(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117337283 A
(43)申请公布日 2024.01.02

(21)申请号 202180014275.9
(22)申请日 2021.02.25
(30)优先权数据
2020-029982 2020.02.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/007162 2021.02.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/172452 JA 2021.09.02
(71)申请人 保土谷化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 加濑幸喜 高相原 柳丁浩
李峰香 泉田淳一
(74)专利代理机构 北京铨霖知识产权代理有限公司 11722
专利代理师 李英艳 玉昌峰
(51)Int.Cl.
*C07D 307/93*(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

芳基胺化合物及使用其的电子设备

(57)摘要

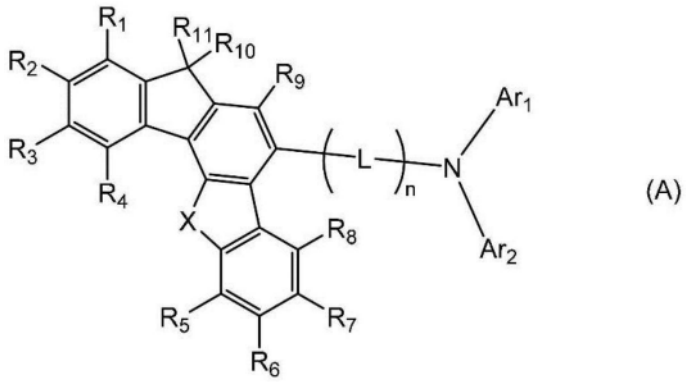
本发明的目的在于,提供一种具有空穴注入/传输性能优异、具有电子阻挡能力、薄膜状态下的稳定性高的优异特性的有机化合物作为高效率、高耐久性的有机EL元件用材料,进而使用该化合物提供高效率、高耐久性的有机EL元件。本发明为具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,其耐热性优异且具有良好的空穴传输能力。在有机EL元件的空穴传输层、电子阻挡层、发光层及空穴注入层中使用了该化合物的有机EL元件显示出良好的元件特性。

CN 117337283 A

1.一种具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物，

由下述通式(A)表示：

[化1]




(A)

式中，$R_1$～$R_{11}$能够彼此相同或不同，并且表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、能够具有取代基的碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基、能够具有取代基的碳原子数5～10的环烷基、能够具有取代基的碳原子数2～6的直链状或支链状的烯基、能够具有取代基的碳原子数1～6的直链状或支链状的烷氧基、能够具有取代基的碳原子数5～10的环烷氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基、或者取代或未取代的芳氧基，

L表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、或者取代或未取代的稠合多环芳香族基的2价基团，

n为1或2，在n为2时，L能够彼此相同或不同，

$Ar_1$及$Ar_2$能够彼此相同或不同，并且表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、或者取代或未取代的稠合多环芳香族基，

X表示氧原子、硫原子、或者具有取代基的氮原子，

另外，L和$Ar_1$、以及$Ar_1$和$Ar_2$能够在各自的基团之间经由单键、或者选自取代或未取代的亚甲基、氧原子、硫原子及具有取代基的氮原子中的连结基团相互键合而形成环。

2.根据权利要求1所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物，其中，

$R_{10}$及$R_{11}$为取代或未取代的甲基、或者取代或未取代的苯基。

3.根据权利要求1或2所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物，其中，

X为氧原子。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物，其中，

L为取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚联苯基、或者取代或未取代的亚萘基。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物，其中，

n为1。

6.一种有机电致发光元件，所述有机电致发光元件具有一对电极和夹持于所述一对电极之间的至少一层有机层，其中，

所述有机层包含权利要求1～5中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺

化合物。

7.根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,

所述有机层为电子阻挡层。

8.根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,

所述有机层为空穴传输层。

9.根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,

所述有机层为空穴注入层。

10.根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,

所述有机层为发光层。

11.一种电子设备,所述电子设备使用有具有一对电极和夹持于所述一对电极之间的至少一层有机层的电子部件,其中,

所述有机层包含权利要求1～5中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物。

# 芳基胺化合物及使用其的电子设备

## 技术领域

[0001] 本发明涉及适合于各种显示装置有机电致发光元件(以下,简称为有机EL元件。)的化合物和元件,所述有机电致发光元件是适用于各种的显示装置的自发光元件,详细而言,涉及一种芳基胺化合物和使用了该化合物的有机EL元件。

## 背景技术

[0002] 有机EL元件是自发光性元件,所以与液晶元件相比明亮且可见性优异,能够实现清晰的显示,所以得到积极的研究。

[0003] 于1987年,伊士曼/柯达公司的C.W.Tang等通过开发使各个材料分担各种作用的叠层结构元件,从而使得使用有机材料的有机EL元件成为实用性的元件。他们将能够传输电子的荧光体和能够传输空穴的有机物层叠,将两者的电荷注入荧光体的层中来使其发光,由此以10V以下的电压得到1000cd/$m^2$以上的高亮度(例如,参照专利文献1及专利文献2)。

[0004] 至今,为了有机EL元件的实用化而进行了大量的改进,将叠层结构的各种作用进一步细分,通过在基板上依次设置有阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极的电致发光元件而实现高效率和耐久性(例如,参照非专利文献1)。

[0005] 另外,以进一步提高发光效率为目的,尝试应用三重态激子,研究磷光发光性化合物的应用(例如,参照非专利文献2)。而且,也开发出利用热活化延迟荧光(TADF)的发光的元件,于2011年,日本九州大学的安达等利用使用热活化延迟荧光材料的元件实现了5.3%的外部量子效率(例如,参照非专利文献3)。

[0006] 也可以在一般称为主体材料的电荷传输性的化合物中掺杂荧光性化合物、磷光发光性化合物或放射延迟荧光的材料来制作发光层。如上述非专利文献中所记载那样,有机EL元件中的有机材料的选择对其元件的效率和耐久性等诸多特性带来大的影响。(例如,参照非专利文献2)。

[0007] 在有机EL元件中,从两电极注入的电荷在发光层中复合而获得发光,并且如何使空穴、电子这两种电荷效率有效地跃迁至发光层是至关重要的,需要显示优异的载流子平衡的元件。因此,使用具有提高将从阳极注入的空穴供给至发光层的空穴注入性、提高阻挡从阴极注入的电子的电子阻挡性的特性的材料,从而提高在发光层内空穴与电子复合的概率,而且限制在发光层内生成的激发子,从而能够得到高发光效率。因此,空穴传输材料所发挥的作用是重要的,需要空穴注入性高、空穴的迁移率大、电子阻挡性高、而且对电子的耐久性高的空穴传输材料。

[0008] 另外,关于元件的寿命,材料的耐热性、非晶性也是重要的。耐热性低的材料因在元件驱动时产生的热而即便在低温下也发生热分解,材料会劣化。非晶性低的材料即便在短时间内也会发生薄膜的结晶化,导致元件劣化。因此,对于所使用的材料要求耐热性高、非晶性良好的性质。

[0009] 作为迄今为止用于有机EL元件的空穴传输材料,已知N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘

基)联苯胺(NPD)和各种芳香族胺衍生物(例如,参照专利文献1及专利文献2)。但是,NPD虽然具有良好的空穴传输能力,但是作为耐热性指标的玻璃化转变温度(Tg)低为96℃,并且在高温条件下因结晶化而引起元件特性的降低(例如,参照非专利文献4)。

[0010] 另外,在上述专利文献所记载的芳香族胺衍生物中虽然包括具有空穴的迁移率为$10^{-3}cm^2/Vs$以上这样的优异的迁移率的化合物(例如,参照专利文献1及专利文献2),但是由于电子阻挡性不充分,因此一部分电子穿透发光层,不能期待发光效率的提高等,为了进一步的高效率化,要求电子阻挡性更高、薄膜更稳定且耐热性高的材料。另外,已报道有耐久性高的芳香族胺衍生物(例如,参照专利文献3),但是其作为用于电子照相感光体的电荷传输材料来使用,因此没有用作有机EL元件的例子。

[0011] 作为为了解决该问题而改进了耐热性、空穴注入性等特性的化合物,提出了具有取代咔唑结构、含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物(例如,参照专利文献4及专利文献5),但是,将这些化合物使用于空穴注入层或空穴传输层的元件虽然改进了耐热性、发光效率等,但是还称不上充分,需要进一步的低驱动电压化和高发光效率化。

[0012] 专利文献1:US5792557

[0013] 专利文献2:US5639914

[0014] 专利文献3:US7759030

[0015] 专利文献4:US8021764

[0016] 专利文献5:KR2018-0082124

[0017] 专利文献6:EP2684932

[0018] 非专利文献1:应用物理学会第9次讲习会预稿集55~61页(2001)

[0019] 非专利文献2:应用物理学会第9次讲习会预稿集23~31页(2001)

[0020] 非专利文献3:Appl.Phys.Let.,98,083302(2011)

[0021] 非专利文献4:有机EL研讨会第三次例会预稿集13~14页(2006)

## 发明内容

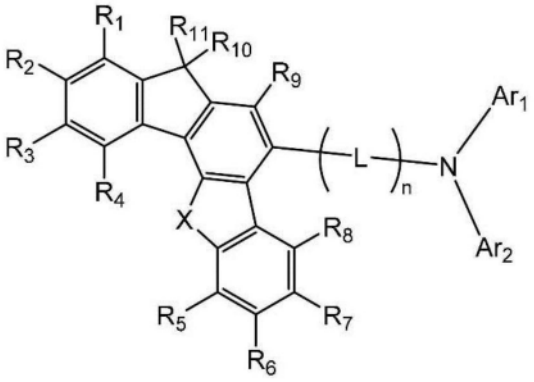
[0022] 本发明的目的在于提供具有如下特性的有机EL元件用材料作为高效率、高耐久性的有机EL元件用材料:(1)空穴的注入/传输性能优异;(2)具有电子阻挡能力;(3)薄膜状态下的稳定性高;(4)耐久性优异。

[0023] 通过使用本发明的材料,提供具有如下特性的有机EL元件:(1)发光效率及电力效率高;(2)发光起始电压及实用驱动电压低;(3)长寿命。

[0024] 本发明人等为了达成上述的目的而着眼于具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物具有优异的空穴的注入/传输能力、薄膜的稳定性及耐久性的点。以往,开发了在相同的杂环基上直接键合有氮原子的芳基胺化合物作为空穴传输材料,通过在相同杂环基与氮原子之间设置亚芳基,能够开发能量带隙宽的材料及耐热性高的材料,材料特性得到飞跃性地提高。在有机EL元件中,也通过使能量带隙变宽来隔绝来自阴极侧的电子而抑制电子流出,并将其限制在发光层内,从而有助于发光效率及电力效率的性能提高。另外,通过发光效率的提高而使得消耗电力得到抑制,能够实现元件内的负荷的降低,并且,通过材料的耐热性的提高而提高薄膜化的稳定,从而能够实现高于以往寿命的长寿命化,结果以至完成本发明(参照专利文献5)。

[0025] 1)即本发明为:一种具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,由下述通式(A)表示:

[0026] [化1]

[0027] 

(A)

[0028] 所述式中,$R_1$~$R_{11}$能够彼此相同或不同,并且表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、能够具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基、能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基、取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多环芳香族基、或者取代或未取代的芳氧基。

[0029] L表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、或者取代或未取代的稠合多环芳香族基的2价基团。

[0030] n为1或2,在n为2时,L能够彼此相同或不同。

[0031] $Ar_1$及$Ar_2$能够彼此相同或不同,并且表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、或者取代或未取代的稠合多环芳香族基。

[0032] X表示氧原子、硫原子、或者具有取代基的氮原子。

[0033] 另外,L和$Ar_1$、以及$Ar_1$和$Ar_2$能够在各自的基团之间经由单键、或者选自取代或未取代的亚甲基、氧原子、硫原子及具有取代基的氮原子中的连结基团相互键合而形成环。

[0034] 2)另外,本发明为:根据所述1)所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,其中,在所述通式(A)中,$R_{10}$及$R_{11}$为取代或未取代的甲基、或者取代或未取代的苯基。

[0035] 3)另外,本发明为:根据所述1)或2)所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,其中,在所述通式(A)中,X为氧原子。

[0036] 4)另外,本发明为:根据所述1)~3)中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,其中,在所述通式(A)中,L为取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚联苯基、或者取代或未取代的亚萘基的2价基团。

[0037] 5)另外,本发明为:根据所述1)~4)中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,其中,在所述通式(A)中,n为1。

[0038] 6)另外,本发明为:一种有机EL元件,所述有机EL元件具有一对电极和夹持于所述一对电极之间的至少一层有机层,其中,所述有机层包含所述1)~5)中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物。

[0039] 7)另外,本发明为:根据所述6)所述的有机EL元件,其中,所述有机层为电子阻挡层。

[0040] 8)另外,本发明为:根据所述6)所述的有机EL元件,其中,所述有机层为空穴传输层。

[0041] 9)另外,本发明为:根据所述6)所述的有机EL元件,其中,所述有机层为空穴注入层。

[0042] 10)另外,本发明为:根据所述6)所述的有机EL元件,其中,所述有机层为发光层。

[0043] 11)另外,本发明为:一种电子设备,所述电子设备使用有具有一对电极和夹持于所述一对电极之间的至少一层有机层的电子部件,其中,所述有机层包含所述1)~5)中任一项所述的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物。

[0044] 作为通式(A)中的由$R_1$~$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“碳原子数5~10的环烷基”或者“碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”,具体而言,可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、乙烯基、烯丙基、异丙烯基及2-丁烯基等。

[0045] 作为通式(A)中的由$R_1$~$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”,具体而言,可列举:氘原子、氰基、硝基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;三甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等甲硅烷基;甲基、乙基、丙基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯氧基、甲苯氧基等芳氧基;苄氧基、苯乙基氧基等芳烷基氧基;苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、螺二芴基、茚基、苊基、苝基、荧蒽基、三亚苯基等芳香族烃基或稠合多环芳香族基;吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并恶唑基、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、咔啉基等芳香族杂环基之类的基团,这些取代基可以进一步被上述例示的取代基取代。另外,这些取代基和所取代的苯环、或者在同一苯环上取代的多个取代基之间可以经由单键、或者选自取代或未取代的亚甲基、氧原子、硫原子及具有取代基的氮原子中的连结基团相互键合而形成环。

[0046] 作为通式(A)中的由$R_1$~$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”或者“能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”或“碳原子数5~10的环烷氧基”,具体而言,可列举:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、1-金刚烷氧基、2-金刚烷氧基等。

[0047] 作为通式(A)中的由$R_1$~$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”或者“能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基”中的“取代基”,可列举与作为通式(A)中的由$R_1$~$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”所示的取代基同样的基团,能够采取的形态也可列举同样的形态。

[0048] 作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基”,具体而言,可列举:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、螺二芴基、茚基、苊基、苉基、荧蒽基、三亚苯基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并恶唑基、苯并噻唑基、氮杂芴基、二氮杂芴基、氮杂螺二芴基、二氮杂螺二芴基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基、吖啶基及咔啉基等,除此之外还可列举碳原子数6～30的芳基、或碳原子数2～20的杂芳基等。

[0049] 作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或“取代稠合多环芳香族基”中的“取代基”,可列举与作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5～10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2～6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”所示的取代基同样的基团,能够采取的形态也可列举同样的形态。

[0050] 作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“取代或未取代的芳氧基”中的“芳氧基”,具体而言,可列举:苯氧基、联苯氧基、三联苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、芴氧基、茚氧基、苊氧基、苉氧基等。

[0051] 作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“取代芳氧基”中的“取代基”,可列举与作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5～10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2～6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”所示的取代基同样的基团,能够采取的形态也可列举同样的形态。

[0052] 作为通式(A)中的$R_1$～$R_9$,从薄膜状态下的稳定性的观点出发,优选为为氢原子、氘原子、或者取代或未取代的苯基,更优选为氢原子、氘原子或者未取代的苯基。

[0053] 作为通式(A)中的$R_{10}$及$R_{11}$,从化合物的耐热性的观点出发,优选为取代或未取代的甲基、或者取代或未取代的苯基,更优选为未取代的甲基或者未取代的苯基。另外,$R_{10}$和$R_{11}$优选为相同。

[0054] 作为通式(A)中的由L表示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或“稠合多环芳香族基”,可列举从与作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基”所示的基团同样的基团中除去1个氢原子后的基团。

[0055] 作为通式(A)中的由L表示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基”中的“取代基”,可列举与作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5～10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2～6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”所示的基团同样的基团,能够采取的形态也可列举同样的形态。

[0056] 作为通式(A)中的L,从空穴传输性及电子阻挡能力的观点出发,优选为取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚联苯基、或者取代或未取代的亚萘基,更优选为未取代的

亚苯基、未取代的亚联苯基、或者未取代的亚萘基，特别优选为未取代的亚苯基、或者未取代的亚萘基。

[0057] 另外，通式(A)中的n优选为1。

[0058] 作为通式(A)中的由$Ar_1$及$Ar_2$表示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基”，可列举与作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“取代或未取代的芳香族烃基”、“取代或未取代的芳香族杂环基”或者“取代或未取代的稠合多环芳香族基”中的“芳香族烃基”、“芳香族杂环基”或者“稠合多环芳香族基”所示的基团同样的基团。

[0059] 作为通式(A)中的由$Ar_1$及$Ar_2$表示的“取代芳香族烃基”、“取代芳香族杂环基”或者“取代稠合多环芳香族基”中的“取代基”，可列举与作为通式(A)中的由$R_1$～$R_{11}$表示的“能够具有取代基的碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基”、“能够具有取代基的碳原子数5～10的环烷基”或者“能够具有取代基的碳原子数2～6的直链状或支链状的烯基”中的“取代基”所示的基团同样的基团，能够采取的形态也可列举同样的形态。

[0060] 作为通式(A)中的$Ar_1$及$Ar_2$，从空穴传输性及电子阻挡能力的观点出发，优选为未取代的苯基、或者未取代的联苯基。

[0061] 就通式(A)中的X而言，从空穴传输性及电子阻挡能力的观点出发，优选为氧原子。

[0062] 适用于本发明的有机EL元件的、由上述通式(A)表示的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物优选为用作有机EL元件的空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层或发光层的构成材料，更优选为用作空穴传输层或电子阻挡层的构成材料。

[0063] 本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物与以往的空穴传输材料相比可获得如下特性：(1)空穴的注入特性良好；(2)空穴的迁移率大；(3)电子阻挡能力优异；(4)电子耐性高；(5)薄膜状态下稳定地存在；(6)耐热性优异等，通过将本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物用于有机EL元件，从而得到(7)发光效率高、(8)发光起始电压低、(9)实用驱动电压低、(10)长寿命等特性。

[0064] 本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物的空穴注入/传输性能、薄膜的稳定性及耐久性优异。由此，具有将该化合物用作空穴注入材料和/或空穴传输材料而制作的空穴注入层和/或空穴传输层的有机EL元件能够提高对发光层的空穴传输效率而提高发光效率的同时，能够通过降低驱动电压来提高元件的耐久性，能够得到高效率、低驱动电压、长寿命的特性。

[0065] 本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物具有如下特征：电子阻挡能力优异，电子耐性高，且薄膜状态下也稳定，限制在发光层内生成的激发子。由此，具有将该化合物用作电子阻挡材料而制作的电子阻挡层的有机EL元件可提高空穴与电子复合的概率，并且可抑制热失活，因此具有高发光效率，可降低驱动电压，可改进电流耐性，从而提高最大发光亮度。

[0066] 本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物的空穴传输性优异且带隙宽。由此，具有将该化合物用作主体材料而制作的发光层的有机EL元件通过担载被称作掺杂剂的荧光发光体、磷光发光体、延迟荧光发光体而形成发光层，从而可降低驱动电压，可改进发光效率。

[0067] 因此,本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物可有效用作有机EL元件的空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层或发光层的材料,能够改进以往的有机EL元件的发光效率及驱动电压、以及耐久性。

## 附图说明

[0068] 图1是示出化合物(1)～化合物(15)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0069] 图2是示出化合物(16)～化合物(30)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0070] 图3是示出化合物(31)～化合物(45)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0071] 图4是示出化合物(46)～化合物(60)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0072] 图5是示出化合物(61)～化合物(75)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0073] 图6是示出化合物(76)～化合物(90)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0074] 图7是示出化合物(91)～化合物(105)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0075] 图8是示出化合物(106)～化合物(114)作为由通式(A)表示的芳基胺化合物的优选具体例的图。

[0076] 图9是示出本发明的有机EL元件构成的一例的图。

## 具体实施方式

[0077] 本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物虽然是新型的化合物,但是这些化合物可依据其本身公知的方法来合成(例如,参照专利文献5)。

[0078] 将在适用于本发明的有机EL元件的、由上述通式(A)表示的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物中优选的化合物的具体例示于图1～图8中,但是并不限定于这些化合物。

[0079] 由通式(A)表示的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物的纯化可以利用基于柱层析的纯化、基于硅胶、活性炭、活性白土等的吸附纯化、基于溶剂的重结晶、晶析法、升华纯化法等公知的方法来进行。化合物的鉴定可通过NMR分析来进行。作为物性值,可列举熔点、玻璃化转变温度(Tg)和功函数的测定等。熔点是蒸镀性的指标,玻璃化转变温度(Tg)是薄膜状态的稳定性的指标,功函数是空穴注入性、空穴传输性、或电子阻挡性的指标。

[0080] 熔点和玻璃化转变温度(Tg)例如可通过使用粉体并利用高灵敏度差示扫描量热计(Bruker AXS制,DSC3100SA)来测定。

[0081] 功函数例如可通过在ITO基板上制作100nm的薄膜并利用电离势测定装置(住友重机械工业株式会社制,PYS-202)来求出。

[0082] 作为本发明的有机EL元件的结构,可列举:在基板上依次构成阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极的结构、在空穴传输层与发光层之间具有与电子阻挡层的结构以及在发光层与电子传输层之间具有空穴阻挡层的结构。在这些多层结构中,1个有机层可兼具多层的作用,例如1个有机层也可以为兼作空穴注入层和空穴传输层的构成、兼作电子注入层和电子传输层的构成等。另外,能够设为将具有同一功能的有机层层叠2层以上的构成,还可以是将空穴传输层层叠2层的构成、将发光层层叠2层的构成、将电子传输层层叠2层的构成等。

[0083] 作为本发明的有机EL元件的阳极,可使用ITO、金之类的功函数大的电极材料。作为本发明的有机EL元件的空穴注入层的材料,可以使用以铜酞菁为代表的卟啉化合物、星爆(Star Burst)型的三苯基胺衍生物、在分子中具有2个以上的三苯基胺结构或咔唑结构且各自具有用单键或不含杂原子的2价基团连结而成的结构的芳基胺化合物、六氰基氮杂苯并菲之类的受体性的杂环化合物、以及涂布型的高分子材料等。

[0084] 作为本发明的有机EL元件的空穴注入层及空穴传输层的材料,除了本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物以外,还可使用N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺(以下,简称为TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘基)-联苯胺(以下,简称为NPD)、N,N,N',N'-四联苯基联苯胺等联苯胺衍生物、1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(以下,简称为TAPC)以及在分子中具有2个以上的三苯基胺结构或咔唑结构且各自具有用单键或不含杂原子的2价基团连结而成的结构的芳基胺化合物等。这些材料可以单独成膜,也可以混合多种成膜,各自可以作为单层使用。另外,也可以为将这些材料单独成膜而成的层之间的层叠结构、混合成膜而成的层之间的层叠结构、或者将这些材料单独成膜而成的层与混合多种成膜而成的层的层叠结构。另外,作为空穴的注入/传输层的材料,可以使用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(以下,简称为PEDOT)/聚(苯乙烯磺酸盐)(以下,简称为PSS)等涂布型的高分子材料。

[0085] 另外,在空穴注入层或空穴传输层中,可以使用对这些层通常使用的材料进一步P型掺杂三溴苯胺六氯化锑、轴烯衍生物(例如,参照专利文献6)等而成的物质、其局部结构中具有TPD等联苯胺衍生物的结构的高分子化合物等。

[0086] 作为本发明的有机EL元件的电子阻挡层的材料,除了本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物以外,还可以使用4,4',4"-三(N-咔唑基)三苯基胺(以下,简称为TCTA)、9,9-双[4-(咔唑-9-基)苯基]芴、1,3-双(咔唑-9-基)苯(以下,简称为mCP)、2,2-双(4-咔唑-9-基苯基)金刚烷(以下,简称为Ad-Cz)等咔唑衍生物、以9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基甲硅烷基)苯基]-9H-芴为代表的具有三苯基甲硅烷基和三芳基胺结构的化合物等具有电子阻挡作用的化合物。这些材料可以兼作空穴传输层的材料。

[0087] 作为本发明的有机EL元件的发光层的材料,除了使用本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物以外,还可使用以$Alq_3$为首的喹啉醇衍生物的金属络合物、各种金属络合物、蒽衍生物、双苯乙烯基苯衍生物、芘衍生物、恶唑衍生物、聚对亚苯基亚乙烯基衍生物等。另外,可以由主体材料和掺杂剂材料构成发光层,作为主体材料,可优选使用蒽衍生物,但是,除了以本发明的芳基胺化合物为首的上述发光材料以外,还可使用具有吲哚环作为稠环的部分结构的杂环化合物、具有咔唑环作为稠环的部分结构的杂环化合物、咔唑衍生物、噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物及聚二烷基芴衍生物等。另外,作为掺杂材料,可使

用喹吖啶酮、香豆素、红荧烯、苝及它们的衍生物、苯并吡喃衍生物、罗丹明衍生物及氨基苯乙烯基衍生物等。

[0088] 另外,作为发光材料,也可以使用磷光发光体。作为磷光发光体,可以使用铱、铂等的金属络合物的磷光发光体。例如,可列举$Ir(ppy)_3$等绿色磷光发光体、FIrpic、FIr6等蓝色磷光发光体、$Btp_2Ir(acac)$等红色磷光发光体等,就此时的主体材料而言,作为空穴注入/传输性的主体材料,除了4,4'-二(N-咔唑基)联苯(以下,简称为CBP)、TCTA、mCP等咔唑衍生物等以外,还可列举本发明的芳基胺化合物,作为电子传输性的主体材料,可列举对-双(三苯基甲硅烷基)苯(以下,简称为UGH2)、2,2',2"-(1,3,5-亚苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以下,简称为TPBI)等。通过使用这样的材料,能够制作高性能的有机EL元件。

[0089] 就磷光性的发光材料向主体材料的掺杂而言,为了避免浓度淬灭,优选为通过共蒸镀对发光层整体在1~30重量百分比的范围内进行掺杂。

[0090] 另外,作为发光材料,也可以使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等的CDCB衍生物等放射延迟荧光的材料(例如,参照非专利文献3)。

[0091] 作为本发明的有机EL元件的空穴阻挡层的材料,可以使用浴铜灵(以下,简称为BCP)等菲咯啉衍生物、BAlq等喹啉醇衍生物的金属络合物、各种稀土络合物、恶唑衍生物、三唑衍生物及三嗪衍生物等具有空穴阻挡作用的化合物。这些材料也可以兼作电子传输层的材料。

[0092] 作为本发明的有机EL元件的电子传输层的材料,可以使用以$Alq_3$、BAlq为首的喹啉醇衍生物的金属络合物、各种金属络合物、三唑衍生物、三嗪衍生物、恶二唑衍生物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物、苯并咪唑衍生物、噻二唑衍生物、蒽衍生物、碳二酰亚胺衍生物、喹喔啉衍生物、吡啶并吲哚衍生物、菲咯啉衍生物及硅杂环戊二烯衍生物等。

[0093] 作为本发明的有机EL元件的电子注入层的材料,可以使用氟化锂、氟化铯等碱金属盐、氟化镁等碱土金属盐、喹啉醇锂等喹啉醇衍生物的金属络合物、氧化铝等金属氧化物、以及镱(Yb)、钐(Sm)、钙(Ca)、锶(Sr)及铯(Cs)等金属等。电子注入层可以根据电子传输层和阴极的优选选择而进行省略。

[0094] 进而,在电子注入层及电子传输层中,可以使用对这些层通常所使用的材料进一步N掺杂铯等金属而成的物质。

[0095] 作为本发明的有机EL元件的阴极,使用铝之类的功函数低的金属、以及镁银合金、镁铟合金及铝镁合金之类的功函数更低的合金作为电极材料。

[0096] 构成有机EL元件的各层中所使用的这些材料可以通过蒸镀法、旋涂法及喷墨法等公知的方法来进行薄膜形成。另外,这些材料可以单独成膜,也可以混合多种成膜,各自能够作为单层来使用。另外,也可以是将这些材料单独成膜而成的层之间的层叠结构、混合成膜而成的层之间的层叠结构、或者将这些材料单独成膜而成的层与混合多种成膜而成的层的层叠结构。

[0097] 实施例

[0098] 以下,利用实施例更具体地说明本发明的实施方式,但是只要不超出本发明的主旨,则本发明并不限定于以下的实施例。

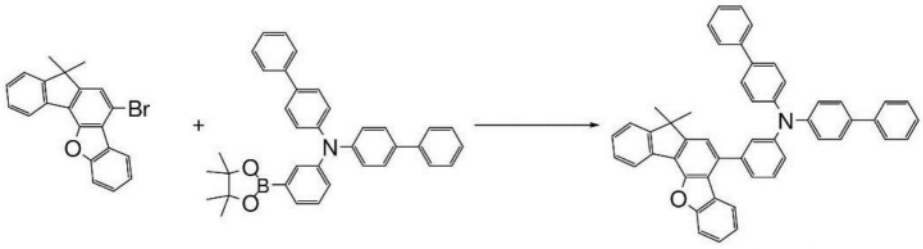
[0099] 〔实施例1〕

[0100] <双(联苯-4-基)-{3-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-

胺(化合物(12))的合成>

[0101] 在反应容器中,加入5-溴-7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:7.0g、双(联苯-4-基)-{3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-苯基}-胺:12.1g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II):0.3g、碳酸氢钠:2.4g,在THF/$H_2O$混合溶剂下回流搅拌一夜。自然冷却后,向系统内加入乙酸乙酯/$H_2O$,利用萃取及分液操作,取出有机层,进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于二氯甲烷/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到双(联苯-4-基)-{3-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(12))的白色粉体:12.2g(收率:92.9%)。

[0102] [化2]

[0103] 

(12)

[0104] 针对所得的白色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的37个氢信号,并对结构进行了鉴定。

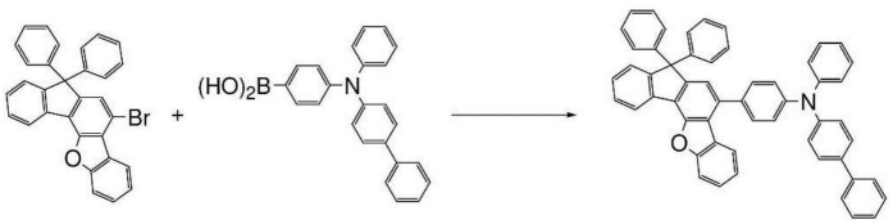
[0105] δ(ppm)=8.30(1H),7.68(1H),7.62(1H),7.61-7.50(11H),7.49(1H),7.44(6H),7.39(2H),7.33(7H),7.18(1H),1.61(6H)。

[0106] 〔实施例2〕

[0107] <联苯-4-基-{4-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-苯基-胺(化合物(14))的合成>

[0108] 在反应容器中,加入5-溴-7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:10.0g、4-(联苯-4-基-苯基-氨基)-苯基硼酸:9.0g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II):0.3g、碳酸氢钠:3.5g,在THF/$H_2O$混合溶剂下回流搅拌一夜。自然冷却后,向系统内加入乙酸乙酯/$H_2O$,利用萃取及分液操作,取出有机层,进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于二氯甲烷/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到联苯-4-基-{4-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-苯基-胺(化合物(14))的淡黄色粉体:8.5g(收率:56.9%)。

[0109] [化3]

[0110] 

(14)

[0111] 针对所得的淡黄色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的37个氢信号,并对结构进行了鉴定。

[0112] δ(ppm)=8.38(1H),7.78(1H),7.73(1H),7.63(2H),7.56(2H),7.49(7H),7.39-

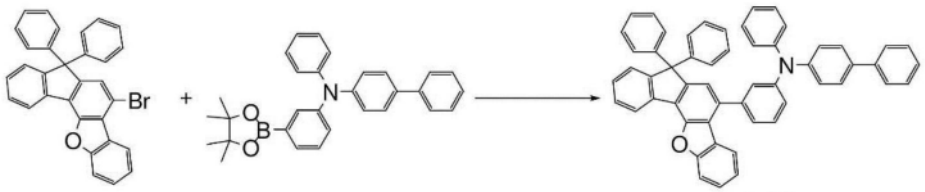
7.20(22H),7.11(1H)。

[0113] 〔实施例3〕

[0114] ＜联苯-4-基-{3-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-苯基-胺(化合物(52))的合成＞

[0115] 在反应容器中,加入5-溴-7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:7.0g、联苯-4-基-苯基-{3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-苯基}-胺:7.4g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II):0.2g、碳酸氢钠:2.4g,在THF/$H_2O$混合溶剂下回流搅拌一夜。自然冷却后,向系统内加入乙酸乙酯/$H_2O$,利用萃取及分液操作,取出有机层,进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于丙酮溶剂的重结晶纯化,由此得到联苯-4-基-{3-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-苯基-胺(化合物(52))的白色粉体:8.5g(收率:81.3%)。

[0116] [化4]

[0117] 

(52)

[0118] 针对所得的白色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的37个氢信号,并对结构进行了鉴定。

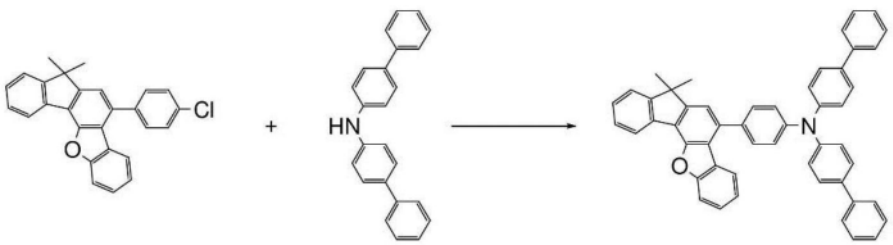
[0119] δ(ppm)＝8.35(1H),7.69(1H),7.62(1H),7.57(2H),7.54-7.19(30H),7.17(1H),7.06(1H)。

[0120] 〔实施例4〕

[0121] ＜双(联苯-4-基)-{4-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(7))的合成＞

[0122] 在反应容器中,加入5-(4-氯苯基)-7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:4.0g、双(联苯-4-基)-胺:4.2g、双(三叔丁基膦)钯(0):0.1g、叔丁氧基钠:3.0g,在甲苯溶剂下回流搅拌一夜。自然冷却后,进行过滤,将所得的滤液进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于二氯甲烷/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到双(联苯-4-基)-{4-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(7))的黄色粉体:5.2g(收率:75.4%)。

[0123] [化5]

[0124] 

(7)

[0125] 针对所得的黄色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的37个氢信号,并对结构进行了鉴定。

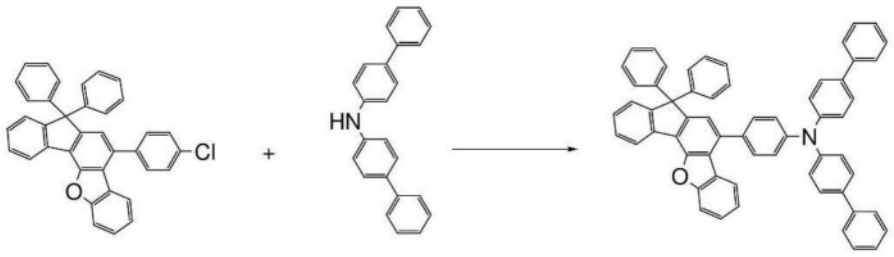
[0126] δ(ppm)＝8.29(1H),7.74(1H),7.69(1H),7.62(6H),7.58(4H),7.51-7.41(7H),7.39-7.30(10H),7.22(1H),1.60(6H)。

[0127] 〔实施例5〕

[0128] ＜双(联苯-4-基)-{4-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(24))的合成＞

[0129] 在反应容器中,加入5-(4-氯苯基)-7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:8.1g、双(联苯-4-基)-胺:5.5g、双(三叔丁基膦)钯(0):0.2g、叔丁氧基钠:3.0g,在甲苯溶剂下回流搅拌一夜。自然冷却后,进行过滤,将所得的滤液进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于单氯苯/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到双(联苯-4-基)-{4-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(24))的白色粉体:9.8g(收率:78.1%)。

[0130] [化6]

[0131] 


(24)

[0132] 针对所得的白色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的41个氢信号,并对结构进行了鉴定。

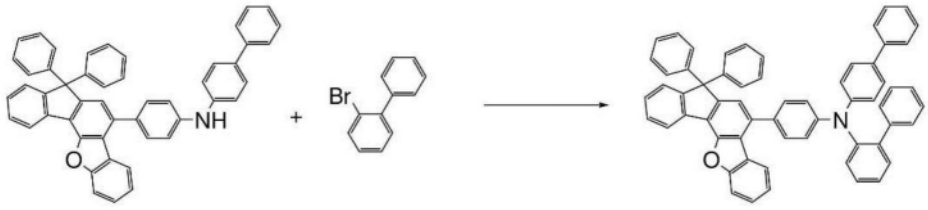
[0133] δ(ppm)＝8.35(1H),7.75(1H),7.71(1H),7.60(4H),7.55(4H),7.51(2H),7.49-7.40(7H),7.34(2H),7.33-7.26(12H),7.25-7.18(7H)。

[0134] 〔实施例6〕

[0135] ＜(联苯-2-基)-(联苯-4-基)-{4-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(26))的合成＞

[0136] 在反应容器中,加入(联苯-4-基)-(联苯-4-基)-{4-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺:9.0g、2-溴联苯:3.9g、乙酸钯(II):0.1g、三叔丁基膦:0.2g、叔丁氧基钠:2.0g,在甲苯溶剂下回流搅拌3小时。自然冷却后,进行过滤,将所得的滤液进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物利用柱层析(载体:硅胶、洗脱液:二氯甲烷/正庚烷)进行纯化,由此得到(联苯-2-基)-(联苯-4-基)-{4-(7,7-二甲基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(26))的白色粉体:7.6g(收率:68.4%)。

[0137] [化7]

[0138] 


(26)

[0139] 针对所得的白色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的41个氢信号,并对结构进行

了鉴定。

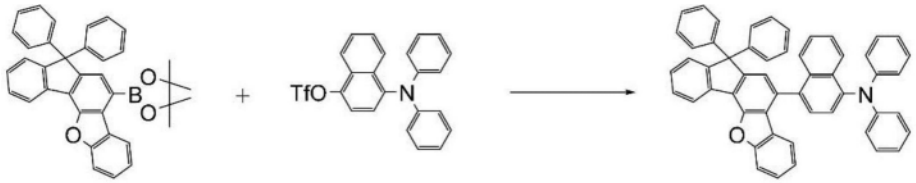
[0140] δ(ppm)＝8.33(1H),7.68(1H),7.55(2H),7.51(1H),7.50-7.38(10H),7.37-7.08(24H),6.91(2H)。

[0141] 〔实施例7〕

[0142] ＜二苯基-{1-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-萘-4-基}-胺(化合物(43))的合成＞

[0143] 在反应容器中,加入5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:8.7g、二苯基氨基-萘-4-基-三氟甲烷磺酸酯:6.0g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II):0.2g、碳酸氢钠:1.7g,在THF/$H_2O$混合溶剂下回流搅拌一夜。自然冷却后,向系统内加入甲醇,将所析出的固体进行过滤而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于甲苯/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到二苯基-{1-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-萘-4-基}-胺(化合物(43))的淡黄色粉体:4.4g(收率:45.9%)。

[0144] [化8]

[0145] 


(43)

[0146] 针对所得的淡黄色粉体,利用$^1$H-NMR($CDCl_3$)检测以下的35个氢信号,并对结构进行了鉴定。

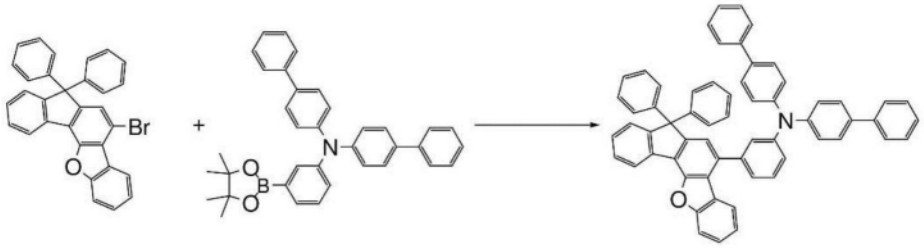
[0147] δ(ppm)＝8.40(1H),8.07(1H),7.68(1H),7.61(1H),7.56(1H),7.52(1H),7.50(1H),7.46(1H),7.42(1H),7.40-7.17(18H),7.13(4H),6.97(3H),6.71(1H)。

[0148] 〔实施例8〕

[0149] ＜双(联苯-4-基)-{3-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(61))的合成＞

[0150] 在反应容器中,加入5-溴-7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:10.0g、双(联苯-4-基)-{3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-苯基}-胺:12.9g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II):0.3g、碳酸氢钠:2.6g,在THF/$H_2O$混合溶剂下回流搅拌2小时。自然冷却后,向系统内加入乙酸乙酯/$H_2O$,利用萃取及分液操作,取出有机层,进行浓缩而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于二氯甲烷/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到双(联苯-4-基)-{3-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-苯基}-胺(化合物(61))的白色粉体:14.5g(收率:87.9%)。

[0151] [化9]

[0152] 

(61)

[0153] 针对所得的白色粉体,利用$^1$H-NMR(CDCl$_3$)检测以下的41个氢信号,并对结构进行了鉴定。

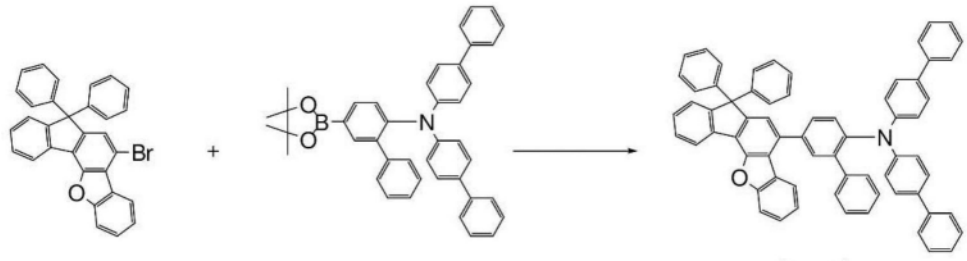
[0154] δ(ppm)=8.32(1H),7.66(1H),7.60(1H),7.55(4H),7.49(4H),7.48-7.38(8H),7.35(2H),7.32-7.26(5H),7.24(8H),7.21-7.12(7H)。

[0155] 〔实施例9〕

[0156] <双(联苯-4-基)-{5-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-联苯-2-基}-胺(化合物(94))的合成>

[0157] 在反应容器中,加入5-溴-7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴:4.3g、双(联苯-4-基)-{5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼烷-2-基)-联苯-2-基}-胺:6.3g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II):0.1g、碳酸氢钠:1.1g,在THF/$H_2O$混合溶剂下回流搅拌5小时。自然冷却后,向系统内加入甲醇,将所析出的固体进行过滤而得到粗产物。将所得的粗产物进行基于二氯甲烷/丙酮混合溶剂的晶析纯化,由此得到双(联苯-4-基)-{5-(7,7-二苯基-7H-12-氧杂-茚并[1,2-a]芴-5-基)-联苯-2-基}-胺(化合物(94))的淡黄色粉体:7.1g(收率:91.6%)。

[0158] [化10]

[0159] 

(94)

[0160] 针对所得的淡黄色粉体,利用$^1$H-NMR(CDCl$_3$)检测以下的45个氢信号,并对结构进行了鉴定。

[0161] δ(ppm)=8.37(1H),7.79(1H),7.72(1H),7.62(1H),7.60(1H),7.53(5H),7.48(3H),7.44-7.34(9H),7.34-7.18(17H),7.07(6H)。

[0162] 〔实施例10〕

[0163] 针对上述实施例中得到的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,利用高灵敏度差示扫描量热计(Bruker AXS制,DSC3100SA),测定了熔点和玻璃化转变温度。将结果示于表1中。

[0164] [表1]

[0165]

| | 熔点 | 玻璃化转变温度 |
|---|---|---|
| 实施例1的化合物 | - | 123℃ |

| | | |
|---|---|---|
| 实施例2的化合物 | - | 143℃ |
| 实施例3的化合物 | 232℃ | 132℃ |
| 实施例4的化合物 | 267℃ | 132℃ |
| 实施例5的化合物 | 298℃ | 160℃ |
| 实施例6的化合物 | 305℃ | 152℃ |
| 实施例7的化合物 | 340℃ | 152℃ |
| 实施例8的化合物 | 265℃ | 148℃ |
| 实施例9的化合物 | 271℃ | 164℃ |

[0166] 由表1表明:由通式(A)表示的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物具有120℃以上的玻璃化转变温度,薄膜状态稳定。

[0167] 〔实施例11〕

[0168] 使用上述实施例中得到的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物,在ITO基板上制作膜厚100nm的蒸镀膜,利用电离势测定装置(住友重机械工业株式会社制,PYS-202)测定了功函数。将结果示于表2中。

[0169] [表2]

[0170]

| | 功函数 |
|---|---|
| 实施例1的化合物 | 5.78eV |
| 实施例2的化合物 | 5.76eV |
| 实施例3的化合物 | 5.86eV |
| 实施例4的化合物 | 5.73eV |
| 实施例5的化合物 | 5.72eV |
| 实施例6的化合物 | 5.74eV |
| 实施例7的化合物 | 5.98eV |
| 实施例8的化合物 | 5.78eV |
| 实施例9的化合物 | 5.76eV |

[0171] 如表2所示,与NPD、TPD等通常的空穴传输材料所具有的功函数5.4eV相比,由通式(A)表示的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物具有更高的功函数的值,显示适合的能量能级,具有良好的空穴传输能力。

[0172] 〔实施例12〕

[0173] 如图9所示的有机EL元件构成那样,在玻璃基板1上预先形成反射ITO电极作为透明阳极2,在其上依次蒸镀空穴注入层3、空穴传输层4、电子阻挡层5、发光层6、电子传输层7、电子注入层8、阴极9、覆盖层10,从而制作有机EL元件。

[0174] 具体而言,将依次成膜有膜厚50nm的ITO、膜厚100nm的银合金的反射膜、膜厚5nm的ITO的玻璃基板1在异丙醇中进行20分钟超声波清洗后,在加热至250℃的热板上进行10分钟干燥。之后,进行15分钟UV臭氧处理之后,将该带有ITO的玻璃基板安装于真空蒸镀机内,减压至0.001Pa以下。

[0175] 接着,以蒸镀速度比为Acceptor-1:化合物(HTM-1)=3:97的蒸镀速度二维蒸镀下述结构式的电子受体(Acceptor-1)和下述结构式的化合物(HTM-1),以膜厚成为10nm的方式形成空穴注入层3以覆盖透明阳极2。

[0176] 在该空穴注入层3上,将下述结构式的化合物(HTM-1)以膜厚成为140nm的方式形成空穴传输层4。

[0177] 在该空穴传输层4上,将实施例1中所得的化合物(12)以膜厚成为5nm的方式形成电子阻挡层5。

[0178] 在该电子阻挡层5上,以蒸镀速度比为化合物(EMD-1):EMH-1=5:95的蒸镀速度二维蒸镀下述结构式的化合物(EMD-1)和下述结构式的化合物(EMH-1),以膜厚成为20nm的方式形成发光层6。

[0179] 在该发光层6上,以蒸镀速度比为化合物(ETM-1):(ETM-2)=50:50的蒸镀速度二维蒸镀下述结构式的化合物(ETM-1)和下述结构式的化合物(ETM-2),以膜厚成为30nm的方式形成电子传输层7。

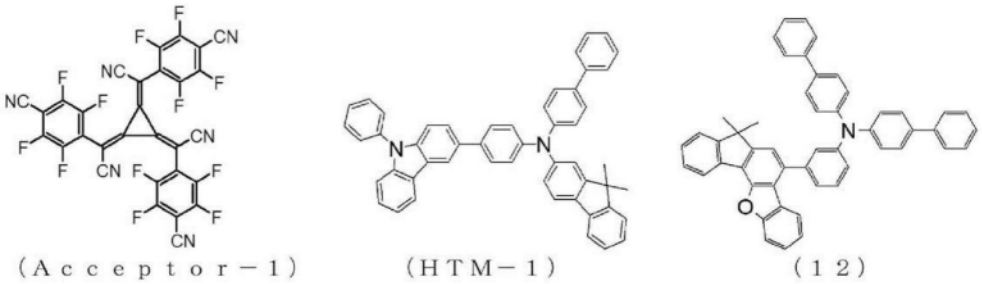
[0180] 在该电子传输层7上,将氟化锂以膜厚成为1nm的方式形成电子注入层8。

[0181] 在该电子注入层8上,将镁银合金以膜厚成为12nm的方式形成阴极9。

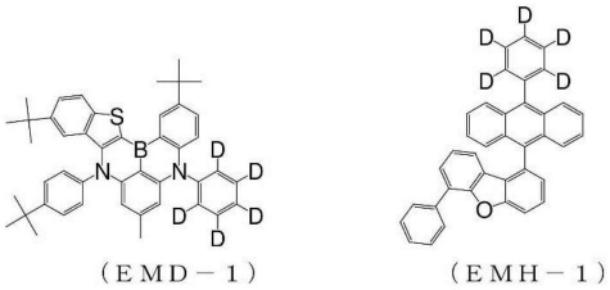
[0182] 最后,将下述结构的化合物(CPL-1)以膜厚成为60nm的方式形成覆盖层10。

[0183] 将在大气中且常温下对上述实施例12中制作的有机EL元件施加直流电压所得的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

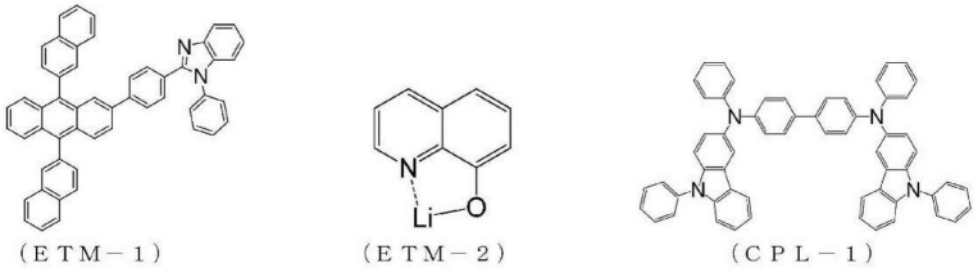
[0184] [化11]

[0185] 


[0186] [化12]

[0187] 


[0188] [化13]

[0189] 


[0190] 〔实施例13〕

[0191] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使

用实施例2中得到的化合物(14),除此以外,在同样的条件下制作有机EL元件。将在大气中且常温下以相同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0192] 〔实施例14〕

[0193] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例3中得到的化合物(52),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温下以相同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0194] 〔实施例15〕

[0195] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例4中得到的化合物(7),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温下以相同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0196] 〔实施例16〕

[0197] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例5中得到的化合物(24),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0198] 〔实施例17〕

[0199] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例6中得到的化合物(26),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0200] 〔实施例18〕

[0201] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例7中得到的化合物(43),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0202] 〔实施例19〕

[0203] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例8中得到的化合物(61),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

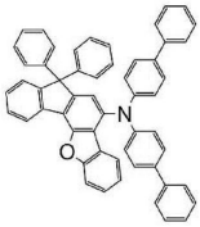
[0204] 〔实施例20〕

[0205] 在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用实施例9中得到的化合物(94),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0206] 〔比较例1〕

[0207] 为了进行比较,在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用下述结构式的化合物(HTM-2)(例如,参照专利文献5),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0208] [化14]

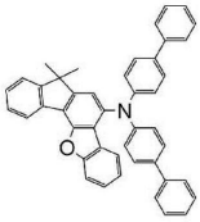
[0209] 

(HTM-2)

[0210] 〔比较例2〕

[0211] 为了进行比较,在实施例12中,作为电子阻挡层5的材料,代替实施例1中得到的化合物(12)而使用下述结构式的化合物(HTM-3)(例如,参照专利文献5),除此以外,以同样的条件制作有机EL元件。将在大气中且常温以同测定条件对所制作的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果归纳示于表3中。

[0212] [化15]

[0213] 

(HTM-3)

[0214] 关于使用上述实施例及比较例中制作的有机EL元件进行测定的元件寿命,在将发光开始时的发光亮度(初始亮度)设为1000cd/$m^2$而进行恒定电流驱动时,将发光亮度衰减为950cd/$m^2$(相当于将初始亮度设为100%时的95%:衰减为95%)为止的时间作为元件寿命进行了测定。

[0215] [表3]

[0216]

| | 电子阻挡层 | (@10mA/$cm^2$) | | | | 元件寿命 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 电压[V] | 亮度[cd/$m^2$] | 发光效率[cd/A] | 电力效率 [lm/W] | 衰减为95% |
| 实施例12 | 化合物12 | 3.42 | 1055 | 10.56 | 9.31 | 387小时 |
| 实施例13 | 化合物14 | 3.38 | 1026 | 10.30 | 9.07 | 420小时 |
| 实施例14 | 化合物52 | 3.41 | 958 | 9.58 | 8.44 | 349小时 |
| 实施例15 | 化合物37 | 3.40 | 1014 | 10.14 | 8.52 | 791小时 |
| 实施例16 | 化合物24 | 3.32 | 1125 | 11.27 | 10.14 | 633小时 |
| 实施例17 | 化合物26 | 3.42 | 957 | 9.57 | 8.81 | 712小时 |
| 实施例18 | 化合物43 | 3.48 | 851 | 8.52 | 7.50 | 410小时 |
| 实施例19 | 化合物61 | 3.44 | 1108 | 11.11 | 9.84 | 407小时 |
| 实施例20 | 化合物94 | 3.41 | 926 | 9.27 | 8.13 | 376小时 |
| 比较例1 | HTM-2 | 3.52 | 828 | 8.28 | 7.29 | 327小时 |
| 比较例2 | HTM-3 | 3.50 | 798 | 7.98 | 7.03 | 298小时 |

[0217] 如表3所示可知,关于流通电流密度为10mA/$cm^2$的电流时的发光效率,比较例1、2的有机EL元件为7.98~8.28cd/A,相对于此,实施例12~20的有机EL元件为8.52~11.27cd/A,呈现高效率。另外,关于电力效率,比较例1、2的有机EL元件为7.03~7.29lm/W,相对于此,实施例12~20的有机EL元件为7.50~10.14lm/W,也呈现高效率。进而,关于元件

寿命(衰减为95％),比较例1、2的有机EL元件为298小时～327小时,相对于此,实施例12～20的有机EL元件为349～791小时,呈现长寿命化。

[0218] 由以上结果明确可知,使用本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物的有机EL元件由于使用空穴的迁移率大、具有优异的电子阻挡能力的芳基胺化合物,因此,与以往的有机EL元件相比,为高发光效率,且能够实现长寿命的有机EL元件。

[0219] 使用本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物的有机EL元件能够提高发光效率,并且能够改进有机EL元件的耐久性,例如能够向家庭电化制品、照明的用途拓展。

[0220] 此外,本发明的具有含芴基骨架的杂环结构的芳基胺化合物不仅能够应用于有机EL元件,而且还能用于电子照相感光体、图像传感器、光电转换元件、太阳能电池等领域的电子设备。

[0221] (附图标记说明)

[0222] 1 玻璃基板

[0223] 2 透明阳极

[0224] 3 空穴注入层

[0225] 4 空穴传输层

[0226] 5 电子阻挡层

[0227] 6 发光层

[0228] 7 电子传输层

[0229] 8 电子注入层

[0230] 9 阴极

[0231] 10 覆盖层

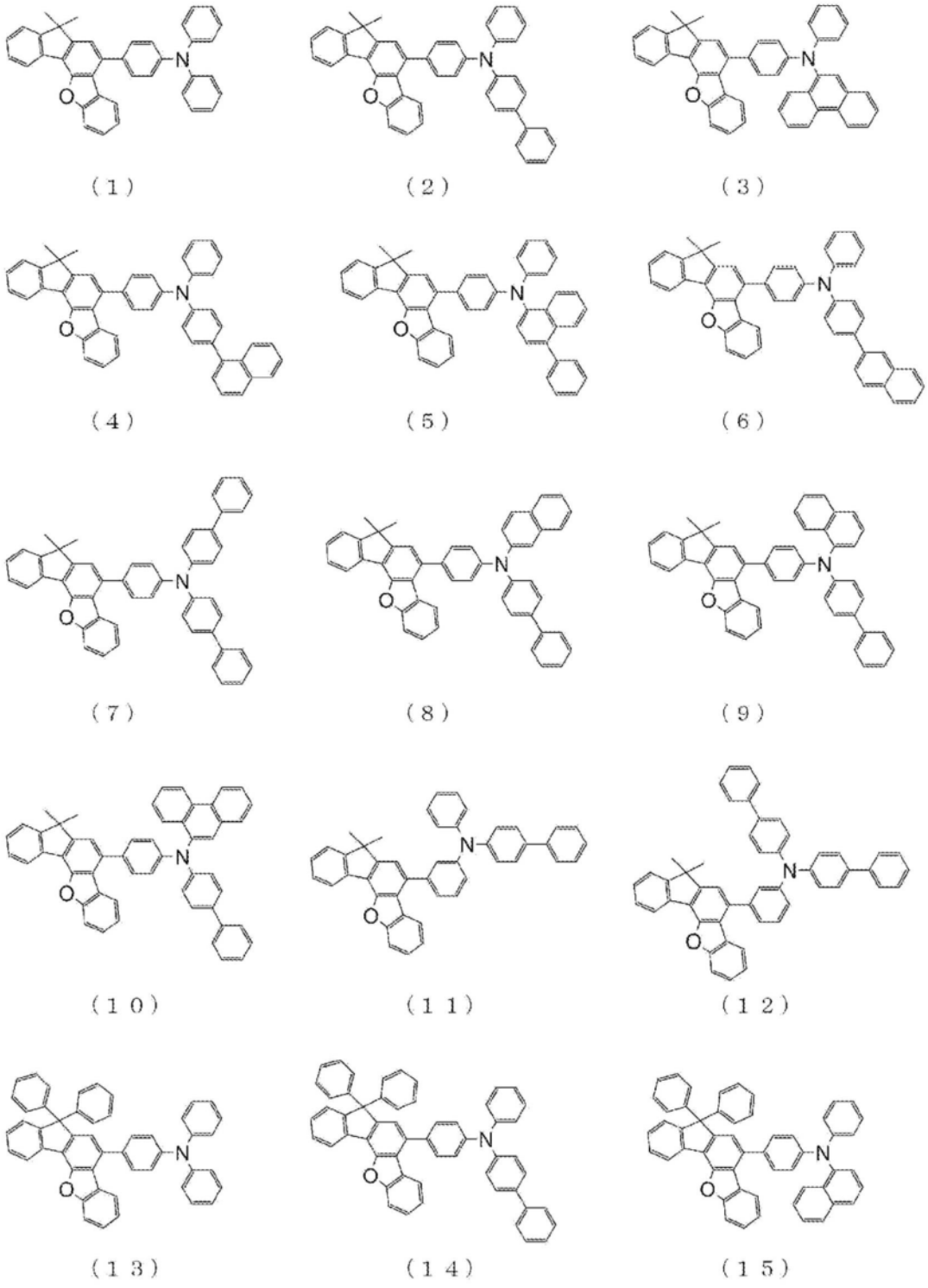



图1

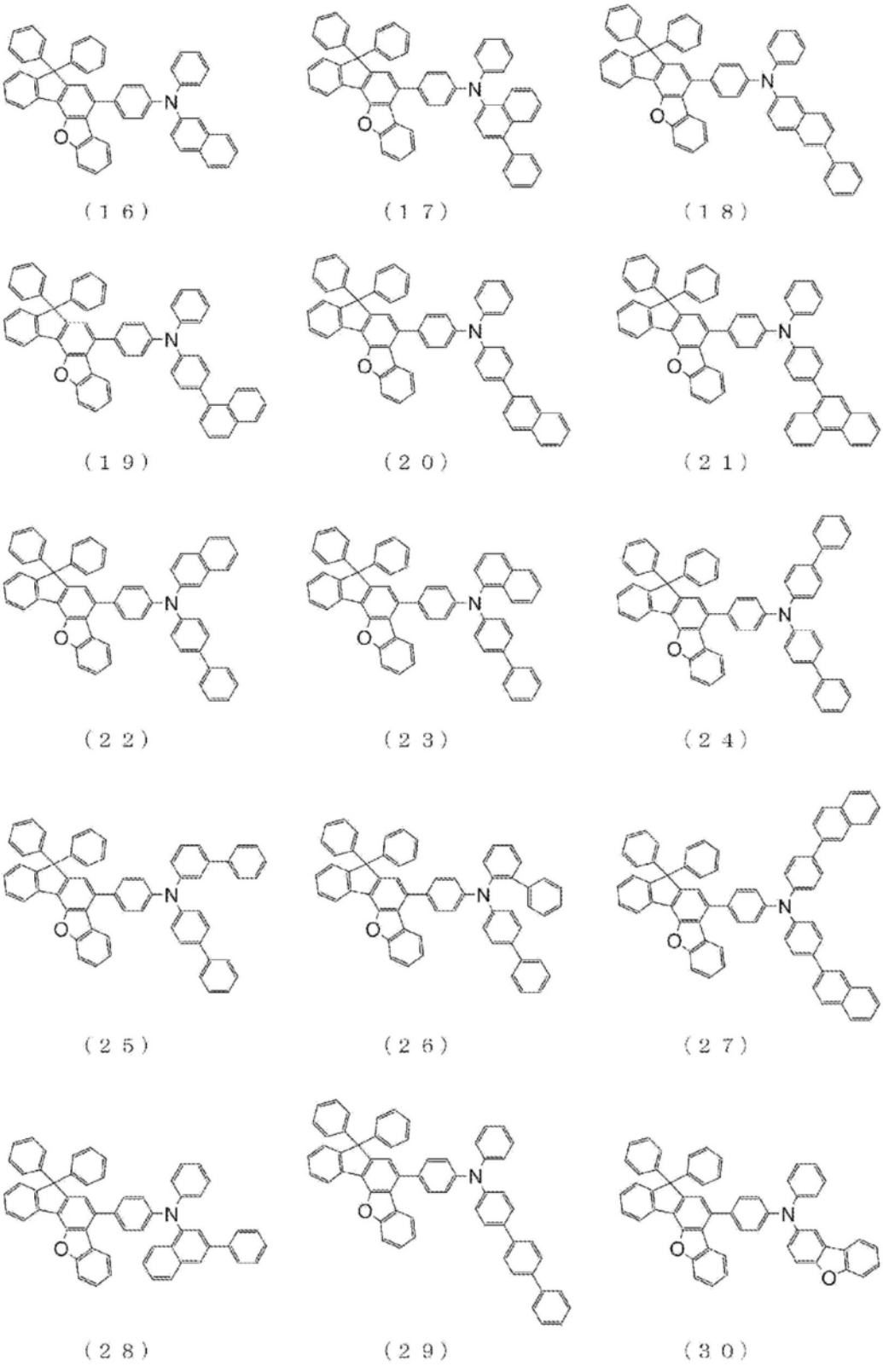
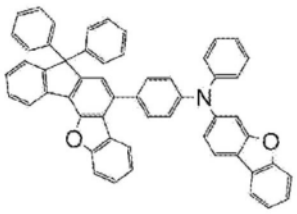
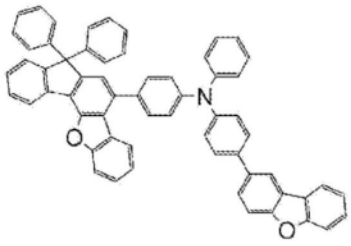


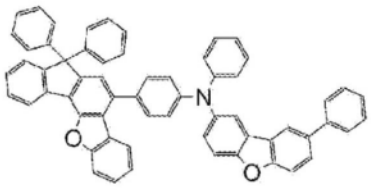

图2



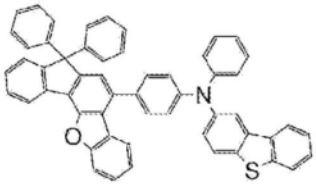
（31）



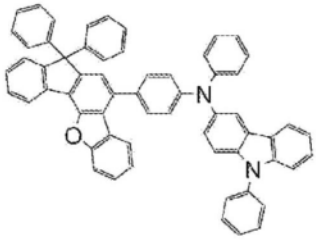
（32）



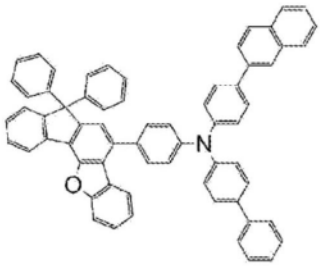
（33）



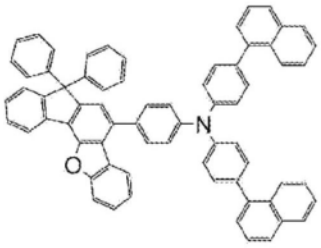
（34）



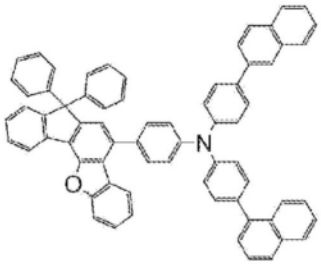
（35）



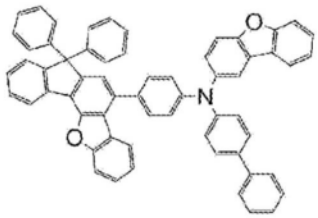
（36）



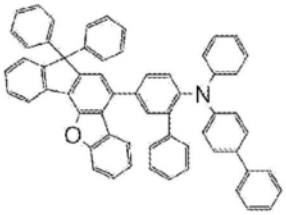
（37）



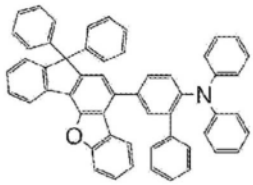
（38）



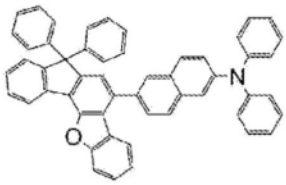
（39）



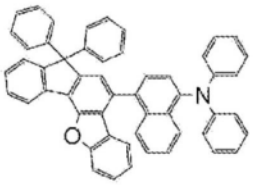
（40）



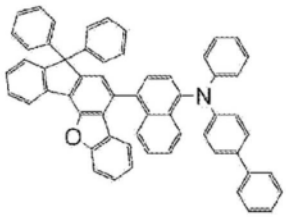
（41）



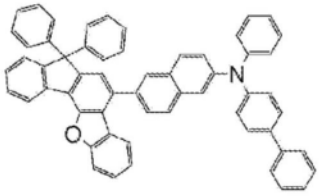
（42）



（43）



（44）



（45）

图3

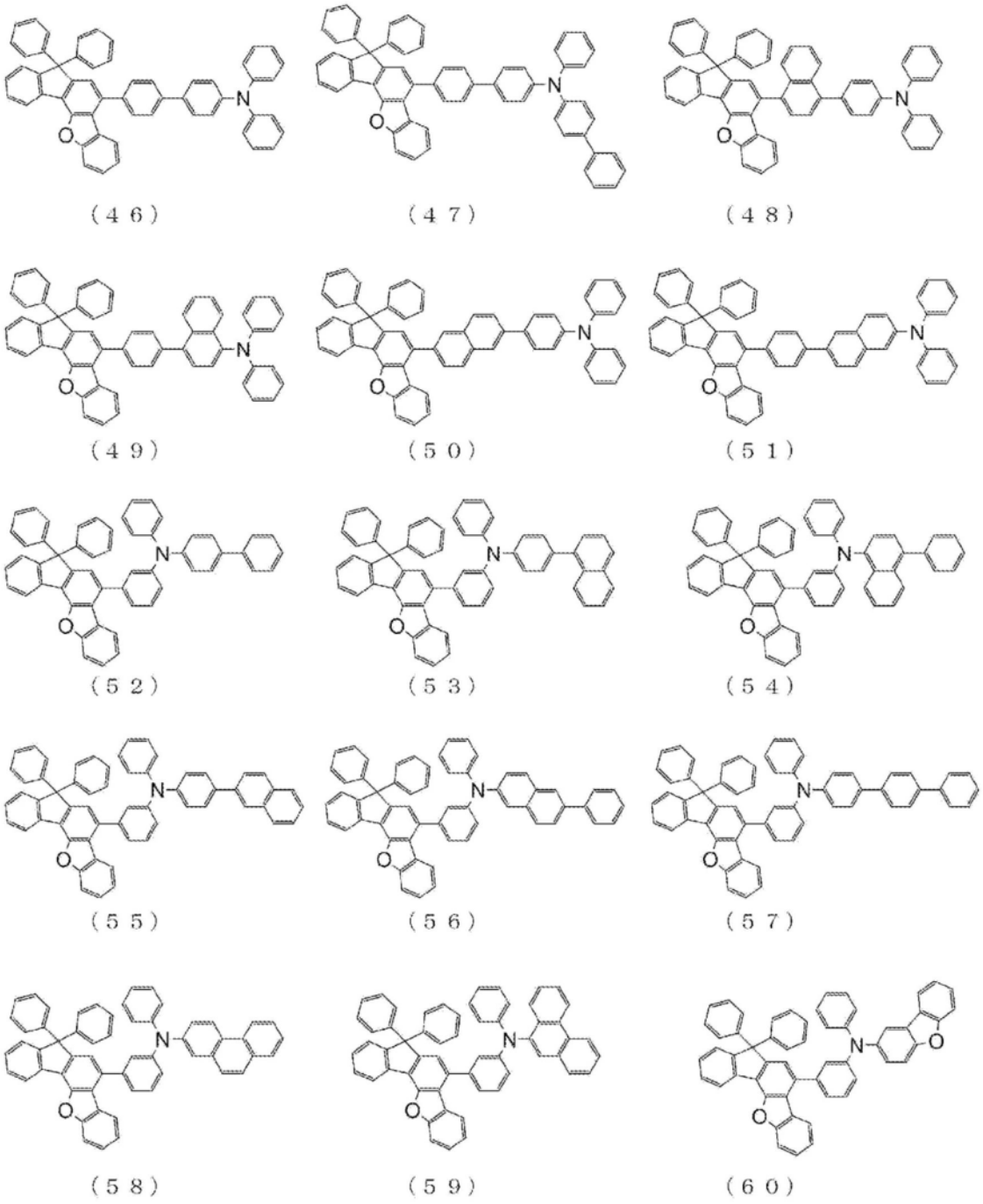
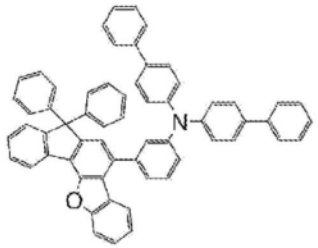
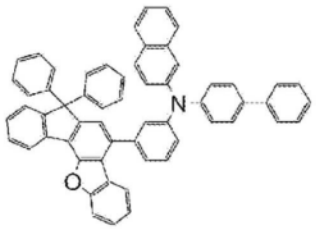
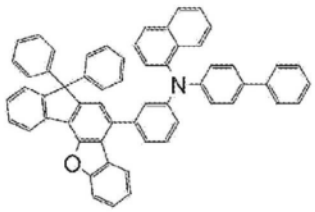
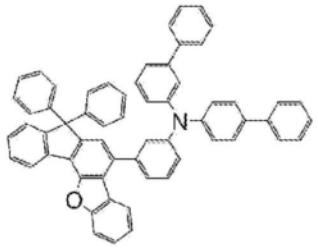


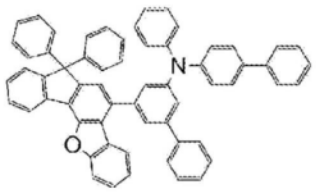

图4

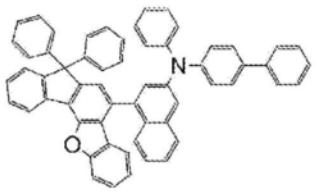

(61)

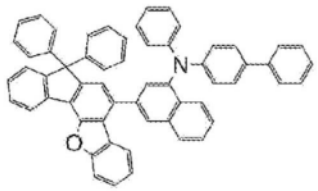

(62)

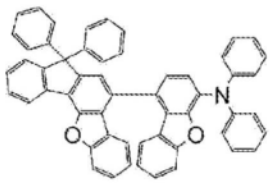

(63)

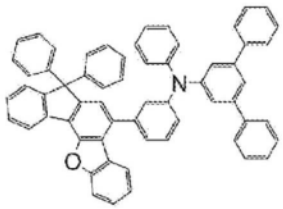

(64)

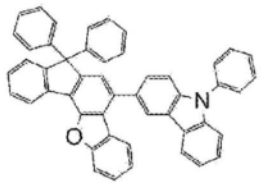

(65)

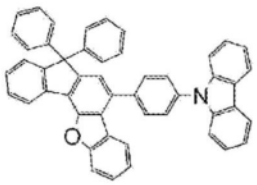

(66)

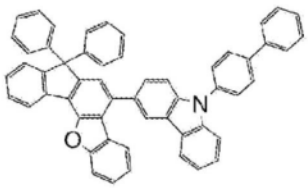

(67)

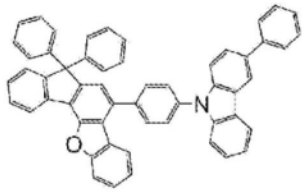

(68)

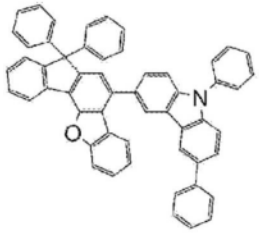

(69)


(70)


(71)


(72)


(73)


(74)

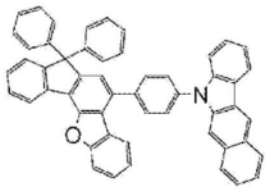
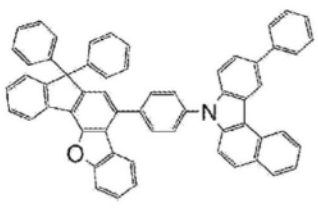
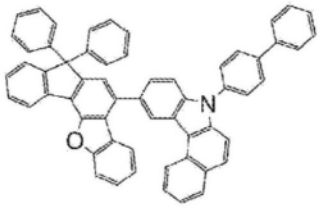
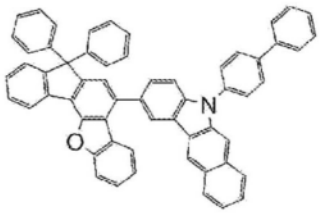
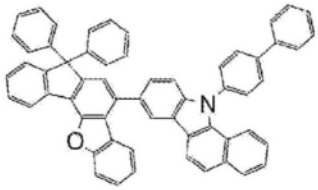

(75)

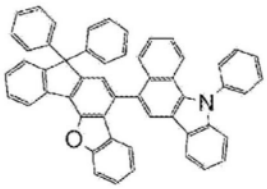
图5

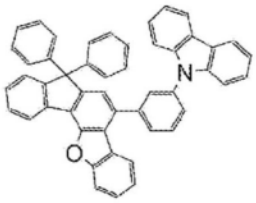

(76)

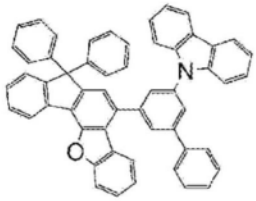

(77)

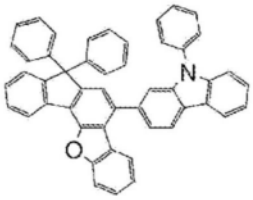

(78)

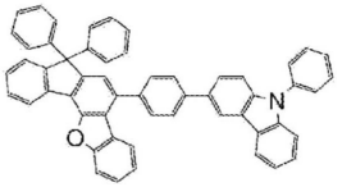

(79)

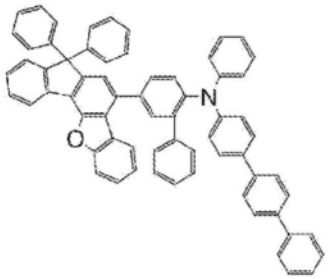

(80)

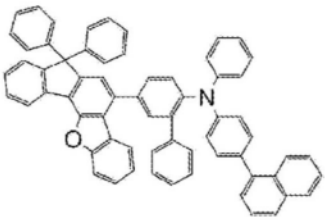

(81)

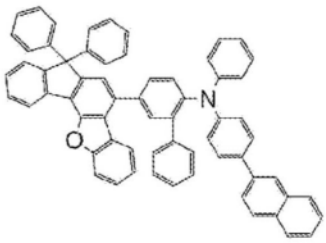

(82)

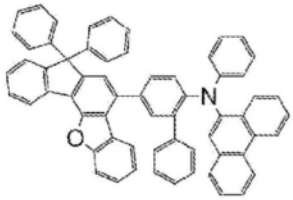

(83)

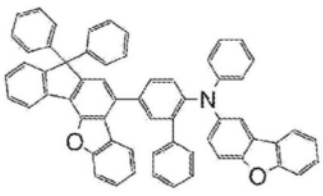

(84)


(85)


(86)


(87)


(88)


(89)

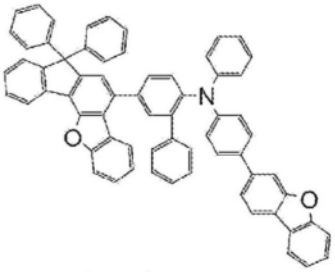
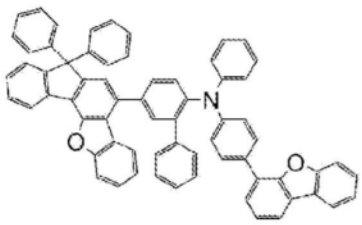
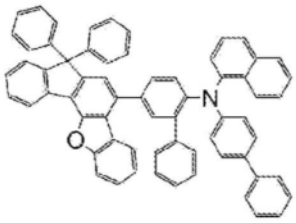
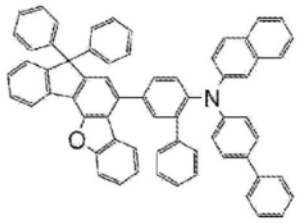
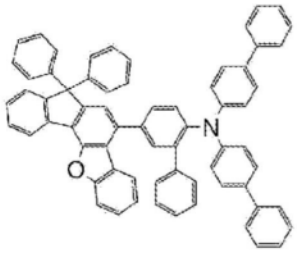

(90)

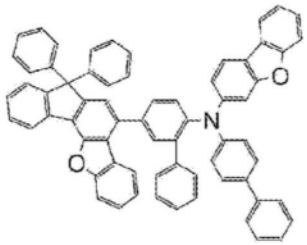
图6

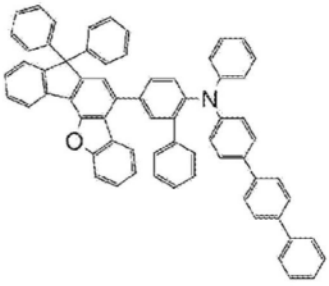

(91)

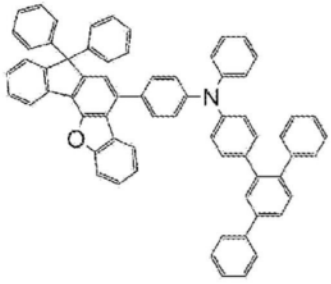

(92)

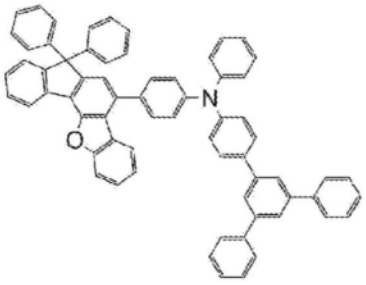

(93)

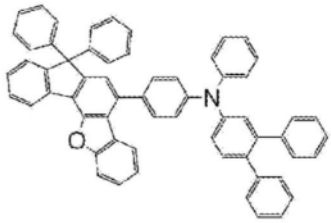

(94)

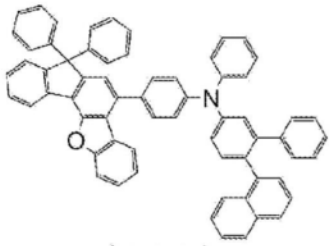

(95)

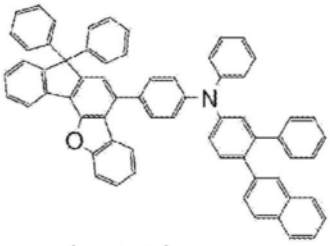

(96)

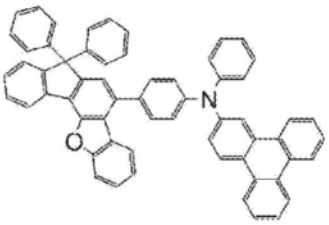

(97)

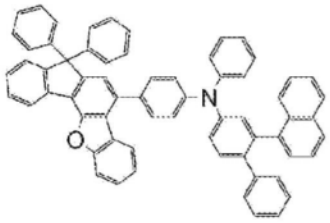

(98)

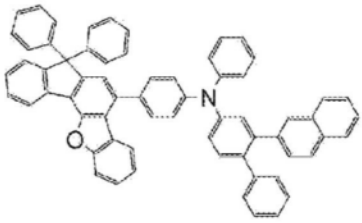

(99)


(100)


(101)


(102)


(103)


(104)

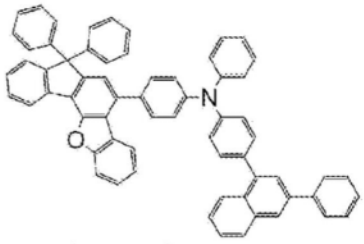
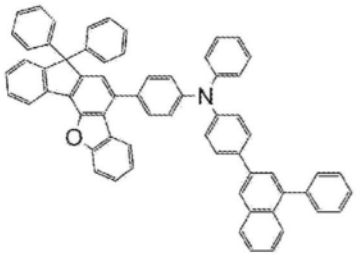
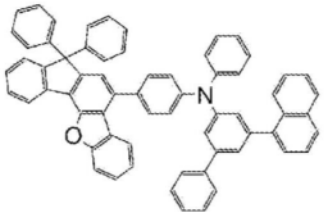

(105)

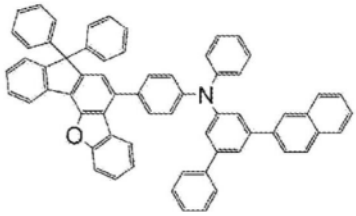
图7



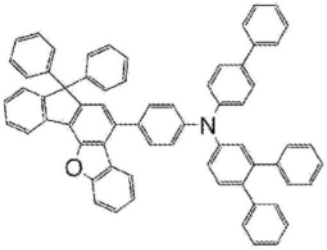
（106）



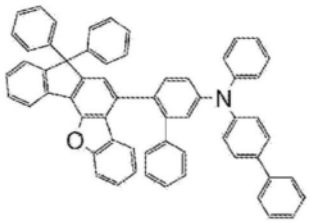
（107）



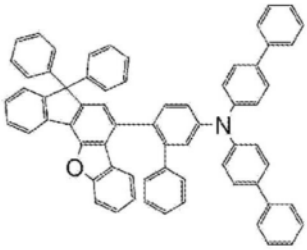
（108）



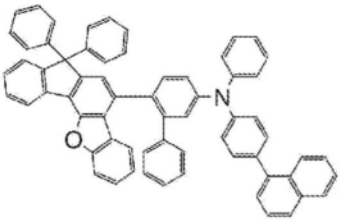
（109）



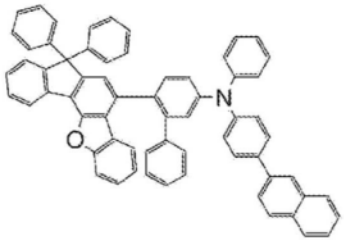
（110）



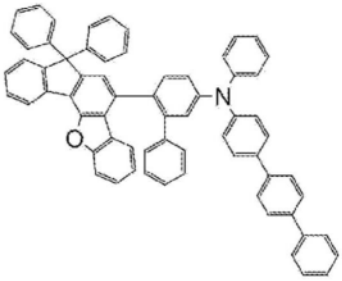
（111）



（112）



（113）



（114）

图8

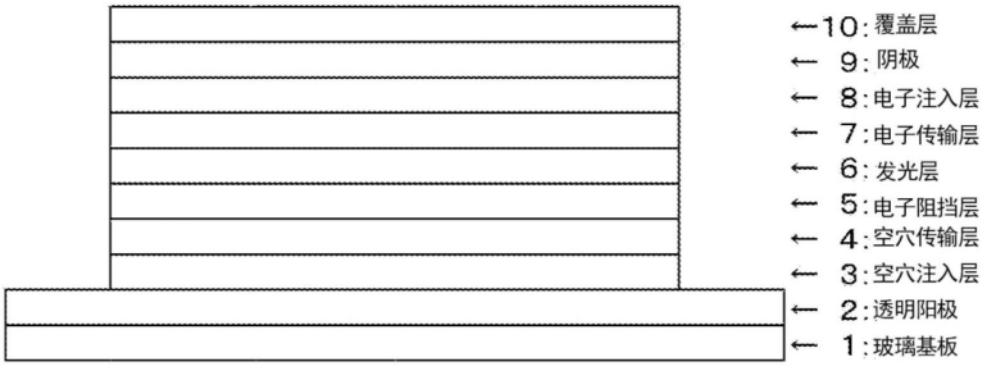



图9