{ \AA}/\text{min}$  的速度形成的。

[0425] [化学式 58]

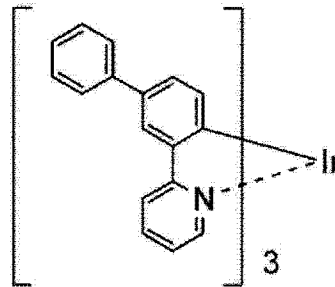
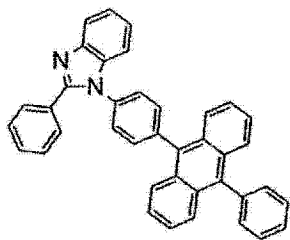
[0426]



化合物 A



化合物 B



[0427] (3) 有机 EL 元件的评价方法

[0428] 通过直流电流驱动使制作出的有机 EL 元件发光, 测定电流密度为  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  下的电压 (V) 及发光效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )、以及亮度减少至 90% 的寿命 (LT90、初始亮度  $5200\text{cd}/\text{m}^2$ )。将测定结果示于表 1。

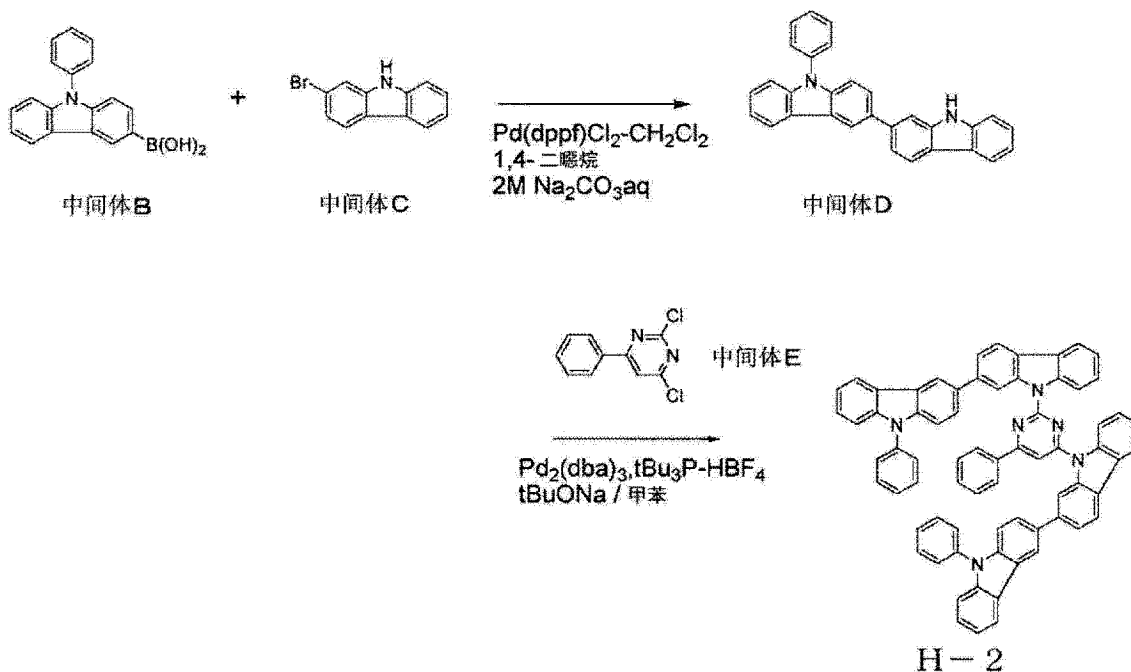
[0429] 实施例 2 ~ 实施例 6 及比较例 1 ~ 4

[0430] 在实施例 1 中, 将磷光用主体材料由化合物 H-1 变更为下述所示的化合物 H-2 ~ H-6 及化合物 D ~ G, 除此之外, 进行与实施例 1 相同的操作, 制作实施例 2 ~ 6 及比较例 1 ~ 4 的有机 EL 元件并进行评价。将结果示于表 1。

[0431] (化合物 H-2 的合成)

[0432] [化学式 59]

[0433]



[0434] 在氩气气氛下,依次加入中间体B(2.41g、8.4mmol)、中间体C(1.71g、7.0mmol)、(二苯基膦基二茂铁)二氯化钯-二氯甲烷络合物(0.057g、0.07mmol)、1,4-二噁烷(21mL)、2M碳酸钠水溶液(10.5mL),加热回流4小时。

[0435] 将反应液冷却至室温后,过滤取得析出的固体,使用1,4-二噁烷及水进行洗涤,进行减压干燥。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到中间体D(2.29g,收率81%)。

[0436] 在氩气气氛下,依次加入中间体D(2.04g、5.0mmol)、中间体E(0.56g、2.5mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.092g、0.10mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.116g、0.40mmol)、叔丁氧基钠(0.67g、7.0mmol)、无水甲苯(25mL),加热回流8小时。

[0437] 将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到H-2(2.18g,收率88%)。

[0438] HPLC:纯度99.9%

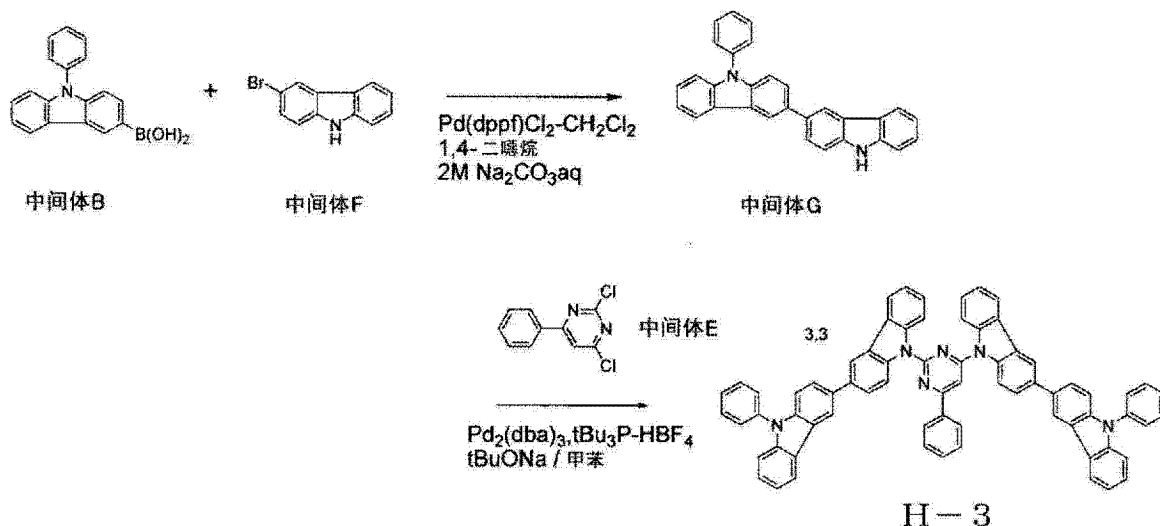
[0439] FD-MS:calcd for C<sub>70</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub> = 969、

[0440] found m/z = 969(M<sup>+</sup>,100)

[0441] (化合物H-3的合成)

[0442] [化学式60]

[0443]



[0444] 在氩气气氛下,依次添加中间体 B(2.41g、8.4mmol)、中间体 F(1.71g、7.0mmol)、(二苯基膦基二茂铁)二氯化钯-二氯甲烷络合物(0.057g、0.07mmol)、1,4-二噁烷(21mL)、2M 碳酸钠水溶液(10.5mL),加热回流 4 小时。

[0445] 将反应液冷却至室温后,过滤取得析出的固体,使用 1,4-二噁烷及水进行洗涤,进行减压干燥。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到中间体 G(2.49g, 收率 86%)。

[0446] 在氩气气氛下,添加中间体 G(2.04g、5.0mmol)、中间体 E(0.56g、2.5mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.092g、0.10mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.116g、0.40mmol)、叔丁氧基钠(0.67g、7.0mmol)、无水甲苯(25mL),加热回流 8 小时。

[0447] 将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到 H-3(1.95g, 收率 81%)。

[0448] HPLC :纯度 99.9%

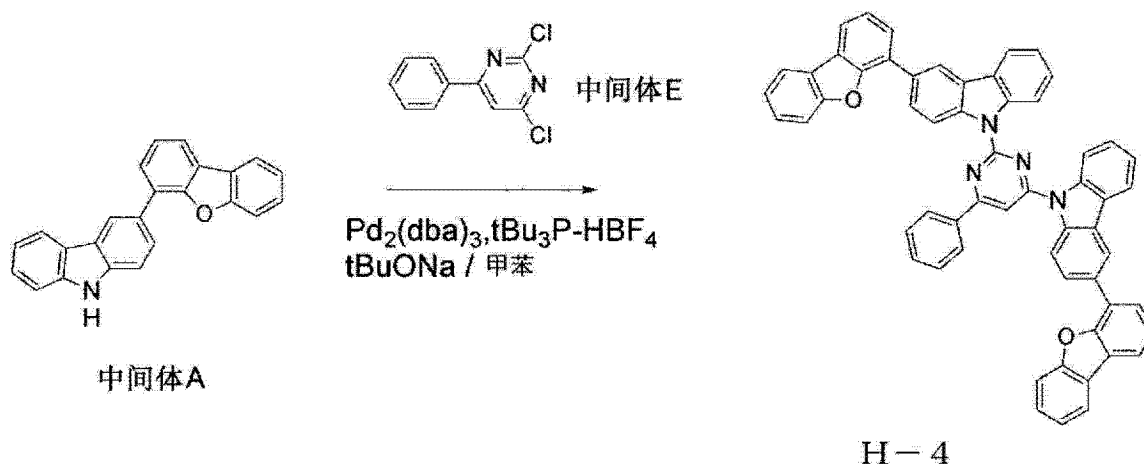
[0449] FD-MS :calcd for C<sub>70</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub> = 969、

[0450] found m/z = 969(M<sup>+</sup>, 100)

[0451] (化合物 H-4 的合成)

[0452] [化学式 61]

[0453]



[0454] 在氩气气氛下,依次添加中间体 A(1.67g、5.0mmol)、中间体 E(0.56g、2.5mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.092g、0.10mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.116g、

0.40mmol)、叔丁氧基钠 (0.67g、7.0mmol)、无水甲苯 (25mL), 加热回流 8 小时。

[0455] 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到 H-4 (1.72g, 收率 84%)。

[0456] HPLC : 纯度 99.9%

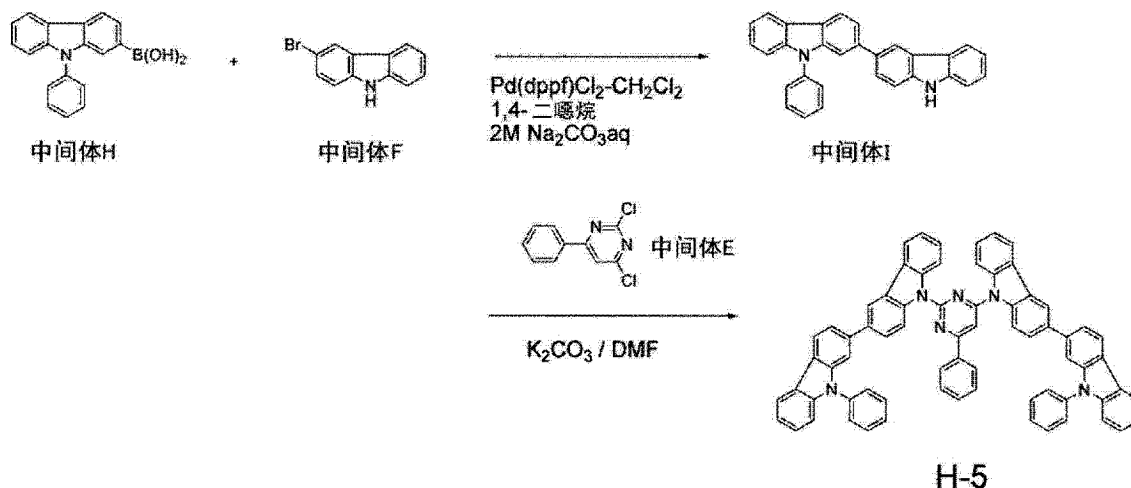
[0457] FD-MS : calcd for C<sub>70</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub> = 819、

[0458] found m/z = 819 (M<sup>+</sup>, 100)

[0459] (化合物 H-5 的合成)

[0460] [化学式 62]

[0461]



[0462] 在氩气气氛下, 依次添加中间体系 H (3.16g、11mmol)、中间体系 F (2.46g、10mmol)、(二苯基膦基二茂铁) 氯化钯 - 二氯甲烷络合物 (0.081g、0.1mmol)、1,4-二噁烷 (30mL)、2M 碳酸钠水溶液 (15mL), 加热回流 4 小时。

[0463] 将反应液冷却至室温后, 过滤取得析出的固体, 使用 1,4-二噁烷及水进行洗涤, 进行减压干燥。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到中间体系 I (3.27g, 收率 80%)。

[0464] 在氩气气氛下, 将中间体系 I (3.35g、8.2mmol)、中间体系 E (0.90g、4.0mmol)、碳酸钾 (1.16g、8.4mmol) 添加到无水二甲基甲酰胺 (60mL) 中, 加热至 120°C, 搅拌 16 小时。

[0465] 将反应液冷却至室温后, 添加甲苯并进行稀释, 使用饱和氯化铵水溶液进行洗涤后分离有机层, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到 H-5 (2.10g, 收率 54%)。

[0466] HPLC : 纯度 99.7%

[0467] FD-MS : calcd for C<sub>70</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub> = 969、

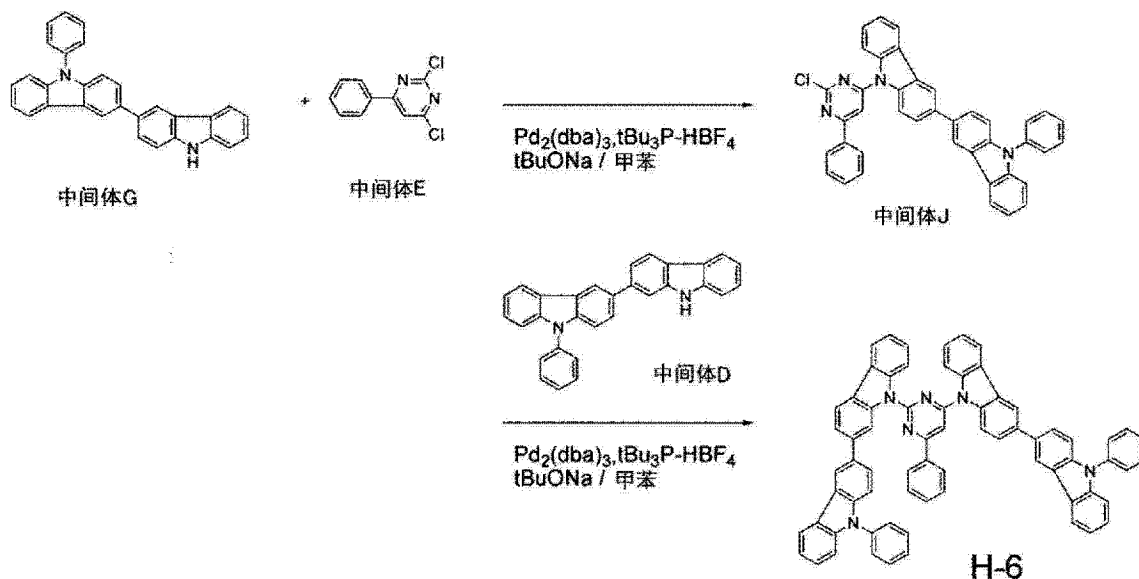
[0468] found m/z = 969 (M<sup>+</sup>, 100)

[0469] (化合物 H-6 的合成)

[0470] [化学式 63]

[0471]





[0472] 在氩气气氛下,依次添加中间体 G(12.25g、30mmol)、中间体 E(6.75g、30mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.275g、0.30mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.348g、1.20mmol)、叔丁氧基钠(4.04g、42mmol)、无水甲苯(150mL),加热回流 8 小时。将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,使用二氯甲烷进行洗涤后进行减压干燥,得到中间体 J(8.46g,收率 47%)。

[0473] 在氩气气氛下,依次添加中间体 J(1.79g、3.0mmol)、中间体 D(1.29g、3.15mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.027g、0.03mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.035g、0.12mmol)、叔丁氧基钠(0.43g、4.5mmol)、无水甲苯(60mL),加热回流 16 小时。

[0474] 将反应液冷却至室温后,过滤并除去不溶物,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到 H-6(2.41g,收率 83%)。

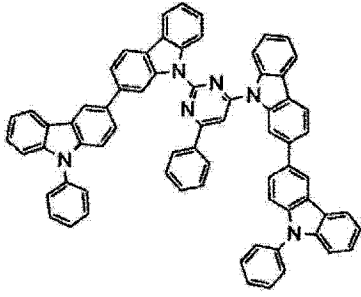
[0475] HPLC:纯度 99.3%

[0476] FD-MS:calcd for C<sub>70</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub> = 969、

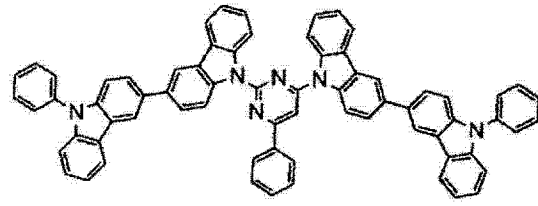
[0477] found m/z = 969(M<sup>+</sup>,100)

[0478] [化学式 64]

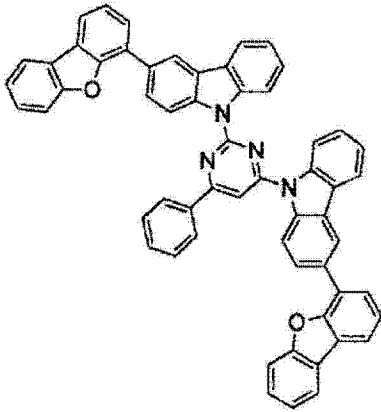
[0479]



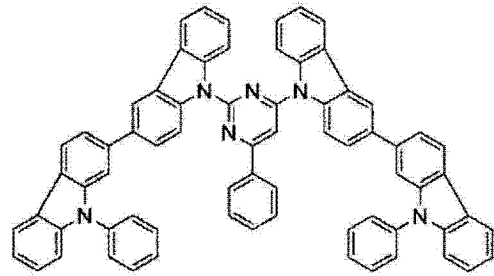
H-2



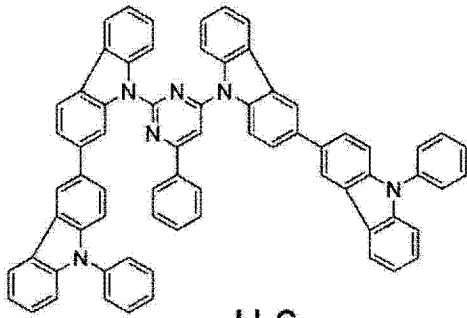
H-3



H-4

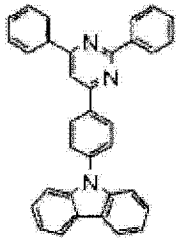


H-5

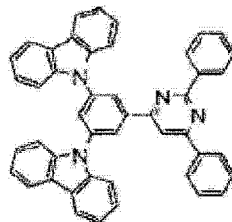


H-6

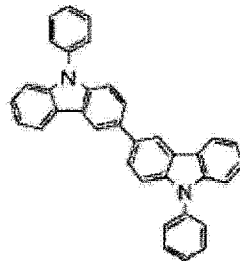
[0480]



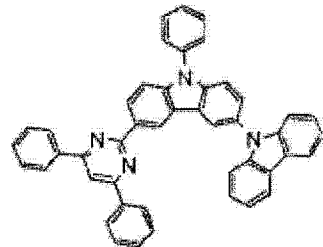
化合物 D



化合物 E



化合物 F



化合物 G

[0481] [表 1]

[0482]

	主体材料	电压 (V) @1mA/cm <sup>2</sup>	发光效率 (cd/A) @1mA/cm <sup>2</sup>	寿命 LT90 (hrs)
实施例1	化合物H-1	3.0	72	220
实施例2	化合物H-2	3.1	68	190
实施例3	化合物H-3	3.3	62	170
实施例4	化合物H-4	3.2	68	180
实施例5	化合物H-5	3.1	65	170
实施例6	化合物H-6	3.0	63	165
比较例1	化合物D	3.3	49	60
比较例2	化合物E	3.4	47	85
比较例3	化合物F	4.9	38	20
比较例4	化合物G	3.9	42	67

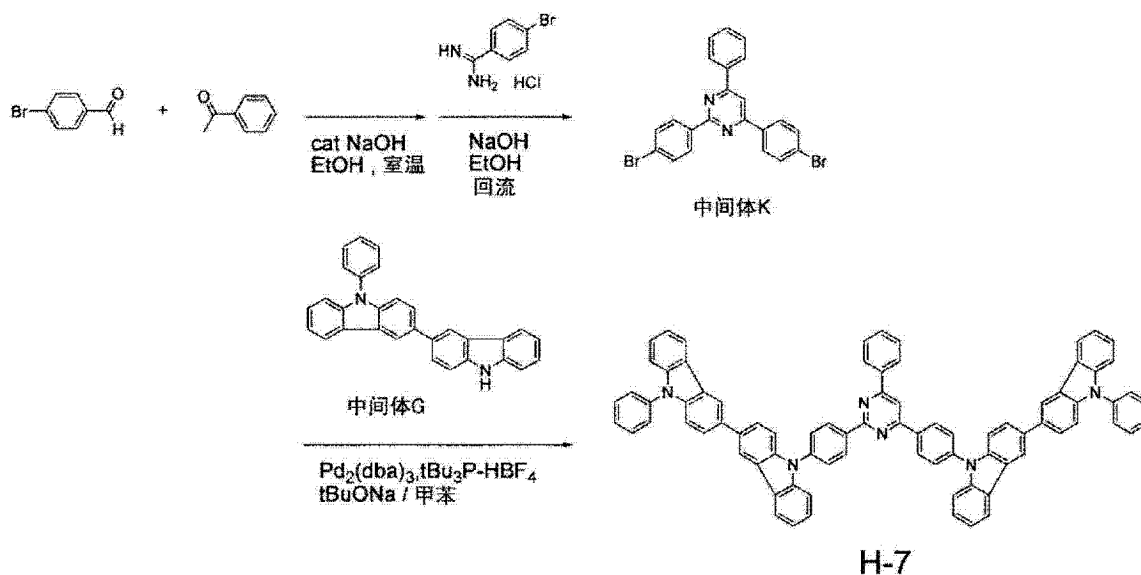
[0483] <使用有机EL元件用材料溶液制作出的有机EL元件的实施例>

[0484] 实施例7

[0485] (化合物H-7的合成)

[0486] [化学式65]

[0487]



[0488] 将4-溴苯甲醛(7.40g、40mmol)、苯乙酮(4.81、40mmol)溶解在乙醇(80mL)中,加入氢氧化钠(0.16g、4mmol),在室温下搅拌8小时。之后,加入4-溴苄胺盐酸盐(7.07g、30mmol)、氢氧化钠(1.60g、40mmol)并追加乙醇(40mL),在加热回流下反应8小时。过滤取得生成的白色粉末,使用乙醇洗涤至液体的着色消失为止,再使用水、乙醇洗涤后进行真空干燥,得到目标中间体K(8.85g、收率95%)。

[0489] 在氩气气氛下,依次加入中间体G(2.57g、6.3mmol)、中间体K(1.40g、3.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.055g、0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.070g、

0.24mmol)、叔丁氧基钠 (0.87g、9.0mmol)、无水甲苯 (60mL), 加热回流 12 小时。

[0490] 将反应液冷却至室温后, 过滤并除去不溶物, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到 H-7 (2.76g, 收率 82%)。

[0491] HPLC : 纯度 99.4%

[0492] FD-MS : calcd for C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>6</sub> = 1121、

[0493] found m/z = 1121 (M<sup>+</sup>, 100)

[0494] (PEDOT : PSS 涂布基板的制作)

[0495] 以 5 : 3 : 2 的比例混合 PEDOT:PSS 水分散液 (H. C. Starck 公司制造的 CleviousAI4083) 和水、异丙醇, 制备出 PEDOT:PSS 分散液。在异丙醇中对形成了电极配线图案的 25mm×25mm×0.7mm 的 ITO 基板 (吉奥马科技公司制造) 实施 5 分钟的超声波洗涤, 再实施 30 分钟的 UV (Ultraviolet) 臭氧洗涤, 之后, 利用旋涂法以使膜厚达到 40nm 的方式将之前的 PEDOT:PSS 分散液涂布成膜。涂布成膜后, 使用水擦净取出的电极部分, 之后, 在大气中, 在 200°C 下进行 30 分钟的烧成, 制成 PEDOT:PSS 涂布基板。

[0496] (有机 EL 元件用材料溶液的制备和有机 EL 发光层的成膜)

[0497] 使用蒸馏精制后的脱水甲苯作为溶剂, 添加 H-1 作为主体, 添加 Ir (nBuPPy)<sub>3</sub> 作为掺杂剂, 以使其相对于主体达到 20 重量%, 在 90°C 下进行加热搅拌, 由此制备出总固体成分比为 2.5wt% 的溶液。接着, 使用本溶液, 在之前的 PEDOT:PSS 涂布基板上利用旋涂法 (500rpm×3 秒、接着 3000rpm×60 秒) 使有机 EL 发光层成膜。使有机 EL 发光层成膜后, 使用甲苯擦净取出的电极部分, 之后, 在 100°C 下在加热板上进行 30 分钟的加热干燥。溶液的制备及有机 EL 发光层的成膜全部在手套箱中在氮气气氛下实施。

[0498] (有机 EL 元件的制作)

[0499] 将使成膜了有机 EL 发光层的基板安装在真空蒸镀装置的基板支架上, 使用化合物 C 作为电子传输材料, 将其以 1 Å / 秒的蒸镀速度以 20nm 成膜。之后, 使氟化锂 (LiF) 以 0.1 Å / 秒的蒸镀速度以 1nm 成膜, 使铝 (Al) 以 3 Å / 秒以 150nm 成膜。

[0500] (有机 EL 元件的评价方法)

[0501] 通过直流电流驱动使通过上述制作出的有机 EL 元件发光, 测定电流密度为 1mA/cm<sup>2</sup> 下的电压 (V) 及发光效率 (cd/A)、以及亮度减少至 90% 的寿命 (LT90、初始亮度 5200cd/m<sup>2</sup>)。将测定结果示于表 2。

[0502] 实施例 8 ~ 实施例 20

[0503] 在实施例 7 中, 将磷光用主体材料由化合物 H-1 变更为化合物 H-2 ~ H14, 除此之外, 与实施例 7 同样地, 制作实施例 8 ~ 20 的有机 EL 元件并进行评价。关于化合物 H-8 ~ H-14, 将合成方法示于以下。另外, 将结果示于表 2。

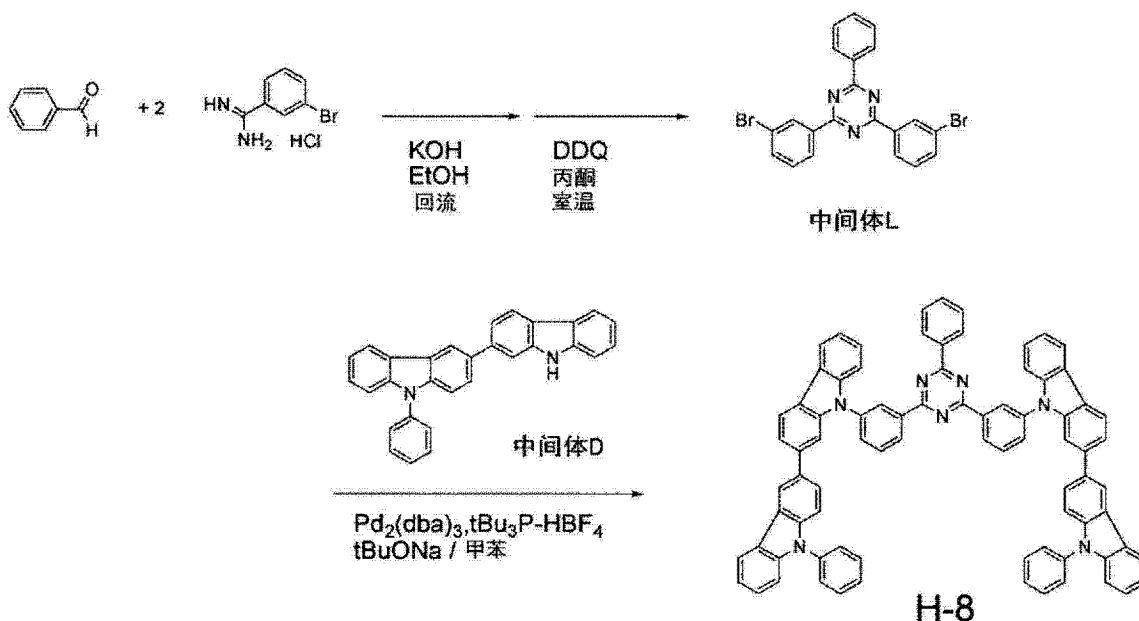
[0504] 比较例 5 ~ 8

[0505] 关于化合物 D ~ 化合物 G, 通过与在实施例 7 中记载的有机 EL 元件用材料溶液的制备和有机 EL 发光层的形成相同的方法, 尝试溶液的制备和成膜。其结果是, 不溶解而成为白色浑浊的状态、或即使暂时溶解也立刻发生材料的析出、或在成膜时形成微晶而不能形成均匀的膜等, 因此没能获得可得到均匀的发光的有机 EL 发光层。

[0506] (化合物 H-8 的合成)

[0507] [化学式 66]

[0508]



[0509] 将苯甲醛 (2.12g, 20mmol)、3-溴苯胺盐酸盐 (9.42g, 40mmol) 溶解在乙醇 (120mL) 中, 加入氢氧化钾 (4.48g, 80mmol), 在加热回流下反应 8 小时。在减压下将乙醇蒸馏除去, 将残渣溶解在二氯甲烷中, 使用饱和氯化铵水溶液进行洗涤后, 分离有机层, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。

[0510] 将残渣溶解在丙酮 100mL 中, 边在室温下进行搅拌边逐次少量地添加 DDQ (2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌) (4.54g, 20mmol), 之后再搅拌一小时。将不溶物过滤除去, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到目标中间体 L (5.79g, 收率 62%)。

[0511] 在氩气气氛下, 依次加入中间体 D (2.57g, 6.3mmol)、中间体 L (1.40g, 3.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.055g, 0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.070g, 0.24mmol)、叔丁氧基钠 (0.87g, 9.0mmol)、无水甲苯 (60mL), 加热回流 16 小时。

[0512] 将反应液冷却至室温后, 将不溶物过滤除去, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到 H-8 (3.00g, 收率 89%)。

[0513] HPLC: 纯度 99.2%

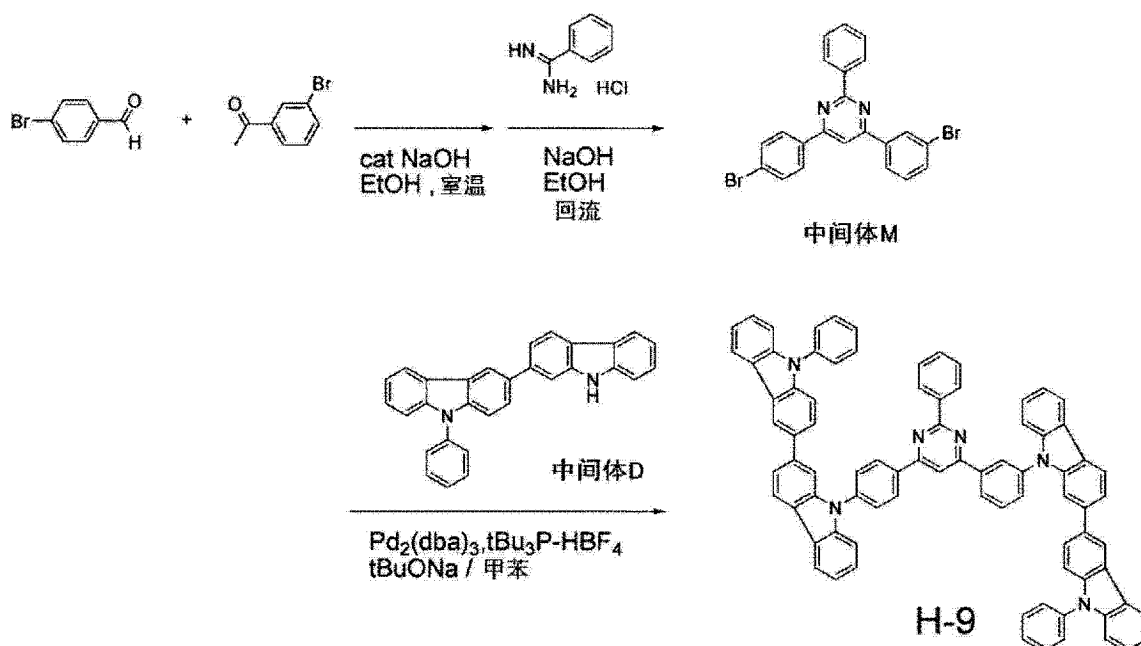
[0514] FD-MS: calcd for  $\text{C}_{82}\text{H}_{51}\text{N}_7 = 1122$ 、

[0515] found  $m/z = 1122 (\text{M}^+, 100)$

[0516] (化合物 H-9 的合成)

[0517] [化学式 67]

[0518]



[0519] 将4-溴苯甲醛(7.40g、40mmol)、3'-溴苯乙酮(7.96、40mmol)溶解在乙醇(80mL)中,加入氢氧化钠(0.16g、4mmol),在室温下搅拌8小时。之后,加入苄胺盐酸盐(4.70g、30mmol)、氢氧化钠(1.60g、40mmol)并追加乙醇(40mL),在加热回流下反应8小时。过滤取得生成的白色粉末,使用乙醇洗涤至液体的着色消失为止,再使用水、乙醇洗涤后进行真空干燥,得到目标中间体M(6.75g、收率72%)。

[0520] 在氩气气氛下,依次加入中间体D(2.57g、6.3mmol)、中间体M(1.40g、3.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.055g、0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.070g、0.24mmol)、叔丁氧基钠(0.87g、9.0mmol)、无水甲苯(60mL),加热回流16小时。

[0521] 将反应液冷却至室温后,将不溶物过滤除去,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到H-9(2.90g,收率86%)。

[0522] HPLC:纯度99.6%

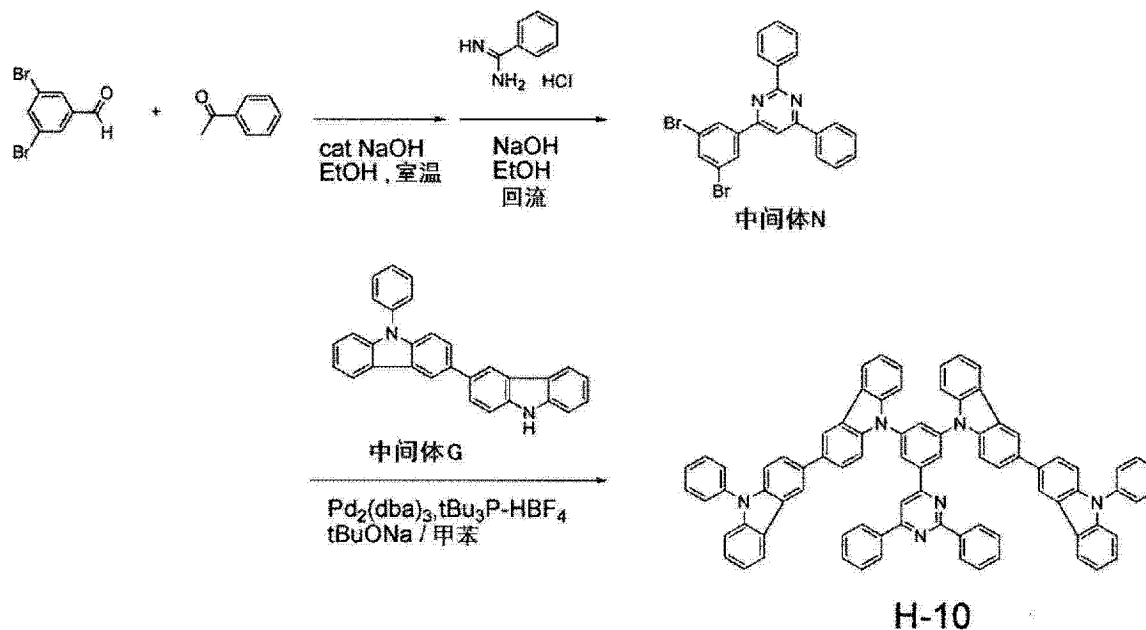
[0523] FD-MS:calcd for C<sub>82</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub> = 1121、

[0524] found m/z = 1121 (M<sup>+</sup>, 100)

[0525] (化合物H-10的合成)

[0526] [化学式68]

[0527]



[0528] 将 3,5-二溴苯甲醛 (10.56g, 40mmol)、苯乙酮 (4.81g, 40mmol) 溶解在乙醇 (80mL) 中, 加入氢氧化钠 (0.16g, 4mmol), 在室温下搅拌 8 小时。之后, 加入苄胺盐酸盐 (4.70g, 30mmol)、氢氧化钠 (1.60g, 40mmol) 并追加乙醇 (40mL), 在加热回流下反应 8 小时。过滤取得生成的白色粉末, 使用乙醇洗涤至液体的着色消失为止, 再使用水、乙醇洗涤后进行真空干燥, 得到目标中间体 N (5.20g, 收率 56%)。

[0529] 在氩气气氛下, 依次加入中间体 G (2.57g, 6.3mmol)、中间体 N (1.40g, 3.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.055g, 0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.070g, 0.24mmol)、叔丁氧基钠 (0.87g, 9.0mmol)、无水甲苯 (60mL), 加热回流 16 小时。

[0530] 将反应液冷却至室温后, 将不溶物过滤除去, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到 H-10 (2.70g, 收率 80%)。

[0531] HPLC : 纯度 99.2%

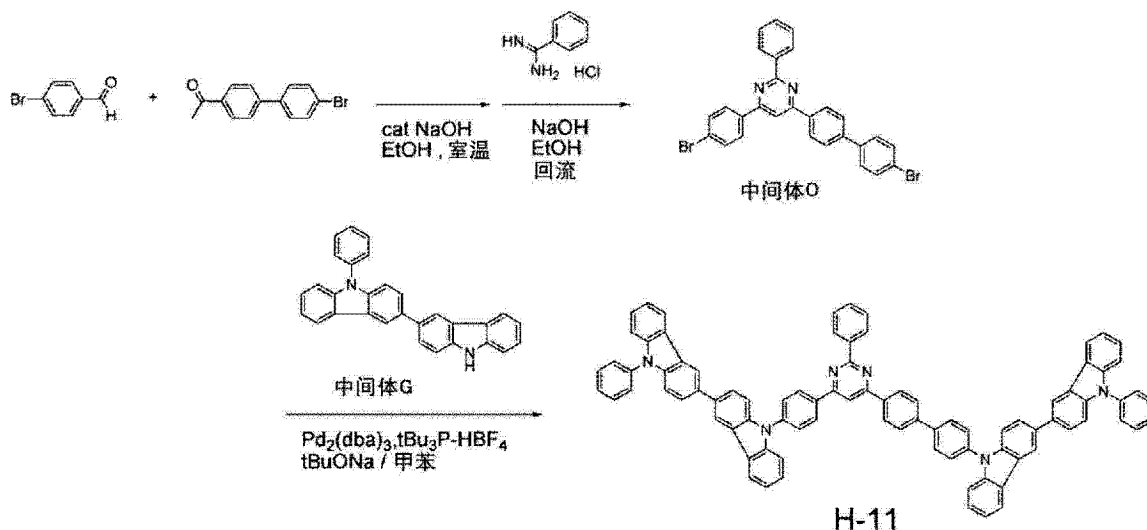
[0532] FD-MS : calcd for  $C_{82}H_{52}N_6 = 1121$ 、

[0533] found  $m/z = 1121 (M^+, 100)$

[0534] (化合物 H-11 的合成)

[0535] [化学式 69]

[0536]



[0537] 将 4-溴苯甲醛 (7.40g, 40mmol)、4-乙酰基-4'-溴联苯 (11.01g, 40mmol) 溶解在乙醇 (80mL) 中, 加入氢氧化钠 (0.16g, 4mmol), 在室温下搅拌 8 小时。之后, 加入苄脒盐酸盐 (4.70g, 30mmol)、氢氧化钠 (1.60g, 40mmol) 并追加乙醇 (40mL), 在加热回流下反应 8 小时。过滤取得生成的白色粉末, 使用乙醇洗涤至液体的着色消失为止, 再使用水、乙醇进行洗涤。再次添加乙醇 200mL, 加热回流 1 小时后进行过滤取得, 进行真空干燥然后得到目标中间体 O (9.32g, 收率 86%)。

[0538] 在氩气气氛下, 依次加入中间体 G (2.40g, 5.88mmol)、中间体 O (1.52g, 2.80mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.055g, 0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.070g, 0.24mmol)、叔丁氧基钠 (0.87g, 9.0mmol)、无水甲苯 (60mL), 加热回流 16 小时。

[0539] 将反应液冷却至室温后, 将不溶物过滤除去, 在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制, 得到 H-11 (2.75g, 收率 82%)。

[0540] HPLC: 纯度 99.7%

[0541] FD-MS: calcd for C<sub>88</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub> = 1197、

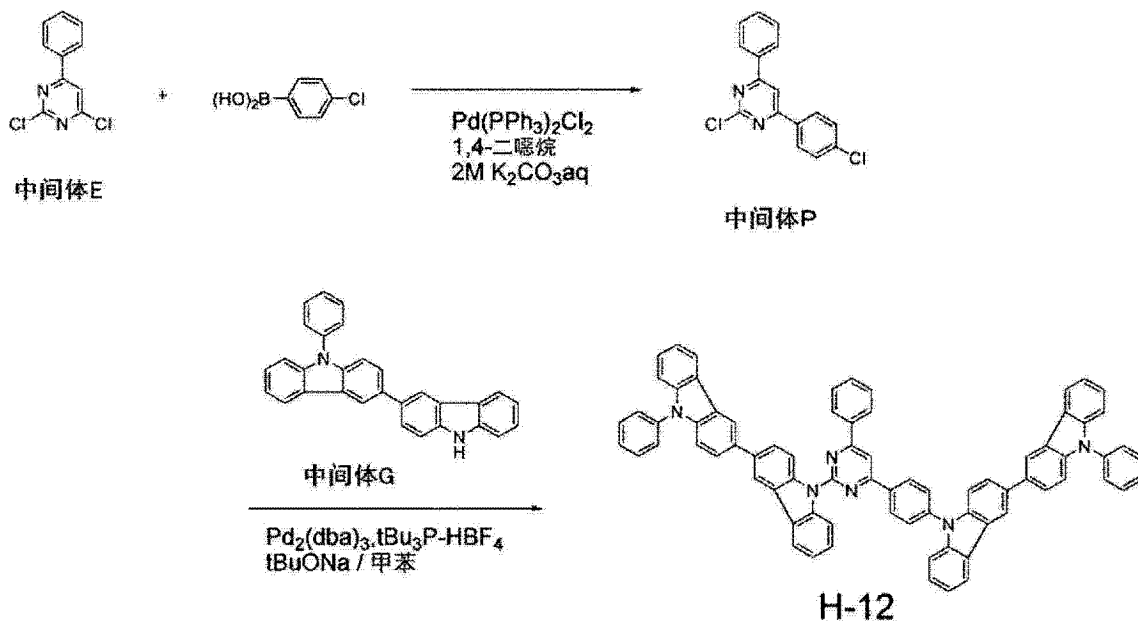
[0542] found m/z = 1197 (M<sup>+</sup>, 100)

[0543] (化合物 H-12 的合成)

[0544] [化学式 70]

[0545]





[0546] 在氩气气氛下,依次加入中间体E(4.50g、20mmol)、4-氯苯基硼酸(3.13g、20mmol)、(双三苯基膦)二氯化钯络合物(0.351g、0.5mmol)、1,4-二噁烷(80mL)、2M碳酸钾水溶液(40mL),加热回流8小时。

[0547] 将反应液冷却至室温后,加入甲苯进行稀释,使用水进行洗涤,进行减压干燥。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到中间体P(4.03g,收率67%)。

[0548] 在氩气气氛下,依次加入中间体G(2.57g、6.3mmol)、中间体P(0.90g、3.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.055g、0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.070g、0.24mmol)、叔丁氧基钠(0.87g、9.0mmol)、无水甲苯(60mL),加热回流10小时。

[0549] 将反应液冷却至室温后,将不溶物过滤除去,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到H-12(2.67g,收率85%)。

[0550] HPLC:纯度99.3%

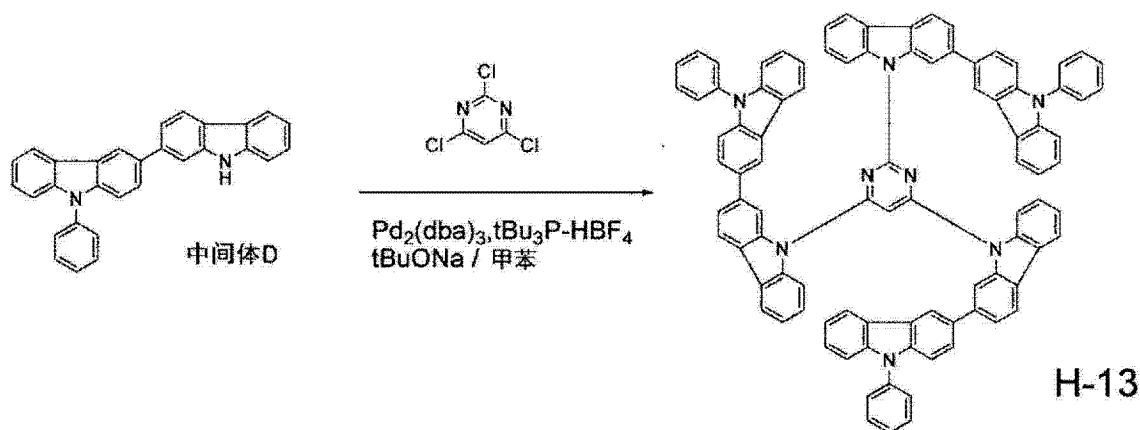
[0551] FD-MS:calcd for C<sub>76</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub> = 1045、

[0552] found m/z = 1045(M<sup>+</sup>,100)

[0553] (化合物H-13的合成)

[0554] [化学式71]

[0555]



[0556] 在氩气气氛下,依次加入中间体D(2.57g、6.3mmol)、2,4,6-三氯嘧啶(0.367g、

2.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.055g、0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.070g、0.24mmol)、叔丁氧基钠(0.87g、9.0mmol)、无水甲苯(60mL),加热回流 16 小时。

[0557] 将反应液冷却至室温后,将不溶物过滤除去,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到 H-13(1.95g,收率 75%)。

[0558] HPLC :纯度 99.0%

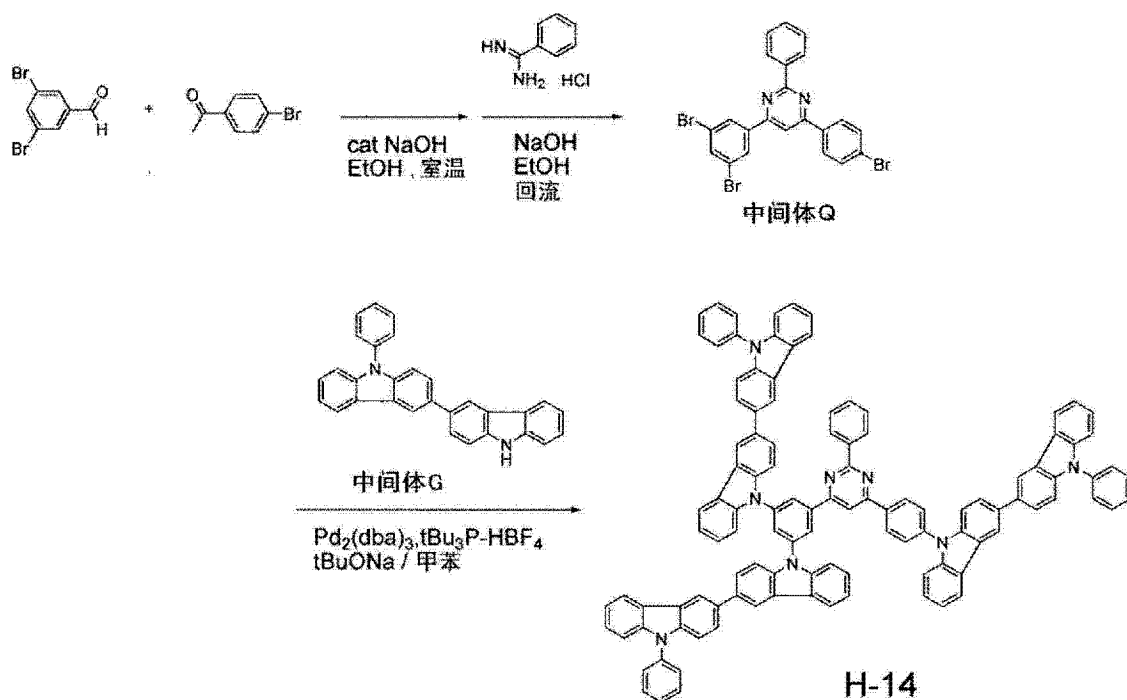
[0559] FD-MS :calcd for C<sub>94</sub>H<sub>58</sub>N<sub>8</sub> = 1299、

[0560] found m/z = 1299(M<sup>+</sup>,100)

[0561] (化合物 H-14 的合成)

[0562] [化学式 72]

[0563]



[0564] 将 3,5-二溴苯甲醛(10.56g、40mmol)、4'-溴苯乙酮(7.96、40mmol)溶解在乙醇(160mL)中,加入氢氧化钠(0.16g、4mmol),在室温下搅拌 8 小时。之后,加入苄脒盐酸盐(4.70g、30mmol)、氢氧化钠(1.60g、40mmol)并追加乙醇(80mL),在加热回流下反应 8 小时。过滤取得生成的白色粉末,使用乙醇洗涤至液体的着色消失为止,再使用水、乙醇洗涤后进行真空干燥,得到目标中间体 Q(9.38g、收率 86%)。

[0565] 在氩气气氛下,依次加入中间体 G(2.57g、6.3mmol)、中间体 Q(1.09g、2.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.055g、0.06mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.070g、0.24mmol)、叔丁氧基钠(0.87g、9.0mmol)、无水甲苯(60mL),加热回流 16 小时。

[0566] 将反应液冷却至室温后,将不溶物过滤除去,在减压下将有机溶剂蒸馏除去。使用硅胶柱色谱对所得的残渣进行精制,得到 H-14(1.95g,收率 75%)。

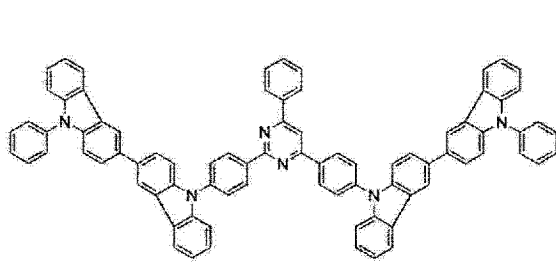
[0567] HPLC :纯度 99.4%

[0568] FD-MS :calcd for C<sub>112</sub>H<sub>70</sub>N<sub>8</sub> = 1528、

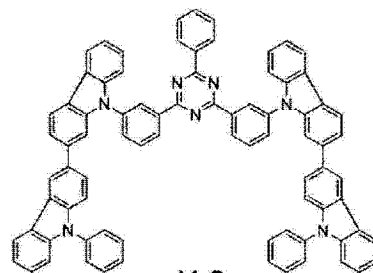
[0569] found m/z = 1528(M<sup>+</sup>,100)

[0570] [化学式 73]

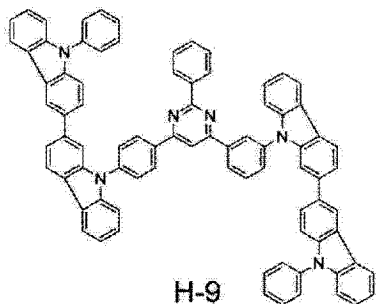
[0571]



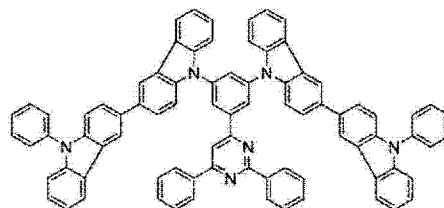
H-7



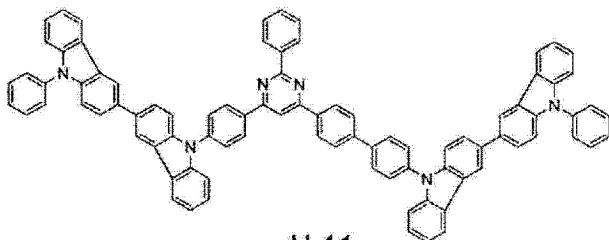
H-8



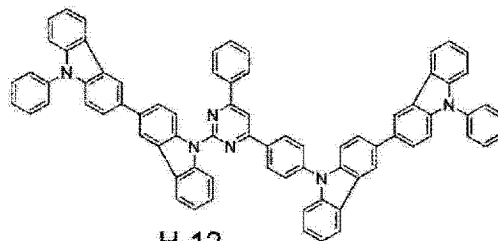
H-9



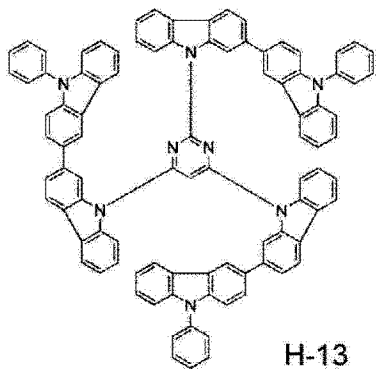
H-10



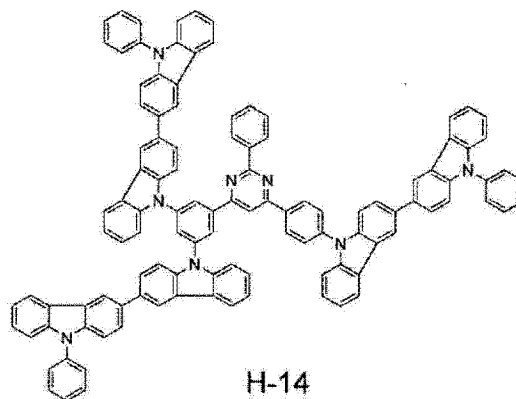
H-11



H-12



H-13



H-14

[0572] [表 2]

[0573]

	主体材料	电压 (V) @1mA/cm <sup>2</sup>	发光效率 (cd/A) @1mA/cm <sup>2</sup>	寿命 LT90 (hrs)
实施例7	化合物H-1	5.0	45	105
实施例8	化合物H-2	5.1	40	95
实施例9	化合物H-3	5.2	45	120
实施例10	化合物H-4	5.7	42	132
实施例11	化合物H-5	5.3	46	106
实施例12	化合物H-6	5.3	42	112
实施例13	化合物H-7	5.0	47	155
实施例14	化合物H-8	5.3	39	98
实施例15	化合物H-9	5.3	40	107
实施例16	化合物H-10	5.1	49	170
实施例17	化合物H-11	5.0	38	122
实施例18	化合物H-12	5.1	42	133
实施例19	化合物H-13	4.8	42	100
实施例20	化合物H-14	4.7	43	98

[0574] <使用有机 EL 元件用材料溶液制作出的薄膜的荧光光谱测定>

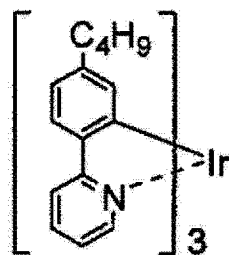
[0575] 实施例 21

[0576] 使用脱水 1,4-二噁烷作为溶剂,添加 H-2 作为主体而使其达到 1wt%,添加 Ir(nBuPPy)<sub>3</sub> 作为掺杂剂而使其相对于主体达到 5、10、20 重量%,制备出各浓度的溶液。接着,在石英基板(25×25×1mm)上进行旋涂(500rpm×3秒、接着 3000rpm×60秒),风干后,在 100℃下在加热板上加热干燥 30 分钟。操作全部在手套箱中、在氮气气氛下实施。

[0577] 接下来,使用 350nm 的激发光对所得的薄膜进行荧光光谱及量子产率的测定。将结果示于表 3。另外,图 1 中示出了仅使用作为主体的 H-2 来制作出的薄膜的荧光光谱,图 3 中示出了仅使用作为掺杂剂的 Ir(nBuPPy)<sub>3</sub> 来制作出的薄膜的荧光光谱(荧光光谱峰值波长 513nm、半峰宽 58nm、荧光量子产率:0.21)。而且,图 4 中示出了使用 H-2 作为主体、添加上述各浓度的 Ir(nBuPPy)<sub>3</sub> 作为掺杂剂而制作出的薄膜的荧光光谱。

[0578] [化学式 74]

[0579]



Ir(nBuPPy)<sub>3</sub>

[0580] 实施例 22

[0581] 将主体变更为 H-3, 除此之外, 与实施例 5 同样地制备溶液, 制作出薄膜, 测定荧光光谱及量子产率。将结果示于表 3。另外, 图 2 中示出了仅使用作为主体的 H-3 来制作出的薄膜的荧光光谱。而且, 图 5 中示出了使用 H-3 作为主体、添加上述各浓度的 Ir(nBuPPy)<sub>3</sub> 作为掺杂剂而制作出的薄膜的荧光光谱。

[0582] [表 3]

[0583]

	主体	掺杂剂浓度 (wt%)	荧光光谱 峰(半峰宽) (nm)	荧光量子 产率
实施例21	H-2	5	513(51)	0.52
		10	514(50)	0.50
		20	516(52)	0.38
实施例22	H-3	5	512(50)	0.60
		10	514(50)	0.52
		20	516(52)	0.36

[0584] 从薄膜的荧光光谱的比较可知, 混合主体和掺杂剂然后制膜而成的薄膜的光谱是由掺杂剂引起的, 其显示了适当地进行了从主体向掺杂剂的能量转移。

[0585] 由此, 显示出了本发明所开发出的主体材料作为应用于使用溶液的涂布等的材料而有用。

[0586] 产业上的可利用性

[0587] 本发明的芳香族杂环衍生物作为有机电致发光元件用材料而有用。

[0588] 另外, 具有可溶性、且适于涂布工艺的本发明的芳香族杂环衍生物作为有机电致发光元件用材料溶液而有用。

[0589] 上面详细说明了本发明的几个实施方式和 / 或实施例, 但本领域的技术人员在实质上不偏离本发明的新颖的教导和效果的情况下, 易对这些作为例示的实施方式和 / 或实施例加进多种变更。因此, 这些多种变更也包括在本发明的范围内。

[0590] 本说明书中记载的文献的内容全部援引于此。

H-2 薄膜(EM) 荧光 (Ex=350.0 nm)

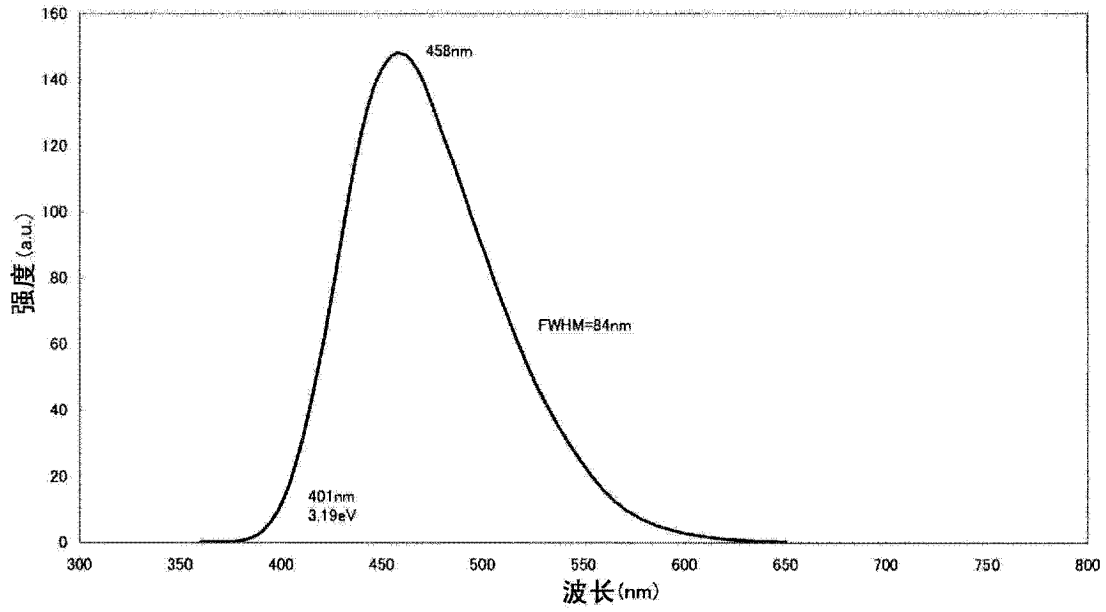


图 1

H-3 薄膜(EM) 荧光 (Ex=350.0 nm)

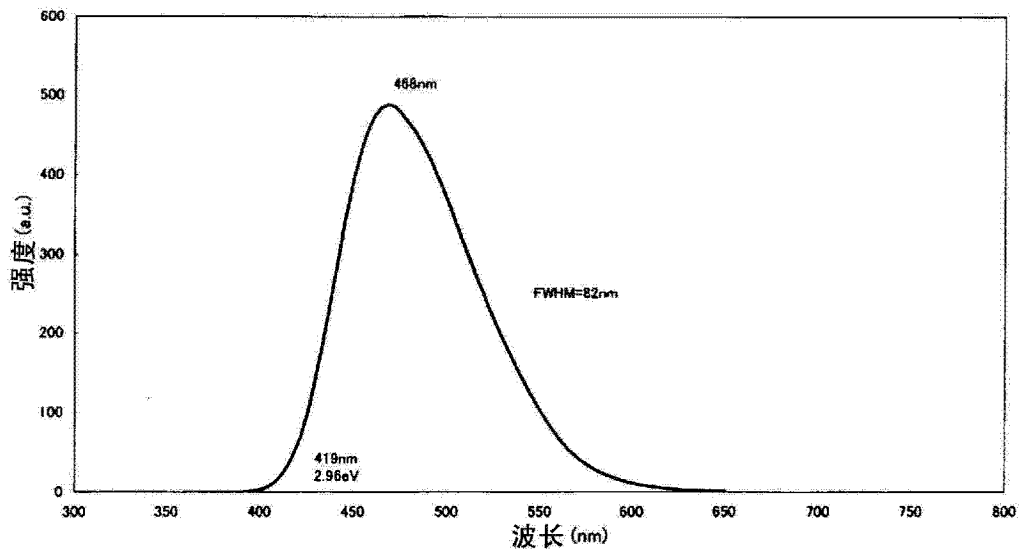


图 2

掺杂剂 Ir(nBuPPy)<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(EM) 荧光(Ex=380.0 nm)

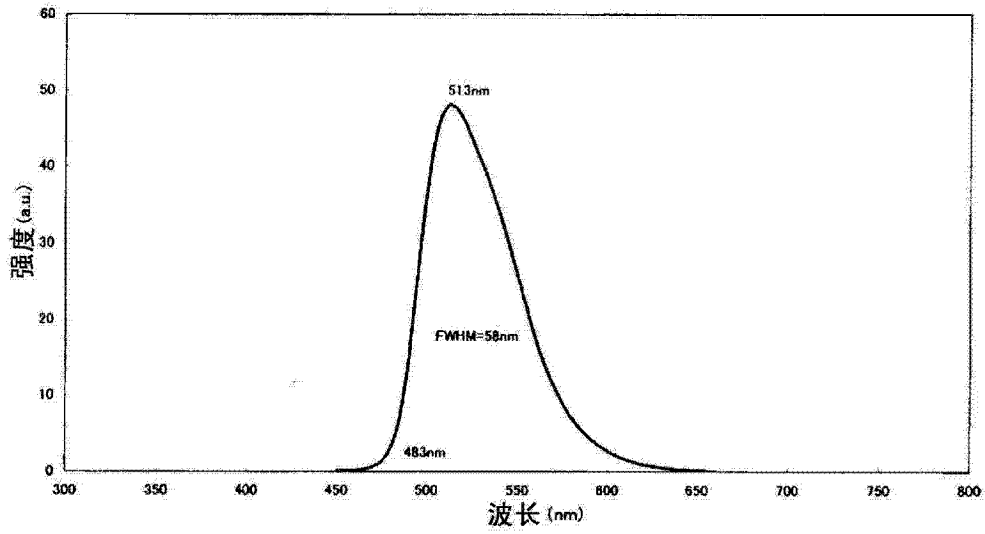


图 3

H-2/Ir(nBuPPy)<sub>3</sub> 薄膜(EM) 荧光(Ex=350.0 nm)

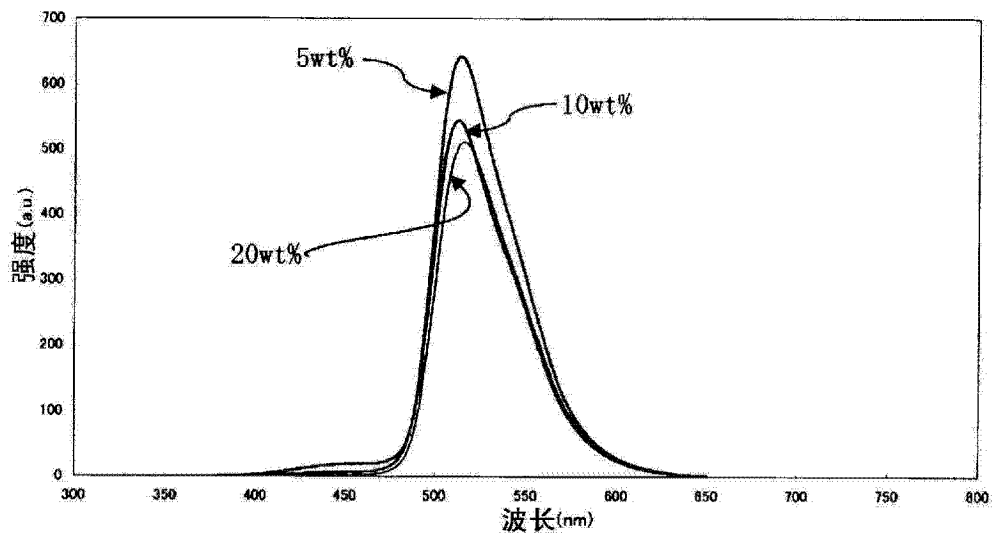


图 4

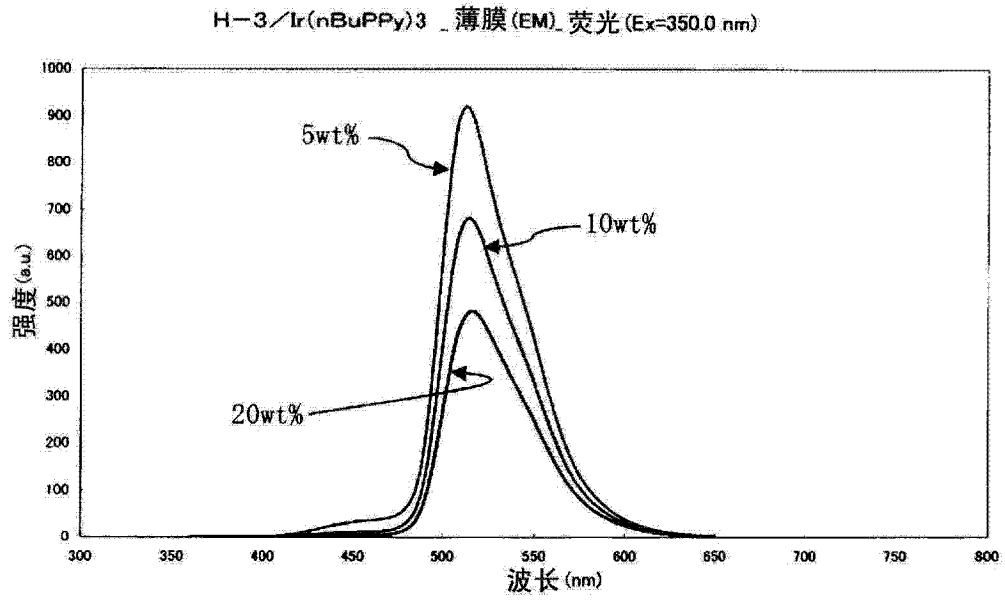


图 5