



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I627172 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：103117517 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 19 日

(51) Int. Cl. : C07D471/04 (2006.01) C09K11/06 (2006.01)

H05B33/10 (2006.01) H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2013/05/20 日本 2013-105786

(71) 申請人：保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：橫山紀昌 YOKOYAMA, NORIMASA (JP)；樺澤直朗 KABASAWA, NAOAKI (JP)；林秀一 HAYASHI, SHUICHI (JP)；金正秀 KIM, JEONG-SOO (KR)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

TW 200904942A1 TW 201134823A1

KR 10-20110105270A WO 2012/105310A1

“Pyridoindole Derivative as Electron Transporting Host Material for Efficient Deep-blue Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes”, Hirohiko et al., Adv. Mater. 2010, 22, 4786-4778.

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 79 頁

(54) 名稱

新穎之嘓啖衍生物及有機電致發光元件

NOVEL PYRIMIDINE DERIVATIVES AND TECHNICAL FIELD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

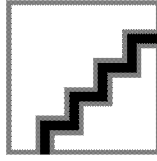
(57) 摘要

本發明之嘓啖衍生物以下列通式(1)表示；【化 1】式中，W、X、Y、Z 表示碳原子或氮原子，惟其中只有任一者為氮原子，且該氮原子無基 R6~R9 鍵結，A、B 表示單鍵、2 價芳香族烴基、或 2 價芳香族雜環基，Ar1、Ar2 表示 1 價芳香族烴基或 1 價芳香族雜環基，R1~R9 表示氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、碳原子數 1 至 6 之烷基、1 價芳香族烴基或 1 價芳香族雜環基。此化合物的電子之注入·輸送性能優異，有電洞阻擋能力，且薄膜狀態之安定性高，作為就高效率、高耐久性之有機 EL 元件用材料為優異。

Pyrimidine derivatives of the invention are represented by the following general formula (1), Wherein, W, X, Y, Z are an carbon atom or an nitrogen atom under conditions that only one of the W, X, Y, Z is an nitrogen atom, and the nitrogen atom is not connected with R6 to R9 groups; A and B are single bonds, divalent aromatic hydrocarbon groups or divalent aromatic heterocyclic groups; Ar1 and Ar2 are monovalent aromatic hydrocarbon groups or monovalent aromatic heterocyclic groups; and R1 to R9 are hydrogen atoms, deuterium atoms, fluorine atoms, chlorine atoms, cyano groups, alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms, monovalent aromatic hydrocarbon groups or monovalent aromatic heterocyclic groups. The compounds are useful as materials for electroluminescent devices having a high efficiency and a high durability since

the compounds have an excellent electron injection/transporting property, a hole blocking property, a high stability in their thin-film form.

特徵化學式：





申請日:

IPC分類:

【發明摘要】

【中文發明名稱】

新穎之嘧啶衍生物及有機電致發光元件

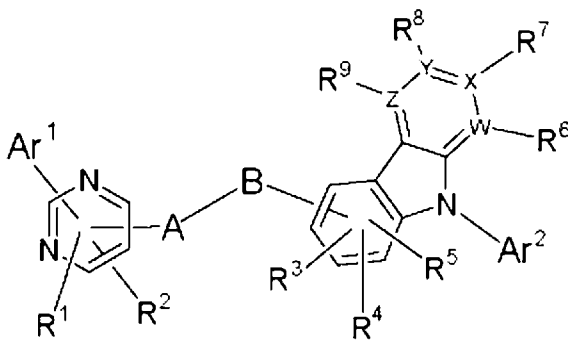
【英文發明名稱】

NOVEL PYRIMIDINE DERIVATIVES AND TECHNICAL FIELD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【中文】

本發明之嘧啶衍生物以下列通式(1)表示;

【化1】



(1)

式中,

W、X、Y、Z表示碳原子或氮原子，惟其中只有任一者為氮原子，且該氮原子無基R⁶~R⁹鍵結，

A、B表示單鍵、2價芳香族烴基、或2價芳香族雜環基，

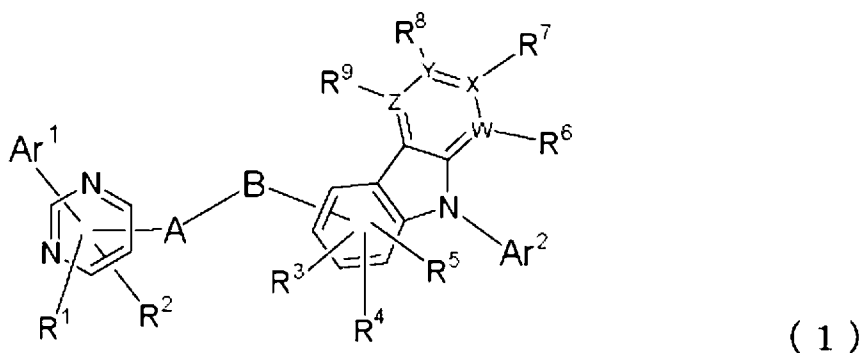
Ar¹、Ar²表示1價芳香族烴基或1價芳香族雜環基，

R¹~R⁹表示氫原子、氫原子、氟原子、氯原子、氰基、碳原子數1至6之烷基、1價芳香族烴基或1價芳香族雜環基。

此化合物的電子之注入・輸送性能優異，有電洞阻擋能力，且薄膜狀態之安定性高，作為就高效率、高耐久性之有機EL元件用材料為優異。

【英文】

Pyrimidine derivatives of the invention are represented by the following general formula (1),



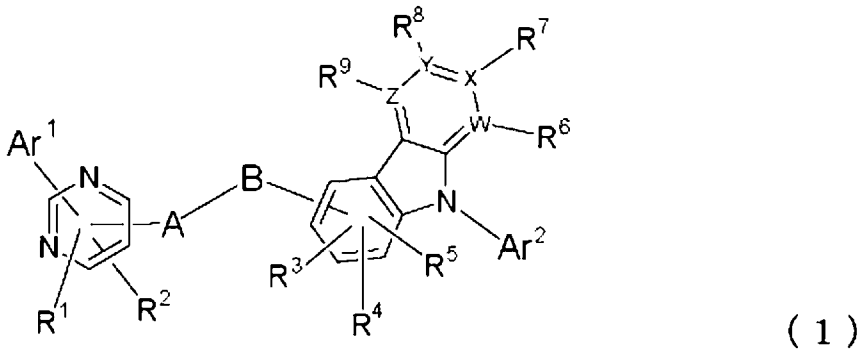
Wherein, W, X, Y, Z are an carbon atom or an nitrogen atom under conditions that only one of the W, X, Y, Z is an nitrogen atom, and the nitrogen atom is not connected with R⁶ to R⁹ groups; A and B are single bonds, divalent aromatic hydrocarbon groups or divalent aromatic heterocyclic groups; Ar¹ and Ar² are monovalent aromatic hydrocarbon groups or monovalent aromatic heterocyclic groups; and R¹ to R⁹ are hydrogen atoms, deuterium atoms, fluorine atoms, chlorine atoms, cyano groups, alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms, monovalent aromatic hydrocarbon groups or monovalent aromatic heterocyclic groups. The compounds are useful as materials for electroluminescent devices having a high efficiency and a high durability since the compounds have an excellent electron injection/transporting property, a hole blocking property, a high stability in their thin-film form.

【指定代表圖】 無

第 2 頁，共 3 頁(發明摘要)

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

新穎之嘧啶衍生物及有機電致發光元件

【英文發明名稱】

NOVEL PYRIMIDINE DERIVATIVES AND TECHNICAL FIELD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【技術領域】

【0001】

本發明係關於有嘧啶環結構與吡啶并吡啶環結構的新穎嘧啶衍生物，更詳言之，係關於適於各種顯示裝置的自發光元件有機電致發光元件(以下簡稱有機EL元件)中適用的嘧啶衍生物、及將該嘧啶衍生物作為有機層之構成材料使用的有機EL元件。

【先前技術】

【0002】

有機電致發光元件由於係自發光性元件，故比起液晶元件，較明亮且可見性優異，可為鮮明的顯示，已受人積極研究。

【0003】

1987年由伊士曼·柯達公司的C.W.Tang等人開發了將各種作用分配到各材料而得的疊層結構元件，使得使用有機材料之有機EL元件實用化。該有機EL元件係將能輸送電子的螢光體與能輸送電洞的有機物予以疊層，並將兩者的電荷

注入螢光體層之中使發光，而於10V以下之電壓獲得了 1000cd/m^2 以上的高亮度(例如參照專利文獻1及專利文獻2)。

【0004】

直到現在，為了有機EL元件的實用化已有許多改良，各種作用更為細分，藉由在基板上依序設有陽極、電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極者，能達成高效率與耐久性。

也有人為了更提高發光效率而嘗試利用三重態激發子，也有人探討磷光發光體的利用。

【0005】

有機EL元件中，從兩電極注入的電荷於發光層再結合會獲得發光，但電洞、電子之兩種電荷要如何以良好效率傳遞到發光層為重要，藉由提高電子注入性，使其移動度為大，能提高電洞與電子再結合的機率，而且藉由幽禁在發光層內生成的激發子，能獲得高發光效率。所以電子輸送材料發揮的作用係為重要，尋求電子注入性高、電洞阻擋性高，而且對電洞之耐久性高的電子輸送材料。

【0006】

又，關於元件的壽命，材料之耐熱性或非晶性亦為重要。耐熱性低的材料，會由於元件驅動時產生的熱，而即使在低的溫度也發生熱分解，材料劣化。非晶性低的材料，即使在短時間仍會發生薄膜之結晶化，導致元件劣化。所以，使用之材料希望有耐熱性高、非晶性良好的性質。

【0007】

代表的發光材料參(8-羥基喹啉)鋁(以後簡稱Alq)一般也作為電子輸送材料使用，但不能說有電洞阻擋性能。

【0008】

防止一部分電洞穿越發光層，使電荷於發光層再結合的機率提高的策略，有插入電洞阻擋層的方法。作為電洞阻擋材料，迄今已有人提出三唑衍生物(例如參照專利文獻3)，再者，也已知浴銅靈(Bathocuproin)(以後簡稱BCP)、鋁之混合配位子錯合物[雙(2-甲基-8-喹啉酸)-4-苯基酚酸鋁(III)(以後簡稱BAIq)]等。

【0009】

又，作為電洞阻擋性優異之電子輸送材料，有人提出3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑(以後簡稱TAZ)(例如參照專利文獻3)。

【0010】

TAZ的功函數為6.6eV之大，電洞阻擋能力高，所以使用於作為以真空蒸鍍、塗佈等製作的螢光發光層或磷光發光層的陰極側所疊層之電子輸送性電洞阻擋層使用，有助於有機EL元件之高效率化。

【0011】

但電子輸送性低為TAZ的一大課題，須和電子輸送性較高的電子輸送材料組合而製作有機EL元件。

【0012】

又，BCP的功函數為6.7eV之大，電洞阻擋能力高，但玻璃轉移點(Tg)為83°C之低，故欠缺薄膜安定性，作為電洞阻擋層不能說令人滿意。

【0013】

任一材料的膜安定性都不足、或阻擋電洞的機能不足。為了使有機EL元件的元件特性改善，尋求電子注入・輸送性能及電洞阻擋能力優異、於薄膜狀態之安定性高的有機化合物。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0014】

【專利文獻1】 日本特開平8-48656號公報

【專利文獻2】 日本專利第3194657號公報

【專利文獻3】 日本專利第2734341號公報

【專利文獻4】 WO2003/060956號公報

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

【0015】

本發明之目的在於提供電子之注入・輸送性能優異，有電洞阻擋能力，且於薄膜狀態之安定性高，因而可作為高效率、高耐久性之EL元件用材料的優良的新穎有機化合物。

本發明之另一目的在於使用上述有機化合物提供高效率、低驅動電壓、高耐久性之有機EL元件。

【解決課題之方式】

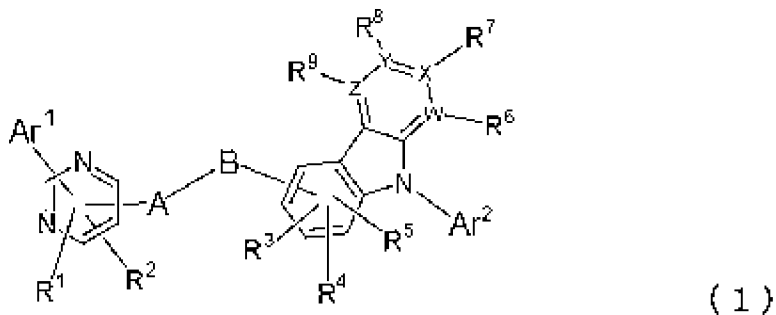
【0016】

本案發明人等為了達成上述目的，著眼在為電子親和性之嘧啶環之氮原子有配位於金屬的能力及吡啶并吡咯環結構的耐熱性優異，設計有嘧啶環結構與吡啶并吡咯環結構之化合物並進行化學合成，使用該化合物試作各種有機EL元件，並努力實施元件特性評價，結果完成本發明。

【0017】

依照本發明提供下列通式(1)表示之嘧啶衍生物。

【化1】



式中，

W、X、Y、Z代表碳原子或氮原子，惟只有任一者可為氮原子，且該氮原子上無基R⁶~R⁹鍵結，

A、B可相同也可不同，表示單鍵、2價芳香族烴基、或2價芳香族雜環基，
A及B均代表單鍵時，代表嘧啶環與吡啶并吡咯環以單鍵鍵結，

Ar¹、Ar²可相同也可不同，表示1價芳香族烴基或1價芳香族雜環基，

R¹~R⁹可相同也可不同，表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、碳原子數1至6之烷基、1價芳香族烴基或1價芳香族雜環基。

【0018】

本發明之嘧啶衍生物中，宜為

(a)前述通式(1)中，A或B為單鍵或2價芳香族烴基，

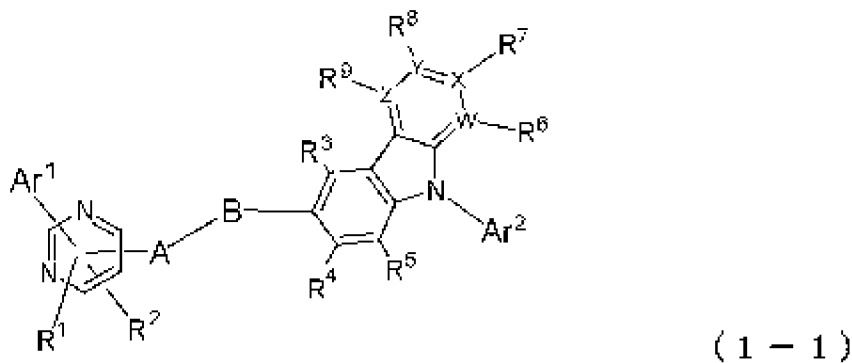
(b)前述通式(1)中，A及B均為單鍵且嘧啶環與吡啶并吡啶環以單鍵鍵結。

【0019】

本發明之嘧啶衍生物宜有

(c)下列通式(1-1)表示之分子結構較佳;

【化2】



式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z代表前述含意，

再者，宜為:

- (d)前述基A鍵結於嘧啶環之4位，
- (e)前述基Ar¹鍵結於嘧啶環之2位，或
- (f)前述基A鍵結於嘧啶環之2位，
- (g)前述基Ar¹鍵結於嘧啶環之4位。

【0020】

依照本發明、又，提供一種有機EL元件，具有一對電極及夾持於此對電極之間的至少一層有機層，其中，前述嘧啶衍生物係作為至少1層有機層的構成材料。

【0021】

本發明之有機EL元件中，將前述嘧啶衍生物作為構成材料而形成的有機層可為電子輸送層、電洞阻擋層、發光層或電子注入層中的任一者。

【發明之效果】

【0022】

前述通式(1)表示之本發明之嘧啶衍生物係有嘧啶環結構與吡啶并吡啶環結構的新穎化合物，有如下的特性。

- (A)電子之注入特性良好。
- (B)電子之移動速度快。
- (C)電洞阻擋能力優異。
- (D)薄膜狀態安定。
- (E)耐熱性優異。

【0023】

因此具備將有如上述特性的嘧啶衍生物作為構成材料的有機層有機EL元件，有如下特性：

- (F)發光效率高、
- (G)發光起始電壓低、
- (H)實用驅動電壓低、
- (I)最大發光亮度高、
- (J)長壽命。

【0024】

例如:使用本發明之嘧啶衍生物形成電子注入層及/或電子輸送層的有機EL元件，比起習知的有機EL元件，電子輸送層向發光層的電子輸送效率提高，其結果不僅顯示高發光效率，且驅動電壓下降而顯示高耐久性。

【0025】

又，具有使用本發明之嘧啶衍生物形成之電洞阻擋層有機EL元件，不僅電洞阻擋能力高，而且比起習知的有機EL元件，電子輸送性優異且薄膜狀態之安定性高，所以有高發光效率，而且驅動電壓下降，電流耐性有所改善，最大發光亮度提高。

【0026】

再者，本發明之嘧啶衍生物因電子輸送性優異、且有能隙(bandgap)廣的特性，所以能作為發光層之主體材料使用，例如藉由載持稱為摻雜物的螢光發光體、磷光發光體而作為發光層，能使驅動電壓下降且發光效率提高。

【0027】

又，本發明之嘧啶衍生物比起習知的電子輸送材料的電子注入性高、移動度大，有優良電洞阻擋能力，且對電洞的安定性高、且薄膜狀態安定，所以具有使用其形成之電洞阻擋層有機EL元件中，能將在發光層內生成的激子幽禁，且能提高電洞和電子再結合的機率，能得到高發光效率，且驅動電壓下降，能達成高耐久性。

【圖式簡單說明】

【0028】

圖1顯示實施例1之化合物(化合物1)之¹H-NMR圖表。

圖2顯示實施例2之化合物(化合物35)之¹H-NMR圖表。

圖3顯示實施例3之化合物(化合物72)之¹H-NMR圖表。

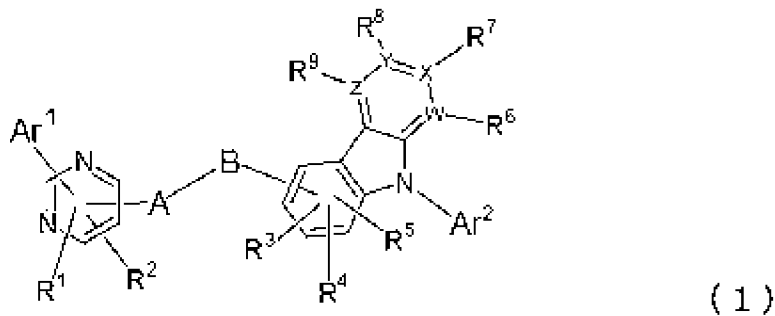
圖4顯示實施例6~9及比較例1、2之EL元件構成圖。

【實施方式】

【0029】

本發明之新穎嘧啶衍生物以下列通式(1)表示，其基本骨架有嘧啶環結構及吡啶并吡啶環結構。

【化3】



【0030】

<W, X, Y, Z>

上述通式(1)中，W, X, Y, Z代表吡啶并吡啶環之環內原子，為碳原子或氮原子，但條件為該等之中只能有任一個是氮原子。

又，為環內原子之氮原子未有上述基R⁶~R⁹鍵結。亦即，W為氮原子時，此W(氮原子)無基R⁶鍵結(基R⁶不存在)，X為氮原子時，此X(氮原子)無基R⁷鍵結(基R⁷不存在)，Y為氮原子時，此Y(氮原子)無基R⁸鍵結(基R⁸不存在)，Z為氮原子時，此Z(氮原子)無基R⁹鍵結(基R⁹不存在)。

【0031】

本發明中，Y或Z為氮原子較佳，Y為氮原子更佳。

【0032】

<A, B>

通式(1)中，A及B代表嘧啶環與吡啶并吡啶環間的橋聯基，此等可相同也可不同，代表單鍵、2價芳香族烴基、或2價芳香族雜環基。

【0033】

又，A及B都是單鍵的情形，代表嘧啶環與吡啶并吡啶環以單鍵鍵結。

【0034】

2價芳香族烴基及2價芳香族雜環基可都有縮合多環結構。

該等基擁有的芳香族烴環及芳香族雜環之例，可列舉苯、聯苯、聯三苯、肆苯基、萘、蔥、乙烯合萘(acenaphthylene)、萸、菲、二氫萸、芘、吡啶、嘧啶、三吡、呋喃、哌喃、噻吩、喹啉、異喹啉、苯并呋喃、苯并噻吩、吡啶啉、咪唑、咪唑啉、苯并咪唑、苯并噻唑、喹啉啉、苯并咪唑、吡啶啉、二苯并呋喃、二苯并噻吩、噻啶、啡啉、吡啶等。

【0035】

再者，上述2價芳香族烴基及2價芳香族雜環基也可以有取代基。如此的取代基可列舉以下的基團。

氬原子；

氫基；

硝基；

鹵素原子，例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

碳數1~6之烷基，例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基等；

碳數1~6之烷氧基，例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基等；

烯基，例如：烯丙基等；

芳氧基，例如：苯氧基、甲苯氧基等；

芳基烷氧基，例如：苄氧基、苯乙氧基等；

1價芳香族烴基，例如：苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、茛基、芘基、芘基、丙烯合蒾基(fluoranthenyl)、聯三伸苯基等；

1價芳香族雜環基，例如：吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基等；

芳基乙烯基，例如：苯乙烯基、萘乙烯基等；

醯基，例如：乙醯基、苯甲醯基等；

【0036】

上述例示之取代基，若無違反碳數限制，則也可進一步有同樣的取代基。

又，雖不十分適當，但上述例示之取代基彼此也可介隔單鍵、取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結並形成環。

【0037】

本發明中，就上述A、B而言，為單鍵、2價芳香族烴基(尤其2價苯環基、2價蒽環基)為較佳。

【0038】

<Ar¹、Ar²>

上述通式(1)中之 Ar^1 及 Ar^2 可以相同也可以不同,代表1價芳香族烴基或1價芳香族雜環基。

作為如此之1價芳香族烴基及1價芳香族雜環基,例如:苯基、聯苯基、聯三苯基、肆苯基、苯乙烯基、萘基、蔥基、乙烷合萘基(acenaphthenyl)、菲基、蒾基、茛基、茈基、三吡基、吡啶基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、喹啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吡啶基、啡啉基、吡啶基(acridinyl)基等。

【0039】

本發明中, Ar^1 在上述例示之基之中,苯基、聯苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、異喹啉基較理想,苯基、聯苯基、萘基、蔥基、菲基更理想。

又, Ar^2 宜為苯基、聯苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、異喹啉基較理想,苯基、聯苯基、萘基、蒾基、吡啶基、嘧啶基更理想。

【0040】

又,上述1價芳香族烴基及1價芳香族雜環基也可以有取代基,作為如此的取代基,可列舉與在2價芳香族烴基及2價芳香族雜環基之項目例示者為相同者。如此的取代基也可進一步有取代基,且雖不十分適當,但取代基彼此也可彼此鍵結並形成環的態樣也和前述2價芳香族烴基及2價芳香族雜環基為同樣。

【0041】

$\langle R^1 \sim R^9 \rangle$

再者，通式(1)中之 $R^1 \sim R^9$ 可相同也可不同，代表氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氫基、碳原子數1至6之烷基、1價芳香族烴基、或1價芳香族雜環基。

【0042】

如此之 $R^1 \sim R^9$ 中，上述烷基可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、第三丁基、正戊基、3-甲基丁基、第三戊基、正己基、異己基及第三己基。

又，作為1價芳香族烴基及1價芳香族雜環基，可列舉與在關於前述 Ar^1 及 Ar^2 中例示者為同樣之基團。

【0043】

本發明中，尤其作為鍵結於嘧啶環之基 R^1 、 R^2 ，宜為氫原子、氖原子、苯基、聯苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、異喹啉基較理想，氫原子、苯基、聯苯基、萘基、蔥基、菲基更理想。

【0044】

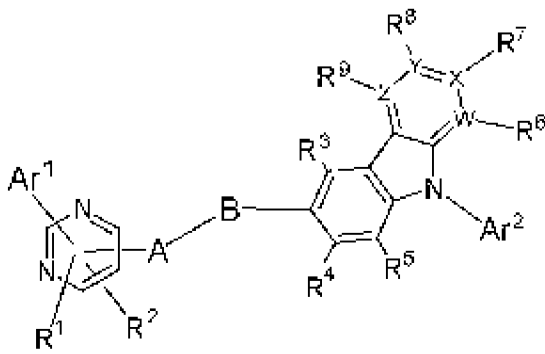
再者，上述基 $R^1 \sim R^9$ 也可以有取代基，作為如此的取代基，可列舉與在2價芳香族烴基及2價芳香族雜環基之項目例示者為同樣者。如此的取代基也可進一步有取代基，及雖不十分合適但取代基彼此可鍵結並形成環之態樣也和前述2價芳香族烴基及2價芳香族雜環基為相同。

【0045】

<理想的橋聯結構>

上述通式(1)表示之本發明之嘧啶衍生物中，宜為有吡啶并吡啶環結構中之吡啶環之5位鍵結於嘧啶環之橋聯結構者較佳，有如此橋聯結構之嘧啶衍生物以下列通式(1-1)表示。

【化4】



(1 - 1)

式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z代表前述含意。

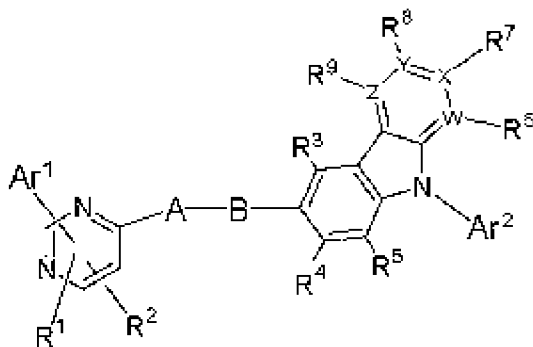
【0046】

如此的通式(1-1)表示之嘧啶衍生物，進一步分類成基A鍵結在嘧啶環之4位者以及鍵結在2位者的類型。

【0047】

基A鍵結在嘧啶環之4位的類型的嘧啶衍生物以下列通式(1a-1)表示。

【化5】



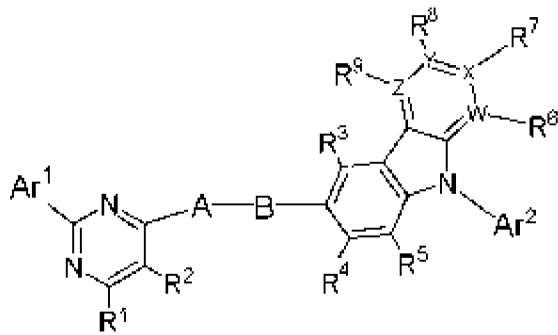
(1 a - 1)

式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z代表前述含意。

【0048】

該類型的嘧啶衍生物中，基 Ar¹ 宜鍵結於嘧啶環之 2 位較佳，該化合物以下列通式(1a-2)表示。

【化6】



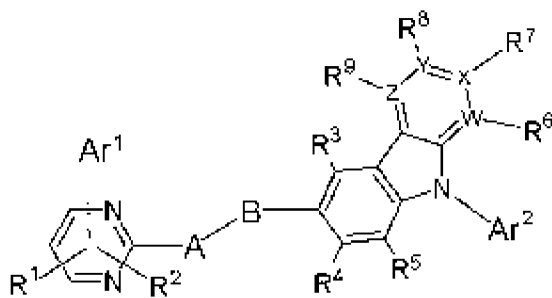
(1 a - 2)

式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z代表前述含意。

【0049】

又，基A鍵結於嘧啶環之2位的類型的嘧啶衍生物，以下列通式(1b-1)表示。

【化7】



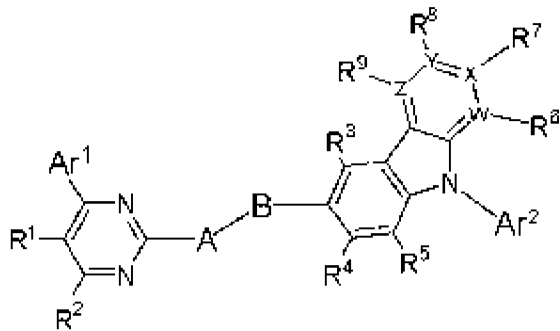
(1 b - 1)

式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z代表前述含意。

【0050】

該類型的嘧啶衍生物中，基Ar¹鍵結於嘧啶環之4位較佳，該化合物以下列通式(1b-2)表示。

【化8】



(1b-2)

式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z代表前述含意。

【0051】

上述通式(1)表示之本發明之嘧啶衍生物例如能以下列方法合成。

例如：藉由重複2次2,4,6-三氯嘧啶與芳基硼酸或芳基硼酸酯的鈴木偶聯反應，在嘧啶環之4位和6位導入芳基(4,6-二芳基嘧啶)。

然後，進行和芳基硼酸或芳基硼酸酯的第3次鈴木偶聯反應，可合成有嘧啶環結構與吡啶并吡啶環結構之本發明之嘧啶衍生物。

【0052】

例如：上述合成方法中，第1次或第2次的鈴木偶聯反應時，藉由使用有吡啶并吡啶環結構之芳基硼酸或芳基硼酸酯，可以合成在嘧啶環之4位導入有吡啶并吡啶環結構之前述通式(1a-1)之嘧啶衍生物，在第3次鈴木偶聯反應時，藉由使用有吡啶并吡啶環結構之芳基硼酸或芳基硼酸酯，能合成於嘧啶環之2位導入有吡啶并吡啶環結構之前述通式(1b-1)之嘧啶衍生物。

【0053】

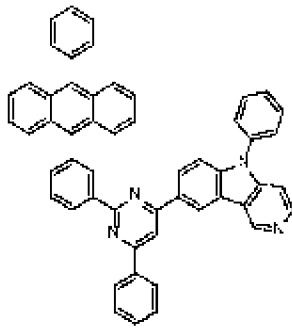
合成之化合物之精製，可依利用管柱層析所為之精製、利用矽膠、活性碳、活性白土等所為之吸附精製、利用溶劑所為之再結晶、晶析法等實施。又，化合物之鑑別依NMR分析進行。

【0054】

以下顯示本發明之嘧啶衍生物之具體例，但本發明不限於該等化合物。

【0055】

【化9】



(化合物 1)

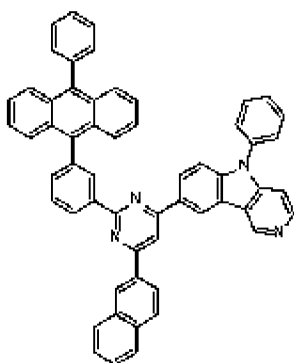
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0056】

【化10】



(化合物 2)

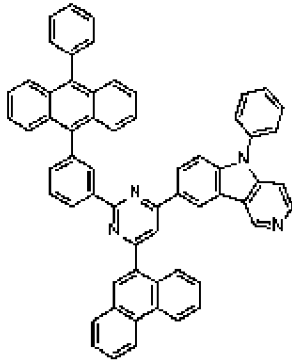
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0057】

【化11】



(化合物 3)

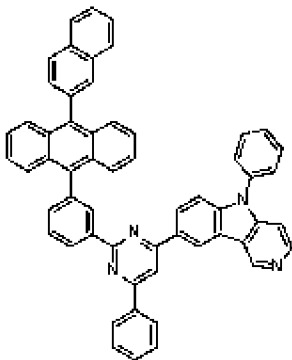
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0058】

【化12】



(化合物 4)

Y=N

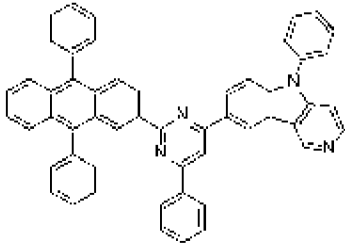
A=B=單鍵

式(1a-2)

【0059】

【化13】

第 18 頁，共 71 頁(發明說明書)



(化合物 5)

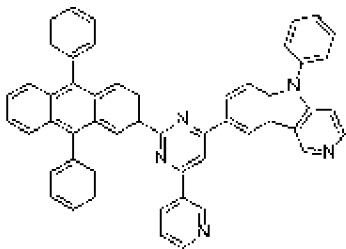
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0060】

【化14】



(化合物 6)

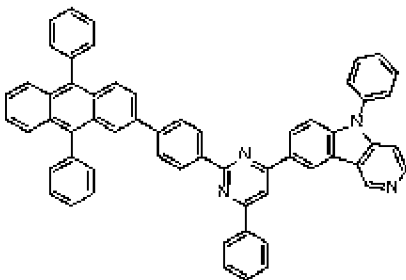
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0061】

【化15】



(化合物 7)

Y=N

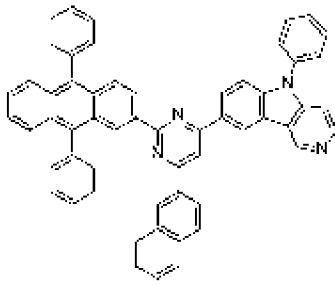
第 19 頁，共 71 頁(發明說明書)

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0062】

【化16】



(化合物 8)

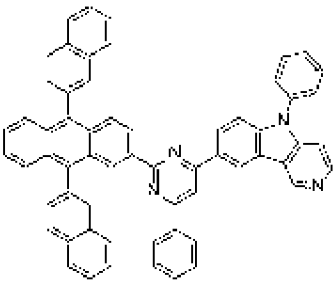
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0063】

【化17】



(化合物 9)

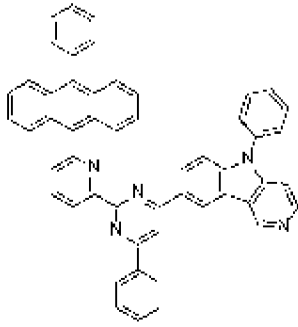
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0064】

【化18】



(化合物 1 0)

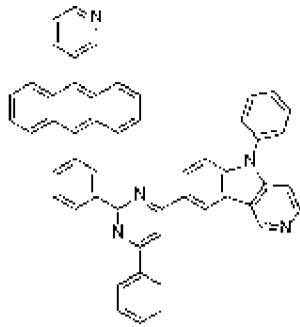
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0065】

【化19】



(化合物 1 1)

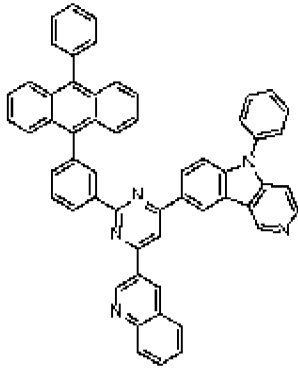
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0066】

【化20】



(化合物 1 2)

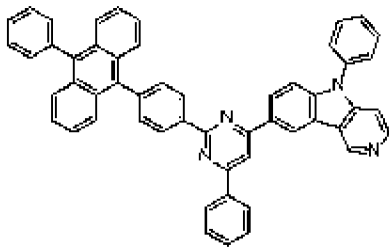
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0067】

【化21】



(化合物 1 3)

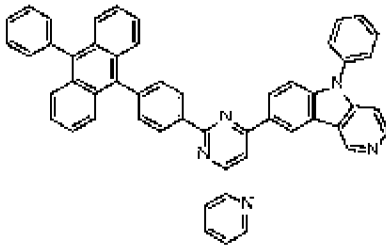
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0068】

【化22】



(化合物 1 4)

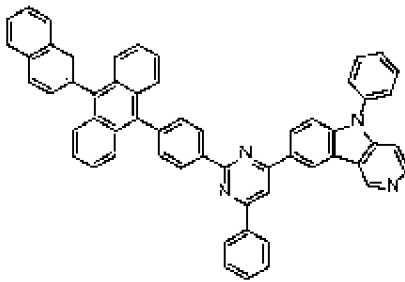
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0069】

【化23】



(化合物 1 5)

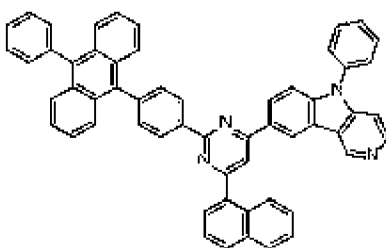
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0070】

【化24】



(化合物 1 6)

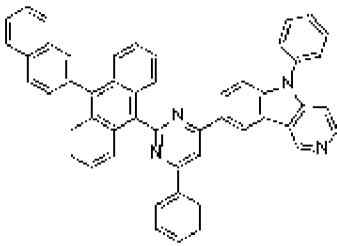
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0071】

【化25】



(化合物 17)

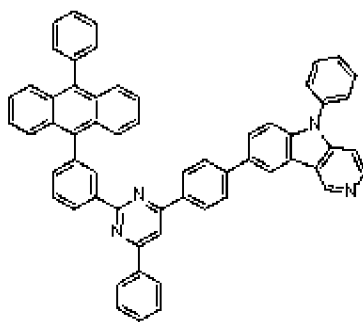
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0072】

【化26】



(化合物 18)

Y=N

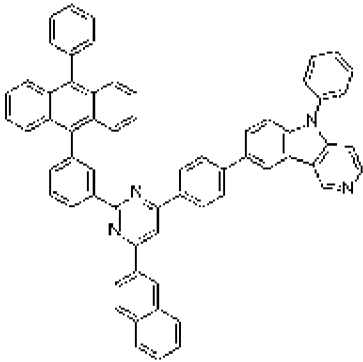
A或B=單鍵

式(1a-2)

【0073】

第 24 頁，共 71 頁(發明說明書)

【化27】



(化合物 19)

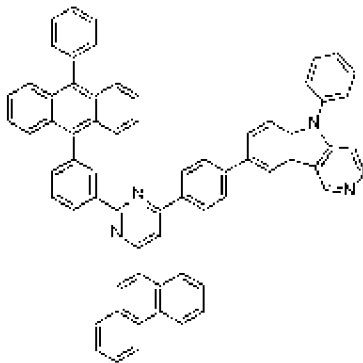
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0074】

【化28】



(化合物 20)

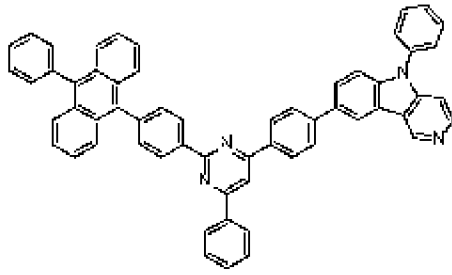
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0075】

【化29】



(化合物 2 1)

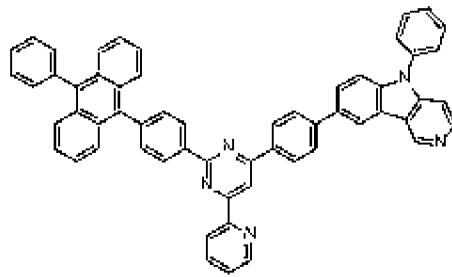
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0076】

【化30】



(化合物 2 2)

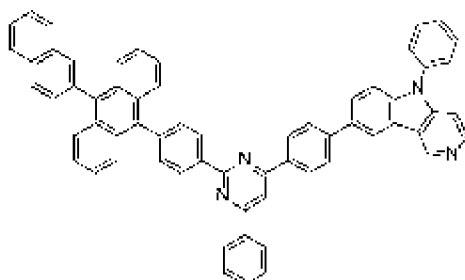
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0077】

【化31】



(化合物 2 3)

第 26 頁，共 71 頁(發明說明書)

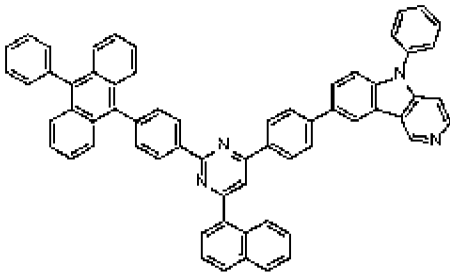
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0078】

【化32】



(化合物 2 4)

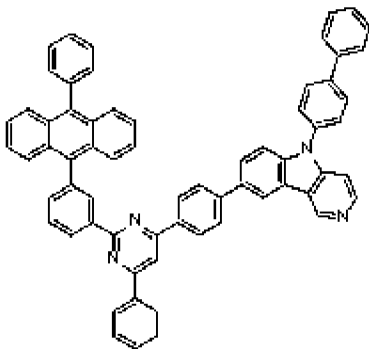
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0079】

【化33】



(化合物 2 5)

Y=N

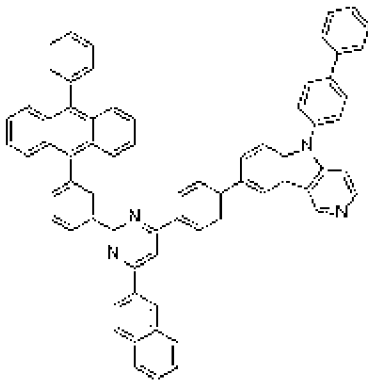
A或B=單鍵

式(1a-2)

第 27 頁，共 71 頁(發明說明書)

【0080】

【化34】



(化合物 2 6)

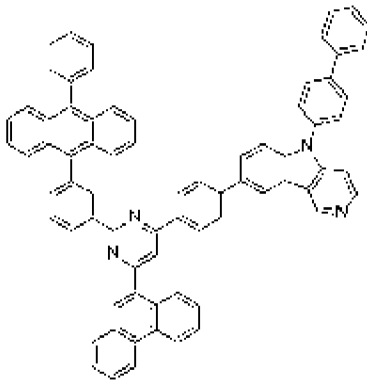
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0081】

【化35】



(化合物 2 7)

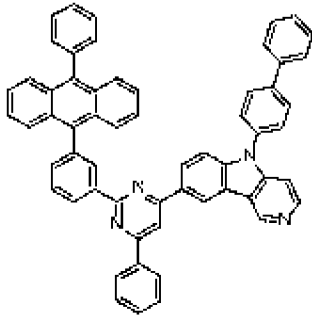
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0082】

【化36】



(化合物 2 8)

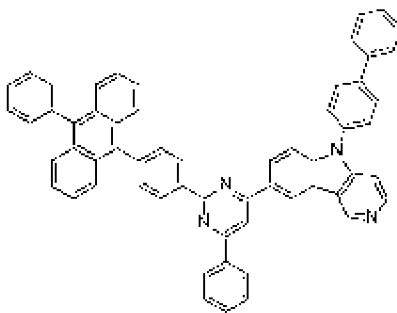
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0083】

【化37】



(化合物 2 9)

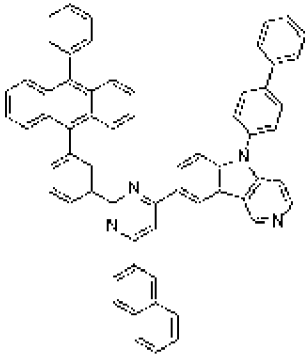
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0084】

【化38】



(化合物 3 0)

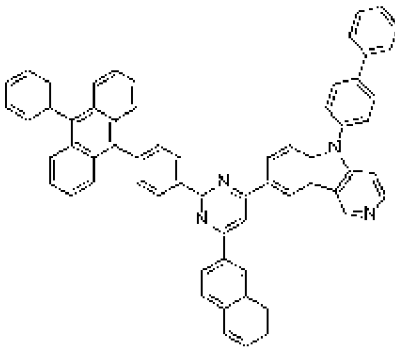
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0085】

【化39】



(化合物 3 1)

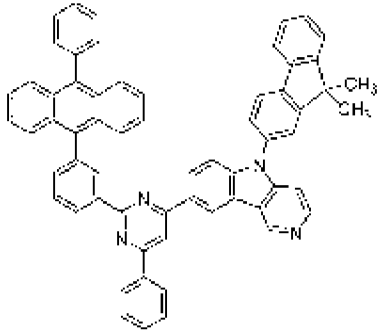
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0086】

【化40】



(化合物 3 2)

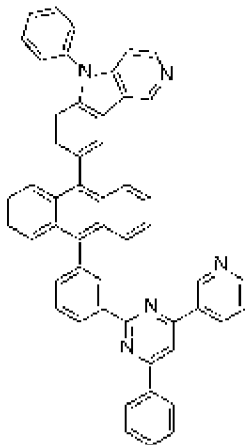
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0087】

【化41】



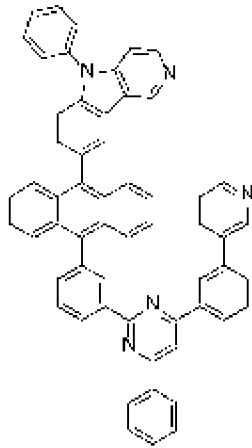
(化合物 3 3)

Y=N

式(1b-2)

【0088】

【化42】



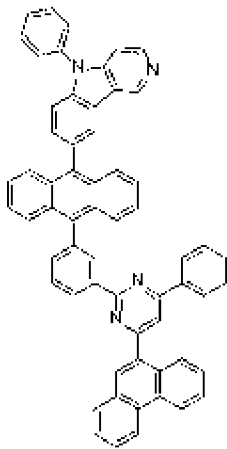
(化合物 3 4)

Y=N

式(1b-2)

【0089】

【化43】



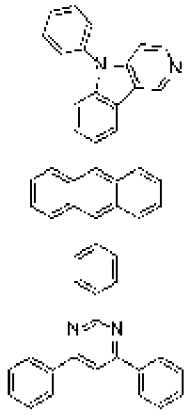
(化合物 3 5)

Y=N

式(1b-2)

【0090】

【化44】



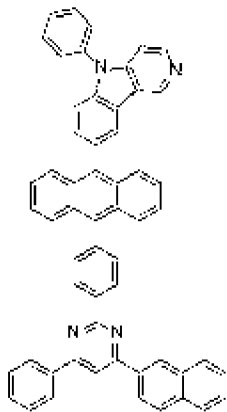
(化合物 3 6)

Y=N

式(1b-2)

【0091】

【化45】



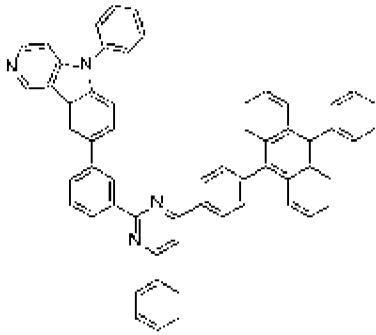
(化合物 3 7)

Y=N

式(1b-2)

【0092】

【化46】



(化合物 3 8)

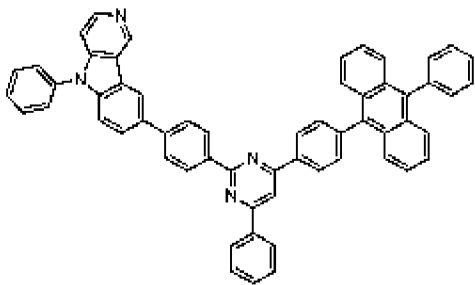
Y=N

A或B=單鍵

式(1b-2)

【0093】

【化47】



(化合物 3 9)

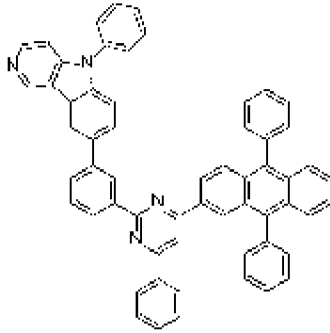
Y=N

A或B=單鍵

式(1b-2)

【0094】

【化48】



(化合物 4 0)

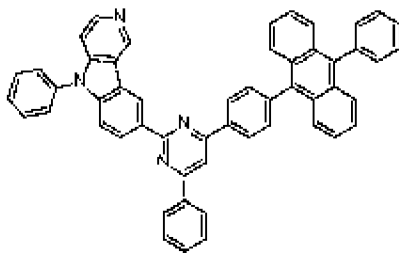
Y=N

A或B=單鍵

式(1b-2)

【0095】

【化49】



(化合物 4 1)

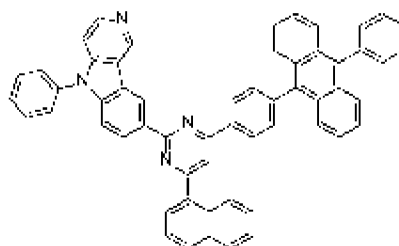
Y=N

A=B=單鍵

式(1b-2)

【0096】

【化50】



(化合物 4 2)

第 35 頁，共 71 頁(發明說明書)

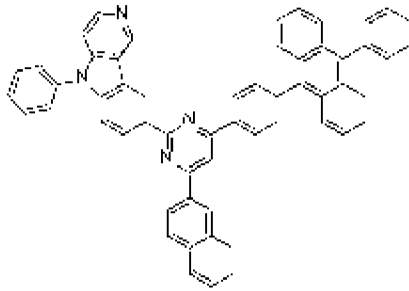
Y=N

A=B=單鍵

式(1b-2)

【0097】

【化51】



(化合物 4 3)

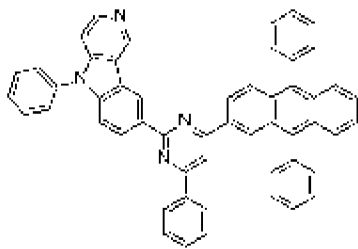
Y=N

A=B=單鍵

式(1b-2)

【0098】

【化52】



(化合物 4 4)

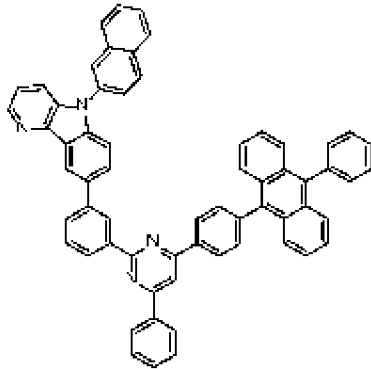
Y=N

A=B=單鍵

式(1b-2)

【0099】

【化53】



(化合物 4 5)

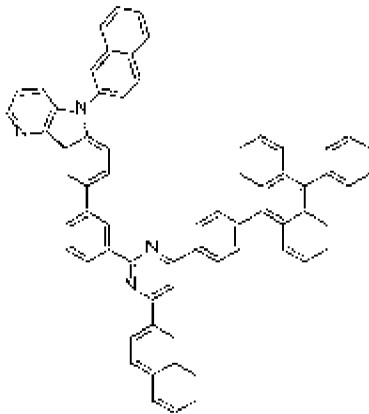
Z=N

A或B=單鍵

式(1b-2)

【0100】

【化54】



(化合物 4 6)

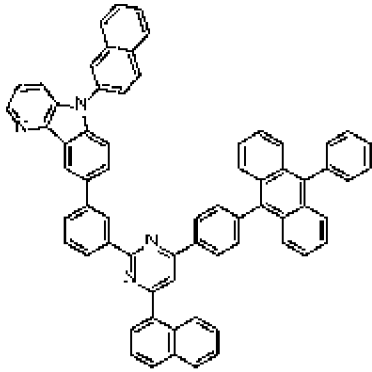
Z=N

A 或 B = 單鍵

式(1b-2)

【0101】

【化55】



(化合物 47)

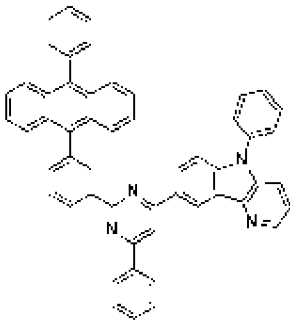
Z=N

A或B=單鍵

式(1b-2)

【0102】

【化56】



(化合物 48)

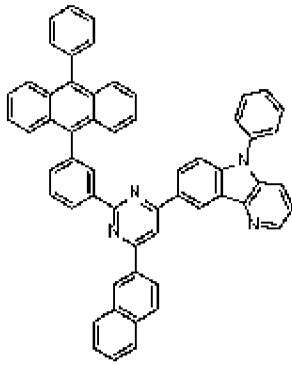
Z=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0103】

【化57】



(化合物 4 9)

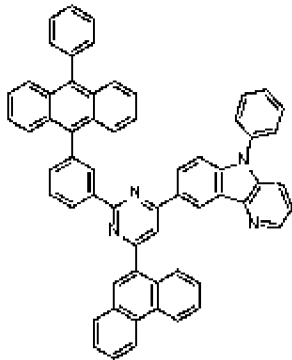
Z=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0104】

【化58】



(化合物 5 0)

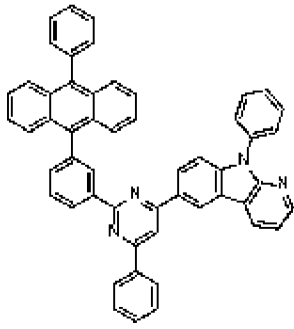
Z=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0105】

【化59】



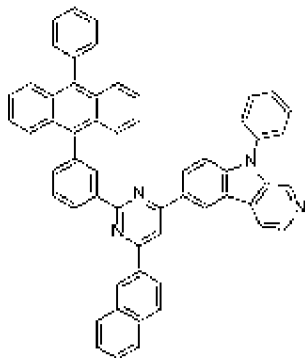
(化合物 5 1)

 $W=N$ $A=B$ = 單鍵

式(1a-2)

【0106】

【化60】



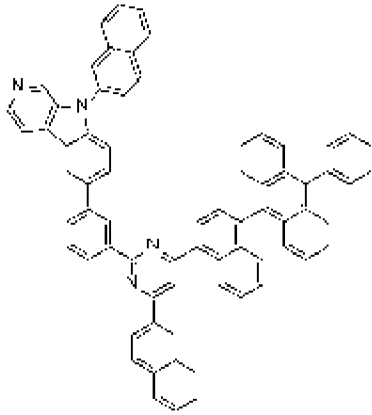
(化合物 5 2)

 $X=N$ $A=B$ = 單鍵

式(1a-2)

【0107】

【化61】



(化合物 5 3)

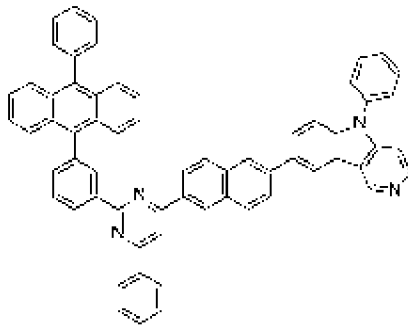
X=N

A或B=單鍵

式(1b-2)

【0108】

【化62】



(化合物 5 4)

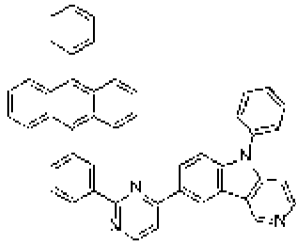
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0109】

【化63】



(化合物 5 5)

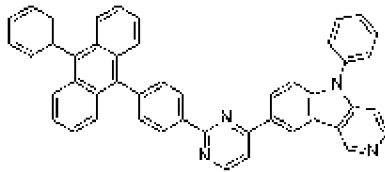
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0110】

【化64】



(化合物 5 6)

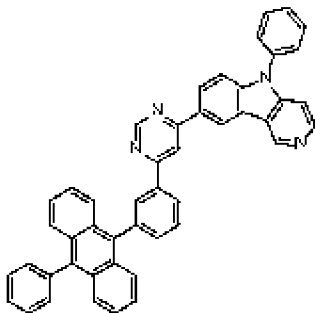
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0111】

【化65】



(化合物 5 7)

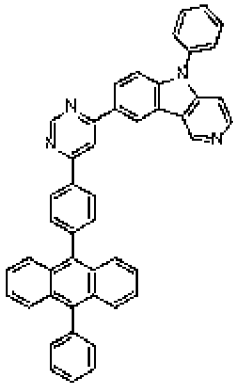
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-1)

【0112】

【化66】



(化合物 5 8)

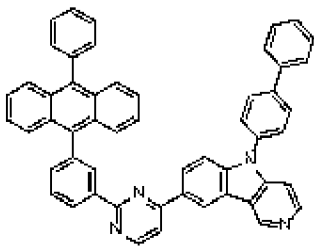
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-1)

【0113】

【化67】



(化合物 5 9)

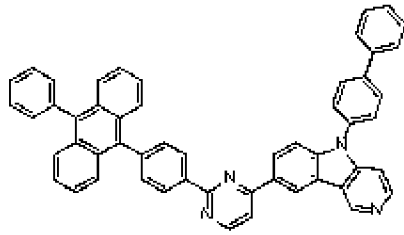
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0114】

【化68】



(化合物 6 0)

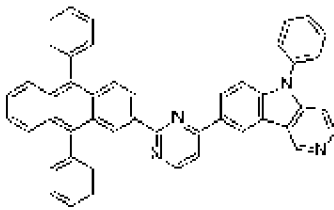
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0115】

【化69】



(化合物 6 1)

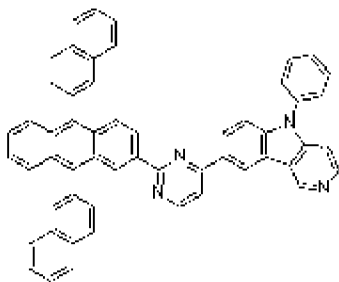
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0116】

【化70】



(化合物 6 2)

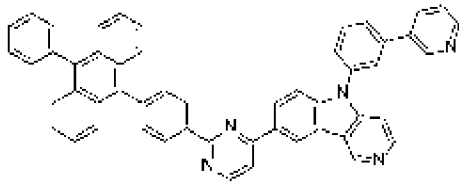
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0117】

【化71】



(化合物 6 3)

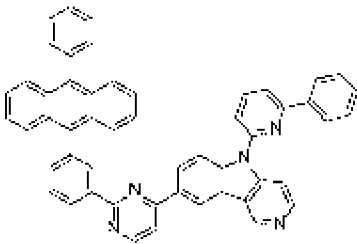
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0118】

【化72】



(化合物 6 4)

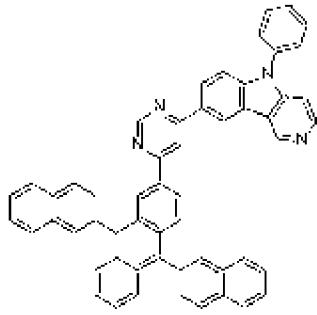
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0119】

【化73】



(化合物 6 5)

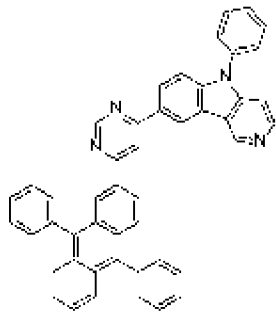
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-1)

【0120】

【化74】



(化合物 6 6)

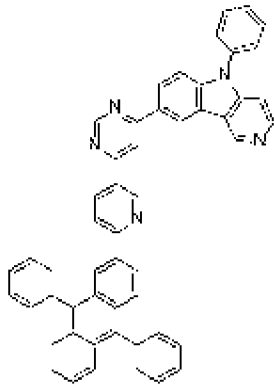
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-1)

【0121】

【化75】



(化合物 6 7)

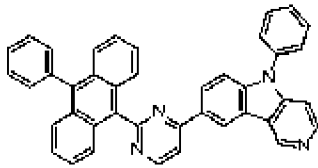
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-1)

【0122】

【化76】



(化合物 6 8)

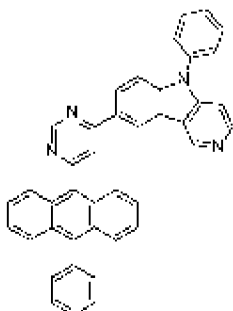
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0123】

【化77】



(化合物 6 9)

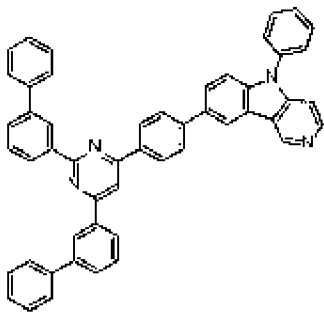
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-1)

【0124】

【化78】



(化合物 7 0)

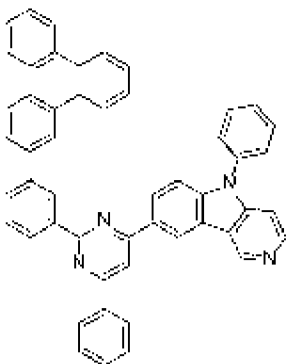
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0125】

【化79】



(化合物 7 1)

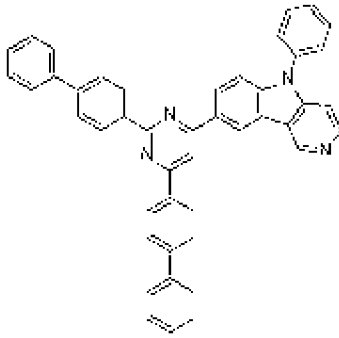
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0126】

【化80】



(化合物 7 2)

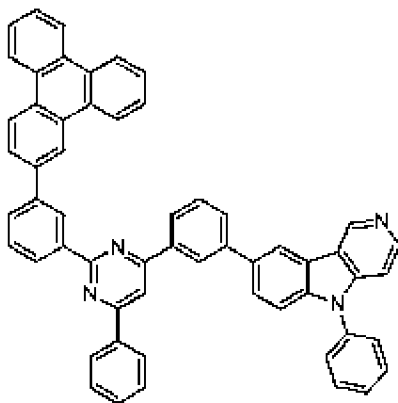
Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0127】

【化81】



(化合物 7 3)

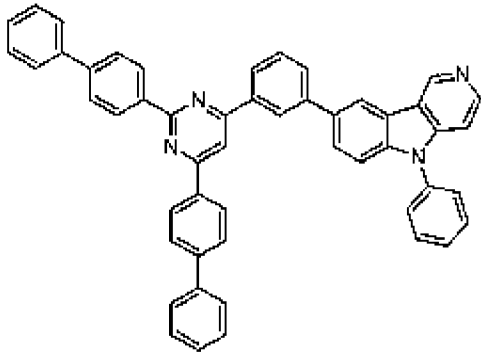
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0128】

【化82】



(化合物 7 4)

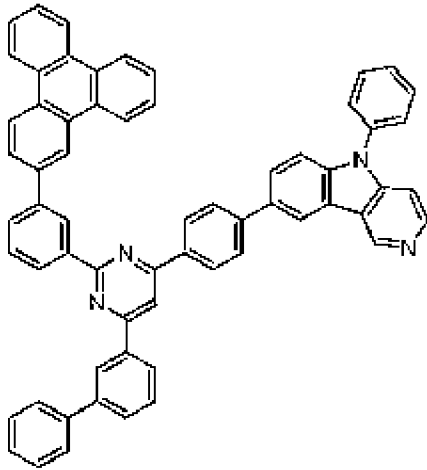
Y=N

A或B=單鍵

式(1a-2)

【0129】

【化83】



(化合物 7 5)

Y=N

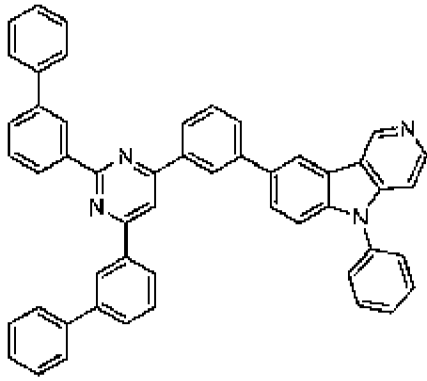
A或B=單鍵

式(1a-2)

【0130】

【化84】

第 50 頁，共 71 頁(發明說明書)



(化合物 76)

Y=N

A或B = 單鍵

式(1a-2)

【0131】

上述本發明之嘧啶衍生物的玻璃轉移點(T_g)高(例如100°C以上，尤其130°C以上)，能形成耐熱性優異之薄膜，而且能安定維持非晶狀態，所以能安定維持薄膜狀態。而且電子之注入速度快，電子之移動速度快，呈現高電洞阻擋能力。因此若使用本發明之化合物形成厚100nm的蒸鍍膜，並測定其功函數，能顯示極高值。

【0132】

<有機EL元件>

具有使用上述本發明之嘧啶衍生物形成之有機層的有機EL元件，例如有如圖4所示之結構。

亦即在玻璃基板1(透明樹脂基板等只要是透明基板即可)之上，設置透明陽極2、電洞注入層3、電洞輸送層4、發光層5、電洞阻擋層6、電子輸送層7、電子注入層8及陰極9。

當然，本發明之嘧啶衍生物可適用之有機EL元件不限於上述層結構，可以在電洞輸送層4與發光層5之間設置電子阻擋層等。又，也可至成省略電子注入層8、電洞注入層3等的簡單層結構。例如：上述多層結構中可以省略幾層。就其一例而言，可設計成在基板1上設置陽極2、電洞輸送層4、發光層5、電子輸送層7及陰極9的簡單層結構。

【0133】

亦即本發明之嘧啶衍生物，宜作為設在上述陽極2與陰極9之間的有機層(例如發光層5、電洞阻擋層6、電子輸送層7或電子注入層8)之形成材料。

【0134】

上述有機EL元件中，透明陽極2可由其本身公知的電極材料形成，可以將如ITO、金之類的功函數大的電極材料蒸鍍在基板1(玻璃基板等透明基板)上以形成。

【0135】

又，作為在透明陽極2上設置的電洞注入層3，也可使用以往公知的材料，例如使用以下材料形成。

銅酞花青為代表之聚卟啉化合物；

光芒型的三苯胺衍生物；

有以單鍵或不含雜原子之2價基連結的結構的芳胺(例如：三苯胺3聚物及4聚物)；

如六氰基氮雜聯三伸苯之接受體性之雜環化合物；

塗佈型高分子材料，例如聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸鹽)(PSS)等。

【0136】

使用上述材料形成層(薄膜)時，除了利用蒸鍍法，也可使用旋塗法、噴墨法等公知方法等成膜。以下所述各種層，也同樣可利用蒸鍍或旋塗、噴墨等成膜。

【0137】

在上述電洞注入層3之上設置的電洞輸送層4，也可使用以往公知的電洞輸送材料形成。如此的電洞輸送材料的代表例如下。

聯苯胺衍生物，例如：

N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺 (以下簡稱TPD)；

N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺 (以下簡稱NPD)；

N,N,N',N'-四聯苯基聯苯胺；

胺系衍生物

1,1-雙[4-(二-4-甲苯胺基)苯基]環己烷 (以下簡稱TAPC)；

各種三苯胺3聚物及4聚物；

也可作為電洞注入層使用之上述塗佈型高分子材料；

【0138】

如此的電洞輸送層之化合物可以分別單獨成膜，也可混用2種以上並成膜。又，也可使用上述化合物中的1種或多數種形成多數層，並將如此的層疊層成的多層膜作為電洞輸送層。

【0139】

又，也可製作兼用為電洞注入層3和電洞輸送層4的層，如此的電洞注入・輸送層可以使用聚(3,4-伸乙基二氧噻吩) (以後簡稱PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸鹽) (以後簡稱PSS)等高分子材料，利用塗佈形成。

【0140】

又，電洞輸送層4(電洞注入層3亦同)中，可使用對該層通常使用的材料進一步以P型摻雜參溴苯胺六氟銻等者。又，可使用有TPD基本骨架之高分子化合物等來形成電洞輸送層4(或電洞注入層3)。

【0141】

再者，未圖示之電子阻擋層(可設置在電洞輸送層4與發光層5之間)，可使用有電子阻擋作用之公知電子阻擋性化合物，例如:呋啉衍生物、或有三苯基矽基且有三芳胺結構之化合物等形成。呋啉衍生物及有三芳胺結構之化合物之具體例如下。

<呋啉衍生物>

4,4',4''-三(N-呋啉基)三苯胺 (以下簡稱TCTA)；

9,9-雙[4-(呋啉-9-基)苯基]萸；

1,3-雙(呋啉-9-基)苯 (以下簡稱mCP)；

2,2-雙(4-呋啉-9-基)金剛烷 (以下簡稱Ad-Cz)；

<有三芳胺結構之化合物>

9-[4-(呋啉-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基矽基)苯基]-9H-萸；

【0142】

電子阻擋層可使用如上述公知之電子阻擋性材料單獨1種或2種以上形成，但是也可使用該等電子阻擋性材料中之1種或多數種而形成多數層，並將如此的層疊層成的多層膜作為電子阻擋層。

【0143】

有機EL元件之發光層5，可使用本發明之嘧啶衍生物作為發光材料形成，但也可使用Alq₃等的喹啉酚衍生物的金屬錯合物，除此以外也可使用鋅、鈹、鋁等各種金屬的錯合物、蔥衍生物、雙苯乙烯基苯衍生物、芘衍生物、嘔唑衍生物、聚對伸苯基伸乙炔基衍生物等發光材料形成。

【0144】

又，發光層5也可以由主體材料和摻雜物材料構成。

作為此時的主體材料，除了上述發光材料，也可以使用噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基萸衍生物等。

摻雜物材料可以使用喹吡啶酮、香豆素、紅螢烯、芘及此等之衍生物、苯并吡喃衍生物、若丹明衍生物、胺基苯乙炔基衍生物等。

【0145】

如此的發光層5亦為是使用各發光材料之1種或2種以上的單層結構，也可為多數層疊層成的多層結構。

【0146】

再者，也可使用磷光發光材料作為發光材料，而形成發光層5。

磷光發光材料可使用銥、鉑等的金屬錯合物的磷光發光體。例如：Ir(ppy)₃等綠色磷光發光體、FIrpic、FIr6等藍色磷光發光體、Btp₂Ir(acac)等紅色磷光發光體等，該等磷光發光材料係摻雜在電洞注入・輸送性主體材料或電子輸送性主體材料後使用。

【0147】

電洞注入・輸送性主體材料，可使用本發明之嘧啶衍生物，除此以外還可使用4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(以後簡稱CBP)、TCTA、mCP等咔唑衍生物等。

又，電子輸送性主體材料，可以使用對雙(三苯基矽基)苯(以後簡稱UGH2)、或2,2',2''-(1,3,5-仲苯基)-參(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以後簡稱TPBI)等。

【0148】

磷光性發光材料對於主體材料的摻雜，為避免濃度消光，宜於對於發光層全體為1~30重量%之範圍，以共蒸鍍進行摻雜較佳。

【0149】

又，發光材料也可使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等CDCB衍生物等發射延遲螢光的材料。(參照Appl.Phys.Let.,98,083302(2011))。

【0150】

作為設置在發光層5與電子輸送層7之間的電洞阻擋層6，除了本發明之嘧啶衍生物以外，也可使用本身公知之有電洞阻擋作用之化合物形成。

作為如此之有電洞阻擋作用之公知化合物，列舉如下。

浴銅靈(Bathocuproin)(以後簡稱BCP)等啡啉衍生物；

雙(2-甲基-8-喹啉酸)-4-苯基酚酸鋁(III) (以後簡稱BAIq)等喹啉酚衍生物之金屬錯合物；

各種稀土類錯合物；

三唑衍生物；

三吡啶衍生物；

噁二唑衍生物。

該等材料也可使用在以下所述電子輸送層7之形成，而且可兼用為電洞阻擋層6和電子輸送層7。

【0151】

如此的電洞阻擋層6可為單層或多層疊層結構，各層係使用上述有電洞阻擋作用之化合物之1種或2種以上成膜。

【0152】

電子輸送層7，除了本發明之噻啉衍生物以外，還可使用其本身公知之電子輸送性之化合物，例如:Alq₃、BAIq等的喹啉衍生物之金屬錯合物，此外可使用各種金屬錯合物、三唑衍生物、三吡啉衍生物、喹二唑衍生物、噻二唑衍生物、碳二醯亞胺衍生物、喹啉衍生物、啡啉衍生物、矽羅衍生物等形成。

此電子輸送層7亦可為單層或多層疊層結構，各層使用上述電子輸送性化合物中之1種或2種以上成膜。

【0153】

再者，電子注入層8亦為，除了使用本發明之噻啉衍生物以外，還可使用其本身公知者，例如:氟化鋰、氟化銫等鹼金屬鹽、氟化鎂等鹼土類金屬鹽、氧化鋁等金屬氧化物等形成。

【0154】

又，電子注入層8或電子輸送層7中，也可以使用在該等層通常使用之材料以N型摻雜銫等金屬者。

【0155】

有機EL元件之陰極9，可使用如鋁之類的功函數低的電極材料、或如鎂銀合金、鎂銻合金、鋁鎂合金之類之功函數更低的合金作為電極材料。

【0156】

使用本發明之嘧啶衍生物形成有機層之至少一層(例如電子注入層8、電子輸送層7、電洞阻擋層6或發光層5)的有機EL元件，發光效率及電力效率高、實用驅動電壓低、發光起始電壓也低，有極優的耐久性。

【0157】

以下依實施例具體說明本發明，但本發明只要不超過其要旨，則不限於以下實施例。

【0158】

以下實施例中，玻璃轉移點(Tg)，係使用粉體以高感度差示掃描熱量計(Bruker AXS製、DSC3100SA)測定。

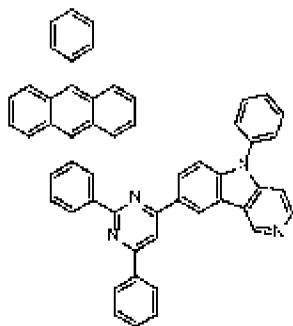
又，功函數，係於ITO基板上製作100nm的薄膜，使用游離電位測定裝置(住友重機械工業製、PYS-202型)測定。

【0159】

<實施例1>

4-苯基-2-[3-(10-苯基蔥-9-基)苯基]-6-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)嘧啶之合成；

(化合物1之合成)

【化85】

(化合物 1)

Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0160】

將2-氯-4-苯基-6-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)嘧啶4.4g、3-(10-苯基蔥-9-基)苯基硼酸4.6g、碳酸鉀 4.2g、肆(三苯基磷)鈰0.35g、甲苯40ml、乙醇20ml、水20ml加到經氬氣取代的反應容器中並加熱，於80°C攪拌12小時。

冷卻至室溫後，加入甲醇，將析出之粗製物以過濾收集並水洗。

其次，將獲得之粗製物利用管柱層析(擔體：矽膠、溶離液：乙酸乙酯/正己烷)精製後，利用使用甲苯/己烷之混合溶劑之再結晶所為之精製，獲得4-苯基-2-[3-(10-苯基蔥-9-基)苯基]-6-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)嘧啶(化合物1)之黃色粉體5.1g(產率70%)。

【0161】

針對獲得之黃色粉體，使用NMR鑑定結構。¹H-NMR測定結果示於圖1。

【0162】

以¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下34個氫的信號。

δ(ppm)=9.52(1H)

9.38(1H)

9.08(1H)

8.92(1H)

8.63(1H)

8.56(1H)

8.51(1H)

8.48-8.38(2H)

7.90-7.78(3H)

7.78-7.46(17H)

7.40-7.28(5H)

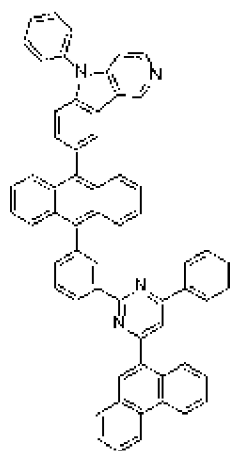
【0163】

<實施例2>

4-(菲-9-基)-2-[3- { 10-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)蔥-9-基 } 苯基]-6-
 苯基嘧啶之合成；

(化合物35之合成)

【化86】



(化合物 3 5)

Y=N

式(1b-2)

【0164】

將4-(菲-9-基)-2- { 3-(10-溴蔥-9-基)苯基 } -6-苯基嘧啶 10.4g、(5-苯基-5H-
 吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷6.7g、碳酸鉀

6.5g、肆三苯基膦鈣0.54g、甲苯100ml、乙醇50ml、水50ml加到經氮氣取代的反應容器並加熱，於60°C攪拌12小時。

冷卻至室溫後，利用分液操作收集有機層。利用無水硫酸鎂進行脫水後，於減壓下濃縮，獲得粗製物。

將獲得之粗製物利用管柱層析(擔體：矽膠、溶離液：乙酸乙酯/正己烷)精製後，利用使用甲苯/己烷之混合溶劑，再利用使用二氯甲烷/己烷之混合溶劑之再結晶所為之精製，獲得4-(菲-9-基)-2-[3- { 10-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)蔥-9-基 } 苯基]-6-苯基嘧啶(化合物35)之黃色粉體6.3g(產率47%)。

【0165】

針對獲得之黃色粉體，使用NMR鑑定結構。¹H-NMR測定結果示於圖2。

【0166】

於¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下38個氫信號。

δ(ppm)=9.37(1H)

9.00(1H)

8.95-8.77(3H)

8.51(1H)

8.43-8.35(4H)

8.22(1H)

8.14(1H)

8.01(1H)、

7.85-7.56(17H)

7.54-7.42(3H)

7.41-7.28(5H)

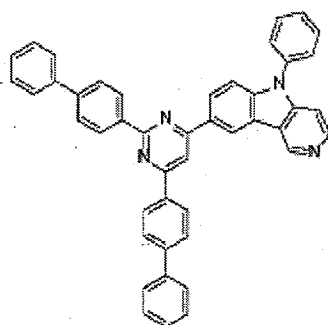
【0167】

<實施例3>

2,4-雙(聯苯-4-基)-6-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)嘧啶之合成；

(化合物72之合成)

【化87】



(化合物 7 2)

Y=N

A=B=單鍵

式(1a-2)

【0168】

將4-(聯苯-4-基)-2-氯-6-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)嘧啶8.2g、聯苯-4-基硼酸3.8g、碳酸鉀6.7g、肆三苯基磷鎘0.93g、甲苯82ml、乙醇41ml、水41ml 加到經氫氣取代的反應容器中並加熱，於70°C攪拌12小時。

冷卻至室溫後加入庚烷，將析出的粗製物以過濾收集。將獲得之粗製物使用氯苯/庚烷之混合溶劑進行晶析精製，然後進行利用使用甲醇/庚烷之混合溶劑之晶析精製，獲得2,4-雙(聯苯-4-基)-6-(5-苯基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-8-基)嘧啶(化合物72)之黃色粉體4.0g(產率40%)。

【0169】

針對獲得之黃色粉體，使用 NMR 鑑定結構。¹H-NMR 測定結果示於圖3。

【0170】

於¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下30個氫的信號。

δ(ppm)=9.58(1H)

9.46(1H)

8.92(2H)

8.70(1H)

8.62-8.49(4H)

7.91-7.32(21H)。

【0171】

<實施例4>

針對上述實施例1~3獲得之本發明之化合物，求取玻璃轉移點。其結果如下。

玻璃轉移點

實施例1之化合物 174°C

實施例2之化合物 200°C

實施例3之化合物 135°C

【0172】

如上，本發明之化合物具有100°C以上，尤其130°C以上之玻璃轉移點。此顯示本發明之化合物是於薄膜狀態安定者。

【0173】

<實施例5>

使用實施例1~3獲得之本發明之化合物，在 ITO 基板之上製作膜厚100nm 之蒸鍍膜，並以游離電位測定裝置測定功函數。其結果如下。

	功函數
實施例1之化合物	6.06V
實施例2之化合物	6.13V
實施例3之化合物	6.23V

【0174】

如上，本發明之化合物有比起 NPD、TPD 等一般的電洞輸送材料帶有的功函數5.5eV 更高的值，電洞阻擋能力大。

【0175】

<實施例6>

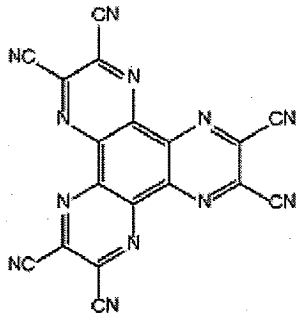
在玻璃基板1上形成作為透明陽極2之 ITO 電極，在此 ITO 電極(透明陽極2)上按順序蒸鍍電洞注入層3、電洞輸送層4、發光層5、電洞阻擋層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極(鋁電極)9，製作圖4所示層結構之有機 EL 元件。

【0176】

具體而言，將於表面上已形成膜厚150nm 之 ITO 電極(透明陽極2)的玻璃基板1於異丙醇中進行20分鐘超音波洗滌，其次，於加熱到200°C的熱板上進行10分鐘乾燥。

之後，進行 UV 臭氧處理15分鐘後，將此附有 ITO 的玻璃基板安裝在真空蒸鍍機內，減壓至0.001Pa 以下。然後，以被覆透明陽極2的方式，形成下列結構式之化合物 HIM-1的膜，使其膜厚成為5nm，將其作為電洞注入層3。

【化88】

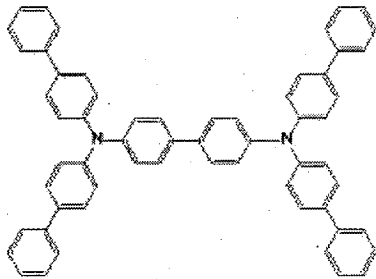


(H I M - 1)

【0177】

在此電洞注入層3之上形成下列結構式之化合物HTM-1之膜，使其膜厚成為65nm，製成電洞輸送層4。

【化89】



(H T M - 1)

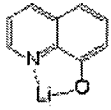
【0178】

在此電洞輸送層4之上，將化合物EMD-1(SFC(股)公司製NUBD370)與化合物EMH-1(SFC(股)公司製ABH113)以蒸鍍速度比成為EMD-1：EMH-1=5：95之蒸鍍速度進行二元蒸鍍，使膜厚成為20nm，作為發光層5。

【0179】

在於上述形成之發光層5之上，將實施例1合成之本發明之化合物(化合物1)與下列結構式之化合物ETM-1以蒸鍍速度比成為本發明實施例1之化合物(化合物1)：ETM-1=50：50的蒸鍍速度進行二元蒸鍍，使膜厚成為30nm，製成電洞阻擋層兼電子輸送層(6、7)。

【化90】



(ETM-1)

在上述電洞阻擋層兼電子輸送層(6, 7)之上，形成氟化鋰膜，使膜厚成為1nm，作為電子注入層8。

最後蒸鍍鋁100nm，形成陰極9。

【0180】

針對以上述方式製作之有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。將對於製作之有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

又，元件壽命，係令發光開始時之發光亮度(初始亮度)為 2000cd/m^2 而以定電流驅動時，測定發光亮度衰減到 1900cd/m^2 (相當於令初始亮度為100%時之95%：衰減成95%)為止的時間。

【0181】

<實施例7>

使用實施例3合成之化合物(化合物72)與前述結構式之化合物ETM-1，並以蒸鍍速度比成為(化合物72)：ETM-1 = 50：50之蒸鍍速度實施二元蒸鍍以形成電洞阻擋層兼電子輸送層(6, 7)，除此以外與實施例6同樣進行，製作有機EL元件。

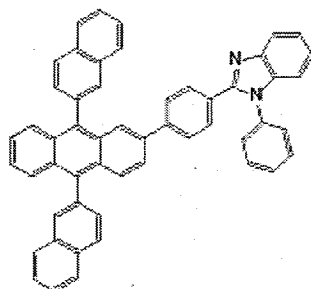
針對製作的有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作之有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果，彙整於表1。

【0182】

<比較例1>

使用下列結構式之化合物ETM-2(例如參照專利文獻4)與前述結構式之化合物ETM-1，以蒸鍍速度比成為ETM-2：ETM-1=50：50之蒸鍍速度進行二元蒸鍍以形成電洞阻擋層兼電子輸送層(6，7)，除此以外與實施例6同樣製作有機EL元件。

【化91】



(ETM-2)

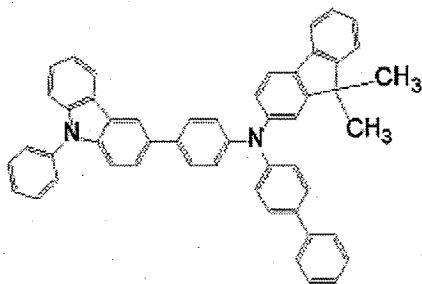
針對製作之有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作之有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

【0183】

<實施例8>

使用下列結構式之化合物HTM-2而形成電洞輸送層4，再使用作為發光層5之材料的化合物EMD-2(SFC(股)公司製SBD160)與化合物EMH-2(SFC(股)公司製ABH401)，以蒸鍍速度比成為EMD-2：EMH-2=5：95之蒸鍍速度以二元蒸鍍形成發光層5，除此以外與實施例6同樣進行，製成有機EL元件。

【化92】



(HTM-2)

針對製作之有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作之有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果，彙整於表1。

【0184】

<實施例9>

使用實施例3之化合物(化合物72)與前述結構式之化合物ETM-1，以蒸鍍速度比成為(化合物72)：ETM-1 = 50：50的蒸鍍速度，利用二元蒸鍍形成電洞阻擋層兼電子輸送層(6，7)，除此以外與實施例8同樣進行，製成有機EL元件。

針對製作之有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作之有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

【0185】

<比較例2>

使用前述結構式之化合物ETM-2與前述結構式之化合物ETM-1，以蒸鍍速度比成為ETM-2：ETM-1 = 50：50之蒸鍍速度，以二元蒸鍍形成電洞阻擋層兼電子輸送層(6，7)，除此以外與實施例8同樣進行，製成有機EL元件。

針對製作之有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作之有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

【0186】

【表1】

	電洞輸送層	發光層	電洞阻擋層兼電子輸送層	電壓[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率 [lm/W] (@10mA/cm ²)	元件壽命 衰減為 95%
實施例6	HTM-1	EMD-1/EMH-1	化合物1/ETM-1	3.73	667	6.67	5.62	77 小時
實	HTM-1	EMD-1/EMH-1	化合物	3.66	685	6.85	5.89	63

第 68 頁，共 71 頁(發明說明書)

施 例 7			72/ETM -1					小時
比 較 例 1	HTM-1	EMD-1/EMH-1	ETM-2/ ETM-1	3.84	635	6.35	5.20	55 小時
實 施 例 8	HTM-2	EMD-2/EMH-2	化合物 1/ETM- 1	3.66	1121	11.21	9.62	107 小時
實 施 例 9	HTM-2	EMD-2/EMH-2	化合物 72/ETM -1	3.67	1030	10.32	8.84	101 小時
比 較 例 2	HTM-2	EMD-2/EMH-2	ETM-2/ ETM-1	3.79	756	7.56	6.27	75 小時

【0187】

如表1所示般，流過電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流時之驅動電壓，於使用前述結構式之化合物ETM-2之比較例1之有機EL元件，為3.84V。另一方面，使用實施例1之化合物(化合物1)之實施例6之有機EL元件，為3.73V，使用實施例3之化合物(化合物72)之實施例7之有機EL元件，為3.66V，比起比較例1之有機EL元件為較低電壓。

又，針對發光效率，比較例1為 $6.35\text{cd}/\text{A}$ ，相對於此，實施例6為 $6.67\text{cd}/\text{A}$ ，實施例7為 $6.85\text{cd}/\text{A}$ ，有大幅提高，針對電力效率，亦為比較例1為 $5.20\text{lm}/\text{W}$ ，相對於此，實施例6為 $5.62\text{lm}/\text{W}$ 、實施例7為 $5.89\text{lm}/\text{W}$ ，有大幅提高。

元件壽命(衰減至95%)方面，比較例1之有機EL元件為55小時，相對於此，實施例6之有機EL元件為77小時、實施例7之有機EL元件為63小時，可知壽命大幅延長。

再者，由實施例8與比較例2之對比，亦可知:驅動電壓方面，比較例2為3.79V，相對於此，實施例8為3.66V、實施例9為3.67V，電壓較低，發光效率方

面，比較例2為7.56cd/A，實施例8為11.21cd/A、實施例9為10.32cd/A，有大幅提高。又，電力效率方面，比較例2為6.27lm/W，相對於此，實施例8為9.62lm/W、實施例9為8.84lm/W，有大幅提高。而且，元件壽命(衰減至95%)，比較例2為75小時，相對於此，實施例8為107小時、實施例9為101小時，壽命大幅延長。

【0188】

如上可知，含有使用如本發明之嘧啶衍生物形成之有機層的有機EL元件，相較於使用了一般作為電子輸送材料的前述結構式之化合物ETM-2的元件，發光效率及電力效率優異，可達成長壽命之有機EL元件。而且可知能達成實用驅動電壓之顯著下降。

【產業利用性】

【0189】

本發明之嘧啶衍生物的電子注入特性良好，電洞阻擋能力優異，薄膜狀態安定，所以就有機EL元件用之化合物為優良。藉由使用該化合物製作有機EL元件，能獲得高效率，而且能使驅動電壓下降，使耐久性改善。例如能拓展於家庭電化製品或照明的用途。

【符號說明】

【0190】

- 1：玻璃基板
- 2：透明陽極
- 3：電洞注入層
- 4：電洞輸送層

5：發光層

6：電洞阻擋層

7：電子輸送層

8：電子注入層

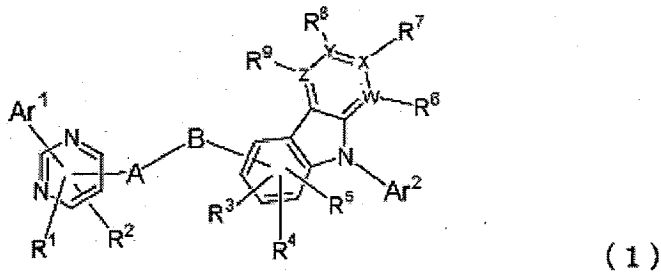
9：陰極

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種下列通式(1)表示之嘧啶衍生物；

【化1】



式中，

W、X、Y、Z代表碳原子或氮原子，惟其中只有任一者為氮原子，且該氮原子無基 $R^6 \sim R^9$ 鍵結，

A、B可相同也可不同，代表單鍵或未經取代之2價芳香族烴基，A及B均代表單鍵時，表示嘧啶環與吡啶并吡啶環以單鍵鍵結，

Ar^1 表示經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之聯苯基、經取代或未經取代之萘基、經取代或未經取代之蒽基、或者經取代或未經取代之菲基，

Ar^2 表示未經取代之苯基，

R^1 、 R^2 可相同也可不同，表示氫原子、經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之聯苯基、經取代或未經取代之萘基、經取代或未經取代之蒽基、或者經取代或未經取代之菲基，

$R^3 \sim R^9$ 可相同也可不同，表示氫原子或氬原子，

Ar^1 、 R^1 或 R^2 具有取代基時，該取代基為1價芳香族烴基。

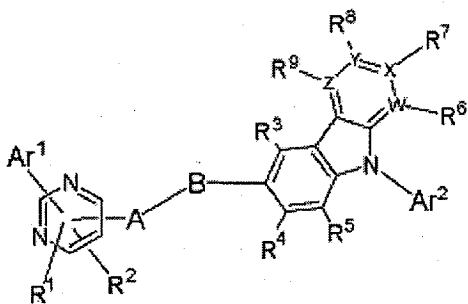
【第2項】

如申請專利範圍第1項之嘧啶衍生物，其中，該通式(1)中，A及B皆為單鍵，嘧啶環與吡啶并吡啶環係以單鍵鍵結。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之嘧啶衍生物，係以下列通式(1-1)表示；

【化2】



(1-1)

式中，A、B、Ar¹、Ar²、R¹~R⁹、W、X、Y及Z表示同前述含意。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之嘧啶衍生物，其中，該基A鍵結於嘧啶環之4位。

【第5項】

如申請專利範圍第4項之嘧啶衍生物，其中，該基Ar¹鍵結於嘧啶環之2位。

【第6項】

如申請專利範圍第3項之嘧啶衍生物，其中，該基A鍵結於嘧啶環之2位。

【第7項】

如申請專利範圍第6項之嘧啶衍生物，其中，該基Ar¹鍵結於嘧啶環之4位。

【第8項】

一種有機電致發光元件，具有一對電極及夾於此對電極間之至少一層有機層，其特徵為：如申請專利範圍第1項之嘧啶衍生物係作為至少1層有機層之構成材料使用。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之有機電致發光元件，其中，該有機層為電子輸送層。

【第10項】

如申請專利範圍第8項之有機電致發光元件，其中，該有機層為電洞阻擋層。

【第11項】

如申請專利範圍第8項之有機電致發光元件，其中，該有機層為發光層。

【第12項】

如申請專利範圍第8項之有機電致發光元件，其中，該有機層為電子注入層。