

[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 200810142833.6

[51] Int. Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月19日

[11] 公开号 CN 101308906A

[22] 申请日 2008.5.16

[21] 申请号 200810142833.6

[30] 优先权

[32] 2007.5.16 [33] JP [31] 2007-130419

[32] 2008.3.31 [33] JP [31] 2008-090810

[71] 申请人 财团法人山形县产业技术振兴机构

地址 日本山形县山形市

[72] 发明人 木村昌人 小田敦 城户淳二

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 孙秀武

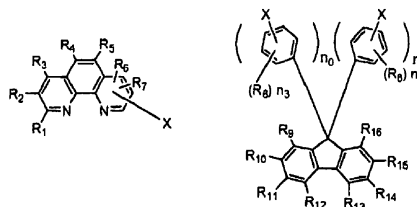
权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 3 页

[54] 发明名称

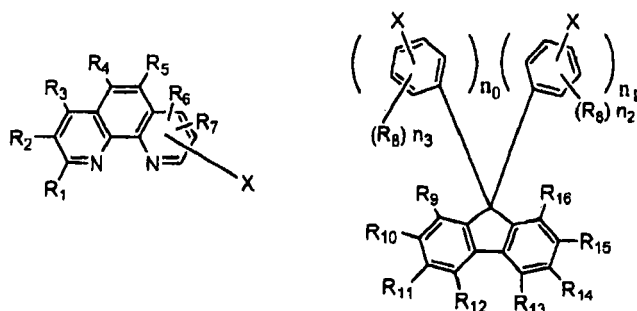
电子输送性材料及使用该电子输送性材料的有机发光元件

[57] 摘要

本发明提供得到耐热性优良、元件优良的耐热性的新型电子输送性材料及使用该材料的有机发光元件。作为电子输送材料使用下列通式表示的菲咯啉衍生物构成有机发光元件。(式中, R_6 、 R_7 根据菲咯啉基和苄基的结合位置, 取代位置发生变化。X 是将菲咯啉基和苄基结合的单键。 n_0 、 n_1 各自独立地是 0~2 的整数, n_2 、 n_3 表示取代基的数目, 各自独立地是 1~4 的整数。)

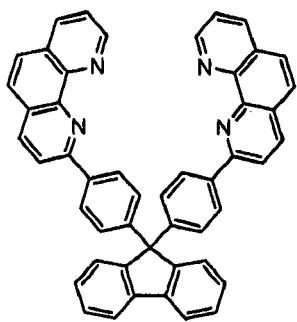


1. 下列化学式 1 所示的通式表示的电子输送性材料，
化 1



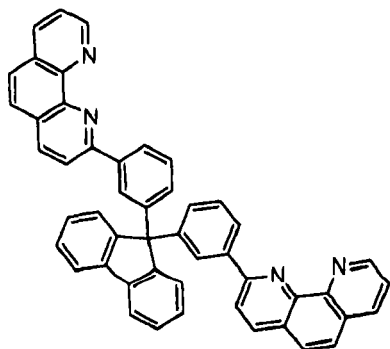
式中， $R_1 \sim R_{16}$ 选自氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、芳基、环芳基、卤基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、杂环、烷氧基、芳氧基、羟基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、氰基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、醛基、羰基、羧基、酯基、氨基甲酰基、甲硅烷基和硅氧烷基，可以相同，也可以是各自不同的基， R_6 、 R_7 根据菲咯啉基和芴基的结合位置，取代位置发生变化， X 是将菲咯啉基和芴基结合的单键， n_0 、 n_1 各自独立地是 0~2 的整数， n_2 、 n_3 表示取代基的数目，各自独立地是 1~4 的整数。

2. 下列化学式 2 表示的电子输送性材料，
化 2



3. 下列化学式 3 表示的电子输送性材料，

化3



4. 有机发光元件，其特征在于，具有包含权利要求1所述的电子输送材料的层。

5. 有机发光元件，其是依次具有第1电极、发光层和第2电极的有机发光元件，其特征在于，上述发光层含有空穴输送性发光剂和权利要求1所述的电子输送材料。

6. 有机发光元件，其是依次具有第1电极、发光层、空穴阻止层和第2电极的有机发光元件，其特征在于，上述空穴阻止层含有权利要求1所述的电子输送材料。

7. 有机发光元件，其是依次具有第1电极、空穴输送层、发光层、空穴阻止层和第2电极的有机发光元件，其特征在于，上述空穴阻止层含有权利要求1所述的电子输送材料。

8. 根据权利要求6或7所述的有机发光元件，其特征在于，在上述空穴阻止层和第2电极之间，邻接所述空穴阻止层具备电子输送层。

9. 根据权利要求7所述的有机发光元件，其特征在于，在上述第1电极和空穴输送层之间，邻接所述空穴输送层具备空穴注入层。

10. 根据权利要求6或7所述的有机发光元件，其特征在于，在上述空穴阻止层中掺杂金属或者金属络合物。

11. 根据权利要求8所述的有机发光元件，其特征在于，在上述电子输送层中掺杂金属或者金属络合物。

12. 根据权利要求5~7中任一项所述的有机发光元件，其特征在于，上述发光层是使至少含有空穴输送性发光剂和权利要求1所述的电子输送性材料的成分发生分子分散的层，或者是在其中掺杂发光剂的层。

13. 根据权利要求5~7的任一项所述的有机发光元件,其特征在于,上述第1电极是在透明基板上形成透明导电性薄膜的电极。

电子输送性材料及使用该电子输送性材料的有机发光元件

技术领域

本发明涉及包含菲咯啉衍生物的新型电子输送性材料及使用该电子输送性材料的有机发光元件。

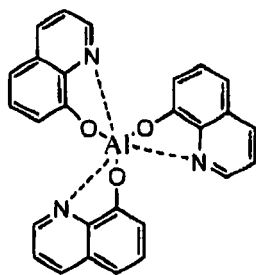
背景技术

有机发光元件是以有机化合物作为发光材料的自发光型元件，由于可在高速度下发光，因此适合于动画的显示，另外，由于元件结构简单，具有可使显示面板薄型化等特性。因为具有这样的优异特性，所以有机发光元件作为携带电话或车载显示器，在日常生活中正在普及。

有机发光元件包含以阳极/发光层/阴极作为基本结构的叠层结构，为了谋求高效率、长寿命化，一般插入含具有输送空穴或者电子的功能的空穴输送性材料或者电子输送性材料的层。

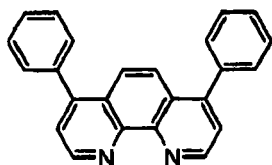
作为该电子输送性材料，以往，广泛使用下列化学式1表示的三(8-羟基喹啉)铝(以下简记为Alq₃)，但是其发光成绿色，不能发出蓝色的光。

化1

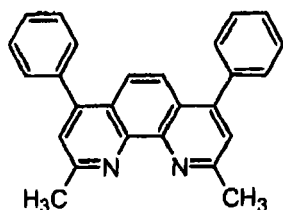


与此相对，作为具有大能隙的电子输送性材料，也提出了下列化学式2表示的红菲咯啉或下列化学式3表示的浴铜灵等新化合物。

化2



化3



例如，已知红菲咯啉的电子迁移率高，另外，通过掺杂铯，具有能够谋求低电压化、高效率化这样的特性（日本特许第 3562652 号公报、日本特开 2001—267080 号公报、Shigeki Naka 等人, *Applied Physics Letters*, 76(2), p.197, Junji Kido 等人, *Applied Physics Letters*, 73(20), p.2866, 岸上他，高分子讨论会，2000 年，第 49 卷，第 11 号，p.3385）。

另外，浴铜灵也用于磷光元件的空穴阻止剂（例如 Chihaya Adachi 等人, *Applied Physics Letters*, 77, p.904）。

但是，像上述各专利文献和非专利文献中记载的现有材料是平面的，结晶性高，有难以维持非晶质薄膜的问题。而且，由于耐热性差，由于在元件内部发生的焦耳热或外部环境温度，容易促进元件劣化。

像这样，有机发光元件的构成材料的耐热性低，是作为传真、复印机、液晶显示器的背照光、照明等的光源的大问题，另外，也不能期望作为全色平板显示器等的显示元件。

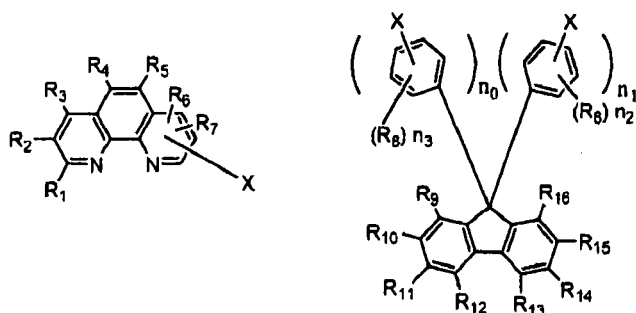
因此，要求开发比上述的现有电子输送性材料热特性优良的电子输送性材料。

发明内容

本发明是为了解决上述技术问题而进行的，目的在于提供热特性优良的新型电子输送性材料及使用该材料的有机发光元件。

本发明的电子输送性材料是下列化学式 4 所示的通式表示的化合物。

化4

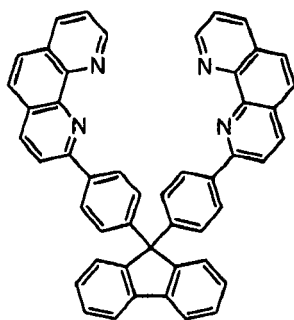


在上列化学式4中， $R_1 \sim R_{16}$ 选自氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、芳烷基、芳烯基（アラルケニル基）、芳炔基（アラルキニル基）、芳基、环芳基、卤基（ハロゲン基）、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、杂环、烷氧基、芳氧基、羟基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、氰基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、醛基、羰基、羧基、酯基、氨基甲酰基、甲硅烷基和硅氧烷基（シロキサニル基），可以相同，也可以是各自不同的基团。 R_6 、 R_7 根据菲咯啉基和芴基的结合位置不同，取代位置发生变化。 X 是将菲咯啉基和芴基结合的单键。 n_0 、 n_1 各自独立地是0~2的整数， n_2 、 n_3 表示取代基的数目，各自独立地是1~4的整数。

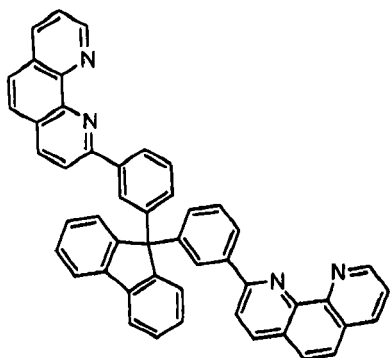
使用这样的化合物的电子输送性材料能够提供热特性优良的有机发光元件。

在上列通式表示的化合物中，特别优选下列化学式5表示的二菲咯啉基芴（以下简称为DPF）或者下列化学式6表示的m-DPF。

化5



化6



另外,本发明的有机发光元件的特征在于,具备含上述电子输送材料的层。通过使用上述本发明的电子输送材料,能够构成耐热性优良的元件。

另外,本发明的有机发光元件优选是依次具有第1电极、发光层和第2电极的有机发光元件,上述发光层含有空穴输送性发光剂和上述的电子输送材料。

另外,本发明的其它方式的有机发光元件是依次具有第1电极、发光层、空穴阻止层和第2电极的有机发光元件,其特征在于,上述空穴阻止层(正孔阻止层)含有上述的电子输送材料。

再有,本发明的其它方式的有机发光元件是依次具有第1电极、空穴输送层、发光层、空穴阻止层和第2电极的有机发光元件,其特征在于,上述空穴阻止层含有上述的电子输送材料。

在上述有机发光元件中,在上述空穴阻止层和第2电极之间,也可以邻接所述空穴阻止层具备电子输送层,另外,在上述第1电极和空穴输送层之间,也可以邻接所述空穴输送层具备空穴注入层。

再有,在上述空穴阻止层中可以掺杂金属或者金属络合物,另外,上述发光层是使至少含有空穴输送性发光剂和上述的电子输送性材料的成分发生分子分散的层,或者也可以是在其中掺杂发光剂的层。

还有,上述第1电极优选是在透明基板上形成透明导电性薄膜的电极。

如上所述,本发明的电子输送性材料,作为电子输送层、空穴阻止层发挥功能,具有优良的耐热性、薄膜稳定性。另外,与作为以往的代表性的电子输送性材料的 Alq_3 相比,能谋求大幅度的低电压化和元件效率的提高,因而能够使有机发光元件的可靠性提高。

因此,本发明的有机发光元件,正期待向要求长时间稳定地亮灯的用途的

OA 计算机用或墙挂式电视机用的平板显示的应用, 另外期待向作为照明装置、复印机的光源、液晶显示器或计量器类的背照光光源等的面发光体的特性利用的光源、显示板、标识灯的应用。

附图说明

图 1 是示意地表示实施例 1、2 的有机发光元件的层构成的截面图。

图 2 是刚蒸镀后的 DPB 蒸镀膜表面的显微镜照片。

图 3 是蒸镀 3 周后的 DPF 蒸镀膜表面的显微镜照片。

图 4 是蒸镀 3 周后的 m-DPF 蒸镀膜表面的显微镜照片。

具体实施方式

以下, 更详细地说明本发明。

本发明的电子输送性材料是上列化学式 4 所示的通式表示的化合物。

这样的菲咯啉衍生物是具有三维结构的化合物, 耐热性优良, 通过作为电子输送性材料使用, 可谋求比以往的有机发光元件的热特性的提高。

在上列化学式 4 中, $R_1 \sim R_{16}$ 选自氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、芳基、环芳基、卤基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、杂环、烷氧基、芳氧基、羟基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、氰基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、醛基、羰基、羧基、酯基、氨基甲酰基、甲硅烷基和硅氧烷基, 可以相同, 也可以是各自不同的基团。 R_6 、 R_7 根据菲咯啉基和苄基的结合位置不同取代位置发生变化。 X 是将菲咯啉基和苄基结合的单键。 n_0 、 n_1 各自独立地是 0~2 的整数, n_2 、 n_3 表示取代基的数目, 各自独立地是 1~4 的整数。

上述取代基中, 烷基例如是甲基、乙基、丙基、丁基等饱和脂肪族烷基, 可以是直链状的, 也可以是支链状的。

环烷基例如是环己基、降冰片基(ノルボルニル基)、金刚烷基等饱和脂环式烃基, 可以是无取代的, 也可以是被取代的。

烯基例如表示乙烯基、烯丙基、丁二烯基等包含双键的不饱和脂肪族烃基, 可以是直链状的, 也可以是支链状的。

环烯基例如表示环己烯基、环戊二烯基等包含双键的不饱和脂环式烃基,

可以是无取代的，也可以是被取代的。

炔基例如表示乙炔基等的包含三键的不饱和脂肪族烃基。

芳烷基例如表示苄基、苯基乙基等结合了饱和脂肪族烃的芳香族烃基。饱和脂肪族烃基和芳香族烃基可以是无取代的，也可以是被取代的。

芳烯基例如表示苯乙烯基、二苯基乙烯基等结合了不饱和脂肪族烃基的芳香族烃基。不饱和烃基和芳香族烃基可以是无取代的，也可以是被取代的。

芳炔基例如表示苯乙炔基等结合了不饱和脂肪族烃基的芳香族烃基，芳香族烃基可以是无取代的，也可以是被取代的。

芳基例如表示苯基、萘基、蒽基等的芳香族烃，芳香族烃可以是无取代的，也可以是被取代的。

环芳基例如表示环苯基（シクロフェニル基）、四氢萘基等包含饱和或者不饱和脂环式烃基的芳香族烃基，可以是无取代的，也可以是被取代的。

卤基表示氟、氯、溴和碘的任一个。

卤代烷基、卤代烯基或者卤代炔基例如表示三氟甲基等烷基、烯基或者炔基的一部分或者全部被卤素取代的基团。

卤代芳基例如表示氯苯基、二氯苯基、氯萘基等的卤素取代芳香族烃基。卤取代基以外的其余的可取代部位可以是无取代的，也可以是被取代的。

杂环基表示除碳以外，含有氮、氧或者硫的任一个作为环构成元素的基团。例如可举出三嗪、咪唑、噁二唑、噻唑、噻二唑、呋喃、呋咱、噻吩、吡喃、吡咯、吡唑、咪唑、咪唑烷、咪唑啉、香豆酮（クマロン）、色烯、吲哚、二氢吲哚、异香豆酮（イソクマロン）、噌啉、喹啉、喹啉啉、酞嗪、吩噻嗪、吡啶、菲啶（フェナンソリジン）、喹啉、异喹啉、萘啶、吡啶、嘧啶、三唑、咪唑等，可以是无取代的，也可以是被取代的。

烷氧基例如表示甲氧基等通过醚键结合的饱和芳香族烃基，可以是直链状的，也可以是支链状的。

芳氧基例如表示苯氧基等通过醚键结合的芳香族烃基，芳香族烃基可以是取代的，也可以是被取代的。

烷基氨基例如表示二甲基氨基、二乙基氨基等的氮原子介于之间的脂肪族烃基，脂肪族烃基可以是直链状的，也可以是支链状的。

芳基氨基例如表示二苯基氨基、二甲苯基氨基等的氮原子介于之间的芳香

族烃基，芳香族烃基可以是取代的，也可以是被取代的。

烷基硫基是烷氧基的氧原子被硫原子置换的基团。

芳基硫基是芳氧基的氧原子被硫原子置换的基团。

甲硅烷基例如表示三甲基甲硅烷基等硅化合物基团。

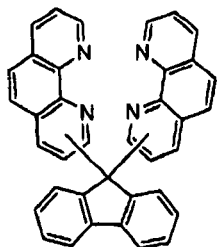
硅氧烷基例如表示三甲基硅氧烷基等具有醚键的硅化合物基团。

以下，例示出上述通式表示的化合物之中的具体化合物结构。

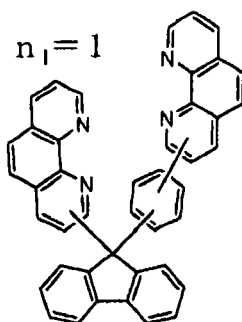
首先，化学式7中列举了结合位置可变的、无取代基的基本骨架。

化7

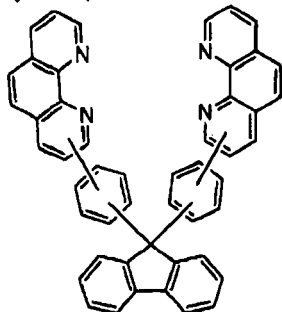
$$n_0 = n_1 = 0$$



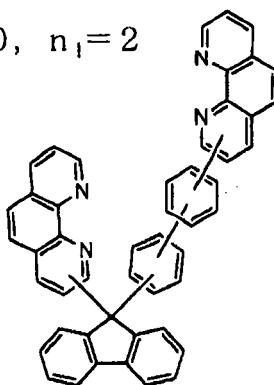
$$n_0 = 0, n_1 = 1$$



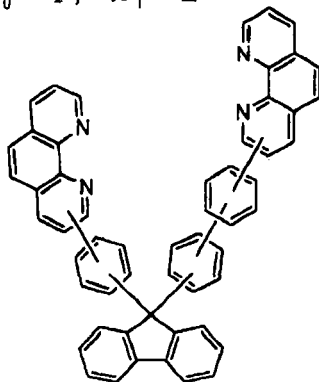
$$n_0 = n_1 = 1$$



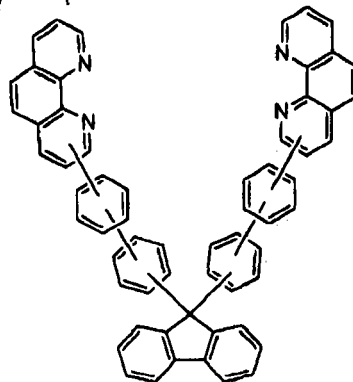
$$n_0 = 0, n_1 = 2$$



$$n_0 = 1, n_1 = 2$$



$$n_0 = n_1 = 2$$

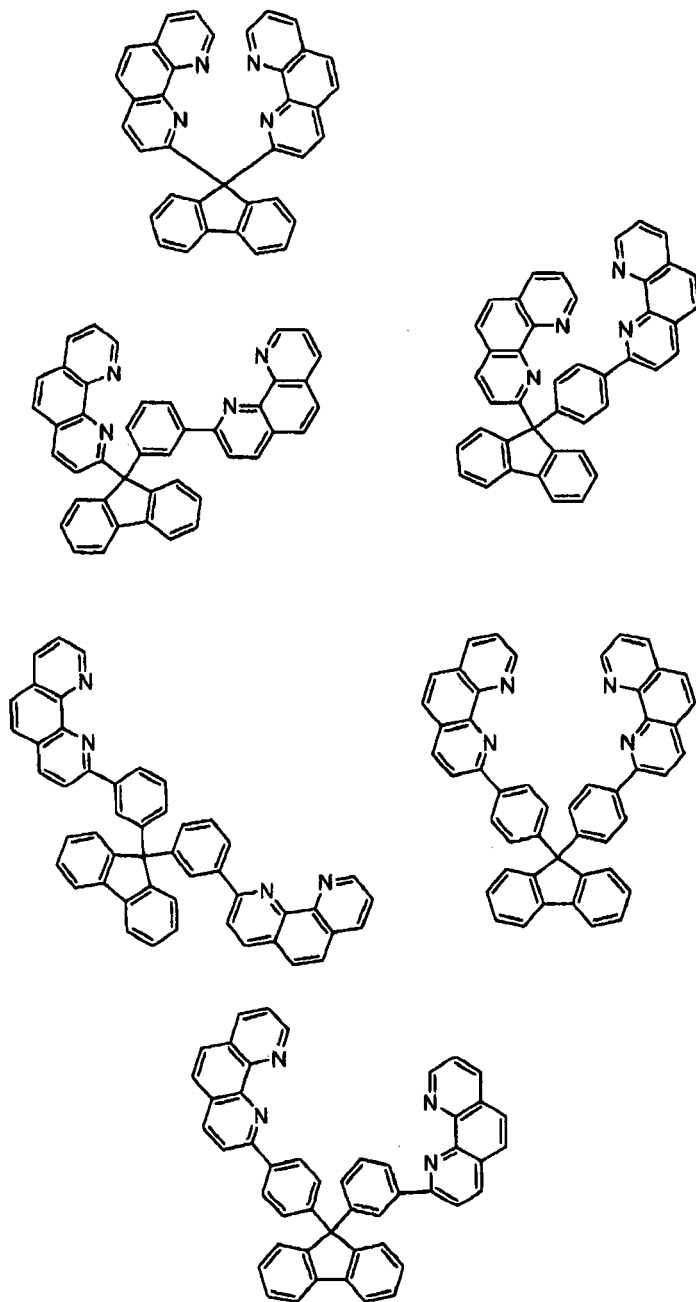


在下述化学式 8~12 中例示出上列化学式 7 中记载的基本骨架中的结合位置固定的骨架。

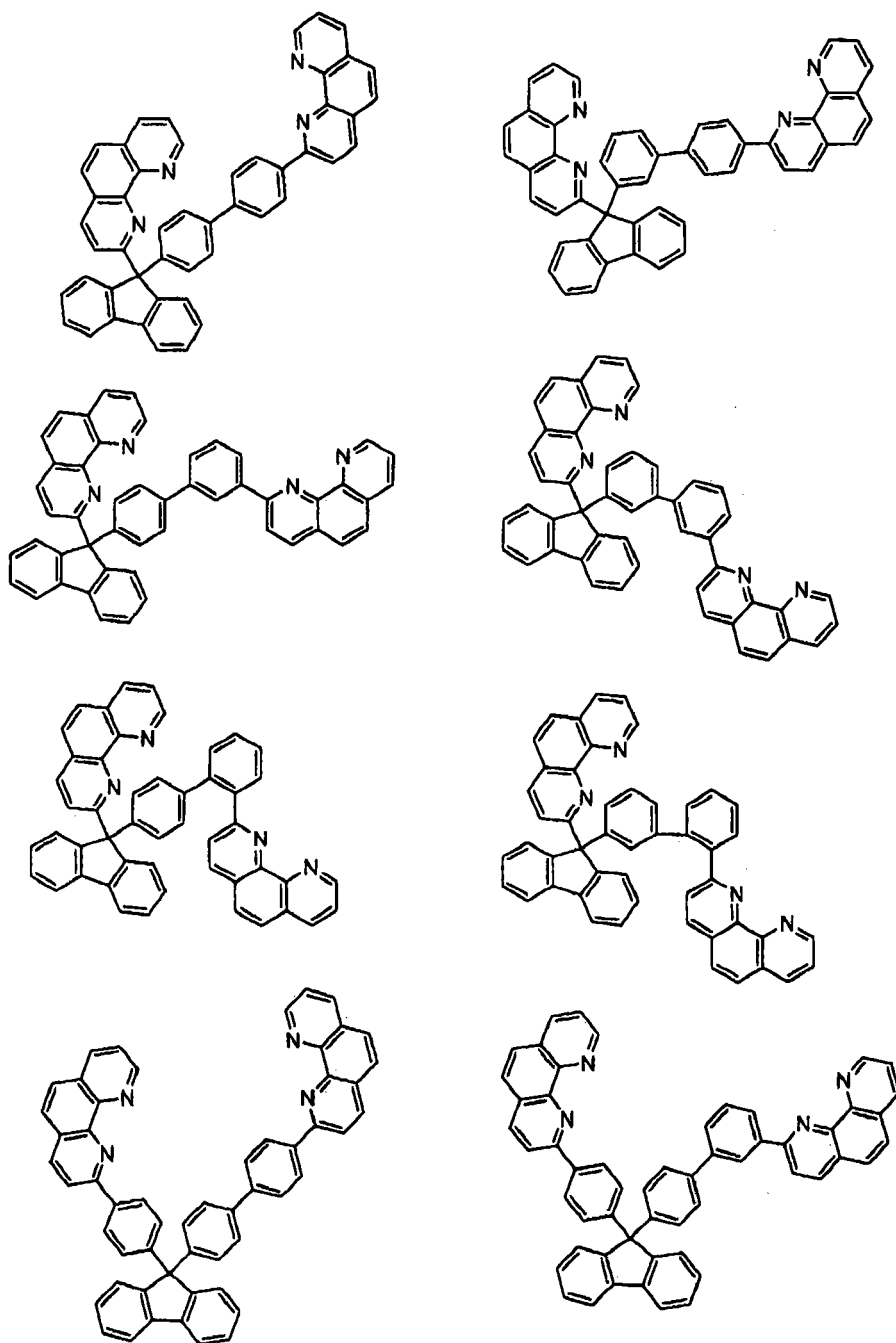
菲咯啉基和苈基间的结合位置的第 1 选择是菲咯啉基的 2 位与菲咯啉基和苈基间的结合基的取代位置以对位结合。第 2 选择是菲咯啉基的 2 位与菲咯啉基和苈基间的结合基的取代位置以邻位或者间位结合。第 2 选择以后是菲咯啉基的 3 位或者 4 位与菲咯啉基和苈基间的结合基的取代位置以对位、间位或者邻位的任一种结合。

在下述化学式 8~12 中，表示第 1 和第 2 选择的结合位置的基本骨架。

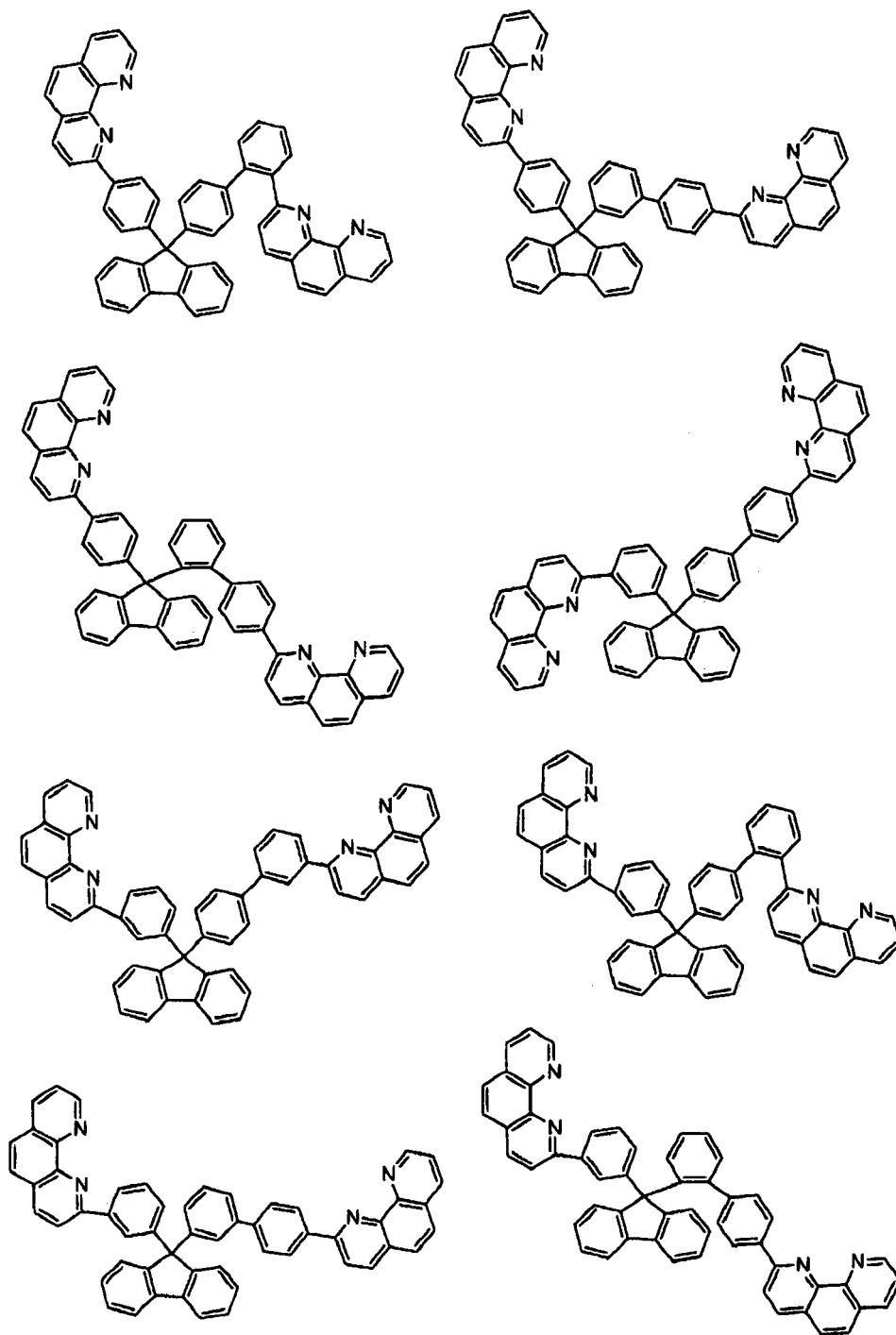
化8



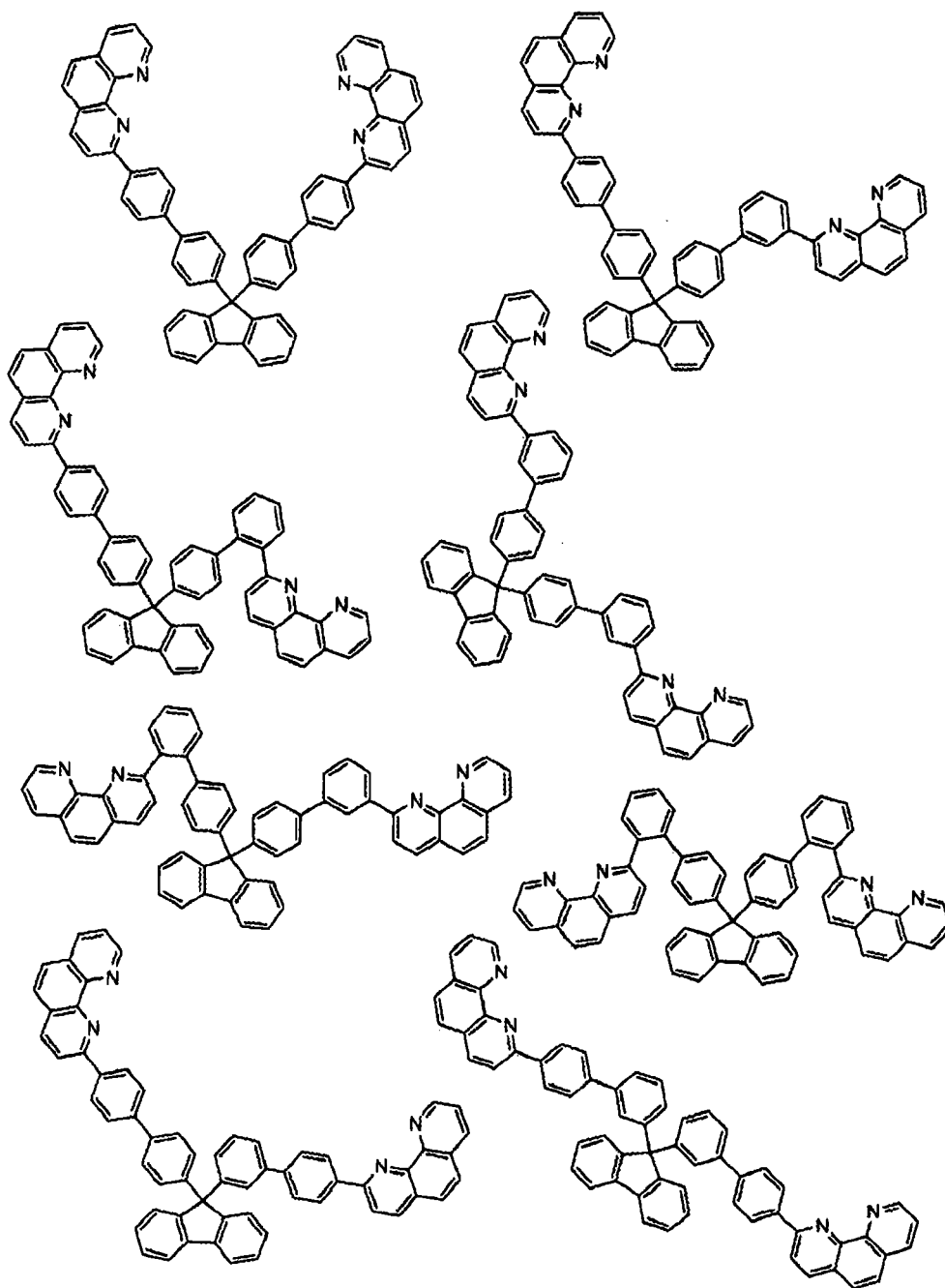
化9



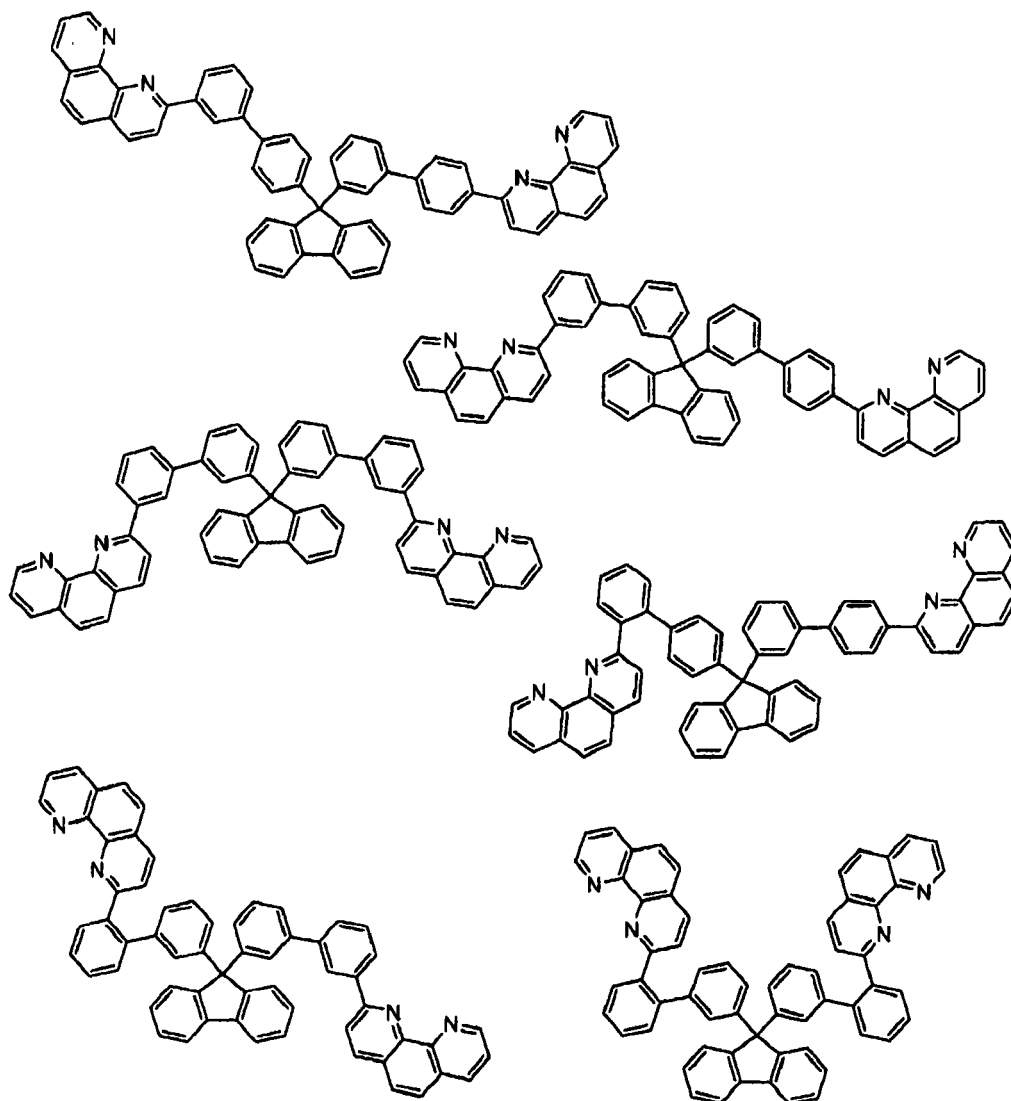
化 10



化11

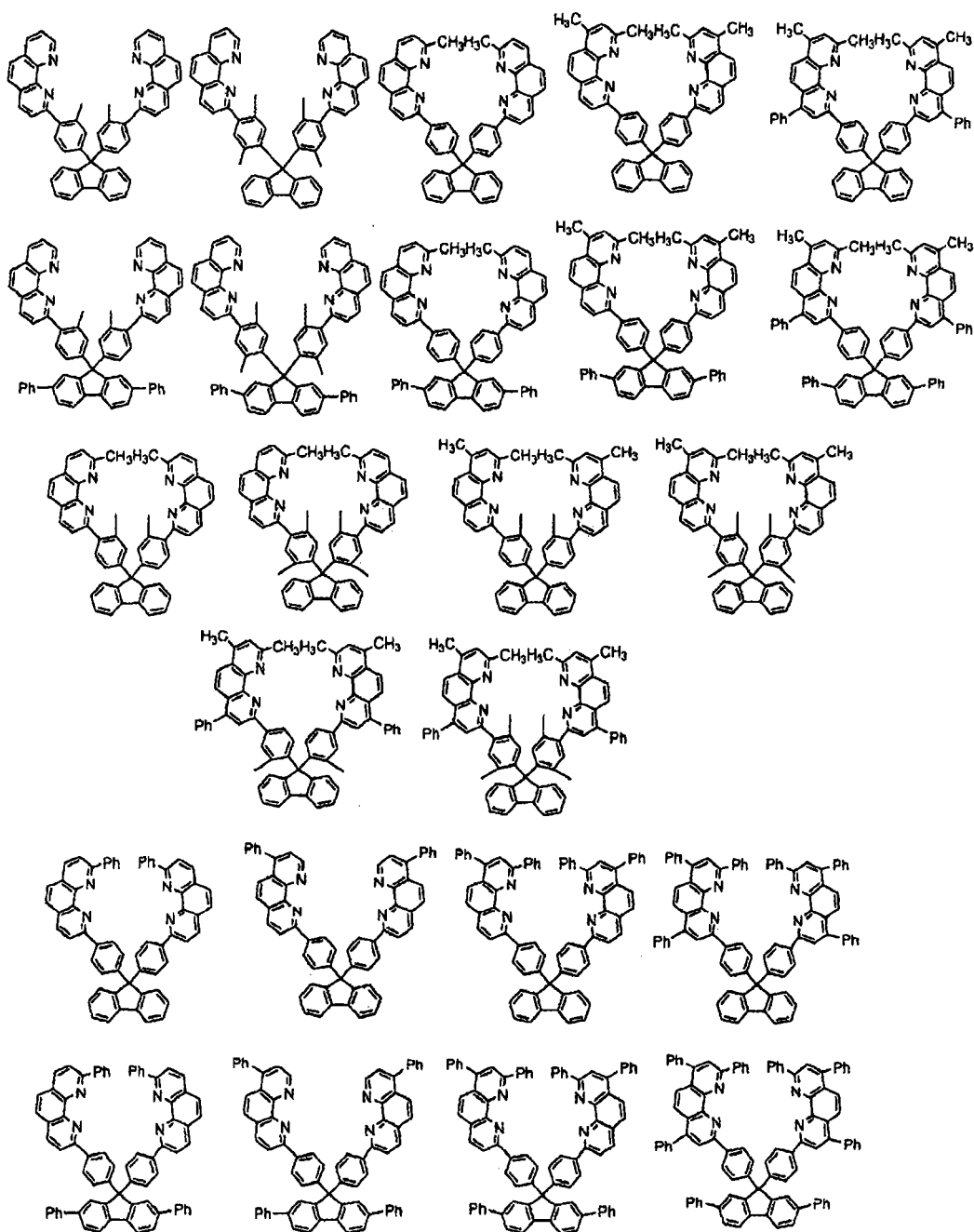


化12

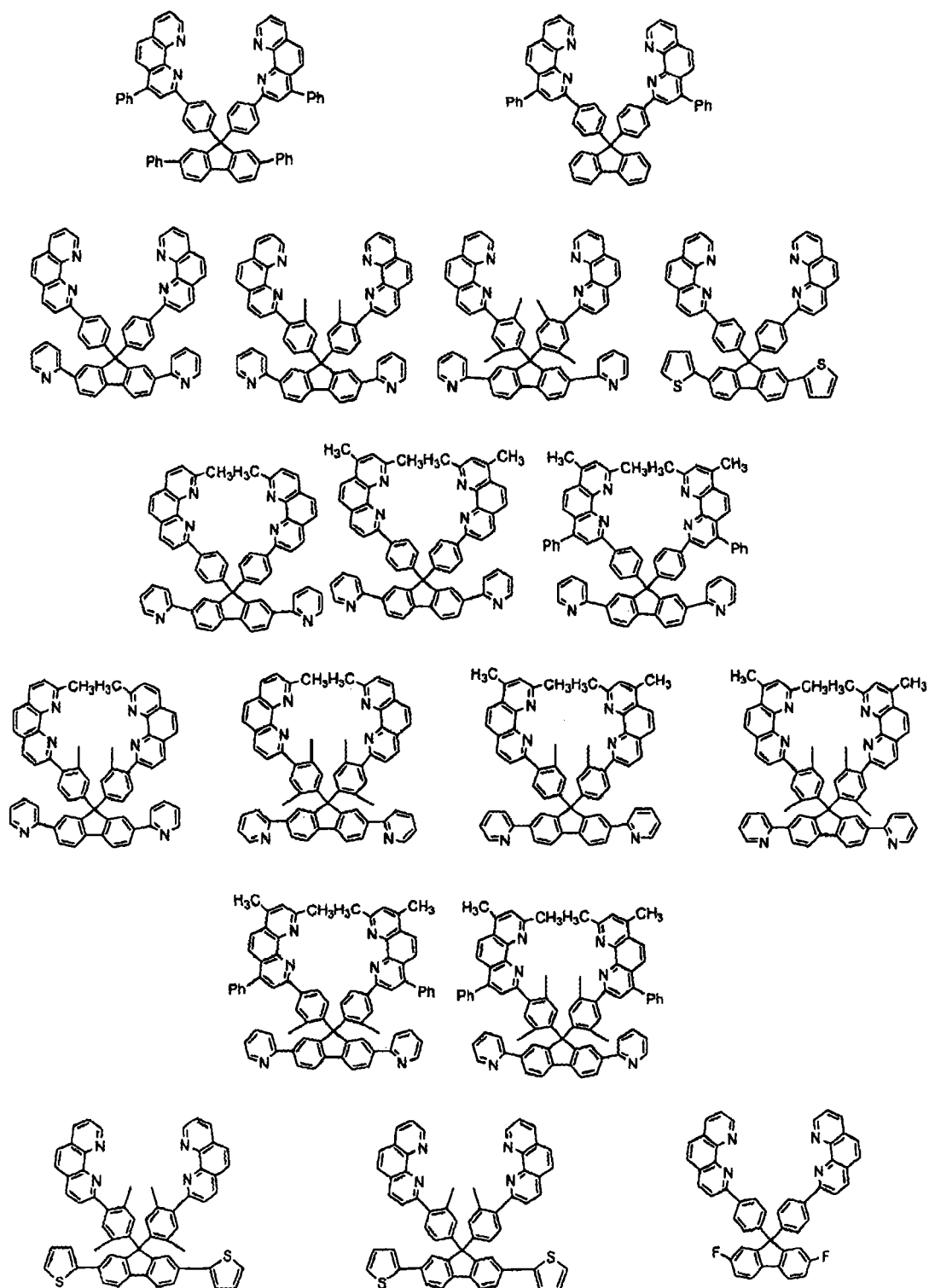


在下述化学式 13~18 中, 对于上述基本骨架之中的代表性的一个结构, 例示出化学式 7 表示的通式中的导入 $R_1 \sim R_{16}$ 的取代基的任一个的化合物的结构式。

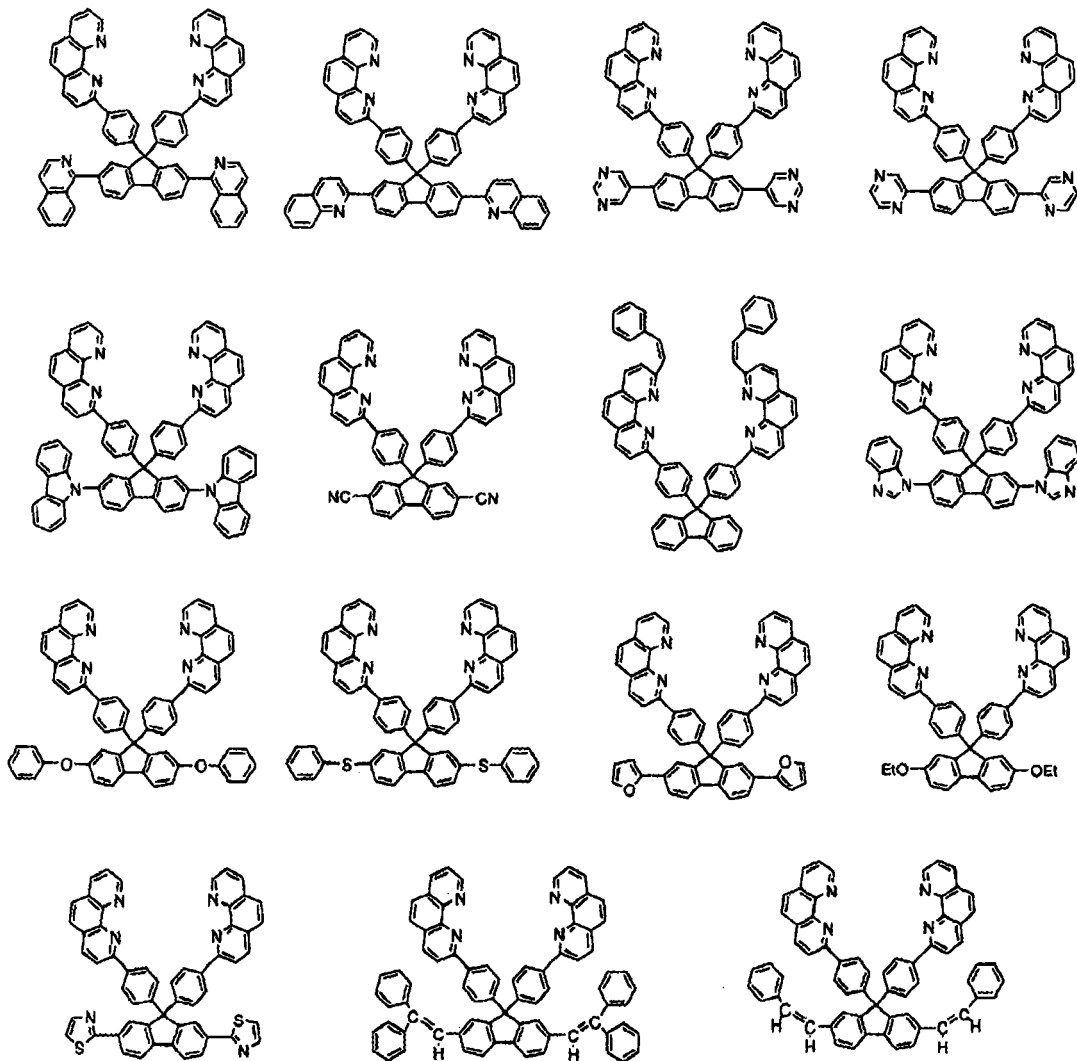
化13



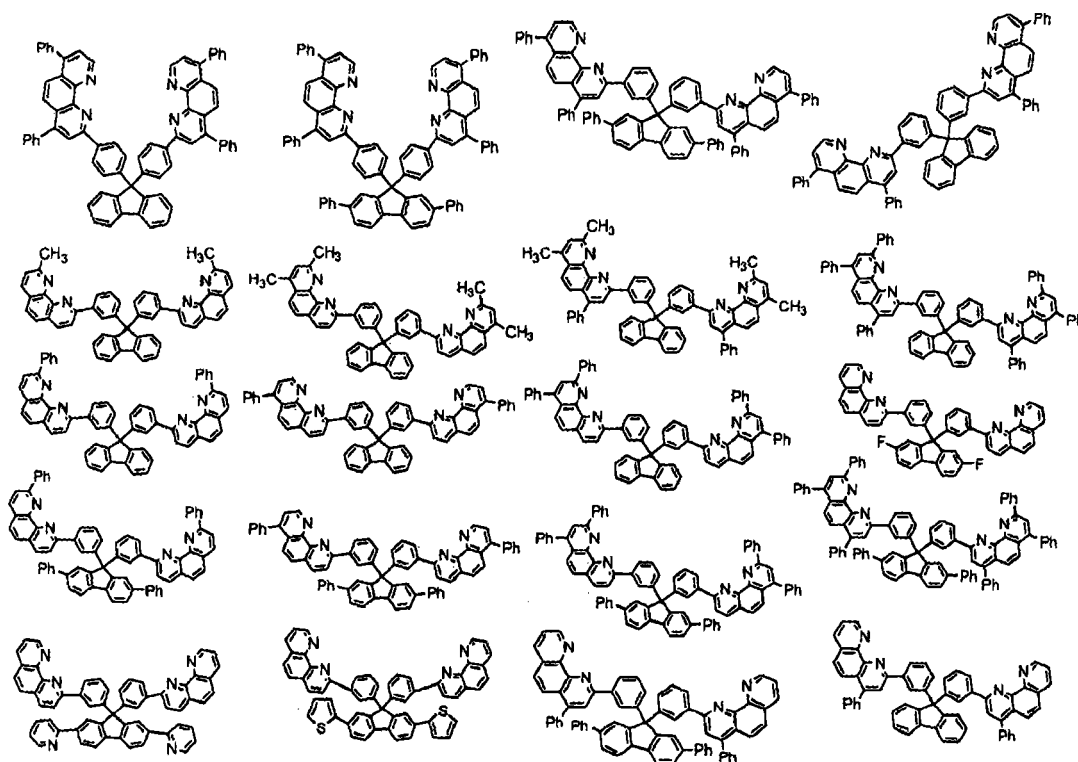
化 14



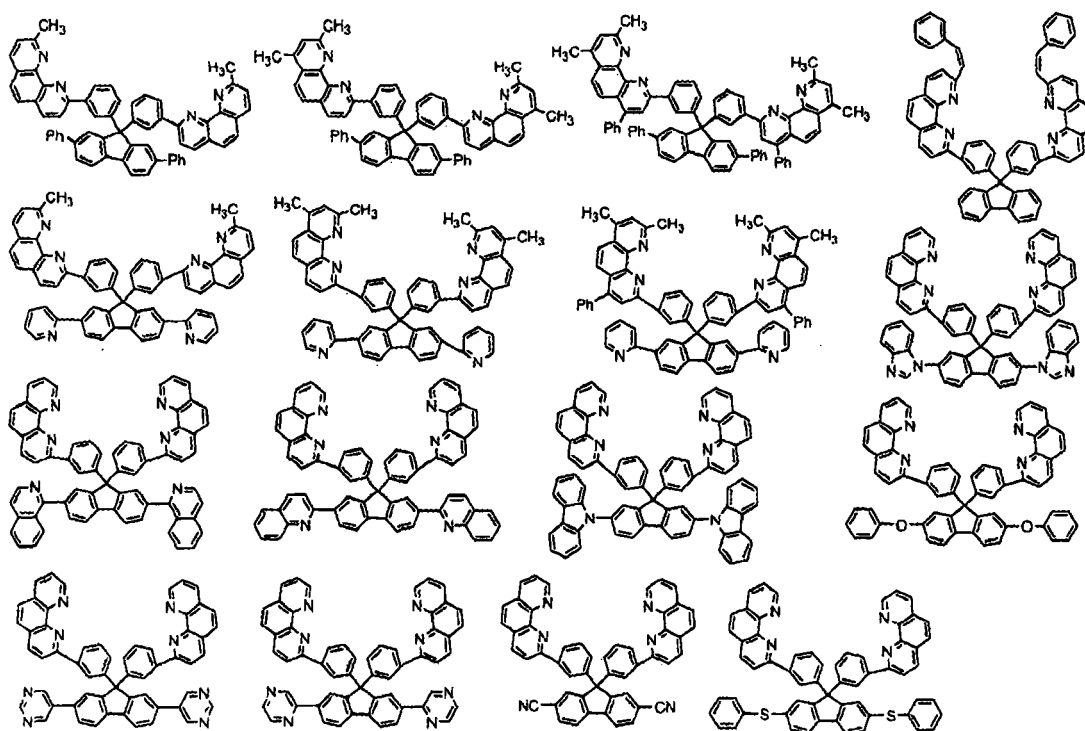
化15



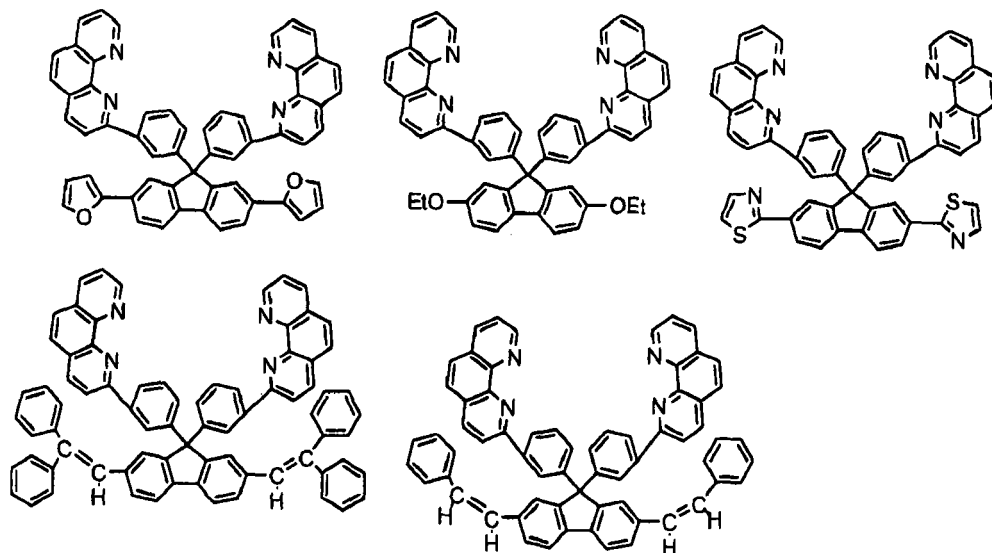
化16



化17



化 18



在上列化学式 13~18 中例示出的化合物中, 特别优选上列化学式 5 表示的 DPF 或者化学式 6 表示的 m-DPF。

一般, 有机发光元件, 通过利用来自加热蒸发源的有机化合物的蒸汽形成有机薄膜进行元件制作。因此, 要求在有机发光元件中使用的有机化合物具有耐受加热蒸发源的加热的耐热性。

DPF、m-DPF 是 5%重量损失温度为 500℃以上, 具有耐加热蒸发源的加热的优良的热特性的化合物。

这里, 所谓重量损失温度是表示有机化合物发生分解的温度的指标, 可以说该温度越高, 分解温度越高, 耐热性越优良。

另外, 也设想汽车内等的高温使用环境, DPF、m-DPF 具有玻璃化转变温度 (以下简称为 T_g), 是非晶质性的, 因而能够抑制由薄膜的结晶化引起的元件破坏。而且因为显示 170℃以上的高 T_g, 所以也耐高温环境下的使用。

这里, 所谓 T_g 是表示有机化合物的相转变温度的尺度, 在具有非晶质性的有机化合物中看到。非晶质性有机化合物形成良好的有机化合物薄膜, 特别是 T_g 高的有机化合物高温环境下的薄膜维持性优良, 能够制作不易发生薄膜破坏的有机发光元件。

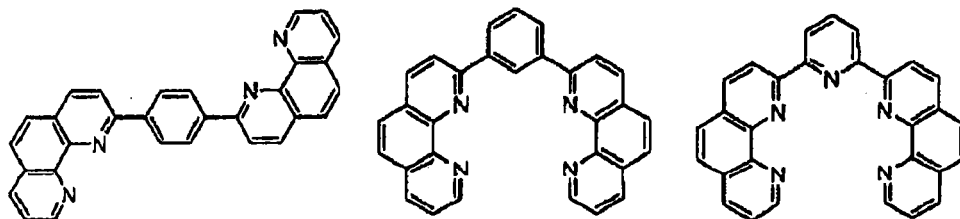
另一方面, 迄今使用的红菲咯啉、浴铜灵的熔点分别是 218℃、279℃ (参

考 Aldrich 公司产品目录), 比 DPF 的熔点低。

另外, 下列化学式 19 表示的 DPB 等的菲咯啉衍生物的 5%重量损失温度都是 490°C 以下, 比 DPF 低, 并且不出现 Tg, 具有结晶性。

即, 作为发明的电子输送性材料的菲咯啉衍生物是比以往的菲咯啉衍生物热特性优异的化合物。

化 19



作为本发明的电子输送性材料的代表揭示的 DPF, 具体地可以用下述实施例中所示的方法进行合成。作为原料使用的 8-氨基-7-喹啉甲醛, 可以按照日本特开平 2004-311184 号公报中记载的方法进行合成。

作为本发明的电子输送性材料的合成中的反应溶剂, 优选使用乙醇、异丙醇等醇类, 亚烷基二醇一烷基醚、亚烷基二醇二烷基醚等醚类, 二甲基甲酰胺 (DMF)、DMSO 等非质子性极性溶剂。这些之中, 特别优选亚烷基二醇一烷基醚类的乙二醇一乙基醚 (乙基溶纤剂)。

另外, 作为反应辅助剂使用使成为碱性的物质。在无机材料时, 可举出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属盐; 氢氧化钡等钠、钾等碱金属氢氧盐。钡等碱土氢氧盐。另外, 在有机材料时, 可举出钠、钾等碱金属的醇盐, 钙等碱土金属的醇盐或三乙胺等胺化合物。

在合成腈化合物时, 作为反应溶剂, 优选使用 DMF、DMSO、NMP 等非质子性极性溶剂, 这些之中, 特别优选 DMF。作为此时的反应辅助剂, 优选使用碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯等金属碳酸盐, 特别优选碳酸钾、碳酸铯。

另外, 在合成乙酰基化合物时, 作为反应溶剂优选使用二乙醚、THF、CPME 等醚系溶剂, 这些之中, 特别优选 CPME、THF。

本发明的电子输送性材料的合成反应在大气中反应也进行, 但是优选在氮、氦、氖、氩等惰性气体中进行。

具备包含上述的耐热性优良的电子输送材料的层的有机发光元件可谋求比

以往的热特性提高。

作为具备包含上述电子输送材料的层的有机发光元件的具体结构，可列举具备第1电极/发光层/第2电极的单层型，上述发光层中含有空穴输送性发光剂和上述的电子输送材料。

另外，作为双层型的结构，可列举具备第1电极/发光层/空穴阻止层/第2电极、上述空穴阻止层中含有上述的电子输送材料的结构，进一步，作为多层型的结构，可列举具备第1电极/空穴输送层/发光层/空穴阻止层/第2电极、上述空穴阻止层中含有上述的电子输送材料的结构。

进一步，在上述有机发光元件中，也可以在空穴阻止层/第2电极之间、邻接所述空穴阻止层地具备电子输送层。

即，也可以是第1电极/发光层/空穴阻止层/电子输送层/第2电极、或者第1电极/空穴输送层/发光层/空穴阻止层/电子输送层/第2电极这样的多层型。

另外，也可以在第1电极/空穴输送层之间，邻接所述空穴输送层具备空穴注入层。

即，也可以是第1电极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/空穴阻止层/第2电极、或者第1电极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/空穴阻止层/电子输送层/第2电极这样的多层型。

在本发明的有机发光元件的构成要素中，基板是成为有机发光元件的支持体的构成要素，在基板侧成为发光面时，使用在可见光中具有透明性的透明基板。光透过率优选是80%以上，优选是85%以上。更优选是90%以上。

作为上述透明基板，一般使用BK7、BaK1、F2等光学玻璃、石英玻璃、无碱玻璃、硼硅酸玻璃、铝硅酸盐玻璃等玻璃基板，PMMA等丙烯酸系树脂、聚碳酸酯、聚醚磺酸酯（ポリエーテルスルホネート）、聚苯乙烯、聚烯烃、环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯等的聚合物基板。

上述基板的厚度，通常使用0.1~10mm左右的厚度，但是考虑机械强度、重量等，优选是0.3~5mm，更优选是0.5~2mm。

另外，在本发明中，优选在上述基板上设置第1电极。该第1电极通常是阳极，由功函数大（4eV以上）的金属、合金、导电性化合物等构成，但是优选在上述透明基板上以透明电极的形式形成。

该透明电极一般使用氧化铟锡（ITO）、氧化铟锌、氧化锌等金属氧化物，

特别从透明性、导电性等角度考虑, 适合使用 ITO。

该透明电极的膜厚, 为了确保透明性和导电性, 优选是 80~400nm, 更优选是 100~200nm。

阳极的形成通常使用溅射法、真空蒸镀法等进行, 优选以透明导电性薄膜的形式形成。

另一方面, 在上述阳极是第 1 电极时, 作为与其相向的作为第 2 电极的阴极, 由功函数小的 (4eV 以下) 金属、合金、导电性化合物构成。例如可举出铝、铝—锂合金、镁—银合金等。

上述阴极的膜厚优选是 10~500nm, 更优选是 50~200nm。

上述阳极和阴极可以用溅射法、离子镀法、蒸镀法等通常使用的方法进行成膜来形成。

另外, 本发明的有机发光元件的发光层, 优选包含至少含有空穴输送性发光剂和上述本发明的电子输送性材料的成分进行分子分散得到的膜。

作为上述空穴输送性发光剂, 可以使用公知的发光剂, 例如可举出以三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、苯乙烯基胺衍生物为代表的芳香胺化合物、茈衍生物、二苯乙烯基衍生物等。

或者, 发光层包含上述空穴输送性发光剂和 DPF 等作为本发明的菲咯啉衍生物的电子输送材料, 也可以进一步掺杂其它的发光剂。

该掺杂的发光剂, 可以使用公知的, 例如可举出葱、茈、茈、红荧烯等稠合芳香族烃; 香豆素衍生物; 萘二甲酰亚胺衍生物; 紫环酮 (ペリノン) 衍生物; Eu、Tb 等稀土金属络合物; 二氰基亚甲基吡喃 (dicyanomethylenepyran) 衍生物、二氰基亚甲基硫代吡喃 (dicyanomethylenethiopyran) 衍生物、吡啶衍生物、吡啶酮衍生物、若丹明衍生物、花青素衍生物、荧光素衍生物、吡啶衍生物、吡啶酮衍生物、喹吡啶酮衍生物、スクアリウム衍生物、铈络合物、铂络合物等。

另外, 空穴阻止层, 可以使用公知的空穴阻止剂形成, 但是也可以使用本发明的电子输送性材料。该空穴阻止层中, 也可以掺杂金属或者金属络合物。

具体地可举出 Li、Na、K、Cs 等碱金属、Ca、Ba 等碱土金属, 钨、铼等过渡金属, 8-羟基喹啉锂 (Liq)、乙酰丙酮锂 (Liacac)、二新戊酰甲烷锂 (LiDPM)、8-羟基喹啉钠 (Naq)、8-羟基喹啉铯 (Csq) 等碱金属络合物, LiF、MgF 等金属卤化物, LiO₂、MgO、Al₂O₃ 等金属氧化物等。

构成空穴注入层、空穴输送层和电子输送层的材料不特别地限制，可以使用公知的材料，可以是低分子系或者高分子系的任一种。

上述的各层的形成可以使用旋转涂布法、真空蒸镀法等通常使用的各种成膜方法进行。

另外，上述各层的膜厚，考虑各层彼此间的适应性或所要求的整体的层厚等，根据适宜的状况来设定，通常优选是 5nm~5 μ m 的范围。

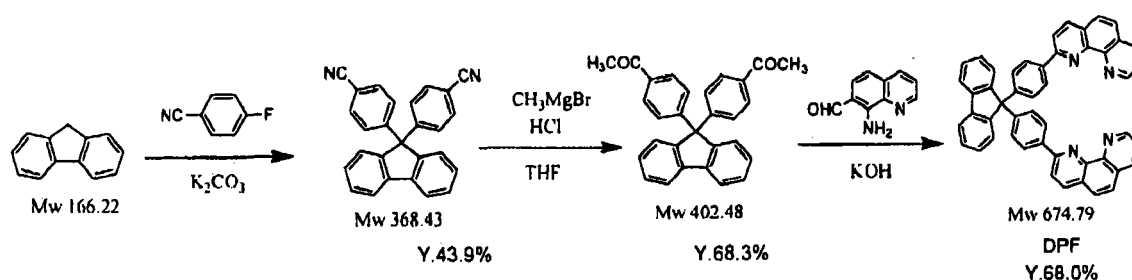
以下，基于实施例更具体地说明本发明，但是本发明不限于下述的实施例。

实施例 1

(DPF 的合成)

按照下列化学式 20 所示的合成流程合成 DPF。

化 20



首先，依次在烧瓶内装入 12.5g(75.39mmol)芴、21.0g(173.4mmol)4-氰基氟苯、DMF、1.0g(7.52mmol)碳酸钾，在氮气气氛中在 125 $^{\circ}$ C 反应 22 小时。

过滤反应液，使滤液从甲醇进行再沉淀。过滤析出的结晶，进行甲醇洗净后，用干燥机干燥。

得到的结晶，利用质量分析 (MS)、 $^1\text{H-NMR}$ 的分析结果，被鉴定为目的物 9,9'-双(4-氰基苯基)芴。收量是 12.2g，收率以芴为基准是 43.9%。

接着，在反应容器内装入上述得到的 9,9'-双(4-氰基苯基)芴 5.5g(14.93mmol)和 THF，在氮气气氛下在 20 $^{\circ}$ C 进行搅拌溶解。用 10 分钟向其中滴加 1mol/l 甲基溴化镁 THF 溶液 72ml(71.66mmol)。然后，升温，在 50 $^{\circ}$ C 反应 20 小时。反应后，使液温下降至 20 $^{\circ}$ C，在反应溶液中投入稀盐酸。

用氯仿萃取反应液，用水将氯仿层洗净 2 次后，回收氯仿，得到粗制物。

使用以乙酸乙酯/正己烷混合溶剂作为展开溶剂的硅胶柱将粗制物精制。

得到的精制物，利用 MS、 $^1\text{H-NMR}$ 的分析结果，被鉴定为目的物 9,9'

一双(4-乙酰基苯基)芴。收量是 4.1g, 收率按 9,9'-双(4-氰基苯基)芴为基准是 68.3%。

在反应容器中装入 3.0g(7.453mmol)上述得到的 9,9'-双(4-乙酰基苯基)芴和含有 2.6g(15.28mmol)8-氨基-7-喹啉甲醛、乙基溶纤剂、1.3g(23.85mmol)氢氧化钾的饱和乙醇溶液, 在氮气气氛下、在 80℃反应 23 小时。

使反应液冷却至 20℃, 投入水中后, 用氯仿进行萃取。用水将氯仿层进行 2 次洗净后, 回收氯仿, 得到粗制物。

使用以氯仿/甲醇混合溶剂作为展开溶剂的硅胶柱将粗制物精制。进一步用升华精制装置精制。

得到的精制物, 利用 MS、¹H-NMR、元素分析的分析结果, 被鉴定为是目的物 DPF。元素分析的结果, 碳是 86.94%, 氢是 4.20%, 氮是 8.30% (理论值: 碳是 87.22%, 氢是 4.48%, 氮是 8.30%)。

收量是 3.4g, 收率按 9,9'-双(4-乙酰基苯基)芴为基准是 68.0%。

对上述合成的 DPF 进行了热分析。

利用 TG-DTA 测定的 5%热重量损失温度是 516.2℃。

另外, 利用 DSC 测定的熔点是 346.71℃, T_g 是 203.85℃。在第 2 次以后的 DSC 扫描中看到 T_g, 但是未看到来自熔点的峰。

由此推断该 DPF 是非晶质性的。

使用上述合成的 DPF 作为电子输送性材料, 采用以下的方法制成包含图 1 所示的层结构的有机发光元件。

(第 1 电极)

首先, 将形成了 110nm 的形成了图案的透明导电膜(ITO)的玻璃基板以利用纯水和表面活性剂的超声波洗净、利用纯水的流水洗净、利用纯水和异丙醇的 1:1 混合溶液的超声波洗净、利用异丙醇的煮沸洗净的顺序进行洗净处理。从沸腾中的异丙醇中慢慢地提升该基板, 在异丙醇的蒸汽中进行干燥, 最后, 进行紫外线臭氧洗净。

以该基板作为阳极 1, 配置在真空室内, 真空排气至 1×10^{-6} 托, 在该真空室内预先设置分别填充了蒸镀材料的各钼制舟皿(ボート)和用于以规定的图案进行成膜的蒸镀用掩模, 对上述舟皿进行通电加热, 通过使蒸镀材料蒸发, 依次进行成膜。

(空穴注入层·空穴输送层)

作为空穴输送性材料,使用 NS-21(新日铁化学株式会社制),与三氧化钼(MoO_3)一起将各舟皿同时进行通电加热,进行共蒸镀。以膜厚 10nm 形成 NS21: MoO_3 =80:20 的空穴注入层 2a。

接着,改变 NS21 和 MoO_3 的组成,和上述同样地,以膜厚 20nm 形成 NS21: MoO_3 =90:10 的空穴注入层 2b。

再以膜厚 5nm 形成仅由 NS21 构成的空穴输送层 3。

(发光层)

为了成为白色发光元件,以膜厚 20nm 形成 NS21:EY52(e-Ray Optoelectronics Technology 公司(以下称为 e-Ray 公司)制)=98.7:1.3 的发光层 4a,再以膜厚 30nm 形成 EB43(e-Ray 公司制):EB52(e-Ray 公司制)=98.8:1.2 的发光层 4b。

(空穴阻止层·电子输送层)

以膜厚 5nm 形成包含双(2-甲基-8-羟基喹啉(对苯基苯酚)铝(BAlq))的空穴阻止层 5。

作为电子输送性材料使用 DPF,以膜厚 14nm 在其上形成电子输送层 6a。再以膜厚 10nm 形成 DPF:Liq=74:26 的电子输送层 6b。

(第2电极)

使真空室保持真空,交换掩模,设置阴极蒸镀用的掩模,以膜厚 100nm 形成铝(Al)层,作为阴极 7。

使真空室回到大气压,取出通过上述蒸镀了各层的基板,移到氮置换过的手套箱(グローブボックス)中,使用 UV 固化树脂,利用另一玻璃板进行密封,得到有机发光元件。

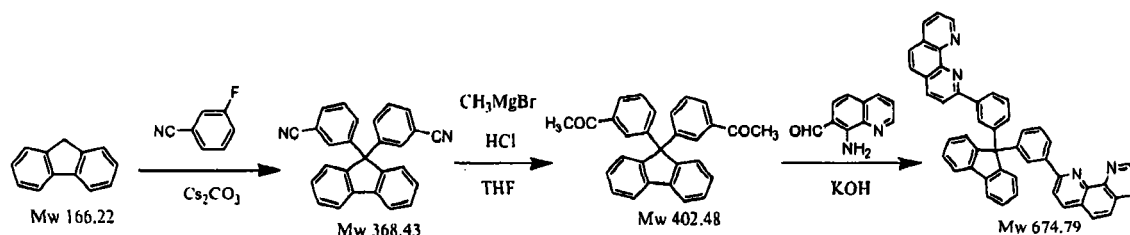
若简化表示该元件的层构成,则是 ITO(110nm)/NS21: MoO_3 (10nm, 80:20)/NS21: MoO_3 (20nm,90:10)/NS21(5nm)/NS21:EY52(20nm,98.7:1.3)/EB43:EB52(30nm,98.8:1.2)/BAlq(5nm)/DPF(14nm)/DPF:Liq(10nm,74:26)/Al(100nm)。

实施例 2

(DPF 的合成)

按照下列化学式 21 所示的合成流程合成 DPF。

化 21



首先，在反应容器中依次装入 5.0g(30.08mmol)芴、8.4g(69.18mmol)3-氰基氟苯、24.5g(75.2mmol)碳酸铯、DMF，在氮气气氛下、在 150℃进行 22 小时反应。

过滤反应液，回收 DMF 后，使用以乙酸乙酯/正己烷混合溶剂作为展开溶剂的硅胶柱进行精制。

得到的精制物是黄色粘稠状粉末，利用 MS、¹H-NMR 的分析结果，被鉴定为是目的物 9,9'-双(4-氰基苯基)芴。收量是 5.1g(收率 46.5%)。

接着，在烧瓶内装入甲基溴化镁的 1mol/l THF 溶液 70ml，使其为氮气气氛。向其中注入溶解了上述得到的 9,9'-双(4-氰基苯基)芴 5.1g(14.01mmol)的 THF 溶液。然后，在氮气气氛下，在 THF 的回流温度进行 8.5 小时反应。反应后，使液温降至室温，在室温向反应溶液中滴加稀盐酸，进行 15 小时水解反应。

用氯仿萃取反应液，用水将氯仿层洗净 2 次后，回收氯仿，得到粗制物。

使用以乙酸乙酯/正己烷混合溶剂作为展开溶剂的硅胶柱精制粗制物。

得到的精制物，利用 MS、¹H-NMR 的分析结果，被鉴定为是目的物 9,9'-双(4-乙酰基苯基)芴。收量是 1.9g(收率 33.9%)。

依次向反应容器内装入 0.5g(1.242mmol)上述得到的 9,9'-双(4-乙酰基苯基)芴、0.44g(2.547mmol)8-氨基喹啉-7-喹啉甲醛、乙基溶纤剂。向该溶液中装入溶解了 0.22g(3.974mmol)氢氧化钾的乙醇溶液，在氮气气氛下、在 75℃进行 23.0 小时反应。

过滤反应液，用乙醇洗净，干燥后，使用以氯仿/甲醇作为展开溶剂的硅胶柱进行精制。再用升华精制装置进行精制。

得到的精制物，利用 MS、¹H-NMR、元素分析的结果，被鉴定为是目的物 m-DPF。元素的分析结果，碳是 87.39%，氢是 4.41%，氮是 8.35% (理论值：碳是 87.22%，氢是 4.48%，氮是 8.30%)。

收量是 0.6g(收率 71.6%)。

对利用上述合成的 m-DPF 进行热分析。

利用 TG-DTA 测定的 5% 热重量损失温度是 500.0°C。

另外，利用 DSC 测定的熔点是 276.75°C，T_g 是 172.53°C。在第 2 次以后的 DSC 扫描中看到 T_g，但是未看到来自熔点的峰。

由此，断定该 DPF 是非晶质性的。

(元件的制作)

作为电子输送性材料使用通过上述合成的 m-DPF，和上述实施例 1 同样地制成包含图 1 所示的层结构的有机发光元件。

若简化表示该元件的层构成，则是 ITO(110nm)/NS21:MoO₃ (10nm, 80:20)/NS21:MoO₃(20nm,90:10)/NS21(5nm)/NS21:EY52(20nm,98.7:1.3)/EB43:EB52(30nm,98.8:1.2)/BAIq(5nm)/m-DPF(14nm)/m-DPF:Liq(10nm,74:26) /Al(100nm)。

实施例 3

作为电子输送性材料使用在实施例 2 中构成的 m-DPF，和上述实施例 1 同样地制成包含图 1 所示的层结构的有机发光元件。

若简化表示该元件的层构成，则是 ITO(110nm)/NS21:MoO₃ (10nm, 80:20)/NS21:MoO₃(20nm,90:10)/NS21(5nm)/NS21:EY52(20nm,98.7:1.3)/EB43:EB52(30nm,98.8:1.2)/m-DPF(20nm)/m-DPF:Liq(10nm,74:26) /Al(100nm)。

比较例 1

作为电子输送性材料使用 Alq₃，使用以下的方法制成有机发光元件。

(第 1 电极)

和上述实施例同样地形成阳极。

(空穴输送层)

作为空穴输送性材料使用 I200 (バンドー化学株式会社制)，以膜厚 32.5nm 形成空穴输送层。

(发光层)

为了成为白色发光元件，以膜厚 20nm 形成 NS21:EY52=98.9:1.1 的发光层，再以膜厚 30nm 形成 EB43:EB52=99.1:1.0 的发光层。

(电子输送层)

作为电子输送性材料使用 Alq₃，以膜厚 33.4nm 形成电子输送层。

(第 2 电极)

使真空室保持真空，交换掩模，设置阴极蒸镀用的掩模，以厚度 0.5nm 形成氟化锂 (LiF) 层，再以膜厚 100nm 形成 Al 层，作为阴极。

使真空室回到大气压，取出通过上述蒸镀了各层的基板。移到氮气置换过的手套箱中，使用 UV 固化树脂，利用另一玻璃板进行密封，得到有机发光元件。

若简化表示该元件的层构成，则是 ITO(110nm)/I200 (32.5nm)/NS21+EY52 (20nm,98.9:1.1)/EB43+EB52(30nm,99.1:0.9)/Alq₃(33.4nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。

(发光效率评价试验)

关于在上述实施例和比较例中制成的元件，就初期发光，利用角度分解放射强度测定 (角度分解放射强度测定) (电流密度: 100A/m²)，进行发光效率的评价。

这些结果示于表 1 中。

表 1

	电子输送材料	电压 (V)	外部量子效率 (%)	发光效率 (视感效率) (lm/W)	能量转换效率 (%)
实施例 1	DPF	3.7	5.3	11.0	3.3
实施例 2	m-DPF	4.1	5.3	10.6	2.9
实施例 3	m-DPF	4.0	5.2	10.8	3.0
比较例 1	Alq ₃	7.4	5.0	6.0	1.5

从表 1 所示的结果看出，作为电子输送材料使用 5%重量损失温度为 500℃ 以上、并且玻璃化转变温度 T_g 超过 170℃ 的耐热性优良的 DPF 或者 m-DPF 的有机发光元件 (实施例 1~3)，与使用以往的 Alq₃ 的情况 (比较例 1) 相比，被大幅度地低电压化，发光效率大幅度地提高，初期发光特性优良。

另外，从实施例 3 看出，m-DPF 具有空穴阻止性能和电子输送性的两者，也能够 在附带金属络合物掺杂层的空穴阻止层中使用。

(高温寿命评价试验)

对于在上述实施例中制成的白色元件和在电子输送层中使用 DPB (化 19 的左侧) 的白色元件 (比较例 2)，在 76℃ 的恒温槽中进行寿命评价试验。

这些结果表 2 中。这里，所谓半衰减寿命是初期亮度减半的时间。

表2

	电子输 送材料	初期 亮度 (cd/m^2)	初期 电压 (V)	CIE 色度坐标 (X,Y)		半衰减 寿命 (小时)
				初期值	半衰减值	
实施例 1	DPF	1210	3.3	(0.29,0.36)	(0.26,0.33)	550
实施例 2	m-DPF	1300	3.2	(0.35,0.41)	(0.33,0.39)	600
实施例 3	m-DPF	1320	3.1	(0.344,0.401)	(0.330,0.389)	555
比较例 2	DPB	1250	3.1	(0.33,0.38)	(0.31,0.37)	400

从表 2 所示的结果认为，色度不发生大的变化，由热引起的变化程度小。另外看出，使用 DPF 或者 m-DPF 的元件（实施例 1~3），与使用 DPB 的元件（比较例 2）相比，半衰减寿命长，热稳定性优良。

（蒸镀薄膜表面观察）

制作作为上述实施例和比较例 2 的电子输送材料的 DPF、m-DPF、DPB 的各蒸镀薄膜，用微分干涉显微镜观察其表面。

在图 2~4 中示出各显微镜照片（50 倍）。图 2~4 的各照片，实际上整体是蓝色。另外，边界线的上面是玻璃上的蒸镀薄膜，下面是 ITO 上的蒸镀薄膜。

正如从图 2 的照片所知，在 DPB 蒸镀薄膜的表面观察到被认为是刚蒸镀之后由结晶化引起的斑点。

另一方面，正如从图 3、4 的照片所知，在 DPF、m-DPF 的各蒸镀薄膜的表面，即使经过蒸镀后 3 周也都未观察到被认为由结晶化引起的斑点。

由此认为，DPF、m-DPF 薄膜的稳定性优良。

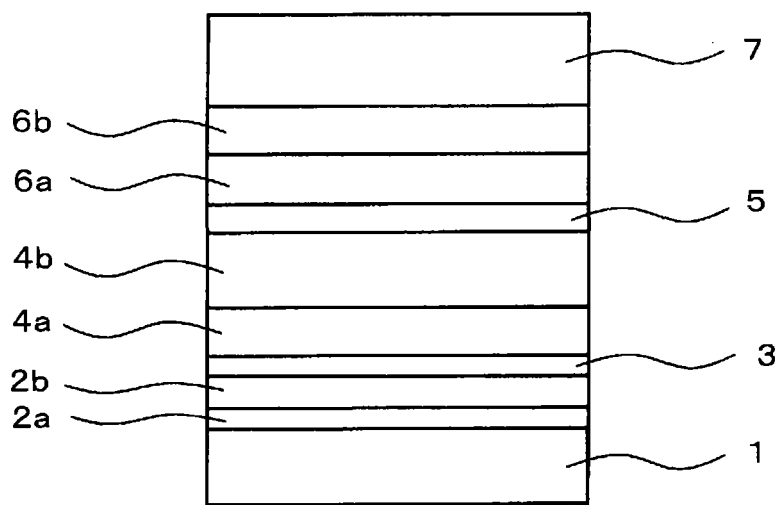


图 1

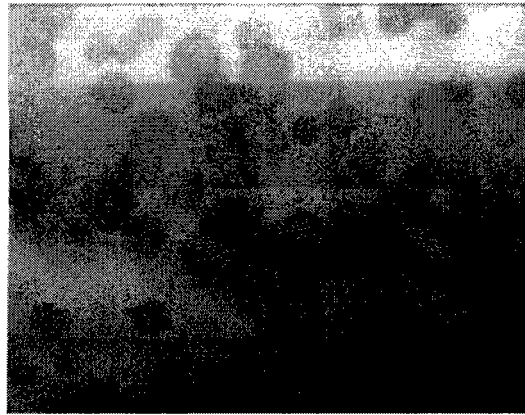


图 2

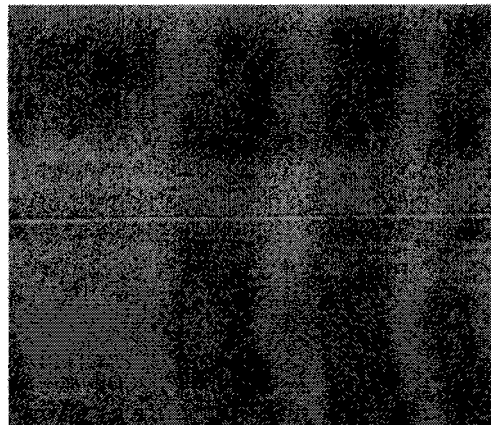


图 3



图 4

专利名称(译)	电子输送性材料及使用该电子输送性材料的有机发光元件		
公开(公告)号	CN101308906A	公开(公告)日	2008-11-19
申请号	CN200810142833.6	申请日	2008-05-16
申请(专利权)人(译)	财团法人山形县产业技术振兴机构		
当前申请(专利权)人(译)	财团法人山形县产业技术振兴机构		
[标]发明人	木村昌人 小田敦 城户淳二		
发明人	木村昌人 小田敦 城户淳二		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 H01L51/00 C07D471/04		
代理人(译)	庞立志 孙秀武		
优先权	2008090810 2008-03-31 JP 2007130419 2007-05-16 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供得到耐热性优良、元件优良的耐热性的新型电子输送性材料及使用该材料的有机发光元件。作为电子输送材料使用下列通式表示的菲咯啉衍生物构成有机发光元件。(式中，R₆、R₇根据菲咯啉基和苄基的结合位置，取代位置发生变化。X是将菲咯啉基和苄基结合的单键。n₀、n₁各自独立地是0~2的整数，n₂、n₃表示取代基的数目，各自独立地是1~4的整数。)

