

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780030834.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

C07D 215/30 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月12日

[11] 公开号 CN 101506328A

[22] 申请日 2007.8.28

[21] 申请号 200780030834.5

[30] 优先权

[32] 2006.8.31 [33] JP [31] 235274/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/066639 2007.8.28

[87] 国际公布 WO2008/029670 日 2008.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.19

[71] 申请人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫崎浩 片山笃彦 松尾真嗣

野口胜秀

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 7 页

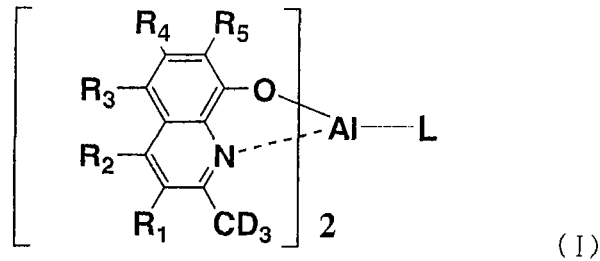
[54] 发明名称

有机场致发光元件材料及有机场致发光元件

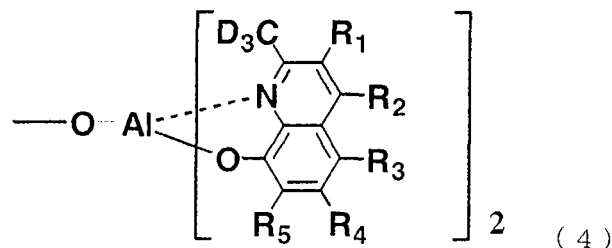
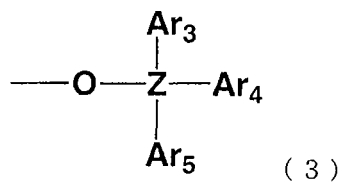
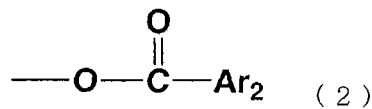
[57] 摘要

本发明提供一种有机场致发光元件(有机 EL 元件),其利用改善了元件的发光效率、充分确保了驱动稳定性的磷光发光。该有机 EL 元件是在基板上层合阳极、有机层以及阴极而成的,在发光层和阳极之间具有空穴传输层,在发光层和阴极之间具有电子传输层,所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层,发光层含有将可具有取代基的 2-甲基-8-羟基喹啉(Me8HQ)的甲基氢氘化了的氘化 2-甲基-8-羟基喹啉(Me8HQ-D)的铝杂配合物物或二聚物型配合物作为主体材料;且含有包含选自周期表第 7~11 族中的至少一种金属的有机金属配合物作为客体材料。

1、有机场致发光元件材料，其特征在于，其由下述通式(I)表示的有机金属配合物组成，



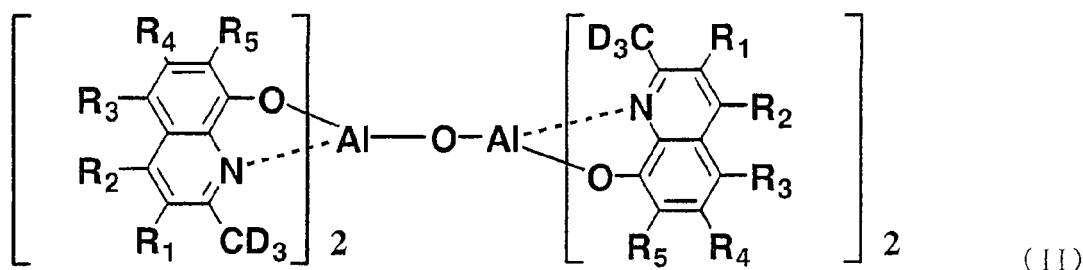
其中， $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示氢原子，氘原子或选自烷基、芳烷基、烯基、氰基、烷氧基、可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基的一价取代基；在一价取代基具有氢原子的情况下，氢原子也可为氘原子；D表示氘原子；L表示下述式(1)、(2)、(3)或(4)表示的一价的基团；



其中， $Ar_1 \sim Ar_5$ 各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基；Z表示硅或锗； $R_1 \sim R_5$ 以及D与通式

(I)相同。

2、如权利要求1所述的有机场致发光元件材料，其中，所述有机金属配合物为下述通式(II)表示的有机金属配合物，



其中， $R_1 \sim R_5$ 以及D与通式(I)相同。

3、有机场致发光元件，其是在基板上层合阳极、有机层以及阴极而成的有机场致发光元件，所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层；其特征在于，在至少一层有机层中含有权利要求1所述的有机场致发光元件材料。

4、有机场致发光元件，其是在基板上层合阳极、有机层以及阴极而成的、在发光层和阳极之间具有空穴传输层、在发光层和阴极之间具有电子传输层的有机场致发光元件，所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层；其特征在于，在发光层中含有权利要求1所述的有机场致发光元件材料。

5、如权利要求4所述的有机场致发光元件，其中，在发光层中，含有权利要求1所述的有机场致发光元件材料作为主体材料，含有有机金属配合物作为客体材料，所述有机金属配合物含有选自元素周期表第7族~11族的至少一种金属。

6、如权利要求5所述的有机场致发光元件，其中，在阳极及空穴传输层之间配置有空穴注入层，在阴极及电子传输层之间配置有电子注入层。

有机场致发光元件材料及有机场致发光元件

技术领域

本发明涉及有机场致发光元件(以下称为有机 EL 元件)及在该元件中使用的有机场致发光元件材料(以下称为有机 EL 元件材料或有机 EL 材料),详细而言,涉及对由有机化合物构成的发光层施加电场而发出光的薄膜型器件。

背景技术

使用有机材料的场致发光元件,以提高来自电极的电荷注入效率为目的而使电极的种类优化,通过在电极间设置有由芳香族二胺构成的空穴传输层和由 8-羟基喹啉铝配合物(以下称为 Alq3)构成的发光层作为薄膜的元件的开发,由此与目前的使用了萘等的单晶的元件相比较,大幅度地改善了发光效率。因此,进行了以实际应用于具有自发光·高速应答性的特征的高性能平板显示为目标的开发。

为了进一步改善这种有机 EL 元件的效率,已知以上述的阳极/空穴传输层/发光层/阴极的构成作为基本构成,在其中适当地设置空穴注入层、电子注入层或电子传输层,由此来提高光效率,符合于这样的构成层的功能,到目前为止进行了许多有机材料的开发。

另外,作为提高元件的发光效率的尝试,正在研究不使用荧光而使用磷光。以上述的设置由芳香族二胺构成的空穴传输层和由 Alq3 构成的发光层的元件为首的许多元件是利用荧光发光的元件,但是如果利用三重态激发状态的磷光发光,则与目前的使用荧光(单重态)的元件相比,可以期待 3 倍左右的效率提高。以下示出与本发明相关的现有文献。

专利文献 1: W000/70655 号公报

专利文献 2: 特开 2001-284056 号公报

专利文献 3: 特开 5-198377 号公报

专利文献 4: 特开 2003-142264 号公报

专利文献 5: W02002/47440 号公报

专利文献 6: W001/041512 号公报

专利文献 7: 特开 2001-313178 号公报

专利文献 8: 特开 2002-305083 号公报

专利文献 9: 特开平 5-214332 号公报

非专利文献 1: Appl. Phys. Lett., vol. 77, pp904, (2000)

近年来, 报道有通过将铱配合物作为客体材料掺杂在发光层中, 可以获得同样的由磷光发光而产生的高效率化, 公开在专利文献 1、6 等多个专利中。代表性地, 可以例示绿色磷光发光材料的三(2-苯基吡啶)铱配合物(以下称为 Ir(ppy)₃)。还发现, 对于该铱配合物, 通过改变其配体的化学结构, 可以在蓝色到红色的宽波长区域中进行发光。

另外, 在专利文献 1、7 中, 提出有以 4, 4'-双(9-咔唑基)联苯(以下称为 CBP)作为在有机 EL 元件的发光层中使用的主体材料。但是, 使用 CBP 作为绿色磷光发光材料的 Ir(ppy)₃ 的主体材料时, 由于 CBP 使空穴容易流动、使电子难以流动的特性, 因此电荷注入平衡被破坏, 过剩的空穴在电子传输侧流出, 结果自 Ir(ppy)₃ 的发光效率降低。

作为上述问题的解决手段, 如专利文献 2、8 中所示, 具有可以在发光层和电子传输层之间设置空穴阻挡层的手段。通过利用该空穴阻挡层在发光层中有效地积蓄空穴, 提高和发光层中的电子的再结合几率, 可以达到发光的高效率化。作为通常使用的空穴阻挡材料, 可以列举: 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉(以下称为 BCP)及对苯基苯酚-双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1, 08)铝(以下称 BA1q)。由此可以防止电子传输层中电子与空穴的再结合, 但由于 BCP 即使在室温下也容易结晶化, 缺乏作为材料的可靠性, 因此元件寿命极短。另外, 虽然报道有 BA1q 具有较良好的元件寿命的结果, 但空穴阻挡能力不充分, Ir(ppy)₃ 的发光效率降低。并且, 由于层结构增加了 1 层, 元件结构变复杂, 存在有成本增加的问题。

另一方面，有人提出将具有使电子容易流动而使空穴难以流动的特性的上述BCP或3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(以下称为TAZ)作为磷光有机EL元件的主体材料使用，但发光区域偏向于空穴传输层侧。因此，由于空穴传输层的材料导致的与Ir(ppy)₃的相容性问题，存在来自Ir(ppy)₃的发光效率降低的问题。例如，作为空穴传输层，从高性能、高可靠性、高寿命的观点考虑而最常使用的4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯胺)联苯(以下称为 α -NPD)而言，由于引起从Ir(ppy)₃向 α -NPD的能量转移，结果发光效率降低。

在专利文献9中，公开有含有BA1q的蓝色释放性发光组合物。由这些也可知BA1q及其类似化合物也可以作为发光材料使用，但也可以作为其它层的材料使用。

在非专利文献1中报道为：通过在发光层的主体材料中使用TAZ等、客体材料中使用Ir(ppy)₃、电子传输层中使用Alq₃、空穴传输层使用4,4'-双(N,N'-(3-甲苯甲酰基)氨基)-3,3'-二甲基联苯(以下称为HMTDPD)，在磷光发光元件中三层结构可以获得高效率发光。但是，由于HMTDPD的玻璃化转变温度(以下称为T_g)为约50℃，容易结晶化，缺乏作为材料的可靠性。因此，除了元件寿命极短、难以应用于商业外，还存在驱动电压高的问题。

但是，在专利文献3中，公开有：使具有Q₂-A1-O-A1-Q₂表示的8-羟基喹啉配体的二聚物型金属配合物存在于蓝色发光层中、及与二萘嵌苯等的荧光色素并用，在专利文献4中，公开有使用二聚物型金属配合物作为磷光主体材料，但是，没有教导氘化了的金属配合物二聚物的有用性。将Q₂-A1-O-A1-Q₂表示的结构金属配合物称为二聚物型金属配合物。在此，Q为可以具有取代基的8-羟基喹啉配体。

另一方面，以²H(称为氘或D)或¹³C为代表的同位素原子，一直作为用于医疗相关领域或化合物结构解析的示踪物标志的材料被广泛使用。在有机EL领域中，专利文献5中公开有碳-氘之间的键(C-D)比碳-氢之间的键(C-H)还短、物理化学性稳定，例示了各种氘化合物(称为化合物-D)。

但是，对于可以作为有机 EL 材料应用的 BA1q 等的异配体型金属配合物或二聚物型金属配合物，对于将羟基喹啉配体中的 2 位甲基的氢(苜位氢)置换成氙的必要性或有效性没有教导。

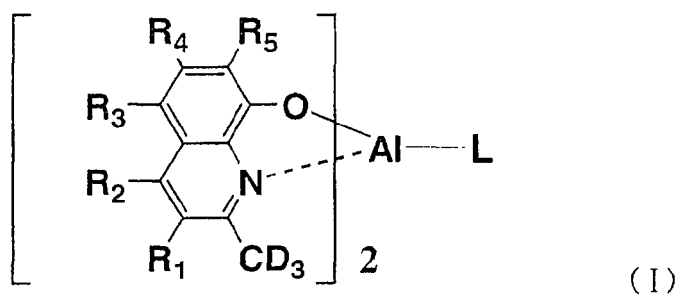
发明内容

为了将有机 EL 元件应用于平板显示器等的显示元件，需要在改善元件的发光效率的同时充分确保驱动时的稳定性。本发明，鉴于上述现状，目的在于提供一种可以实现高效率、长寿命、且元件构成简单化了的实用上有用的有机 EL 元件及在该元件中使用的材料。

本发明人等进行潜心研究，结果发现，作为有机 EL 元件用材料，通过在具有 8-羟基喹啉配体的异配体型的金属配合物或二聚物型金属配合物中，通过使用将 2 位甲基的 H 作为 D 的化合物，可以解决上述课题，由此完成本发明。

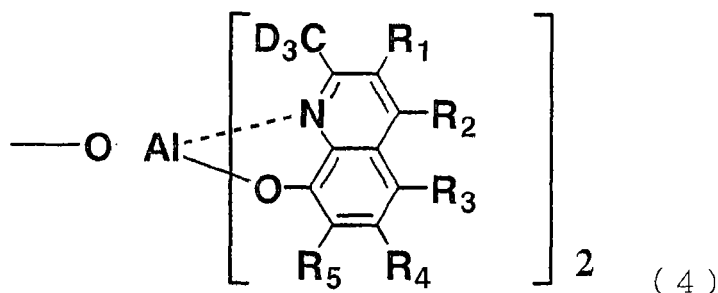
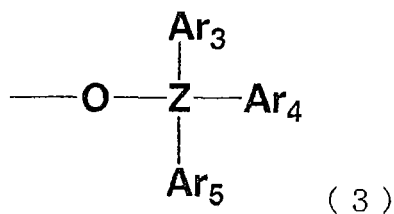
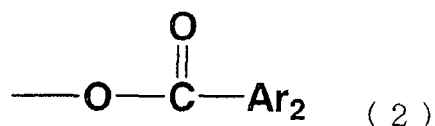
即，在异配体型的金属配合物或二聚物型金属配合物中，8-羟基喹啉配体中的 2 位甲基的苜位氢的反应性高而不稳定，但由于通过该甲基的立体障碍来控制向铝金属的配位数，因此构造上不能省略。另外，向苯基等其它的反应性低的取代基的变换使金属配合物的光学性质等的物理化学特性改变。本发明人等发现，使用物理化学稳定的氙将苜位氢进行氙化，选择性地地进行保护，由此可以在不改变材料特性地提高稳定性，由此完成本发明。

本发明为一种有机场致发光元件材料，其由下述通式(I)表示的有机金属配合物组成。



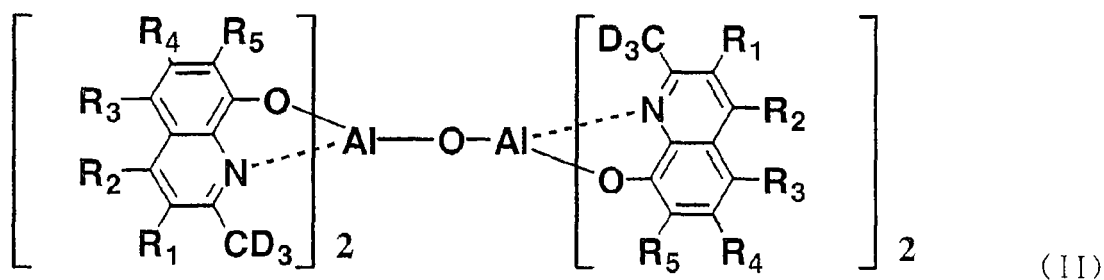
在此， $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示氢原子，氙原子，或选自烷基、芳

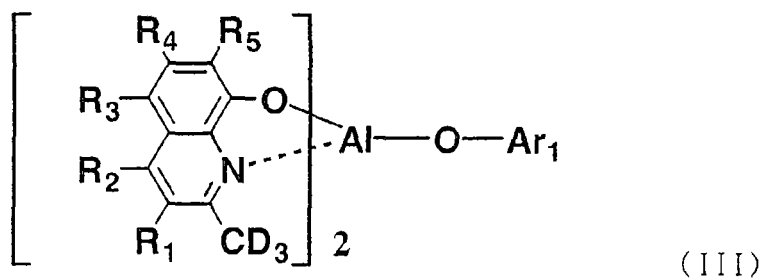
烷基、烯基、氰基、烷氧基、可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基的一价取代基。在此，在一价取代基具有氢原子的情况下，氢原子也可为氘原子。D表示氘原子。L表示下述式(1)、(2)、(3)或(4)表示的一价基团；



在此， $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ 各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基；Z表示硅或锗。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 及D与通式(I)中的意思相同。

作为优选的有机金属配合物，可以列举下述通式(II)或(III)表示的有机金属配合物。





在此， $R_1 \sim R_5$ 及D与通式(I)中的意思相同。另外， Ar_1 与式(1)中的意思相同，但优选为1~3环的芳香族烃基。

本发明的有机场致发光元件是在基板上层合阳极、有机层以及阴极而成，所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层，在至少一层有机层中含有上述有机场致发光元件材料。

有利的是，有机场致发光元件是在基板上层合阳极，有机层以及阴极而成，在发光层和阳极之间具有空穴传输层、在发光层和阴极之间具有电子传输层、在发光层中含有上述的有机场致发光元件材料，所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层。更有利的是，有机场致发光元件在发光层中含有上述的有机场致发光元件材料作为主体材料、含有包含选自周期表第7~第11族的至少一种金属的有机金属配合物作为客体材料。

有机场致发光元件可以在阳极和空穴传输层之间配置有空穴注入层，或者在阴极和电子传输层之间配置有电子注入层。

本发明的有机场致发光材料(有机EL材料)是上述通式(I)表示的有机金属配合物。在该有机金属配合物中，在上述专利文献4、8、9等中，已知D为H的有机金属配合物。因此，上述通式(I)中的 R_1 、L等的基团的意思、优选的基团可以由这些文献来理解。

在通式(I)中， $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示氢原子、氘原子或一价取代基。一价取代基选自烷基、芳烷基、烯基、氰基、烷氧基、可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基。在此，在一价取代基具有氢原子的情况下，该氢原子也可以为D。优选的是，在一价取代基为甲基的情况下，为 CD_3 。

作为烷基，可优选例示碳数 1~6 的烷基(以下、称为低级烷基)；作为芳烷基，可优选例示苄基、苯乙基；作为烯基，可优选例示碳数 1~6 的低级烯基；作为烷氧基的烷基部分，可优选例示低级烷基。

另外，作为芳香族烃基，可优选例示苯基、萘基、acenaphthyl、蒽基等的芳香族烃基；作为芳香族杂环基，可优选例示吡啶基、喹啉基、噻吩基、呋唑基、吡唑基、咪唑基等的芳香族杂环基。它们为具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基的情况下，作为取代基，可以列举低级烷基、低级烷氧基、苯氧基、苄氧基、苯基、萘基等。

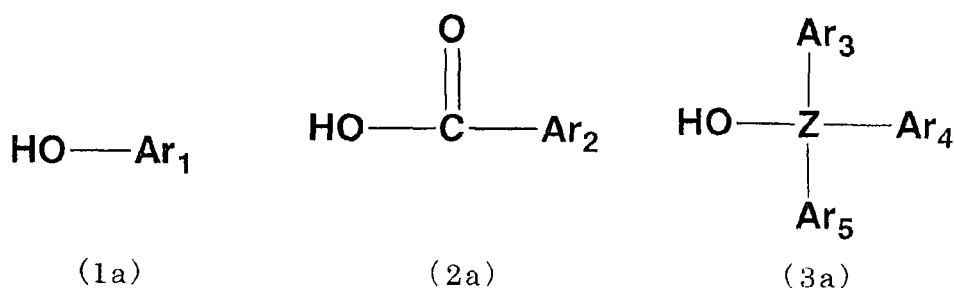
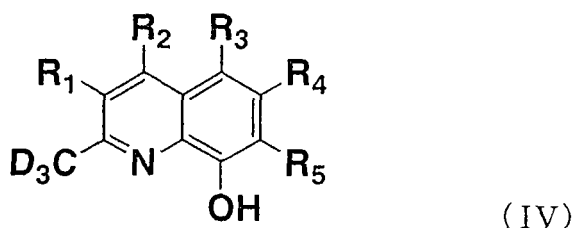
L 表示上述式(1)、(2)、(3)或(4)表示的一价基团， $Ar_1 \sim Ar_5$ 各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基，Z 表示硅或锗。在此，作为可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基，可例示与上述相同的基团。

即使在通式(I)表示的有机金属配合物中，优选的有机金属配合物从 $R_1 \sim R_5$ 为氢原子、低级烷基或低级烷氧基的化合物中选择。在此，在低级烷基或低级烷氧基中所含有的氢原子可以为 D。式(1)~(3)中，作为优选的 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 ，可以列举 1~3 环的芳香族烃基。另外，优选从 L 为苯氧基、苯基苯氧基、萘氧基、苯基萘氧基、萘基苯氧基等的芳氧基或式(4)表示的一价基团的化合物中选择。为式(4)表示的一价基团的化合物的情况下，形成通式(II)表示的有机金属配合物。

该通式(I)表示的有机金属配合物，例如可以通过将相应的金属盐、式(IV)表示的化合物和式(1a)、(2a)或(3a)表示的化合物以 2 比 1 的摩尔比进行配合物形成反应来合成。通式(II)表示的有机金属配合物可以通过相应的金属盐和式(IV)表示的化合物之间的配合物形成反应来合成。需要说明的是，式(IV)中， $R_1 \sim R_5$ 与通式(I)的 $R_1 \sim R_5$ 对应。式(1a)、(2a)及(3a)表示的化合物赋予上述式(1)、(2)及(3)表示的一价基团， $Ar_1 \sim Ar_5$ 及 Z 对应于式(1)、(2)及(3)中的 $Ar_1 \sim Ar_5$ 及 Z。

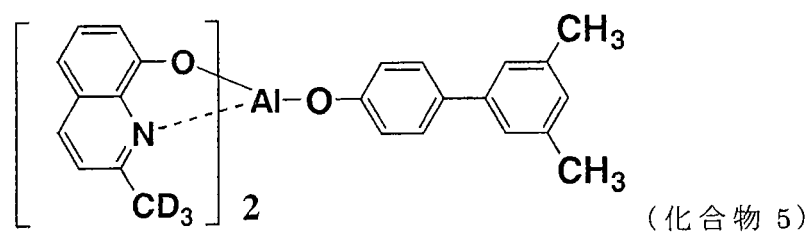
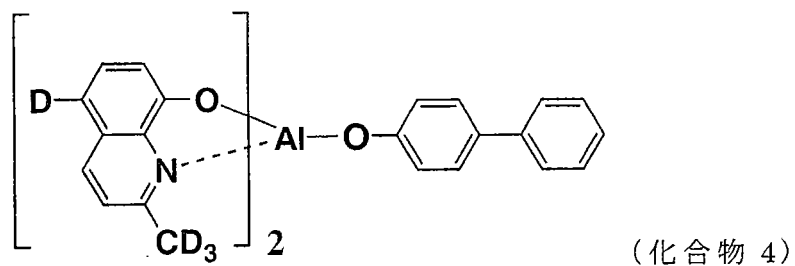
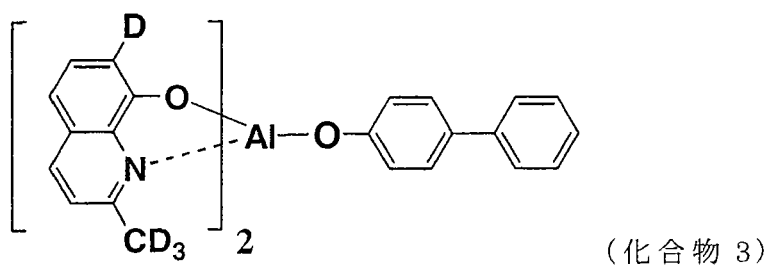
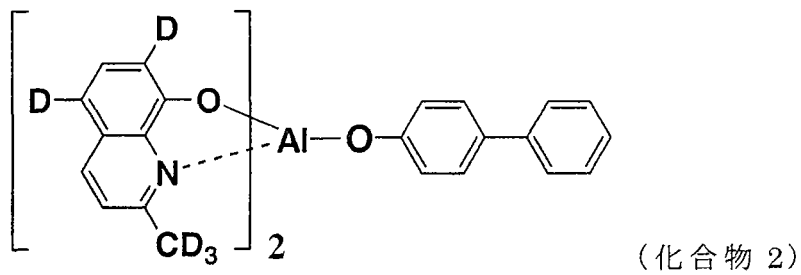
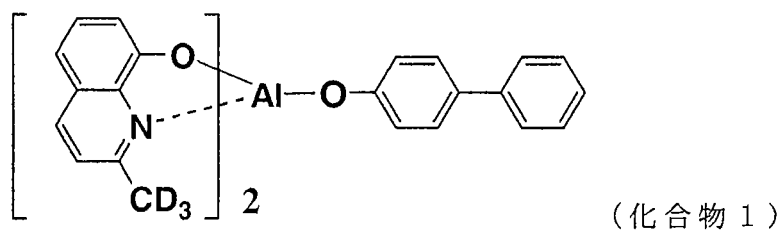
通式(II)表示的有机金属配合物的合成反应，例如可以通过由 Y. Kushi 等示出的方法(J. Amer. Chem. Soc., vol. 92, pp91, (1970))来

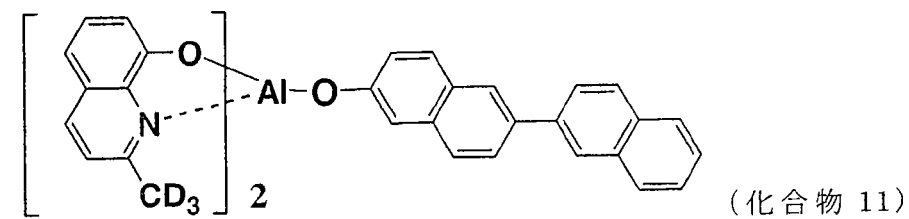
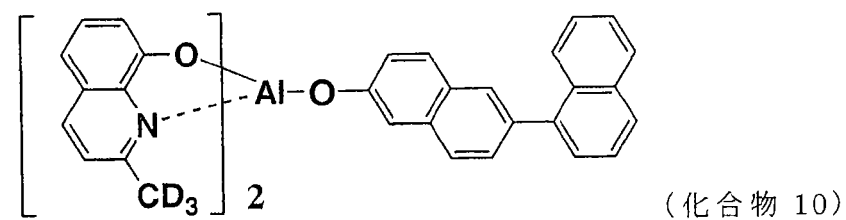
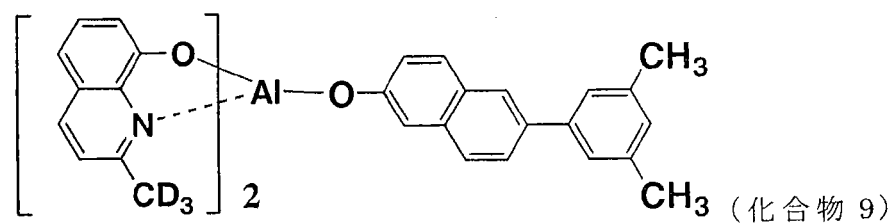
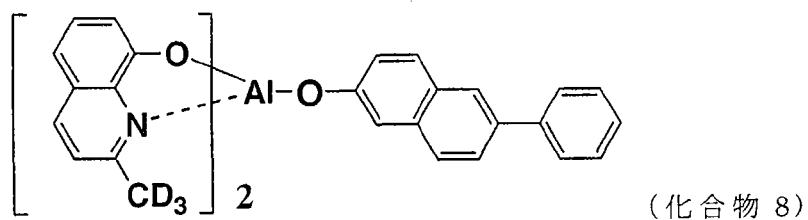
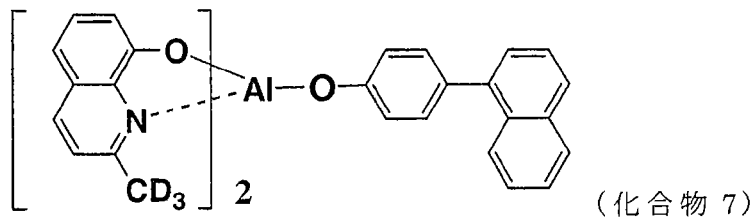
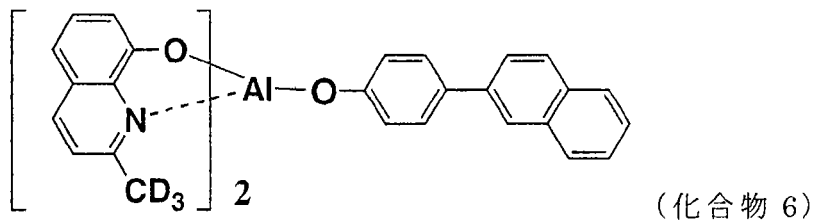
进行。需要说明的是，在通式(II)中， $R_1 \sim R_5$ 与通式(I)的 $R_1 \sim R_5$ 对应。作为金属盐，可以列举 $AlCl_3$ 、 $Al(Oi-Pr)_3$ 这样的化合物。

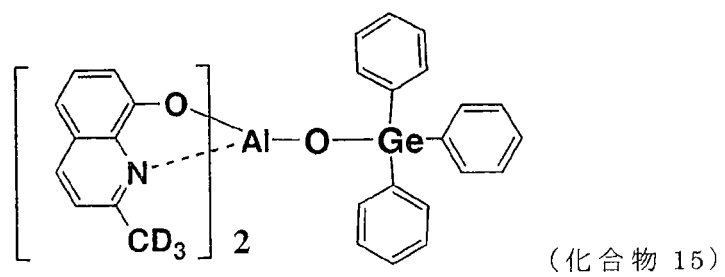
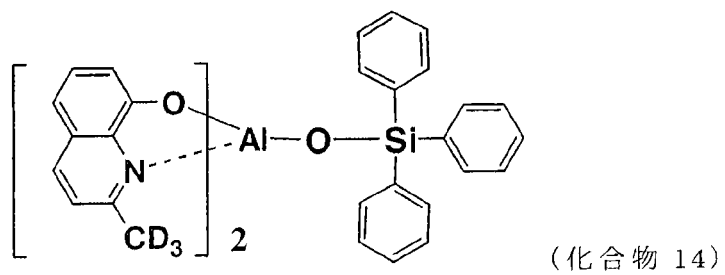
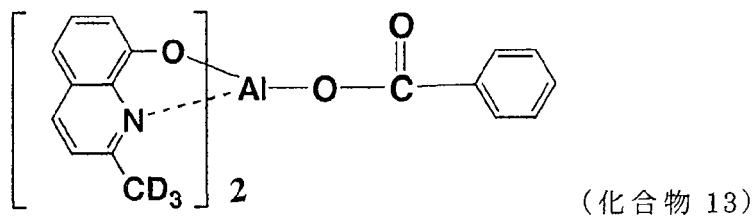
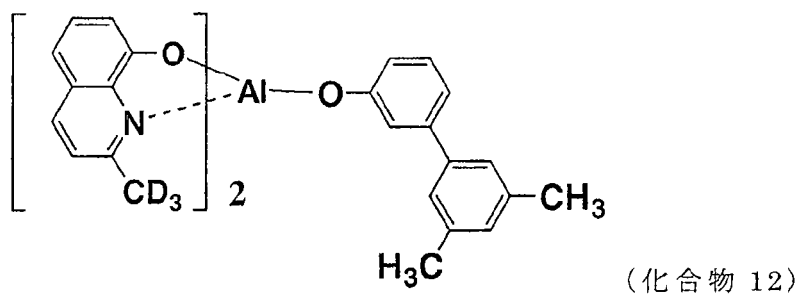


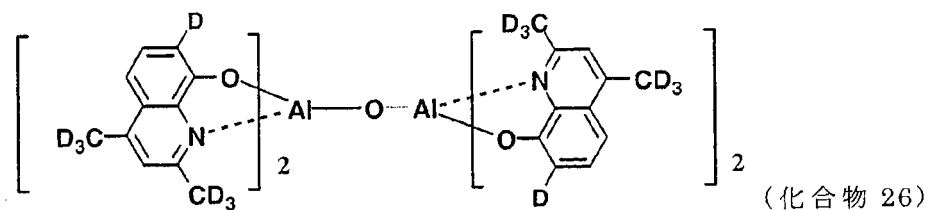
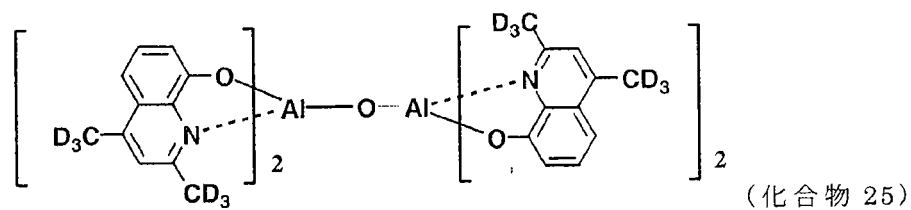
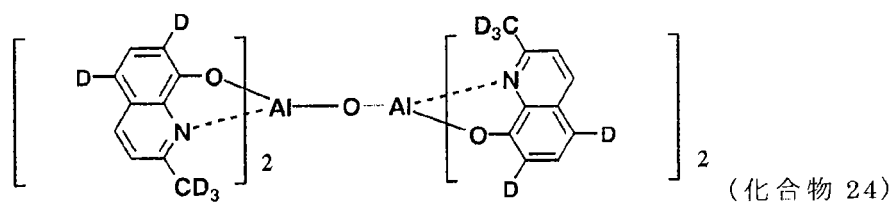
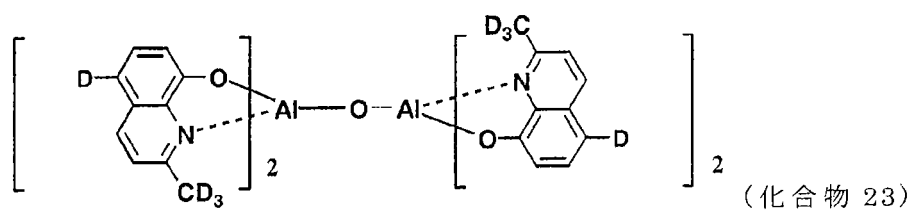
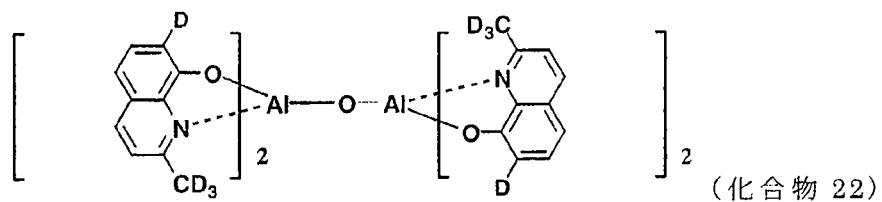
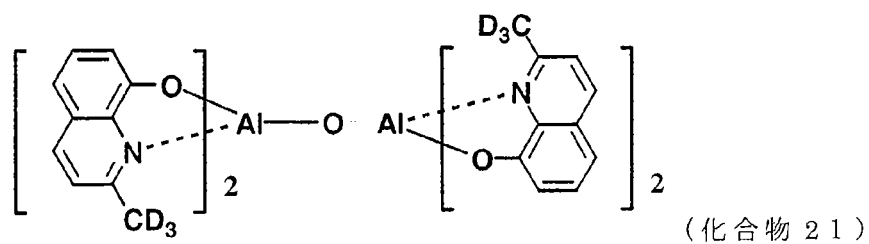
式(IV)表示的化合物，例如可以通过准备甲基的氢为H的2-甲基-8-羟基喹啉(称为Me8HQ)、将该甲基的氢形成为D来获得。将由此得到的Me8HQ的甲基的氢为D的化合物称为Me8HQ-D。作为氘化反应方法，可以采用公知的条件。例如：通过使Me8HQ和重水在Pd/C催化剂的存在下、在150~200℃下反应，可以将甲基的氢选择性地氘化。需要说明的是，在通式(I)中，在 $R_1 \sim R_5$ 为H的情况下或为具有H的烷基等的情况下，根据反应条件，可以将它们的H的一部分也氘化。但是，2位甲基的氢的氘化率形成为40%以上、优选90%以上、更优选95%以上。因此，本发明的通式(I)表示的有机金属配合物，以2位的甲基为 CD_3 的配合物为主为好，可以含有少量的 CD_2H 、 CDH_2 或 CH_3 。

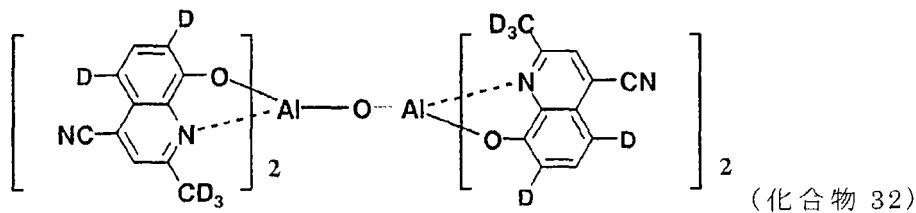
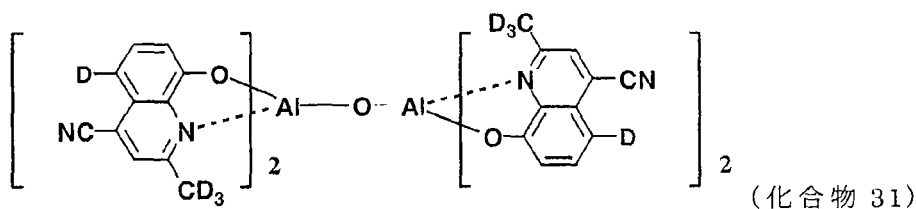
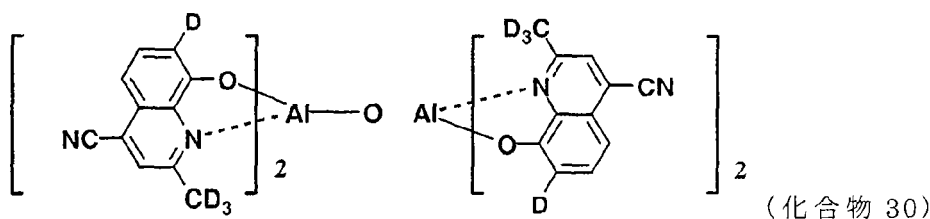
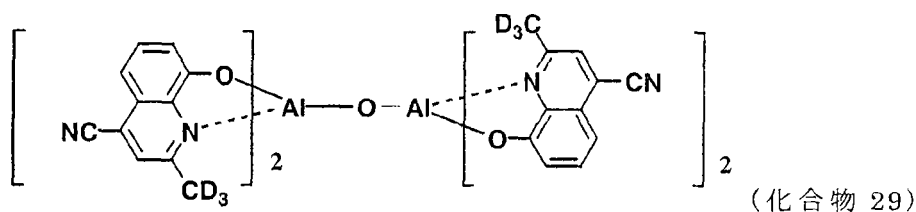
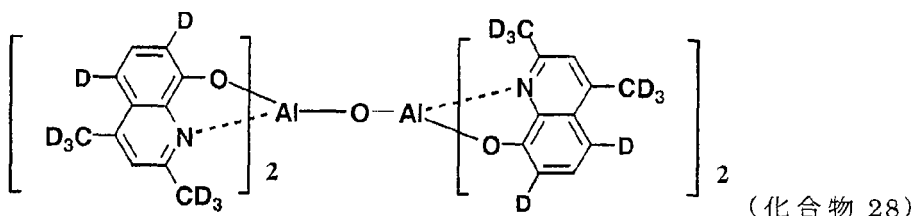
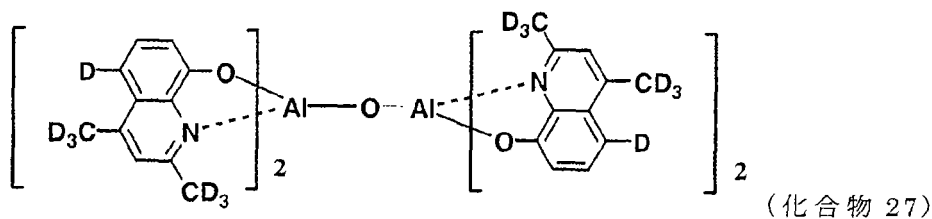
以下例示由通式(I)表示的有机金属配合物组成的本发明的有机EL材料，但并不限于下述的化合物。











本发明的有机 EL 元件在至少一层有机层中含有由通式(I)表示的有机金属配合物组成的本发明的有机 EL 材料。有机 EL 元件具有层合有阳极、有机层以及阴极的结构,所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层。优选的是,为在基板上层合阳极、有机层以及阴极而成、在发光层和阳极之间具有空穴传输层、在发光层和阴极之间具有电子传输层的结构,所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子

传输层。更有利的是，为在阳极和空穴传输层之间配置有空穴注入层的结构或在阴极和电子传输层之间配置有电子注入层的结构。

本发明的有机 EL 材料优选作为发光材料包含在发光层中。有利的是，将本发明的有机 EL 材料在发光层中作为主体材料含有、且将含有选自周期表第 7~11 族中的至少一种金属的有机金属配合物作为客体材料在发光层中含有。但是，也可以作为其它层的材料使用，例如也可以作为空穴阻挡材料使用。

在发光层中，将本发明的有机 EL 材料作为主体材料含有、含有客体材料的情况下，形成所谓的利用磷光的有机 EL 元件。在此，所谓主体材料，是指在形成该层的材料中占 50 重量%以上的材料；所谓客体材料，是指在形成该层的材料中不足 50 重量%的材料。在本发明的有机 EL 元件中，包含在发光层中的本发明的有机 EL 材料基本要求具有比包含在该层中的磷光性有机金属配合物的、激发三重态能级高的能量状态的激发三重态能级。

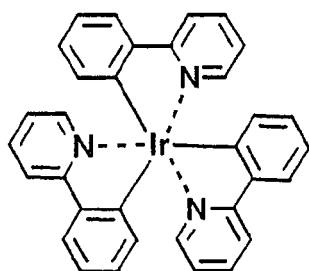
作为主体材料，要求能赋予稳定的薄膜形状或具有高 Tg、可以有效运输空穴或电子的化合物。而且要求电化学性且化学性稳定、在制造或使用时的不容易产生形成陷阱或对发光进行消光的杂质的化合物，同时，为了磷光性有机配合物的发光不容易受空穴传输层的激发三重态能级影响，具有使发光区域距空穴传输层界面适度地保持距离的空穴注入能力也是重要的。本发明的有机 EL 材料在满足这些条件的方面优异。

作为客体材料，优选为含有周期表中第 7~11 族的金属的有机金属配合物。更优选为含有第 8 族的金属的有机金属配合物。更优选的是，为含有选自铱、铕、铽、钐或铂的金属的有机金属配合物。其中，优选的是为含有选自铱、铽、铂的金属的有机金属配合物，最优选的是为含有铱的有机金属配合物。

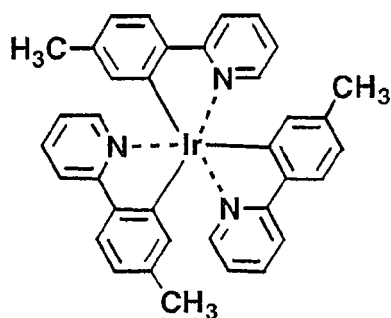
作为客体材料，通常可以列举上述专利文献中记载的化合物等，但并不限于它们。

以下表示出客体材料的具体例，但不限于这些具体例。这些化

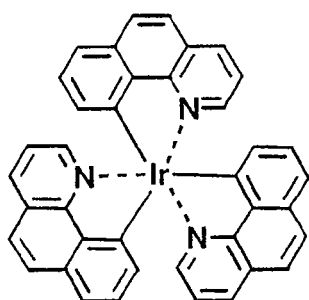
合物，例如可以通过 *Inorg. Chem.*, vol. 40、pp1704 ~ 1711 中记载的方法等来合成。



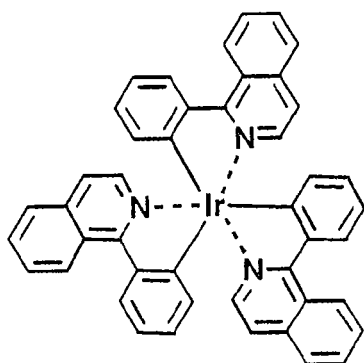
(化合物 41)



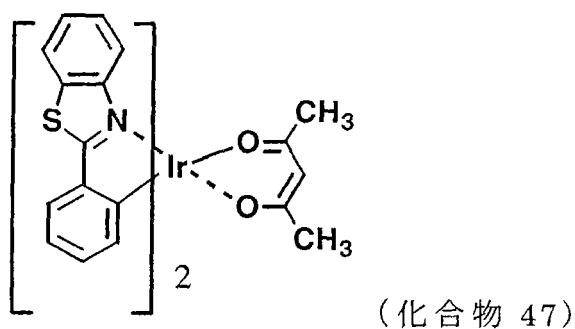
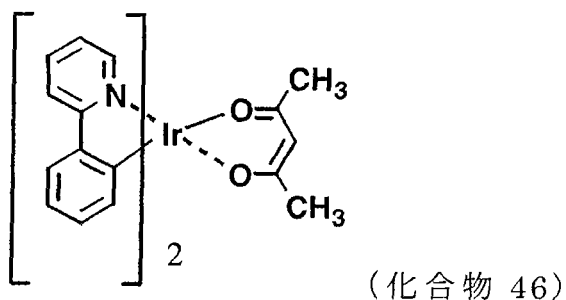
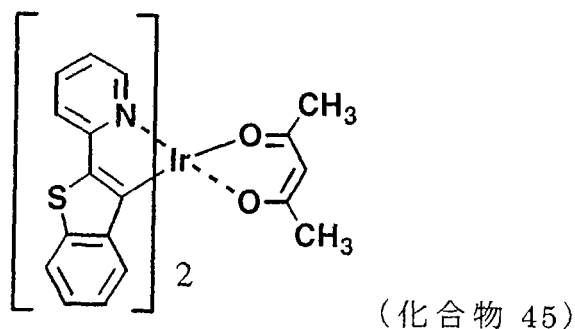
(化合物 42)



(化合物 43)



(化合物 44)



附图说明

图 1 为表示有机场致发光元件的一例的示意性剖面图。

图 2 为 Me8HQ-D1 的 IR 光谱

图 3 为 Me8HQ 和 Me8HQ-D1 的 NMR 光谱 (δ 7.0 ~ 9.0)

图 4 为 Me8HQ 和 Me8HQ-D1 的 NMR 光谱 (δ 2.0 ~ 3.0)

图 5 为 BA1q-D4 的 FD-MS 光谱

图 6 为 BA1q-D4 的 IR 光谱

图 7 为 AQD-D7 的 FD-MS 光谱

图 8 为 AQD-D7 的 IR 光谱

符号的说明

1 基板、2 阳极、3 空穴注入层、4 空穴传输层、5 发光层、6 电子传输层、7 阴极

具体实施方式

以下，一边参照附图一边对本发明的有机 EL 元件进行说明。图 1 为示意性地表示用于本发明的一般的有机 EL 元件的结构例的剖面图。在本发明的有机 EL 元件中，具有基板、阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层及阴极作为必须层，但是可以省略必须层以外的层、例如空穴注入层，另外，也可以根据需要设定其它的层。需要说明的是，通过不设置空穴阻挡层，带来层结构简单化等的优点。

基板 1 是有机场致发光元件的支撑体，可以使用石英或玻璃板、金属板或金属箔、塑料膜或片材等。特别优选玻璃板或聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砒等的透明的合成树脂的板。在使用合成树脂基板的情况下，需要留意阻气性。基板的阻气性过小时，通过了基板的外界气体使有机场致发光元件老化，因此不优选。为此，在合成树脂基板的至少单面上设置致密的硅氧化膜等来确保阻气性的方法也是优选的方法之一。

在基板 1 上设置有阳极 2，但阳极是发挥向空穴传输层注入空穴的作用的。该阳极通常通过铝、金、银、镍、钯、铂等的金属，铟及/或锡的氧化物等的金属氧化物，碘化铜等的卤化金属，炭黑、或聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等的导电性高分子等来构成。阳极的形成通常多通过溅射法、真空蒸镀法等来进行。另外，在银等的金属微粒、碘化铜等的微粒、炭黑、导电性的金属氧化物微粒、导电性高分子粉末等的情况下，可以通过分散于适当的粘结剂树脂溶液中、涂敷在基板 1 上而形成阳极 2。进一步，在导电性高分子的情况下，可以通过电解聚合直接在基板 1 上形成薄膜、或在基板 1 上涂敷导电性高分子而形成阳极 2。阳极也可以用不同的物质进行层合而形成。阳极的厚度因所需要的透明性而不同。在需要透明性的情况下，通常期望将可见光的透过率设定为 60%以上、优选设定为 80%以上，该情况下，厚度通常为 5~1000nm、优选为 10~500nm 左右。在可以为不透明的阳极的情况下，阳极 2 和基板 1 可以相同。另外，也可以进一步在上述阳极 2 上层合不同的导电材料。

在阳极 2 上可设置空穴传输层 4。在两者之间也可以设置空穴注入层 3。作为空穴传输层的材料所要求的条件，需要为阳极的空穴注入效率高、且可以有效地传输被注入了的空穴的材料。为此，要求离子化电势小、对于可见光的光的透明性高、并且空穴迁移率大、且稳定性优良、制造或使用时的不容易产生形成陷阱的杂质。另外，由于与发光层 5 相接，因此要求不能对来自发光层的发光进行消光、或不能在与发光层之间形成激发复合物 (exciplexes) 而使效率降低。除上述的一般要求外，在考虑到车载显示用的应用的情况下，还要求元件具有耐热性。因此，优选作为 Tg 具有为 85℃ 以上的值的材料。作为优选的空穴传输材料，可以使用 α -NPD 这样的公知的三芳基胺二聚物。

需要说明的是，也可以根据需要将公知的化合物作为其它的空穴传输材料与三芳基胺二聚物并用。例如可以例举：含有 2 个以上的叔胺的 2 个以上的缩合芳香族环取代氮原子的芳香族二胺；4, 4', 4''-三(1-萘基苯基氨基)三苯基胺等的具有星放射状 (starburst) 结构的芳香族胺化合物；由三苯基胺的四聚物构成的芳香族胺化合物；2, 2', 7, 7'-四(二苯基氨基)-9, 9'-螺二芴等的螺环化合物等。这些化合物可以单独使用，也可根据需要分别混合来使用。另外，除上述化合物以外，作为空穴传输层的材料，可以列举聚乙烯基吡啶、聚乙烯基三苯胺、含有四苯基联苯胺的聚亚芳基醚砜等的高分子材料。

在用涂敷法来形成空穴传输层的情况下，添加一种以上空穴传输材料，根据需要的不形成空穴的陷阱的粘结剂树脂或涂敷性改良剂等的添加剂，使其溶解，调制涂敷溶液，通过旋涂法等方法在阳极 2 上进行涂布，干燥，形成空穴传输层 4。作为粘结剂树脂，可以列举聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯等。由于粘结剂树脂的添加量多时空穴迁移率下降，因此优选粘结剂树脂为少量，通常优选 50 重量%以下。

在用真空蒸镀法来形成的情况下，将空穴传输材料装入设置在真空容器内的坩埚中，用适合的真空泵将真空容器内排气直到 10^{-4} Pa 左右，之后加热坩埚，使空穴传输材料蒸发，在与坩埚对向放置的形成

有阳极的基板上形成空穴传输层 4。空穴传输层 4 的膜厚通常为 5~300nm、优选为 10~100nm。为了均匀地形成这样的薄膜，通常可使用真空蒸镀法。

在空穴传输层 4 上设置有发光层 5。发光层 5 含有上述通式(I)表示的有机金属配合物或其混合物、和上述的客体材料(例如: Ir 配合物),通过在赋予了电场的电极之间通过自阳极注入的在空穴传输层移动的空穴和自阴极注入的在电子传输层 6 移动的电子的再结合而被激发,显示出强的发光。需要说明的是,发光层 5 在不损坏本发明的性能的范围,也可以含有其它的主体材料(发挥与通式(I)相同的作用)或荧光色素等的其它成分。

发光层中所含的客体材料的量优选在 0.1~30 重量%的范围。在 0.1 重量%以下时,不能有助于元件的发光效率提高;超过 30 重量%时,有机金属配合物之间形成二聚物等,产生浓度消光,导致发光效率降低。在现有的使用荧光(单重态)的元件中,存在优选比发光层中所含的荧光性色素(掺杂剂)的量多一些的倾向。客体材料在发光层中的相对于膜厚方向部分地包含,或也可以不均匀地分布。

发光层 5 的膜厚通常为 10~200nm、优选为 20~100nm。用与空穴传输层 4 同样的方法来形成薄膜。

以进一步提高元件的发光效率为目的,在发光层 5 和阴极 7 之间设置有电子传输层 6。电子传输层 6 由可以将在赋予了电场的电极间自阴极注入了的电子有效地传输到发光层 5 的方向的化合物来形成。作为电子传输层 6 中使用的电子传输性化合物,需要为自阴极 7 的电子注入效率高、且具有高的电子迁移率、可以有效地传输注入了的电子的化合物。

作为满足这样的条件的电子传输材料,可以列举: Alq₃ 等的金属配合物、10-羟基苯并[h]喹啉的金属配合物、恶二唑衍生物、二苯乙烯联苯衍生物、噻咯(silole)衍生物、3-或 5-羟基黄酮金属配合物、苯并恶唑金属配合物、苯并噻唑金属配合物、三苯并咪唑基苯、喹喔啉化合物、菲咯啉衍生物、2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亚胺、

n型氢化非晶碳化硅、n型硫化锌、n型硒化锌等。电子传输层6的膜厚通常为5~200nm,优选为10~100nm。电子传输层6通过与空穴传输层4同样利用涂敷法或真空蒸镀法在发光层5上进行层合而形成。通常使用真空蒸镀法。

以进一步提高空穴注入的效率、且改善有机层全体对阳极的附着为目的,也可以在空穴传输层4和阳极2之间设置空穴注入层3。通过设置空穴注入层3,具有初期的元件的驱动电压下降、同时以恒定电流连续驱动元件时的电压上升也得到抑制的效果。作为空穴注入层中使用的材料所要求的条件,期望与阳极的密和性好、可以形成均匀的薄膜、对热稳定。即,要求熔点及玻璃化转变温度高、作为熔点为300℃以上、作为玻璃化转变温度为100℃以上。而且,期望离子化电势低、自阳极的空穴注入容易、空穴迁移率大。

为了该目的,目前为止报道有铜酞菁等的酞菁化合物,聚苯胺、聚噻吩等的有机化合物,或溅射碳膜,或钒氧化物、钽氧化物、钼氧化物等的金属氧化物。即使在空穴注入层的情况下也可与空穴传输层同样来形成薄膜,但在无机物的情况下,还可以使用溅射法、电子束蒸镀法、等离子体CVD法。如上所述形成的阳极缓冲层3的膜厚通常为3~100nm,优选为5~50nm。

阴极发挥向发光层5注入电子的作用。作为阴极而使用的材料可以使用上述阳极2中使用的材料,但为了有效地进行电子注入,优选功函数低的金属,可以使用锡、镁、铟、钙、铝、银等的适宜的金属或它们的合金。作为具体例,可以列举镁-银合金、镁-铟合金、铝-锂合金等的低功函数合金电极。

阴极7的膜厚通常与阳极2相同。以保护由低功函数金属构成的阴极为目的,在其上进一步层合功函数高、对大气稳定的金属层,从而增加元件的稳定性。为了该目的,可以使用铝、银、铜、镍、铬、金、铂等的金属。

进一步,在阴极和电子传输层之间插入LiF、MgF₂、Li₂O等的极薄绝缘膜(0.1~5nm)作为电子注入层也是提高元件的效率的有效方法。

需要说明的是，也可以以与图1相反的结构、即在基板1上以阴极7、电子传输层6、发光层5、空穴传输层4、阳极2的顺序进行层合，也可以如上所述在至少一方为高透明性的2个基板之间设置本发明的有机EL元件。即使在该情况下，也可以根据需要追加层或省略层。

本发明中，有机EL元件可以适用于单一的元件、由配置成阵列状的结构构成的元件、阳极和阴极配置成X-Y矩阵状的结构的一种。根据本发明的有机EL元件，通过在发光层中含有具有特定骨架的化合物和磷光性的金属配合物，可以得到发光效率比目前的使用来自单重态的发光的元件高、且驱动稳定性也大大得到改善的元件，可以在全彩或多色的面板的应用中发挥优异的性能。

实施例

以下，通过合成例及实施例更加详细地说明本发明，本发明只要不超过其的主旨，不限定于以下的实施例的记载。

缩写的意思示于以下。

Me8HQ: 2-甲基-8-羟基喹啉

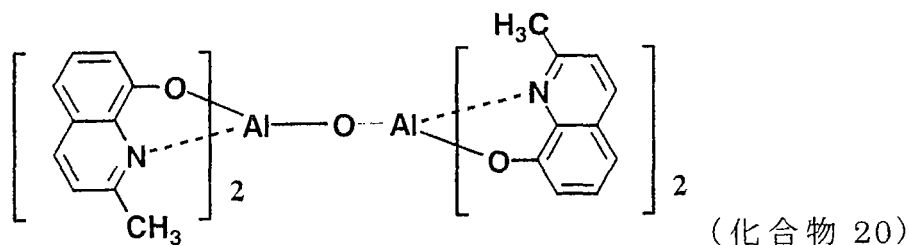
Me8HQ-D: 氘化 Me8HQ

BA1q: 对苯基苯酚-双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)铝

BA1q-D: 氘化 BA1q(化合物1)

AQD: 羟基喹啉合铝二聚物(化合物20)

AQD-D: 氘化 AQD(化合物21)



合成例 1

将 Me8HQ 8.0g 和重水 77g 与 10%钨-碳催化剂 0.1g 一同填装到 100mL 的高压釜中，在 180℃ 下加热搅拌 2 小时，实施反应。反应结束

后，将催化剂过滤除去后，加入甲苯进行油水分离，进一步用甲苯萃取水层，用无水硫酸镁干燥得到的有机层后，除去溶剂，得到粗制物。用减压蒸馏精制该粗制物，得到 Me8HQ-D 7.6g (收率 92%)。

合成例 2

将 Me8HQ 16.0g 和重水 140g 与 10%钨-碳催化剂 0.016g 一同填充到 200mL 的高压釜中，在 180℃ 下加热搅拌 2 小时，实施反应。与合成例 1 同样，进行分离、精制，得到 Me8HQ-D 14.6g (收率 88%)。

合成例 3

将 Me8HQ 16.0g 和重水 140g 与 10%钨-碳催化剂 0.016g 一同填充到 200mL 的高压釜中，在 140℃ 下加热搅拌 2 小时，实施反应。与合成例 1 同样，进行分离、精制，得到 Me8HQ-D 14.9g (收率 90%)。

将合成例 1、2 及 3 中得到的 Me8HQ-D 分别称为 Me8HQ-D1、Me8HQ-D2 及 Me8HQ-D3。Me8HQ-D 为在式 (IV) 中 $R_1 \sim R_5$ 为氢 (H 或 D) 的化合物。Me8HQ-D1、Me8HQ-D2 及 Me8HQ-D3 如表 1 所示氘化率不同。

以六甲基苯作为基准物质，由 NMR 累计值算出 Me8HQ-D1 ~ Me8HQ-D3 中各氢的氘化率。结果如表 1 所示。需要说明的是，2-CH₃ 表示 2 位的甲基；3-H 表示 3 位的氢。

[表 1]

合成例 (Me8HQ-D)	氘化率					
	2-CH ₃	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
1 (Me8HQ-D1)	97%	34%	29%	68%	33%	92%
2 (Me8HQ-D2)	96%	18%	13%	62%	19%	90%
3 (Me8HQ-D3)	47%	9%*	8%	9%*	11%	24%

*: 3 位和 5 位的平均值

作为合成的 Me8HQ-D 的一例，将合成例 1 中得到的 Me8HQ-D1 的 IR 及 NMR 数据示于图 2~4 中。需要说明的是，图 2 表示 IR 光谱。图

3及图4表示NMR光谱(图3: δ 7.0~9.0、图4: δ 2.0~3.0), 上段为原料Me8HQ的NMR光谱, 下段为Me8HQ-D1的NMR光谱。另外, 在Me8HQ-D1样品中含有作为基准物质的六甲基苯。

合成例4

在100mL的三口烧瓶中装入合成例1中调制的Me8HQ-D1(1.1g)、三异丙氧基铝(1.2g)、甲苯20mL, 进行搅拌。在该悬浊液中加入溶解在12mL甲苯中的4-羟基联苯(2.0g)后, 进行2小时加热回流。冷却后, 滤出生成的沉淀, 进行干燥, 得到粗制物(2.7g)。将得到的粗制物进行升华精制, 得到BA1q-D 2.2g(收率71%)。

合成例5

除使用合成例2中调制的Me8HQ-D2以外, 其余与合成例4同样, 得到BA1q-D 2.1g(收率68%)。

合成例6

除使用合成例3中调制的Me8HQ-D3以外, 其余与合成例4同样, 得到BA1q-D 2.1g(收率68%)。

需要说明的是, 将合成例4、5及6中得到的BA1q-D分别称为BA1q-D4、BA1q-D5及BA1q-D6, 由于它们与作为原料使用的Me8HQ-D的种类不同, 因此氘化率不同。

作为合成的BA1q-D的一例, 在图5~6中表示出了BA1q-D4的FD-MS光谱及IR光谱。图5为BA1q-D4的FD-MS光谱; 图6为BA1q-D4的IR光谱。

合成例7

在50mL的三口烧瓶中装入合成例1中调制的Me8HQ-D1(2.0g)、三异丙氧基铝(1.2g)、脱水乙醇28mL, 进行1小时加热回流。在该反应液中添加0.1mL水, 使反应停止, 冷却后, 滤出生成的沉淀, 进行干燥, 得到粗制物。得到的粗制物通过升华精制进行精制, 得到AQD-D 1.6g(收率37%)。对其实施质谱分析(FD-MS), 结果观测到作为母峰的722(M+19)、723(M+20), 没有观测到没有氘化的化合物(AQD)的母峰702。

合成例 8

除使用合成例 2 中调制的 Me8HQ-D2 以外, 其余与合成例 7 同样, 得到 AQD-D 1.7g (收率 39%)。

合成例 9

除使用合成例 3 中调制的 Me8HQ-D3 以外, 其余与合成例 7 同样, 得到 AQD-D 1.6g (收率 37%)。

需要说明的是, AQD-D 为用化学式例示的 (化合物 21), 将合成例 7、8 及 9 中得到的 AQD-D 分别称为 AQD-D7、AQD-D8 及 AQD-D9。由于它们与作为原料使用的 Me8HQ-D 的种类不同, 因此氙化率不同。

作为合成的 AQD-D 的一例, 在图 7~8 中示出了 AQD-D7 的质谱分析及 IR 分析结果。图 7 为 AQD-D7 的 FD-MS 光谱; 图 8 为 AQD-D7 的 IR 光谱。

实施例 1

空穴注入层中使用铜酞菁 (CuPC); 空穴传输层中使用 α -NPD 以及电子传输层中使用 Alq3。在形成有由膜厚 110nm 的 ITO 形成的阳极的玻璃基板上用真空蒸镀法以真空度 5.0×10^{-4} Pa 层合各薄膜。首先, 在 ITO 上以 $3.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 的速度将 CuPC 成膜为 25nm 的膜厚来作为空穴注入层。其次, 在空穴注入层上以蒸镀速度 $3.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 蒸镀 α -NPD, 形成 55nm 的厚度, 作为空穴传输层。

然后, 在空穴传输层上, 由不同的蒸镀源将作为主体材料的合成例 4 中得到的 BA1q-D4 和 Ir(piq)3 (化合物 44) 一同蒸镀, 形成 47.5nm 的厚度, 作为发光层。这时, Ir(piq)3 的浓度为 8.0%。

然后, 以蒸镀速度 $3.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 蒸镀 Alq3, 形成 30nm 的厚度, 作为电子传输层。再在电子传输层上以蒸镀速度 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 蒸镀氟化锂 (LiF), 形成 1nm 的厚度, 作为电子注入层。最后, 在电子注入层上以蒸镀速度 $10 \text{ \AA}/\text{秒}$ 蒸镀铝 (Al), 形成 200nm 的厚度, 作为电极, 作成有机 EL 元件。

实施例 2

除使用合成例 5 中得到的化合物 BA1q-D5 作为发光层的主体材料

以外，其余与实施例1同样，作成有机EL元件。

实施例3

除使用合成例6中得到的化合物BA1q-D6作为发光层的主体材料以外，其余与实施例1同样，作成有机EL元件。

比较例1

除使用没经过氙化的BA1q作为发光层的主体材料以外，其余与实施例1同样，作成有机EL元件。

将实施例1~3及比较例1中得到的有机EL元件各自的发光峰波长、最高发光效率、亮度半衰寿命(初期亮度 $2,000\text{cd/m}^2$)示于表2。

[表2]

	发光峰波长 (nm)	最高发光效率 (cd/A)	亮度半衰时间 (hr)
实施例1	620	9.2	2000
实施例2	620	9.2	2000
实施例3	620	9.0	1800
比较例1	620	8.8	1500

实施例4

空穴注入层中使用铜酞菁(CuPC)；空穴传输层中使用 α -NPD以及电子传输层中使用Alq3。在形成有由膜厚110nm的ITO构成的阳极的玻璃基板上用真空蒸镀法以真空度 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 层合各薄膜。首先，在ITO上以 $3.0\text{\AA}/\text{秒}$ 将CuPC成膜为25nm的膜厚来作为空穴注入层。其次，在空穴注入层上以蒸镀速度 $3.0\text{\AA}/\text{秒}$ 蒸镀 α -NPD，形成55nm的厚度，作为空穴传输层。

然后，在空穴传输层上，用不同的蒸镀源将作为主体材料的合成例7中得到的AQD-D7和Ir(piq)3(化合物44)一同蒸镀，形成47.5nm的厚度，作为发光层。这时，Ir(piq)3的浓度为8.0%。

然后，以蒸镀速度 $3.0\text{\AA}/\text{秒}$ 蒸镀Alq3，形成30nm的厚度，作为

电子传输层。再在电子传输层上以蒸镀速度 $0.1\text{\AA}/\text{秒}$ 蒸镀氟化锂 (LiF)，形成 1nm 的厚度，作为电子注入层。最后，在电子注入层上以蒸镀速度 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 蒸镀铝 (Al)，形成 200nm 的厚度，作为电极，作成有机 EL 元件。

实施例 5

除使用氟化率不同的合成例 8 中得到的 AQD-D8 作为发光层的主体材料以外，其余与实施例 4 同样，作成有机 EL 元件。

实施例 6

除使用氟化率不同的氟化率不同的合成例 9 中得到的 AQD-D9 作为发光层的主体材料以外，其余与实施例 4 同样，作成有机 EL 元件。

比较例 2

除使用没有氟化了的 AQD 作为发光层的主体材料以外，其余与实施例 1 同样，作成有机 EL 元件。

将实施例 4~6 及比较例 2 中得到的有机 EL 元件各自的发光峰波长、最高发光效率、亮度半衰寿命 (初期亮度 $2,000\text{cd}/\text{m}^2$) 示于表 3。

[表 3]

	发光峰波长 (nm)	最高发光效率 (cd/A)	亮度半衰时间 (hr)
实施例 4	620	9.0	1500
实施例 5	620	9.0	1500
实施例 6	620	8.8	1200
比较例 2	620	8.5	1000

产业上的可利用性

依照本发明，可以获得维持良好的发光特性同时驱动寿命长的有机 EL 元件。因此，可认为本发明的有机 EL 元件可以应用于平板显示器 (例如：OA 计算机或壁挂电视)、车载显示元件、手机显示器、利用作为面发光体的特征的光源 (例如：复印机的光源、液晶显示器或仪

器类的背光灯光源)、显示板、标识灯,其技术价值是大的。

图1

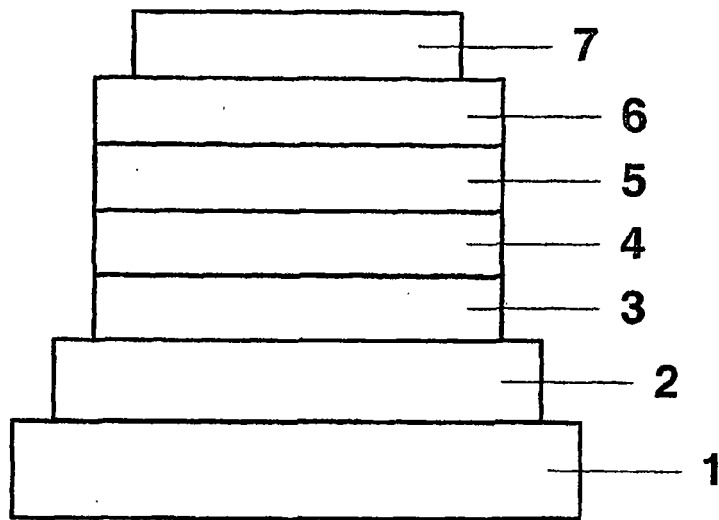


图2

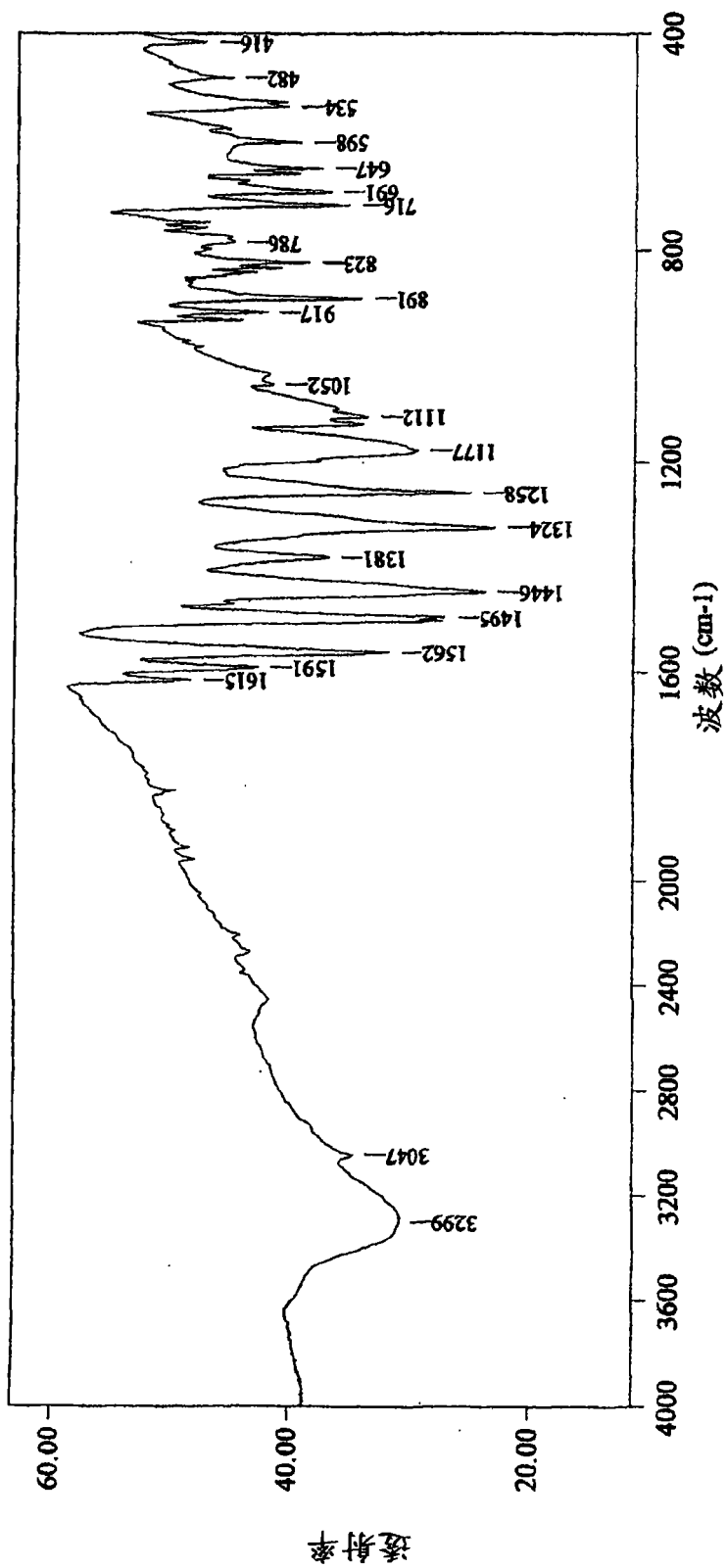


图3

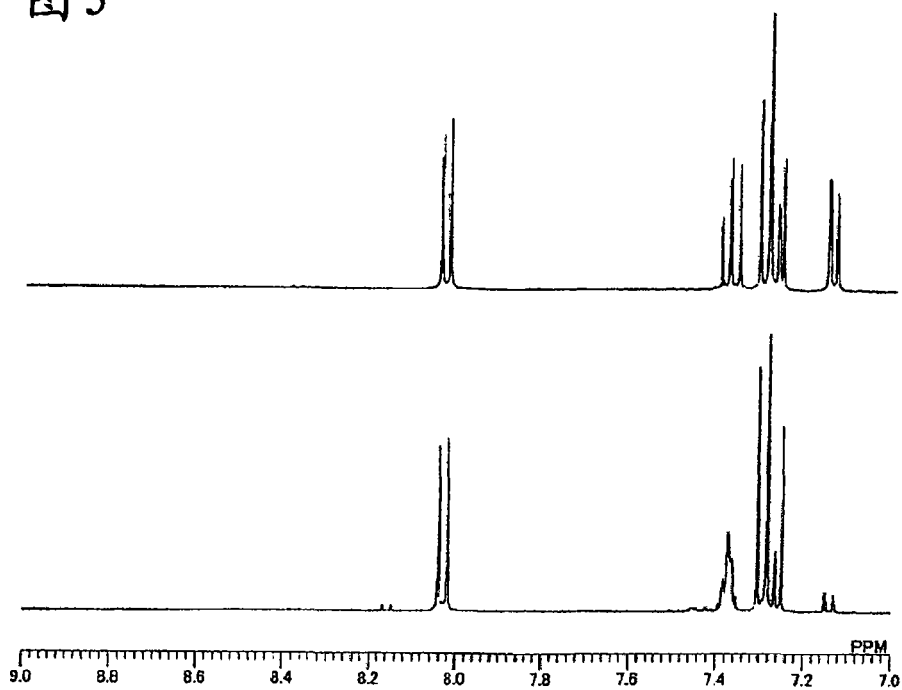


图4

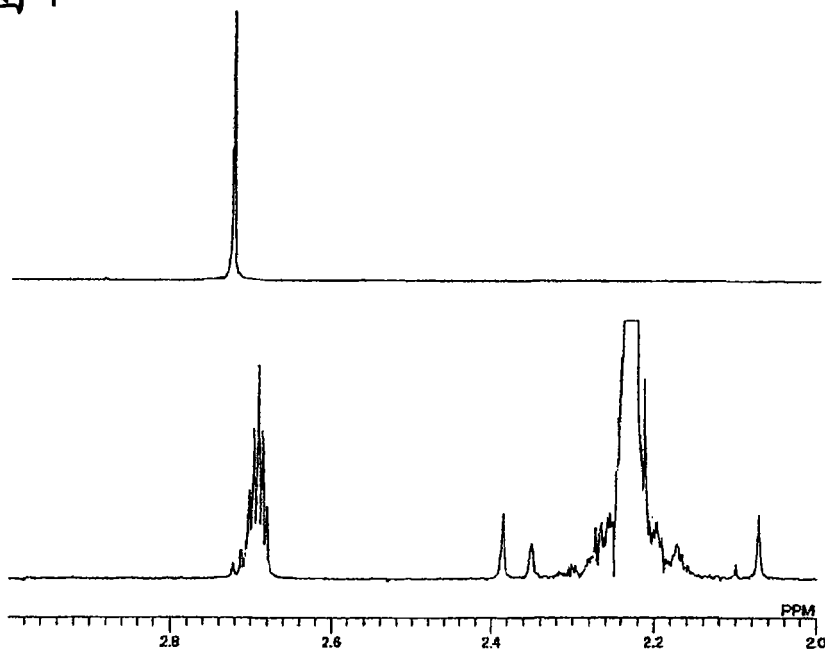


图5

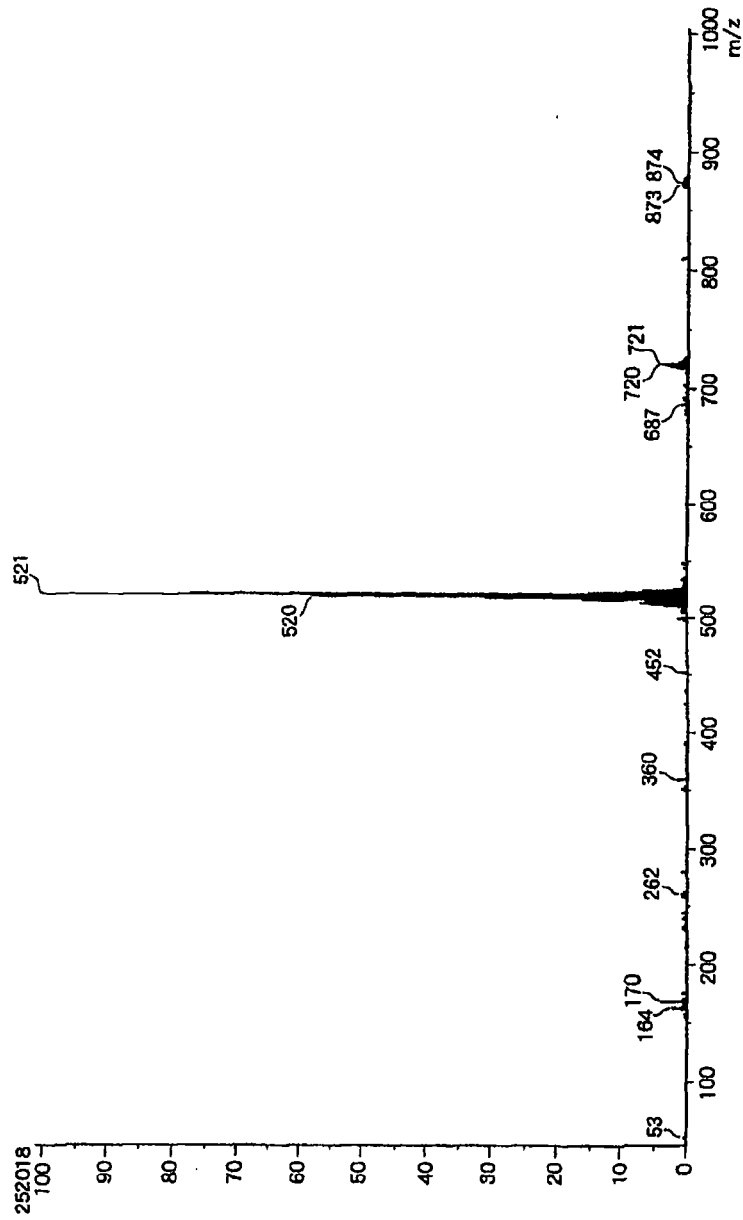


图 9

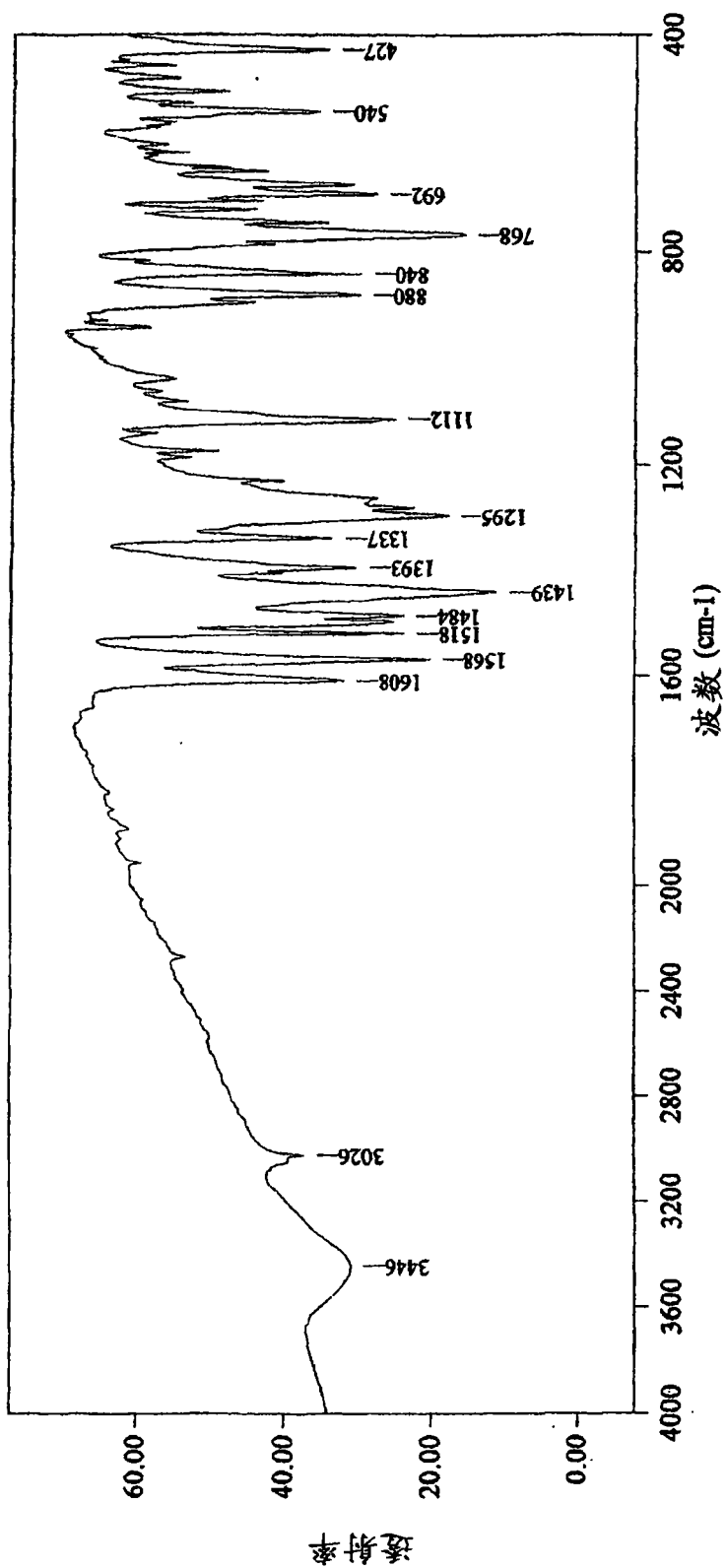


图7

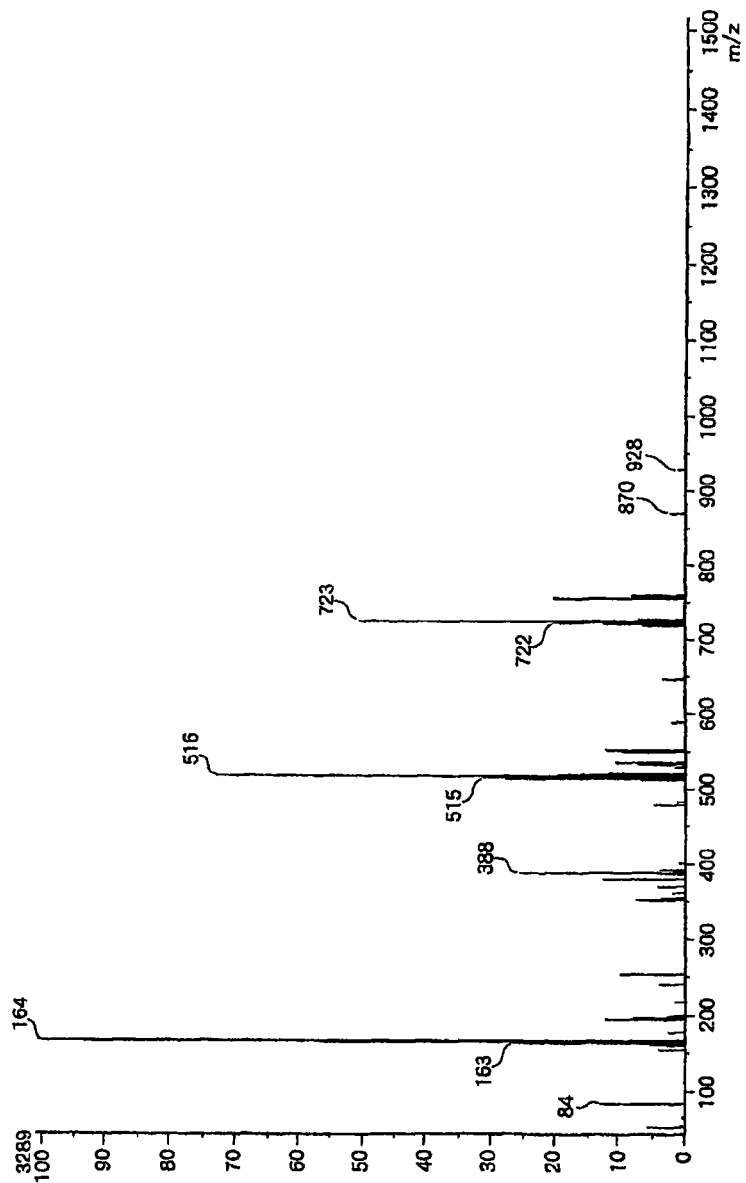
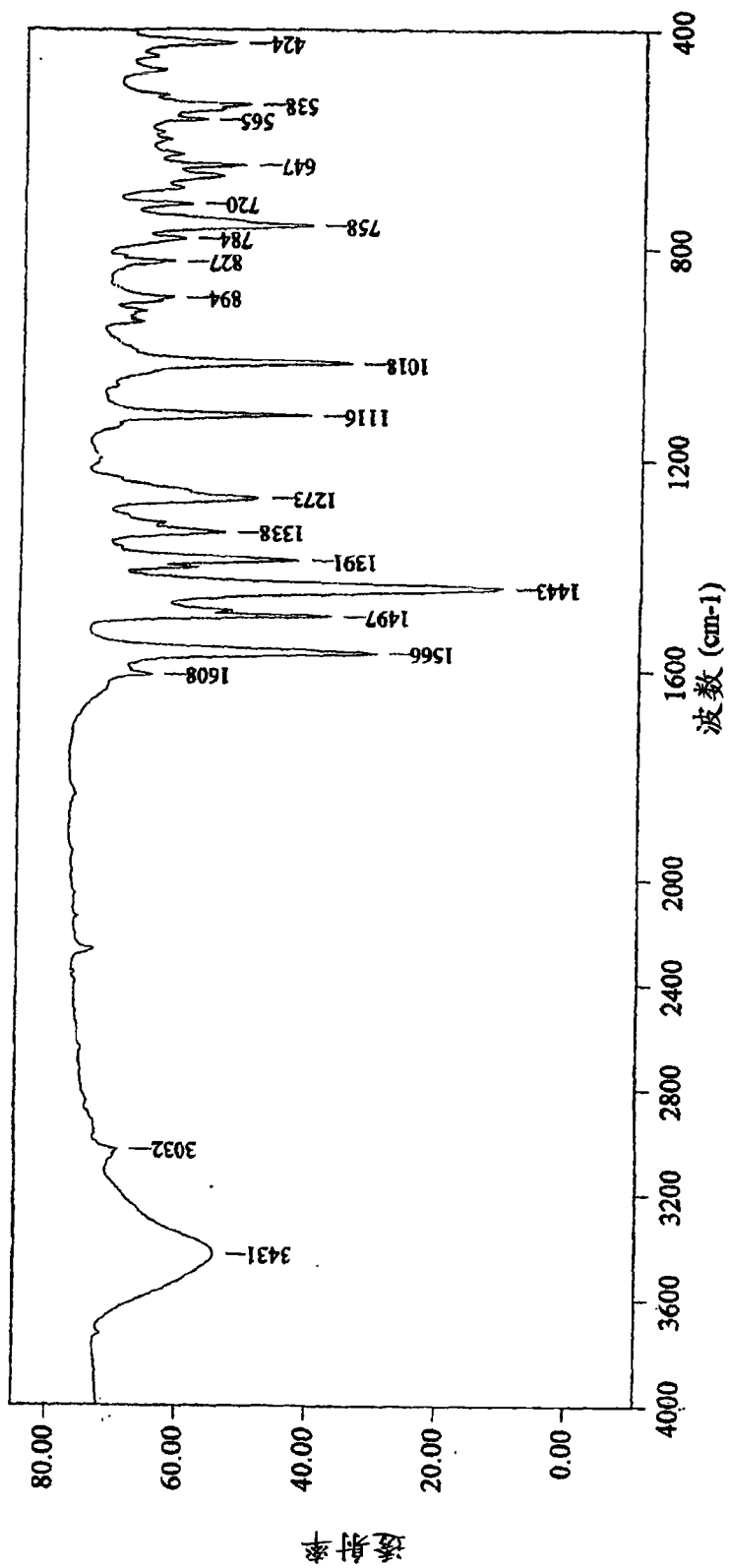


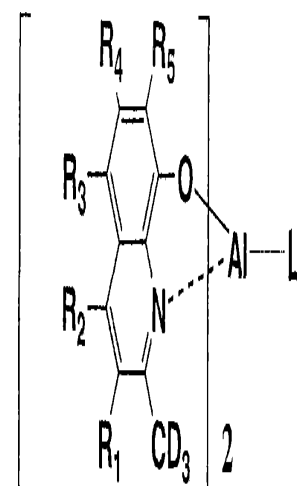
图 8



专利名称(译)	有机场致发光元件材料及有机场致发光元件		
公开(公告)号	CN101506328A	公开(公告)日	2009-08-12
申请号	CN200780030834.5	申请日	2007-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
[标]发明人	宫崎浩 片山笃彦 松尾真嗣 野口胜秀		
发明人	宫崎浩 片山笃彦 松尾真嗣 野口胜秀		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D215/30 C07F5/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0081 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K11/06 H01L51/0085 C09K2211/186 H01L2251/308 C07F5/069 H01L51/5016		
代理人(译)	邓毅		
优先权	2006235274 2006-08-31 JP		
其他公开文献	CN101506328B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机场致发光元件(有机EL元件),其利用改善了元件的发光效率、充分确保了驱动稳定性的磷光发光。该有机EL元件是在基板上层合阳极、有机层以及阴极而成的,在发光层和阳极之间具有空穴传输层,在发光层和阴极之间具有电子传输层,所述有机层含有空穴传输层、发光层及电子传输层,发光层含有将可具有取代基的2-甲基-8-羟基喹啉(Me8HQ)的甲基氢氟化了的氟化2-甲基-8-羟基喹啉(Me8HQ-D)的铝杂配合物或二聚物型配合物作为主体材料;且含有包含选自周期表第7~11族中的至少一种金属的有机金属配合物作为客体材料。



(1)