

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03811944.7

[43] 公开日 2005 年 8 月 17 日

[11] 公开号 CN 1656194A

[22] 申请日 2003.3.24 [21] 申请号 03811944.7

[30] 优先权

[32] 2002.3.25 [33] JP [31] 83866/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003519 2003.3.24

[87] 国际公布 WO2003/080761 日 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.25

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 岩隈俊裕 弘中义雄 细川地潮

富田诚司 荒金崇士

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 刘 冬

权利要求书 3 页 说明书 31 页

[54] 发明名称 用于有机电致发光元件的材料和应
用该材料的有机电致发光元件

[57] 摘要

一种用于电致发光器件的材料，它包括一种包含一种咪唑骨架结构并对其键合了一种环烷基或间亚苯基的基团的化合物；一种有机电致发光器件，它包括一个阴极、一个阳极和被夹在其间的一层或多层的有机薄膜层，其中该有机薄膜层至少一层包含用于有机电致发光器件的这种材料。应用了这种材料的电致发光器件具有高纯颜色并发射蓝光。

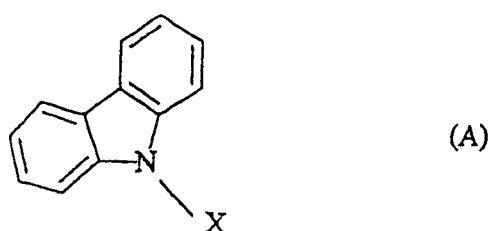
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于有机电致发光器件的材料,它包括一种以如下通式(1)或(2)表示的化合物:



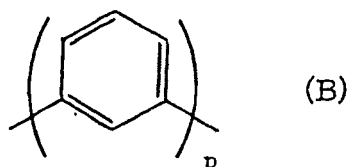
其中Cz表示一种由具有以咔唑骨架结构的可被取代的式(A)化合物所形成的基团, L表示一种具有5-30个碳原子的取代或未取代环烷基基团, 或式(B)的具有6-30个碳原子的取代或未取代的间位芳烃环的基团, n与m各表示一个1-3的整数, 通式(A)为

10



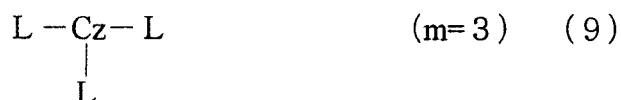
其中X表示一种具有6-40个碳原子的取代或未取代芳基基团, 一种具有7-40个碳原子的取代或未取代芳烷基基团, 或一种具有6-40个碳原子的取代或未取代芳氧基基团, 通式(B)为:

15



其中p表示1-4的一个整数。

2. 按照权利要求1的有机电致发光器件的材料, 其中以通式(1)或(2)表示的化合物是以如下通式(3)-(11)所表示的任何一种化合物:



3. 按照权利要求1的有机电致发光器件的材料, 其中以通式(1)或(2)表示的化合物的单态能域为2.8 - 3.8电子伏特。

5 4. 按照权利要求1的有机电致发光器件的材料, 其中以通式(1)或(2)表示的化合物的三重态能域为2.5 - 3.3电子伏特。

5. 一种有机电致发光器件, 它包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层并夹在阴极与阳极之间的有机薄膜层, 其中在该有机薄膜层中至少一层包含在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。
10

6. 一种有机电致发光器件, 它包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层并夹在阴极与阳极之间的有机薄膜层, 其中光发射层包含在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

7. 一种有机电致发光器件, 它包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层并夹在阴极与阳极之间的有机薄膜层, 其中光发射层包含在权利要求3中所述的用于有机电致发光器件的材料。
15

8. 一种有机电致发光器件, 它包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层并夹在阴极与阳极之间的有机薄膜层, 其中光发射层包含在权利要求4中所述的用于有机电致发光器件的材料。

20 9. 一种有机电致发光器件, 它包括一个阴极、一个阳极和一层包

括至少一层并夹在阴极与阳极之间的有机薄膜层，其中电子传递层包含在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

10. 一种有机电致发光器件，它包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层并夹在阴极与阳极之间的有机薄膜层，其中空穴传递层
5 包含在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

11. 按照权利要求5的有机电致发光器件，其中用于有机电致发光器件的材料是一种有机基质材料。

12. 按照权利要求5的有机电致发光器件，它包括夹在至少一个电极和有机薄膜层之间的一层无机化合物层。

10 13. 按照权利要求5的有机电致发光器件，它受属于三重态或更高态的多重态激发而发射光。

14. 按照权利要求5的有机电致发光器件，它发射蓝光。

用于有机电致发光元件的材料和
应用该材料的有机电致发光元件

5 技术领域

本发明涉及一种用于有机电致发光元件的材料(此后将“电致发光”称为“EL”，而“元件”称为“器件”)和一种采用该材料的EL器件，更具体地说，涉及一种发射高纯蓝光的EL器件。

背景技术

10 预期利用有机物的有机EL器件是可用作为固体光发射的价廉巨型的
的全色显示器件，而且对有机EL器件的各种研究发展也正在进行之中。一般，有机EL器件具有一种包括一对面向电极(facing electrodes)和一层夹在面向电极间的光发射层的结构。

有机EL器件的光发射是其中当施加电场穿越二电极时从阴极侧注入电子而从阳极侧注入空穴的一种现象。电子与空穴在光发射层中再结合，产生一种受激态，于是当此受激态返回初始状态时它就发射出光能。

作为这种光发射材料，螯合络合物，诸如三(8-quinolinolato)铝、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、双苯乙烯亚芳基衍生物及
20 噻二唑衍生物都是已知的。已有报道，这些光发射材料发射光在蓝色至红色的可见光范围，并预计采用这些光发射材料可获得彩色显示器件(例如，日本专利申请公开号：Heisei 8 (1996)-239655、Heisei 7 (1995)-138561及 Heisei 3(1991)-200289)等。

25 尽管利用有机EL器件的显示器的实际应用近来已经开始，但全色显示器件仍然正在研究发展之中。尤其，已指望有能发射蓝光极纯且光发射效率很高的有机EL器件。

为克服以上问题，例如，日本专利申请公开Heisei 8(1996)-12600披露了一种其中用苯基蒽衍生物作为这种发射蓝光的材料的器件。这种苯基蒽衍生物用作这种发射蓝光的材料，而且一般采用其一种层压
30 制品，其中包括一层发射蓝光材料和一层三(8-羟基奎啉醇)铝络合物(Alq)。但是，其光发射效率、蓝光寿命及纯度均不能满足实际应用要求。日本专利申请公开No. 2001-288462披露了一种发射蓝光的器件，

其中在光发射层中使用胺基芳烃化合物。但是，其发射光效率不足2-4cd/A。在日本专利申请公开No. 2001-160489中披露了一种在光发射层中添加了氮杂茚蒽化合物的器件。但是，这种器件发射黄至绿光，而且不能发射很高纯色度的蓝光。

5 发明内容

本发明克服了上述问题，其目的在于提供一种用于发射高纯蓝光的有机EL器件的材料和一种利用该材料的有机EL器件。

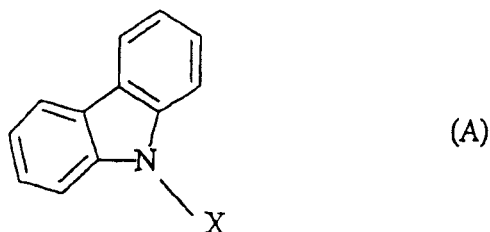
为实现以上目的，经本发明人深入研究结果发现，采用一种其中使环烷基基团或间亚苯基基团键合至一种具有吡唑骨架结构的基团上的化合物作为基质材料，能获得一种发射高纯蓝光的有机EL器件。本

发明基于这种认识得以完成。

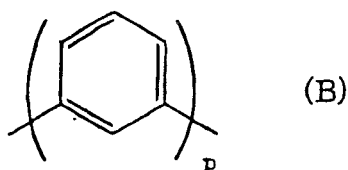
本发明提供一种用于有机电致发光器件的材料，它包括一种通式如下的(1)或(2)化合物：



其中Cz表示一种由具有以通式(A)所表示的可取代吡唑骨架结构化合物形成的基团，L表示一种有5-30个碳原子的取代或未取代环烷基基团，或一种以下述通式(B)表示的有6-30个碳原子的取代或未取代间芳烃环族基基团，和n及m各表示1-3的一个整数，通式(A)为：



其中X表示一种有6-40个碳原子的取代或未取代芳基基团，一种具有7-40个碳原子的取代或未取代芳烷基基团，或一种有6-40个碳原子的取代或未取代芳氧基基团，而通式(B)为：



其中p表示1-4的一个整数。

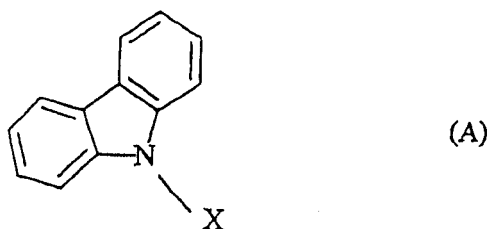
本发明还提供一种有机EL器件，它包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层并被夹在该阴极及阳极之间的有机薄膜层，其中在该有机薄膜层中至少一层包含上述用于有机EL器件的材料。在该有机薄膜层中光发射层、电子传递层(electron transporting layer)或空穴传递层(hole transporting layer)可包含以上用于有机EL器件的材料。

完成本发明的最优选实施方案

用于有机电致发光器件的材料包括一种由以下通式(1)或(2)所表示的化合物：



Cz表示一种由具有通式(A)所示可取代咔唑骨架结构的化合物所形成的基团，优选表示一种芳基二咔唑基基团或二芳基三咔唑基基团。



对以Cz表示的基团的取代基实例包括卤原子如氟原子、溴原子及氯原子；吡啶基基团、咔唑基基团、氰基基团、甲硅烷基基团、三氟甲基基团、全氟芳基基团、取代或未取代烷基基团、取代或未取代芳基基团、取代或未取代芳烷基基团、取代或未取代芳氧基基团、及取代或未取代烷氧基基团。在这些原子及基团中，氟原子、对亚苯基基

团、三氟甲基基团及全氟芳基基团是优选的。

在通式(1)及(2)中, n 及 m 各表示1-3的一个整数。

X 表示有6 - 40个碳原子的芳烃基基团、有7- 40个碳原子的取代或未取代芳烷基基团 或具有6 - 40个碳原子的取代或未取代芳氧基基团。

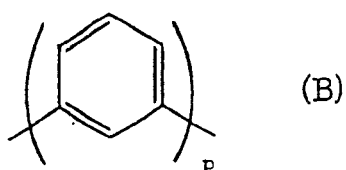
具有6-40个碳原子的芳烃基基团实例包括苯基基团、萘基团、蒽基团、菲基团、蒽并萘基团、苊基团、芴基团、联苯基基团、三联苯基基团、苯蒽基团及荧蒽基团。这些基团中苯基基团、萘基基团、联苯基基团、三联苯基基团、苊基基团及苯蒽基基团是优选的。

具有7-40个碳原子的芳烷基基团实例包括苄基基团、 α -甲基苄基基团、肉桂基基团、 α -乙基苄基基团、 α , α -二甲苄基基团、4-甲苄基基团、4-乙基苄基基团、2-叔丁基苄基基团、4-正辛基苄基基团、萘基甲基基团及二苯基甲基基团。在这些基团中, 苄基、 α -甲苄基基团及二苯基甲基基团是优选的。

具有6-40个碳原子的芳氧基基团实例包括苯氧基基团、甲苄氧基基团、萘氧基基团、蒽氧基基团、苊氧基基团、联苯氧基基团、荧蒽氧基基团、蒎氧基基团(chrysenyloxy)及苊氧基(peryleneoxy)基团。在这些基团中, 苯氧基基团、甲苄氧基基团及联苯氧基基团是优选的。

对以 X 所示基团的取代基实例包括取代或未取代烷基基团、取代或未取代芳基基团、取代或未取代芳烷基基团、取代或未取代芳氧基基团、取代或未取代烷氧基基团及取代或未取代杂原子杂环族基基团。这些基团中, 氟原子、对亚苯基基团、苄基基团、苯氧基基团及呋唑基基团是优选的。

L 表示具有5-30个碳原子的取代或未取代环烷基基团, 或由以下通式(B)所表示的具有6-30个碳原子的取代或未取代间位芳烃环的基团, 优选表示环己基团、降冰片烯基基团或金刚烷基基团。



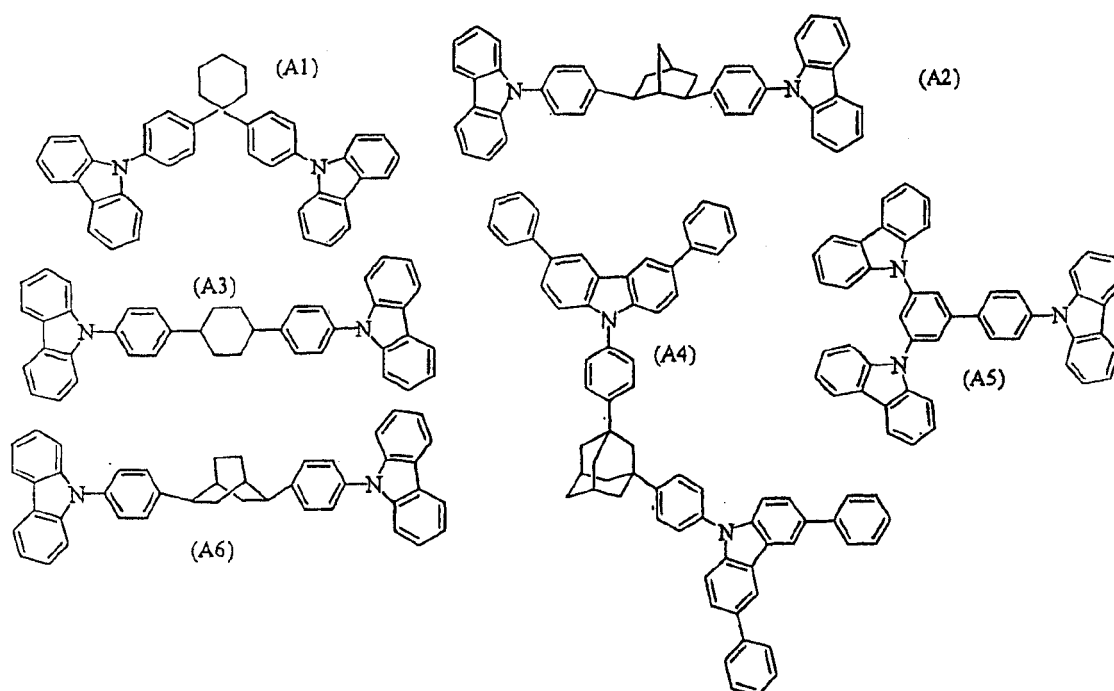
上述通式中，p表示1-4的一个整数，优选为1或2。

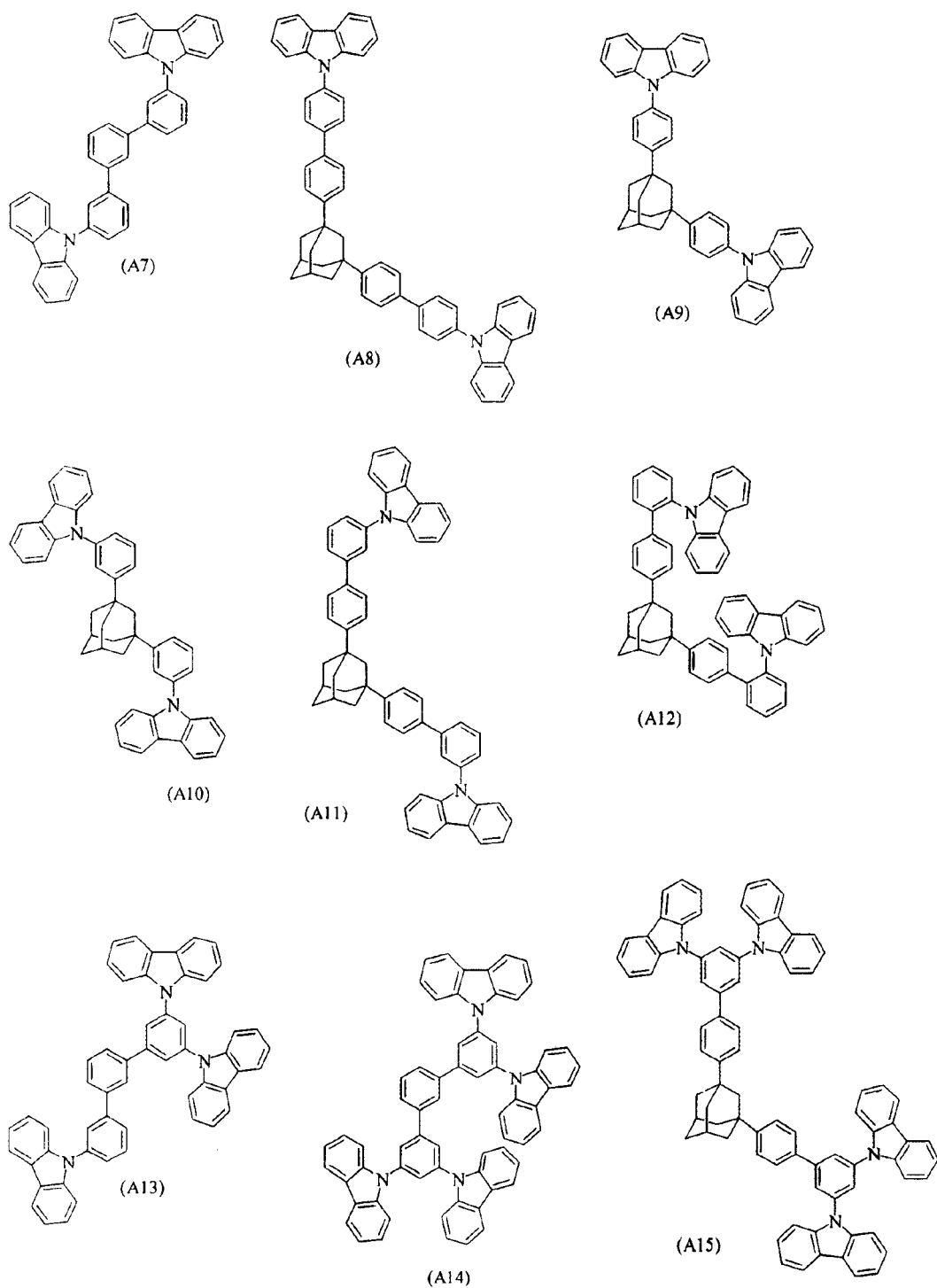
对L所表示基团的取代基实例包括与对由Cz所表示基团的取代基实例中所述的相同原子及基团。

5 优选的是，用于本发明中以通式(1)或(2)所表示的化合物是一种由以下通式(3)-(11)中任何一式所表示的化合物。

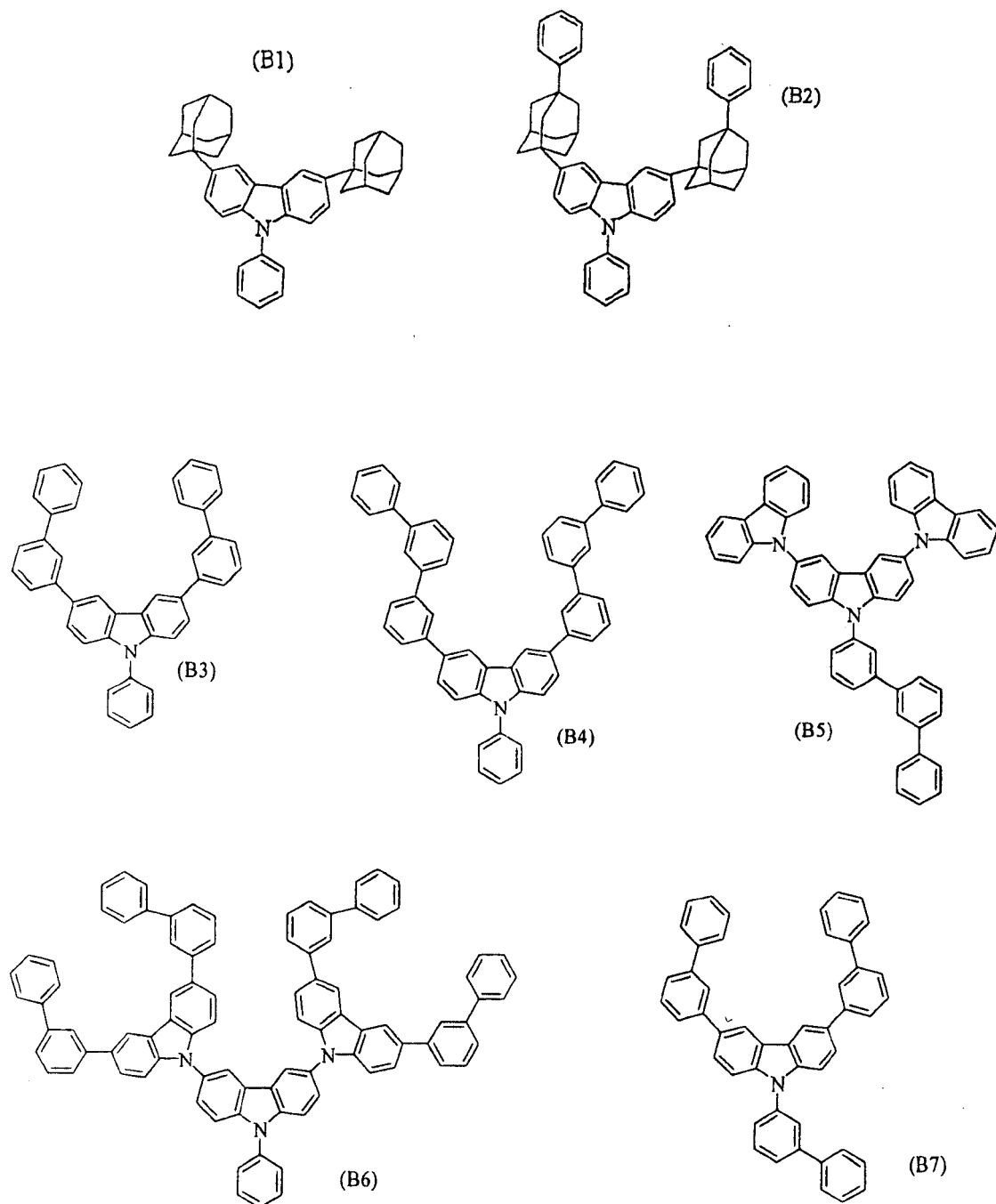


10 对用于本发明中由通式(1)所表示的化合物的具体实例说明于下。但是，这种化合物并不局限于以下所示的化合物。





对用于本发明由通式(2)所表示的化合物的具体实例说明于下。但是,这种化合物并不局限于以下所示的化合物。



优选的是，本发明通式(1)或(2)所表示的化合物的单态能域是2.8-3.8电子伏特，更优选为2.9-3.6电子伏特。

5 本发明有机EL器件包括一个阳极、一个阴极及一层包括至少一层夹在阳极及阴极之间的有机薄膜层，其中有机薄膜层中至少一层含有包括由以上通式(1)或(2)所表示化合物的有机EL器件的材料。优选的是，本发明有机EL器件中的光发射层含有包括由以上通式(1)或(2)所表示的化合物的有机EL器件的材料。

本发明有机EL器件发射蓝光，发射的光色纯度极好，为(0.12，

0.10)-(0.17, 0.20)。呈现这种特性,是由于有机EL器件包括本发明通式(1)或(2)所表示的化合物的材料,具有较大的能域。

优选的是,本发明的有机EL器件是通过属于三重态或更高态的多重态激发而发射光。

5 优选的是,用于有机EL器件的材料是一种有机EL器件的基质材料。该基质材料是一种对其可注入空穴及电子的材料,而且具有传递空穴及电子和通过空穴及电子的再结合而发射荧光功能。

本发明中所用以通式(1)或(2)所表示的化合物也可用于作为磷光器件的有机基质材料,因为其单态能域高达2.8-3.8 电子伏特,三重
10 态能域高达2.5-3.3电子伏特。

磷光器件是一种包括发射光的物质的有机器件,此发射光的物质基于从三重态能级跃迁至基础单态能级而发射光,发射光强度比由其它物质的发射光强度更高,其实例包括一些诸如含至少一种选自周期表7至11族的金属的有机金属络合物的磷光物质,并在利用这种所谓磷
15 光的电场下发射光。

在有机EL器件光发射层中,一般单态激子及三重态激子作为混合物被包含在所形成的受激分子中,而且据报导,三重态激子形成量较多,使单态激子对三重态激子的数量比达到1:3。在利用磷光的常规有机EL器件中,对光发射起作用的激子是单态激子,而三重态激子不发
20 射光。因此,三重态激子因加热而最终被耗尽,而光是由较少量形成的单态激子发射的。因此,在这些有机EL器件中,将能量传递给三重态激子就造成了空穴与电子再结合所产生能量的巨大损失。

相反,可以认为,采用本发明用于磷光器件的材料,由于能够利用三重态激子发射光,可使发射光效率达到三倍于利用荧光器件的发射光效率。也可以说,当本发明的化合物用于磷光器件光发射层时,
25 可使三重态受激发的能级水平高于在发射层中含有包括选自周期表7-11族金属的发磷光有机金属络合物三重态受激发的能级水平;可构成更稳定型的薄膜;玻璃化转变温度更高(T_g : 80 - 160℃);可有效传递空穴及/或电子;该化合物在电化学及化学方面是稳定的;而且可抑
30 制在制备及使用过程中会起陷阱(trap)作用或引起光发射损失的杂质形成。

空穴传递层、电子注入层或空穴屏蔽层均可含有本发明的材料。

本发明的荧光发射化合物及材料可以混合和结合使用。

本发明有机EL器件包括一个阴极、一个阳极和一层包括至少一层夹在该阴极与阳极之间的有机薄膜层。当该有机薄膜层包括单一层时，可把光发射层设置在阳极与阴极之间。该光发射层包含一种光发射材料，并可进一步包含一种空穴注入材料用于传递从阳极注入的空穴至光发射材料，或一种电子注入材料用于传递从阴极注入的电子至光发射材料。优选的是，该光发射材料呈现极好的荧光量子效率，具有巨大的传递空穴及电子二者的能力，并形成均匀的薄层。多层型有机EL器件的实例包括有机EL器件，其内包括一种具有多层构造的层压制品，多层构造诸如为(阳极/空穴注入层/光发射层/阴极)、(阳极/光发射层/电子注入层/阴极)和(阳极/空穴注入层/光发射层/电子注入层/阴极)。

对于光发射层，除本发明的包括以通式(1)或(2)表示的化合物的材料外，可以结合使用众所周知的基质材料、光发射材料、添加材料、空穴注入材料及电子注入材料以及在必要场合下这些材料的各种组合。通过采用有机EL器件的多层结构，可以防止由于急冷造成亮度及寿命的降低，而且可以借助添加其它材料，提高发射光的亮度和光发射的效率。与那些常规器件的材料相比，结合采用其它促进磷光的光发射添加材料，可以提高发射光的亮度和光发射的效率。

在本发明有机EL器件中，空穴注入层、光发射层和电子注入层可各具有多层结构。当空穴注入层具有多层结构时，将空穴从电极注入其中的层被称为空穴注入层(hole injecting layer)，而接受来自空穴注入层的空穴并传递空穴至光发射层的层被称为空穴传递层(hole transporting layer)。同样，当电子注入层具有多层结构时，将电子从电极注入其中的层被称为电子注入层(electron injecting layer)，而接受来自电子注入层的电子并传递电子至光发射层的层被称为电子传递层(electron transporting layer)。对这些层是根据材料能级、耐热性和与有机多层薄膜或金属电极的粘合力加以选择的。

在本发明的有机EL器件中，电子传递层和空穴传递层可包含本发明的有机EL器件的材料，它包括以通式(1)或(2)所表示的化合物。

光发射材料和基质材料可结合由通式(1)或(2)所表示的化合物用

于有机薄膜层，其实例包括蒽、萘、菲、芘、并四苯、六苯并苯、蒽(chrysene)、荧光素、苝(perylene)、邻二甲苝(phthaloperylene)、萘甲酰苝(naphthaloperylene)、perynone、phthaloperynone、naphthaloperynone、二苯基丁二烯、四苯基-丁二烯、香豆素、噻二唑、醛连氮、双苯并噻唑啉、双苯乙烯基、吡嗪、环戊二烯、喹啉的金属络合物、氨基喹啉的金属络合物、苯并喹啉的金属络合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二氨基蒽、二氨基吡唑、吡喃、硫代吡喃、聚甲炔、melocyanine、与咪唑螯合的oxinoid化合物、喹吖啶酮、红荧烯、基于二苯乙烯的衍生物和荧光颜料。但是，这种光发射材料和基质材料不局限于上述化合物。

团、苯并噻唑基基团、苯并咪唑基基团、苯并咪唑基基团、喹啉基基团、异喹啉基基团、喹喔啉基基团或菲啶基基团。该取代基的实例包括如对A¹所表示的基团的取代基实例中所述的取代基。

- 5 具有以A¹表示的基团的环和以A²表示的基团的环可形成一种稠环。此稠环的实例包括7,8-苯并喹啉基团。

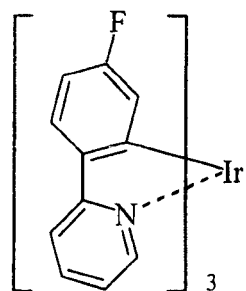
Q表示一种选自周期表7-11族的金属，优选是钕、铈、钇、银、铪、铟、铊、铂或金。

L表示一种二齿配位体，优选选自β-二酮型配体，如乙酰丙酮化物和苯均四酸。

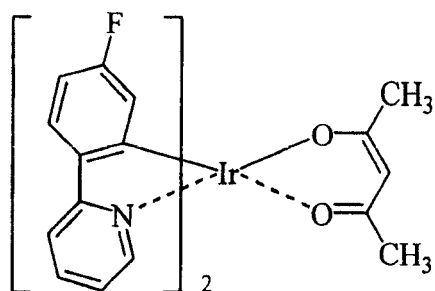
- 10 m和n各表示一个整数。当Q表示二价金属时， $n = 2$ ， $m = 0$ 。当Q表示三价金属时， $n = 3$ 和 $m = 0$ ，或 $n = 2$ 和 $m = 1$ 。

由以上通式(C)所表示的有机金属络合物的具体实例示于以下。但是，此有机金属络合物不局限于这些化合物。

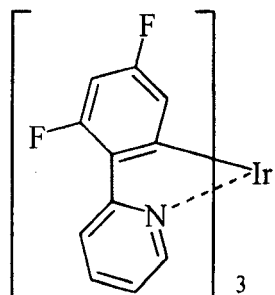
(K-1)



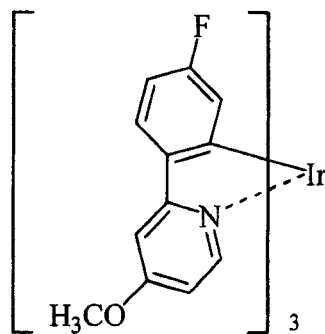
(K-2)



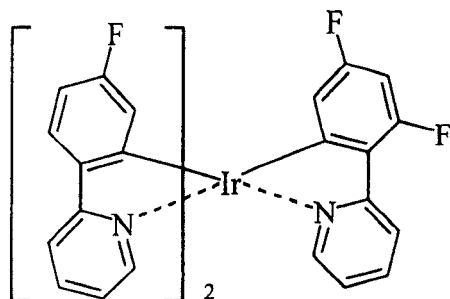
(K-3)



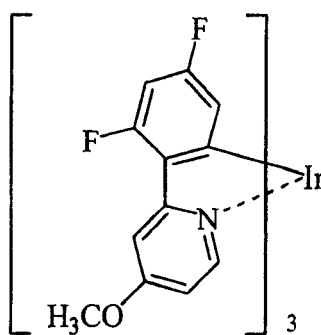
(K-4)



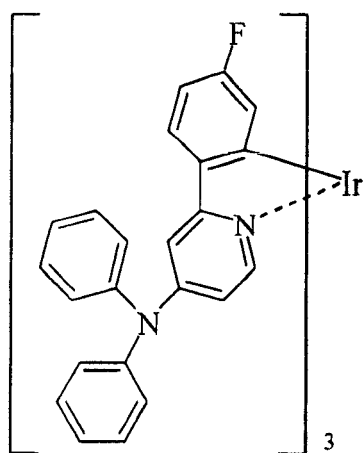
(K-5)



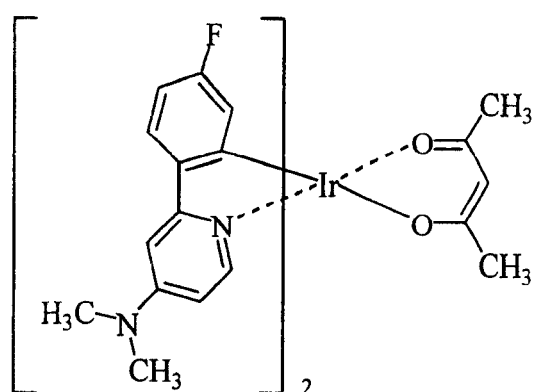
(K-6)



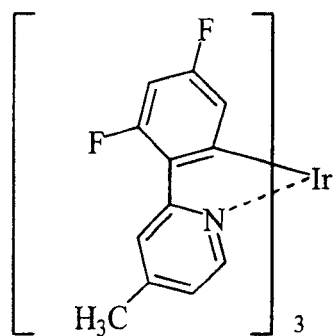
(K-7)



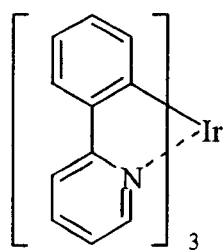
(K-8)



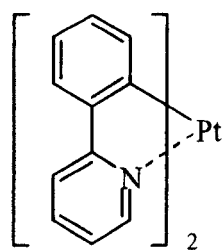
(K-9)



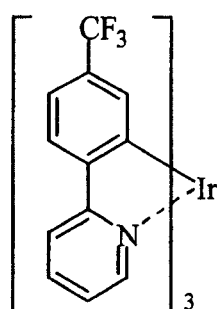
(K-10)



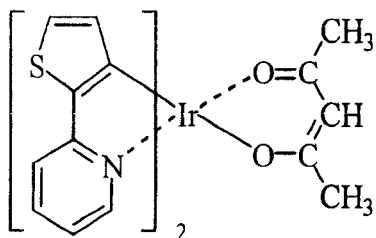
(K-11)



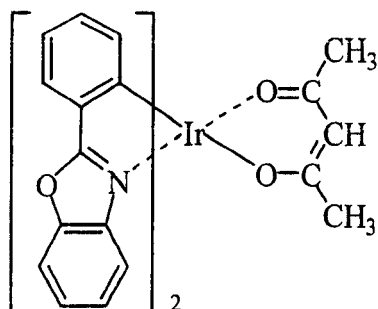
(K-12)



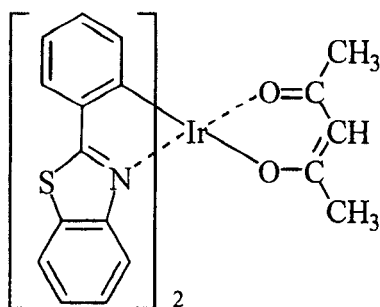
(K-13)



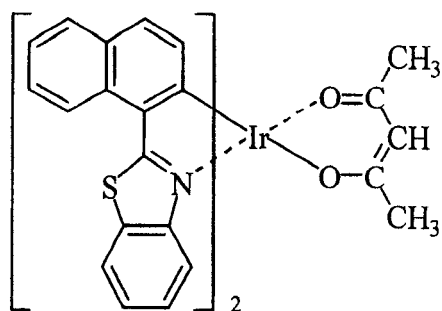
(K-14)



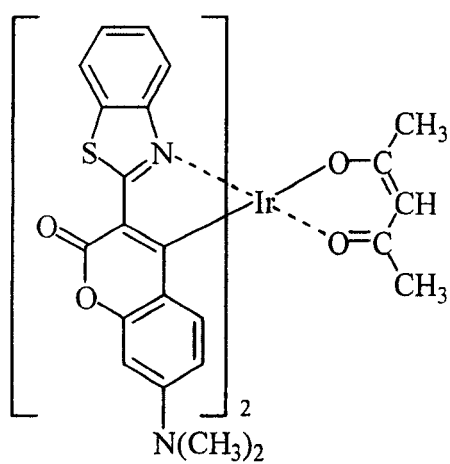
(K-15)



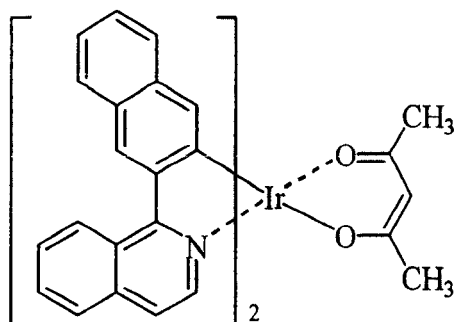
(K-16)



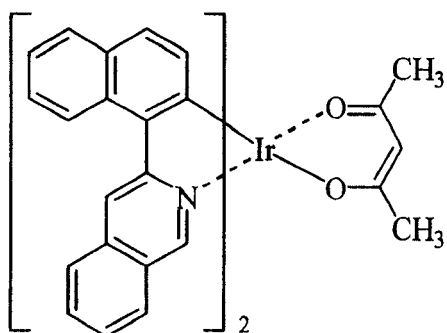
(K-17)



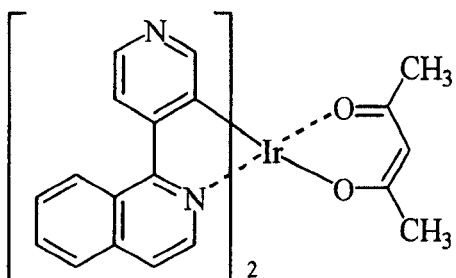
(K-18)



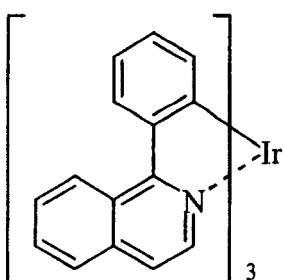
(K-19)



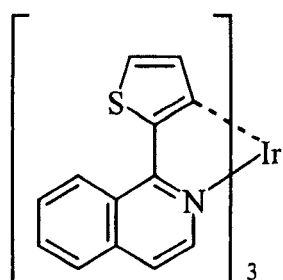
(K-20)



(K-21)



(K-22)



作为空穴注入材料, 具有传递空穴能力的化合物, 呈现有极好的接受由阳极注入的空穴的效应和极好的对光发射层或对光发射材料注入空穴的效应, 防止将光发射层中形成的激子传递至电子注入层和电子注入材料, 并具有极好的形成薄膜的能力, 是优选的。空穴注入化合物的实例包括酞菁衍生物、naphthalocyanine衍生物、卟啉衍生物、噻唑、噻二唑、三唑、咪唑、咪唑啉酮、咪唑硫酮、二氢化吡唑、吡唑啉酮、四氢化咪唑、噻唑、噻二唑、脞、脂酰脞、多芳烷烃类、二苯乙烯、丁二烯、联苯胺型的三苯胺、苯乙烯胺型的三苯胺、二胺型的三苯胺、以上化合物的衍生物和高分子材料如聚乙烯吡唑、聚硅烷和电传导的大分子。但是, 空穴注入材料不局限于这些材料。

这些空穴注入材料中, 更有效的空穴注入材料是芳烃叔胺衍生物和酞菁衍生物。芳烃叔胺衍生物的实例包括三苯胺、三甲苯胺、甲苯二苯胺、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺、N,N'-(甲基苯基)-N,N'-(4-正丁基苯基)-菲-9,10-二胺、N,N-双(4-二-4-甲基苯基氨基苯基)-4苯基环己烷和具有这些芳烃叔胺的骨架结构的低聚物和聚合物。但是, 芳烃叔胺不局限于这些化合物。酞菁(Pc)衍生物的实例包括酞菁衍生物和naphthalocyanine衍生物如H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPe、TiOPc、MoOPc 和 GaPc-O-GaPc。但是, 酞菁衍生物不局限于这些化合物。

作为电子注入材料, 具有传递电子能力的化合物, 呈现极好的接受来自阳极的注入电子的效应和极好的对光发射层或对光发射材料注入电子的效应, 防止将光发射层中形成的激子传递至空穴注入层, 并具有极好的形成薄膜的能力, 是优选的。电子注入化合物的实例包括茋酮、蒽二醌二甲烷(anthraquinodimethane)、二苯并茋酮、硫代吡喃二氧化物、噻唑、噻二唑、三唑、咪唑、茋四羧酸、喹啉、亚苝基甲烷、蒽二醌二甲烷、蒽酮和这些化合物的衍生物。但是, 电子注入材料不局限于这些化合物。

在这些电子注入材料中, 更有效的电子注入材料是金属络合化合

物和含氮的五员衍生物。此金属络合化合物的实例包括：8-羟基喹啉并锂、双(8-羟基-喹啉并)锌、双(8-羟基喹啉并锂)铜、双(8-羟基-喹啉并)锰、三(8-喹啉并)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉并)铝、三(8-羟基喹啉并)镓、双(10-羟基苯并[h]喹啉并)铍、双(10-羟基苯并[h]喹啉并)锌、双(2-甲基-8-喹啉并)氯代镓、双(2-甲基-8-喹啉并)(邻-甲酚并)镓、双(2-甲基-8-喹啉并)-(1-萘酚并)铝和双(2-甲基-8-喹啉并)(2-萘酚并)镓。但是，电子注入材料不局限于这些化合物。

噻唑、噻唑、噻二唑、噻二唑、三唑和这些化合物的衍生物作为含氮的五员衍生物是优选的。含氮的五员衍生物具体实例包括2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、二甲基POPPOP、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻二唑、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4"-联苯基)-1,3,5-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)-4-叔丁基苯]、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4"-联苯基)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4"-联苯基)-1,3,4-三唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-三唑和1,4-双[2-(5-苯基三唑基)]苯。但是、此含氮五员衍生物不局限于这些化合物。

电荷注入的特性可以通过添加接受电子的化合物至空穴注入材料中和添加赋予电子的化合物至电子注入材料中的方法得以改善。

作为用于本发明有机EL器件阳极的电导材料，其功能函数(work function)大于4电子伏特的材料是适宜的，可以采用碳、铝、钒、铁、钴、镍、钨、银、金、铂、钯、这些金属的合金、金属氧化物如用于ITO的基片和NESA基片的锡氧化物和氧化铟、和电导有机树脂如聚噻吩和聚吡咯。作为用于阴极的电导材料，其功函数小于4电子伏特的材料是适宜的，可以采用镁、钙、锡、铅、钛、钇、锂、钆、锰、铝和这些金属的合金。但是，用于阴极的电导材料不局限于这些材料。这种合金的典型实例包括镁/银、镁/铟和锂/铝。但是，这种合金不局限于这些合金。这种合金的组成是通过汽化源的温度、气氛和真空度和选择适宜的组成来控制的。可在需要之处使阳极和阴极形成两层或更多层的结构。

本发明有机EL器件可在至少一个电极和上述有机薄膜层之间包括

一层无机化合物层。这种无机化合物层所用无机化合物的实例包括各种类型的氧化物、氮化物和氧氮化物，诸如碱金属氧化物、碱土金属氧化物、稀土氧化物、碱金属卤化物、碱土金属卤化物、稀土卤化物、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、 LiO_x 、 LiON 、 TiO_x 、 TiON 、 TaO_x 、 TaON 、 TaN_x 和 C。尤其，作为接触阳极的组分， SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 和 C 是优选的，因为形成了稳定的注入中间层。作为接触阴极的组分， LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgP_2 和 NaF 是优选的。

在本发明有机EL器件中，优选的是，至少一个表面在由该器件所发射的光波长区域内是充分透明的，以便有效实现光发射。优选的是这种基片也是透明的。

对于透明电极，设定汽相沉积或溅射的条件，要肯定地用以上电导材料获得指定的透明度。优选的是，光发射表面的电极有10%或以上的透光度。对这种基片无具体限制，只要基片具有机械和耐热强度而且是透明的。这种基片的实例包括玻璃基片和透明的树脂薄膜。透明树脂薄膜的实例包括以下的薄膜：聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、耐纶、聚醚酮醚、聚砒、聚醚砒、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、聚氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸乙酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺和聚丙烯。

在本发明有机EL器件中，有可能在该器件表面上形成一层保护层，或整个器件覆盖一层硅油或树脂，使之改善对温度、湿度和大气的稳定性。

对于形成本发明有机EL器件的各层，可施行任何干法成膜工艺，如真空汽相淀积、溅射、等离子体喷镀和离子电镀，和施行湿法成膜工艺，诸如旋涂、浸渍和淋涂。尽管对各薄膜厚度没有特别的限制，但必需设定薄膜厚度达到某一适宜值。在厚度过大时，要获得相同的光输出，必须施加较高的电压，而发射光效率会下降。在厚度过小时，形成针状空穴(pin holes)，即使在施加电场时也不能达到充分的光发射。一般，厚度在5纳米至10微米范围是适宜的，厚度在10纳米至0.2微米范围是优选的。

当采用湿法成膜工艺时,把形成各层的材料溶解或悬浮于适宜的溶剂如乙醇、氯仿、四氢呋喃和二氧六环中,由所得的溶液或悬浮液来形成薄膜。可以采用以上的任何溶剂。对各层可采用适宜的树脂和添加剂来改善成膜特性和防止在薄膜上形成针状空穴。可采用的树脂的实例包括聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物(polyarylates)、聚酯、聚酰胺、聚氨基甲酸乙酯、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、纤维素和衍生于这些树脂的共聚物树脂;光电导树脂如聚-N-乙

5 烯基吡唑和聚硅烷;和电导树脂如聚噻吩和聚吡咯。添加剂的实例包括抗氧化剂、紫外光吸收剂和增塑剂。

10 如上所述,对于本发明的有机EL器件的有机薄膜层,采用以通式(1)或(2)所表示的化合物,可以获得发射高纯蓝光的有机EL器件。这种有机EL器件有利于电子摄影的感光成分,平面光发射成分如壁电视的平板显示器,逆光复印机、打印机和液晶显示屏、仪器光源、显示屏面、识别信号灯与附件。

15 现参考实施例对本发明进行以下更具体地描述。但是,本发明不局限于这些实例。

测定化合物的三重态能域和单态能域根据以下方法:

(1) 三重态能域测定

测定最低受激三重态能级 T_1 。测定样品的磷光光谱(10微摩尔/升 EPA (二乙醚:异戊烷:乙醇=5:5:2)的溶液;77K;石英电池;FLUOROLOG 11,由SPEX公司生产)。沿磷光光谱的短波长侧,画一切线延长线(increasing line),获得在切线与横坐标的交叉处的波长(光发射末端)。将所得波长转化为能量。

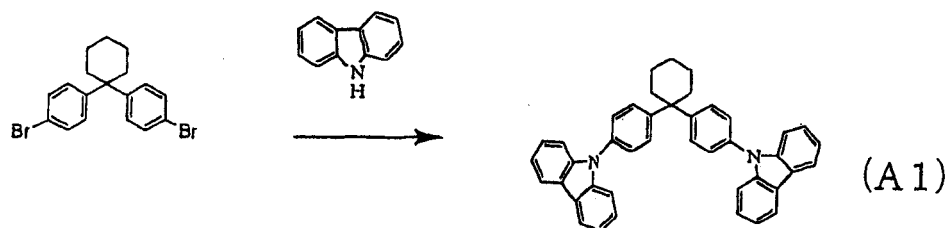
20

(2) 单态能域的测定

25 测定受激单态能域。用样品的甲苯溶液(10^{-5} 摩尔/升),通过HITACHI(日立)有限公司生产的紫外与可见光吸收分光计,获得其吸收光谱。沿光谱长波长侧,画一切线延长线,获得在切线与横坐标的交叉处的波长(吸收末端)。将所得波长转化为能量。

合成实施例1 (化合物(A1)的合成)

30 化合物(A1)的合成路径示于以下。



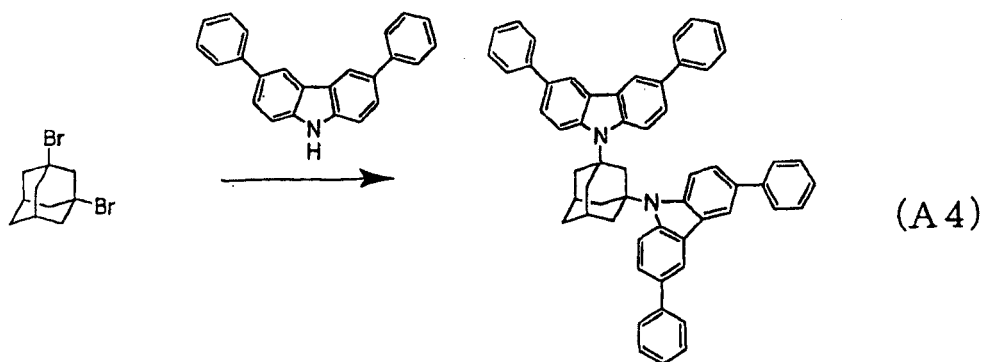
将3.92克(10毫摩尔)的1,1-双(对溴苯基)环己烷、4.0克(24毫摩尔)的咔唑、0.6克的铜粉、1.7克的18-冠-6和2.9克(21毫摩尔)的碳酸钾放入一台反应器中。加入50毫升的邻二氯代苯作为溶剂后,在硅油浴槽中,在200℃氮气流下加热所得混合物,使反应进行48小时。反应完成后,过滤反应混合物,然后冷却此混合物,并用旋转蒸发器浓缩所得滤液。对所得油状产物加入30毫升甲醇。在负压下过滤分离所形成的固态物质,获得一种灰色固态物质。用苯重结晶所得固态物质,得2.6克(4.6毫摩尔)(收率:46%)的白色晶粒。按照90兆赫¹H-NMR和FD-MS((the filed desorption mass analysis)汇集脱附质量分析)确定,所得晶粒是目的化合物(A1)。用FD-MS测定的结果示于如下。

FD-MS计算为 $C_{42}H_{34}N_2=566$; 获得 $m/z = 566$ (M^+ , 100)

所得化合物的单态能域和三重态能域示于表1。

合成实施例2 (化合物(A4)的合成)

化合物(A4)的合成路径示于以下。



在与合成实施例1相同条件下进行反应,但不同的是,用1,3-二溴代金刚烷代替1,1-双(对-溴苯基)环己烷,用3,6-二苯基咔唑代替咔唑。用甲苯重结晶所得固态物质,获得1.9克(收率:25%)的白色晶粒。按照90MHz ¹H-NMR和FD-MS确定,所得晶粒是目的化合物(A4)。FD-

MS测定的结果示于以下。

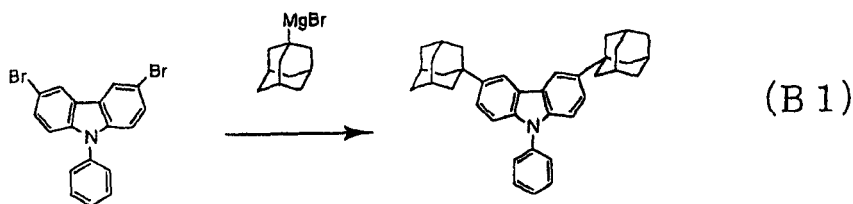
FD-MS 计算为 $C_{58}H_{48}N_2 = 770$; 获得: $m/z = 770$ (M^+ , 100)

所得化合物的单态能域和三重态能域示于表1。

合成实施例3 (化合物(B1)的合成)

5

化合物(B1)的合成路径示于以下。



10 将4克(10毫摩尔)量的3,6-二溴代-N-苯基咔唑溶入50毫升的脱水四氢呋喃(THF)中。对此所得溶液滴加入一种由5.8克(24毫摩尔)的1-金刚烷基溴化镁溶于20毫升THF所形成的溶液。在氮气流下搅拌回流所得混合物12小时,并使该反应进行12小时。反应完成后,对该反应混合物加入6N盐酸,并搅拌所得混合物。分离所形成的有机层,用水洗涤,并用无水氯化镁对其进行干燥。用旋转蒸发器蒸馏所得萃取液,脱出其中溶剂,获得褐色固态物质。用苯重结晶所得固态物质, 15 获得1.1克(收率:14%)的淡黄晶粒。按照90MHz 1H -NMR和FD-MS确定,所得晶粒是目的化合物(B1)。FD-MS测定的结果示于以下。

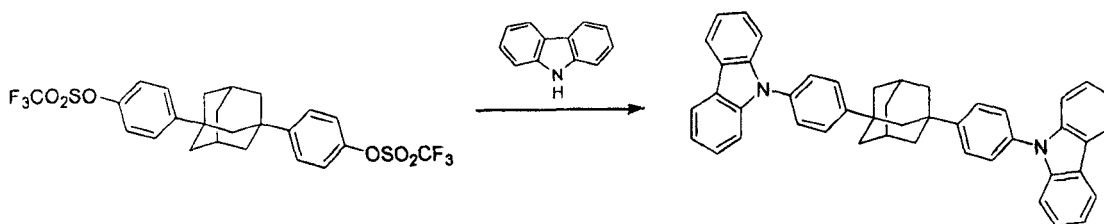
FD-MS计算为 $C_{39}H_{41}N = 511$; 获得: $m/z = 511$ (M^+ , 100)

所得化合物的单态能域和三重态能域示于表1。

合成实施例4 (化合物(A9)的合成)

20

化合物(A9)的合成路径示于以下。



将3.3克(6毫摩尔)的1,4-双(对-三氟甲烷-磺酰基羟苯基)金刚烷、1.9克(11毫摩尔)的吡啶、0.42克(0.5毫摩尔)的三(二亚苄基丙酮)二钯、0.54克(1毫摩尔)的2-双环己基膦基-2'-(N,N-二甲基氨基)联苯基和3.4克(16毫摩尔)的磷酸钾悬浮于23毫升的甲苯中。在氩气氛下,回流加热所得悬浮液18小时又30分钟。冷却所得反应产物至室温,加水至该冷却后的反应产物中。用二氯甲烷萃取处理所得产物,并用水洗涤,和用无水硫酸钠加以干燥。在负压下蒸馏脱出有机溶剂后,加入乙酸乙酯15毫升。过滤分离所形成的晶粒,用乙酸乙酯加以洗涤,获得1.9克(收率:58%)的晶粒。按照90MHz $^1\text{H-NMR}$ 和FD-MS确定,所得晶粒是目的化合物(A9)。FD-MS测定的结果示于以下。

FD-MS计算为 $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2 = 618$; 获得: $m/z = 618$ (M^+ , 100)

所得化合物的单态能域和三重态能域示于表1。

表 1

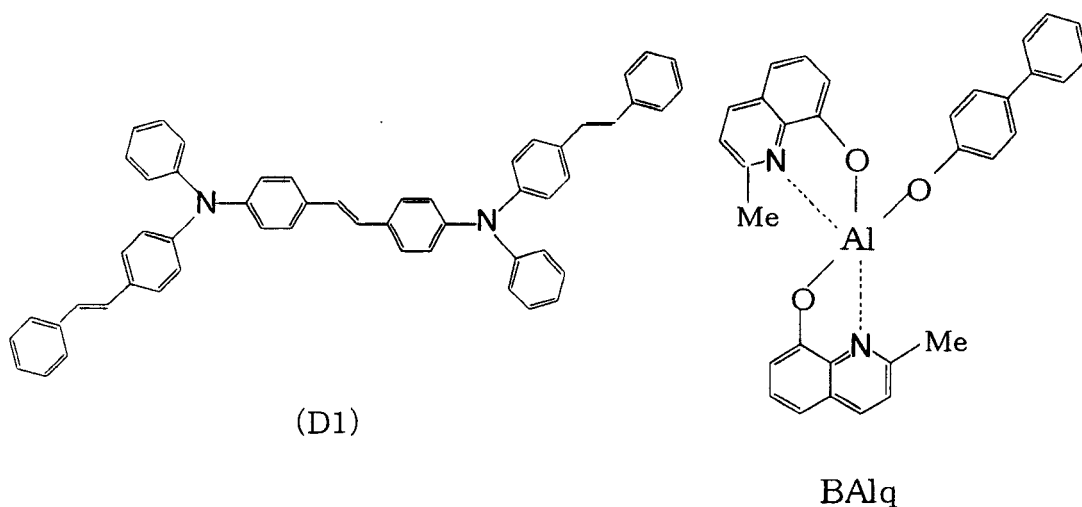
	化合物	单态能域(eV)	三重态能域(eV)
合成实施例 1	A1	8.6	3.1
合成实施例2	A4	3.1	2.8
合成实施例3	B1	3.1	2.8
合成实施例4	A9	3.6	3.1

实施例1

在异丙醇中,用超声波清洗有ITO透明电极的25毫米x75毫米x1.1毫米(厚度)的玻璃基片(由GEOMATEC公司生产)5分钟,然后将其置于由紫外光产生的臭氧中30分钟。将清洗过的有透明电极线的玻璃基片连接至真空汽相淀积设备的基片夹上。以某种使所形成的薄膜覆盖该透明电极的方式,在清洗后基片的有透明电极一侧的表面上形成一层厚度60纳米的N,N'-双(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯基的薄膜(TPD232)。所形成的TPD232薄膜起空穴注入层的作用。在所形成的TPD232薄膜上形成厚度20纳米的一层4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯基的薄膜(NPD)。所形成的NPD薄膜起空穴传递层的作用。在所形成的NPD薄膜上,通过汽相沉积的方法,形成一层厚度40纳米的上述化合物(A1)的薄膜。同时,蒸汽沉积以下所

表示的化合物(D1)，使之数量达到化合物(A2)对化合物(D1)的重量比率为40:3。化合物(D1)是一种光发射化合物，其单态能量低到2.79电子伏特，以致发射蓝光。化合物(A1)和化合物(D1)所形成的混合薄膜起光发射层的作用。在以上形成的薄膜上，形成一层厚度20纳米的示于以下的Ba1q的薄膜(其中Me指甲基)。BA1q薄膜起电子注入层的作用。此后，双元蒸汽沉积Li(锂源：由SAES GETTERS公司生产)作为还原添加剂和Alq，形成一层厚度10纳米的Alq/Li薄膜，作为第二电子注入层(阴极)。在所形成的Alq/Li薄膜上，蒸汽沉积金属铝，以形成一种金属阴极，制备一种有机EL器件。

当对以上制备的有机EL器件施加6.1伏特的直流电压时，就高效发射出蓝光，亮度为116cd/m²，光发射效率为4.9cd/A。色度座标为(0.15, 0.17)，和颜色纯度极高。

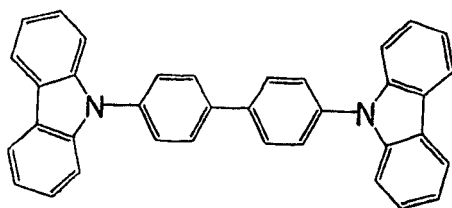


15 实施例 2-4

按照实施例1中实施的相同方法制备有机EL器件，但不同的是采用表2所示化合物代替化合物(A1)，测定了直流电压、发射光的亮度、光发射效率、发射光颜色和颜色纯度。结果示于表2中。

对照例 1

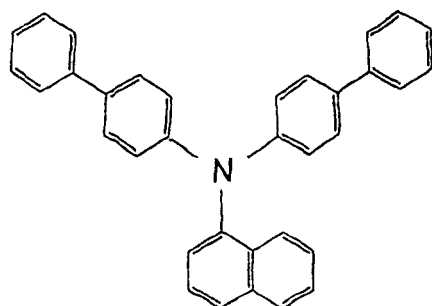
20 按照实施例1中实施的相同方法制备有机EL器件，但不同的是采用以下所示常规化合物代替化合物(A1)，测定了直流电压、发射光的亮度、光发射效率、发射光颜色和颜色纯度。结果示于表2中



BCz

对照例 2

按照实施例1中实施的相同方法制备有机EL器件，但不同的是采用
5 日本专利申请公开No 2001-288462描述的以下化合物 (C2) 代替化合物 (A1)，测定了直流电流电压、发射光的亮度、光发射效率、发射光颜色和颜色纯度。结果示于表2中。



(C2)

表 2

	光发射层的有机基 质材料	电压 (V)	发射 光亮度 (cd/m ²)	光发射 效率 (cd/A)	发射光 颜色	颜色 坐标
实施例 1	A1	6.1	116	4.9	蓝色	(0.15, 0.17)
实施例 2	A3	5.2	156	5.6	蓝色	(0.14, 0.16)
实施例 3	A4	6.2	172	5.1	蓝色	(0.15, 0.17)
实施例 4	B1	6.7	122	4.8	蓝色	(0.14, 0.16)
对照例 1	BCz	8.5	70	2.4	蓝色	(0.14, 0.16)
对照例 2	C2	6.5	65	2.6	蓝色	(0.14, 0.16)

如表2所示，与采用常规化合物BCz和C2的对照例的有机EL器件相比，采用本发明化合物的有机EL器件，可以在较低电压下驱动，而且发射蓝光效率更高。由于本发明化合物的能域大，可以将能域大的光发射分子混和入光发射层中，用于光发射。

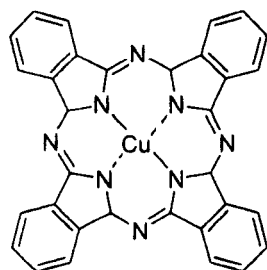
实施例 5

在异丙醇中，用超声波清洗具有ITO透明电极的25毫米x75毫米x1.1毫米(厚度)的玻璃基片5分钟，然后将其置于由紫外光产生的臭氧中30分钟。把清洗过的具有透明电极线的玻璃基片连接至真空汽相沉积设备的基片夹上。以一种使所形成的薄膜覆盖该透明电极的方式，在清洗过的基片具有透明电极一侧的表面上形成一层厚度10纳米的铜酞菁薄膜(以下示为 CuPc)。形成的CuPc薄膜起空穴注入层的作用。

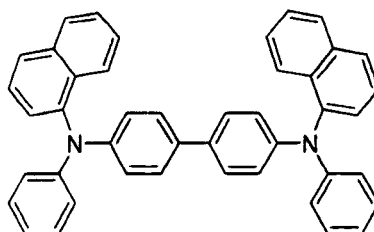
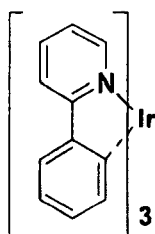
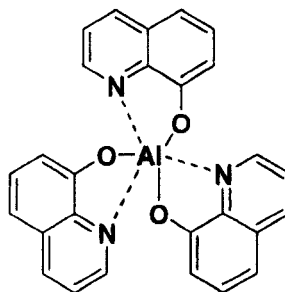
在所形成的CuPc薄膜上，形成一层厚度30纳米的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯基的薄膜(以下示为 α -NPD)。所形成的 α -NPD薄膜起空穴传递层的作用。在所形成的 α -NPD薄膜上，通过汽相沉积，

形成一层厚度30纳米的上述化合物(A1)的薄膜作为基质材料。同时，加入三(2-苯基吡啶)铱(以下示为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$)，作为磷光Ir金属络合物添加剂。设定 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 在光发射层中的浓度为5重量%。此层起光发射层的作用。在以上形成的薄膜上形成一层厚度10纳米的(1,1'-双苯基)-4-并)-双(2-甲基-8-喹啉并)铝(BA1q)薄膜。此BA1q薄膜起空穴屏蔽层的作用。在以上形成的薄膜上，形成一层厚度40纳米的8-羟基喹啉铝络合物(以下示为Alq)薄膜。此Alq薄膜起电子注入层的作用。此后，蒸汽沉积LiF，作为碱金属卤化物，其数量使所形成的薄膜厚度达到0.2纳米，接着蒸汽沉积铝，其数量使所形成的薄膜厚度达到150纳米。此形成Alq/Li薄膜起阴极的作用。从而制得一种有机EL器件。

通电流检测所得器件时，发射绿光，其亮度 98 cd/m^2 ，在5.8 V电压下光发射效率为 43.8 cd/A ，电流密度为 0.22 mA/cm^2 。色度坐标是(0.32, 0.62)。



CuPc

 $\alpha\text{-NPD}$  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 

Alq

实施例 6

按照实施例5实施相同的方法制备有机EL器件，但不同的是使用化合物(A9)作为光发射层中的基质材料代替化合物(A1)，测定了电压，

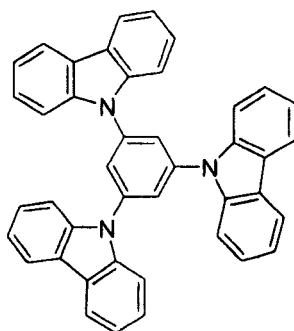
电流密度、发射光亮度、光发射效率和色度。结果示于表3。

对照例 3

按照实施例5实施相同的方法制备有机EL器件，但不同的是使用以上所示的常规化合物BCz代替化合物(A1)作为光发射层中的基质材料，并测定了电压、电流密度、发射光的亮度、光发射效率和色度。结果示于表3中。

对照例 4

按照实施例5实施相同的方法制备有机EL器件，但不同的是使用以下所示美国专利申请公开No 2002-0028329A1描述的化合物(A-10)代替化合物(A1)作为光发射层的基质材料，并测定了电压、电流密度、发射光亮度、光发射效率和色度。结果示于表3中。



A-10

表3 - 1

	光发射层中有 机基质材料	三重态能域 (eV)	单态能域 (eV)
实施例 5	A1	3.1	3.6
实施例 6	A9	3.1	3.6
对照例 3	BCz	2.8	3.6
对照例 4	A-10	3.1	3.7

表3 - 2

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	发射光 亮度 (cd/m ²)	光发射效 率(cd/A)	色度坐标 (x, y)
实施例 5	5.8	0.22	98	43.8	(0.32, 0.62)
实施例 6	5.4	0.22	102	45.7	(0.32, 0.61)
对照例 3	5.4	0.31	101	32.6	(0.32, 0.61)
对照例 4	5.9	0.32	100	31.8	(0.32, 0.61)

如表3所示，与采用常规化合物(BCz和A-10)的对照例3和4相比，
5 采用本发明化合物的有机EL器件，发射绿光效率更高。由于本发明化
合物的能域大，可以将能域大的光发射分子混合至光发射层中，用于
光发射。

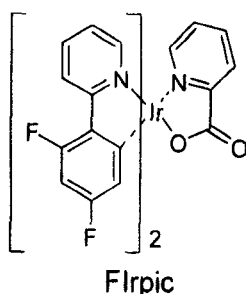
实施例 7

在异丙醇中，用超声波清洗具有ITO透明电极的25毫米x75毫米
10 x1.1毫米(厚度)的玻璃基片5分钟，接着将其置于由紫外光产生的臭氧
中30分钟。把清洗过的具有透明电极线的玻璃基片连接至真空汽相淀
积设备的基片夹上。以某种使所形成的薄膜覆盖该透明电极的方式，
在清洗过的基片具有透明电极一侧的表面上形成一层厚度10纳米的铜
酞菁薄膜(以下示为CuPc)。所形成的CuPc薄膜起空穴注入层的作用。

15 在所形成的CuPc薄膜上形成一层厚30纳米的 α -NPD薄膜。此所形成的
 α -NPD薄膜起空穴传递层的作用。在所形成的 α -NPD薄膜上，通过汽
相沉积，形成一层厚度30纳米的上述化合物(A1)的薄膜，形成光发射
层。同时，加入铱双[(4,6-二氟代苯基)-吡啶并-N,C^{2'}]picolinate(以
下示为FIrpic)，作为磷光铱金属络合物。设定PIrpic在光发射层中的
20 浓度为7重量%。所形成的薄膜起光发射层的作用。在以上所形成的薄
膜上，形成一层厚30纳米的BA1q铝络合物薄膜。BA1q薄膜起电子注入

层的作用。此后，蒸汽沉积Li，作为卤化物碱金属，并形成一层厚度0.2纳米的薄膜。接着，蒸汽沉积铝，并形成一层厚度150纳米的薄膜。所形成的Alq/Li薄膜起阴极的作用。如上所述制备了一种有机EL器件。

- 5 当输送电流测试所得器件时，发射蓝光，其亮度为 104 cd/m^2 ，在电压 7.2 V 时，光发射效率为 15.4 cd/A ，电流密度 0.68 mA/cm^2 。色度座标为 $(0.17, 0.38)$ 。



10 实施例 8

按照实施例7中实施的相同方法制备有机EL器件，但不同的是采用化合物(A9)代替化合物(A1)作为光发射层的基质材料，并测定了电压、电流密度、发射光亮度、光发射效率、色度。结果示于表4。

对照例 5

- 15 按照实施例7实施的相同方法制备有机EL器件，但不同的是采用上述常规化合物BCz代替化合物(A1)作为光发射层中的基质材料，并测定了电压、电流密度、发射光的亮度、光发射的效率、色度。结果示于表4。

20

表4- 1

	光发射层中 有机基质材料	三重态能域 (eV)	单态能域 (eV)
实施例 7	A1	3.1	3.6
实施例 8	A9	3.1	3.6
对照例 5	BCz	2.8	3.6

表 4 - 2

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	发射光亮度 (cd/m ²)	光发射 效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
实施例 7	7.2	0.68	104	154	(0.17, 0.38)
实施例 8	7.1	0.66	99	15.1	(0.17, 0.38)
对照例 5	7.6	1.09	99	9.15	(0.17, 0.37)

如表4所示，与采用常规化合物BCz的对照例5的有机EL器件相比，采用本发明化合物的有机EL器件可以在较低电压下驱动，发射蓝光，效率较高。由于本发明化合物的能域大，可以把具有大能域的光发射分子混合入光发射层中，用于光发射。

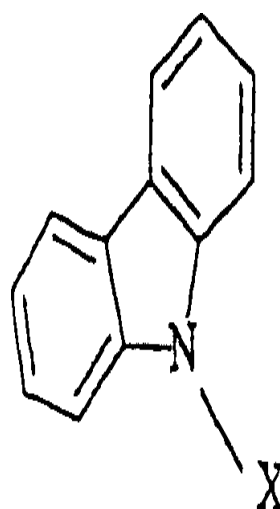
工业实用性

如上详述，利用包括通式(1)或(2)所表示的本发明化合物的有机电致发光器件的材料，可获得发射蓝光纯度极高的，光发射效率高的有机电致发光器件。因此，本发明有机电致发光器件非常适用于各种电子仪器的光源。

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和应用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN1656194A	公开(公告)日	2005-08-17
申请号	CN03811944.7	申请日	2003-03-24
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	岩隈俊裕 弘中义雄 细川地潮 富田诚司 荒金崇士		
发明人	岩隈俊裕 弘中义雄 细川地潮 富田诚司 荒金崇士		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0072 H01L51/0059 C09K2211/1029 H01L51/0085 H01L51/5048 H01L51/0084 C09K2211/1007 C09K11/06 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L51/0081 H01L51/5016		
代理人(译)	卢新华 刘冬		
优先权	2002083866 2002-03-25 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种用于电致发光器件的材料，它包括一种包含一种咪唑骨架结构并对其键合了一种环烷基或间亚苯基的基团的化合物；一种有机电致发光器件，它包括一个阴极、一个阳极和被夹在其间的一层或多层的有机薄膜层，其中该有机薄膜层至少一层包含用于有机电致发光器件的这种材料。应用了这种材料的电致发光器件具有高纯颜色并发射蓝光。



(A)