



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103797602 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201280044154. X

代理人 苗堃 金世煜

(22) 申请日 2012. 07. 19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/50(2006. 01)

2011-198704 2011. 09. 12 JP

C07D 405/04(2006. 01)

C07D 405/14(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07D 409/14(2006. 01)

2014. 03. 11

C09K 11/06(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2012/068292 2012. 07. 19

WO 2008/029729 A1, 2008. 03. 13,

(87) PCT国际申请的公布数据

EP 2166584 A1, 2010. 03. 24,

W02013/038804 JA 2013. 03. 21

CN 101939296 A, 2011. 01. 05,

(73) 专利权人 新日铁住金化学株式会社

审查员 郭冰冰

地址 日本东京都

(72) 发明人 多田匡志 甲斐孝弘

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

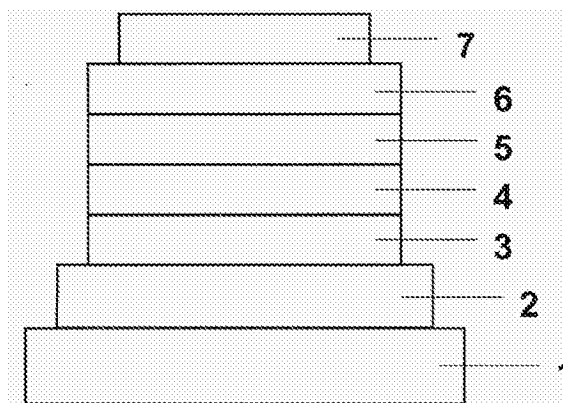
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

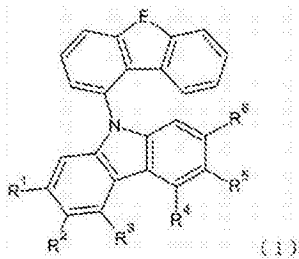
有机电致发光元件

(57) 摘要

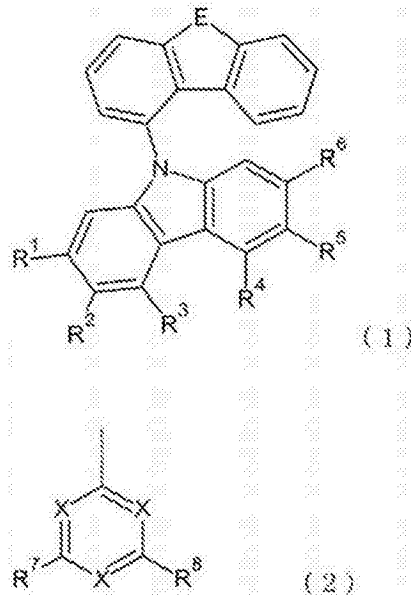
本发明提供一种可改善元件的发光效率、充分确保驱动稳定性并且具有简单构成的有机电致发光元件(有机 EL 元件)。该有机电致发光元件在层叠于基板上的阳极与阴极之间具有发光层, 该发光层含有磷光发光性掺杂剂和由下述式(1)表示的卟啉化合物作为主体材料。式(1)中, E 为氧或硫, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>为氢、烷基、环烷基或者式(2)表示的芳香族基团。式(2)中, X 为 CR<sup>9</sup>或氮。



CN 103797602 B



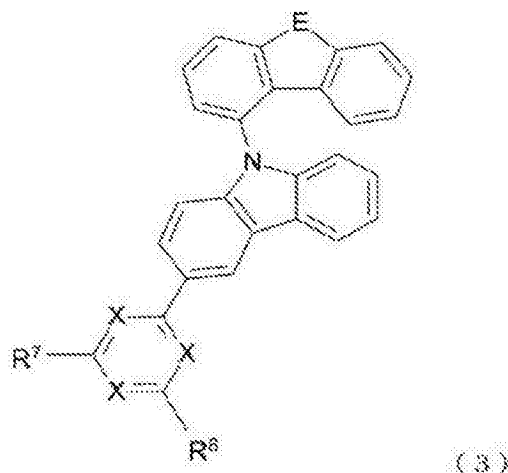
1. 一种有机电致发光元件,在基板上层叠阳极、有机层以及阴极而成,其特征在于,在选自发光层、空穴输送层、电子输送层、空穴阻挡层以及电子阻挡层中的至少一层中含有由通式(1)表示的咪唑化合物,



通式(1)中,R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基、碳原子数3~11的环烷基或者由通式(2)表示的芳香族基团,R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>的至少一个是由通式(2)表示的芳香族基团;X各自独立地表示CR<sup>9</sup>或氮,R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基、碳原子数3~11的环烷基、碳原子数6~18的芳香族烃基或者碳原子数3~17的芳香族杂环基,该芳香族烃基和该芳香族杂环基可以具有取代基;E表示氧或硫。

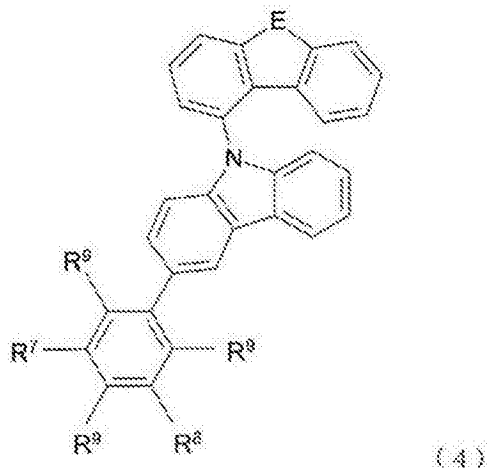
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其中,通式(1)中,R<sup>2</sup>是由通式(2)表示的芳香族基团。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其中,咪唑化合物是由通式(3)表示的咪唑化合物,



通式(3)中,X、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>以及E与通式(1)和(2)中的X、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>以及E同义。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件,其中,咪唑化合物是由通式(4)表示的咪唑化合物,



通式(4)中,  $R^7 \sim R^8$  以及 E 与通式(3)中的  $R^7 \sim R^8$  以及 E 同义;  $R^9$  与  $R^7$  同义, 多个  $R^9$  可以相同也可以不同。

5. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件, 其中, 通式(4)中,  $R^7 \sim R^9$  各自独立地为氢、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 3 ~ 11 的环烷基、碳原子数 6 ~ 18 的未取代的芳香族烃基、碳原子数 3 ~ 17 的未取代的芳香族杂环基、或者在该未取代的芳香族烃基或该未取代的芳香族杂环基上具有取代基的取代芳香族烃基或者取代芳香族杂环基, 该取代基为选自碳原子数 1 ~ 6 的烷基、碳原子数 3 ~ 10 的环烷基、碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 7 的酰基、碳原子数 6 ~ 12 的芳香族烃基或者碳原子数 12 ~ 24 的二芳基氨基中的一种。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 含有咪唑化合物的层是含有磷光发光掺杂剂的发光层。

## 有机电致发光元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用了新的有机电致发光元件用材料的有机电致发光元件,详细而言,涉及对由有机化合物形成的发光层施加电场而放出光的薄膜型器件。

### 背景技术

[0002] 通常,作为有机电致发光元件(以下,称为有机 EL 元件)的最简单的结构是由发光层和夹持该层的一对对置电极构成的。即,在有机 EL 元件中,利用如下现象:在两电极间外加电场时,从阴极注入电子,从阳极注入空穴,这些电子和空穴在发光层中复合,放出光。

[0003] 近年来,对使用了有机薄膜的有机 EL 元件进行了开发。特别是为了提高发光效率,以提高从电极注入载流子的效率为目的进行电极种类的最优化,开发在电极间以薄膜的形式设置由芳香族二胺形成的空穴输送层和由 8-羟基喹啉铝配合物(以下,称为 Alq<sub>3</sub>)形成的发光层而成的元件,从而与以往使用了蒽等单晶的元件相比,发光效率得到了大幅改善,所以在应用于具有自发光·高速响应性的特征的高性能平板的目标中不断发展。

[0004] 另外,作为提高元件的发光效率的尝试,还研究了不使用荧光而使用磷光。虽然以上述设置了由芳香族二胺形成的空穴输送层和由 Alq<sub>3</sub>形成的发光层而成的元件为代表的大多数元件利用了荧光发光,但通过使用磷光发光,即,利用来自三重激发态的发光,期待与以往的使用荧光(单重态)的元件相比,提高 3~4 倍左右的效率。为了达到该目的,研究了将香豆素衍生物、二苯甲酮衍生物制成发光层,但只能得到极低的亮度。另外,作为利用三重态的尝试,研究了使用铕配合物,但这也达不到高效率的发光。近年来,如专利文献 1 所列举的那样,为了发光的高效率化、长寿命化,以铱配合物等有机金属配合物为中心进行了大量研究。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1: 日本特表 2003-515897 号公报

[0008] 专利文献 2: 日本特开 2001-313178 号公报

[0009] 专利文献 3: W02009/008100

[0010] 专利文献 4: 日本特表 2011-509247 号公报

[0011] 专利文献 5: W0 2011/057706

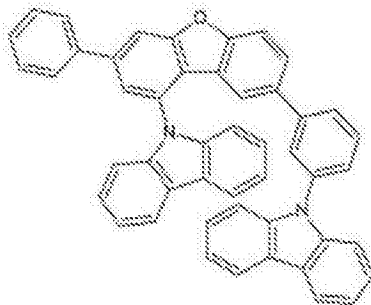
[0012] 为了得到高的发光效率,与上述掺杂剂材料同时使用的主体材料变得重要。作为主体材料而提出的代表性的材料,可举出专利文献 2 中介绍的咔唑化合物 4,4'-双(9-咔唑基)联苯(以下,称为 CBP)。将 CBP 用作以三(2-苯基吡啶)合铱配合物(以下,称为 Ir(ppy)<sub>3</sub>)为代表的绿色磷光发光材料的主体材料时,由于 CBP 容易流过空穴而难以流过电子的特性,所以电荷注入平衡崩溃,过量的空穴流出到电子输送层侧,作为结果,来自 Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光效率降低。

[0013] 如上所述,为了在有机 EL 元件中得到高的发光效率,需要具有高的三重激发能并且两种电荷(空穴·电子)注入输送特性取得平衡的主体材料。进而,期望电化学性稳定、

同时具备高耐热性和优异的非晶稳定性的化合物,要求进一步的改良。

[0014] 专利文献 3 中,作为有机 EL 元件的主体材料公开了以下所示的咪唑化合物。

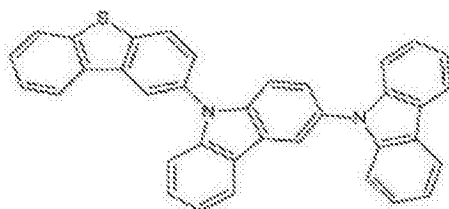
[0015]



[0016] 然而,该咪唑衍生物在二苯并咪唑的 3,7 位具有苯基,因此推断无法得到充分的发光效率。

[0017] 专利文献 4 中,作为有机 EL 元件的主体材料公开了以下所示的咪唑化合物。

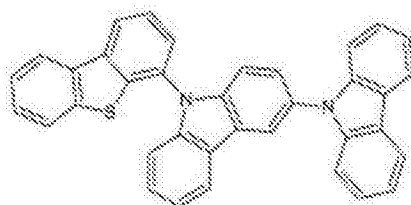
[0018]



[0019] 然而,上述化合物仅公开了在二苯并咪唑的 2 位导入了咪唑的化合物,未公开使用了在二苯并咪唑或二苯并咪唑的 1 位导入了咪唑的本发明化合物的有机 EL 元件的有用性。

[0020] 专利文献 4 中,作为有机 EL 元件的主体材料公开了以下所示的咪唑化合物。

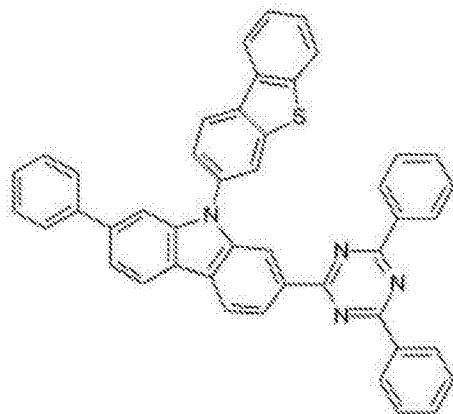
[0021]



[0022] 然而,上述化合物仅公开了在二苯并咪唑的 4 位导入了咪唑的化合物,未公开使用在二苯并咪唑或二苯并咪唑的 1 位导入了咪唑的化合物的有机 EL 元件的有用性。

[0023] 专利文献 5 中,作为有机 EL 元件的主体材料公开了以下所示的咪唑化合物。

[0024]



[0025] 然而，公开了上述化合物以导入含氮 6 元环和咪唑的化合物为特征，并且是在二苯并噻吩的 3 位进行取代的化合物，但未公开使用在二苯并噻吩或二苯并呋喃的 1 位导入了咪唑的化合物的有机 EL 元件的有用性。

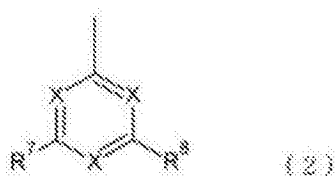
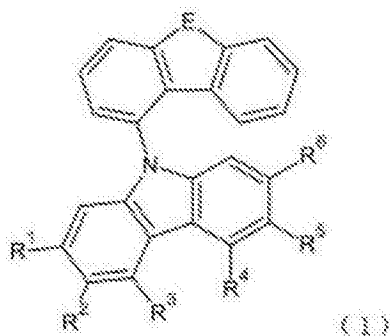
### 发明内容

[0026] 为了将有机 EL 元件应用于平板显示器等显示元件，需要在改善元件的发光效率的同时充分确保驱动时的稳定性。本发明鉴于上述现状，目的在于提供具有高效率且高驱动稳定性的在实用上有效的有机 EL 元件及适合它的化合物。

[0027] 本发明人等进行深入研究，结果发现通过在有机 EL 元件中使用在二苯并噻吩或二苯并呋喃的 1 位具有咪唑基并且在咪唑基的 2 位～7 位的位置具有特定取代基的化合物，显示优异的特性，从而完成本发明。

[0028] 本发明涉及一种有机电致发光元件，其在基板上层叠阳极、有机层以及阴极而成，其特征在于，在选自发光层、空穴输送层、电子输送层、空穴阻挡层以及电子阻挡层中的至少一层中使用了由通式 (1) 表示的咪唑化合物。

[0029]



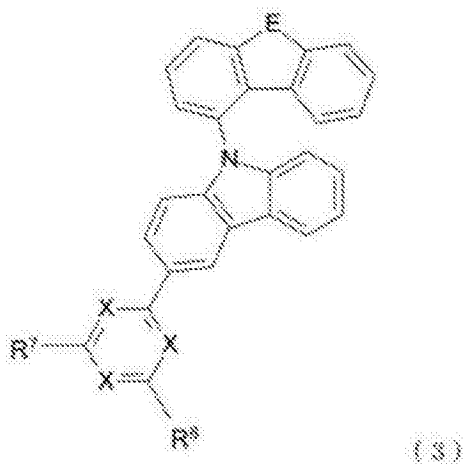
[0030] 通式 (1) 中， $R^1 \sim R^6$ 各自独立地表示氢、碳原子数 1～10 的烷基、碳原子数 3～11 的环烷基或者由通式 (2) 表示的芳香族基团， $R^1 \sim R^6$ 的至少一个是由通式 (2) 表示的芳香族基团。X 各自独立地表示  $CR^9$ 或氮。 $R^7 \sim R^9$ 各自独立地表示氢、碳原子数 1～10 的烷

基、碳原子数 3 ~ 11 的环烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳香族烃基或者碳原子数 3 ~ 17 的芳香族杂环基,上述芳香族烃基和芳香族杂环基可以具有取代基。E 表示氧或硫。

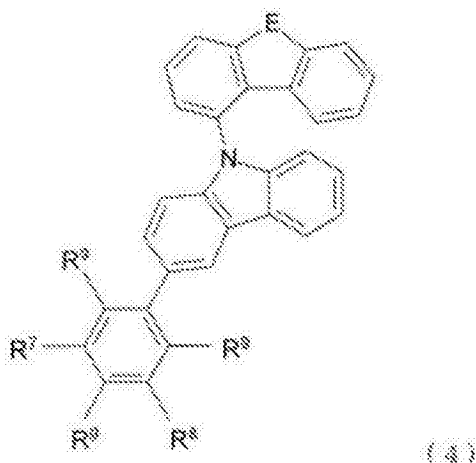
[0031] 通式 (1) 中,  $R^1 \sim R^6$  的至少一个是由通式 (2) 表示的 1 价的芳香族基团, 优选  $R^2$  为由通式 (2) 表示的芳香族基团。

[0032] 另外, 由通式 (1) 表示的咪唑化合物优选为由通式 (3) 表示的咪唑化合物, 更优选为由通式 (4) 表示的咪唑化合物。

[0033]



[0034]



[0035] 通式 (1) ~ (4) 中, 相同的符号具有相同的含义。因此, X、 $R^7 \sim R^9$  以及 E 的含义在通式 (1) ~ (2) 中进行说明。应予说明, 通式 (4) 中, 多个  $R^9$  可以相同也可以不同。

[0036] 通式 (4) 中,  $R^7 \sim R^9$  如上所述, 优选  $R^7 \sim R^9$  各自独立地为氢、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 3 ~ 11 的环烷基、未取代的碳原子数 6 ~ 18 的芳香族烃基或者未取代的碳原子数 3 ~ 17 的芳香族杂环基, 还优选在这些芳香族烃基或者芳香族杂环基上具有取代基的取代芳香族烃基或者取代芳香族杂环基。作为上述取代基, 优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷基、碳原子数 3 ~ 10 的环烷基、碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 7 的酰基、碳原子数 6 ~ 12 的芳香族烃基或者碳原子数 12 ~ 24 的二芳基氨基。另外, 芳香族杂环基优选为非含氮 6 元环的未取代的碳原子数 3 ~ 17 的芳香族杂环基, 该芳香族杂环基也可以具有取代基。在碳原子数的计算中, 为取代芳香族烃基或者取代芳香族杂环基时, 取代基的碳原子数不包括在其中。但是, 包含取代基的碳原子数的数目优选在上述范围内。

[0037] 另外,本发明的有机电致发光元件优选具有含有由通式(1)表示的咪唑化合物和磷光发光掺杂剂的发光层。

#### 附图说明

[0038] 图1是表示有机EL元件的一结构例的截面图。

[0039] 图2表示咪唑化合物8的<sup>1</sup>H-NMR图。

[0040] 图3表示咪唑化合物49的<sup>1</sup>H-NMR图。

#### 具体实施方式

[0041] 本发明的有机电致发光元件在特定的层中含有由上述通式(1)表示的咪唑化合物。在由通式(1)表示的咪唑化合物中,具有由通式(3)或(4)表示的咪唑化合物。通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 的至少一个为由通式(2)表示的芳香族基团。

[0042] 通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基、碳原子数3~11的环烷基、由通式(2)表示的1价的芳香族基团,至少一个是由通式(2)表示的芳香族基团。优选将 $R^2$ 设为由通式(2)表示的芳香族基团。

[0043] 通式(2)~(3)中,X各自独立地表示 $CR^9$ 或氮。另外,通式(2)~(4)中, $R^7 \sim R^9$ 各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基、碳原子数3~11的环烷基、碳原子数6~18的芳香族烃基或者碳原子数3~17的芳香族杂环基。这里,碳原子数6~18的芳香族烃基或者碳原子数3~17的芳香族杂环基可以具有取代基。

[0044]  $R^1 \sim R^9$ 为碳原子数1~10的烷基或者碳原子数3~11的环烷基时,作为它们的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、环己基、甲基环己基等,可以为直链,也可以为支链。优选为碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~8的环烷基。具体而言,为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基。

[0045] 接下来,对 $R^7 \sim R^9$ 为芳香族烃基或芳香族杂环基的情况进行说明。

[0046] 芳香族烃基或者芳香族杂环基为碳原子数6~18的芳香族烃基或者碳原子数3~17的芳香族杂环基。作为其具体例,可举出从选自苯、萘、茚、蒽、菲、荧蒽、芘、蒽、吡啶、嘧啶、三嗪、吡咯、喹啉、异喹啉、喹喔啉、茶啶、咪唑、吡啶、菲咯啉、吩嗪、苯并咪唑、二苯并咪唑、咕吨、二苯并对二噻英(oxanthrene)、吩噻嗪、苯并噻吩、二苯并噻吩、噻吨、噻蒽、吩噻噻以及吩噻嗪的芳香族化合物中除去一个氢而生成的1价基团,优选为从选自苯、吡啶、咪唑、苯并咪唑、二苯并咪唑、苯并噻吩以及二苯并噻吩的芳香族化合物中除去一个氢而生成的1价基团,更优选为从选自苯和咪唑的芳香族化合物中除去一个氢而生成的1价基团。

[0047] 上述芳香族烃基或者芳香族杂环基可以具有取代基,具有取代基时,取代基的总数为1~10。优选为1~6,更优选为1~4。另外,上述芳香族烃基或芳香族杂环基具有2个以上的取代基时,它们可以相同也可以不同。另外,在上述芳香族烃基或芳香族杂环基的碳原子数的计算中,具有取代基时,不包含其取代基的碳原子数。包含取代基的碳原子数进行计算时,碳原子数为芳香族烃基时,优选为6~50的范围,更优选为6~30,为芳香族杂环基时,优选为3~50的范围,更优选为5~30。

[0048] 作为这些优选的取代基,可举出碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 3~10 的环烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、碳原子数 2~7 的酰基、碳原子数 6~12 的芳香族烃基或者碳原子数 12~24 的二芳基氨基。更优选为碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 3~8 的环烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 2~5 的酰基、碳原子数 6~10 的芳香族烃基或者碳原子数 12~20 的二芳基氨基,作为具体例,可例示甲基、乙基、丙基、丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、乙酰基、丙酰基、苯基、甲苯基、萘基、二苯基氨基、二萘基氨基等。

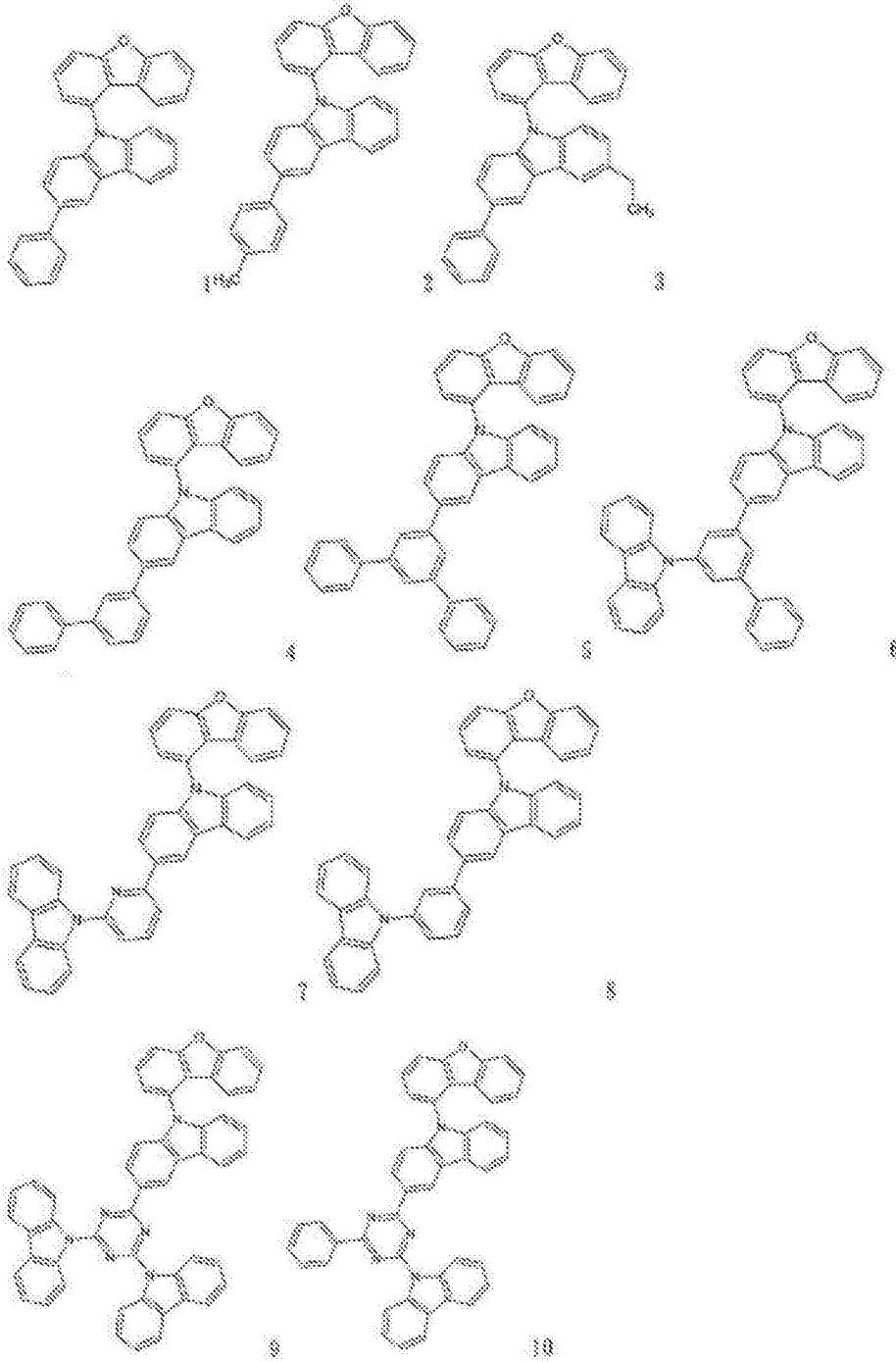
[0049] 由上述通式 (1) 表示的化合物优选由上述通式 (3) 或 (4) 表示。在通式 (1)、(3) 及 (4) 中,E 表示氧或硫。通式 (3) 和 (4) 中, $R^7 \sim R^9$  如上述说明所述。

[0050] 通式 (4) 中, $R^7 \sim R^9$  各自独立地为氢、碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 3~11 的环烷基、碳原子数 6~18 的芳香族烃基或者碳原子数 3~17 的芳香族杂环基,为碳原子数 3~17 的芳香族杂环基时,优选不是含氮 6 元环。

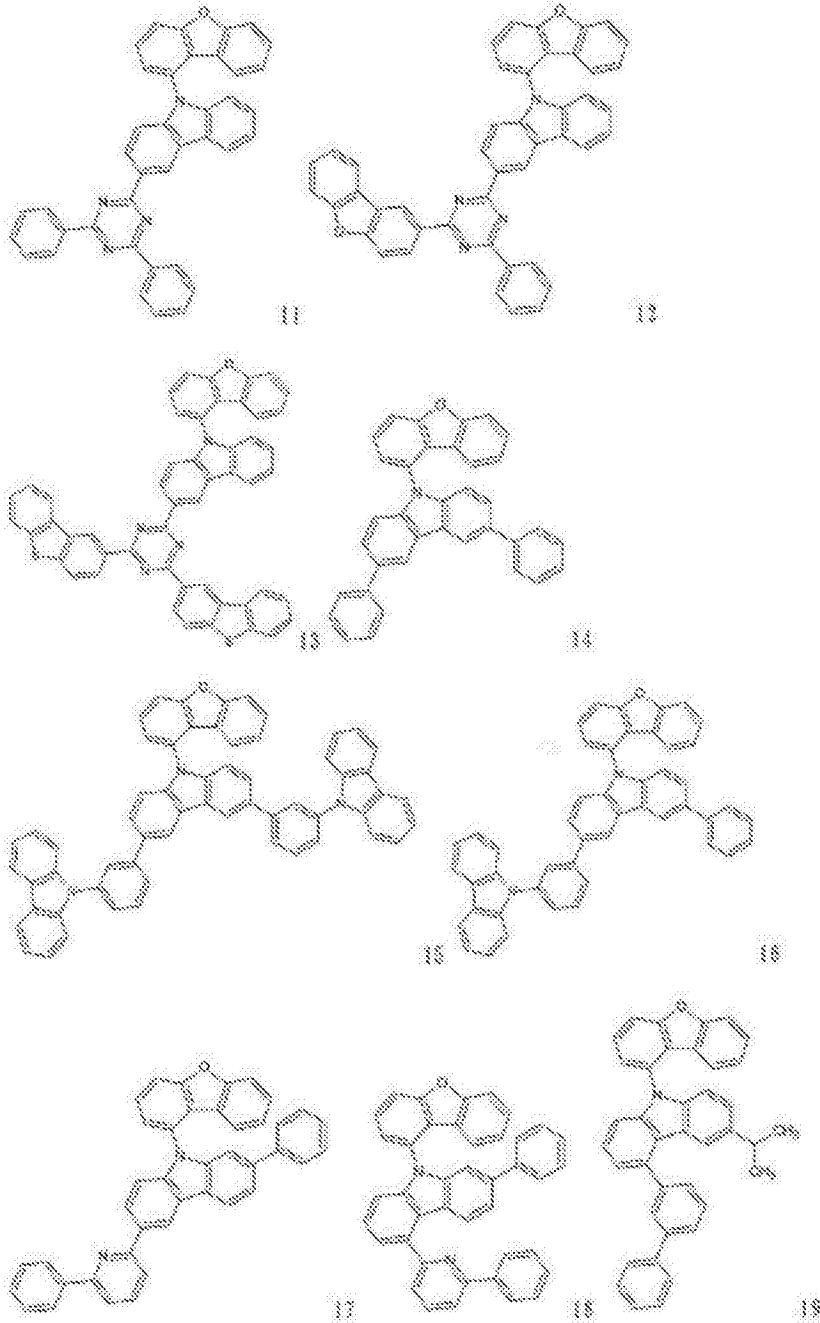
[0051] 这里,作为不是含氮 6 元环的取代或者未取代的碳原子数 3~17 的芳香族杂环基,优选为取代或者未取代的碳原子数 6~17 的稠合芳香族杂环基。所述芳香族杂环基除了不是含氮 6 元环以外,与上述说明的芳香族杂环基相同。

[0052] 由通式 (1) 表示的化合物的具体例在以下示出,但并不限定于这些例示化合物。

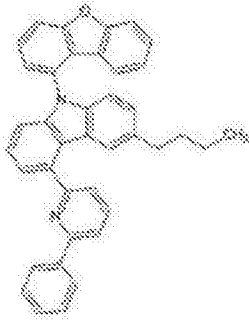
[0053]



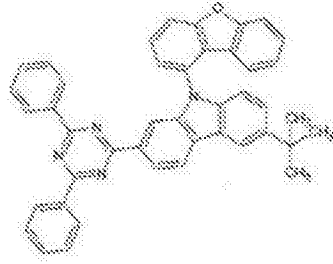
[0054]



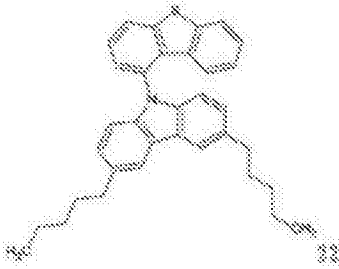
[0055]



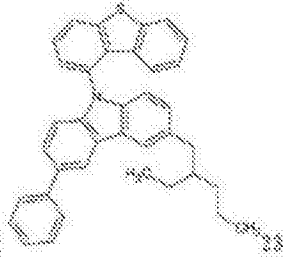
20



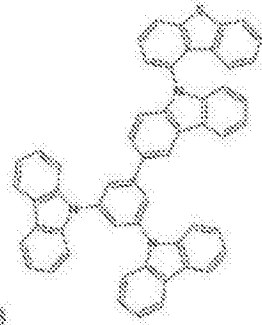
21



22

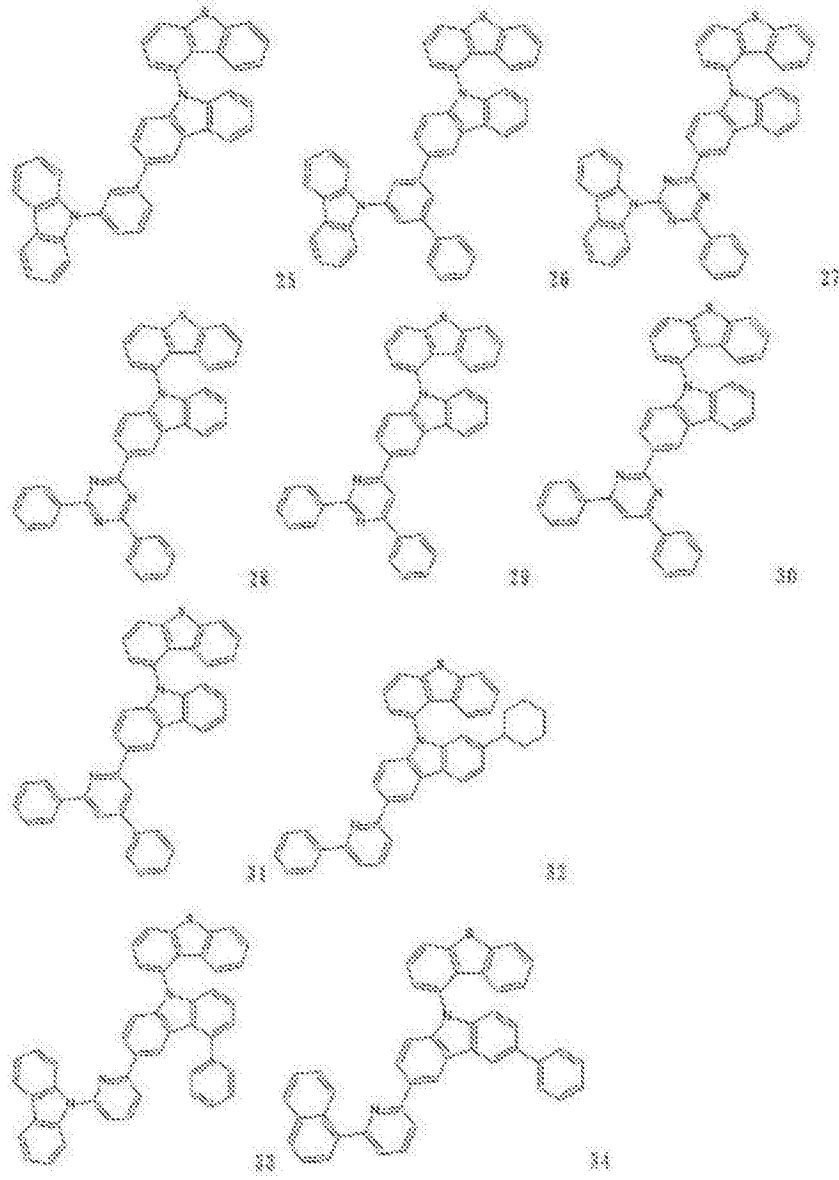


23

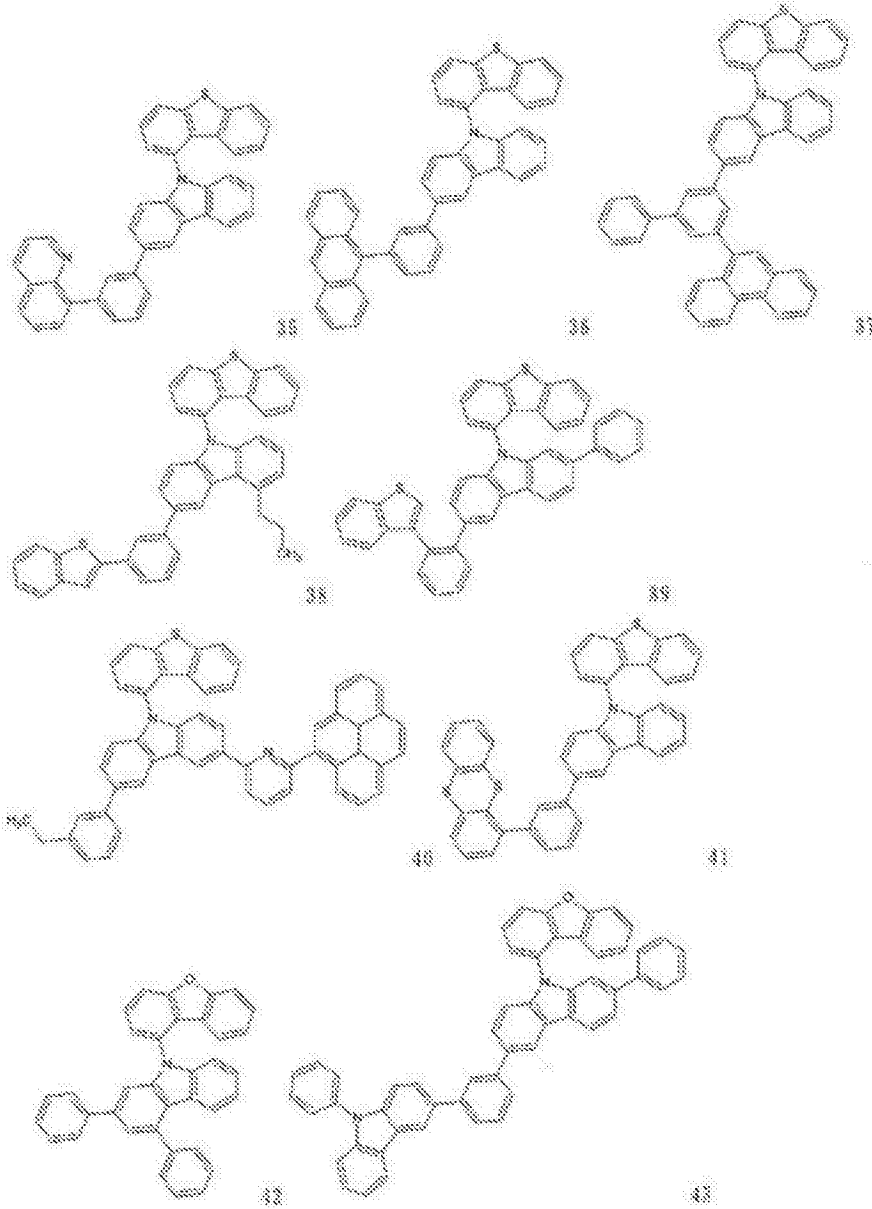


24

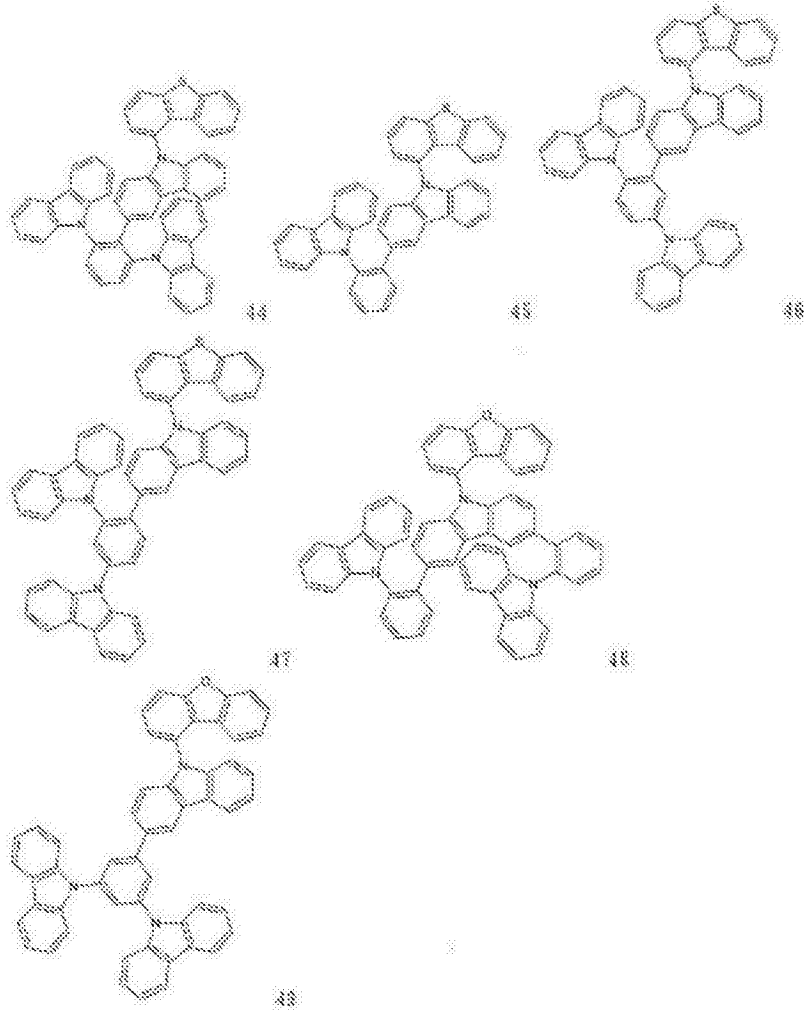
[0056]



[0057]



[0058]



[0059] 通过在基板上层叠阳极、多个有机层以及阴极而成的有机 EL 元件的至少一个有机层中含有由上述通式 (1) 表示的咪唑化合物, 能够获得优异的有机电致发光元件。有机层优选至少具有发光层, 除此以外, 优选具有空穴输送层、电子输送层、空穴阻挡层、或者电子阻挡层。作为含有咪唑化合物的有机层, 发光层、空穴输送层、电子输送层、空穴阻挡层或者电子阻挡层适合。更优选含有其作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料。

[0060] 本发明的有机 EL 元件在层叠于基板上的阳极与阴极之间具有至少具有一个发光层的有机层, 且至少一个有机层含有上述咪唑化合物。优选在发光层中含有磷光发光掺杂剂和由通式 (1) 表示的咪唑化合物。

[0061] 接下来, 参照附图对本发明的有机 EL 元件的结构进行说明, 但本发明的有机 EL 元件的结构并不限定于任何图示。

[0062] 图 1 是表示通常的有机 EL 元件的结构例的截面图, 1 表示基板、2 表示阳极、3 表示空穴注入层、4 表示空穴输送层、5 表示发光层、6 表示电子输送层、7 表示阴极。在本发明的有机 EL 元件中, 也可以与发光层邻接地具有激子阻挡层, 另外, 在发光层和空穴注入层之间也可以具有电子阻挡层。激子阻挡层也可以插入到发光层的阳极侧、阴极侧中的任一侧, 也可以同时插入到邻接发光层的两侧。在本发明的有机 EL 元件中, 作为必须层具有基板、阳极、发光层以及阴极, 但必须层以外的层可以具有空穴注入层、空穴输送层、电子注入层、电子输送层, 还可以在发光层与电子注入层之间具有空穴阻挡层。应予说明, 空穴注入层意味着空穴注入层和空穴输送层中的任一个或两者, 电子注入层意味着电子注入层和电子

输送层中的任一个或两者。

[0063] 应予说明,也可以采用与图 1 相反的结构,即,在基板 1 上依次层叠阴极 7、电子输送层 6、发光层 5、空穴输送层 4、阳极 2,此时,也可以根据需要追加层或省略层。

[0064] - 基板 -

[0065] 本发明的有机 EL 元件优选被支撑于基板。该基板没有特别限制,只要是以往惯用于有机 EL 元件的基板即可,例如可使用由玻璃、透明塑料、石英等形成的基板。

[0066] - 阳极 -

[0067] 作为有机 EL 元件中的阳极,优选使用以功函数大的(4eV 以上)金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物作为电极物质的阳极。作为这样的电极物质的具体例,可举出 Au 等金属、CuI、氧化铟锡(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO 等导电性透明材料。另外,也可以使用 IDIXO( $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO) 等为非晶且能够制作透明导电膜的材料。对阳极而言,可以将这些电极物质利用蒸镀、溅射等方法形成薄膜,用光刻法形成所需形状的图案,或者在不太需要图案精度的情况下(100  $\mu\text{m}$  以上左右),也可以在蒸镀、溅射上述电极物质时介由所需形状的掩模形成图案。或者,在使用如有机导电性化合物那样可以涂布的物质的情况下,也可以使用印刷方式、涂覆方式等湿式成膜法。在从该阳极取出发光时,优选透射率大于 10%,并且作为阳极的薄层电阻(sheet resistance) 优选为数百  $\Omega/\square$  以下。并且膜厚也取决于材料,但通常在 10 ~ 1000nm、优选在 10 ~ 200nm 的范围选择。

[0068] - 阴极 -

[0069] 另一方面,作为阴极,可使用以功函数小的(4eV 以下)金属(称为电子注入性金属)、合金、导电性化合物以及它们的混合物作为电极物质的阴极。作为这样的电极物质的具体例,可举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 混合物、铟、锂/铝混合物、稀土类金属等。其中,从电子注入性以及对氧化等的耐久性的观点出发,优选电子注入性金属和功函数的值比其大且稳定的金属即第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 混合物、锂/铝混合物、铝等适宜。阴极可以通过将这些电极物质利用蒸镀、溅射等方法形成薄膜来制作。另外,作为阴极的薄层电阻优选为数百  $\Omega/\square$  以下,膜厚通常在 10nm ~ 5  $\mu\text{m}$ 、优选在 50 ~ 200nm 的范围选择。应予说明,为了使发出的光透过,有机 EL 元件的阳极或阴极中的任一者如果为透明或半透明则发光亮度提高而优选。

[0070] 另外,通过在阴极将上述金属以 1 ~ 20nm 的膜厚成膜后,将在阳极的说明中举出的导电性透明材料在其上成膜,从而能够制作透明或半透明的阴极,通过应用该阴极,从而能够制作阳极和阴极两者具有透射性的元件。

[0071] - 发光层 -

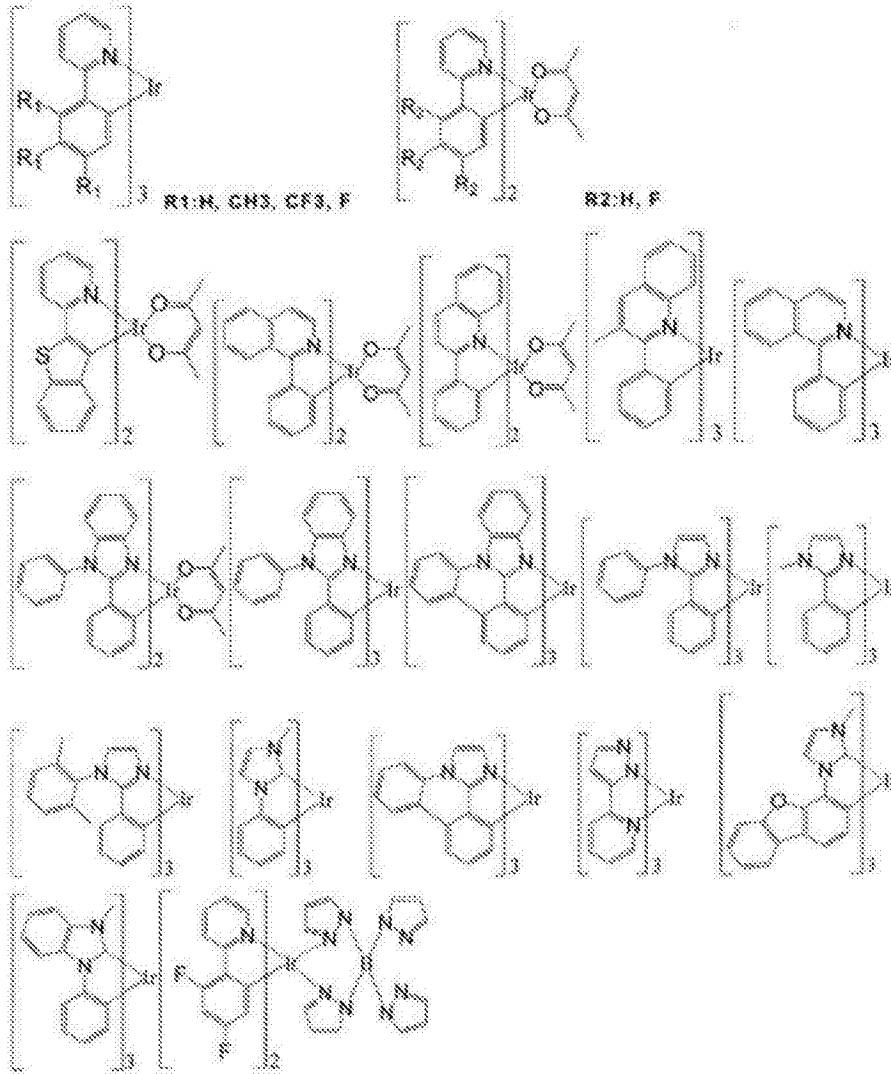
[0072] 发光层为磷光发光层,含有磷光发光掺杂剂和主体材料。作为磷光发光掺杂剂材料,可以含有包含选自钇、铽、铒、银、镱、铕、铥、铈以及金中的至少一种金属的有机金属配合物。具体而言,可举出以下专利公报中记载的化合物,但并不限定于这些化合物。以下,记载专利公报等的编号。

[0073] W02009-073245 号公报、W0 2009-046266 号公报、W0 2007-095118 号公报、W0 2008-156879 号公报、W0 2008-140657 号公报、US2008-261076 号公报、日本特表 2008-542203 号公报、W0 2008-054584 号公报、日本特表 2008-505925 号公报、日本特表

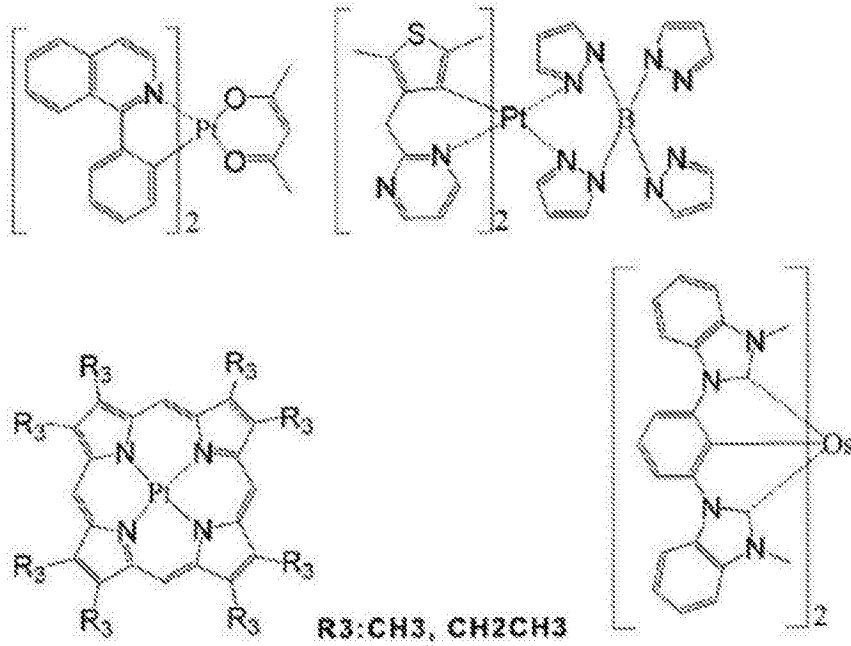
2007-522126 号公报、日本特表 2004-506305 号公报、日本特表 2006-513278 号公报、日本特表 2006-50596 号公报、WO 2006-046980 号公报、WO 2005113704 号公报、US2005-260449 号公报、US2005-2260448 号公报、US2005-214576 号公报、WO 2005-076380 号公报、US2005-119485 号公报、WO 2004-045001 号公报、WO 2004-045000 号公报、WO 2006-100888 号公报、WO 2007-004380 号公报、WO 2007-023659 号公报、WO 2008-035664 号公报、日本特开 2003-272861 号公报、日本特开 2004-111193 号公报、日本特开 2004-319438 号公报、日本特开 2007-2080 号公报、日本特开 2007-9009 号公报、日本特开 2007-227948 号公报、日本特开 2008-91906 号公报、日本特开 2008-311607 号公报、日本特开 2009-19121 号公报、日本特开 2009-46601 号公报、日本特开 2009-114369 号公报、日本特开 2003-253128 号公报、日本特开 2003-253129 号公报、日本特开 2003-253145 号公报、日本特开 2005-38847 号公报、日本特开 2005-82598 号公报、日本特开 2005-139185 号公报、日本特开 2005-187473 号公报、日本特开 2005-220136 号公报、日本特开 2006-63080 号公报、日本特开 2006-104201 号公报、日本特开 2006-111623 号公报、日本特开 2006-213720 号公报、日本特开 2006-290891 号公报、日本特开 2006-298899 号公报、日本特开 2006-298900 号公报、WO 2007-018067 号公报、WO 2007/058080 号公报、WO 2007-058104 号公报、日本特开 2006-131561 号公报、日本特开 2008-239565 号公报、日本特开 2008-266163 号公报、日本特开 2009-57367 号公报、日本特开 2002-117978 号公报、日本特开 2003-123982 号公报、日本特开 2003-133074 号公报、日本特开 2006-93542 号公报、日本特开 2006-131524 号公报、日本特开 2006-261623 号公报、日本特开 2006-303383 号公报、日本特开 2006-303394 号公报、日本特开 2006-310479 号公报、日本特开 2007-88105 号公报、日本特开 2007-258550 号公报、日本特开 2007-324309 号公报、日本特开 2008-270737 号公报、日本特开 2009-96800 号公报、日本特开 2009-161524 号公报、WO2008-050733 号公报、日本特开 2003-73387 号公报、日本特开 2004-59433 号公报、日本特开 2004-155709 号公报、日本特开 2006-104132 号公报、日本特开 2008-37848 号公报、日本特开 2008-133212 号公报、日本特开 2009-57304 号公报、日本特开 2009-286716 号公报、日本特开 2010-83852 号公报、日本特表 2009-532546 号公报、日本特表 2009-536681 号公报、日本特表 2009-542026 号公报等。

[0074] 作为优选的磷光发光掺杂剂,可举出具有 Ir 等贵金属元素作为中心金属的 Ir(ppy)<sub>3</sub>等配合物类、Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub>等配合物类、PtOEt<sub>3</sub>等配合物类。将这些配合物类的具体例在以下示出,但并不限于下述化合物。

[0075]



[0076]



[0077] 上述磷光发光掺杂剂在发光层中的含量优选为0.1~50重量%，更优选在1~30重量%的范围。

[0078] 作为发光层中的主体材料,优选使用由上述通式(1)表示的咪唑化合物。但是,在将该咪唑化合物用于发光层以外的其它任一有机层的情况下,发光层所使用的材料也可以为咪唑化合物以外的其它主体材料。另外,可以并用咪唑化合物和其它主体材料。并且,也可以并用多种公知的主体材料。

[0079] 作为可使用的公知的主体化合物,优选为具有空穴输送能或电子输送能并且防止发光的长波长化、还具有高的玻璃化转变温度的化合物。

[0080] 这样的其它的主体材料可通过大量专利文献等得知,所以可以从中选择。作为主体材料的具体例,没有特别限定,可举出吡啉衍生物、咪唑衍生物、吡啉并咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡啉衍生物、吡啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、苯乙烯基葱衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、茈衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、葱醌二甲烷衍生物、葱酮衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘并茈等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、以8-羟基喹啉衍生物的金属配合物、金属酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑衍生物的金属配合物为代表的各种金属配合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚苯撑衍生物、聚苯撑乙烯衍生物、聚茈衍生物等高分子化合物等。

[0081] - 注入层 -

[0082] 注入层是指为了降低驱动电压、提高发光亮度而设置在电极与有机层之间的层,有空穴注入层和电子注入层,可以存在于阳极与发光层或空穴输送层之间、以及阴极与发光层或电子输送层之间。注入层可以根据需要而设置。

[0083] - 空穴阻挡层 -

[0084] 空穴阻挡层广义上具有电子输送层的功能,由具有输送电子的功能同时输送空穴的能力非常小的空穴阻挡材料构成,通过输送电子的同时阻挡空穴,从而可以提高电子与空穴的复合概率。

[0085] 空穴阻挡层中优选使用由通式(1)表示的咪唑化合物,但在其它任一有机层中使用咪唑化合物的情况下,也可以使用公知的空穴阻挡层材料。另外,作为空穴阻挡层材料,可以根据需要使用后述的电子输送层的材料。

[0086] - 电子阻挡层 -

[0087] 电子阻挡层由具有输送空穴的功能的同时输送电子的能力非常小的材料构成,通过输送空穴的同时阻挡电子,从而可以确实地提高电子与空穴复合的概率。

[0088] 作为电子阻挡层的材料,可以根据需要使用后述的空穴输送层的材料。电子阻挡层的膜厚优选为3~100nm,更优选为5~30nm。

[0089] - 激子阻挡层 -

[0090] 激子阻挡层是用于阻挡空穴和电子在发光层内复合而生成的激子扩散到电荷输送层的层,通过本层的插入,可以将激子有效地封闭在发光层内,可以提高元件的发光效率。激子阻挡层可以与发光层邻接地插入到阳极侧、阴极侧的任一侧,也可以同时插入到邻接发光层的两侧。

[0091] 作为激子阻挡层的材料,例如可举出1,3-二咪唑基苯(mCP)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)(BA1q)。

[0092] - 空穴输送层 -

[0093] 空穴输送层由具有输送空穴的功能的空穴输送材料构成,空穴输送层可以设置单层或多层。

[0094] 作为空穴输送材料,是具有空穴的注入或输送、电子的屏蔽性中的任一种功能的材料,可以为有机物、无机物中的任一种。优选在空穴输送层中使用由通式(1)表示的咪唑化合物,可以从以往公知的化合物中选择使用任意的化合物。作为可使用的公知的空穴输送材料,例如可举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物以及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、以及导电性高分子低聚物、特别是噻吩低聚物等,优选使用三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芳胺衍生物、噁唑衍生物,更优选使用芳胺衍生物。

[0095] - 电子输送层 -

[0096] 电子输送层由具有输送电子的功能的材料构成,电子输送层可以设置单层或多层。

[0097] 作为电子输送材料(有时也兼作空穴阻挡材料),具有将从阴极注入的电子传送到发光层的功能即可。电子输送层中优选使用本发明的由通式(1)表示的咪唑化合物,但从以往公知的化合物中选择使用任意的化合物,例如可举出硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳化二亚胺、亚茚基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷以及蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。进而,在上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子置换成硫原子而得的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团而公知的喹啉环的喹啉衍生物也可用作电子输送材料。还可以使用将这些材料导入高分子链而得的高分子材料,或以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。

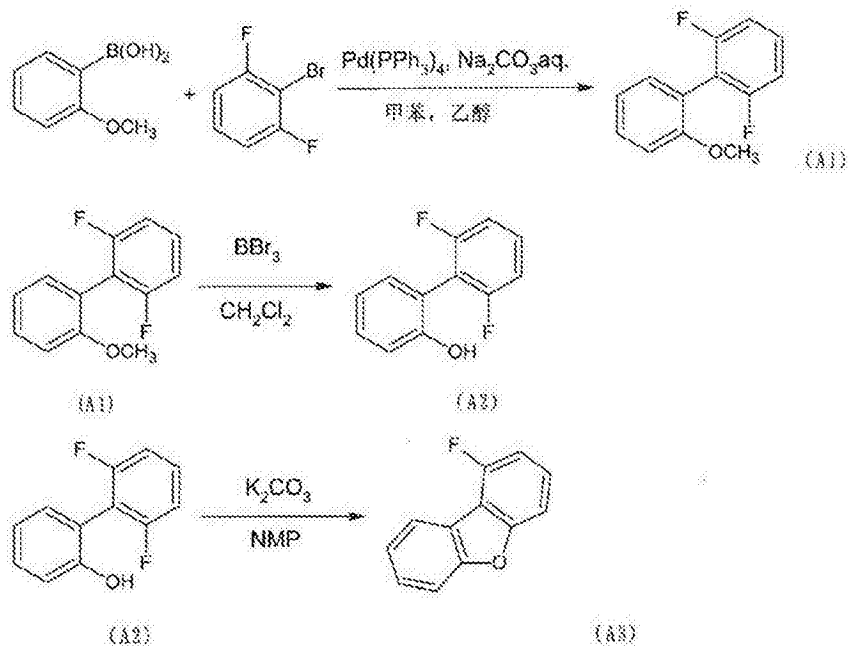
[0098] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明当然也不限于这些实施例,只要不超出本发明主旨,就可以以各种方式实施。

[0099] 通过以下所示的路径合成成为磷光发光元件用材料的咪唑化合物。应予说明,化合物编号对应于上述例示化合物所标的编号。

[0100] 实施例 1

[0101] (化合物 8) 的合成

[0102]

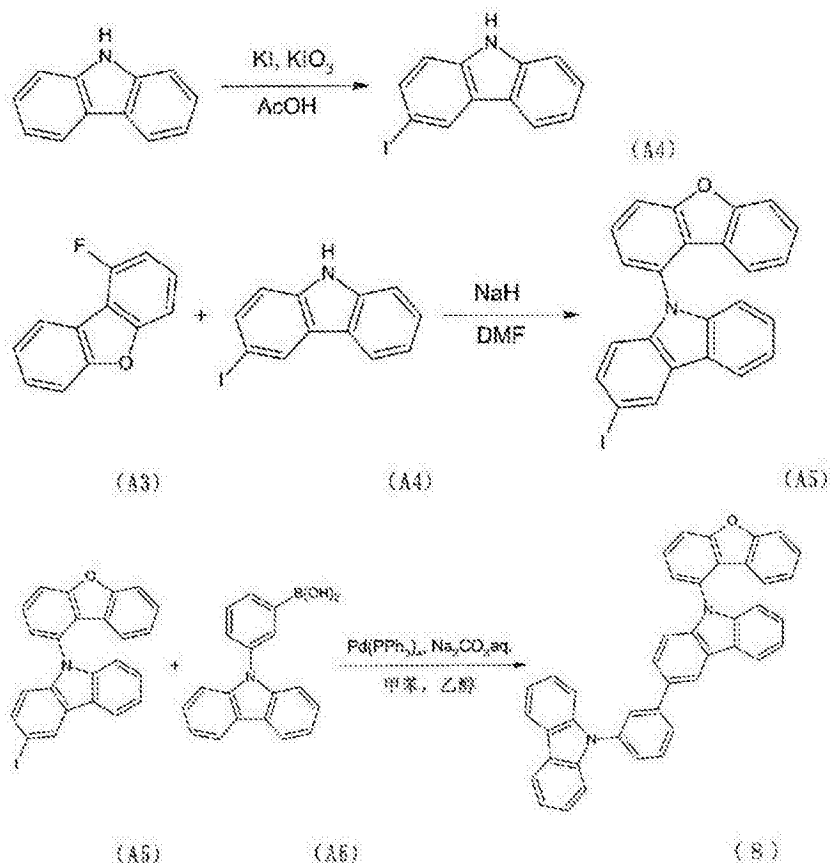


[0103] 氮气氛下,加入 2-甲氧基苯基硼酸 18.84g(0.124mol)、1-溴-2,6-二氟苯 24.00g(0.124mol)、四(三苯基膦)钯(0)7.72g(0.00496mol)、甲苯 600ml、乙醇 100ml,在室温下边搅拌边加入 2M 氢氧化钠水溶液 200ml。在 90℃ 搅拌 5 小时后,冷却至室温,用蒸馏水 (300ml×3) 清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用硅胶柱色谱法对得到的残渣进行精制,以白色固体的形式得到中间体 (A1)10.01g(0.0455mol, 收率 38%)。

[0104] 氮气氛下,加入中间体 (1)10.00g(0.0454mol)、二氯甲烷 100ml,在 0℃ 边搅拌边加入三溴化硼的二氯甲烷溶液 20ml。在室温下搅拌 6 小时后,加水。用蒸馏水 (30ml×3) 清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用硅胶柱色谱法对得到的残渣进行精制,得到作为无色液体的中间体 (A2)8.62g(0.0418mol, 收率 92%)。

[0105] 氮气氛下,加入中间体 (A2)8.62g(0.0418mol)、N-甲基-吡咯烷酮 230ml,在室温下边搅拌边加入碳酸钾 11.56g(0.0836mol)。在 180℃ 搅拌 3 小时后,冷却至室温,滤出碳酸钾。在滤液中加入蒸馏水 900ml,在室温下搅拌后,滤出所析出的固体。使得到的固体溶解在二氯甲烷中,用蒸馏水 (30ml×3) 清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用硅胶柱色谱法对得到的残渣进行精制,以白色固体的形式得到中间体 (A3)7.02g(0.0377mol, 收率 90%)。

[0106]



[0107] 氮气氛围下,加入吡啶 35g(0.209mol)、乙酸 300ml,在室温下边搅拌边加入碘化钾 24.24g(0.146mol)、碘酸钾 31.24g(0.146mol)。在 80℃ 搅拌 2 小时后,冷却至室温。加入亚硫酸氢钠水溶液 300ml、四氢呋喃 300ml,在室温下搅拌。加入甲苯 300ml,用蒸馏水 (200ml $\times$ 2) 清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用重结晶对得到的残渣进行精制,以白色固体的形式得到中间体 (A4) 20.75g(0.0708mol)。

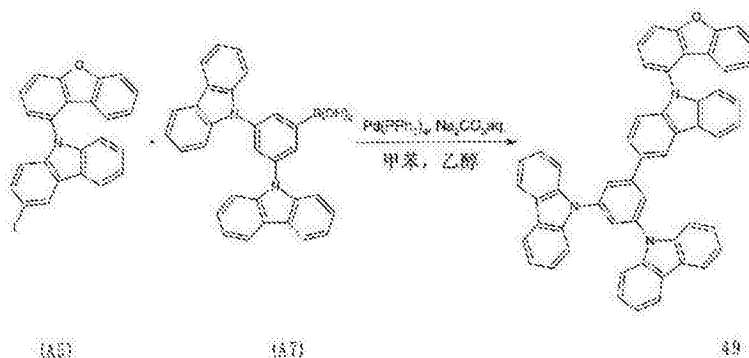
[0108] 氮气氛围下,加入氢化钠 3.03g(0.0752mol)、二甲基甲酰胺 (DMF) 20ml,在室温下边搅拌边加入溶解有中间体 (A4) 20.00g(0.0682mol) 的 DMF 溶液 20ml 在。在室温下搅拌 30 分钟,加入溶解有中间体 (A3) 7.00g(0.0376mol) 的 DMF 溶液 20ml。在 120℃ 搅拌 7 小时后,冷却至室温。加入蒸馏水 300ml 在室温下搅拌。滤出所析出的固体。使得到的固体溶解在四氢呋喃中,加入蒸馏水 200ml。用甲苯 (100ml $\times$ 3) 萃取后,将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用硅胶柱色谱法对得到的残渣进行精制,以白色固体的形式得到中间体 (A5) 16.74g(0.0364mol, 收率 97%)。

[0109] 氮气氛围下,加入中间体 (A5) 10.00g(0.0218mol)、中间体 (A6) 8.13g(0.0283mol)、四(三苯基膦)钯 (0) 1.36g(0.000872mol)、甲苯 300ml、乙醇 50ml,在室温下边搅拌边加入 2M 氢氧化钠水溶液 40ml。在 90℃ 搅拌 2 小时后,冷却至室温,用蒸馏水 (100ml $\times$ 2) 清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用硅胶柱色谱法、重结晶对得到的残渣进行精制,以白色固体的形式得到 (化合物 8) 8.70g(0.0151mol, 收率 69%)。

[0110] 将 APCI-TOFMS、 $m/z$  575[M+1]、 $^1\text{H-NMR}$  测定结果 (测定溶剂:THF- $d_8$ ) 示于图 2。

[0111] 实施例 2

[0112]



[0113] 在氮气氛围下,加入中间体 (A5) 9.00g (0.0196mol)、中间体 (A7) 10.63g (0.0235mol)、四(三苯基膦)钯 (0) 1.22g (0.000784mol)、甲苯 300ml、乙醇 50ml,在室温下边搅拌边加入 2M 氢氧化钠水溶液 35ml。在 70℃ 搅拌 7 小时后,冷却至室温,用蒸馏水 (100ml × 2) 清洗有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥后,滤出硫酸镁,减压馏去溶剂。利用硅胶柱色谱法、重结晶对得到的残渣进行精制,以白色固体的形式得到 (化合物 49) 1.61g (0.00218mol, 收率 9%)。

[0114] 将 APCI-TOFMS、m/z 740 [M+1]、<sup>1</sup>H-NMR 测定结果 (测定溶剂: THF-d<sub>8</sub>) 示于图 3。

[0115] 实施例 3

[0116] 在形成有膜厚 110nm 的由 ITO 基板构成的阳极的玻璃基板上,用真空蒸镀法以真空度  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa 层叠各薄膜。首先,在 ITO 上以 20nm 的厚度形成 CuPC。接下来,以 20nm 的厚度形成 NPB 作为空穴输送层。接下来,在空穴输送层上,由不同的蒸镀源共蒸镀作为主体材料的 (化合物 8) 和作为掺杂剂的 Ir(ppy)<sub>3</sub>,以 30nm 的厚度形成发光层。此时, Ir(ppy)<sub>3</sub> 的浓度为 10wt%。接着,以 40nm 的厚度形成 Alq<sub>3</sub> 作为电子输送层。进而在电子输送层上以 1nm 的厚度形成氟化锂 (LiF) 作为电子注入层。最后,在电子注入层上以 70nm 的厚度形成铝 (Al) 作为电极,制作有机 EL 元件。

[0117] 在得到的有机 EL 元件上连接外部电源、外加直流电压,结果确认具有表 1 那样的发光特性。

[0118] 实施例 4 ~ 11

[0119] 与实施例 1 同样地合成化合物 1、5、6、7、24、25 以及 28,作为实施例 3 的发光层的主体材料,代替化合物 8 而使用化合物 1、5、6、7、24、25、28 或者实施例 2 中得到的化合物 49,除此以外,与实施例 3 同样地制作有机 EL 元件。

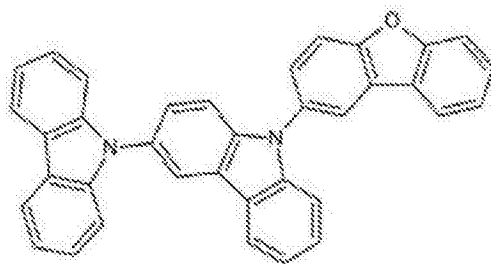
[0120] 比较例 1

[0121] 使用 CBP 作为实施例 3 中的发光层的主体材料,除此以外,与实施例 3 同样地制作有机 EL 元件。

[0122] 比较例 2

[0123] 使用化合物 H-1 作为实施例 3 中的发光层的主体材料,除此以外,与实施例 3 同样地制作有机 EL 元件。

[0124]



H-1

[0125] 可知实施例 3 ~ 11、比较例 1 ~ 2 中得到的各元件发光光谱的极大波长均为 540nm, 能够得到来自 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的发光。将各发光特性示于表 1。表 1 中, 亮度、电压以及发光效率表示以 20mA/cm<sup>2</sup> 驱动时的值 (初期特性)。

[0126] [表 1]

[0127]

	主体化合物	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	电压 (V)	视觉发光效率 (lm/W)
实施例 3	8	2360	9.4	3.9
4	1	2120	9.3	3.6
5	5	2130	9.0	3.7
6	6	2170	9.3	3.7
7	7	2060	9.4	3.4
8	24	2560	8.9	4.5
9	25	2290	9.3	3.9
10	28	1985	9.1	3.4
11	49	2230	9.4	3.7
比较例 1	CBP	1120	8.7	2.0
2	H-1	1320	9.3	2.2

[0128] 相对于比较例 1 和比较例 2, 实施例 3 的初期特性提高。由此可知, 通过在有机 EL 元件中使用在二苯并噻吩或二苯并呋喃的 1 位具有咪唑并且在咪唑的 2 位 ~ 7 位的位置具有特定取代基的化合物, 有机 EL 元件特性得到改善。同样, 实施例 4 ~ 11 的 EL 元件特性良好, 在此也示出由通式 (1) 表示的咪唑化合物的优越性。

[0129] 产业上的可利用性

[0130] 本发明的有机电致发光元件中使用的由通式 (1) 表示的咪唑化合物通过在二苯并噻吩或二苯并呋喃的 1 位与咪唑环的 N 键合, 并且在咪唑环的 2 位 ~ 7 位的位置具有特定的取代基, 从而认为能够进行空穴、电子迁移率的微调以及离子化电位 (IP)、电子亲和力和 (EA)、三重态能量 (T1) 的各种能量值的控制。另外, 认为该咪唑化合物能够在氧化、还原、激发的各活性状态下提高稳定性, 同时具有良好的非晶特性。从以上方面考虑, 可实现驱动寿命长、耐久性高的有机 EL 元件。

[0131] 本发明的有机 EL 元件在发光特性、驱动寿命以及耐久性方面处于能满足实用的水平, 在向平板显示器 (移动电话显示元件、车载显示元件、OA 计算机显示元件、电视机

等)、利用作为面发光体的特征的光源(照明、复印机的光源、液晶显示器、仪器类的背光灯光源)、显示板、信号灯等的应用中,其技术价值大。

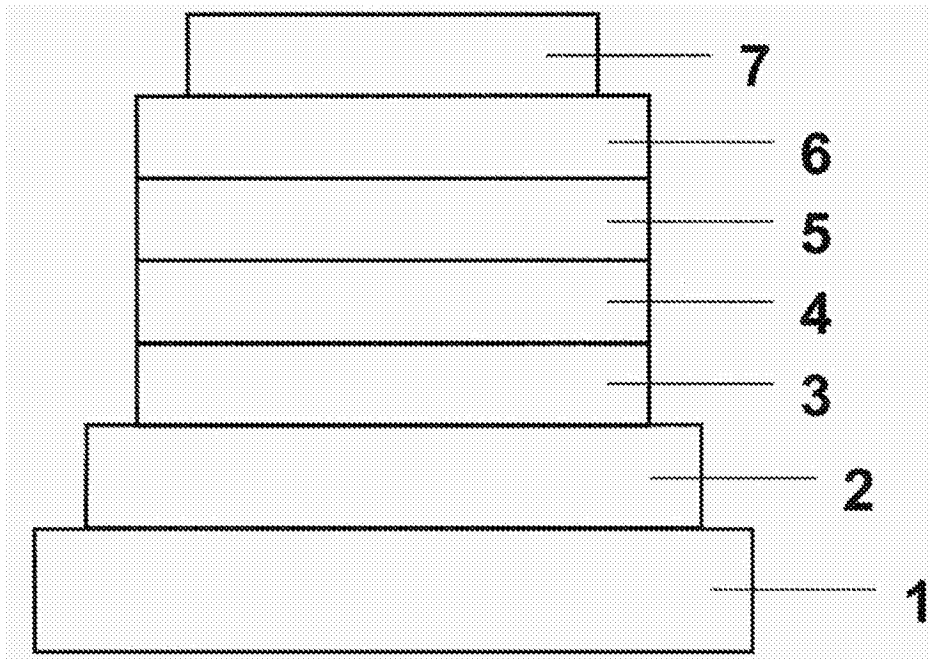


图 1

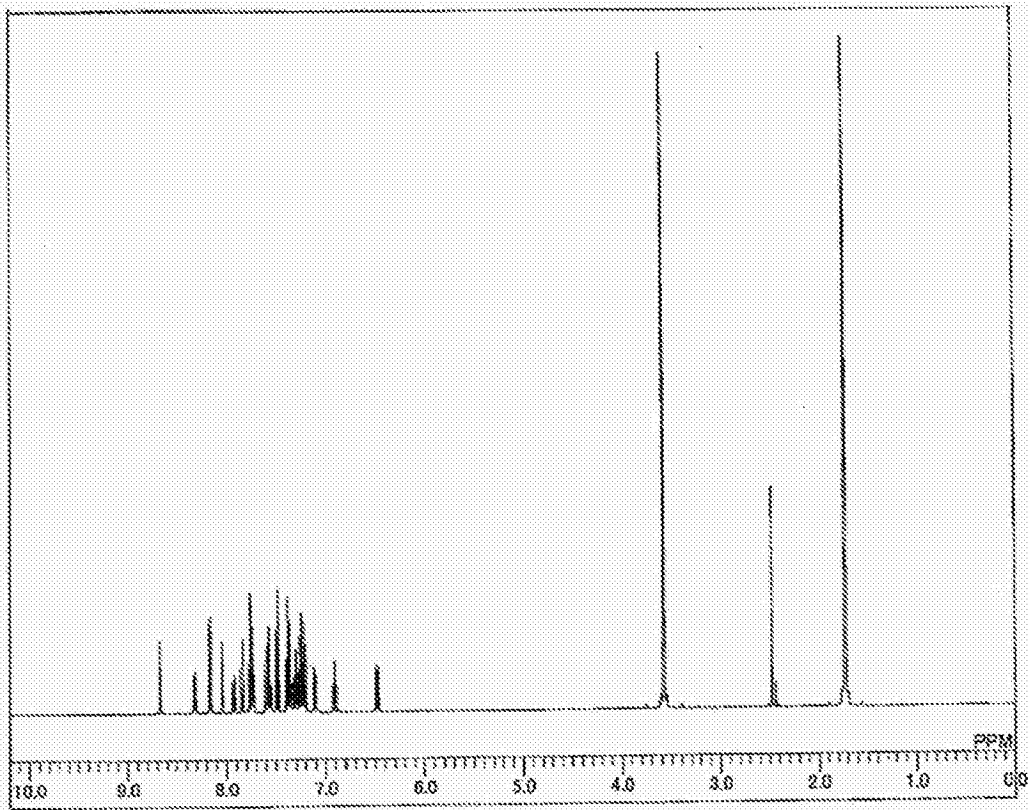


图 2

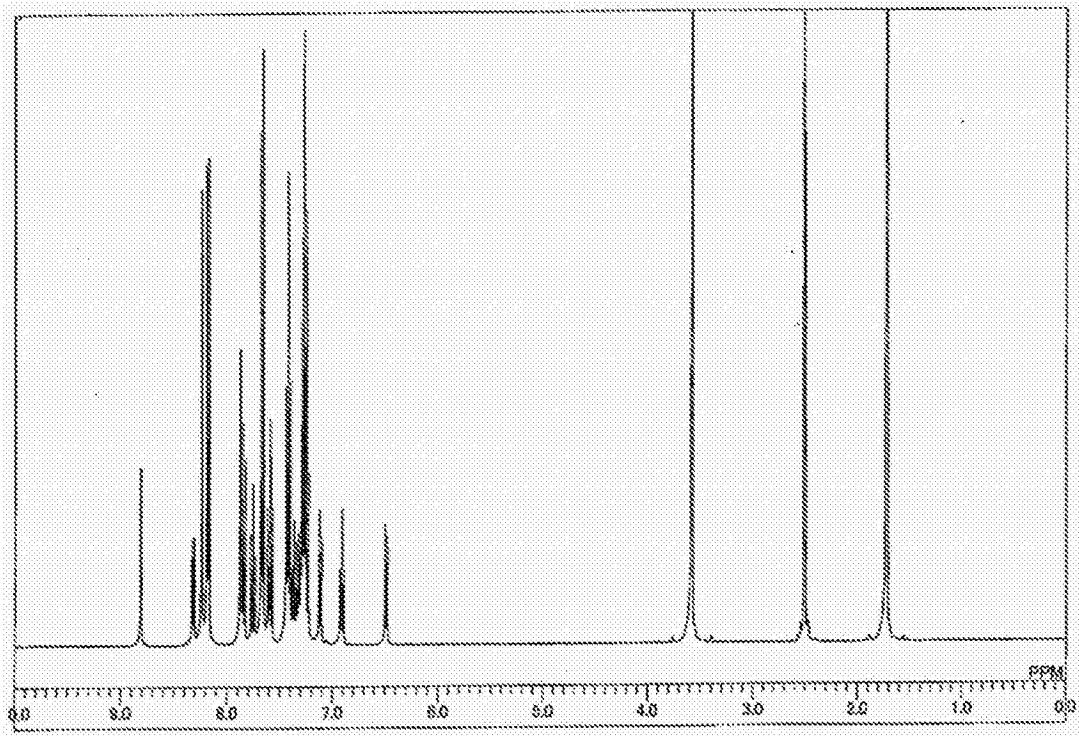


图 3