



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201536796 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：104109271

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 24 日

(51) Int. Cl. : C07F5/02 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2014/03/24 日本

2014-059925

(71) 申請人：新日鐵住金化學股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：小川淳也 OGAWA, JUNYA (JP)；甲斐孝弘 KAI, TAKAHIRO (JP)；上田季子 UEDA, TOKIKO (JP)；多田匡志 TADA, MASASHI (JP)；古森正樹 KOMORI, MASAKI (JP)；山本敏浩 YAMAMOTO, TOSHIHIRO (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 49 頁

(54) 名稱

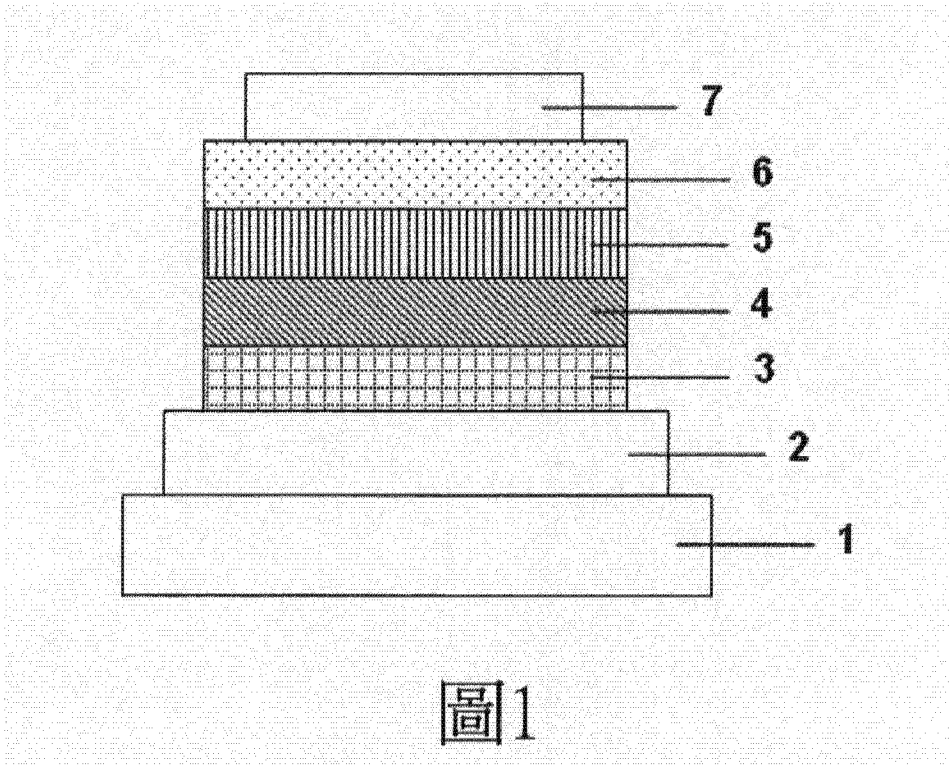
有機電場發光元件用材料及使用其的有機電場發光元件

MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

(57) 摘要

本發明揭示了一種改善元件的發光效率、充分確保驅動穩定性、且具有簡單的構成的有機電場發光元件及其所使用的有機電場發光元件用材料。本發明的有機電場發光元件用材料含有吡啶卡唑骨架與碳硼烷化合物，碳硼烷環化合物具有一個或兩個以上的與吡啶卡唑骨架直接或經由二價基而鍵結的碳硼烷基。又，一種有機電場發光元件，其於積層於基板上的陽極與陰極之間具有含發光層有機層，有機層的至少一層含有有機電場發光元件用材料。且，有機電場發光元件包含所述有機電場發光元件用材料作為含有磷光發光性摻雜物與主體材料的發光層的主體材料。

An organic electroluminescent device and a material for the organic electroluminescent device disclosed, wherein the organic electroluminescent device improves luminous efficiency of a device, sufficiently ensures driving stability, and has a simple structure. The material for the organic electroluminescent device includes an indolocarbazole skeleton, and a carborane compound having one or two or more carborane groups bonded to the indolocarbazole skeleton directly or through a divalent group. In addition, the organic electroluminescent device has an organic layer that includes a luminescent layer between an anode and a cathode laminated on a substrate, wherein at least one layer of the organic layer includes the material for the organic electroluminescent device. In addition, the organic electroluminescent device includes the material for the organic electroluminescent device as a host material of a luminescent layer containing a phosphorescent dopant and the host material.



- 1 . . . 基板
- 2 . . . 陽極
- 3 . . . 電洞注入層
- 4 . . . 電洞輸送層
- 5 . . . 發光層
- 6 . . . 電子輸送層
- 7 . . . 陰極

圖1

發明摘要

※ 申請案號：

104109771

※ 申請日：

104.3.24

※IPC 分類：

C07F5/02 (2006.01)
C09K11/06
H01L51/50

【發明名稱】有機電場發光元件用材料及使用其的有機電場發光元件

MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE
USING THE SAME

【中文】

本發明揭示了一種改善元件的發光效率、充分確保驅動穩定性、且具有簡單的構成的有機電場發光元件及其所使用的有機電場發光元件用材料。本發明的有機電場發光元件用材料含有吡啶唑骨架與碳硼烷化合物，碳硼烷環化合物具有一個或兩個以上的與吡啶唑骨架直接或經由二價基而鍵結的碳硼烷基。又，一種有機電場發光元件，其於積層於基板上的陽極與陰極之間具有含發光層有機層，有機層的至少一層含有有機電場發光元件用材料。且，有機電場發光元件包含所述有機電場發光元件用材料作為含有磷光發光性摻雜物與主體材料的發光層的主體材料。

【英文】

An organic electroluminescent device and a material for the organic electroluminescent device disclosed, wherein the organic electroluminescent device improves luminous efficiency of a device,

sufficiently ensures driving stability, and has a simple structure. The material for the organic electroluminescent device includes an indolocarbazole skeleton, and a carborane compound having one or two or more carborane groups bonded to the indolocarbazole skeleton directly or through a divalent group. In addition, the organic electroluminescent device has an organic layer that includes a luminescent layer between an anode and a cathode laminated on a substrate, wherein at least one layer of the organic layer includes the material for the organic electroluminescent device. In addition, the organic electroluminescent device includes the material for the organic electroluminescent device as a host material of a luminescent layer containing a phosphorescent dopant and the host material.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：基板

2：陽極

3：電洞注入層

4：電洞輸送層

5：發光層

6：電子輸送層

7：陰極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 有機電場發光元件用材料及使用其的有機電場發光元件

MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種使用碳硼烷化合物作為有機電場發光元件用材料的有機電場發光元件，詳細而言，本發明是有關於一種對含有有機化合物的發光層施加電場而放出光的薄膜型裝置。

【先前技術】

【0002】 通常，作為有機電場發光元件（以下稱為有機電致發光（Electroluminescence，EL）元件）的最簡單的結構，包含發光層及夾持該層的一對對向電極。即，於有機 EL 元件中，利用如下現象：若於兩電極間施加電場，則自陰極注入電子，自陽極注入電洞，該些於發光層中再結合而放出光。

【0003】 近年，使用有機薄膜的有機 EL 元件正被開發。尤其是為了提高發光效率，以提高自電極注入載子的效率為目的而進行電極種類的最佳化，藉由開發於電極間設置含有芳香族二胺的電洞輸送層與含有 8-羥基喹啉鋁錯合物（Alq₃）的發光層作為薄膜的元件，於現有的使用蔥等單晶的元件相比，發光效率得以大幅

5

改善，因此旨在於具有自發光・高速響應性等特徵的高性能平板中加以實用化而逐漸發展。

【0004】 又，作為提高元件的發光效率的嘗試，業界亦正研究使用磷光而非螢光。以所述設置有含有芳香族二胺的電洞輸送層與含有 Alq₃ 的發光層的元件為首的多數元件是利用螢光發光者，但藉由使用磷光發光、即利用來自三重激發態的發光，於現有的使用螢光(單重態)的元件相比，可期待將效率提高 3 倍~4 倍左右。為了該目的而一直研究以香豆素衍生物或二苯甲酮衍生物作為發光層，但僅獲得極低的亮度。又，作為利用三重態的嘗試，而一直研究使用銻錯合物，但此亦未達到高效率的發光。近年，以發光的高效率化或長壽命化為目的，正以銻錯合物等有機金屬錯合物為中心而進行大量研究。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]WO01/041512 A1

[專利文獻 2]日本專利特開 2001-313178 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2005-162709 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2005-166574 號公報

[專利文獻 5]WO2013/094834 A1

[專利文獻 6]US2009/0167162 A1

[非專利文獻]

【0006】 [非專利文獻 1]「美國化學學會志 (J. Am. Chem. Soc.)」

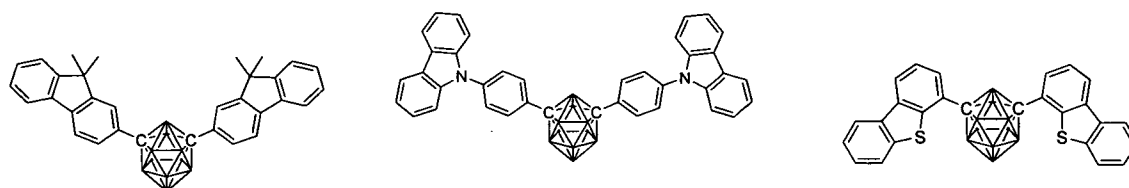
2012, 134, 17982-17990

【0007】 爲了獲得高發光效率，所使用的主體材料與所述摻雜物材料同時變得重要。作爲主體材料而提出的具有代表性者可列舉專利文獻 1、專利文獻 2 所介紹的咔唑化合物的 4,4'-雙(9-咔唑基)聯苯 (4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl, CBP)。於將 CBP 用作以三(2-苯基吡啶)銦錯合物 (Ir(ppy)_3) 爲代表的綠色磷光發光材料的主體材料的情形時，由於 CBP 具有容易流失電洞而不易流失電子的特性，電荷注入平衡受到破壞，過量的電洞向電子輸送層側流出，結果來自 Ir(ppy)_3 的發光效率降低。

【0008】 如上所述，爲了有機 EL 元件獲得高發光效率，需要具有高的三重激發能、且可於兩電荷（電洞・電子）注入輸送特性方面取得平衡的主體材料。進而，期待電化學性穩定、同時具備高耐熱性與優異的非晶穩定性的化合物，要求進一步改良。

【0009】 於專利文獻 3、專利文獻 4、專利文獻 5、專利文獻 6 及非專利文獻 1 中，揭示有如以下所示的碳硼烷化合物。

【0010】 [化 1]



【發明內容】

【0011】 爲了將有機 EL 元件應用於平板顯示器等顯示元件，需

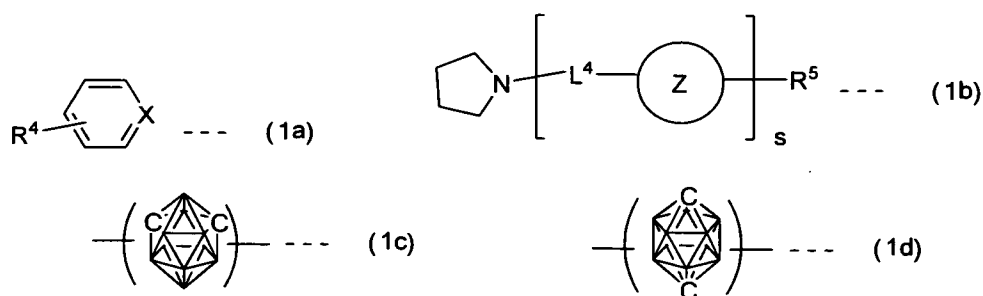
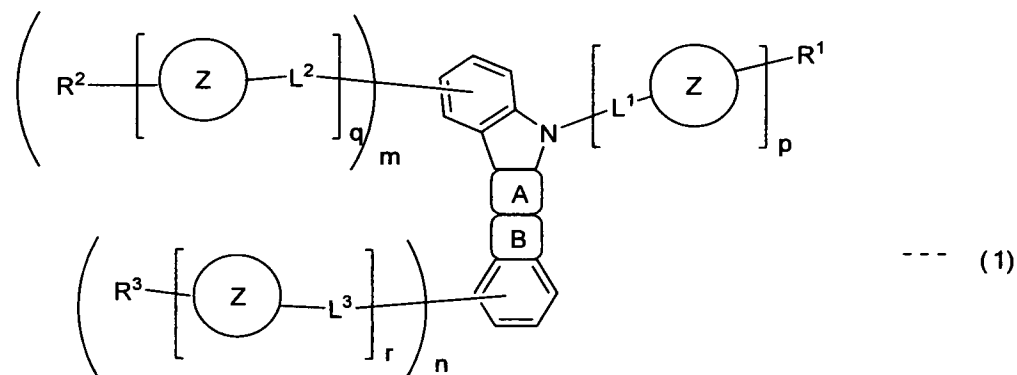
5

改善元件的發光效率，同時充分確保驅動時的穩定性。本發明鑒於所述現狀，目的在於提供一種高效率且具有高的驅動穩定性的實用上有用的有機 EL 元件及適合其的化合物。

【0012】 本發明者等人銳意研究的結果，發現藉由將於吡啶基上鍵結至少一個以上的碳硼烷基而得的化合物用於有機 EL 元件，而表現出優異的特性，從而完成本發明。

【0013】 本發明是一種含有通式 (1) 所表示的碳硼烷化合物的有機電場發光元件用材料。

[化 2]



【0014】 此處，環 A 表示與鄰接環於任意位置進行縮合的式 (1a) 所表示的芳香族環，環 B 表示具有取代基的含氮 5 員環與鄰接環

於任意位置進行縮合的式 (1b) 所表示的雜環，X 表示次甲基或氮原子。環 Z 表示式 (1c) 或式 (1d) 所表示的 $C_2B_{10}H_{10}$ 的二價碳硼烷基，於分子內存在多個環 Z 的情形時，可相同，亦可不同。p、q、r、s 表示重複數，m、n 表示取代數。p、q、r、s 及 m、n 為 0~5 的整數。其中， $q \times m$ 、 $r \times n$ 、p 及 s 中任一者為 1 以上的整數。

L^1 、 L^4 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6~碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3~碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自該經取代或未經取代的芳香族烴基及該經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個~6 個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

L^2 、 L^3 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6~碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3~碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該經取代或未經取代的芳香族烴基及該經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個~6 個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

R^1 、 R^5 分別獨立表示氫、經取代或未經取代的碳數 6~碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3~碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自該經取代或未經取代的芳香族烴基及該經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個~6 個連結而

構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

R^2 、 R^3 、 R^4 分別獨立表示氫、經取代或未經取代的碳數 6～碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該經取代或未經取代的芳香族烴基及該經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0015】 本發明的較佳態樣為，於通式 (1) 中，X 為次甲基，環 Z 為式 (1c) 所表示的 $C_2B_{10}H_{10}$ 的二價碳硼烷基，或者 q 及 r 為 0 的整數。

【0016】 較佳為 L^1 、 L^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， L^2 、 L^3 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

【0017】 更佳為 L^1 、 L^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， L^2 、 L^3 分別獨立為經取代

或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

【0018】 較佳為 R^1 、 R^5 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， R^2 、 R^3 、 R^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

【0019】 又，本發明是有關於在基板上積層陽極、有機層及陰極而成的有機電場發光元件中，具有含有所述有機電場發光元件用材料的有機層的有機電場發光元件。

【0020】 進而，含有所述有機電場發光元件用材料的有機層較佳為含有磷光發光摻雜物。且理想為磷光發光摻雜物的發光波長於 600 nm 以下具有發光最大波長。

【0021】 本發明的有機電場發光元件用材料採用至少一個以上的碳硼烷基或包含其的基鍵結於吡啶啞環上的結構。具有此種結構特徵的碳硼烷化合物中，影響電子注入輸送性的最低未佔用分子軌域（Lowest Unoccupied Molecular Orbital，LUMO）分佈於碳硼烷基上，影響電洞注入輸送性的最高佔用分子軌域（Highest Occupied Molecular Orbital，HOMO）分別分佈於吡啶啞基上。

因此，藉由改變碳硼烷基的個數、取代於碳硼烷基或吡啶啞環上的取代基的種類或個數，可以高水準控制電荷注入輸送性。進而，由於具有對於封閉摻雜物的最低三重激發能（T1 能量）而言充分高的 T1 能量，因此可實現來自摻雜物的高效率的發光。根據以上特徵，藉由將其用於有機 EL 元件，可達成元件的驅動電壓的降低及高的發光效率。

又，由於本發明的有機電場發光元件用材料表現出良好的非晶特性與高的熱穩定性，同時於激發狀態下極為穩定，因此使用其的有機 EL 元件的驅動壽命延長，而具有實用水準的耐久性。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 是表示有機 EL 元件的一結構例的剖面圖。

圖 2 表示本發明的碳硼烷化合物的核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）圖表。

【實施方式】

【0023】 本發明的有機電場發光元件用材料是所述通式（1）所表示的碳硼烷化合物。認為該碳硼烷化合物藉由具有吡啶啞環與至少一個以上的碳硼烷基，而發揮所述優異的效果。

【0024】 於各式中， L^1 、 L^4 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6～碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者連結芳香族基。

【0025】 此處，連結芳香族基是選自所述芳香族烴基、及芳香族

雜環基的芳香族基的芳香族環的 2 個～6 個連結而構成的連結成鏈狀的芳香族基。該連結芳香族基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，連結的芳香族環可相同，亦可不同。該連結芳香族基的說明與 L^2 、 L^3 、及 $R^1 \sim R^5$ 中的連結芳香族基的說明相同。

【0026】 L^2 、 L^3 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6～碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族烴基及芳香族雜環基的芳香族基的芳香族環的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。於分子內存在多個 $L^1 \sim L^4$ 的情形時可相同，亦可不同。

【0027】 於各式中， R^1 、 R^5 分別獨立表示氫、或者經取代或未經取代的碳數 6～碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族烴基及芳香族雜環基的芳香族基的芳香族環的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

【0028】 R^2 、 R^3 、 R^4 分別獨立表示氫、或者經取代或未經取代的碳數 6～碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及芳香族雜環基的芳香族基的芳香族環的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。於分子內存在多個 R^2 、 R^3 的情形時可相同，亦可不同。

【0029】 $L^1 \sim L^4$ 及 $R^1 \sim R^5$ 的說明中，作為未經取代的芳香族烴基的具體例，可列舉：自苯、萘、蒽、蔥、菲、聯伸三苯、聯伸四苯、螢蔥、芘、蒾等芳香族烴化合物、或該些化合物的多個連

結而成的芳香族烴化合物中去除氫而生成的基，較佳為自苯、萘、蒽、菲、或聯伸三苯中去除氫而產生的基。

【0030】 作為未經取代的芳香族雜環基的具體例，可列舉：自吡啶、嘧啶、三嗪、喹啉、異喹啉、喹噁啉、喹啉、噻啶、呋啶、吡啶、氮呋、三苯并氮呋、吩嗪、啡噁嗪、啡噻嗪、二苯并磷雜環戊二烯（dibenzophosphole）、二苯并硼雜環戊二烯（dibenzoborole）等芳香族雜環化合物、或該些化合物的多個連結而成的芳香族雜環化合物中去除氫而生成的連結基，較佳為自吡啶、嘧啶、三嗪、呋啶中去除氫而生成的基。再者，於 L^2 、 L^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為芳香族雜環基的情形或者包含其的連結芳香族基的情形時，因芳香族雜環基的碳數為 3~18，故除了所述基團以外，亦可為自碳數 17~碳數 18 的芳香族雜環化合物、例如吡啶呋啶中去除氫而生成的基。

【0031】 自芳香族烴化合物或芳香族雜環化合物的多個連結而成的芳香族化合物中去除氫而生成的連結芳香族基是連結 2 個~6 個芳香族環而構成的基，所連結的芳香族環可相同，亦可不同，亦可含有芳香族烴基與芳香族雜環基的兩者。所連結的芳香族環的個數較佳為 2~4，更佳為 2 或 3。

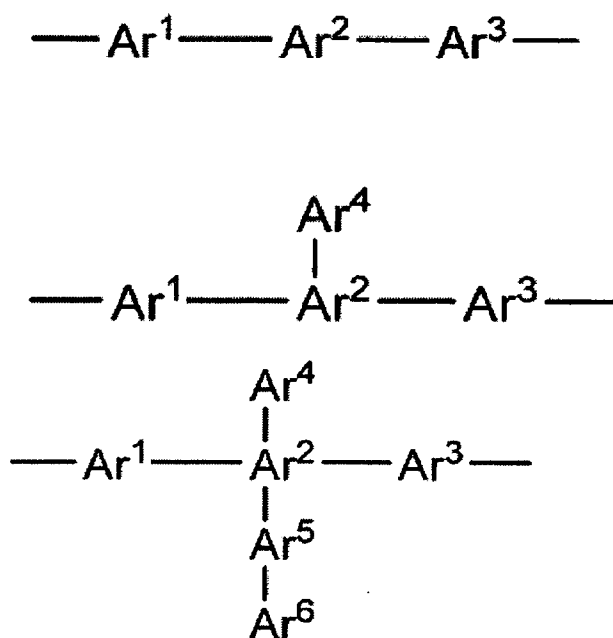
【0032】 作為所述連結芳香族基的具體例，可列舉：自聯苯、聯三苯、苯基萘、二苯基萘、苯基蒽、二苯基蒽、二苯基蒽、聯吡啶、聯嘧啶、聯三嗪、雙呋啶、苯基吡啶、苯基嘧啶、苯基三嗪、苯基呋啶、二苯基吡啶、二苯基三嗪、雙呋啶基苯等中去除氫而

生成的基。

【0033】 所述芳香族烴基、芳香族雜環基或連結芳香族基可具有取代基，於具有取代基的情形時，作為較佳的取代基，為碳數 1～碳數 12 的烷基、碳數 1～碳數 12 的烷氧基、或乙醯基。更佳為碳數 1～碳數 4 的烷基、碳數 1～碳數 2 的烷氧基、或乙醯基。

【0034】 此處，於所述連結芳香族基為二價基的情形時，例如可以下式所表示，且以直鏈狀、或支鏈狀進行連結。

[化 3]



(Ar¹～Ar⁶ 為未經取代的芳香族烴環或芳香族雜環)

【0035】 於各式中，p、q、r、s 表示重複數，且表示 0～5 的整數。又，m、n 表示取代數，且表示 0～5 的整數。其中，q×m、r×n、p 及 s 中任一者為 1 以上的整數。

較佳為 $(m+n)$ 為 0~3 的整數，更佳為 $(m+n) = 0 \sim 1$ 。p 與 s 較佳為任一者或兩者為 1 以上的整數。環 Z 的個數較佳為 1 或 2。

【0036】 通式 (1) 中，環 A 表示於鄰接環的任意位置進行縮合的式 (1a) 所表示的芳香族環。環 B 表示於鄰接環的任意位置進行縮合的式 (1b) 所表示的雜環，含氮的 5 員環與鄰接環進行縮合。

【0037】 於式 (1a) 中，X 表示次甲基或氮原子，較佳為次甲基。

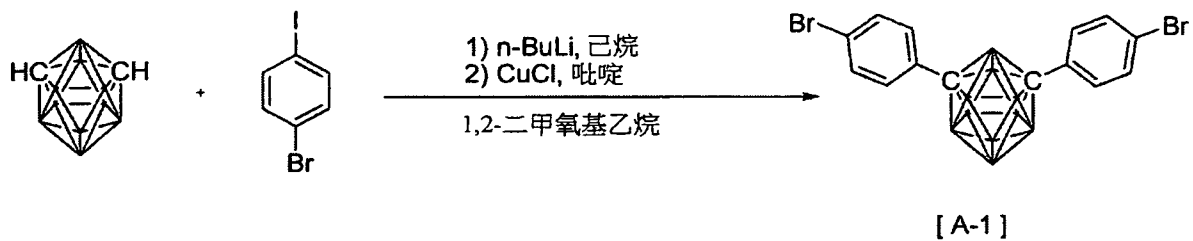
【0038】 各式中，環 Z 表示式 (1c)、或式 (1d) 所表示的二價碳硼烷基 ($C_2B_{10}H_{10}$)。式 (1c)、式 (1d) 所具有的 2 個結合鍵可自構成碳硼烷骨架的 C 產生，亦可自 B 產生，較佳為自 C 產生。

【0039】 於式 (1c)、式 (1d) 所表示的碳硼烷基中，較佳為式 (1c) 所表示的碳硼烷基。

【0040】 通式 (1) 所表示的碳硼烷化合物可根據目標化合物的結構選擇原料，並使用公知的方法進行合成。

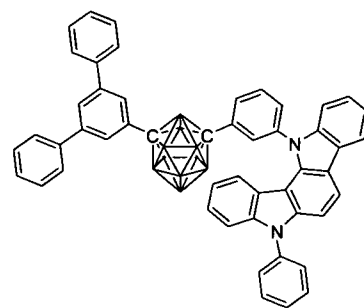
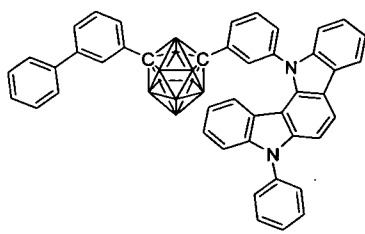
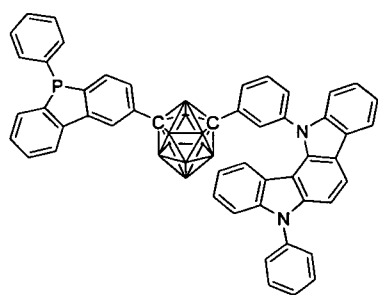
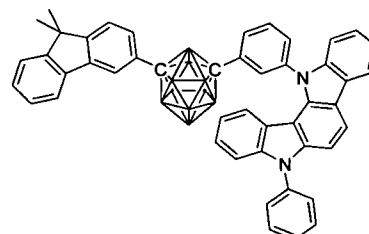
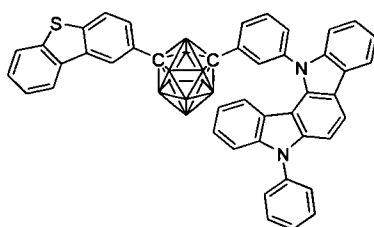
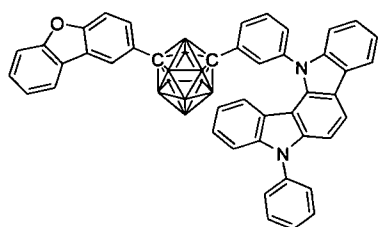
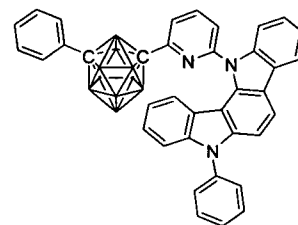
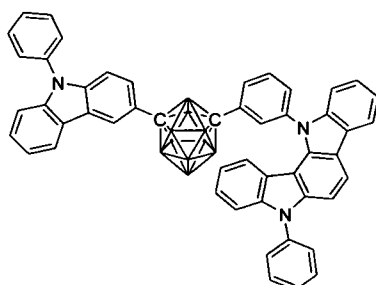
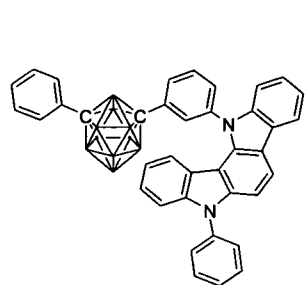
【0041】 可以「有機金屬化學雜誌 (Journal of Organometallic Chemistry)」,1993, 462, p19-29 中所示的合成例為參考，藉由以下的反應式合成 (A-1)。

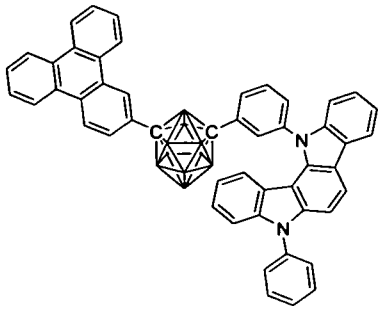
[化 4]



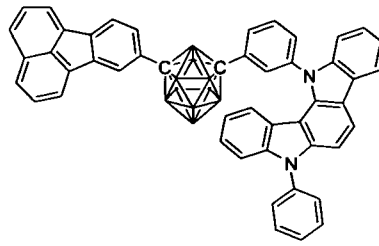
【0042】 將通式(1)所表示的碳硼烷化合物的具體例示於以下，但本發明的有機電場發光元件用材料並不限定於該些。

【0043】 [化 5]

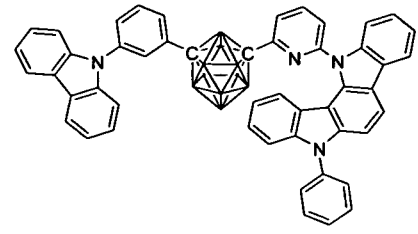




10

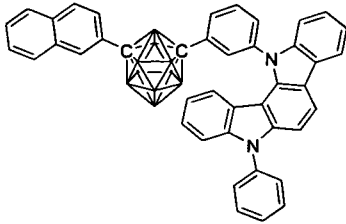


11

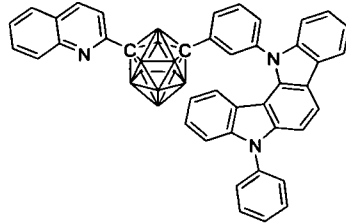


12

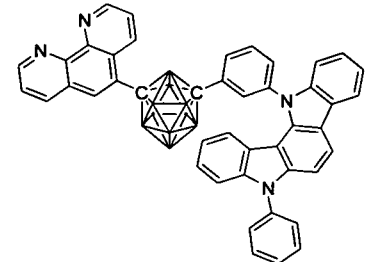
[化 6]



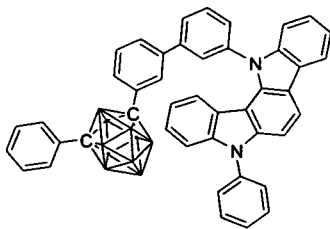
13



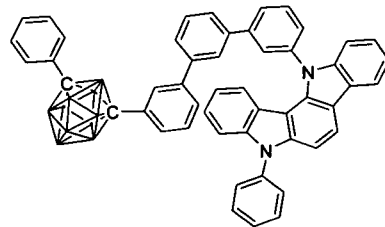
14



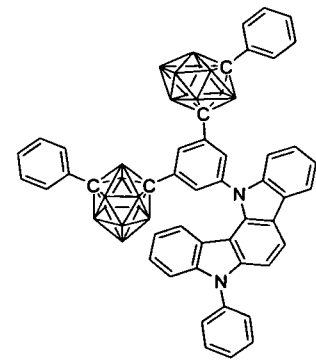
15



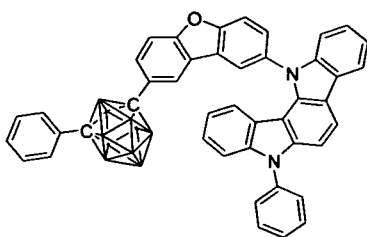
16



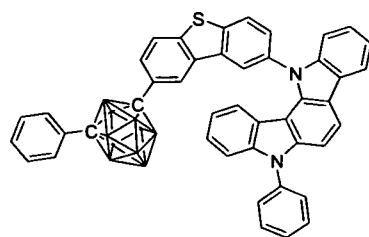
17



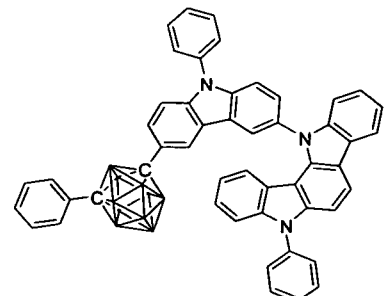
18



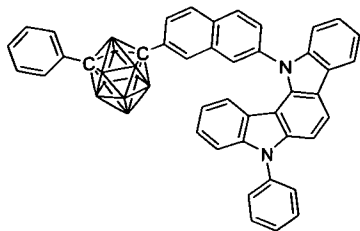
19



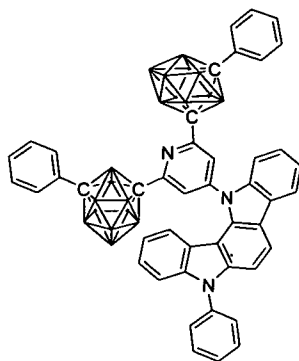
20



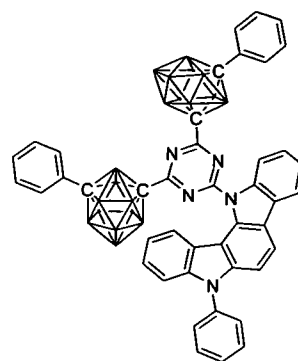
21



22

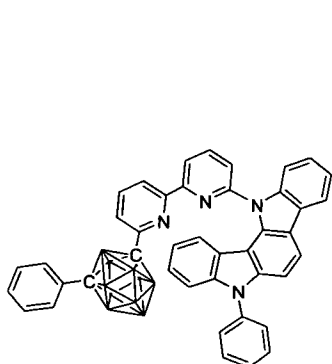


23

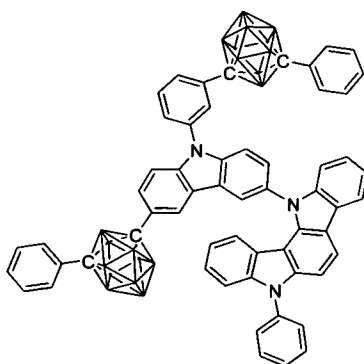


24

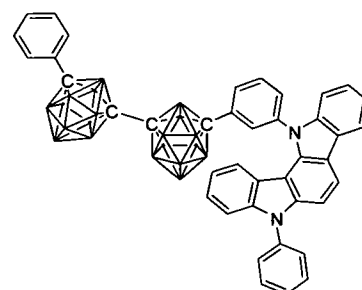
[化 7]



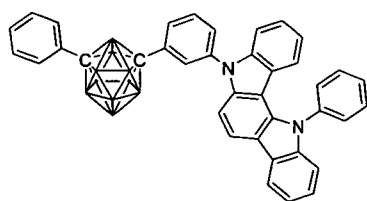
25



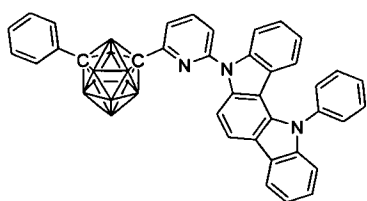
26



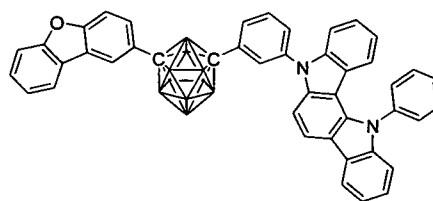
27



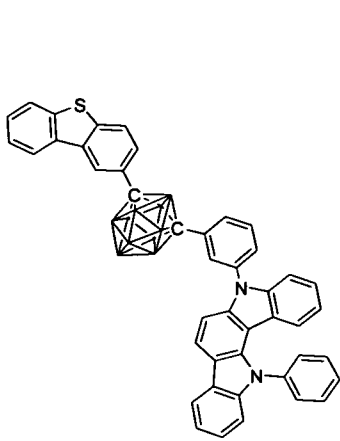
28



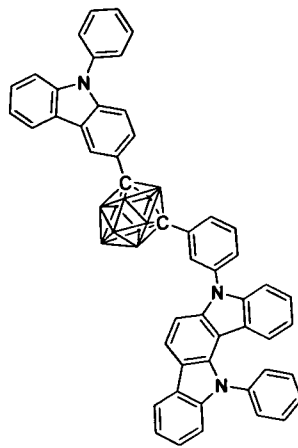
29



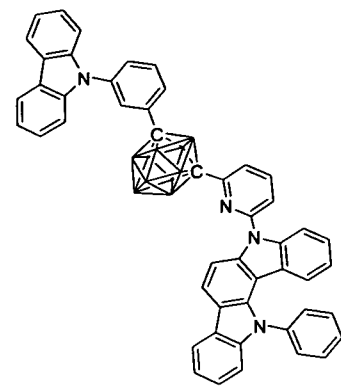
30



28-2

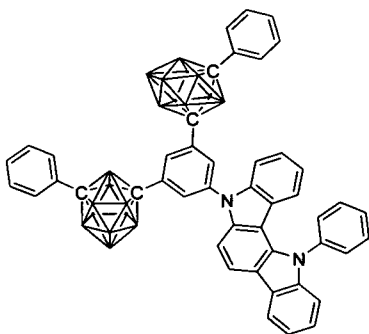


29-2

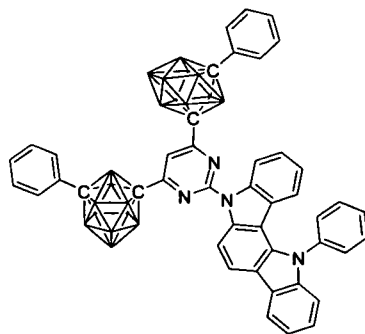


30-2

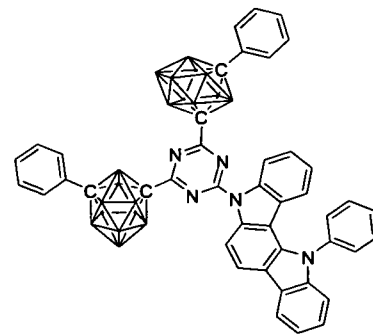
[化 8]



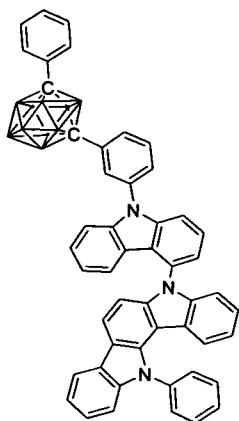
31



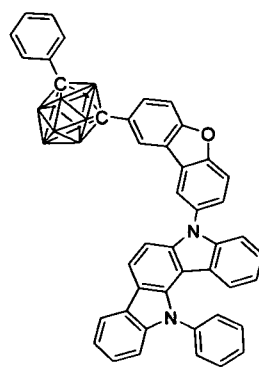
32



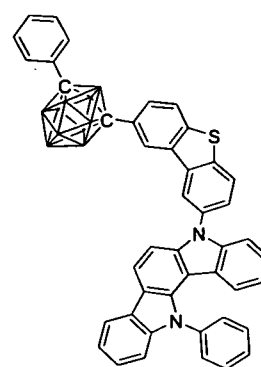
33



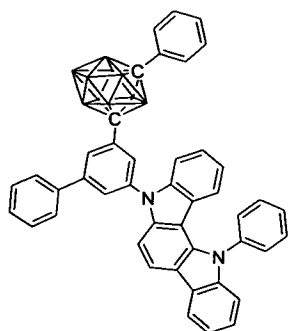
34



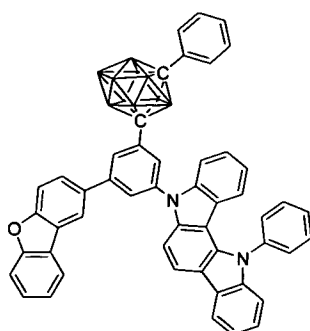
35



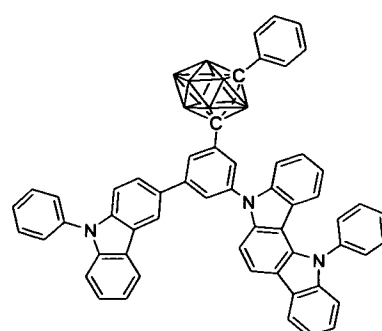
36



37

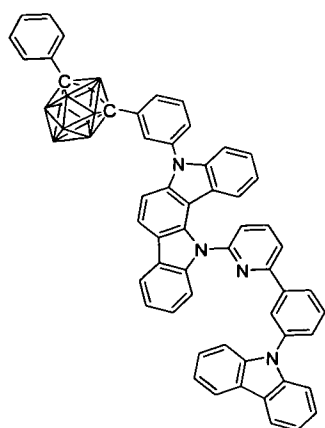


38

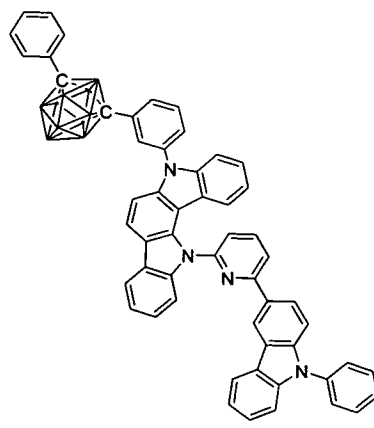


39

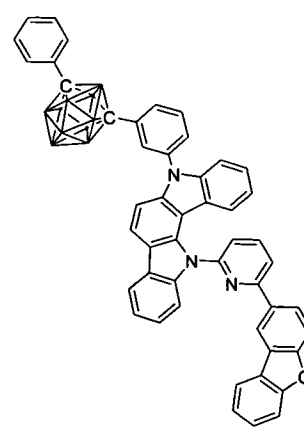
[化 9]



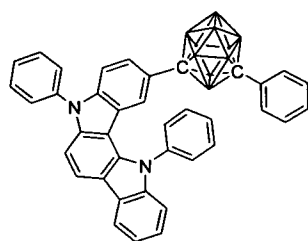
40



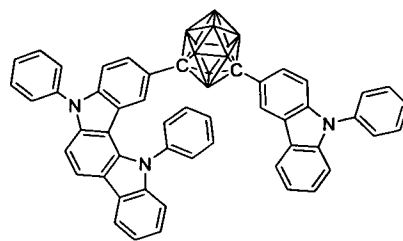
41



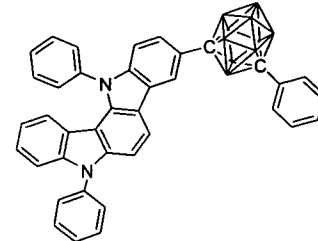
42



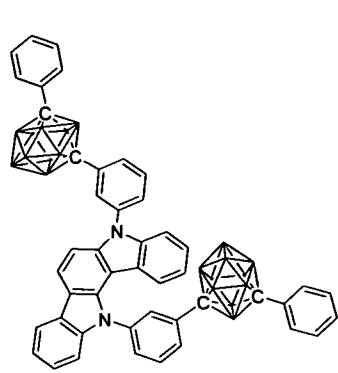
43



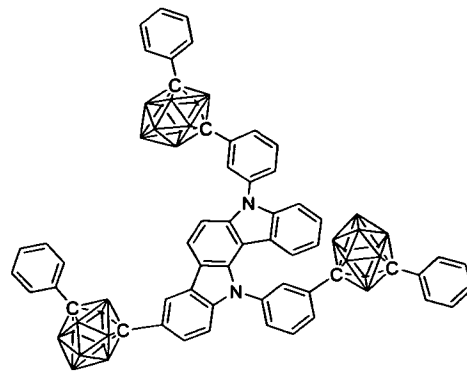
44



45

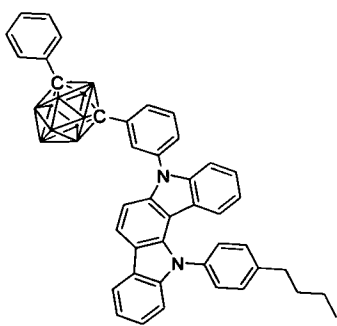


46

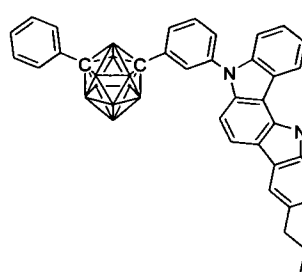


47

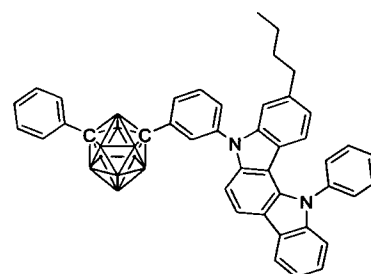
[化 10]



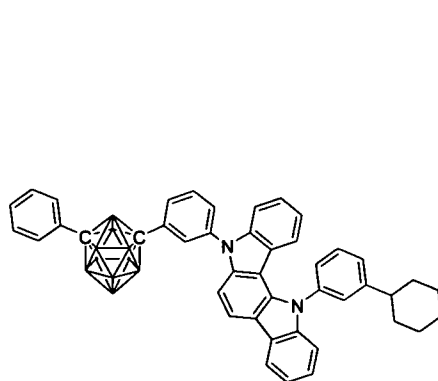
48



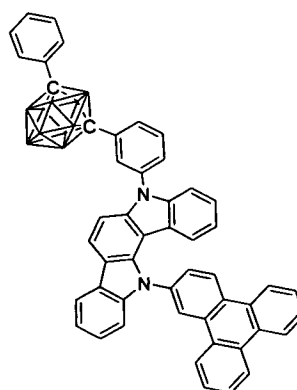
49



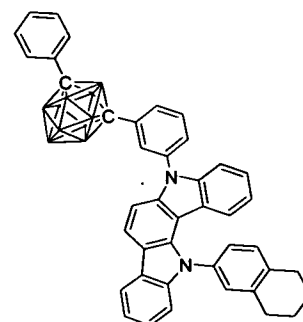
50



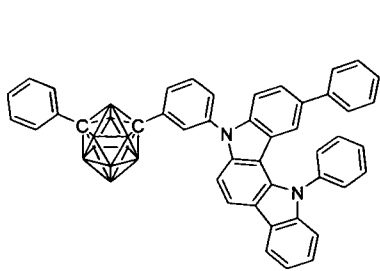
51



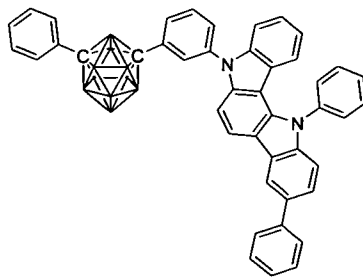
52



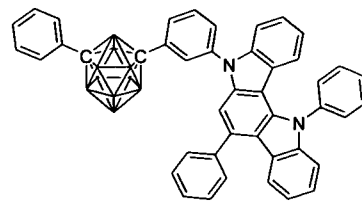
53



54

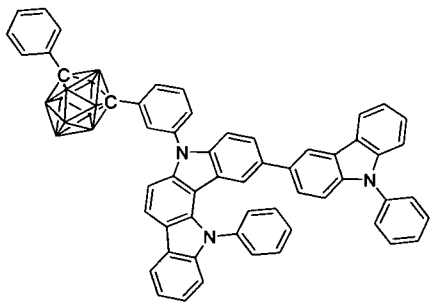


55

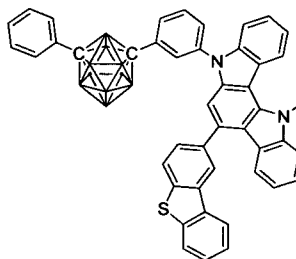


56

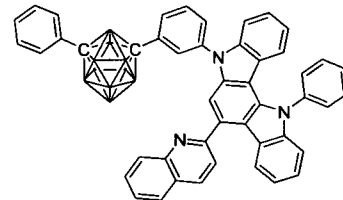
[化 11]



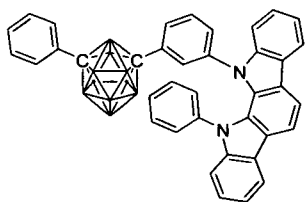
57



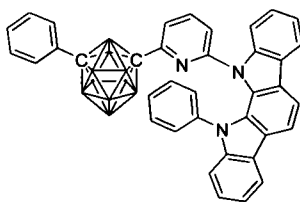
58



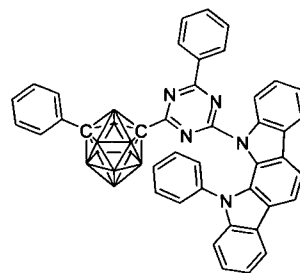
59



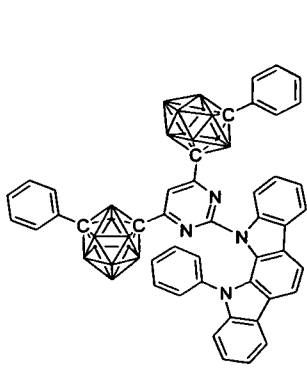
60



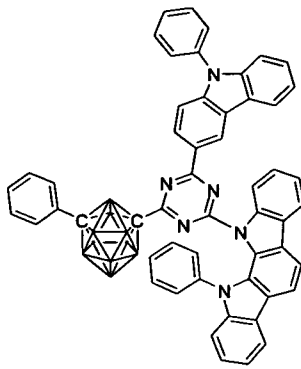
61



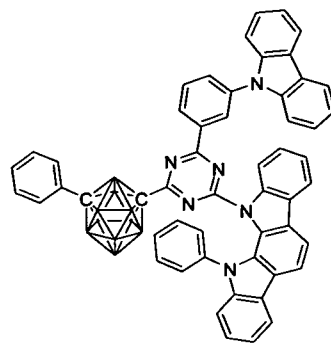
62



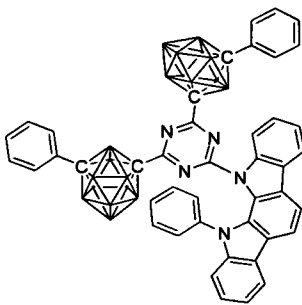
63



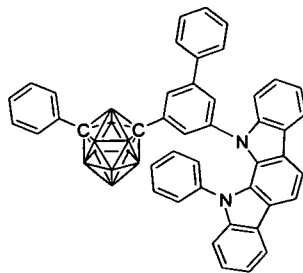
64



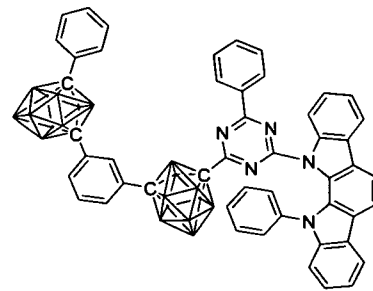
65



66

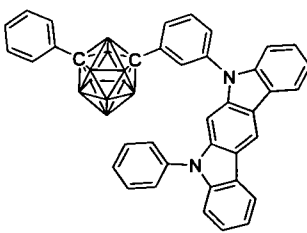


67

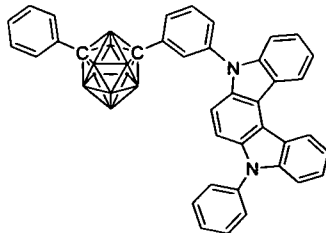


68

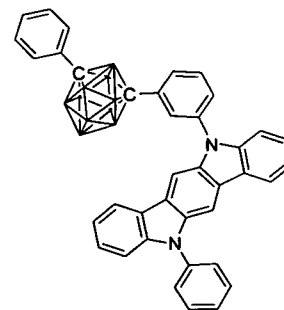
[化 12]



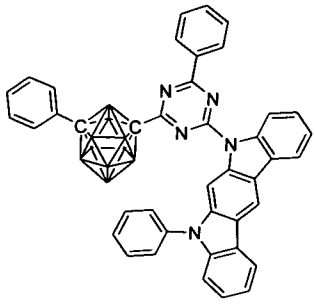
69



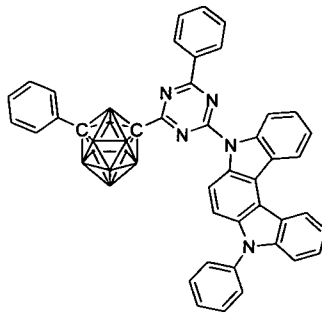
70



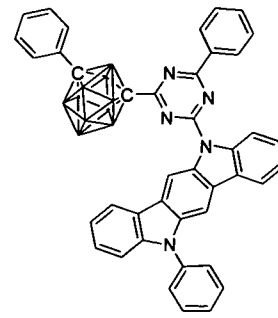
71



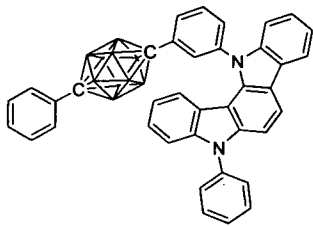
72



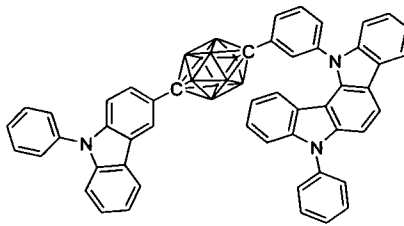
73



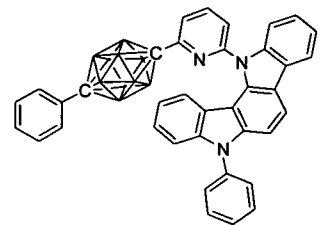
74



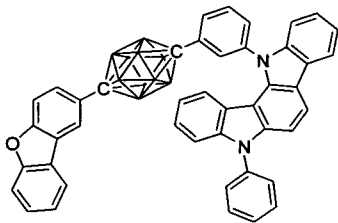
75



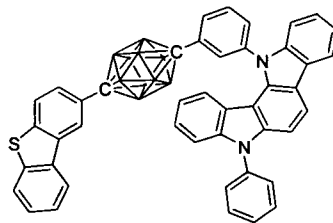
76



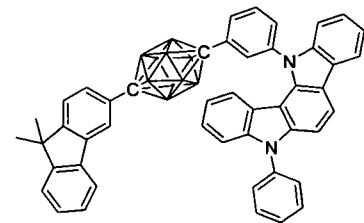
77



78

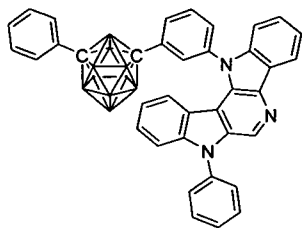


79



80

[化 13]



81

【0044】 本發明的有機電場發光元件用材料含有通式(1)所表示的碳硼烷化合物(亦稱為本發明的碳硼烷化合物或本發明的材料)。藉由使於基板上積層陽極、多層有機層及陰極而成的有機EL元件的至少一層有機層含有本發明的碳硼烷化合物，可提供優異的有機電場發光元件。作為使之含有的有機層，適合的是發光層、電子輸送層或電洞阻擋層。此處，於用於發光層的情形時，除了可用作含有螢光發光、延遲螢光發光或磷光發光性摻雜物的發光層的主體材料以外，亦可將本發明的碳硼烷化合物用作放射螢光及延遲螢光的有機發光材料。於用作放射螢光及延遲螢光的有機發光材料的情形時，較佳為使用激發單重態能量、激發三重態能量中的至少任一者具有高於本發明的碳硼烷化合物的值的其他有機化合物作為主體材料。尤佳為含有本發明的碳硼烷化合物作為含有磷光發光摻雜物的發光層的主體材料。

【0045】 繼而，對使用本發明的有機電場發光元件用材料的有機EL元件進行說明。

【0046】 本發明的有機EL元件於積層於基板上的陽極與陰極之間具有含有至少一層發光層有機層，且至少一層有機層含有本發明的有機電場發光元件用材料。有利的是於發光層中同時含有磷光發光摻雜物與本發明的有機電場發光元件用材料。

【0047】 繼而，一面參照圖式，一面對本發明的有機EL元件的結構進行說明，但本發明的有機EL元件的結構並不受任何圖示者所限定。

【0048】 圖 1 是表示用於本發明的通常的有機 EL 元件的結構例的剖面圖，1 表示基板，2 表示陽極，3 表示電洞注入層，4 表示電洞輸送層，5 表示發光層，6 表示電子輸送層，7 表示陰極。於本發明的有機 EL 元件中，亦可與發光層鄰接而具有激子阻擋層，又，亦可於發光層與電洞注入層之間具有電子阻擋層。激子阻擋層可插入至發光層的陽極側、陰極側中的任一側，亦可同時插入至兩側。於本發明的有機 EL 元件中，含有基板、陽極、發光層及陰極作為必需層，必需層以外的層可具有電洞注入輸送層、電子注入輸送層，進而可於發光層與電子注入輸送層之間具有電洞阻擋層。再者，電洞注入輸送層是指電洞注入層與電洞輸送層中的任一者或兩者，電子注入輸送層是指電子注入層與電子輸送層中的任一者或兩者。

【0049】 再者，亦可為與圖 1 相反的結構，即，亦可於基板 1 上依序積層陰極 7、電子輸送層 6、發光層 5、電洞輸送層 4、及陽極 2，於此情形時，亦可視需要而添加或省略層。

【0050】 -基板-

本發明的有機 EL 元件較佳為由基板支持。該基板並無特別限制，自先前起有機 EL 元件所慣用者即可，例如，可使用含有玻璃、透明塑膠、石英等者。

【0051】 -陽極-

作為有機 EL 元件中的陽極，較佳可使用以功函數大（4 eV 以上）的金屬、合金、導電性化合物及該些的混合物作為電極物

質者。作為此種電極物質的具體例，可列舉 Au 等金屬、CuI、氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等導電性透明材料。又，亦可使用 IDIXO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) 等非晶質且可製作透明導電膜的材料。陽極可藉由蒸鍍或濺鍍等方法使該些電極物質形成薄膜，並藉由光微影法形成所需形狀的圖案，或者於不甚需要圖案精度的情形時 (100 μm 以上左右)，亦可於所述電極物質的蒸鍍或濺鍍時經由所需形狀的遮罩形成圖案。或者於使用如有機導電性化合物般可塗佈的物質的情形時，亦可使用印刷方式、塗佈方式等濕式成膜法。於自該陽極擷取發光的情形時，理想為使透過率大於 10%，又，作為陽極的片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下。進而，膜厚亦取決於材料，但通常於 10 nm~1000 nm、較佳為於 10 nm~200 nm 的範圍內選擇。

【0052】 -陰極-

另一方面，作為陰極，使用以功函數小 (4 eV 以下) 的金屬 (稱為電子注入性金屬)、合金、導電性化合物及該些的混合物作為電極物質者。作為此種電極物質的具體例，可列舉：鈉、鈉-鉀合金、鎂、鋰、鎂/銅混合物、鎂/銀混合物、鎂/鋁混合物、鎂/銦混合物、鋁/氧化鋁 (Al_2O_3) 混合物、銦、鋰/鋁混合物、稀土金屬等。該些中，就電子注入性及對氧化等的耐久性的方面而言，較佳為電子注入性金屬、與作為功函數的值大於其且穩定的金屬的第二金屬的混合物，例如，鎂/銀混合物、鎂/鋁混合物、鎂/銦混合物、鋁/氧化鋁 (Al_2O_3) 混合物、鋰/鋁混合物、鋁等。陰極

可藉由利用蒸鍍或濺鍍等方法使該些電極物質形成薄膜而製作。又，作為陰極的片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下，膜厚通常於 10 nm ~ 5 μm 、較佳為於 50 nm ~ 200 nm 的範圍內選擇。再者，為了使發出的光透過，若有機 EL 元件的陽極或陰極中的任一者為透明或半透明，則發光亮度提高而較佳。

【0053】 又，藉由陰極中將所述金屬以 1 nm ~ 20 nm 的膜厚製作後，將陽極的說明中所列舉的導電性透明材料製作於其上，可製作透明或半透明的陰極，藉由應用此方法，可製作陽極與陰極兩者具有透過性的元件。

【0054】 -發光層-

發光層是藉由分別自陽極及陰極注入的電洞及電子再結合而產生激子後進行發光的層，發光層中含有有機發光材料與主體材料。

於發光層為螢光發光層的情形時，螢光發光材料可單獨使用至少一種螢光發光材料，但較佳為將螢光發光材料用作螢光發光摻雜物，且含有主體材料。

【0055】 作為發光層中的螢光發光材料，可使用本發明的碳硼烷化合物，但由於根據大量專利文獻等而可知，因此亦可自該些中選擇。例如可列舉：以苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、聚苯基衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘醌亞胺衍生物、香豆素衍生物、縮合芳香族化合物、紫環酮衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、

醛連氮 (aldazine) 衍生物、吡咯啉衍生物、環戊二烯衍生物、雙苯乙烯基蒽衍生物、喹吡啉酮衍生物、吡咯并吡啉衍生物、噻二唑并吡啉衍生物、苯乙烯基胺衍生物、二酮基吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基 (dimethyldiyne) 化合物、8-羥基喹啉 (quinolinol) 衍生物的金屬錯合物或吡咯亞甲基衍生物的金屬錯合物、稀土錯合物、過渡金屬錯合物為代表的各種金屬錯合物等；聚噻吩、聚苯、聚對苯乙烯 (polyphenylene vinylene) 等聚合物化合物、有機矽烷衍生物等。較佳可列舉縮合芳香族化合物、苯乙烯基化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、噁嗪化合物、吡咯亞甲基金屬錯合物、過渡金屬錯合物、鑷系元素 (lanthanoid) 錯合物，更佳可列舉稠四苯、芘、蒽、聯伸三苯、苯并[c]菲、苯并[a]蒽、稠五苯、芘、螢蒽、芴并螢蒽 (acenaphthofluoranthene)、二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[a]稠四苯、稠六苯、蒽嵌蒽、萘并[2,1-f]異喹啉、 α -萘并啡啉、菲并噁唑 (phenanthrooxazole)、喹啉并[6,5-f]喹啉、苯并萘并噻吩 (benzothiophanthrene) 等。該些可具有烷基、芳基、芳香族雜環基、二芳基胺基作為取代基。

【0056】 作為發光層中的螢光主體材料，可使用本發明的碳硼烷化合物，但由於根據大量專利文獻等而可知，因此亦可自該些中選擇。例如，可使用如下物質，但並無特別限定：萘、蒽、菲、芘、蒽、稠四苯、聯伸三苯、芘、螢蒽、芴、茚等具有縮合芳基環的化合物或其衍生物；N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物；以三(8-羥基喹啉)鋁 (III) 為首的金

屬螯合化類喹辛（oxinoid）化合物；二苯乙烯基苯衍生物等雙苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫環酮衍生物、環戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、呋唑衍生物、吡啶呋唑衍生物、三嗪衍生物；聚合物系中的聚對苯乙烯衍生物、聚對苯衍生物、聚萘衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噻吩衍生物等。

【0057】 於使用所述螢光發光材料作為螢光發光摻雜物且含有主體材料的情形時，螢光發光摻雜物於發光層中所含有的量可為 0.01 重量%~20 重量%的範圍，較佳為 0.1 重量%~10 重量%的範圍。

【0058】 通常，有機 EL 元件是自陽極、陰極兩電極向發光物質注入電荷而產生激發狀態的發光物質並使其發光。於電荷注入型有機 EL 元件的情形時，一般認為，所產生的激子中，25%被激發為單重激發態，剩餘 75%被激發為三重激發態。如「先進材料（Advanced Materials）」2009, 21, 4802-4806.所示可知，特定的螢光發光物質的能量藉由系間交叉等而向三重激發態躍遷後，藉由三重態-三重態湮滅或熱能的吸收，而向單重激發態進行反向系間交叉並放射螢光，從而表現出熱活化延遲螢光。於本發明的有機 EL 元件中亦可表現出延遲螢光。於此情形時，亦可包含螢光發光及延遲螢光發光兩者。但亦可發光的一部分或局部地為來自主體材料的發光。

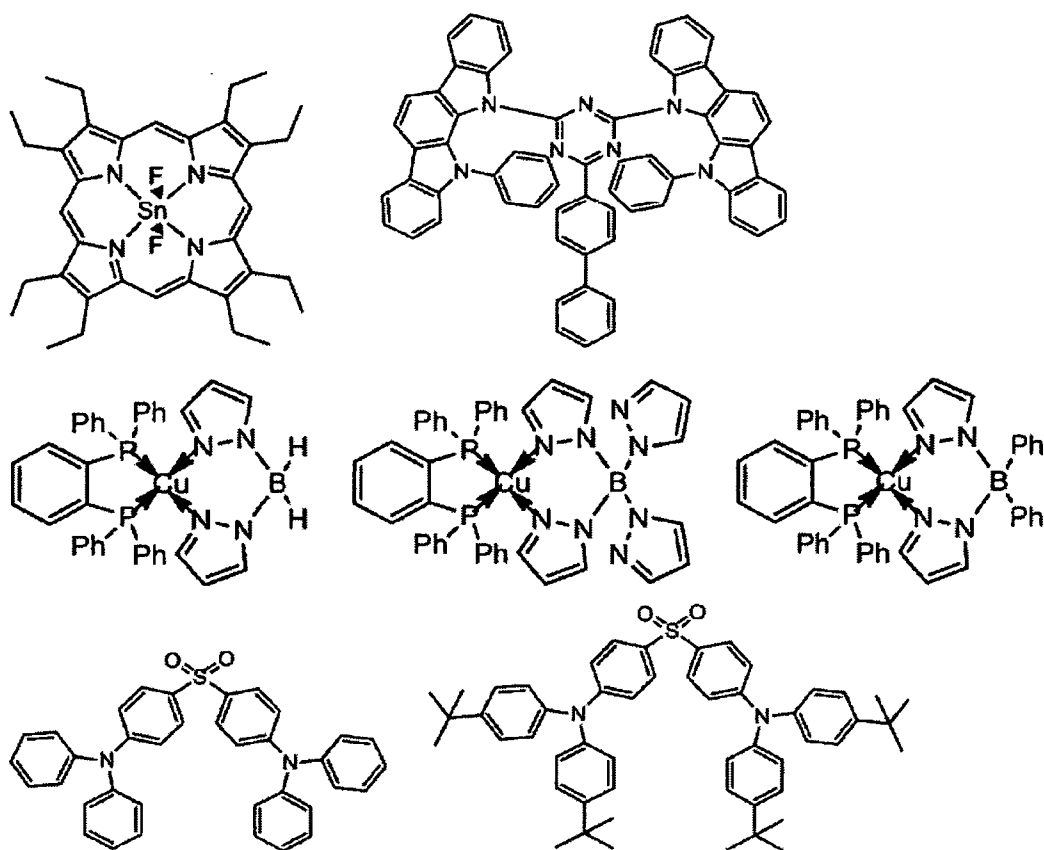
【0059】 於發光層為延遲螢光發光層的情形時，延遲發光材料可單獨使用至少一種延遲發光材料，但較佳為將延遲螢光材料用作延遲螢光發光摻雜物，且含有主體材料。

【0060】 作為發光層中的延遲螢光發光材料，可使用本發明的碳硼烷化合物，亦可自公知的延遲螢光發光材料中進行選擇。例如，可列舉錫錯合物、吡啶咪唑衍生物、銅錯合物、咪唑衍生物等。具體而言，可列舉以下的非專利文獻、專利文獻中所記載的化合物，但並不限定於該些化合物。

【0061】 1)「先進材料 (Adv. Mater.)」2009, 21, 4802-4806；2)「應用物理通訊 (Appl. Phys. Lett.)」98, 083302 (2011)；3)日本專利特開 2011-213643 號公報；4)「美國化學學會志 (J. Am. Chem. Soc.)」2012, 134, 14706-14709。

【0062】 以下例示延遲發光材料的具體的例，但並不限定於下述化合物。

【0063】 [化 14]



【0064】 於將所述延遲螢光發光材料用作延遲螢光發光摻雜物且含有主體材料的情形時，延遲螢光發光摻雜物於發光層中所含有的量可為 0.01 重量%~50 重量%的範圍，較佳為 0.1 重量%~20 重量%的範圍，更佳為 0.01%~10%的範圍。

【0065】 作為發光層中的延遲螢光主體材料，可使用本發明的碳硼烷化合物，亦可自該碳硼烷以外的化合物中進行選擇。例如，可使用如下物質，但並無特別限定：萘、蔥、菲、芘、蒽、稠四苯、聯伸三苯、茈、螢蔥、萸、茛等具有縮合芳基環的化合物或其衍生物；N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物；以三(8-羥基喹啉)鋁(III)為首的金屬螯合化類罈辛

化合物；二苯乙烯基苯衍生物等雙苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫環酮衍生物、環戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噁二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、呋唑衍生物、吡啶吡啶衍生物、三嗪衍生物；聚合物系中的聚對苯乙烯衍生物、聚對苯衍生物、聚萘衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物、聚噁吩衍生物、芳基矽烷衍生物等。

【0066】 於發光層為磷光發光層的情形時，發光層含有磷光發光摻雜物與主體材料。作為磷光發光摻雜物材料，可為含有包含選自鈦、銻、鈹、銀、銻、鐵、銻、鉑及金中的至少一種金屬的有機金屬錯合物者。

【0067】 作為較佳的磷光發光摻雜物，可列舉具有 Ir 等貴金屬元素作為中心金屬的 Ir(ppy)_3 等的錯合物類、 $\text{Ir(bt)}_2 \cdot \text{acac}_3$ 等的錯合物類、 PtOEt_3 等的錯合物類。將該些錯合物類的具體例示於以下，但並不限定於下述的化合物。

【0068】 [化 15]

發光層的材料亦可為該碳硼烷化合物以外的其他主體材料。又，亦可併用本發明的碳硼烷化合物與其他主體材料。進而，亦可併用多種公知的主體材料。

【0071】 作為可使用的公知的主體化合物，較佳為具有電洞輸送能力、電子輸送能力、且防止發光的長波長化、並具有高的玻璃轉移溫度的化合物。

【0072】 由於此種其他主體材料根據大量專利文獻等而可知，因此可自該些中選擇。作為主體材料的具體例，並無特別限定，可列舉：以吡啶衍生物、咪唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蔥衍生物、萸酮衍生物、腺衍生物、二苯乙烯衍生物、矽氮烷衍生物、芳香族第三胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基（dimethyldene）系化合物、卟啉系化合物、蔥醌二甲烷衍生物、蔥酮衍生物、二苯基醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、萘茈等雜環四羧酸酐、酞菁衍生物、8-喹啉喹啉衍生物的金屬錯合物或金屬酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑衍生物的金屬錯合物為代表的各種金屬錯合物；聚矽烷系化合物、聚(N-乙基基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚苯衍生物、聚對苯乙烯衍生物、聚萸衍生物等高分子化合物等。

【0073】 發光層可為螢光發光層、延遲螢光發光層或磷光發光層

中的任一者，較佳為磷光發光層。

【0074】 -注入層-

所謂注入層是為降低驅動電壓或提高發光亮度而設置於電極與有機層間的層，包括電洞注入層與電子注入層，可存在於陽極與發光層或電洞輸送層之間、及陰極與發光層或電子輸送層之間。注入層可視需要而設置。

【0075】 -電洞阻擋層-

所謂電洞阻擋層，廣義而言，具有電子輸送層的功能，其含有具有輸送電子的功能、同時輸送電洞的能力顯著小的電洞阻擋材料，藉由一面輸送電子一面阻擋電洞，可提高電子與電洞的再結合概率。

【0076】 較佳為於電洞阻擋層中使用本發明的碳硼烷化合物，於將該碳硼烷化合物用於其他任意有機層的情形時，亦可使用公知的電洞阻擋層材料。又，作為電洞阻擋層材料，可視需要而使用下文所述的電子輸送層的材料。

【0077】 -電子阻擋層-

所謂電子阻擋層，含有具有輸送電洞的功能、同時輸送電子的能力顯著小的材料，藉由一面輸送電洞一面阻擋電子，可提高電子與電洞再結合的概率。

【0078】 作為電子阻擋層的材料，可視需要而使用下文所述的電洞輸送層的材料。電子阻擋層的膜厚較佳為 3 nm~100 nm，更佳為 5 nm~30 nm。

【0079】 -激子阻擋層-

所謂激子阻擋層是用以阻擋藉由於發光層內電洞與電子再結合而產生的激子向電荷輸送層擴散的層，藉由插入本層，可將激子有效地封入發光層內，而可提高元件的發光效率。激子阻擋層可鄰接於發光層而插入至陽極側、陰極側中的任一側，亦可同時插入至兩側。

【0080】 作為激子阻擋層的材料，可使用本發明的碳硼烷化合物，作為其他材料，例如，可列舉 1,3-二吡啶基苯 (mCP)、或雙(2-甲基-8-羥基喹啉(quinolinolato))-4-苯基苯酚鋁(III)(BAIq)。

【0081】 -電洞輸送層-

所謂電洞輸送層，含有具有輸送電洞的功能的電洞輸送材料，電洞輸送層可設置單層或多層。

【0082】 作為電洞輸送材料，是具有電洞的注入或輸送、電子的障壁性中的任一者的材料，可為有機物、無機物中的任一者。作為可使用的公知的電洞輸送材料，較佳為使用本發明的碳硼烷化合物，亦可自現有公知的化合物中選擇任意者而使用。作為可使用的公知的電洞輸送材料，例如可列舉：三嗪衍生物、噁二嗪衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、吡嗪衍生物及吡嗪啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基噻衍生物、萘酮衍生物、脞衍生物、二苯乙烯衍生物、矽氮烷衍生物、苯胺系共聚物、或導電性高分子低聚物、尤其是噻吩低聚物等，較佳為使用苯二胺衍生物、芳

基胺衍生物等芳香族三級胺化合物。

【0083】 -電子輸送層-

所謂電子輸送層，含有具有輸送電子的功能的材料，電子輸送層可設置單層或多層。

【0084】 作為電子輸送材料（亦存在兼作電洞阻擋材料的情形），只要具有將自陰極注入的電子傳送至發光層的功能即可。電子輸送層較佳為使用本發明的碳硼烷，亦可自現有公知的化合物中選擇任意者而使用，例如可列舉：硝基取代萘衍生物、二苯基醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、碳二醯亞胺、亞萘基甲烷衍生物、蔥醌二甲烷及蔥酮衍生物、噁二唑衍生物等。進而，於所述噁二唑衍生物中，將噁二唑環的氧原子取代為硫原子而成的噻二唑衍生物、具有已知為拉電子基的喹噁啉環的喹噁啉衍生物亦可用作電子輸送材料。進而，亦可使用將該些材料導入至高分子鏈、或將該些材料作為高分子的主鏈的高分子材料。

[實施例]

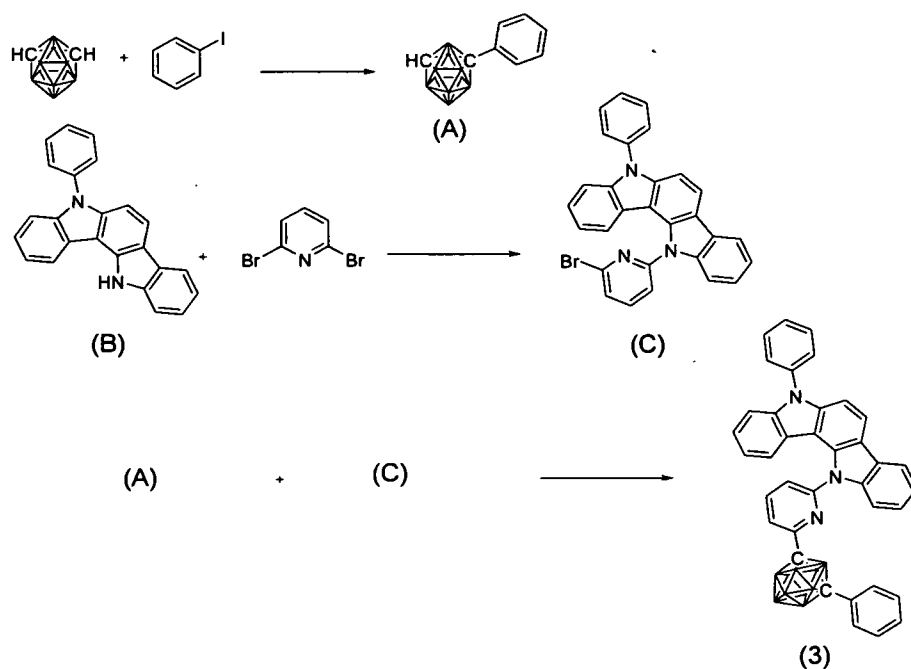
【0085】 以下，藉由實施例對本發明進行進一步詳細的說明，但本發明當然不限定於該些實施例，只要不超過其主旨，則可以各種實施方式而實施。

【0086】 藉由以下所示的路徑合成成為有機電場發光元件用材料的碳硼烷化合物。再者，化合物編號與對所述化學式標註的編號相對應。

【0087】 實施例 1

依照如下反應式合成化合物 3。

[化 16]



【0088】 於氮氣環境下，加入間碳硼烷 35.0 g (0.243 mol)、1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-dimethoxy ethane, DME) 340 mL，將所得的 DME 溶液冷卻至 0°C。滴加 2.69 M 的正丁基鋰己烷溶液 96.6 mL，於冰浴冷卻下攪拌 30 分鐘。加入吡啶 70 mL，於室溫下攪拌 10 分鐘後，加入氯化銅 (I) 74.6 g (0.753 mol)，於 65°C 下攪拌 30 分鐘。其後，加入碘苯 53.0 g (0.260 mol)，於 95°C 下攪拌一晚。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾獲得析出的結晶，於減壓下將溶劑蒸餾去除。藉由矽膠管柱層析法對所得的殘渣進行精製，而獲得中間物 A 38.7 g (0.191 mol，產率 78.8%)。

【0089】 於氮氣環境下，加入中間物 B 50.0 g (0.15 mol)、2,6-

二溴吡啶 142.6 g (0.60 mol)、碘化銅 5.60 g (0.028 mol)、磷酸三鉀 160 g (0.760 mol)、反-1,2-環己烷二胺 34.0 g (0.30 mol)、1,4-二噁烷 1.5 L，於 120°C 下攪拌一晚。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾獲得析出的結晶，於減壓下將溶劑蒸餾去除。藉由矽膠管柱層析法對所得的殘渣進行精製，從而以白色固體的形式獲得中間物 C 41.6 g (85.2 mmol，產率 56.8%)。

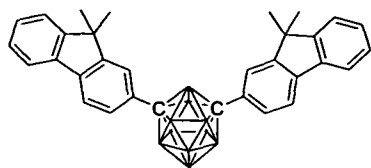
【0090】 於氮氣環境下，加入中間物 A 7.7 g (0.0383 mol)、DME 85 mL，將所得的 DME 溶液冷卻至 0°C。滴加 2.65 M 的正丁基鋰己烷溶液 15.0 mL，於冰浴冷卻下攪拌 30 分鐘。加入吡啶 10.5 mL，於室溫下攪拌 10 分鐘後，加入氯化銅 (I) 11.8 g (0.118 mol)，於 65°C 下攪拌 30 分鐘。其後，加入中間物 C 20 g (0.041 mol)，於 95°C 下攪拌 2 天。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾獲得析出的結晶，於減壓下將溶劑蒸餾去除。藉由矽膠管柱層析法對所得的殘渣進行精製，從而獲得化合物 3 4.3 g (6.85 mmol，產率 17.9%)。將大氣壓化學電離-飛行時間質譜 (atmospheric pressure Chemical Ionization-time-of-flight mass spectrometry, APCI-TOFMS)， m/z 629[M+H]⁺、¹H-NMR 測定結果 (測定溶劑：CDCl₃) 示於圖 2。

【0091】 依照所述化合物 3 的合成例及說明書中所記載的合成方法，合成化合物 1、化合物 2、化合物 4、化合物 40、化合物 66、化合物 71 及化合物 H-1、化合物 H-2。

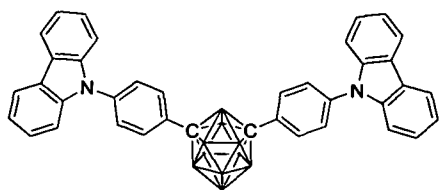
【0092】 且，使用化合物 1、化合物 2、化合物 3、化合物 4、化合物 40、化合物 66、化合物 71 及下述化合物 H-1、化合物 H-2

來製作有機 EL 元件。

[化 17]



H-1



H-2

【0093】 實施例 2

藉由真空蒸鍍法，於真空度 2.0×10^{-5} Pa 下，使各薄膜積層於形成含有膜厚 70 nm 的氧化銦錫 (ITO) 的陽極的玻璃基板上。首先，於 ITO 上，作為電洞注入層，將銅酞菁 (CuPC) 形成為 30 nm 的厚度。其次，作為電洞輸送層，將二苯基萘基二胺 (NPD) 形成為 15 nm 的厚度。繼而，由不同的蒸鍍源，於電洞輸送層上共蒸鍍作為發光層的主體材料的化合物 1 與作為摻雜物的藍色磷光材料即銥錯合物[雙(4,6-二-氟苯基)-吡啶-N,C2']吡啶甲酸銥(III) (FIrpic)，而將發光層形成為 30 nm 的厚度。FIrpic 的濃度為 20%。繼而，作為電子輸送層，將 Alq₃ 形成為 25 nm 的厚度。進而，於電子輸送層上，作為電子注入層而將氟化鋰 (LiF) 形成為 1.0 nm 的厚度。最後，於電子注入層上，作為電極而將鋁 (Al) 形成為

70 nm 的厚度。所得的有機 EL 元件是於圖 1 所示的有機 EL 元件中，具有在陰極與電子輸送層之間添加有電子注入層的層構成。

【0094】 將外部電源連接於所得的有機 EL 元件而施加直流電壓，結果確認到具有如表 1 所示的發光特性。於表 1 中，亮度、電壓、及發光效率表示於 2.5 mA/cm² 下的值（初始特性）。再者，可知元件發光光譜的最大波長為 475 nm，且獲得來自 FIrpic 的發光。

【0095】 實施例 3～實施例 6

作為實施例 2 中的發光層的主體材料，使用化合物 2、化合物 3、化合物 4、或化合物 40 代替化合物 1，除此以外，以與實施例 2 同樣的方式製作有機 EL 元件。

【0096】 比較例 1

作為實施例 2 中的發光層的主體材料，使用 mCP 代替化合物 1，除此以外，以與實施例 2 同樣的方式製作有機 EL 元件。

【0097】 比較例 2～比較例 3

作為實施例 2 中的發光層的主體材料，使用化合物 H-1、化合物 H-2 代替化合物 1，除此以外，以與實施例 2 同樣的方式製作有機 EL 元件。

【0098】 關於實施例 3～實施例 6 及比較例 1～比較例 3 所得的有機 EL 元件，以與實施例 2 同樣的方式進行評價，結果確認到具有如表 1 所示的發光特性。再者，鑑定出實施例 3～實施例 6 及比較例 1～比較例 3 所得的有機 EL 元件的發光光譜的最大波長為

475 nm，且獲得來自 FIrpic 的發光。

【0099】 [表 1]

	主體材料	亮度 (cd/m ²)	電壓 (V)	視感發光效率 (lm/W)
實施例 2	化合物 1	220	9.2	3.0
實施例 3	化合物 2	220	7.8	3.5
實施例 4	化合物 3	200	6.9	3.6
實施例 5	化合物 4	200	7.3	3.5
實施例 6	化合物 40	190	6.7	3.6
比較例 1	mCP	140	8.7	2.0
比較例 2	H-1	100	7.7	1.6
比較例 3	H-2	140	7.5	2.3

【0100】 實施例 7

藉由真空蒸鍍法，於真空度 2.0×10^{-5} Pa 下，使各薄膜積層於形成含有膜厚 70 nm 的氧化銦錫 (ITO) 的陽極的玻璃基板上。首先，於 ITO 上，作為電洞注入層，將銅酞菁 (CuPC) 形成為 30 nm 的厚度。其次，作為電洞輸送層，將二苯基萘基二胺 (NPD) 形成為 15 nm 的厚度。繼而，由不同的蒸鍍源，於電洞輸送層上共蒸鍍作為發光層的主體材料的化合物 1 與作為摻雜物的 Ir(ppy)₃，而將發光層形成為 30 nm 的厚度。Ir(ppy)₃ 的濃度為 10%。繼而，作為電子輸送層，將 Alq₃ 形成為 25 nm 的厚度。進而，於電子輸送層上，作為電子注入層而將氟化鋰 (LiF) 形成為 1 nm 的厚度。最後，於電子注入層上，作為電極而將鋁 (Al) 形成為 70 nm 的厚度，從而製作有機 EL 元件。

【0101】 將外部電源連接於所得的有機 EL 元件而施加直流電

壓，結果確認到具有如表 2 所示的發光特性。於表 2 中，亮度、電壓及發光效率表示於 20 mA/cm² 下的驅動時的值（初始特性）。可知元件發光光譜的最大波長為 530 nm，且獲得來自 Ir(ppy)₃ 的發光。

【0102】 實施例 8～實施例 13

作為發光層的主體材料，使用化合物 2、化合物 3、化合物 4、化合物 40、化合物 66、或化合物 71 代替化合物 1，除此以外，以與實施例 7 同樣的方式製作有機 EL 元件。

【0103】 比較例 4～比較例 6

作為發光層的主體材料，使用 CBP、H-1、或 H-2 代替化合物 1，除此以外，以與實施例 7 同樣的方式製作有機 EL 元件。

【0104】 關於實施例 7～實施例 13 及比較例 4～比較例 6 所得的有機 EL 元件，以與實施例 7 同樣的方式進行評價，結果確認到具有如表 2 所示的發光特性。再者，鑑定出實施例 7～實施例 13 及比較例 4～比較例 6 所得的有機 EL 元件的發光光譜的最大波長為 530 nm，且獲得來自 Ir(ppy)₃ 的發光。

【0105】 [表 2]

	主體材料	亮度 (cd/m ²)	電壓 (V)	視感發光效率 (lm/W)
實施例 7	化合物 1	2100	11.1	3.0
實施例 8	化合物 2	2100	9.5	3.5
實施例 9	化合物 3	2000	8.3	3.8
實施例 10	化合物 4	1900	8.8	3.4
實施例 11	化合物 40	1900	8.1	3.7
實施例 12	化合物 66	1800	9.2	3.1
實施例 13	化合物 71	1800	9.2	3.1
比較例 4	CBP	1120	8.7	2.0
比較例 5	H-1	1200	8.5	2.2
比較例 6	H-2	1000	8.3	1.9

[產業上之可利用性]

【0106】 藉由使於基板上積層陽極、多層有機層及陰極而成的有機 EL 元件的至少一層有機層含有本發明的碳硼烷化合物，可提供優異的有機電場發光元件。作為使之含有的有機層，適合的是發光層、電子輸送層或電洞阻擋層。

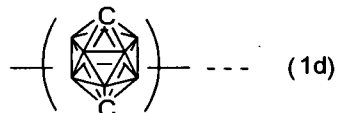
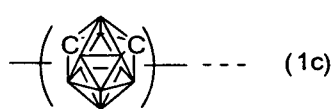
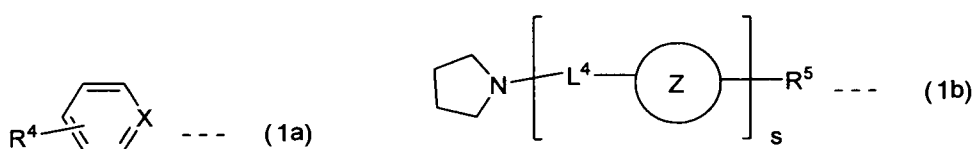
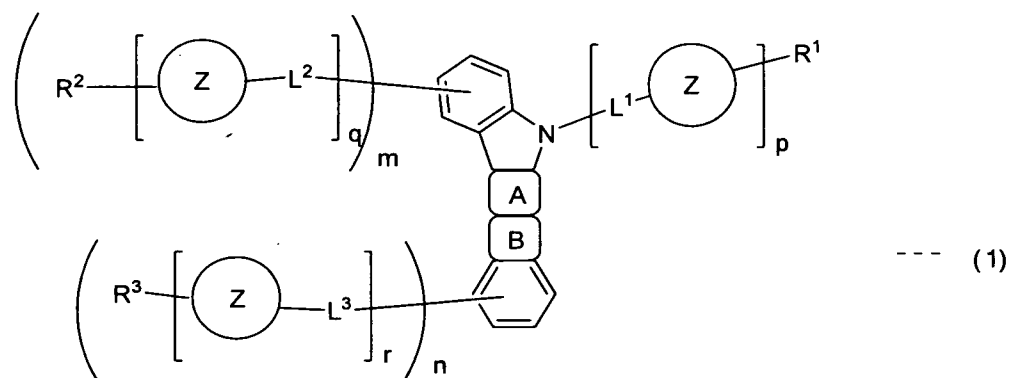
【符號說明】

【0107】

- 1：基板
- 2：陽極
- 3：電洞注入層
- 4：電洞輸送層
- 5：發光層
- 6：電子輸送層
- 7：陰極

申請專利範圍

1. 一種有機電場發光元件用材料，其含有通式(1)所表示的碳硼烷化合物，



此處，環 A 表示與鄰接環於任意位置進行縮合的式(1a)所表示的芳香族環，環 B 表示含氮 5 員環與鄰接環於任意位置進行縮合的式(1b)所表示的雜環，X 表示次甲基或氮原子；

環 Z 表示式(1c)或式(1d)所表示的 $C_2B_{10}H_{10}$ 的二價碳硼烷基，於分子內存在多個環 Z 的情形時，可相同，亦可不同；

p、q、r、s 為重複數，m、n 為取代數，p、q、r、s 及 m、n 為 0~5 的整數；其中， $q \times m$ 、 $r \times n$ 、p 及 s 中任一者為 1 以上的整數；

L^1 、 L^4 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6 ~ 碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3 ~ 碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自所述經取代或未經取代的芳香族烴基及所述經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個 ~ 6 個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀；

L^2 、 L^3 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6 ~ 碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3 ~ 碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自所述經取代或未經取代的芳香族烴基及所述經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個 ~ 6 個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀；

R^1 、 R^5 分別獨立表示氫、經取代或未經取代的碳數 6 ~ 碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3 ~ 碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自所述經取代或未經取代的芳香族烴基及所述經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個 ~ 6 個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀；

R^2 、 R^3 、 R^4 分別獨立表示氫、經取代或未經取代的碳數 6 ~ 碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3 ~ 碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自所述經取代或未經取代的芳香族烴基及所述經取代或未經取代的芳香族雜環基的任意芳香族基的 2 個 ~ 6

個連結而構成的連結芳香族基，於連結芳香族基的情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的有機電場發光元件用材料，其中 X 為次甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的有機電場發光元件用材料，其中環 Z 為式 (1c) 所表示的 $C_2B_{10}H_{10}$ 的二價碳硼烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的有機電場發光元件用材料，其中通式 (1) 中，q 及 r 為 0 的整數。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的有機電場發光元件用材料，其中 L^1 、 L^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族烴基及所述芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， L^2 、 L^3 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族烴基及所述芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的有機電場發光元件用材料，其中 L^1 、 L^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， L^2 、 L^3 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族雜

環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的有機電場發光元件用材料，其中 R^1 、 R^5 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族烴基及所述芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， R^2 、 R^3 、 R^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自所述芳香族烴基及所述芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

8. 一種有機電場發光元件，其是於基板上積層陽極、有機層及陰極而成的有機電場發光元件，所述有機電場發光元件的特徵在於：所述有機層的至少 1 層為含有如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的有機電場發光元件用材料的有機層。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的有機電場發光元件，其中含有有機電場發光元件用材料的有機層是選自由發光層、電子輸送層、及電洞阻擋層所組成的群組中的至少一層。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述的有機電場發光元件，其中含有有機電場發光元件用材料的有機層為含有磷光發光摻雜物的發光層。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的有機電場發光元件，其中磷光發光摻雜物的發光波長於 600 nm 以下具有發光最大波長。

圖式

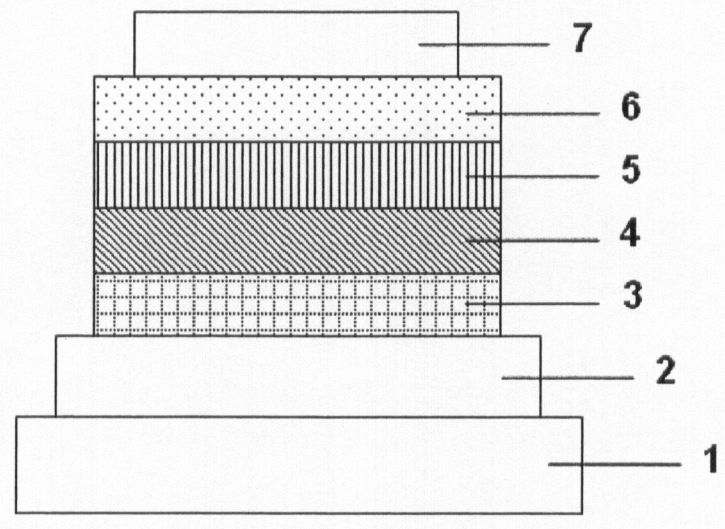


圖1

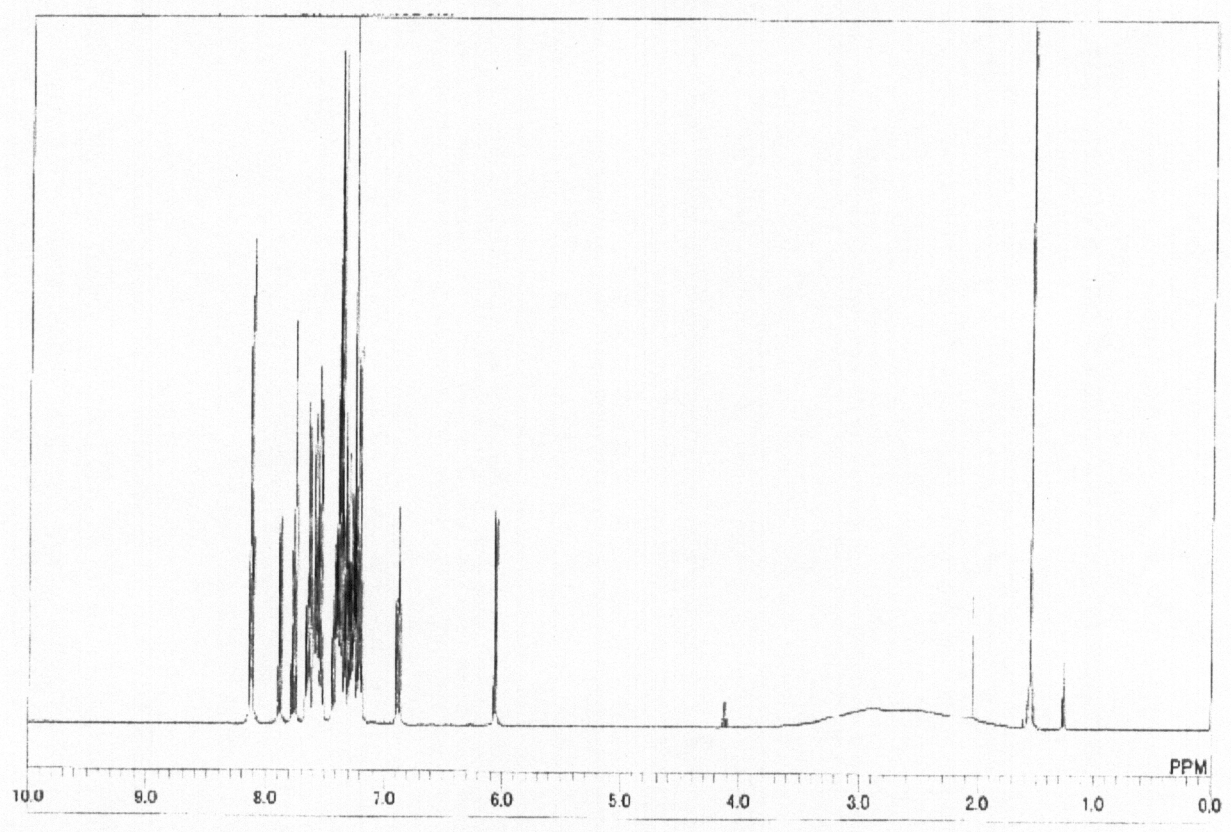


圖2

或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

【0018】 較佳為 R^1 、 R^5 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基， R^2 、 R^3 、 R^4 分別獨立為經取代或未經取代的碳數 6～碳數 18 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 18 的芳香族雜環基、或者選自該芳香族烴基及該芳香族雜環基的芳香族基的 2 個～6 個連結而構成的連結芳香族基。

【0019】 又，本發明是有關於在基板上積層陽極、有機層及陰極而成的有機電場發光元件中，具有含有所述有機電場發光元件用材料的有機層的有機電場發光元件。

【0020】 進而，含有所述有機電場發光元件用材料的有機層較佳為含有磷光發光摻雜物。且理想為磷光發光摻雜物的發光波長於 600 nm 以下具有發光最大波長。

【0021】 本發明的有機電場發光元件用材料採用至少一個以上的碳硼烷基或包含其的基鍵結於吡啶咪唑環上的結構。具有此種結構特徵的碳硼烷化合物中，影響電子注入輸送性的最低未佔用分子軌域 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 分佈於碳硼烷基上，影響電洞注入輸送性的最高佔用分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 分佈於吡啶咪唑基上。因此，

藉由改變碳硼烷基的個數、取代於碳硼烷基或吡啶啞環上的取代基的種類或個數，可以高水準控制電荷注入輸送性。進而，由於具有對於封閉摻雜物的最低三重激發能（T1 能量）而言充分高的 T1 能量，因此可實現來自摻雜物的高效率的發光。根據以上特徵，藉由將其用於有機 EL 元件，可達成元件的驅動電壓的降低及高的發光效率。

又，由於本發明的有機電場發光元件用材料表現出良好的非晶特性與高的熱穩定性，同時於激發狀態下極為穩定，因此使用其有機 EL 元件的驅動壽命延長，而具有實用水準的耐久性。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 是表示有機 EL 元件的一結構例的剖面圖。

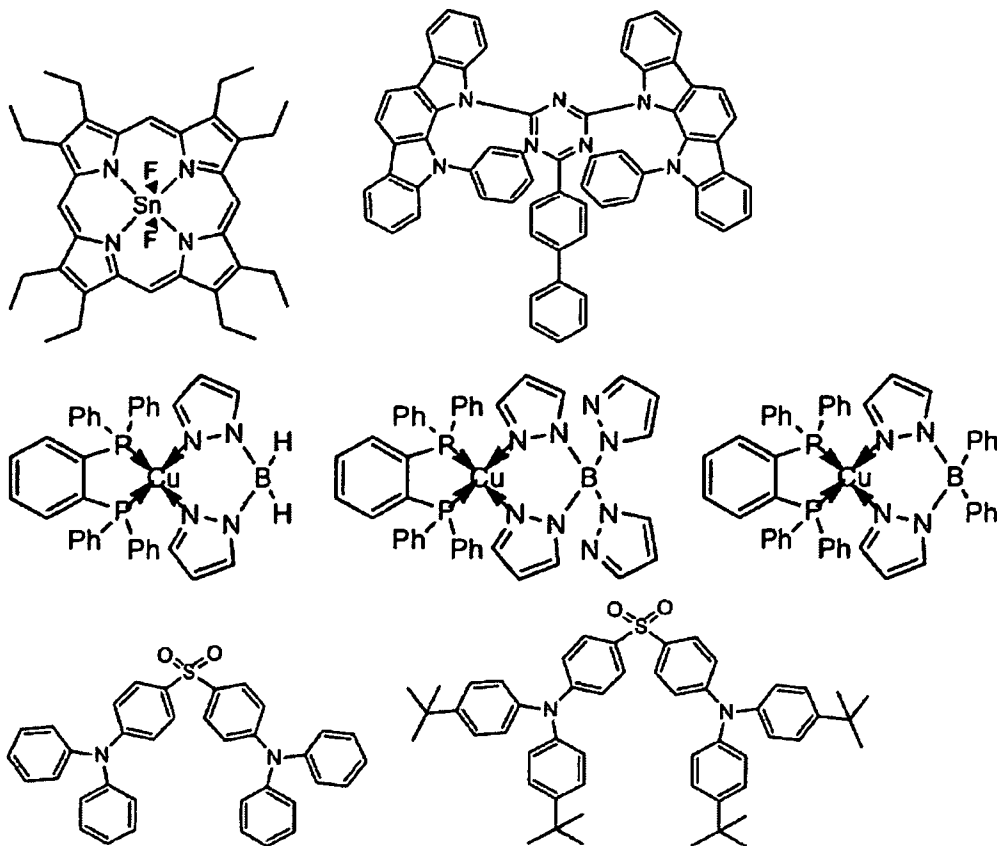
圖 2 表示本發明的碳硼烷化合物的核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance, NMR）圖表。

【實施方式】

【0023】 本發明的有機電場發光元件用材料是所述通式（1）所表示的碳硼烷化合物。認為該碳硼烷化合物藉由具有吡啶啞環與至少一個以上的碳硼烷基，而發揮所述優異的效果。

【0024】 於各式中， L^1 、 L^4 分別獨立表示單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 6～碳數 22 的芳香族烴基、經取代或未經取代的碳數 3～碳數 16 的芳香族雜環基、或者連結芳香族基。

【0025】 此處，連結芳香族基是選自所述芳香族烴基、及芳香族



【0064】於將所述延遲螢光發光材料用作延遲螢光發光摻雜物且含有主體材料的情形時，延遲螢光發光摻雜物於發光層中所含有的量可為 0.01 重量%~50 重量%的範圍，較佳為 0.1 重量%~20 重量%的範圍，更佳為 0.01 重量%~10 重量%的範圍。

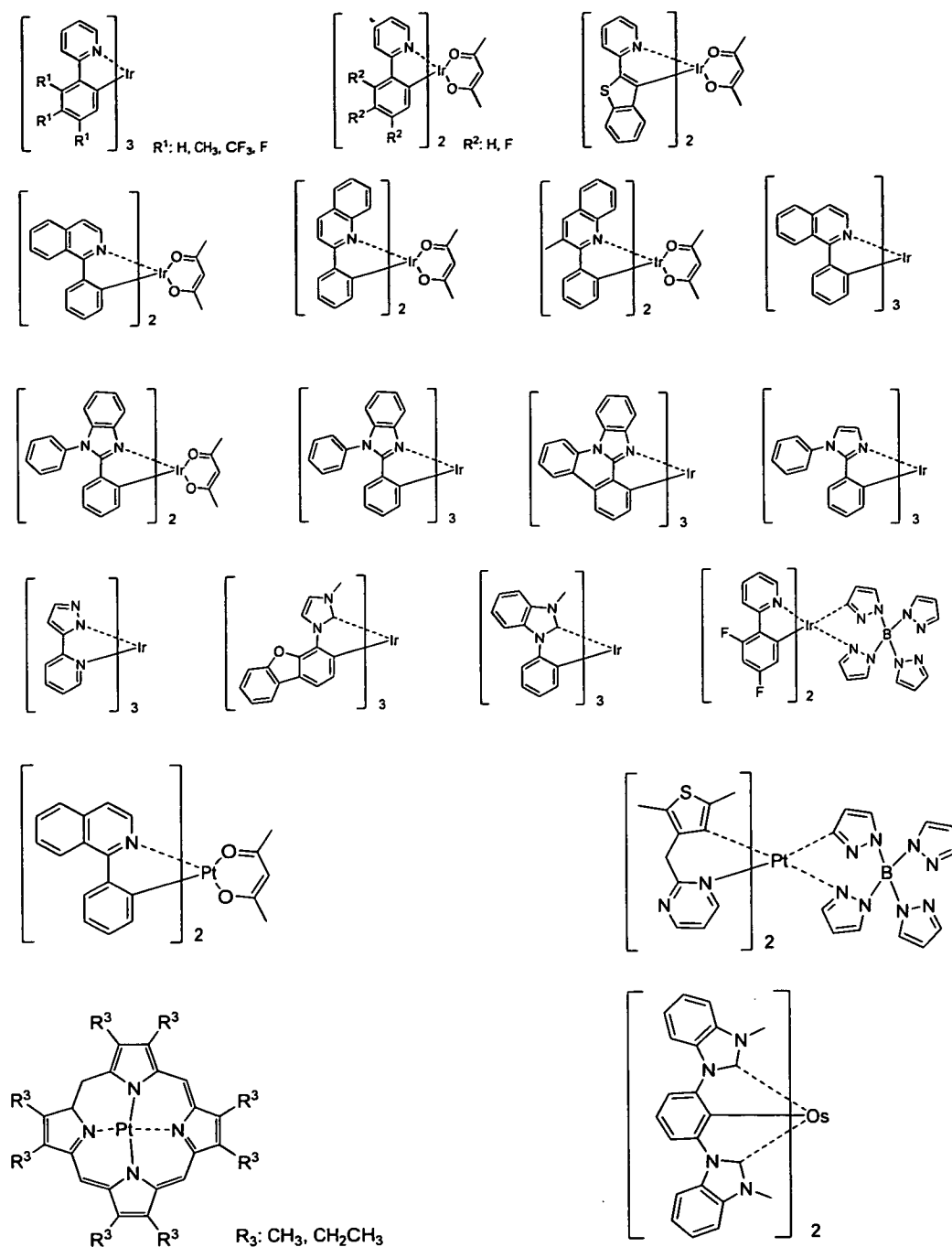
【0065】作為發光層中的延遲螢光主體材料，可使用本發明的碳硼烷化合物，亦可自該碳硼烷以外的化合物中進行選擇。例如，可使用如下物質，但並無特別限定：萘、蔥、菲、芘、蒽、稠四苯、聯伸三苯、花、螢蔥、萸、茛等具有縮合芳基環的化合物或其衍生物；N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物；以三(8-羥基喹啉)鋁(III)為首的金屬螯合化類罞辛

化合物；二苯乙烯基苯衍生物等雙苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茛衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫環酮衍生物、環戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噁二唑并吡啶衍生物、二苯并咪喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、三嗪衍生物；聚合物系中的聚對苯乙烯衍生物、聚對苯衍生物、聚萘衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物、芳基矽烷衍生物等。

【0066】 於發光層為磷光發光層的情形時，發光層含有磷光發光摻雜物與主體材料。作為磷光發光摻雜物材料，可為含有包含選自鈦、銻、鈹、銀、銻、鐵、銻、鉑及金中的至少一種金屬的有機金屬錯合物者。

【0067】 作為較佳的磷光發光摻雜物，可列舉具有 Ir 等貴金屬元素作為中心金屬的 Ir(ppy)_3 等的錯合物類、 $\text{Ir(bt)}_2 \cdot \text{acac}_3$ 等的錯合物類、 PtOEt_3 等的錯合物類。將該些錯合物類的具體例示於以下，但並不限定於下述的化合物。

【0068】 [化 15]



【0069】 所述磷光發光摻雜物於發光層中所含有的量可為 2 重量%~40 重量%的範圍，較佳為 5 重量%~30 重量%的範圍。

【0070】 於發光層為磷光發光層的情形時，作為發光層中的主體材料，較佳為使用本發明的碳硼烷化合物。然而，於將本發明的碳硼烷化合物用於發光層以外的其他任意有機層的情形時，用於

發光層的材料亦可為該碳硼烷化合物以外的其他主體材料。又，亦可併用本發明的碳硼烷化合物與其他主體材料。進而，亦可併用多種公知的主體材料。

【0071】 作為可使用的公知的主體化合物，較佳為具有電洞輸送能力、電子輸送能力、且防止發光的長波長化、並具有高的玻璃轉移溫度的化合物。

【0072】 由於此種其他主體材料根據大量專利文獻等而可知，因此可自該些中選擇。作為主體材料的具體例，並無特別限定，可列舉：以吡啶衍生物、咪唑衍生物、吡啶咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蔥衍生物、萸酮衍生物、腺衍生物、二苯乙烯衍生物、矽氮烷衍生物、芳香族三級胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基（dimethylidene）系化合物、卟啉系化合物、蔥醌二甲烷衍生物、蔥醌衍生物、二苯基醌衍生物、二氧化噻喃衍生物、萘、茈等雜環四羧酸酐、酞菁衍生物、8-喹啉喹啉衍生物的金屬錯合物或金屬酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑衍生物的金屬錯合物為代表的各種金屬錯合物；聚矽烷系化合物、聚(N-乙基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚苯衍生物、聚對苯乙烯衍生物、聚萸衍生物等高分子化合物等。

【0073】 發光層可為螢光發光層、延遲螢光發光層或磷光發光層

二溴吡啶 142.6 g (0.60 mol)、碘化銅 5.60 g (0.028 mol)、磷酸三鉀 160 g (0.760 mol)、反-1,2-環己烷二胺 34.0 g (0.30 mol)、1,4-二噁烷 1.5 L，於 120°C 下攪拌一晚。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾獲得析出的結晶，於減壓下將溶劑蒸餾去除。藉由矽膠管柱層析法對所得的殘渣進行精製，從而以白色固體的形式獲得中間物 C 41.6 g (85.2 mmol，產率 56.8%)。

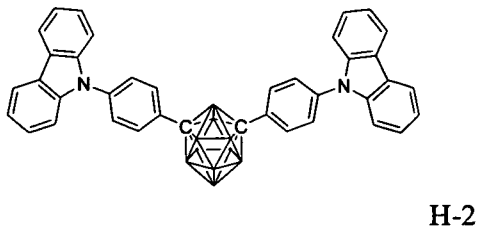
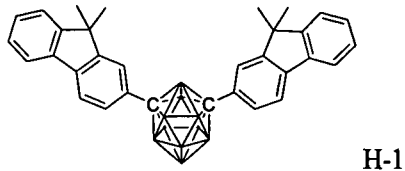
【0090】於氮氣環境下，加入中間物 A 7.7 g (0.0383 mol)、DME 85 mL，將所得的 DME 溶液冷卻至 0°C。滴加 2.65 M 的正丁基鋰己烷溶液 15.0 mL，於冰浴冷卻下攪拌 30 分鐘。加入吡啶 10.5 mL，於室溫下攪拌 10 分鐘後，加入氯化銅 (I) 11.8 g (0.118 mol)，於 65°C 下攪拌 30 分鐘。其後，加入中間物 C 20 g (0.041 mol)，於 95°C 下攪拌 2 天。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾獲得析出的結晶，於減壓下將溶劑蒸餾去除。藉由矽膠管柱層析法對所得的殘渣進行精製，從而獲得化合物 3 4.3 g (6.85 mmol，產率 17.9%)。將大氣壓化學電離-飛行時間質譜 (atmospheric pressure Chemical Ionization-time-of-flight mass spectrometry, APCI-TOFMS)， m/z 629[M+H]⁺、¹H-NMR 測定結果 (測定溶劑：CDCl₃) 示於圖 2。

【0091】依照所述化合物 3 的合成例及說明書中所記載的合成方法，合成化合物 1、化合物 2、化合物 4、化合物 40、化合物 66、化合物 71 及化合物 H-1、化合物 H-2。

【0092】且，使用化合物 1、化合物 2、化合物 3、化合物 4、化合物 40、化合物 66、化合物 71 及下述化合物 H-1、化合物 H-2

來製作有機 EL 元件。

[化 17]



【0093】 實施例 2

藉由真空蒸鍍法，於真空度 2.0×10^{-5} Pa 下，使各薄膜積層於形成含有膜厚 70 nm 的氧化銦錫 (ITO) 的陽極的玻璃基板上。首先，於 ITO 上，作為電洞注入層，將銅酞菁 (CuPC) 形成為 30 nm 的厚度。其次，作為電洞輸送層，將二苯基萘基二胺 (NPD) 形成為 15 nm 的厚度。繼而，由不同的蒸鍍源，於電洞輸送層上共蒸鍍作為發光層的主體材料的化合物 1 與作為摻雜物的藍色磷光材料即銹錯合物[雙(4,6-二-氟苯基-吡啶-N,C2')吡啶甲酸銹(III)] (FIrpic)，而將發光層形成為 30 nm 的厚度。FIrpic 的濃度為 20%。繼而，作為電子輸送層，將 Alq₃ 形成為 25 nm 的厚度。進而，於電子輸送層上，作為電子注入層而將氟化鋰 (LiF) 形成為 1.0 nm 的厚度。最後，於電子注入層上，作為電極而將鋁 (Al) 形成為