

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103250264 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 14

(21) 申请号 201180058120. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 21

H01L 51/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 209/86(2006. 01)

2010-290139 2010. 12. 27 JP

C07D 209/88(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/079594 2011. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/090806 JA 2012. 07. 05

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 松木真一 田中大作 富永刚

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军 王大方

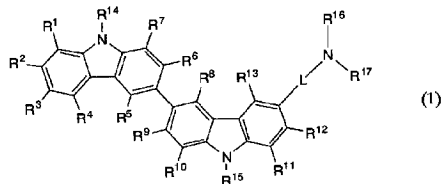
权利要求书1页 说明书45页

(54) 发明名称

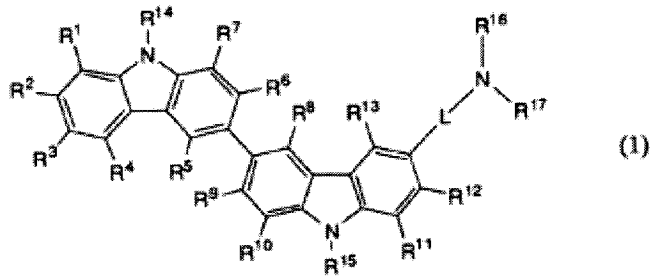
发光元件材料及发光元件

(57) 摘要

本发明所要解决的问题在于尚未发现在有机薄膜发光元件中同时实现低驱动电压、高发光效率以及耐久寿命的技术,本发明的目的在于提供一种有机薄膜发光元件,所述有机薄膜发光元件通过含有通式(1)表示的化合物的发光元件材料,在保持较低的驱动电压的同时,改善了发光效率及耐久寿命。



1. 一种发光元件材料,含有通式(1)表示的化合物,



R¹ ~ R¹³ 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:氢、重氢、烷基、环烷基、氨基、芳基、杂环基、杂芳基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷基硫基、芳醚基、芳基硫醚基、卤素、氰基、羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基、-P(=O)R¹⁸R¹⁹ 及甲硅烷基;R¹⁸ 及 R¹⁹ 分别为芳基或杂芳基;这些取代基可以进一步被取代,也可以在相邻的取代基之间进一步形成环;R¹⁴ 及 R¹⁵ 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:烷基、芳基、链烯基、烷基硫基、芳基硫基、杂环基及杂芳基;L 为亚烷基、亚芳基或亚杂芳基;R¹⁶ 及 R¹⁷ 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:烷基、芳基、链烯基、烷基硫基、芳基硫基、杂环基及杂芳基;R¹⁴ ~ R¹⁷ 也可以进一步被取代。

2. 如权利要求 1 所述的发光元件材料,其中,所述通式(1)表示的化合物为非对称咪唑二聚物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的发光元件材料,其中,所述通式(1)中,R³ 为氢、重氢、烷基、环烷基、烷氧基、无取代的芳基或无取代的杂芳基。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的发光元件材料,其中,所述通式(1)中,L 为亚苯基、亚联苯基、亚苄基、亚呋喃基、亚噻吩基、二苯并呋喃亚基或二苯并噻吩亚基。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的发光元件材料,其中,所述通式(1)中,R¹⁶ 及 R¹⁷ 分别选自下述基团:苯基、联苯基、苄基、二苯并呋喃基及二苯并噻吩基。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的发光元件材料,其中,所述通式(1)中,R¹⁴ 及 R¹⁵ 分别选自芳基或杂芳基。

7. 一种发光元件,所述发光元件在阳极与阴极之间存在有机层,通过电能发光,在所述有机层中含有权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的发光元件材料。

8. 如权利要求 7 所述的发光元件,其中,作为所述有机层,至少存在空穴输送层,在所述空穴输送层中含有通式(1)表示的化合物。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的发光元件,其中,作为所述有机层,至少存在含有三线态发光材料的发光层。

发光元件材料及发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及能将电能转化为光的发光元件及用于其的发光元件材料。更详细而言,本发明涉及能够用于显示元件、平板显示器、背光灯、照明、内部装饰(interior)、标记、广告牌、电子照相机及光信号发生器等领域的发光元件及用于其的发光元件材料。

背景技术

[0002] 近年来有机薄膜发光元件的研究较活跃,所述有机薄膜发光元件在从阴极注入的电子与从阳极注入的空穴在被两极夹持的有机荧光体内再次结合时发光。该发光元件的特征在于,厚度较薄且在低驱动电压下高亮度发光,并且通过选择发光材料可以发出多色光,因而备受关注。

[0003] 自从Kodak公司的C. W. Tang等指出有机薄膜发光元件高亮度地发光以来,很多研究机构正进行该研究。Kodak公司的研究小组提出的有机薄膜发光元件的代表性结构是,在ITO玻璃基板上依次设置空穴输送性二胺化合物、作为发光层的8-羟基喹啉铝、以及作为阴极的Mg:Ag,在10V左右的驱动电压下可以发出 $1,000\text{cd/m}^2$ 的绿色光(例如参见非专利文献1)。

[0004] 之后,进行了多个实用化研究,结果将有机薄膜发光元件用于手机的主显示器等,其实用化得到了切实地发展。但是,仍存在较多的技术课题,其中,同时实现元件的高效率化和长寿命化是较大的课题之一。

[0005] 元件的驱动电压较大程度上取决于将空穴或电子之类载体输送至发光层的载体输送材料。其中,作为输送空穴的材料(空穴输送材料),已知具有咪唑骨架的材料(例如参见专利文献1~4)。

[0006] 专利文献1:国际公开W02009/61145号

[0007] 专利文献2:国际公开W02010/41872号

[0008] 专利文献3:特开平8-3547号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2008-294161号公报

[0010] 非专利文献1:Applied Physics Letters(美国),1987年,51卷,12号,913页

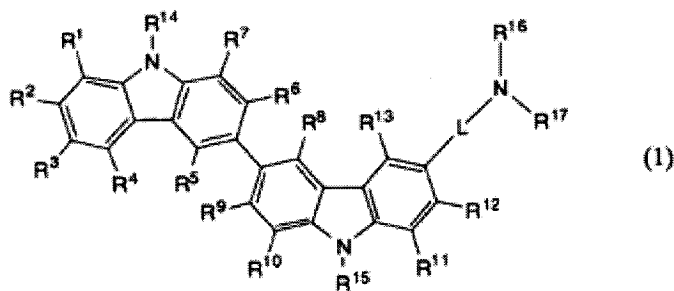
发明内容

[0011] 但是,现有技术中难以充分地降低元件的驱动电压,而且即使能降低驱动电压,元件的发光效率、耐久寿命也不充分。如上所述,尚未发现同时实现低驱动电压、高发光效率、以及耐久寿命的技术。

[0012] 为了解决上述现有技术的问题,本发明的目的在于提供保持较低的驱动电压、且同时改善了发光效率及耐久寿命的有机薄膜发光元件。

[0013] 本发明涉及一种发光元件材料,其特征在于,含有下述通式(1)表示的化合物。

[0014]



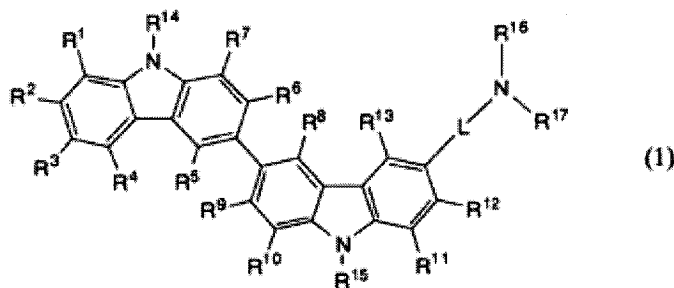
[0015] $R^1 \sim R^{13}$ 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:氢、重氢、烷基、环烷基、氨基、芳基、杂环基、杂芳基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷基硫基、芳醚基、芳基硫醚基、卤素、氰基、羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基、 $-P(=O)R^{18}R^{19}$ 及甲硅烷基。 R^{18} 及 R^{19} 分别为芳基或杂芳基。这些取代基可以进一步被取代,也可以在相邻的取代基之间进一步形成环。 R^{14} 及 R^{15} 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:烷基、芳基、链烯基、烷基硫基、芳基硫基、杂环基及杂芳基。L 为亚烷基、亚芳基或亚杂芳基。 R^{16} 及 R^{17} 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:烷基、芳基、链烯基、烷基硫基、芳基硫基、杂环基及杂芳基。 $R^{14} \sim R^{17}$ 也可以进一步被取代。

[0016] 根据本发明,可以提供一种驱动电压低、具有高发光效率、进而还兼有充分的耐久寿命的有机电场发光元件。

具体实施方式

[0017] 对本发明中的通式 (1) 表示的化合物进行详细地说明。

[0018]



[0019] $R^1 \sim R^{13}$ 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:氢、重氢、烷基、环烷基、氨基、芳基、杂环基、杂芳基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷基硫基、芳醚基、芳基硫醚基、卤素、氰基、羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基、 $-P(=O)R^{18}R^{19}$ 及甲硅烷基。 R^{18} 及 R^{19} 分别为芳基或杂芳基。这些取代基可以进一步被取代,也可以在相邻的取代基之间进一步形成环。 R^{14} 及 R^{15} 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:烷基、芳基、链烯基、烷基硫基、芳基硫基、杂环基及杂芳基。L 为亚烷基、亚芳基或亚杂芳基。 R^{16} 及 R^{17} 可以分别相同也可以不同,选自下述基团:烷基、芳基、链烯基、烷基硫基、芳基硫基、杂环基及杂芳基。 $R^{14} \sim R^{17}$ 可以进一步被取代。

[0020] 上述取代基中,所谓烷基,是指例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等饱和脂肪族烃基,上述烷基可以具有取代基也可以不具有取代基。对被取代时追加的取代基没有特别限制,可以举出例如烷基、芳基、杂芳基等,针对这一点在以下的记载中也是通用的。另外,烷基的碳原子数没有特别限定,但从购买的容易性和成本的方面考虑,通常在 1 以上 20 以下、较优选 1 以上 8 以下的范围内。

[0021] 所谓环烷基,是指例如环丙基、环己基、降冰片基、金刚烷基等饱和脂环式烃基,它们可以具有取代基也可以不具有取代基。烷基部分的碳原子数没有特别限定,通常在 3 以上 20 以下的范围内。

[0022] 氨基可以具有取代基也可以不具有取代基,作为取代基,可以举出例如芳基、杂芳基等,上述取代基可以进一步被取代。

[0023] 所谓芳基,是指例如苯基、萘基、联苯基、茚基、菲基、蒽基、三亚苯基、三联苯基、芘基等芳香族烃基。芳基可以具有取代基也可以不具有取代基。芳基的碳原子数没有特别限定,通常在 6 以上 40 以下的范围内。

[0024] 所谓杂环基,是指例如吡喃环、哌啶环、环状酰胺等在环内具有碳以外的原子的脂肪族环,上述杂环基可以具有取代基也可以不具有取代基。杂环基的碳原子数没有特别限定,通常在 2 以上 20 以下的范围内。

[0025] 所谓杂芳基,是指呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、吡嗪基、蔡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基等在环内具有一个或多个除碳以外的原子的环状芳香族基,上述杂芳基也可以无取代也可以被取代。杂芳基的碳原子数没有特别限定,通常在 2 以上 30 以下的范围内。

[0026] 所谓链烯基,是指例如乙烯基、烯丙基、丁二烯基等含有双键的不饱和脂肪族烃基,上述链烯基可以具有取代基也可以不具有取代基。链烯基的碳原子数没有特别限定,通常在 2 以上 20 以下的范围内。

[0027] 所谓环烯基,是指例如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等含有双键的不饱和脂环式烃基,上述环烯基可以具有取代基也可以不具有取代基。环烯基的碳原子数没有特别限定,通常在 2 以上 20 以下的范围内。

[0028] 所谓炔基,是指例如乙炔基等含有三键的不饱和脂肪族烃基,上述炔基可以具有取代基也可以不具有取代基。炔基的碳原子数没有特别限定,通常在 2 以上 20 以下的范围内。

[0029] 所谓烷氧基,是指例如甲氧基、乙氧基、丙氧基等通过醚键将脂肪族烃基键合的官能团,上述脂肪族烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。烷氧基的碳原子数没有特别限定,通常在 1 以上 20 以下的范围内。

[0030] 所谓烷基硫基,是烷氧基的醚键的氧原子被硫原子取代得到的基团。烷基硫基的烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。烷基硫基的碳原子数没有特别限定,通常在 1 以上 20 以下的范围内。

[0031] 所谓芳醚基,是指例如苯氧基等通过醚键将芳香族烃基键合的官能团,芳香族烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。芳醚基的碳原子数没有特别限定,通常在 6 以上 40 以下的范围内。

[0032] 所谓芳基硫醚基,是芳醚基的醚键的氧原子被硫原子取代得到的基团。芳醚基中的芳香族烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。芳醚基的碳原子数没有特别限定,通常在 6 以上 40 以下的范围内。

[0033] 所谓卤素,是指氟、氯、溴、碘。

[0034] 羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基可以具有取代基也可以不具有取代基,作为取代基,可以举出例如烷基、环烷基、芳基等,上述取代基可以进一步被取代。

[0035] 所谓甲硅烷基,是指例如三甲基甲硅烷基等具有与硅原子键合的键的官能团,上述甲硅烷基可以具有取代基也可以不具有取代基。甲硅烷基的碳原子数没有特别限定,通常在 3 以上 20 以下的范围内。另外,硅个数通常在 1 以上 6 以下的范围内。

[0036] 所谓亚烷基,是指由烷基衍生得到的 2 价基团,可以举出例如亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、仲亚丁基、叔亚丁基等。上述亚烷基可以具有取代基也可以不具有取代基。亚烷基的碳原子数没有特别限定,通常在 1 以上 20 以下的范围内。

[0037] 所谓亚芳基,是指由芳基衍生得到的 2 价基团,可以举出例如亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚茱基、亚菲基、亚三联苯基、亚蒽基、亚芘基等。上述亚芳基可以具有取代基也可以不具有取代基。亚芳基的碳原子数没有特别限定,通常在 6 以上 40 以下的范围内。另外,亚芳基具有取代基时,优选包括取代基在内的碳原子数在 6 以上 60 以下的范围内。

[0038] 所谓亚杂芳基,是指由在环内具有一个或多个除碳以外的原子的环状芳香族基衍生得到的 2 价基团,可以举出例如亚呋喃基、噻吩亚基、亚吡啶基、亚喹啉基、异亚喹啉基、亚吡嗪基、亚嘧啶基、亚蔡啶基 (naphthyridylene group)、苯并呋喃亚基、苯并噻吩亚基、亚吲哚基、二苯并呋喃亚基、二苯并噻吩亚基、亚咪唑基等。上述亚杂芳基可以具有取代基也可以不具有取代基。亚杂芳基的碳原子数没有特别限定,通常在 2 以上 30 以下的范围内。另外,亚杂芳基具有取代基时,优选在包括取代基的情况下,碳原子数在 2 以上 50 以下的范围内。

[0039] 从提高元件耐久性的观点考虑,通式 (1) 表示的化合物优选为非对称的咪唑二聚物。其原因在于,专利文献 4 所记载的对称结构中,结晶性高、薄膜的稳定性差、元件的耐久性降低。本发明中,所谓非对称咪唑二聚物,是指通式 (1) 中 R^3 为 $LNR^{16}R^{17}$ 表示的基团以外的物质。此时, R^3 优选为氢、重氢、烷基、环烷基、烷氧基、无取代的芳基或无取代的杂芳基。

[0040] 考虑原料购买的容易性、和合成成本时, $R^1 \sim R^{13}$ 优选全部为选自氢及重氢中的基团,或者 R^3 为氢及重氢以外的基团,剩余的基团为选自氢及重氢中的基团。 R^3 为氢及重氢以外的基团时, R^3 优选为烷基、环烷基、烷氧基、芳基或杂芳基。上述基团也可以进一步被取代。上述基团中,较优选为烷基、烷氧基或芳基。另外,也优选通过使 R^3 为 N- 苯基咪唑基等 N- 取代咪唑基,使通式 (1) 表示的化合物成为咪唑三聚物。上述情况下, N- 苯基咪唑基也可以进一步被烷基、环烷基、烷氧基、芳基或杂芳基取代。

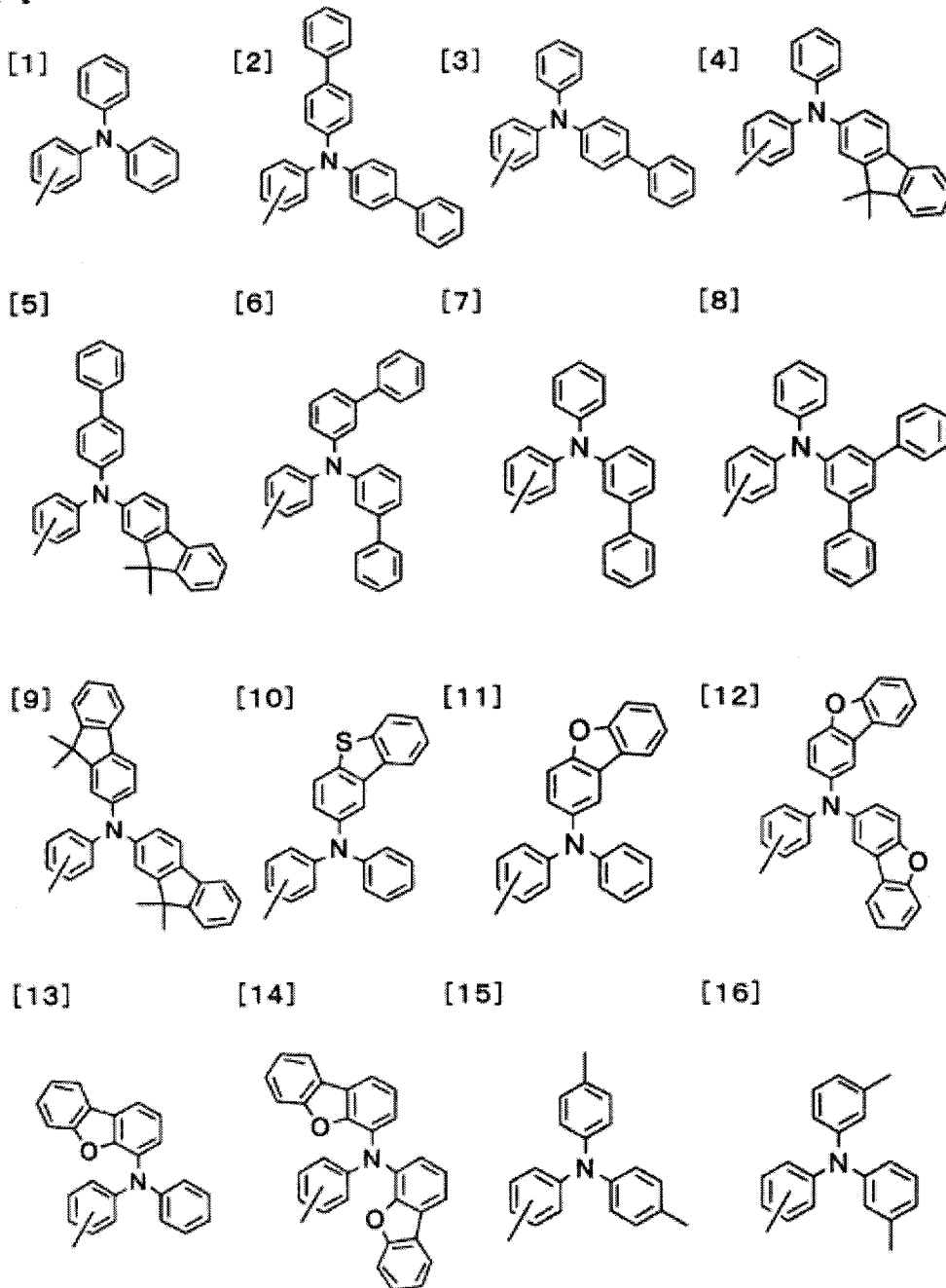
[0041] 另外,考虑材料的热稳定性和电化学稳定性时, R^{14} 及 R^{15} 优选为取代或无取代的芳基或杂芳基。作为上述基团被取代时的优选的取代基,可以举出重氢、烷基、烷氧基、芳基、杂芳基、氨基等。进而, R^{14} 及 R^{15} 优选中心碳原子数为 6 ~ 30 的芳基或中心碳原子数为 2 ~ 30 的杂芳基。其原因在于, R^{14} 及 R^{15} 的分子量过大时,蒸镀时可能发生热分解。其中,较优选苯基、联苯基、茱基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。进而,从不降低三线态能级的观点考虑,更优选无取代的苯基或烷基取代苯基,特别优选无取代的苯基。

[0042] 考虑原料购买的容易性和合成成本时, L 优选取代或无取代的亚芳基或亚杂芳基。作为上述基团被取代时的优选取代基,可以举出重氢、甲基、甲氧基等。进而, L 优选中心碳原子数为 6 ~ 30 的亚芳基或中心碳原子数为 2 ~ 30 的亚杂芳基。其原因在于, L 的分子量过大时,蒸镀时有能会发生热分解。其中,较优选亚苯基、亚联苯基、亚茱基、亚呋喃基、亚噻吩基、二苯并呋喃亚基或二苯并噻吩亚基。其中,从不显著地延展共轭、不降低三线态能级的观点考虑,特别优选取代或无取代的亚苯基、亚联苯基或亚茱基。

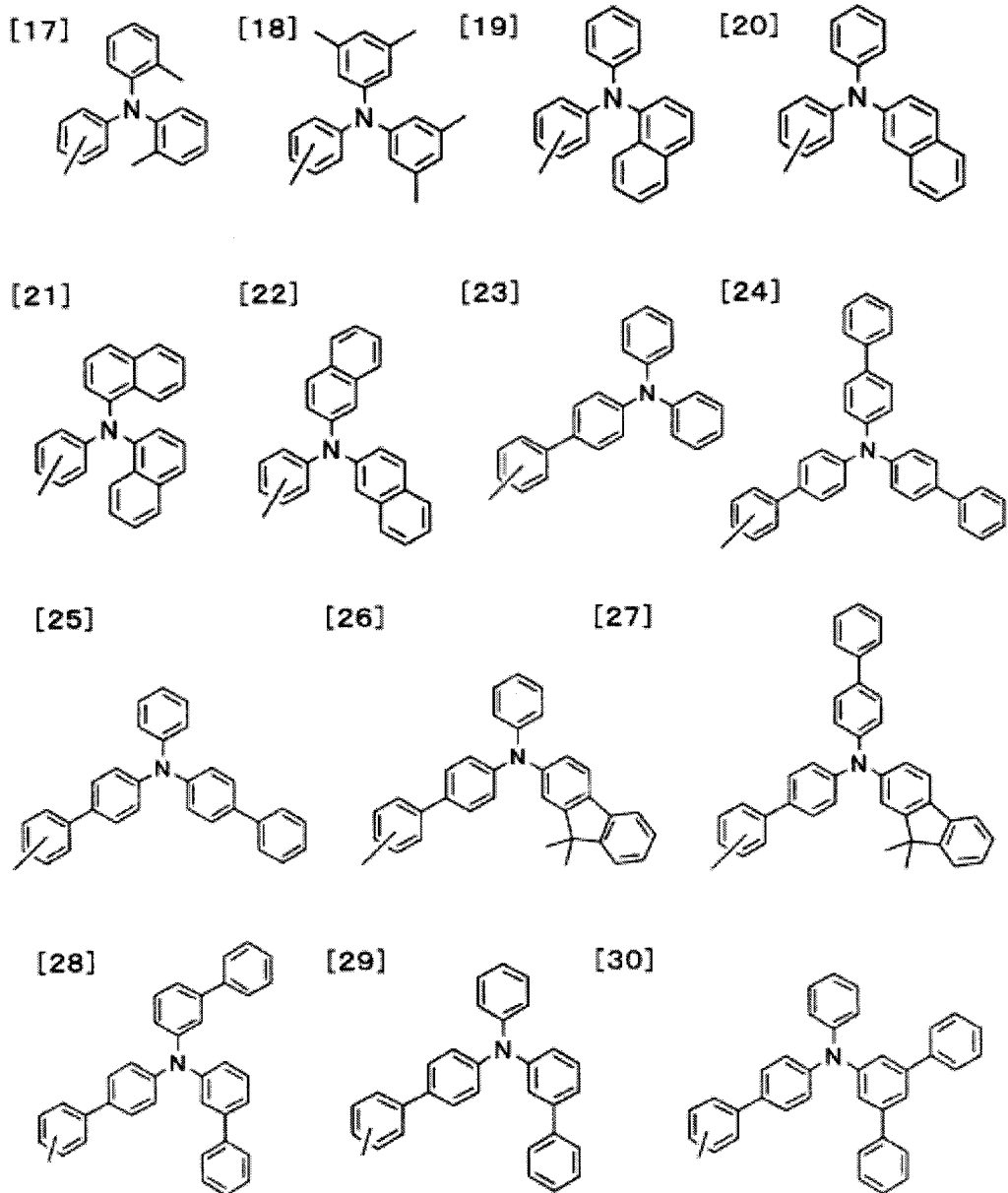
[0043] 考虑材料的热稳定性和电化学稳定性时, R^{16} 及 R^{17} 优选为取代或无取代的芳基或杂芳基。作为上述基团被取代时的优选取代基, 可以举出重氢、烷基、烷氧基、芳基、杂芳基、氨基等。进而, R^{16} 及 R^{17} 优选中心碳原子数为 2 ~ 30 的芳基或中心碳原子数为 2 ~ 30 的杂芳基。其原因在于, R^{16} 及 R^{17} 的分子量过大时, 蒸镀时有可能发生热分解。其中, 较优选苯基、联苯基、苄基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。进而, 从不降低三线态能级的观点考虑, 特别优选无取代的苯基、烷基取代苯基、联苯基或苄基。

[0044] 作为 L、 R^{16} 、 R^{17} 的组合, 没有特别限定, 具体地举出以下骨架。

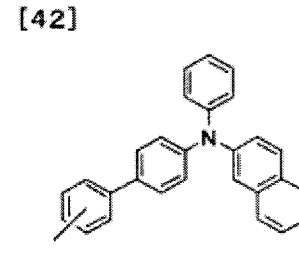
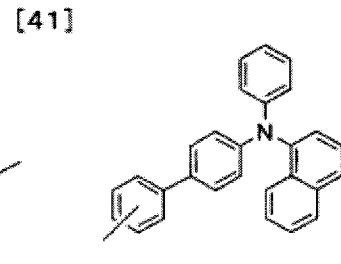
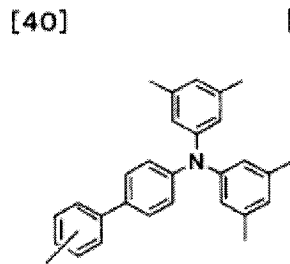
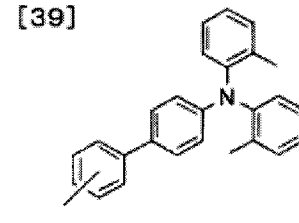
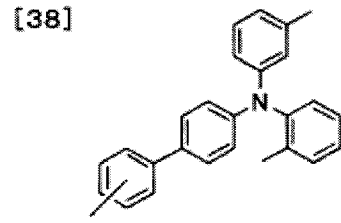
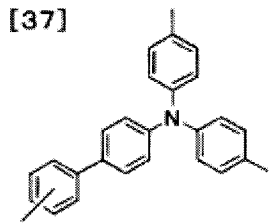
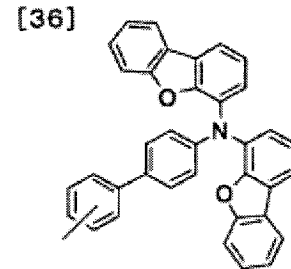
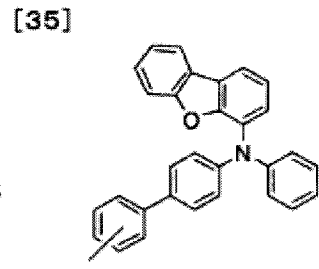
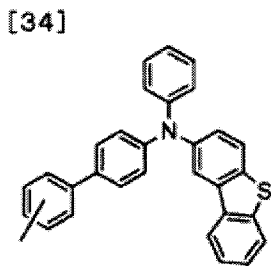
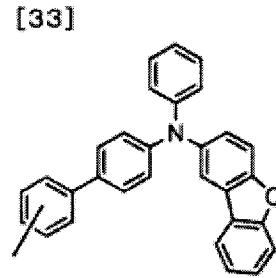
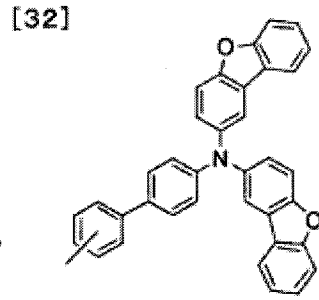
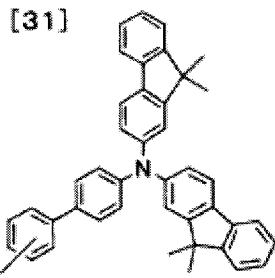
[0045]



[0046]

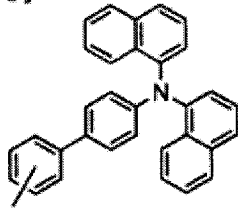


[0047]

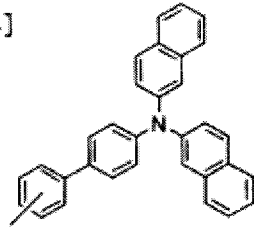


[0048]

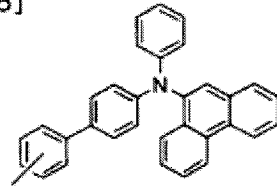
[43]



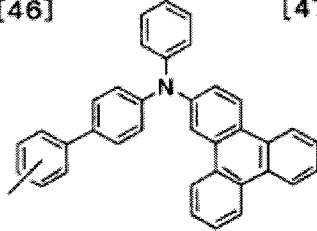
[44]



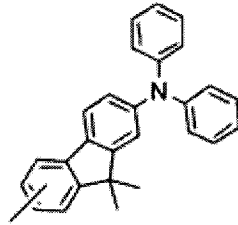
[45]



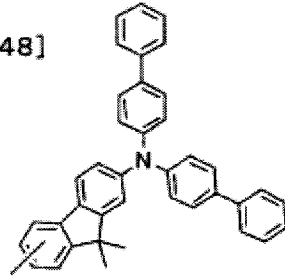
[46]



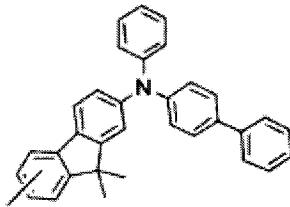
[47]



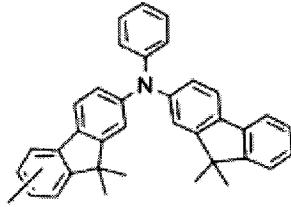
[48]



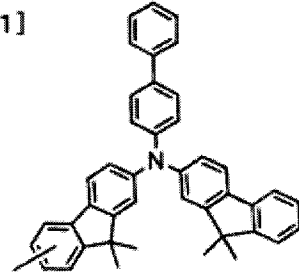
[49]



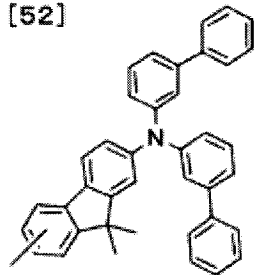
[50]



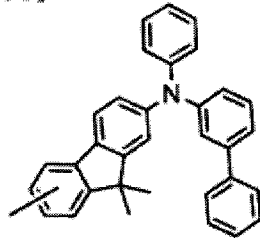
[51]



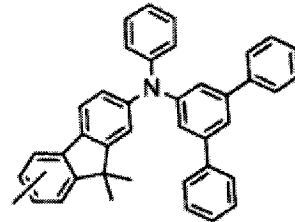
[52]



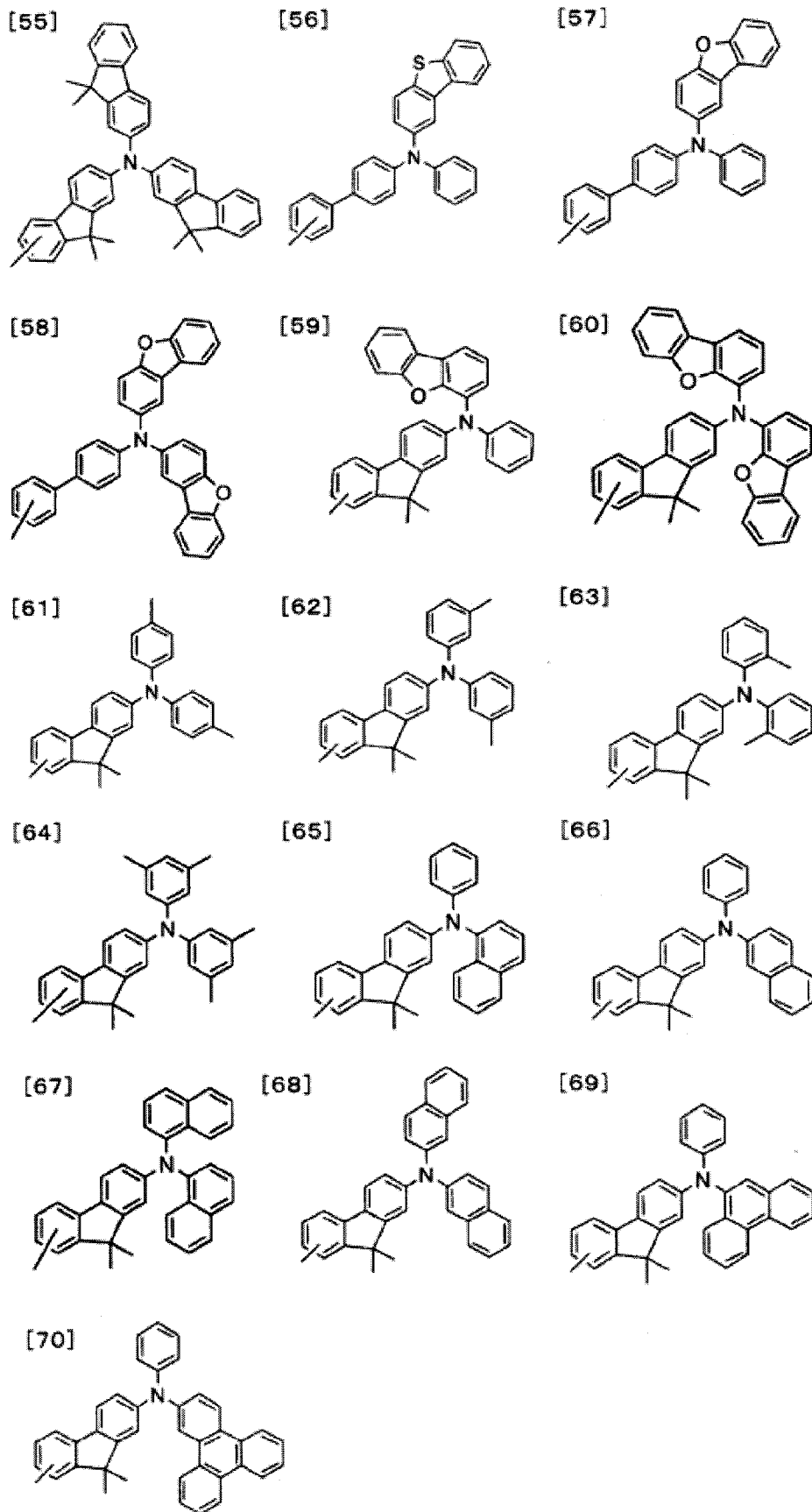
[53]



[54]



[0049]

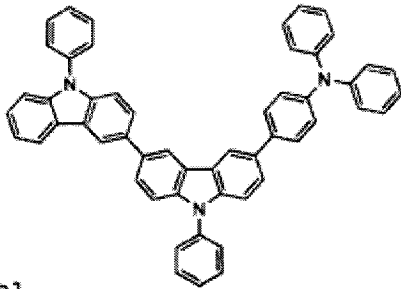


[0050] 另外,作为上述通式(1)表示的化合物,具体地可以举出以下化合物。需要说明的是,通式(1)表示的化合物的例子不限于于此,还优选使用例如以任意的组合在以下列举

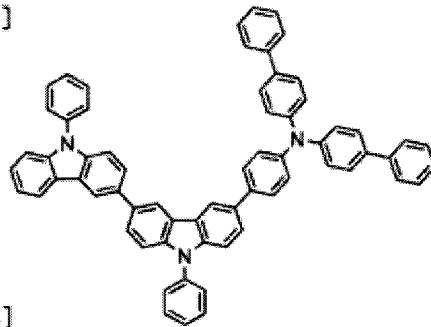
的化合物中的咪唑二聚物或三聚物结构上结合以上列举的 L、R¹⁶、R¹⁷ 的组合结构得到的化合物等。

[0051]

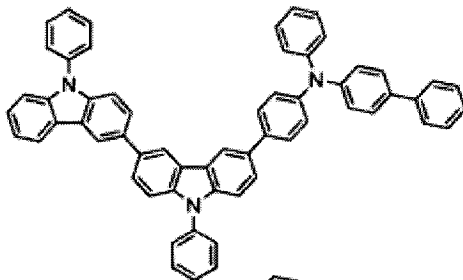
[71]



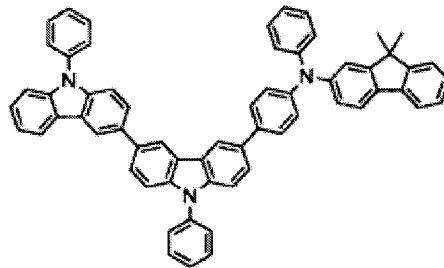
[72]



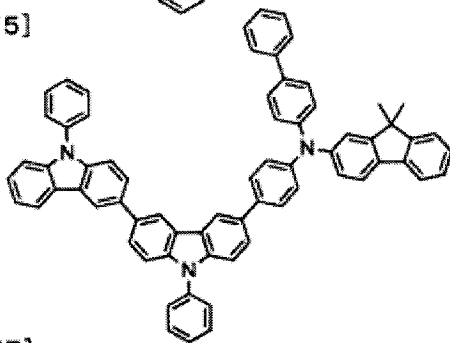
[73]



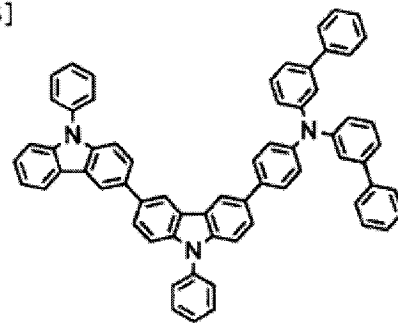
[74]



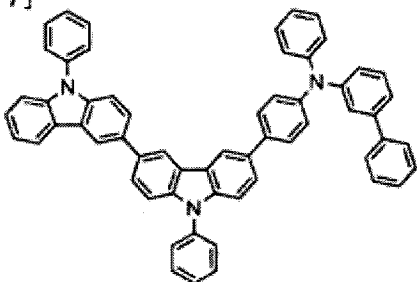
[75]



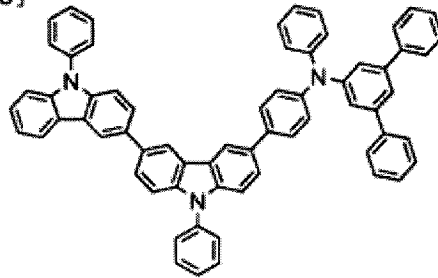
[76]



[77]

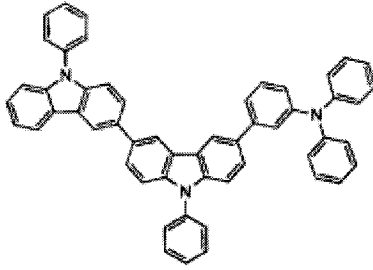


[78]

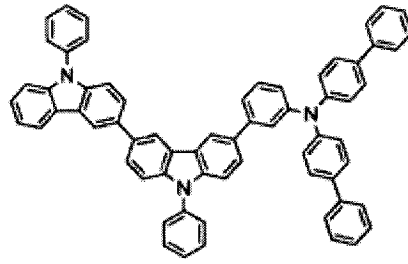


[0052]

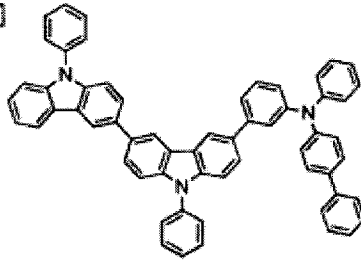
[79]



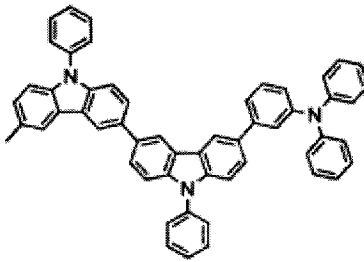
[80]



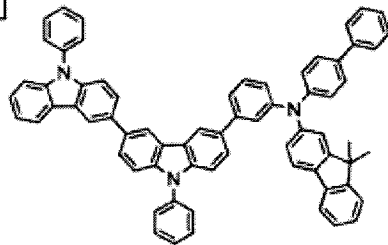
[81]



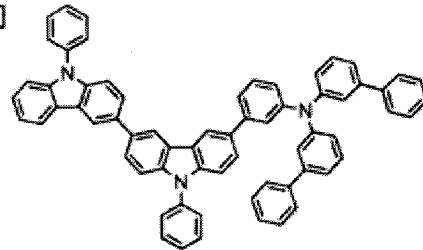
[82]



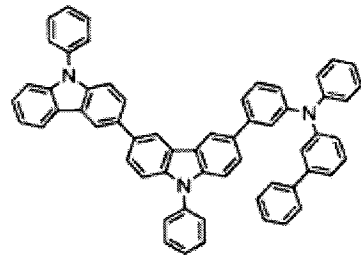
[83]



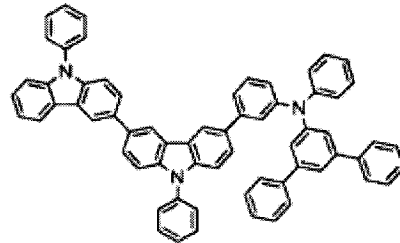
[84]



[85]

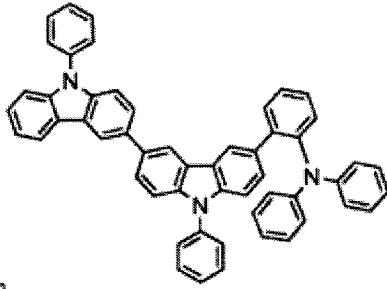


[86]

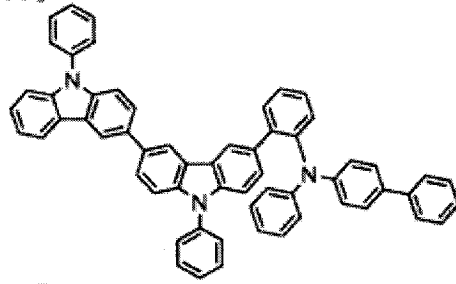


[0053]

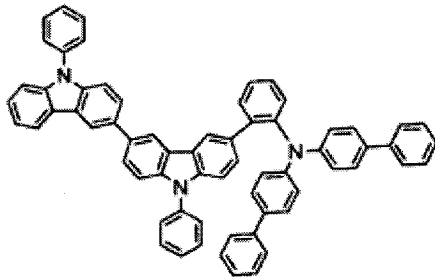
[87]



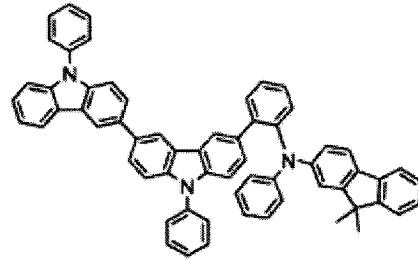
[88]



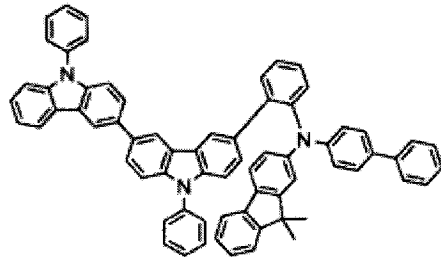
[89]



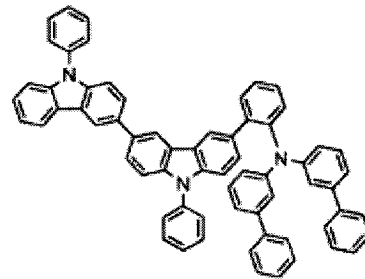
[90]



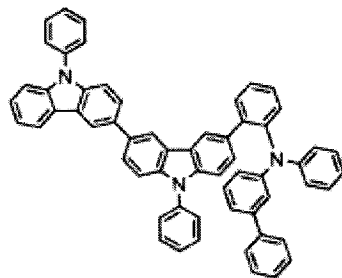
[91]



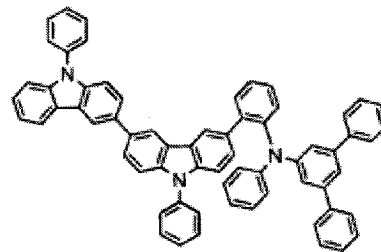
[92]



[93]

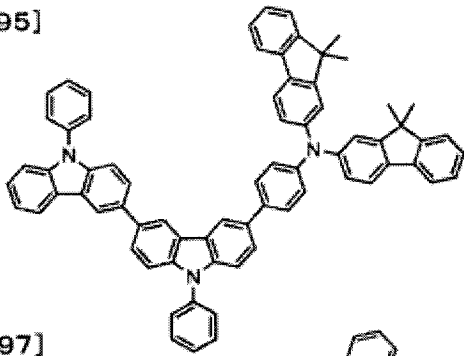


[94]

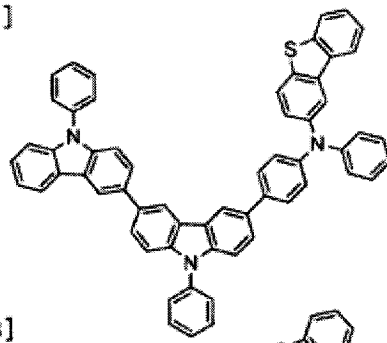


[0054]

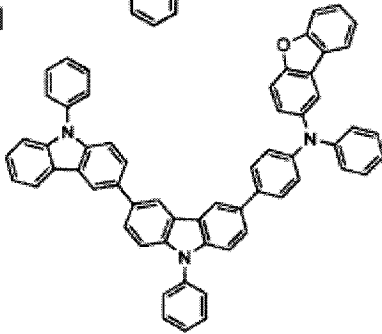
[95]



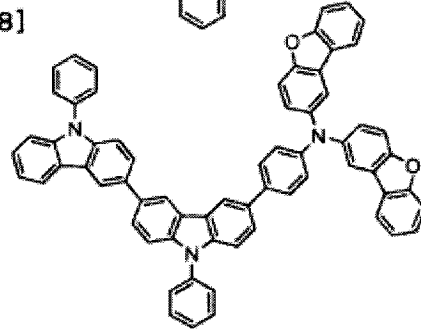
[96]



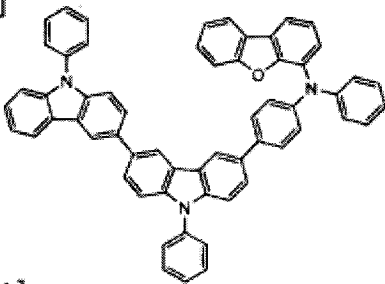
[97]



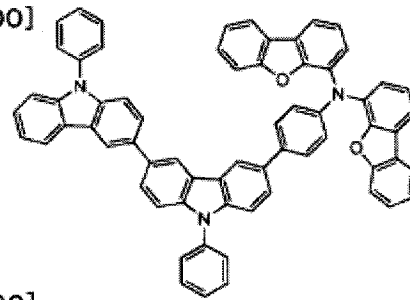
[98]



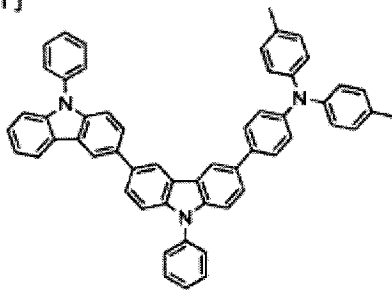
[99]



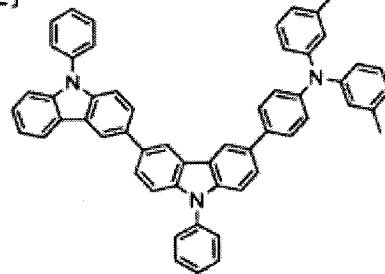
[100]



[101]

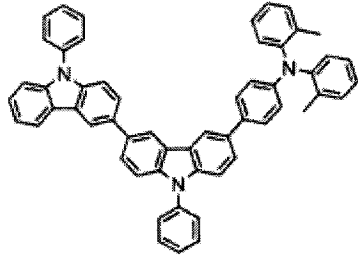


[102]

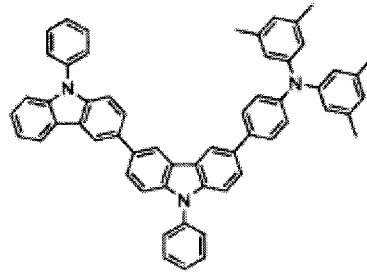


[0055]

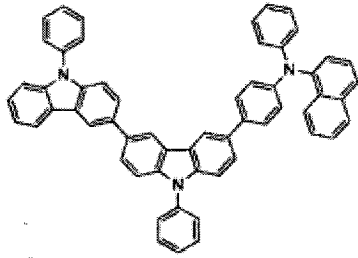
[103]



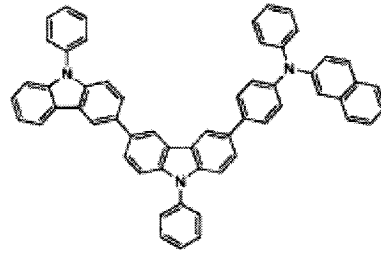
[104]



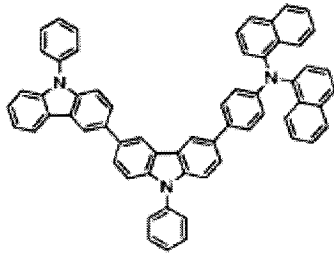
[105]



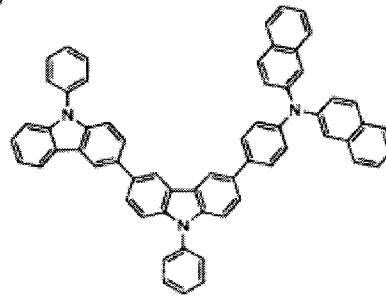
[106]



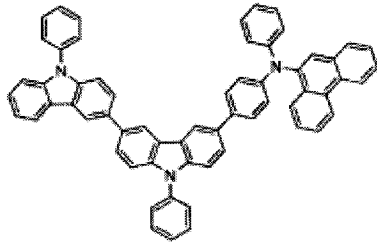
[107]



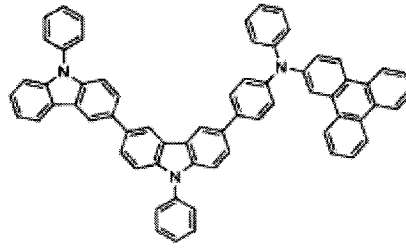
[108]



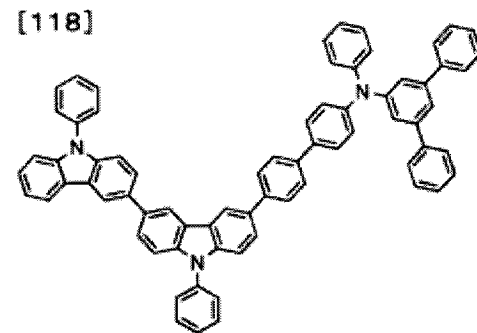
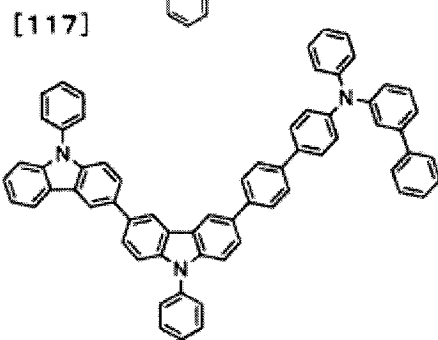
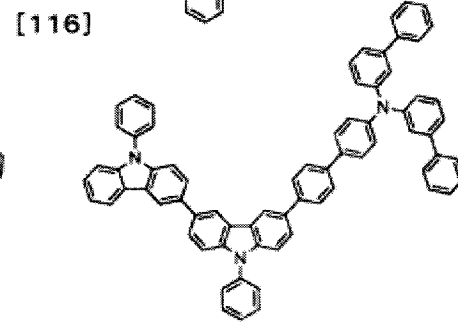
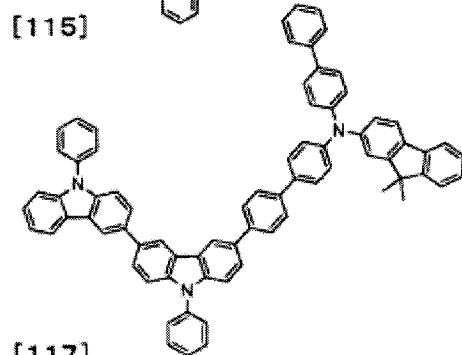
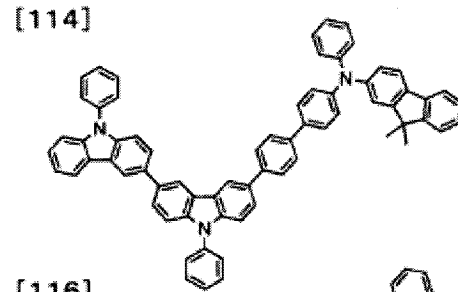
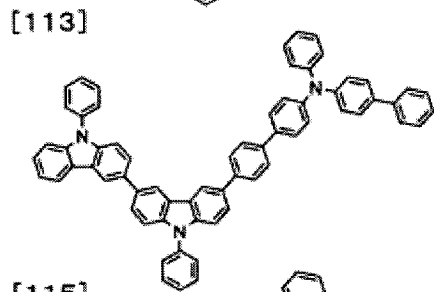
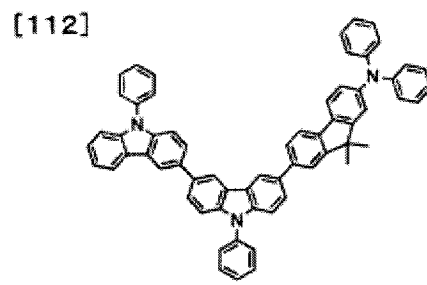
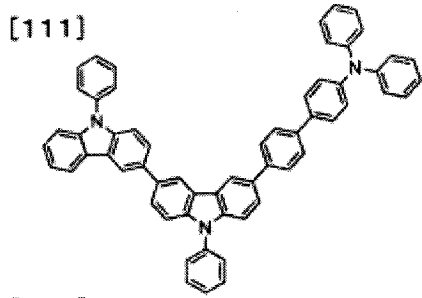
[109]



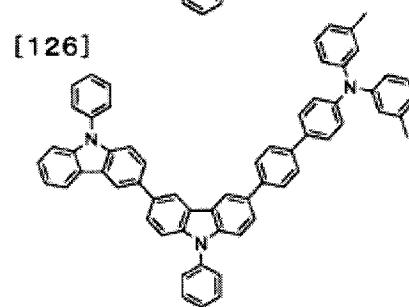
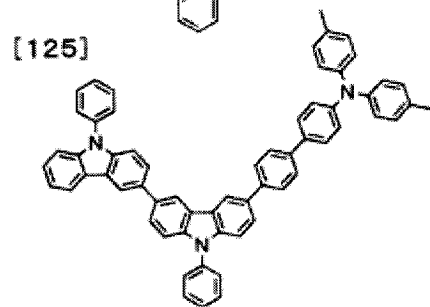
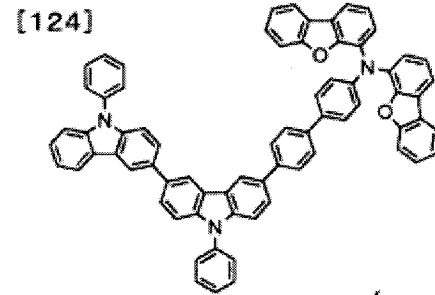
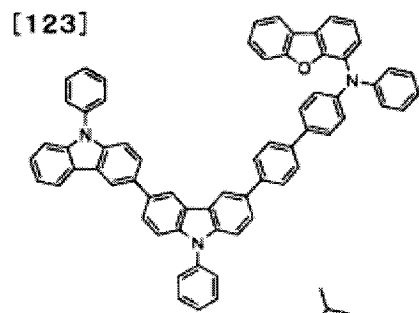
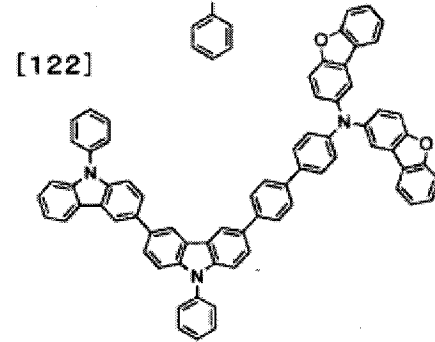
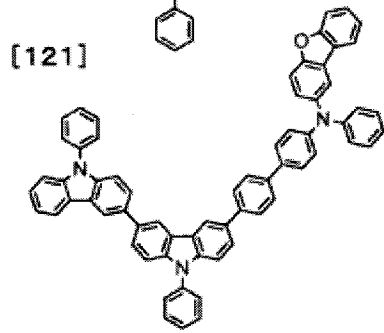
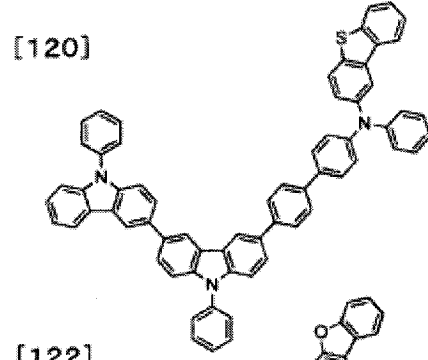
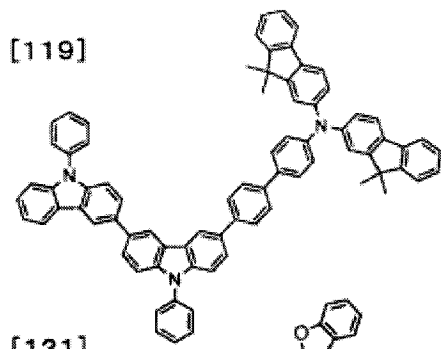
[110]



[0056]

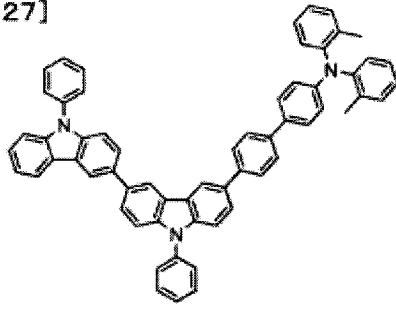


[0057]

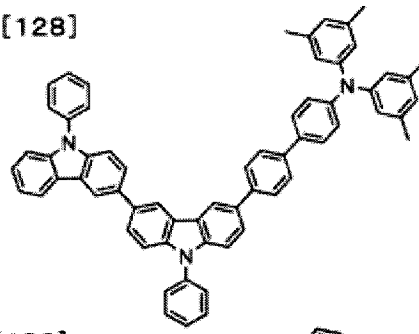


[0058]

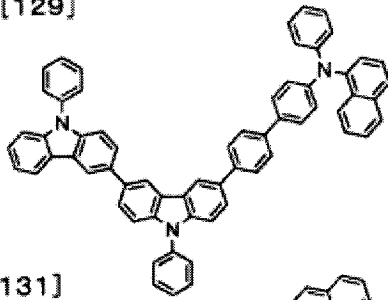
[127]



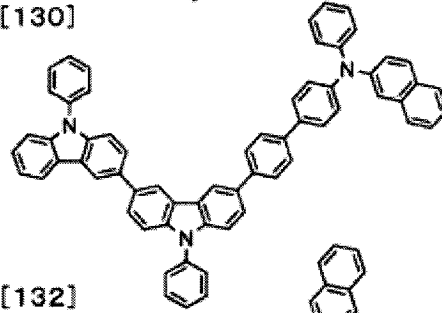
[128]



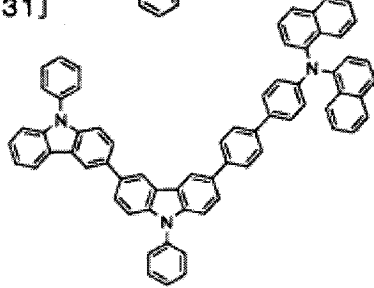
[129]



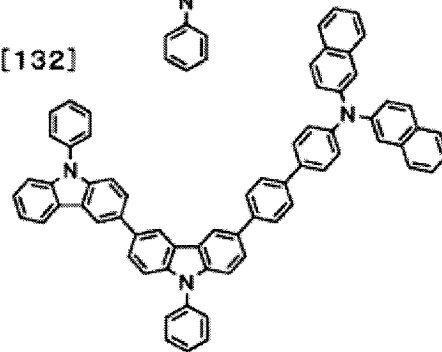
[130]



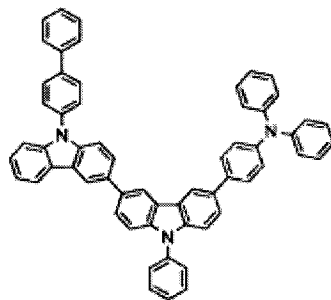
[131]



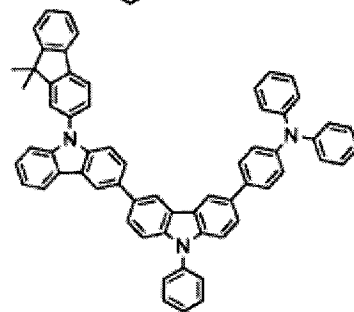
[132]



[133]

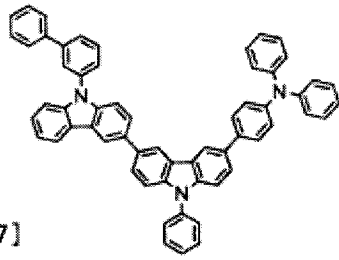


[134]

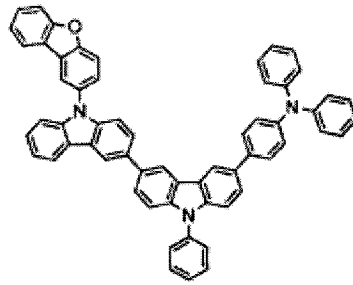


[0059]

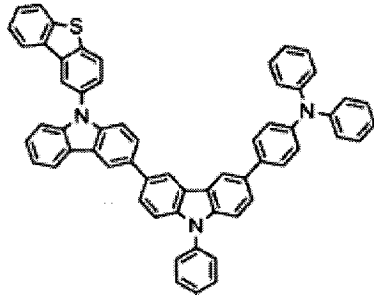
[135]



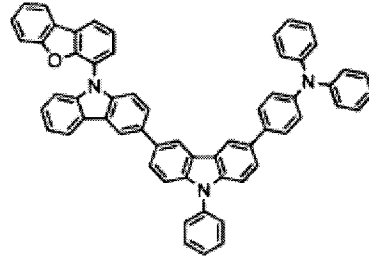
[136]



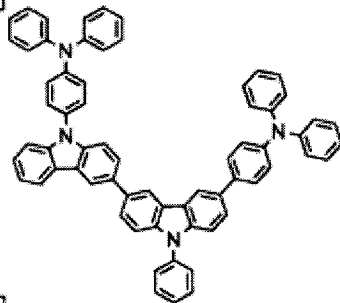
[137]



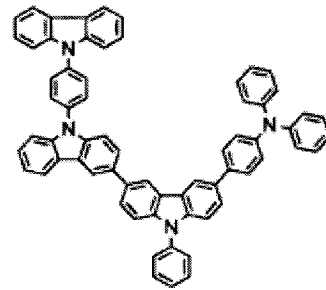
[138]



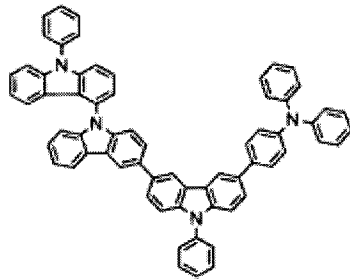
[139]



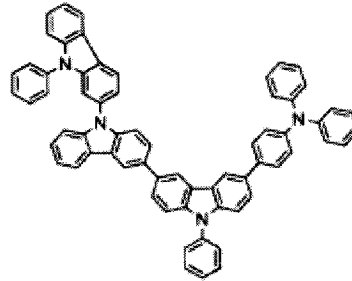
[140]



[141]

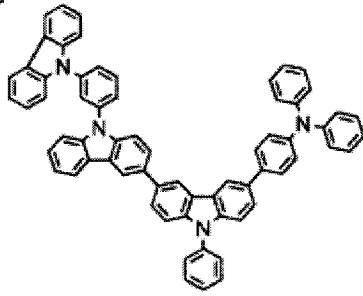


[142]

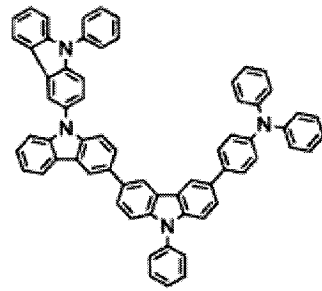


[0060]

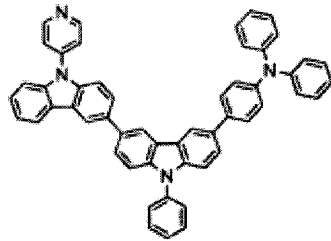
[143]



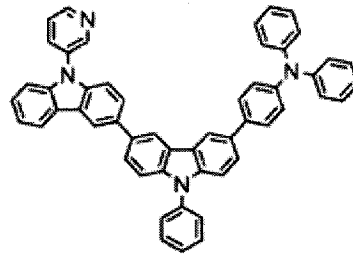
[144]



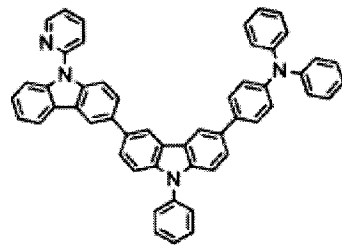
[145]



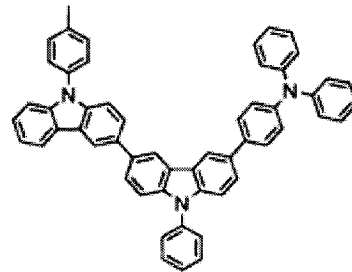
[146]



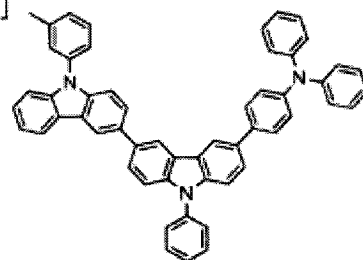
[147]



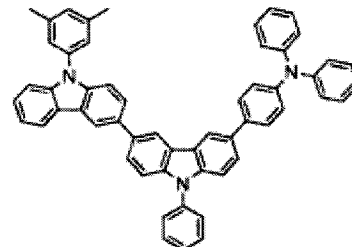
[148]



[149]

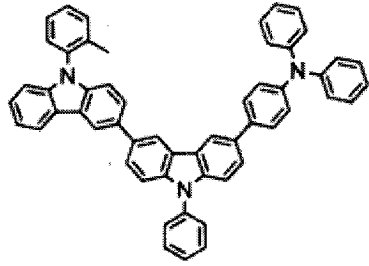


[150]

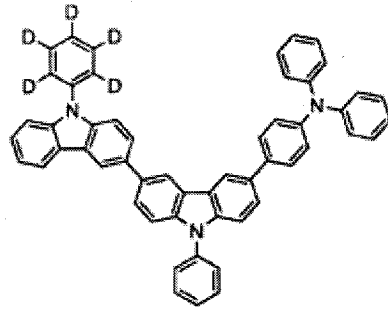


[0061]

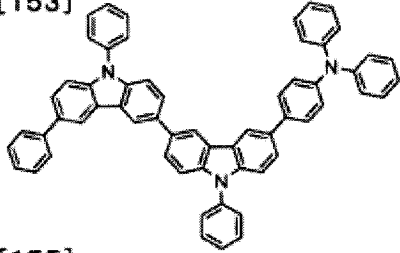
[151]



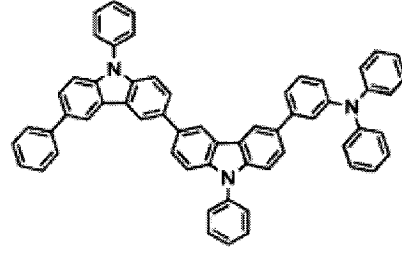
[152]



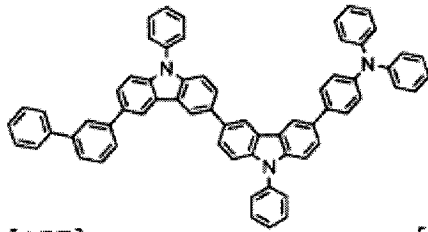
[153]



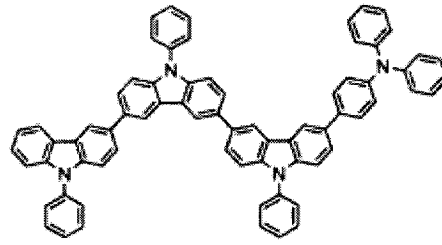
[154]



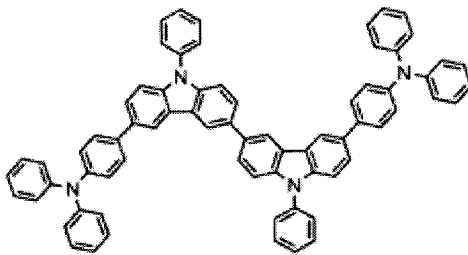
[155]



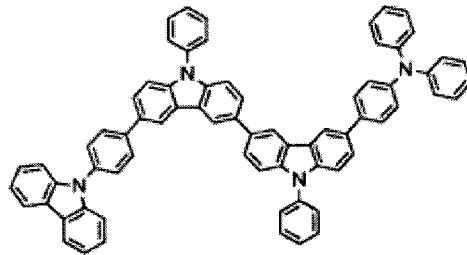
[156]



[157]

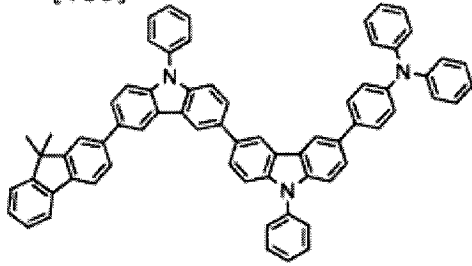


[158]

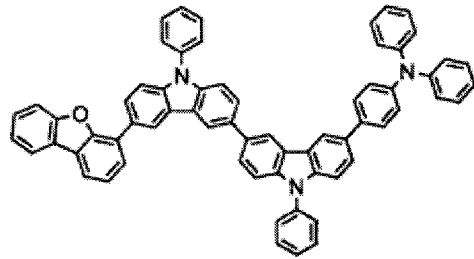


[0062]

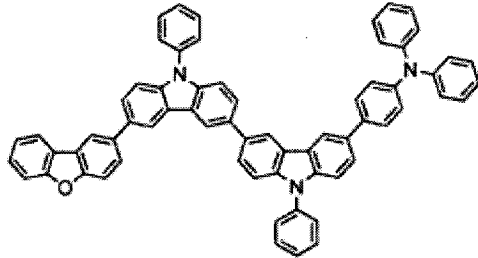
[159]



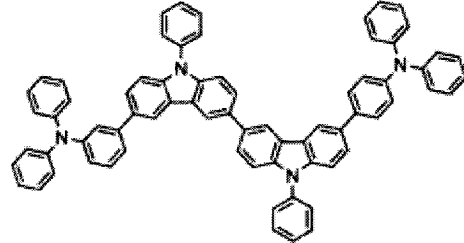
[160]



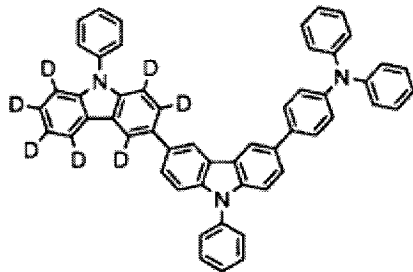
[161]



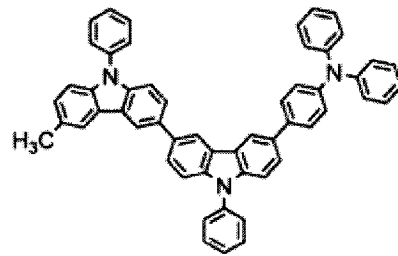
[162]



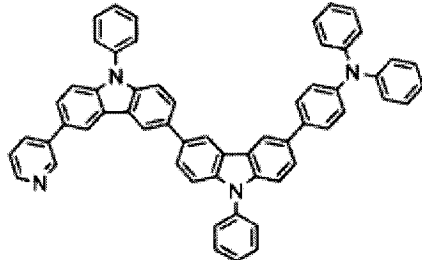
[163]



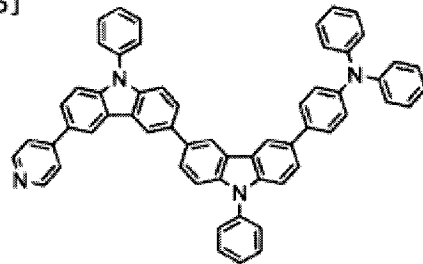
[164]



[165]

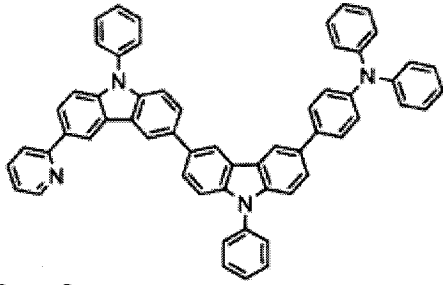


[166]

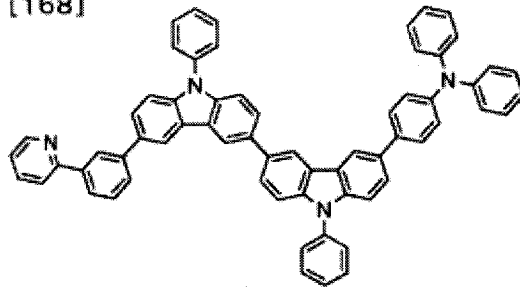


[0063]

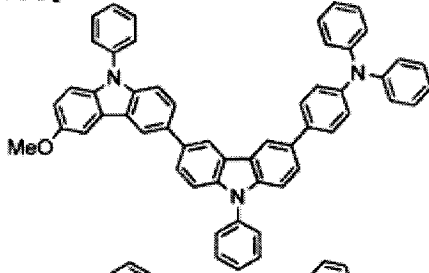
[167]



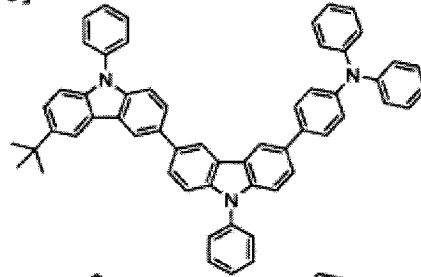
[168]



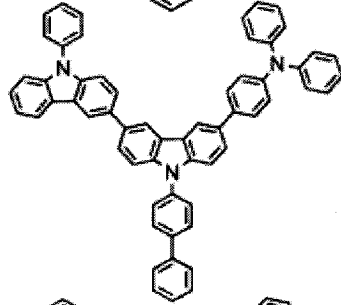
[169]



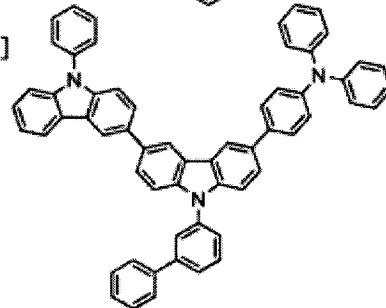
[170]



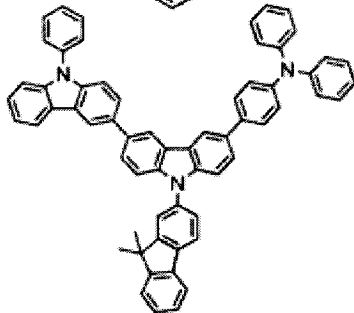
[171]



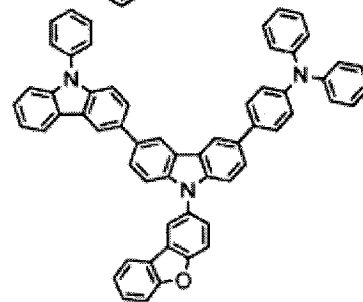
[172]



[174]

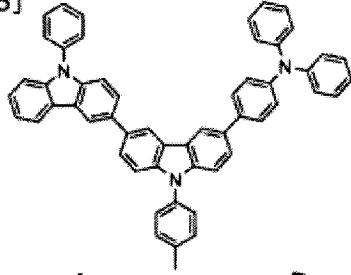


[175]

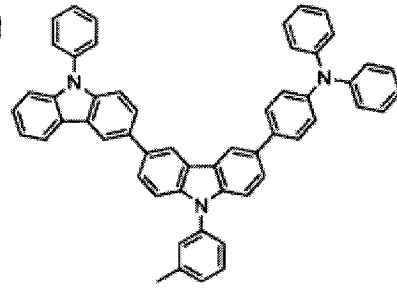


[0064]

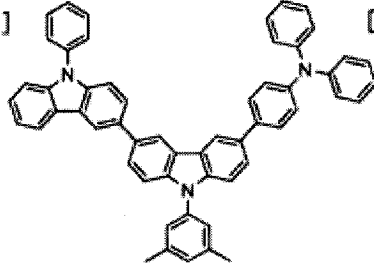
[176]



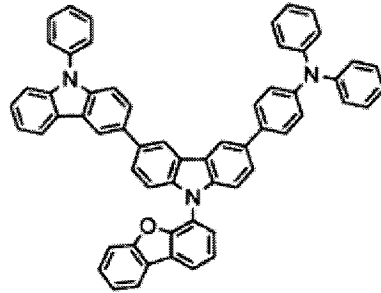
[177]



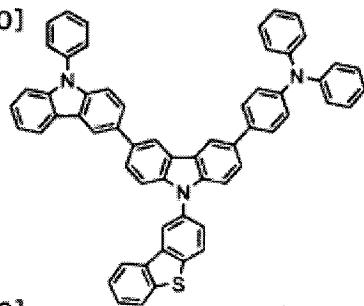
[178]



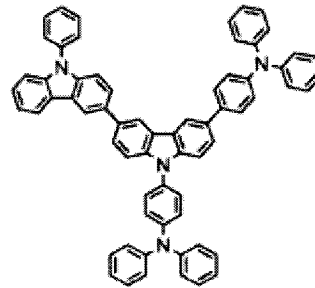
[179]



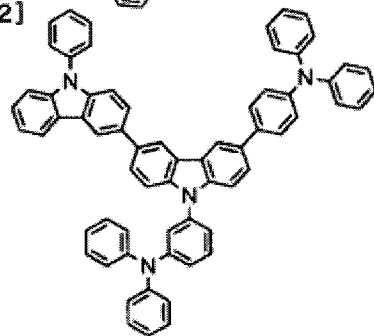
[180]



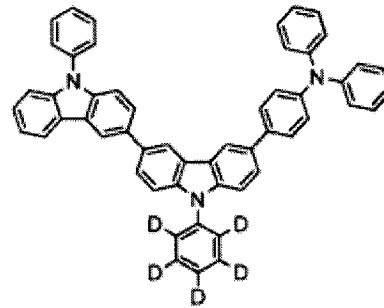
[181]



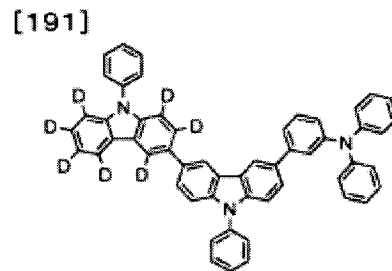
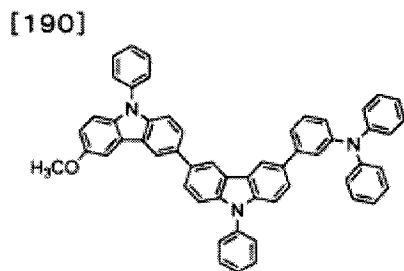
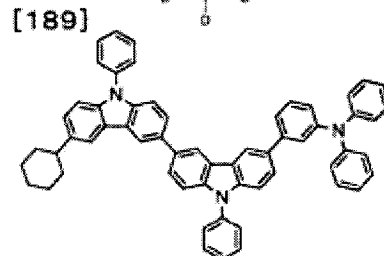
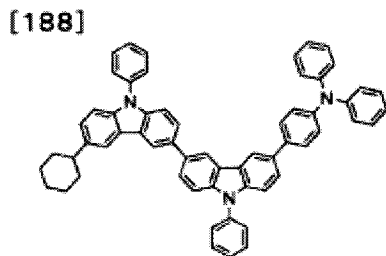
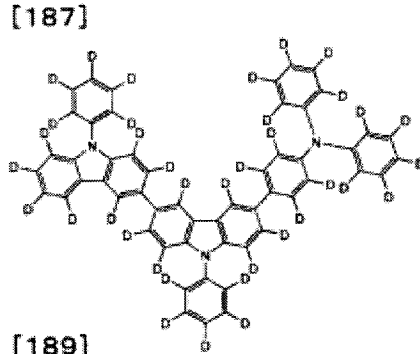
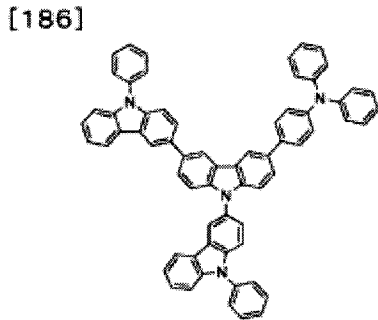
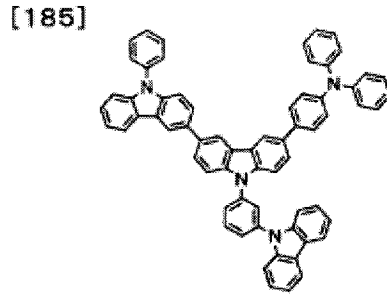
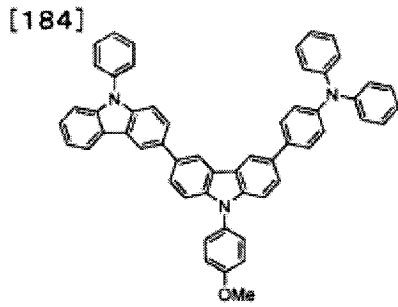
[182]



[183]



[0065]



[0066] 通式 (1) 表示的化合物可以利用公知的方法制备。例如,首先利用 9 位被取代的咪唑的二溴化物、与 9 位被取代的咪唑的单硼酸的铃木偶合反应,合成咪唑二聚物的单溴化物。另一方面,将三芳基胺的单溴化物转化为单硼酸酯体,通过与上述咪唑二聚物的单溴化物进行铃木偶合反应,能容易地合成通式 (1) 表示的化合物,但制备方法不限于于此。

[0067] 本发明中的通式 (1) 表示的化合物可以用作发光元件材料。此处本发明中的发光元件材料,是指发光元件的任意层中使用的材料,如下所述,除空穴注入层、空穴输送层、发光层及 / 或电子输送层中使用的材料之外,还包括阴极的保护膜中使用的材料。通过将本发明中的通式 (1) 表示的化合物用于发光元件的任意层,可以得到能获得高发光效率、且耐久性优异的发光元件。

[0068] 接着,对本发明的发光元件的实施方式进行详细地说明。本发明的发光元件具有阳极、阴极、及存在于阳极和阴极之间的有机层,该有机层通过电能发光。

[0069] 上述发光元件中的阳极和阴极之间的层结构,除仅由发光层构成的结构之外,还可以举出下述层合结构:1) 发光层 / 电子输送层、2) 空穴输送层 / 发光层、3) 空穴输送层 /

发光层 / 电子输送层、4) 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层、5) 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层、6) 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层。另外,上述各层可以分别为单层、多层中的任一种。

[0070] 通式 (1) 表示的化合物可以在发光元件中用于上述任意层,但特别优选用于空穴输送层。

[0071] 本发明的发光元件中,阳极和阴极的作用在于供给为了元件的发光所需的充分的电流,为了获取光,优选阳极和阴极的至少一方为透明或半透明。通常将形成于基板上的阳极作为透明电极。

[0072] 阳极中使用的材料只要是可以有效地向有机层中注入空穴的材料、且为了获取光而为透明或半透明即可,不特别限定于氧化锌、氧化锡、氧化铟、氧化锡铟 (ITO)、氧化锌铟 (IZO) 等导电性金属氧化物;或者金、银、铬等金属;碘化铜、硫化铜等无机导电性物质;聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性聚合物等,但优选使用 ITO 玻璃或奈塞玻璃。上述电极材料可以单独使用,也可以将多种材料层合或混合进行使用。透明电极的电阻只要可以供给元件发光所需的充分的电流即可,所以没有限定,但从元件的消耗电力的观点考虑,优选为低电阻。例如只要为 $300 \Omega / \square$ 以下的 ITO 基板则可以作为元件电极发挥作用,目前,也可以供给 $10 \Omega / \square$ 左右的基板,因此特别优选使用 $20 \Omega / \square$ 以下的低电阻的基板。ITO 的厚度可以根据电阻值任意选择,通常多以 $50 \sim 300\text{nm}$ 之间的厚度进行使用。

[0073] 另外,为了保持发光元件的机械强度,优选在基板上形成发光元件。基板优选使用钠玻璃和无碱玻璃等玻璃基板。玻璃基板的厚度只要具有充分的厚度以保持机械强度即可,因此只要为 0.5mm 以上则是充分的。对于玻璃的材质,由于从玻璃中溶出离子少较好,所以优选为无碱玻璃。或者,因为实施了 SiO_2 等隔离涂层的钠钙玻璃 (soda-lime glass) 也已经市售,所以还可以使用此钠钙玻璃。进而,如果第一电极稳定地发挥功能,则基板也不必为玻璃,例如也可以在塑料基板上形成阳极。ITO 膜形成方法不特别限制于电子束法、溅射法及化学反应法等。

[0074] 阴极中使用的材料,只要为能够高效地向发光层中注入电子的物质即可,没有特别限定。通常优选铂、金、银、铜、铁、锡、铝、铟等金属;或这些金属和锂、钠、钾、钙、镁等低功函数金属形成的合金和多层层合等。其中,作为主成分,从电阻值、成膜容易性、膜的稳定性、发光效率等方面考虑优选铝、银、镁。特别是由镁和银构成时,易于进行本发明中的向电子输送层及电子注入层的电子注入,能实现低电压驱动,故优选。

[0075] 进而,为了保护阴极,作为优选例可以举出下述方法:将铂、金、银、铜、铁、锡、铝及铟等金属、或使用这些金属的合金、二氧化硅、二氧化钛及氮化硅等无机物、聚乙烯醇、聚氯乙烯、烃类高分子化合物等有机高分子化合物层合在阴极上作为保护膜层。但是,为从阴极侧获取光的元件结构(顶部发光结构)的情况下,保护膜层可以从在可见光区域内具有光透射性的材料中选择。上述电极的制作方法没有特别限制,可以为电阻加热、电子束、溅射、离子镀及涂布等。

[0076] 空穴注入层为在阳极和空穴输送层之间插入的层。空穴注入层为 1 层也可以为多层层合,均可。空穴输送层和阳极之间存在空穴注入层时,不仅可以在更低电压下进行驱动,耐久寿命提高,进而元件的载体均衡性提高,发光效率也提高,故优选。

[0077] 空穴注入层中使用的材料没有特别限定,可以使用例如 4,4'-二(N-(3-甲基苯

基)-N-苯基氨基)联苯(TPD)、4,4'-二(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(NPD)、4,4'-二(N,N'-二(4-联苯基)氨基)联苯(TBDB),二(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯(TPD232)等联苯胺衍生物;4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(1-萘基(苯基)氨基)三苯基胺(1-TNATA)等被称作树状芳基胺的材料组;二(N-芳基咪唑)或二(N-烷基咪唑)等双咪唑衍生物;吡啶衍生物、茈萘类化合物、脘类化合物、苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、噁二唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等杂环化合物、聚合物类中的侧链上具有上述单体的聚碳酸酯和苯乙烯衍生物、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚乙烯咪唑及聚硅烷等。另外,也可以使用通式(1)表示的化合物。其中,从具有比通式(1)表示的化合物低的HOMO能级、顺利地将空穴从阳极注入输送到空穴输送层的观点考虑,较优选使用联苯胺衍生物、树状芳基胺类材料组。

[0078] 上述材料可以单独使用,或者也可以将2种以上材料混合进行使用。另外,也可以将多种材料层合作为空穴注入层。进而,上述空穴注入层由受主性化合物单独构成,或在上述空穴注入材料中掺杂受主性化合物使用时,可以更明显地得到上述效果,故较优选。所谓受主性化合物,在以单层膜形式使用时是指与接触的空穴输送层形成电荷移动络合物的材料、在掺杂使用时是指与构成空穴注入层的材料形成电荷移动络合物的材料。使用上述材料时,可以得到下述效果,即,空穴注入层的导电性提高,有利于元件的驱动电压进一步降低,发光效率提高,耐久寿命提高等。

[0079] 作为受主性化合物的例子,可以举出氯化铁(III)、氯化铝、氯化镓、氯化铟、氯化铊等金属氯化物;氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化钨等金属氧化物;三(4-溴苯基)六氯铈酸铵(TBPAH)等电荷移动络合物。另外,还优选使用在分子内具有硝基、氰基、卤素或三氟甲基的有机化合物、醌类化合物、酸酐类化合物、和富勒烯等。作为上述化合物的具体例,可以举出六氰基丁二烯、六氰基苯、四氰基乙烯、四氰基醌二甲烷(Tetracyanoquinodimethane, TCNQ)、四氟四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、对-四氟苯醌、对-四氯苯醌(p-Chloranil)、对-四溴苯醌、对苯醌、2,6-二氯苯醌、2,5-二氯苯醌、四甲基苯醌、1,2,4,5-四氰基苯、邻二氰基苯、对二氰基苯、1,4-二氰基四氟苯、2,3-二氯-5,6-二氰基苯并醌、对二硝基苯、间二硝基苯、邻二硝基苯、对氰基硝基苯、间氰基硝基苯、邻氰基硝基苯、1,4-萘醌、2,3-二氯萘醌、1-硝基萘、2-硝基萘、1,3-二硝基萘、1,5-二硝基萘、9-氰基蒽、9-硝基蒽、9,10-蒽醌、1,3,6,8-四硝基咪唑、2,4,7-三硝基-9-芴酮、2,3,5,6-四氰基吡啶、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、C60、及C70等。

[0080] 其中,金属氧化物和含氰基化合物易于处理、也易于进行蒸镀,所以容易获得上述效果,故为优选。空穴注入层由受主性化合物单独构成的情况、或在空穴注入层中掺杂受主性化合物的情况中的任一种情况下,空穴注入层的构成可以为1层,或者也可以层合多层。

[0081] 空穴输送层为将从阳极注入的空穴输送至发光层的层。空穴输送层的构成可以为单层也可以为将多层层合,均可。

[0082] 由于通式(1)表示的化合物具有5.3~5.5eV的电离电势(蒸镀膜的AC-2(理研计器)测定值)、高三线态能级、高空穴输送性及薄膜稳定性,所以优选用于发光元件的空穴注入层及空穴输送层。另外,由于通式(1)表示的化合物对现有材料即具有联苯胺骨架的空穴输送材料的带隙大,所以LUMO能级高、电子屏蔽性优异。进而,通式(1)表示的化合物优选作为使用三线态发光材料的元件的空穴输送材料使用。其原因在于,作为现有材料

的具有联苯胺骨架的空穴输送材料的三线态能级低,与含有三线态发光性掺杂剂的发光层直接接触时,产生三线态激发能量的泄漏,发光效率降低,但通式(1)表示的化合物具有高三线态能级,不会产生上述问题。

[0083] 另外,通式(1)表示的化合物与作为现有材料的专利文献3所述的化合物组相比,通过将经由连接基团L的胺骨架与咪唑骨架的3位连接,电离电势变小,显示出良好的空穴注入输送性。另外,电子屏蔽性也提高,因此可以得到高效率、长寿命的发光元件。没有连接基团L、胺骨架与咪唑骨架直接连接的情况下,电子屏蔽性降低,耐久寿命恶化。另外,三线态能级也降低,与含有三线态发光性掺杂剂的发光层组合时,会引起发光效率降低。进而,通过形成非对称结构,非晶性提高,薄膜的稳定性提高。

[0084] 由多层空穴输送层构成时,优选含有通式(1)表示的化合物的空穴输送层与发光层直接接触。其原因在于,通式(1)表示的化合物具有高电子屏蔽性,可以防止从发光层流出的电子的侵入。进而,由于通式(1)表示的化合物具有高三线态能级,所以还具有封闭三线态发光材料的激发能量的效果。因此,在发光层中含有三线态发光材料时,含有通式(1)表示的化合物的空穴输送层也优选与发光层直接接触。

[0085] 空穴输送层可以仅由通式(1)表示的化合物构成,或者也可以在不破坏本发明的效果的范围内混合其他材料。上述情况下,作为使用的其他材料,可以举出例如4,4'-二(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯(TPD)、4,4'-二(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(NPD)、4,4'-二(N,N-二(4-联苯基)氨基)联苯(TBDB),二(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯(TPD232)等联苯胺衍生物;4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(1-萘基(苯基)氨基)三苯基胺(1-TNATA)等被称作树状芳基胺的材料组;二(N-芳基咪唑)或二(N-烷基咪唑)等双咪唑衍生物;吡唑啉衍生物、芪类化合物、腺类化合物、苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、噁二唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等杂环化合物;聚合物类中在侧链上具有上述单体的聚碳酸酯及苯乙烯衍生物、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚乙烯咪唑及聚硅烷等。

[0086] 发光层可以为单层或多层,均可,分别由发光材料(主体材料、掺杂剂材料)形成,发光层可以为主体材料何掺杂剂材料的混合物,也可以仅为主体材料,均可。即,本发明的发光元件中,各发光层中,可以仅主体材料或掺杂剂材料发光,或者也可以主体材料和掺杂剂材料均发光。从有效地利用电能、得到高色纯度的发光的观点考虑,优选发光层由主体材料和掺杂剂材料的混合构成。另外,主体材料和掺杂剂材料可以分别为一种,也可以为多种的组合,均可。掺杂剂材料可以包含于全部主体材料中,也可以包含于部分主体材料中,均可。掺杂剂材料可以层合也可以分散,均可。掺杂剂材料可以控制发光色。掺杂剂材料的量过多时引起浓度淬灭(concentration quenching)现象,因此相对于主体材料,优选使用20重量%以下,更优选为10重量%以下。掺杂方法可以通过与主体材料的共蒸镀法形成,也可以预先与主体材料混合后同时进行蒸镀。

[0087] 对于发光材料,除通式(1)表示的化合物之外,还可以使用一直以来作为发光体公知的蒽和芘等稠合环衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝为代表的金属螯合化羟基喹啉酮化合物、联苯乙烯蒽衍生物和联苯乙烯基苯衍生物等联苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑吡啶衍生物、二苯并咪唑衍生物、咪唑衍生物、吲哚并咪唑衍

生物、聚合物类中,可以使用聚对苯乙炔 (poly(phenylene vinylene)) 衍生物、聚对苯撑衍生物、以及聚噻吩衍生物等,没有特别限定。

[0088] 发光材料中含有的主体材料无需仅限于一种化合物,可以将本发明的多种化合物混合使用,或者也可以将其他主体材料的一种以上混合进行使用。作为能够混合的主体材料,没有特别限定,可以使用萘、蒽、菲、芘、蒹、并四苯、苯并 [9,10] 菲、芘、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳基环的化合物及其衍生物、N, N' - 二萘基 -N, N' - 二苯基 -4,4' - 二苯基 -1,1' - 二胺等芳香族胺衍生物、以三 (8- 羟基喹啉) 铝 (III) 维代表的金属螯合化羟基喹啉酮化合物、联苯乙烯基苯衍生物等联苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噁二唑吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咔唑衍生物、吡啶并咔唑衍生物、三嗪衍生物、聚合物类中,可以使用聚对苯乙炔衍生物、聚对苯撑衍生物、聚芴衍生物、聚乙烯咔唑衍生物、聚噻吩衍生物等,没有特别限定。其中,作为发光层进行三线态发光 (磷光发光) 时使用的主体,可以优选使用金属螯合化羟基喹啉酮化合物、二苯并呋喃衍生物、咔唑衍生物、吡啶并咔唑衍生物、三嗪衍生物等。

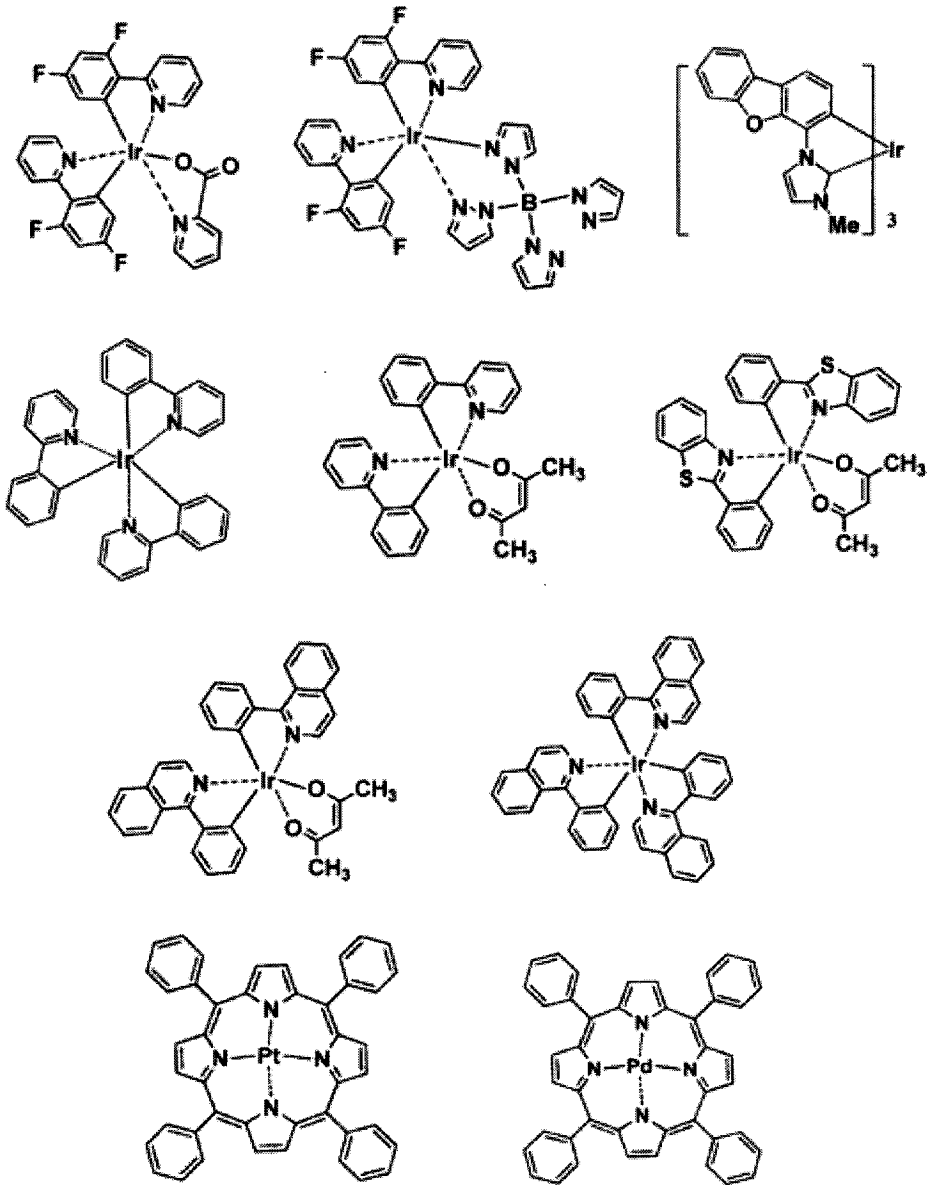
[0089] 作为用作掺杂剂材料的三线态发光材料,优选为含有选自下述金属中的至少一种金属的金属络合物:铱 (Ir)、钌 (Ru)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、铑 (Os)、及铼 (Re)。配体优选具有苯基吡啶骨架或苯基喹啉骨架等含氮芳香族杂环。但是,不限于于此,可以根据所要求的发光色、元件性能、与主体化合物的关系,选择适合的络合物。具体而言,可以举出三 (2- 苯基吡啶) 铱络合物、三 {2-(2- 噻吩基) 吡啶} 铱络合物、三 {2-(2- 苯并噻吩基) 吡啶} 铱络合物、三 (2- 苯基苯并噻唑) 铱络合物、三 (2- 苯基苯并噁唑) 铱络合物、三苯并喹啉铱络合物、二 (2- 苯基吡啶) (乙酰丙酮) 铱络合物、二 {2-(2- 噻吩基) 吡啶} 铱络合物、二 {2-(2- 苯并噻吩基) 吡啶} (乙酰丙酮) 铱络合物、二 (2- 苯基苯并噻唑) (乙酰丙酮) 铱络合物、二 (2- 苯基苯并噁唑) (乙酰丙酮) 铱络合物、二苯并喹啉 (乙酰丙酮) 铱络合物、二 {2-(2,4- 二氟苯基) 吡啶} (乙酰丙酮) 铱络合物、四乙基卟啉铂络合物、{三 (噻吩甲酰三氟丙酮) 单 (1,10- 菲咯啉)} 铑络合物、{三 (噻吩甲酰三氟丙酮) 单 (4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉)} 铑络合物、{三 (1,3- 二苯基 -1,3- 丙二酮) 单 (1,10- 菲咯啉)} 铑络合物、三乙酰基丙酮铱络合物等。另外,还优选使用日本特开 2009-130141 号中公开的磷光掺杂剂。不限于于此,但从易于得到高效率发光的方面考虑,优选使用铱络合物或铂络合物。

[0090] 作为掺杂剂材料使用的上述三线态发光材料可以在发光层中仅分别含有一种,也可以将二种以上混合进行使用。使用二种以上三线态发光材料时,相对于主体材料,掺杂剂材料的总重量优选为 20 重量%以下。

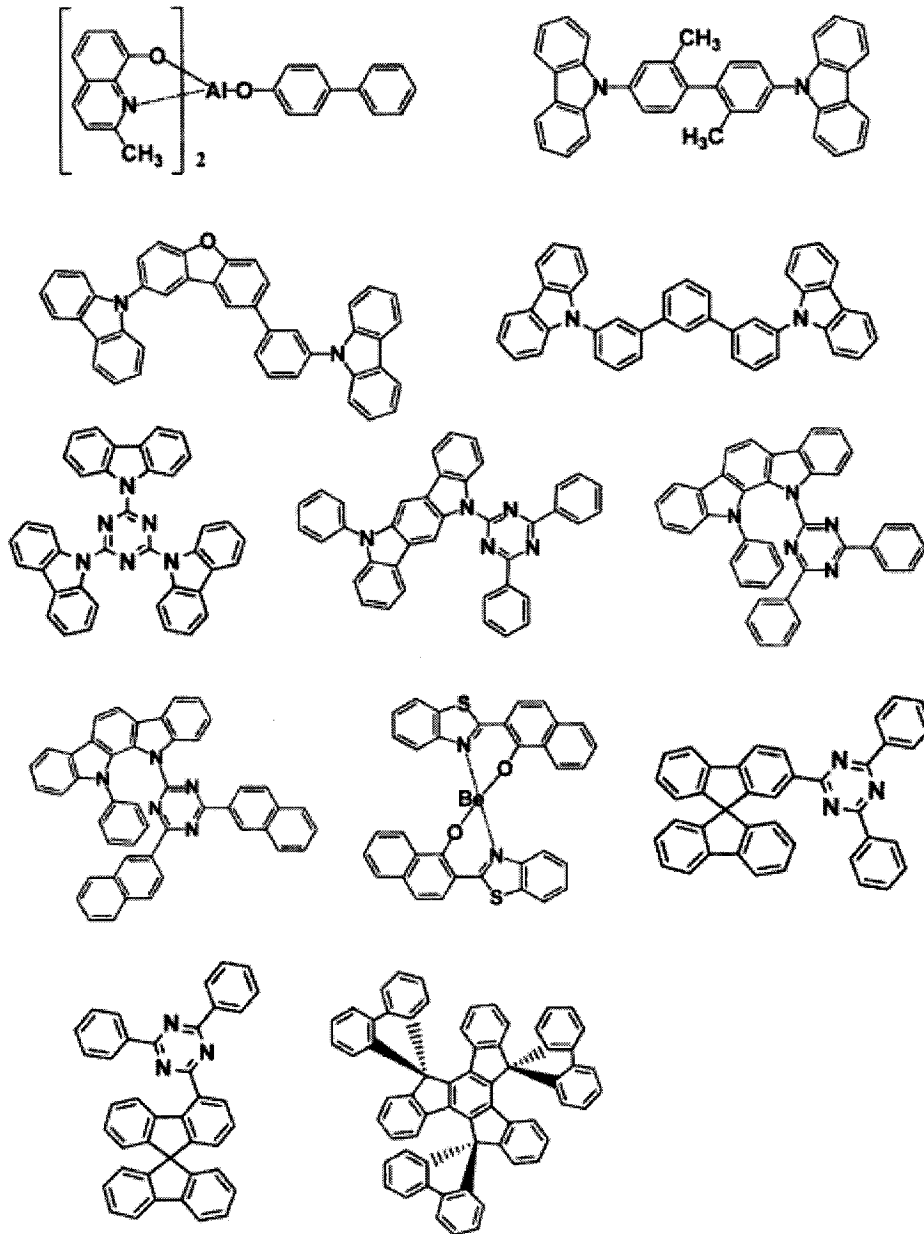
[0091] 另外,发光层中除上述主体材料及三线态发光材料之外,还可以进一步含有用于调节发光层内的载体均衡性和用于使发光层的层结构稳定化的第 3 成分。其中,作为第 3 成分,选择下述材料,即,在由具有上述咔唑骨架的化合物构成的主体材料及由三线态发光材料构成的掺杂剂材料之间不引起相互作用的材料。

[0092] 作为三线态发光体系中的优选的主体及掺杂剂,没有特别限定,具体地可以举出以下例子。

[0093]



[0094]



[0095] 本发明中,电子输送层为从阴极注入电子、进而输送电子的层。电子输送层优选电子注入效率高,高效地输送被注入的电子。因此,电子输送层要求为:电子亲和力大、且电子迁移率大、进而稳定性优异、在制备时及使用难以产生形成阱的杂质的物质。特别是膜厚较厚地进行层合时,低分子量的化合物发生结晶化等,膜质易于劣化,因此优选保持稳定的膜质的分子量 400 以上的化合物。但是,考虑到空穴和电子的输送平衡时,如果电子输送层主要发挥如下作用,即,能有效地阻止来自阳极的空穴不再结合地向阴极流动,则即使由电子输送能力没有如此高的材料构成时,提高发光效率的效果也与由电子输送能力高的材料构成的情况相同。因此,本发明中的电子输送层中作为同义物也包括能够有效地阻止空穴的运动的空穴阻止层。

[0096] 作为电子输送层中使用的电子输送材料,可以举出萘、蒽等稠合多环芳香族衍生物、以 4,4'-二(二苯基乙烯基)联苯为代表的苯乙烯基类芳香环衍生物、蒽醌和联苯醌等醌衍生物、氧化膦衍生物、三(8-羟基喹啉)铝(III)等羟基喹啉络合物、苯并羟基喹啉络合物、羟基喹啉络合物、偶氮甲碱络合物、环庚三烯酚酮金属络合物及黄酮醇金属络合物等各

种金属络合物,由于可以降低驱动电压、得到高效率发光,所以电子输送材料优选使用具有杂芳基环结构的化合物,所述杂芳基环结构由选自碳、氢、氮、氧、硅、磷中的元素构成、且含有电子接受性氮。

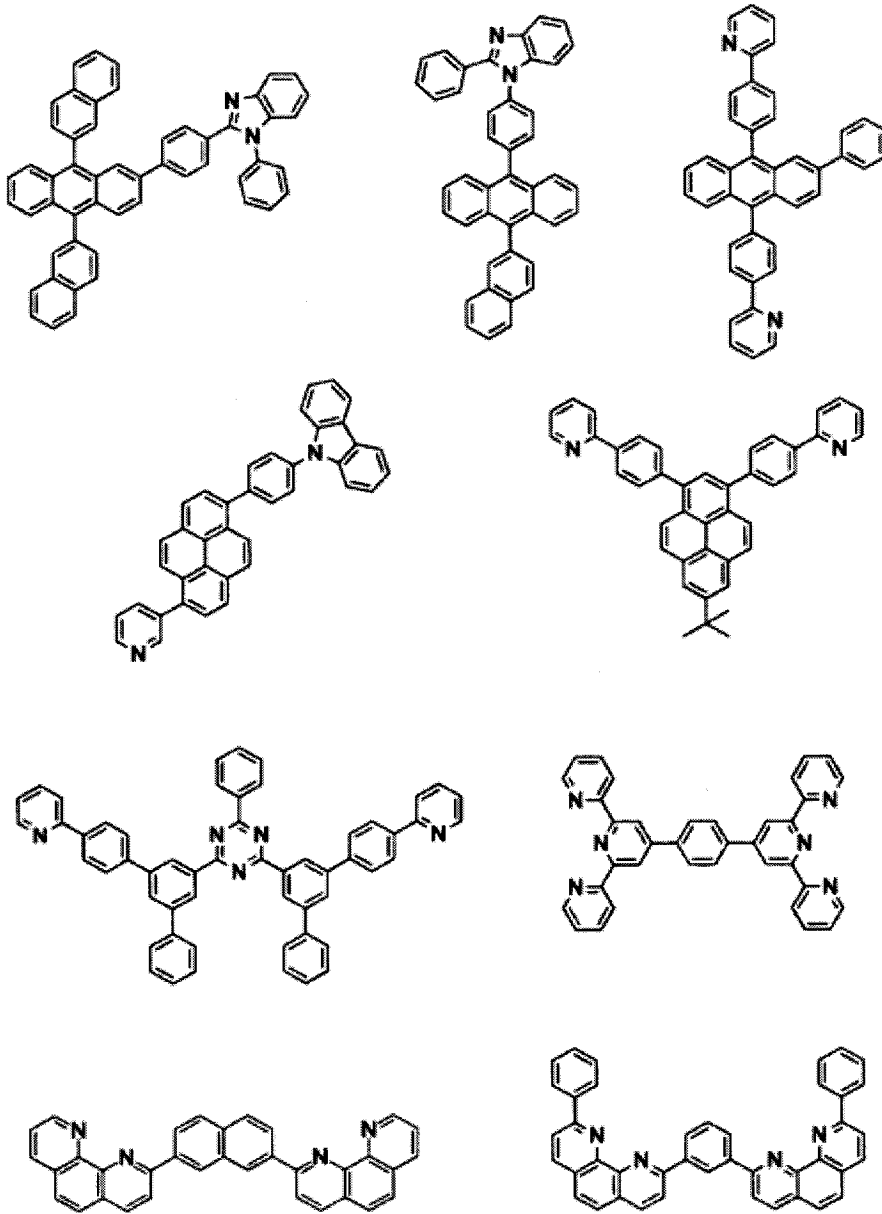
[0097] 此处所谓电子接受性氮,表示与相邻原子之间形成多重键的氮原子。由于氮原子具有高电负性,所以该多重键具有接受电子的性质。因此,含有电子接受性氮的芳香族杂环具有高电子亲和性。具有电子接受性氮的电子输送材料易于接受具有高电子亲和力的来自阴极的电子,能够在更低电压下进行驱动。另外,电子对发光层的供给变多,再结合几率变高,因此发光效率提高。

[0098] 作为含有电子接受性氮的杂芳基环,可以举出例如吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、喹啉环、喹喔啉环、1,5-二氮杂萘环、嘧啶并嘧啶环、苯并喹啉环、菲咯啉环、咪唑环、噁唑环、噁二唑环、三唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、菲并咪唑环等。

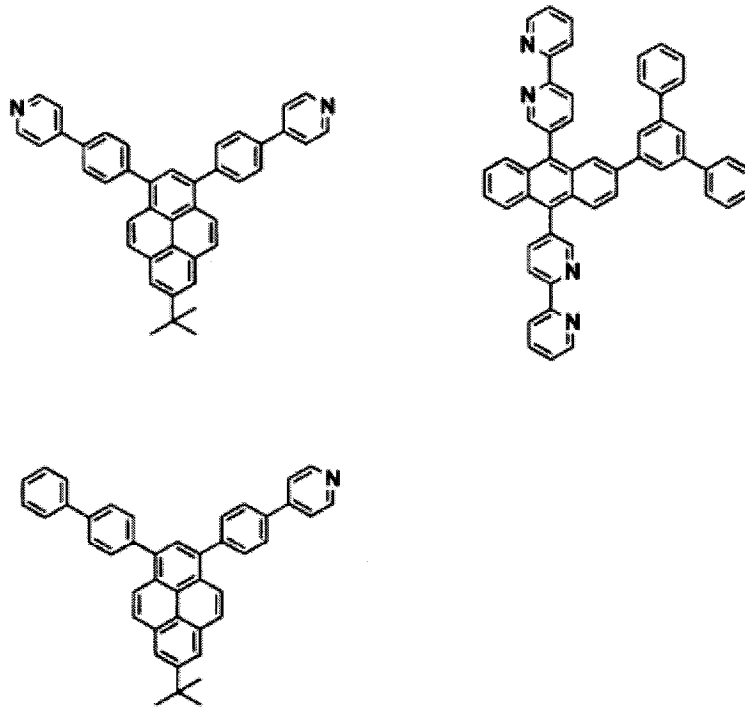
[0099] 作为上述具有杂芳基环结构的化合物,作为优选化合物可以举出例如苯并咪唑衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、吡嗪衍生物、菲咯啉衍生物、喹喔啉衍生物、喹啉衍生物、苯并喹啉衍生物、联吡啶和三吡啶等寡聚吡啶衍生物、喹喔啉衍生物及1,5-二氮杂萘衍生物等。其中,从电子输送能的观点考虑,优选使用三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯等咪唑衍生物、1,3-二[(4-叔丁基苯基)1,3,4-噁二唑基]苯等噁二唑衍生物、N-萘基-2,5-二苯基-1,3,4-三唑等三唑衍生物、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲(Bathocuproin)和1,3-二(1,10-菲咯啉-9-基)苯等菲咯啉衍生物、2,2'-二(苯并[h]喹啉-2-基)-9,9'-螺二芴(spirobifluorene)等苯并喹啉衍生物、2,5-二(6'-(2',2''-联吡啶基))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯等联吡啶衍生物、1,3-二(4'-(2,2':6'2''-三吡啶基))苯等三吡啶衍生物、二(1-萘基)-4-(1,8-(1,5-二氮杂萘)-2-基)苯基氧化膦等1,5-二氮杂萘衍生物。另外,上述衍生物具有稠合多环芳香族骨架时,玻璃化温度提高的同时,电子迁移率也变大,发光元件的低电压化的效果大,故较优选。进而,考虑到提高元件耐久寿命、合成的容易性、原料获得的容易性时,稠合多环芳香族骨架特别优选为蒽骨架、芘骨架或菲咯啉骨架。上述电子输送材料可以单独使用,也可以将2种以上上述电子输送材料混合进行使用,或者也可以将一种以上其他电子输送材料与上述电子输送材料混合进行使用。

[0100] 作为优选的电子输送材料,没有特别限定,具体地可以举出以下例子。

[0101]



[0102]



[0103] 上述电子输送材料可以单独使用,也可以将 2 种以上上述电子输送材料混合进行使用,或者将一种以上其他电子输送材料与上述电子输送材料混合进行使用。另外,还可以含有施主性化合物。此处,施主性化合物,是指通过改善电子注入势垒,易于从阴极或电子注入层向电子输送层注入电子、进而提高电子输送层的导电性的化合物。

[0104] 作为施主性化合物的优选例,可以举出碱金属、含有碱金属的无机盐、碱金属和有机物的络合物、碱土类金属、含有碱土类金属的无机盐或碱土类金属和有机物的络合物等。作为碱金属、碱土类金属的优选种类,可以举出低功函数、且电子输送能提高效果大的锂、钠、钾、铷、铯等碱金属、及镁、钙、钪、钡等碱土类金属。

[0105] 另外,从易于进行真空中的蒸镀、且操作优异的方面考虑,与金属单体相比,优选为无机盐、或与有机物形成的络合物的状态。进而,从易于在大气中进行操作,易于控制添加浓度的方面考虑,较优选处于与有机物形成的络合物的状态。作为无机盐的例子,可以举出 LiO 、 Li_2O 等氧化物、氮化物、 LiF 、 NaF 、 KF 等氟化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等碳酸盐等。另外,作为碱金属或碱土类金属的优选例,从能得到大的低电压驱动效果的观点考虑,可以举出锂、铯。另外,作为与有机物形成的络合物中的有机物的优选例,可以举出羟基喹啉、苯并羟基喹啉、吡啶基苯酚、黄酮醇、羟基咪唑并吡啶、羟基苯并唑、羟基三唑等。其中,从发光元件的低电压化效果更大的观点考虑,优选碱金属和有机物形成的络合物,进而从合成的容易性、热稳定性的观点考虑,较优选锂和有机物形成的络合物,特别优选能够比较廉价地购买到的羟基喹啉锂。

[0106] 电子输送层的电离电势没有特别限定,优选为 5.8eV 以上 8.0eV 以下,较优选为 6.0eV 以上 7.5eV 以下。

[0107] 构成发光元件的上述各层的形成方法为电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅射、分子层合法、涂布法等,没有特别限定,但考虑到元件特性,通常优选电阻加热蒸镀或者电子束蒸

镀。

[0108] 有机层的厚度还受到发光物质的电阻值的影响,所以无法限定,但优选为 1 ~ 1000nm。发光层、电子输送层、空穴输送层的膜厚分别优选为 1nm 以上 200nm 以下,更优选为 5nm 以上 100nm 以下。

[0109] 本发明的发光元件具有将电能转换为光的功能。此处,作为电能主要使用直流电流,但也可以使用脉冲电流及交流电流。电流值及电压值没有特别限定,但考虑到元件的耗电及寿命,应选择能够以尽量低的能量得到最大亮度的方式。

[0110] 本发明的发光元件优选用作以例如矩阵及 / 或者段形 (segment) 方式进行显示的显示器。

[0111] 矩阵方式中,用于显示的像素以格状及嵌镶状等二维方式进行配置,以像素的集合的方式显示文字及图像。像素的形状及大小根据用途而决定。例如个人电脑、监控器、电视的图像及文字显示中,通常可以使用一边为 300 μ m 以下的四边形像素,另外,为显示面板之类大型显示器时,则使用一边为 mm 量级的像素。单色显示时将相同颜色的像素排列即可,彩色显示时排列红、绿及蓝的像素进行显示。上述情况下,其排列方式存在典型的三角形和条纹形。该矩阵的驱动方法可以为线顺序驱动方法及有源矩阵 (active matrix) 中任一种。虽然线顺序驱动中发光元件的结构简单,但考虑到动作特性时,有时优选有源矩阵,因此驱动方法也必须根据用途而分别使用。

[0112] 本发明中的段形方式是指,形成图案使预先确定的信息进行显示,通过该图案的配置使确定的区域发光的方式。例如可以举出电子表及温度计中的时刻及温度表示、音频机器及电磁烹调器等动作状态显示及汽车的面板显示等。上述矩阵显示及段形显示可以在相同面板中共存。

[0113] 本发明的发光元件,也优选用作各种设备等的背光灯。背光灯主要用于提高不能自己发光的显示装置的可见性,可以用于液晶显示装置、表、音频装置、汽车面板、表示板及标记等。本发明的发光元件特别优选用于液晶显示装置用途的背光灯、尤其是其中正进行薄型化研究的个人电脑用途的背光灯,能够提供与现有背光灯相比薄且轻质的背光灯。

[0114] 实施例

[0115] 以下给出实施例说明本发明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,下述各实施例中化合物的编号是指上面记载的化合物的编号。

[0116] 合成例 1

[0117] 化合物 [71] (HT-1) 的合成

[0118] 在氮气流下,将 3,6-二溴苯基咪唑 20.9g、苯基咪唑-3-硼酸 15.0g、双(三苯基膦)二氯化钨(II) 366mg、1M 碳酸钠水溶液 105ml、二甲氧基乙烷 260ml 的混合溶液回流 5 小时。冷却至室温后,用甲苯萃取。将有机层用水清洗 2 次,用硫酸镁干燥后,蒸发。将所得浓缩物用硅胶色谱法精制,真空干燥后,得到 13.5g 6-溴-9,9'-H-3,3'-联咪唑。

[0119] 接着,在氮气流下,将 6-溴-9,9'-H-3,3'-联咪唑 5.3g、4-(二苯基氨基)苯基硼酸 3.0g、双(三苯基膦)二氯化钨(II) 66mg、1M 碳酸钠水溶液 21ml、二甲氧基乙烷 47ml 的混合溶液回流 5 小时。冷却至室温后,注入水,进行过滤,将过滤得到的固体进行真空干燥。将所得固体用硅胶色谱法精制,真空干燥后,用甲苯萃取。将有机层用水清洗 2 次,用硫酸镁干燥后,蒸发。将所得浓缩物用硅胶色谱法精制后,用甲苯和甲醇的混合溶剂进行重结晶

2次,真空干燥后,得到1.3g白色粉末。

[0120] 所得粉末的¹H-NMR分析结果如下所述,确认了上述得到的白色结晶为化合物[71](HT-1)。

[0121] ¹H-NMR(CDCl₃(d = ppm)) :7.04-7.14(m,8H),7.30-7.61(m,12H)7.67-7.89(m,11H),7.91(d,2H,9.99),8.39(d,1H,d = 7.83Hz),8.72(m,2H,d = 1.62),8.82(d,1H,d = 1.35)。

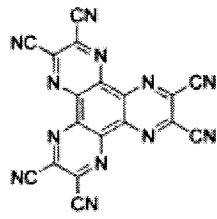
[0122] 需要说明的是,上述化合物[71],使用油扩散泵在 1×10^{-3} Pa的压力下、于约350℃进行升华精制后作为发光元件材料使用。HPLC纯度(测定波长254nm处的面积%) 在升华精制前为99.8%,升华精制后为99.9%。

[0123] 实施例1

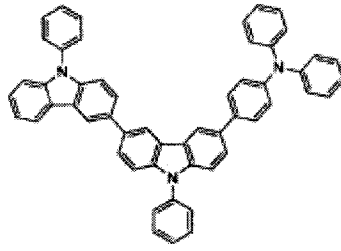
[0124] 将堆积了165nm的ITO透明导电膜的玻璃基板(Geomatec(株)制、11Ω/□、溅射物)切成38×46mm,进行蚀刻。将所得基板用“Semico Clean56”(商品名、Furuuchi化学(株)制)进行超声波清洗15分钟,之后用超纯水清洗。在即将制作元件前,将上述基板进行UV-臭氧处理1小时,设置于真空蒸镀装置内,进行排气直至装置内的真空度为 5×10^{-4} Pa以下。通过电阻加热法,将HI-1蒸镀10nm作为空穴注入层。接着,将HT-1蒸镀60nm作为空穴输送层。然后,作为发光层,使用化合物H-1作为主体材料,使用化合物D-1作为掺杂剂材料,蒸镀成厚度40nm且使掺杂剂材料的掺杂浓度为5重量%。然后,作为电子输送层,层合厚度20nm的化合物E-1。

[0125] 然后,蒸镀氟化锂使其为0.5nm,蒸镀铝使其为60nm作为阴极,制作5×5mm见方的元件。此处所谓膜厚,是指晶体振荡式膜厚监控器显示值。在10mA/cm²下直流驱动上述发光元件,结果得到驱动电压4.8V、外部量子效率4.8%的蓝色发光。将上述元件设定为初期亮度1000cd/m²,测定耐久寿命,结果从初期亮度减少20%的时间为450小时。需要说明的是,化合物HI-1、HT-1、H-1、D-1、E-1为以下所示的化合物。

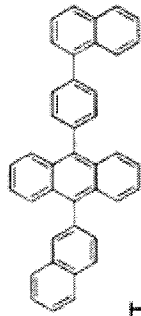
[0126]



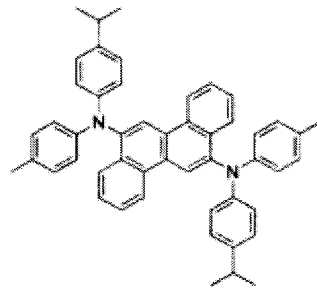
HI-1



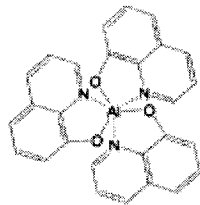
HT-1



H-1



D-1

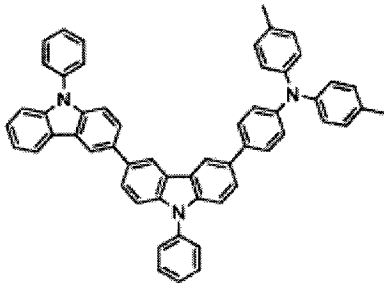


E-1

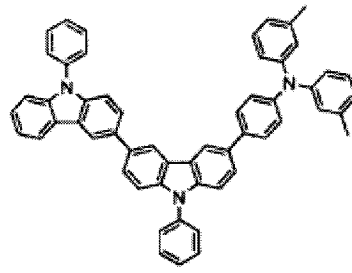
[0127] 实施例 2 ~ 19

[0128] 除使用表 1 所示的材料作为空穴输送层之外,与实施例 1 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 1。需要说明的是,HT-2 ~ HT-19 为以下所示的化合物。

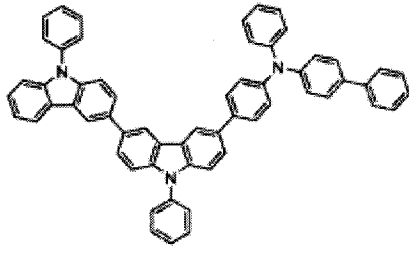
[0129]



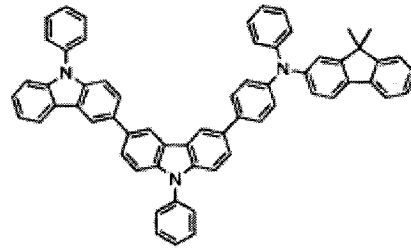
HT-2



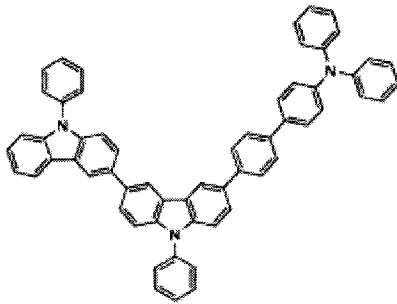
HT-3



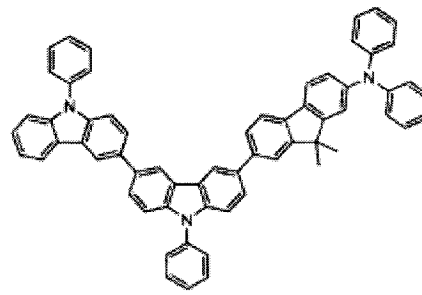
HT-4



HT-5

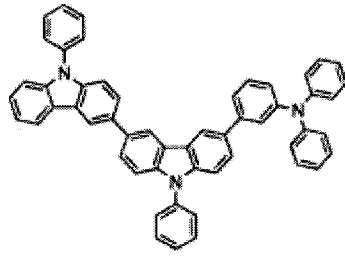


HT-6

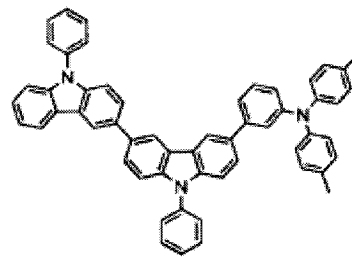


HT-7

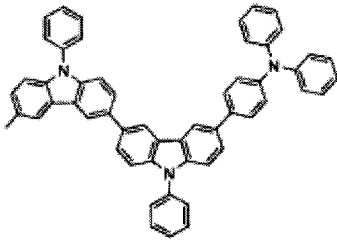
[0130]



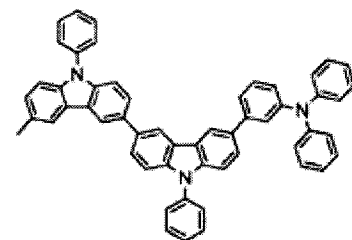
HT-8



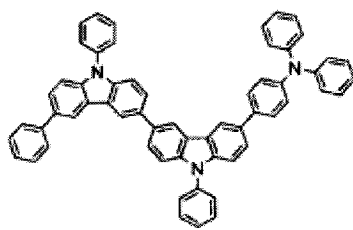
HT-9



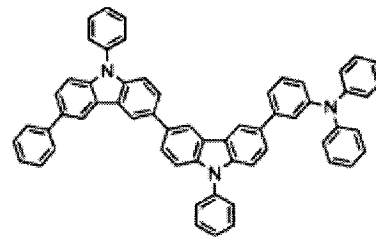
HT-10



HT-11

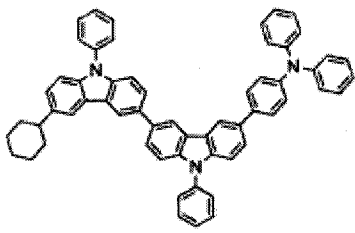


HT-12

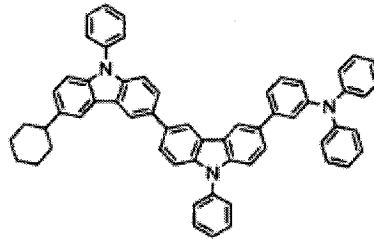


HT-13

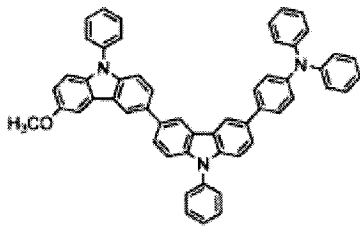
[0131]



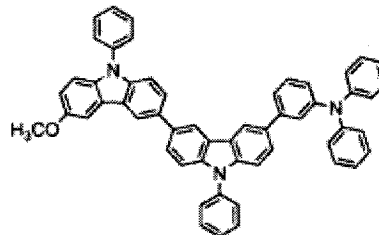
HT-14



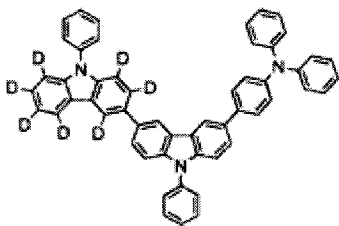
HT-15



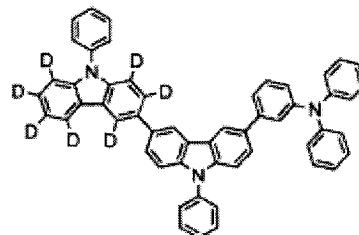
HT-16



HT-17



HT-18

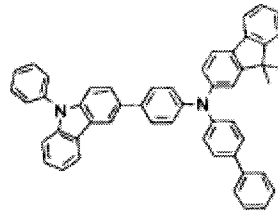


HT-19

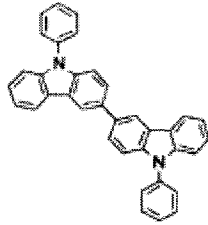
[0132] 比较例 1 ~ 7

[0133] 除使用表 1 所示的材料作为空穴输送层之外,与实施例 1 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 1。需要说明的是,HT-20 ~ HT-26 为以下所示的化合物。

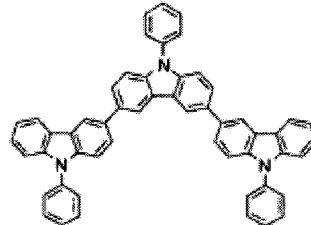
[0134]



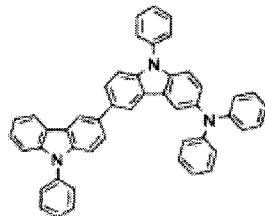
HT-20



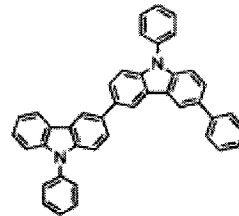
HT-21



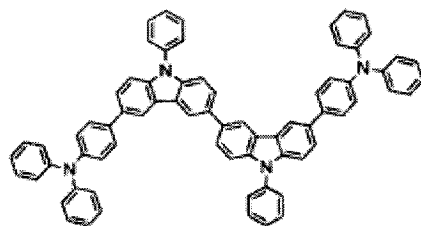
HT-22



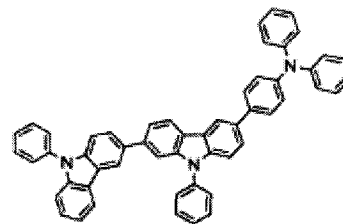
HT-23



HT-24



HT-25



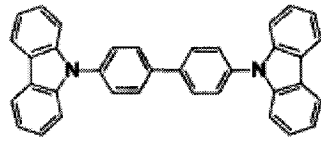
HT-26

[0135] 实施例 20

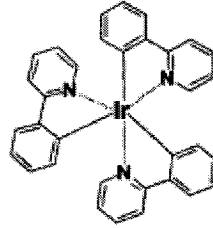
[0136] 将堆积了 165nm 的 ITO 透明导电膜的玻璃基板 (Geomatec (株) 制、 $11 \Omega / \square$ 、溅射物) 切成 $38 \times 46 \text{mm}$, 进行蚀刻。将所得基板用“Semico Clean56” (商品名、Furuuchi 化学 (株) 制) 进行超声波清洗 15 分钟, 之后用超纯水清洗。在即将制作元件前, 将上述基板进行 UV-臭氧处理 1 小时, 设置于真空蒸镀装置内, 进行排气直至装置内的真空度为 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下。通过电阻加热法, 将 HI-1 蒸镀为 10nm 作为空穴注入层。接着, 将 HT-1 蒸镀为 60nm 作为空穴输送层。然后, 作为发光层, 将化合物 H-2 用于主体材料, 将化合物 D-2 用于掺杂剂材料, 掺蒸镀为 40nm 的厚度使掺杂剂材料的掺杂浓度为 10 重量%。然后, 作为电子输送层, 层合厚度 20nm 的化合物 E-2。

[0137] 然后, 蒸镀氟化锂使其为 0.5nm, 蒸镀铝使其为 60nm 作为阴极, 制作 $5 \times 5 \text{mm}$ 见方的元件。此处所谓膜厚, 是指晶体振荡式膜厚监控器显示值。在 $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ 下直流驱动上述发光元件, 结果得到驱动电压 3.7V、外部量子效率 13.5% 的绿色发光。将上述元件设定为初期亮度 $1000 \text{cd}/\text{m}^2$, 测定耐久寿命, 结果从初期亮度减少 20% 的时间为 250 小时。需要说明的是, 化合物 H-2、D-2、E-2 为以下所示的化合物。

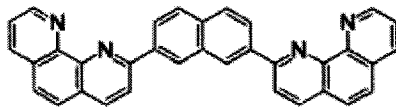
[0138]



H-2



D-2



E-2

[0139] 实施例 21 ~ 38

[0140] 除使用表 2 所示的材料作为空穴输送层之外,与实施例 20 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 2。

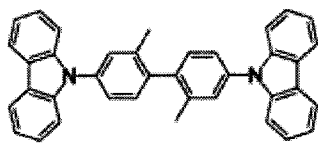
[0141] 比较例 8 ~ 14

[0142] 除使用表 2 所示的化合物作为空穴输送层之外,与实施例 20 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 2。

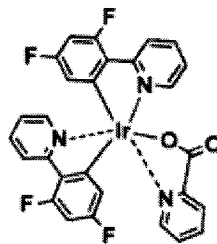
[0143] 实施例 39 ~ 57

[0144] 除使用表 3 所示的材料作为空穴输送层、主体材料、掺杂剂材料之外,与实施例 20 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 3。需要说明的是,化合物 H-3、D-3 为以下所示的化合物。

[0145]



H-3



D-3

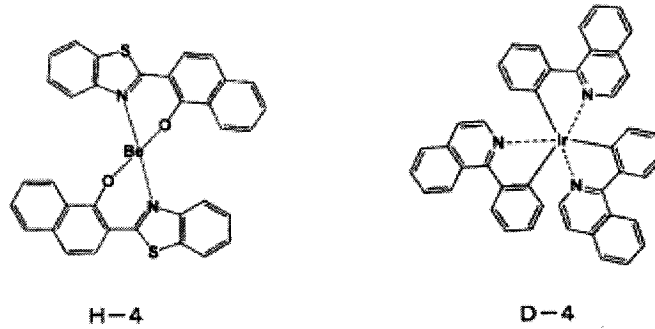
[0146] 比较例 15 ~ 21

[0147] 除使用表 3 所示的化合物作为空穴输送层、主体材料、掺杂剂材料之外,与实施例 20 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 3。

[0148] 实施例 58 ~ 76

[0149] 除使用表 4 所示的材料作为空穴输送层、主体材料、掺杂剂材料之外,与实施例 20 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 4。需要说明的是,化合物 H-4、D-4 为以下所示的化合物。

[0150]



[0151] 比较例 22 ~ 28

[0152] 除使用表 4 所示的化合物作为空穴输送层、主体材料、掺杂剂材料之外,与实施例 20 同样地制作发光元件,进行评价。结果示于表 3。

[0153] [表 1]

	空穴 输送层	主体 材料	掺杂剂 材料	发光 色	驱动电压 (V)	外部量子 效率 (%)	亮度减少 20% 寿命 (小时)
实施例 1	HT-1	H-1	D-1	蓝	4.8	4.8	450
实施例 2	HT-2	H-1	D-1	蓝	4.7	4.8	440
实施例 3	HT-3	H-1	D-1	蓝	4.7	4.8	430
实施例 4	HT-4	H-1	D-1	蓝	4.9	4.7	430
实施例 5	HT-5	H-1	D-1	蓝	4.9	4.7	430
实施例 6	HT-6	H-1	D-1	蓝	4.9	4.5	440
实施例 7	HT-7	H-1	D-1	蓝	4.9	4.4	430
实施例 8	HT-8	H-1	D-1	蓝	5.0	4.8	440
实施例 9	HT-9	H-1	D-1	蓝	4.9	4.8	430
实施例 10	HT-10	H-1	D-1	蓝	4.8	4.7	435
实施例 11	HT-11	H-1	D-1	蓝	4.9	4.8	440
实施例 12	HT-12	H-1	D-1	蓝	4.9	4.8	430
实施例 13	HT-13	H-1	D-1	蓝	4.9	4.9	430
实施例 14	HT-14	H-1	D-1	蓝	4.8	4.8	440
实施例 15	HT-15	H-1	D-1	蓝	4.8	4.8	430
实施例 16	HT-16	H-1	D-1	蓝	4.9	4.6	435
实施例 17	HT-17	H-1	D-1	蓝	4.9	4.7	430
实施例 18	HT-18	H-1	D-1	蓝	4.8	4.8	430
实施例 19	HT-19	H-1	D-1	蓝	4.9	4.9	440
比较例 1	HT-20	H-1	D-1	蓝	5.0	4.3	280
比较例 2	HT-21	H-1	D-1	蓝	5.4	4.0	120
比较例 3	HT-22	H-1	D-1	蓝	5.0	4.3	280
比较例 4	HT-23	H-1	D-1	蓝	5.1	3.8	220
比较例 5	HT-24	H-1	D-1	蓝	5.2	3.9	130
比较例 6	HT-25	H-1	D-1	蓝	5.1	4.0	200
比较例 7	HT-26	H-1	D-1	蓝	5.4	3.8	210

[0154]

[0155] [表 2]

	空穴 输送层	主体 材料	掺杂剂 材料	发光 色	驱动电压 (V)	外部量子 效率 (%)	亮度减少 20% 寿命 (小时)
实施例 20	HT-1	H-2	D-2	绿	3.7	13.5	250
实施例 21	HT-2	H-2	D-2	绿	3.8	13.4	245
实施例 22	HT-3	H-2	D-2	绿	3.9	13.6	251
实施例 23	HT-4	H-2	D-2	绿	3.8	13.5	190
实施例 24	HT-5	H-2	D-2	绿	3.9	13.4	180
实施例 25	HT-6	H-2	D-2	绿	3.9	13.4	180
实施例 26	HT-7	H-2	D-2	绿	3.9	13.4	175
实施例 27	HT-8	H-2	D-2	绿	3.8	13.5	250
实施例 28	HT-9	H-2	D-2	绿	3.8	13.4	245
实施例 29	HT-10	H-2	D-2	绿	3.9	13.6	220
实施例 30	HT-11	H-2	D-2	绿	3.9	13.5	200
实施例 31	HT-12	H-2	D-2	绿	3.9	13.5	250
实施例 32	HT-13	H-2	D-2	绿	3.7	13.6	250
实施例 33	HT-14	H-2	D-2	绿	3.8	13.1	190
实施例 34	HT-15	H-2	D-2	绿	3.9	13.2	180
实施例 35	HT-16	H-2	D-2	绿	3.8	13.2	190
实施例 36	HT-17	H-2	D-2	绿	3.9	13.0	180
实施例 37	HT-18	H-2	D-2	绿	3.8	13.5	250
实施例 38	HT-19	H-2	D-2	绿	3.9	13.6	240
比较例 8	HT-20	H-2	D-2	绿	4.0	8.0	180
比较例 9	HT-21	H-2	D-2	绿	4.6	12.0	140
比较例 10	HT-22	H-2	D-2	绿	4.1	12.2	180
比较例 11	HT-23	H-2	D-2	绿	4.5	8.1	140
比较例 12	HT-24	H-2	D-2	绿	4.5	12.1	110
比较例 13	HT-25	H-2	D-2	绿	4.2	10.2	110
比较例 14	HT-26	H-2	D-2	绿	4.6	11.1	100

[0156]

[0157] [表 3]

[0158]

	空穴 输送层	主体 材料	掺杂剂 材料	发光 色	驱动电压 (V)	外部量子 效率 (%)	亮度减少 20% 寿命 (小时)
实施例 39	HT-1	H-3	D-3	蓝	4.1	13.0	200
实施例 40	HT-2	H-3	D-3	蓝	4.2	13.0	205
实施例 41	HT-3	H-3	D-3	蓝	4.4	12.9	195
实施例 42	HT-4	H-3	D-3	蓝	4.4	12.4	150
实施例 43	HT-5	H-3	D-3	蓝	4.6	12.3	148
实施例 44	HT-6	H-3	D-3	蓝	4.5	12.3	150
实施例 45	HT-7	H-3	D-3	蓝	4.6	12.2	145
实施例 46	HT-8	H-3	D-3	蓝	4.1	13.0	200
实施例 47	HT-9	H-3	D-3	蓝	4.2	13.0	205
实施例 48	HT-10	H-3	D-3	蓝	4.4	12.9	195
实施例 49	HT-11	H-3	D-3	蓝	4.4	12.9	185
实施例 50	HT-12	H-3	D-3	蓝	4.6	12.9	190
实施例 51	HT-13	H-3	D-3	蓝	4.1	12.8	195
实施例 52	HT-14	H-3	D-3	蓝	4.2	12.5	150
实施例 53	HT-15	H-3	D-3	蓝	4.4	12.4	145
实施例 54	HT-16	H-3	D-3	蓝	4.4	12.2	150
实施例 55	HT-17	H-3	D-3	蓝	4.6	12.3	148
实施例 56	HT-18	H-3	D-3	蓝	4.5	12.3	200
实施例 57	HT-19	H-3	D-3	蓝	4.6	12.1	200
比较例 15	HT-20	H-3	D-3	蓝	5.0	8.0	120
比较例 16	HT-21	H-3	D-3	蓝	5.6	11.5	50
比较例 17	HT-22	H-3	D-3	蓝	5.1	11.4	125
比较例 18	HT-23	H-3	D-3	蓝	5.7	6.0	70
比较例 19	HT-24	H-3	D-3	蓝	5.8	11.7	60
比较例 20	HT-25	H-3	D-3	蓝	5.7	10.2	70
比较例 21	HT-26	H-3	D-3	蓝	5.9	10.8	80

[0159] [表 4]

[0160]

	空穴 输送层	主体 材料	掺杂剂 材料	发光 色	驱动电压 (V)	外部量子 效率 (%)	亮度减少 20% 寿命 (小时)
实施例 58	HT-1	H-4	D-4	红	3.7	15.0	350
实施例 59	HT-2	H-4	D-4	红	3.8	15.1	340
实施例 60	HT-3	H-4	D-4	红	3.9	14.9	330
实施例 61	HT-4	H-4	D-4	红	3.8	14.8	300
实施例 62	HT-5	H-4	D-4	红	3.9	14.5	290
实施例 63	HT-6	H-4	D-4	红	3.9	14.9	280
实施例 64	HT-7	H-4	D-4	红	3.9	14.7	270
实施例 65	HT-8	H-4	D-4	红	3.8	14.4	280
实施例 66	HT-9	H-4	D-4	红	3.8	14.6	350
实施例 67	HT-10	H-4	D-4	红	3.9	14.2	290
实施例 68	HT-11	H-4	D-4	红	3.9	14.2	280
实施例 69	HT-12	H-4	D-4	红	3.9	14.3	280
实施例 70	HT-13	H-4	D-4	红	3.7	14.5	280
实施例 71	HT-14	H-4	D-4	红	3.8	14.3	250
实施例 72	HT-15	H-4	D-4	红	3.9	14.7	250
实施例 73	HT-16	H-4	D-4	红	3.8	14.5	280
实施例 74	HT-17	H-4	D-4	红	3.9	14.7	270
实施例 75	HT-18	H-4	D-4	红	3.8	14.6	350
实施例 76	HT-19	H-4	D-4	红	3.9	14.7	350
比较例 22	HT-20	H-4	D-4	红	4.3	11.7	240
比较例 23	HT-21	H-4	D-4	红	4.5	11.8	150
比较例 24	HT-22	H-4	D-4	红	4.2	11.9	250
比较例 25	HT-23	H-4	D-4	红	4.3	11.6	140
比较例 26	HT-24	H-4	D-4	红	4.4	11.4	120
比较例 27	HT-25	H-4	D-4	红	4.5	11.6	140
比较例 28	HT-26	H-4	D-4	红	4.5	11.5	160

专利名称(译)	发光元件材料及发光元件		
公开(公告)号	CN103250264A	公开(公告)日	2013-08-14
申请号	CN201180058120.1	申请日	2011-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	松木真一 田中大作 富永刚		
发明人	松木真一 田中大作 富永刚		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86 C07D209/88		
CPC分类号	H05B33/10 C09K2211/1011 H01L51/5012 C09B57/008 H01L51/0072 C07D209/86 C09K2211/1029 C09B57/00 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0061 H01L51/0059 C09K2211/1014 H01L51/5016 C07D209/88		
代理人(译)	杨宏军 王大方		
优先权	2010290139 2010-12-27 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明所要解决的问题在于尚未发现在有机薄膜发光元件中同时实现低驱动电压、高发光效率以及耐久寿命的技术，本发明的目的在于提供一种有机薄膜发光元件，所述有机薄膜发光元件通过含有通式(1)表示的化合物的发光元件材料，在保持较低的驱动电压的同时，改善了发光效率及耐久寿命。

