



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102017221 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200980116432. 6

代理人 贾成功

(22) 申请日 2009. 04. 30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/50 (2006. 01)

2008-122060 2008. 05. 08 JP

C07F 9/6561 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 11. 08

JP 平 11-176578 A, 1999. 07. 02, 全文 .

(86) PCT申请的申请数据

JP 平 11-144866 A, 1999. 05. 28, 全文 .

PCT/JP2009/058451 2009. 04. 30

审查员 梁忠益

(87) PCT申请的公布数据

W02009/136586 JA 2009. 11. 12

(73) 专利权人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 甲斐孝弘 古森正树 山本敏浩

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

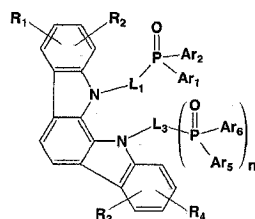
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机场致发光元件用化合物及有机场致发光元件

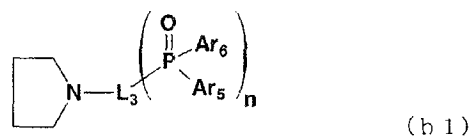
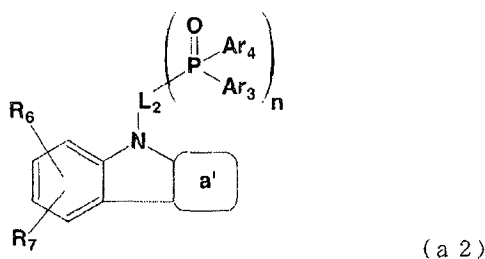
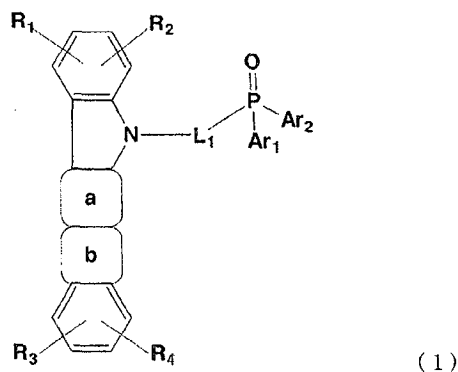
(57) 摘要

本发明涉及改善元件的发光效率、充分确保驱动稳定性、且具有简单的构成的有机场致发光元件（有机 EL 元件）和使用于其的有机 EL 元件用化合物。该有机 EL 元件为在层叠于基板上的阳极和阴极之间具有发光层、该发光层含有磷光发光性掺杂剂和吡啶并咪唑衍生物作为主体材料的有机场致发光元件。作为吡啶并咪唑化合物，可例示下述式 (3) 所示的化合物。予以说明的是，Ar 表示芳香族基团，L 表示直接键合或芳香族基团。



(3)

1. 一种有机场致发光元件用化合物,其由下述通式 (1) 表示,

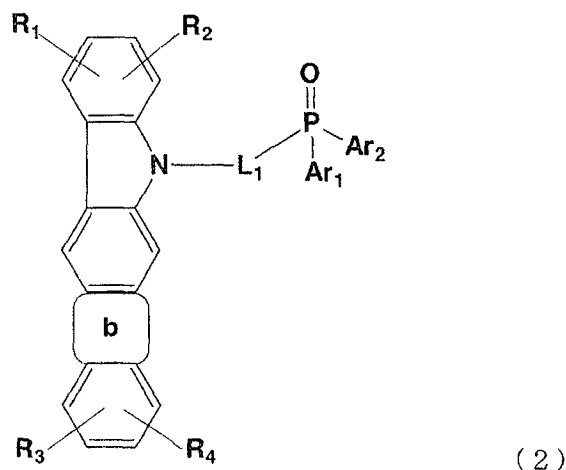


其中,环 a 表示与 2 个邻接环稠合的式 (a1) 或式 (a2) 表示的芳香环或杂环,环 a' 表示与 3 个邻接环稠合的式 (a1) 表示的芳香环或杂环,环 b 表示与 2 个邻接环稠合的式 (b1) 表示的杂环;X 独立地表示 CR 或 N, Ar₁ ~ Ar₆ 独立地表示取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基;R 及 R₁ ~ R₇ 独立地表示氢、烷基、芳烷基、烯基、炔基、氰基、二烷基氨基、二芳基氨基、二芳烷基氨基、氨基、硝基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷基磺酰基、卤代烷基、羟基、酰胺基、取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基,其中的二个邻接的情况下,也可以相互键合而形成环;L₁ ~ L₃ 独立地表示直接键合、或取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基;

上述 Ar₁ ~ Ar₆、L₁ ~ L₃ 及 R₁ ~ R₇ 中,在它们为具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基的情况下,取代基为碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 1 ~ 6 的烷氧基、碳数 6 ~ 12 的芳氧基、烷硫基、取代氨基、乙酰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、噻吩基或呋唑基;

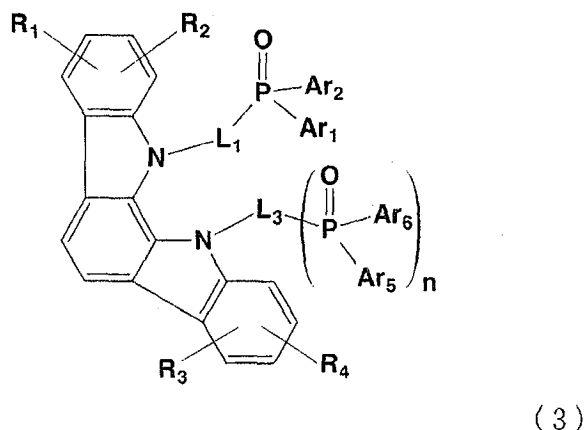
n 独立地表示 0 或 1 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的有机场致发光元件用化合物,其由下述通式 (2) 表示,



其中,环 b、Ar₁、Ar₂、R₁ ~ R₄、及 L₁ 具有与通式 (1) 的环 b、Ar₁、Ar₂、R₁ ~ R₄、及 L₁ 相同的含义。

3. 如权利要求 1 所述的有机场致发光元件用化合物,其由下述通式 (3) 表示,



其中, Ar₁、Ar₂、Ar₅、Ar₆、R₁ ~ R₄、L₁、L₃、及 n 具有与通式 (1) 的 Ar₁、Ar₂、Ar₅、Ar₆、R₁ ~ R₄、L₁、L₃、及 n 相同的含义。

4. 如权利要求 1 所述的有机场致发光元件用化合物,其中,在通式 (1) 中, Ar₁ ~ Ar₆ 独立地为取代或者未取代的苯基、或取代或者未取代的碳数 2 ~ 5 的芳香族杂环基,

在 Ar₁ ~ Ar₆ 为具有取代基的苯基或芳香族杂环基的情况下,取代基为碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 1 ~ 6 的烷氧基、碳数 6 ~ 12 的芳氧基、烷硫基、取代氨基、乙酰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、噻吩基或呋唑基。

5. 如权利要求 1 所述的有机场致发光元件用化合物,其中,在通式 (1) 中, R₁ ~ R₅ 独立地为氢、取代或者未取代的碳数 5 ~ 18 的芳香族烃基或碳数 3 ~ 17 的芳香族杂环基,

在 R₁ ~ R₅ 为具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基的情况下,取代基为碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 1 ~ 6 的烷氧基、碳数 6 ~ 12 的芳氧基、烷硫基、取代氨基、乙酰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、噻吩基或呋唑基。

6. 一种有机场致发光元件,其具有含有权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的有机场致发光元件用化合物的有机层。

7. 如权利要求 6 所述的有机场致发光元件,其中,含有有机场致发光元件用化合物的有机层为选自发光层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层及空穴阻挡元件层中的至少一层。

8. 如权利要求 6 所述的有机场致发光元件,其中,含有有机场致发光元件用化合物的有机层为发光层,该发光层含有磷光发光性掺杂剂和该有机场致发光元件用化合物作为主体材料。

有机场致发光元件用化合物及有机场致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的有机场致发光元件用化合物及使用其的有机场致发光元件（以下称为有机 EL 元件）。

背景技术

[0002] 一般而言,对于有机场致发光元件而言,作为其最简单的结构由发光层及夹持该层的一对对置电极构成。即,在有机 EL 元件中,利用如下现象:当在两电极间施加电场时,电子从阴极被注入、空穴从阳极被注入,它们在发光层中复合而发出光。

[0003] 近年来,进行了使用有机薄膜的有机 EL 元件的开发。特别是为了提高发光效率,开发了如下元件:以从电极注入载流子的效率提高为目的而进行电极种类的最佳化,在电极间以薄膜的形式设置有包含芳香族二胺的空穴传输层和包含 8-羟基喹啉铝络合物（以下称为 Alq3）的发光层,由此该元件与以往的使用蒽等的单晶的元件相比,发光效率得到了大幅度的改善,因此,以向具有自发光·高速应答性这样的特征的高性能平板的实用化为目标得到了发展。

[0004] 另外,作为提高元件的发光效率的尝试,还正在研究不使用荧光而使用磷光。以上述的设置为由芳香族二胺形成的空穴传输层和由 Alq3 形成的发光层的元件为首的许多元件利用荧光发光,但通过利用来自三重激发态的磷光发光,与目前的使用荧光（单重态）的元件相比,可以期待 3~4 倍左右的效率提高。为了该目的对将香豆素衍生物、二苯甲酮衍生物作为发光层进行了研究,但只得到极低的亮度。另外,作为利用三重态的尝试,对使用铋络合物进行了研究,但此方案也未能达到高效率的发光。在近年来,如专利文献 1 中所列举,以发光的高效率化、长寿命化为目的,以铋络合物等的有机金属络合物为中心进行了很多研究。

[0005] 专利文献 1:特表 2003-515897 号公报

[0006] 专利文献 2:特开 2001-313178 号公报

[0007] 专利文献 3:特开 2002-352957 号公报

[0008] 专利文献 4:特开平 11-162650 号公报

[0009] 专利文献 5:特开平 11-176578 号公报

[0010] 专利文献 6:W02007/063796 号公报

[0011] 专利文献 7:特开 2007-129206 号公报

[0012] 专利文献 8:W02007/137725 号公报

[0013] 为了利用磷光发光得到高的发光效率,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代表性的材料,可以举出专利文献 2 中介绍的咔唑化合物的 4,4'-双(9-咔唑基)联苯（以下称为 CBP）。在绿色磷光发光材料的三(2-苯基吡啶)铋络合物（以下称为 Ir(ppy)₃）的主体材料中使用 CBP 时,由于 CBP 的电子传输能比空穴传输能差,因此发光层中的电荷的平衡被破坏,过剩的空穴流出到阴极侧,导致发光层中的复合概率的降低所引起的发光效率降低。而且,此时,发光层的复合区域被限制在阴极侧的

界面附近的狭小区域,因此在使用 Alq3 这样的最低三重激发态的能级比 Ir(ppy)3 低的电子传输材料的情况下,也能引起三重激发能从掺杂剂向电子传输材料的移动所引起的发光效率降低。

[0014] 另一方面,在专利文献 3 中公开的 3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(以下称为 TAZ)也作为磷光有机 EL 元件的主体材料被提出,但由于 TAZ 的空穴传输能比电子传输能差,因此发光区域在空穴传输层侧。此时,使用的空穴传输材料影响来自 Ir(ppy)3 的发光效率。例如,在作为空穴传输层使用从高性能、高可靠性、长寿命的观点考虑最优选使用的 4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(以下称为 NPB)的情况下,存在由于最低三重激发态的能级的关系,三重激发能从 Ir(ppy)3 向 NPB 移动、发光效率降低这样的问题。

[0015] 进而, CBP、TAZ 等的化合物容易结晶化・凝集而薄膜形状劣化,并且 Tg 由于结晶性高而难以观测。这样的发光层内的薄膜形状不稳定缩短元件的驱动寿命、也带来耐热性也降低这样的不良影响。

[0016] 由上述的例子可知,为了在有机 EL 元件中得到高的发光效率,要求同时具有高的空穴传输能和高的电子传输能、并且双电荷(空穴・电子)传输能的平衡良好的主体材料。进而,期望电化学性稳定、具备高耐热性的同时具备优异的无定形稳定性的化合物。

[0017] 另外,在专利文献 4、5 及 6 等中公开了将某种吡啶并咪唑化合物用于有机 EL 元件,在专利文献 7、8 中公开了将某种磷氧化物用于有机 EL 元件,但期望具有更优异的性能的有机 EL 元件用化合物。

发明内容

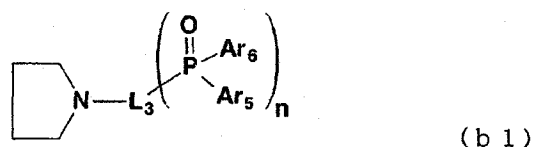
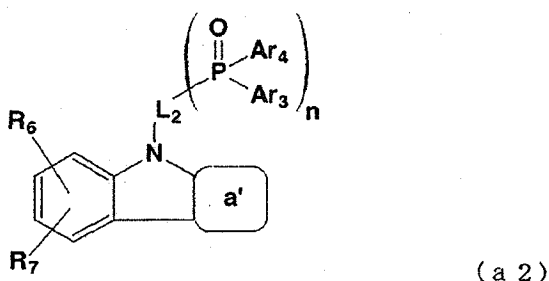
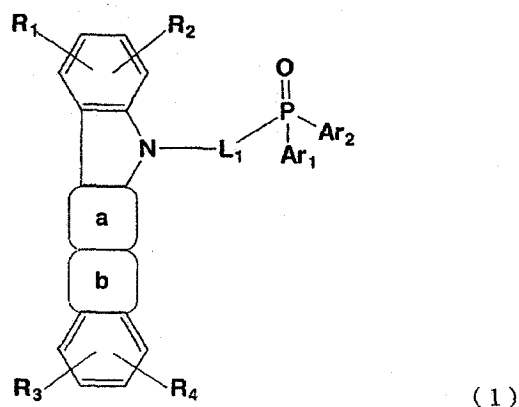
[0018] 为了将有机 EL 元件应用于平板显示器等的显示元件,需要在改善元件的发光效率的同时充分确保驱动时的稳定性。本发明,鉴于上述现状,目的在于,提供一种具有高效率且高驱动稳定性的实用上有用的有机 EL 元件及适合于其的化合物。

[0019] 本发明人等进行了潜心研究,结果发现,通过将特定结构的化合物用于有机 EL 元件,可以解决上述课题,以至完成本发明。

[0020] 即,本发明涉及使用了特定的吡啶并咪唑骨架的化合物的有机 EL 元件。

[0021] 本发明的有机场致发光元件用化合物,由下述通式(1)表示。

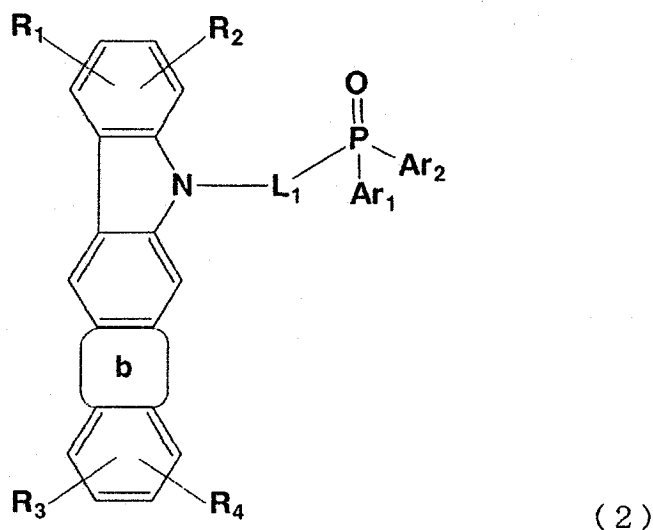
[0022]



[0023] 其中, 环 a 表示与 2 个邻接环稠合的式 (a 1) 或 (a 2) 表示的芳香环或杂环, 环 a' 表示与 3 个邻接环稠合的式 (a1) 表示的芳香环或杂环。环 b 表示与 2 个邻接环稠合的式 (b1) 表示的杂环。X 独立地表示 CR 或 N。Ar₁ ~ Ar₆ 独立地表示取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基。R 及 R₁ ~ R₇ 独立地表示氢、烷基、芳烷基、烯基、炔基、氰基、二烷基氨基、二芳基氨基、二芳烷基氨基、氨基、硝基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷基磺酰基、卤代烷基、羟基、酰胺基、取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基, 在其中的两个邻接的情况下, 也可以相互键合而形成稠环。L₁ ~ L₃ 独立地表示直接键合或由取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基构成的连接基团。n 表示 0 或 1 的整数。

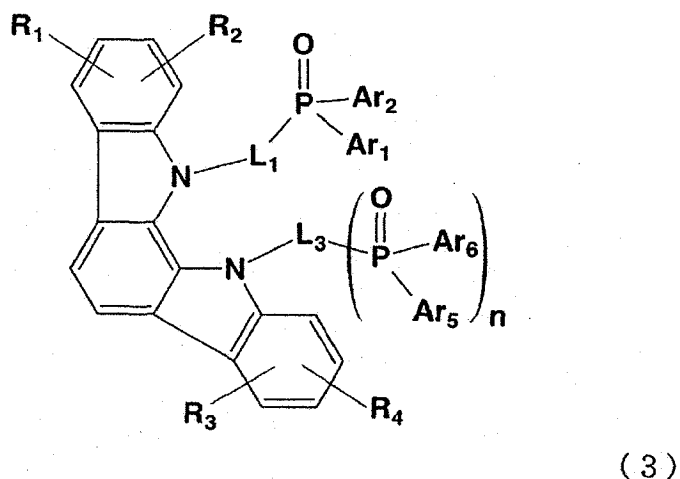
[0024] 在通式 (1) 表示的有机场致发光元件用化合物中, 有下述通式 (2) 表示的化合物, 在通式 (2) 表示的化合物中, 有下述通式 (3) 表示的化合物。

[0025]



[0026] 其中, 环 b、Ar₁、Ar₂、Ar₅、Ar₆、R₁ ~ R₄、L₁、L₃ 具有与通式 (1) 的环 b、Ar₁、Ar₂、Ar₅、Ar₆、R₁ ~ R₄、L₁、L₃ 相同的含义。

[0027]



[0028] 其中, Ar₁、Ar₂、Ar₅、Ar₆、R₁ ~ R₄、L₁、L₃、n 具有与通式 (1) 的 Ar₁、Ar₂、Ar₅、Ar₆、R₁ ~ R₄、L₁、L₃、n 相同的含义。

[0029] 另外本发明涉及具有含有上述的有机场致发光元件用化合物的有机层的有机场致发光元件。有利的是, 该有机层为选自发光层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层及空穴阻挡元件层中的至少一层。更有利的是, 为该发光层含有磷光发光性掺杂剂和上述通式 (1)、(2) 或 (3) 表示的有机场致发光元件用化合物作为主体材料的有机场致发光元件。

附图说明

[0030] 图 1 表示有机 EL 元件的一例的剖面图。

具体实施方式

[0031] 本发明的有机 EL 元件用化合物, 由上述通式 (1) 表示。作为由通式 (1) 表示的化合物的优选化合物, 有上述通式 (2) 表示的化合物。进而, 作为通式 (2) 表示的化合物的优

选化合物,有上述通式(3)表示的化合物。而且,通式(1)表示的化合物,典型的是,具有咪唑环和吡啶环缩合了的咪唑并咪唑骨架。具有咪唑环的N直接或介由连接基团与 $P=O$ 键合、进而 $P=O$ 与2个Ar键合了的结构。

[0032] 通式(1)中,环a表示与2个邻接环稠合的式(a1)或(a2)表示的芳香环或杂环。在环a为式(a2)表示的杂环的情况下,环a'与邻接环稠合。环a'表示式(a1)表示的芳香环或杂环。式(a1)中,X表示CR或N。在此,R表示与 $R_1 \sim R_7$ 同样的基团,优选为氢。

[0033] 环b表示与2个邻接环稠合的式(b1)表示的杂环。通式(2)及通式(3)具有通式(1)中的环a及环b的一者或两者被限定了的结构。而且,与通式(1)中使用的符号同样的符号具有相同的含义。因此,由通式(1)的说明也可以理解通式(2)及通式(3)。

[0034] 通式(1)、式(a1)及(a2)中, $Ar_1 \sim Ar_6$ 表示取代或者未取代的芳香族烃基或取代或者未取代的芳香族杂环基。

[0035] 作为未取代的芳香族烃基的优选的具体例子,可以举出从苯、萘、蒽、菲、茚等中除去1个氢原子而形成的1价的基团,更优选的是可举出苯基、萘基。

[0036] 作为未取代的芳香族杂环基的优选的具体例子,可以举出从噻吩、噻唑、呋喃、噁唑、吡喃、吡咯、咪唑、吡唑、异噻唑、异噁唑、呋喃、三唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、苯并噻吩、苯并噻唑、噻蒽、异苯并呋喃、苯并噁唑、色满、咕吨、吩噻噻、吡啶、异吡啶、吡啶、苯并咪唑、吡唑、苯并三唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、喹啉、酞嗪、萘啶、喹啉、喹啉、噌啉、蝶啶、咪唑、咪唑、菲啶、吡啶、呋喃、菲咯啉、吩嗪、吩噻噻、吩噻噻、二苯并二噻英等中除去1个氢原子而形成的1价的基团等,更优选的是,可举出从吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪中除去1个氢原子而形成的1价的基团。

[0037] $L_1 \sim L_3$ 独立地表示直接键合或由取代或者未取代的芳香族烃基或取代或者未取代的芳香族杂环基构成的2价的连接基团、或1价的基团。予以说明的是,在n为0的情况下, L_2 或 L_3 为1价的基团,但除此以外的情况下的 L_2 、 L_3 、及 L_1 为2价的连接基团。

[0038] 作为未取代的芳香族烃基的优选的具体例子,可以举出从苯、萘、蒽、菲、茚、联苯、三联苯、四联苯中除去1个或2个氢原子而形成的1价或2价基团等,更优选的是,可以举出从苯、联苯、三联苯中除去1个或2个氢原子而形成的1价或2价基团等。

[0039] 作为未取代的芳香族杂环基的优选的具体例子,可以举出从噻吩、噻唑、呋喃、噁唑、吡喃、吡咯、咪唑、吡唑、异噻唑、异噁唑、呋喃、三唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、苯并噻吩、苯并噻唑、噻蒽、异苯并呋喃、苯并噁唑、色满、咕吨、吩噻噻、吡啶、异吡啶、吡啶、苯并咪唑、吡唑、苯并三唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、喹啉、酞嗪、萘啶、喹啉、喹啉、噌啉、蝶啶、咪唑、咪唑、菲啶、吡啶、呋喃、菲咯啉、吩嗪、吩噻噻、吩噻噻、二苯并二噻英中除去1个或2个氢原子而形成的1价或2价基团等,更优选的是,可以举出从吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪中除去1个或2个氢原子而形成的1价或2价基团等。

[0040] $R_1 \sim R_7$ 独立地表示氢、烷基、芳烷基、烯基、炔基、氰基、二烷基氨基、二芳基氨基、二芳烷基氨基、氨基、硝基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷基磺酰基、卤代烷基、羟基、酰胺基、取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基。在其中的2个邻接的情况下,也可以相互键合而形成稠环。

[0041] 在 $R_1 \sim R_7$ 为烷基的情况下,其碳数优选为1~6,在为烯基、炔基的情况下,其碳数

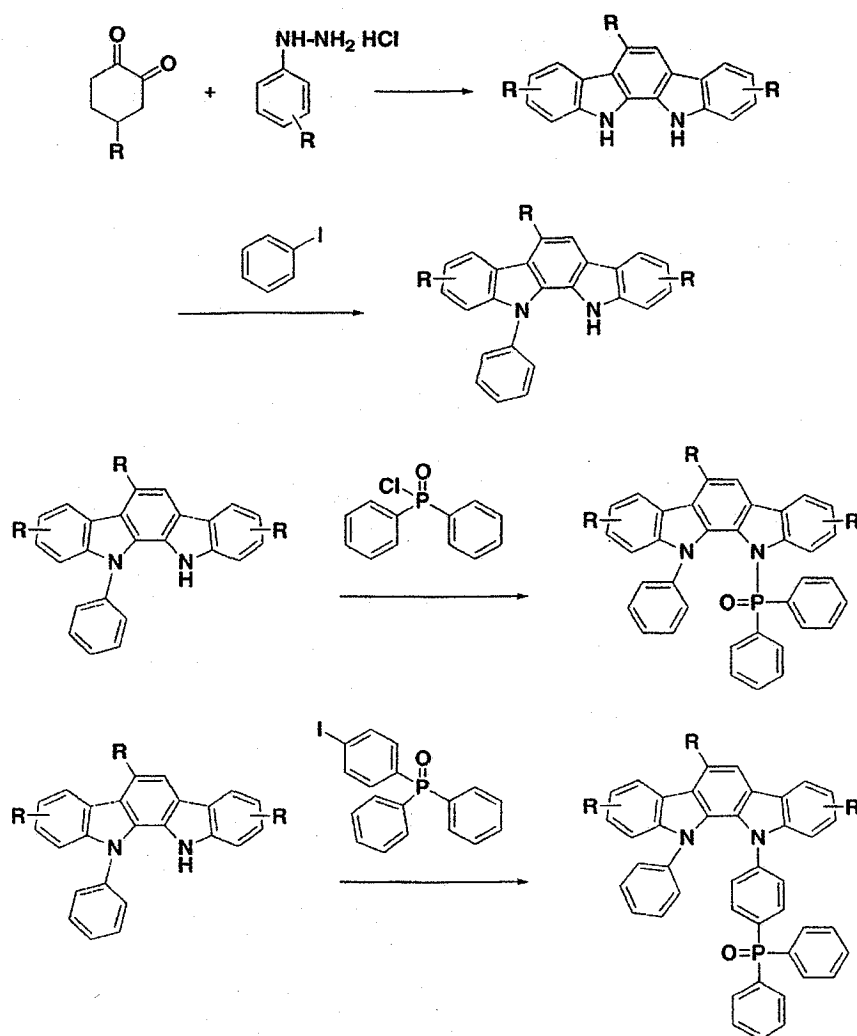
优选为 2 ~ 6, 在为芳烷基的情况下, 其碳数优选为 7 ~ 13, 在为取代或者未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基的情况下, 其碳数优选为 3 ~ 15。另外, 在为二烷基氨基的情况下, 其碳数优选为 2 ~ 10, 在为二芳基氨基、二芳烷基氨基烷基的情况下, 其碳数优选为 6 ~ 20, 在为酰基、烷氧基羰基的情况下, 其碳数优选为 2 ~ 10, 在为烷氧基、烷基磺酰基、卤代烷基的情况下, 其碳数优选为 1 ~ 6。

[0042] 上述 $Ar_1 \sim Ar_6$ 、 $L_1 \sim L_3$ 及 $R_1 \sim R_7$ 中, 在它们为具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基的情况下, 作为优选的取代基, 可以举出碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 1 ~ 6 的烷氧基、碳数 6 ~ 12 的芳氧基、烷硫基、取代氨基、乙酰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基 (トリアジール)、咪唑基、噻吩基、呋唑基等。

[0043] 在上述通式 (1) 表示的化合物中, 作为优选的化合物, 有上述通式 (2) 及 (3) 表示的化合物。通式 (1) 表示的化合物为包含上述通式 (2) 及 (3) 表示的化合物的概念, 因此有时用通式 (1) 表示的化合物作为代表来进行说明。

[0044] 本发明的有机 EL 元件用化合物可以用公知的方法容易地制造。例如, 通式 (1) 表示的化合物可以在 Synlett, 2005, No. 1, p42-48 中所示的合成例作为参考通过以下的反应式进行制造。

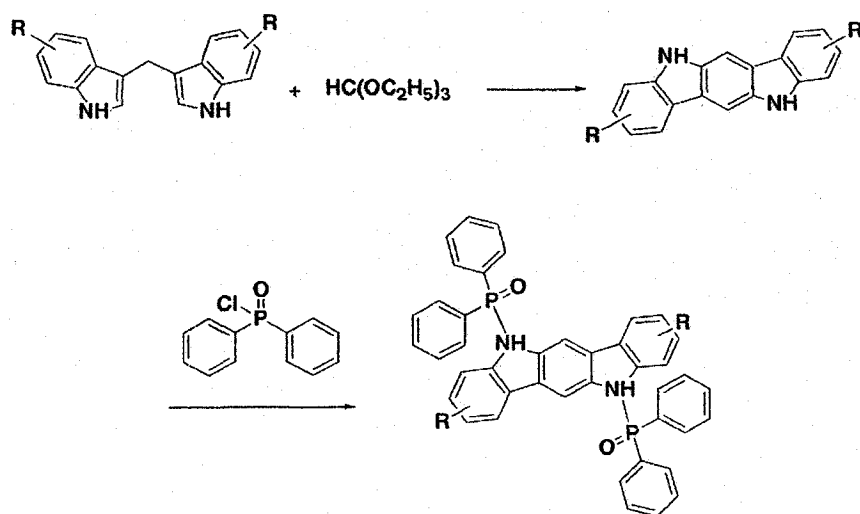
[0045]



[0046] 另外, 可以在 Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany), 1987, 320 (3),

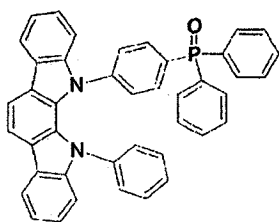
p280-2 中所示的合成例作为参考通过以下的反应式进行制造。

[0047]

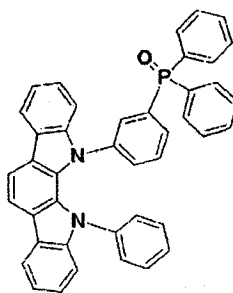


[0048] 将通式 (1) 或 (2)、(3) 表示的化合物的优选的具体例子示于以下,但并不限于这些化合物。

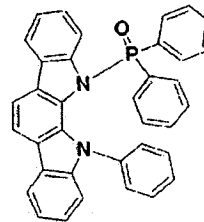
[0049]



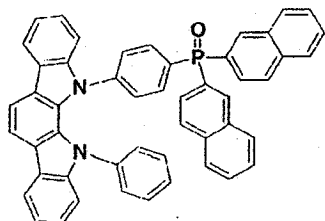
(1)



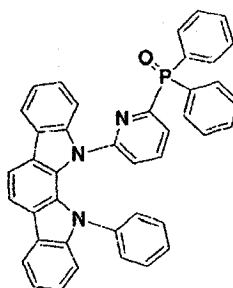
(2)



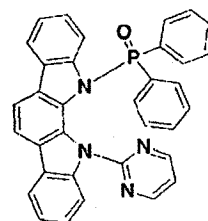
(3)



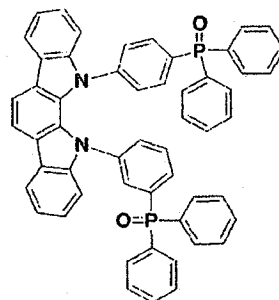
(4)



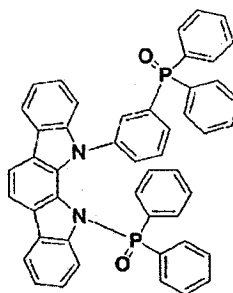
(5)



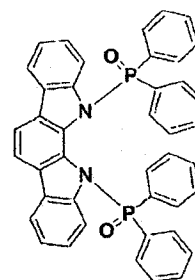
(6)



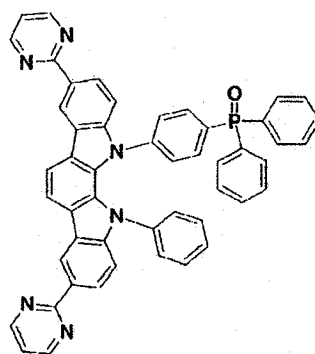
(7)



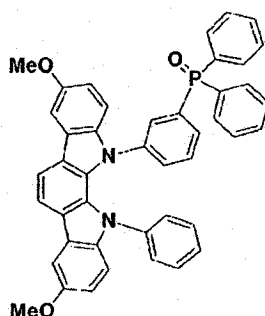
(8)



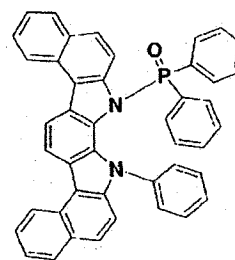
(9)



(11)

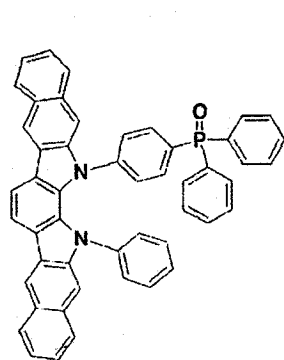


(12)

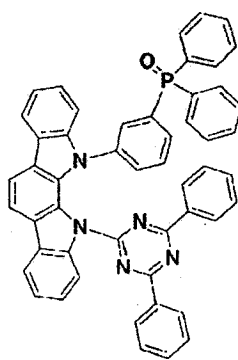


(13)

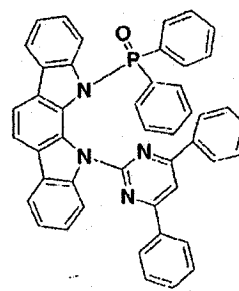
[0050]



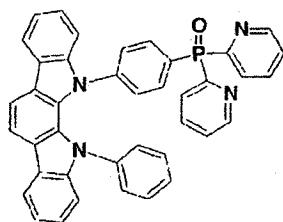
(14)



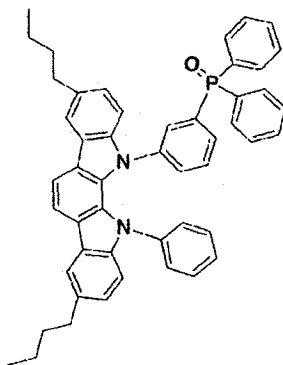
(15)



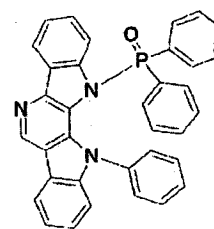
(16)



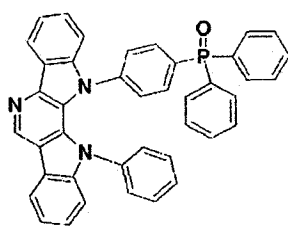
(17)



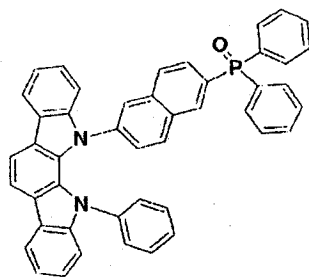
(18)



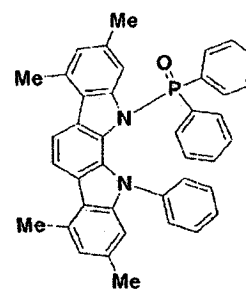
(19)



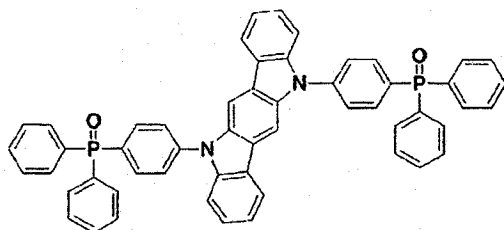
(20)



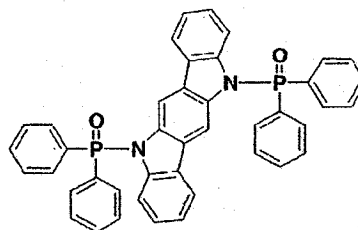
(21)



(22)

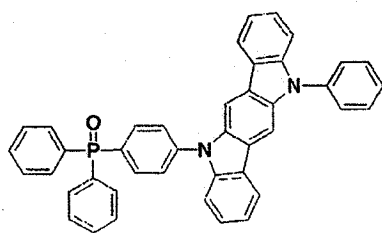


(23)

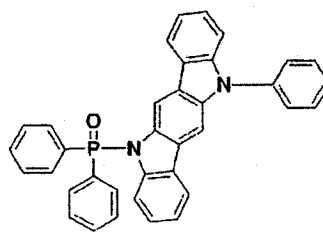


(24)

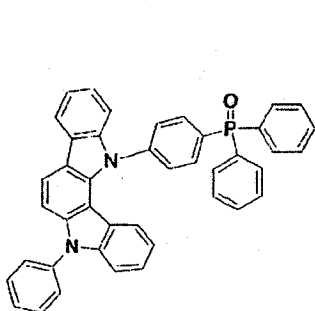
[0051]



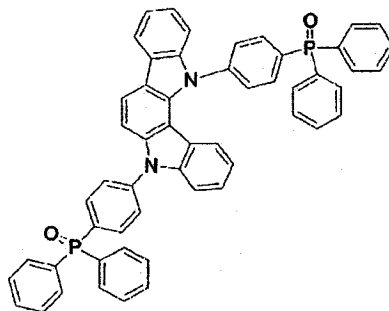
(25)



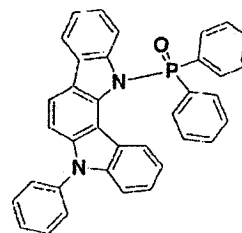
(26)



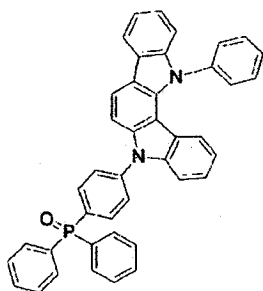
(27)



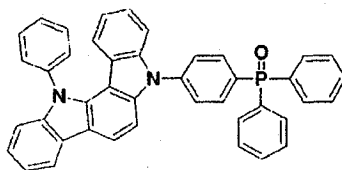
(28)



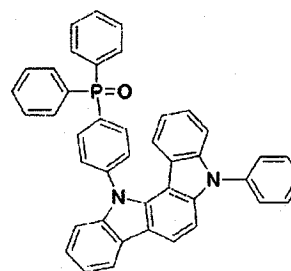
(29)



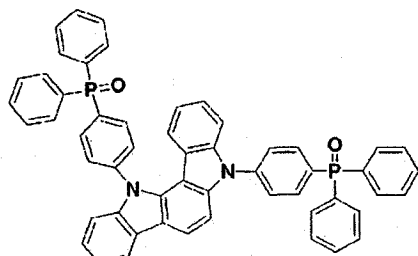
(30)



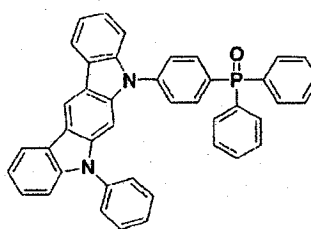
(31)



(32)

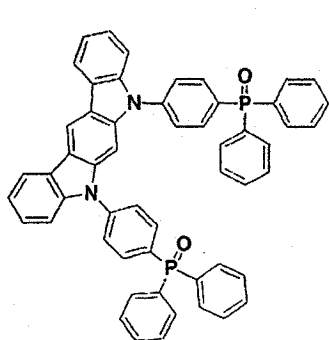


(33)

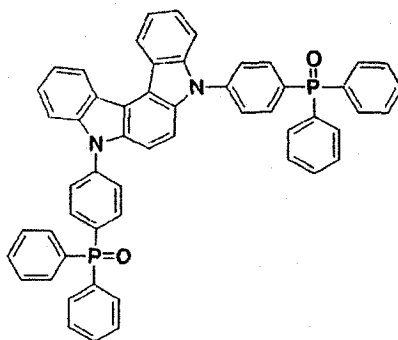


(34)

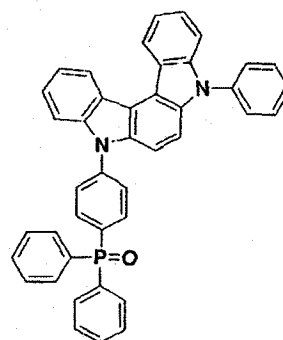
[0052]



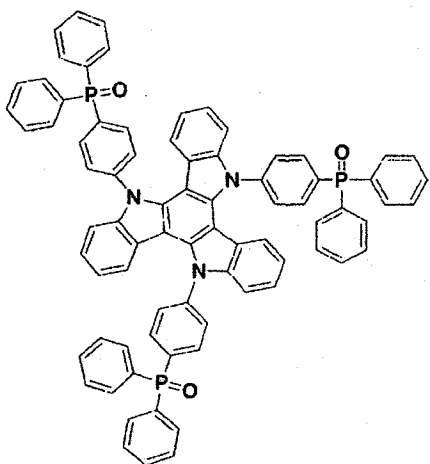
(35)



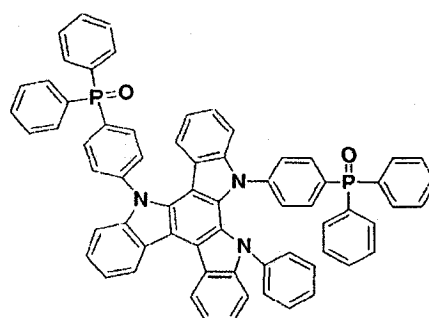
(36)



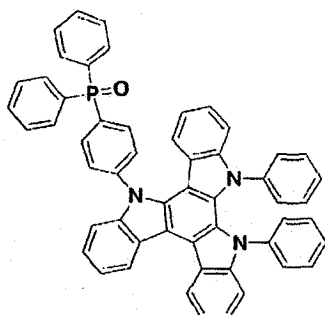
(37)



(38)



(39)



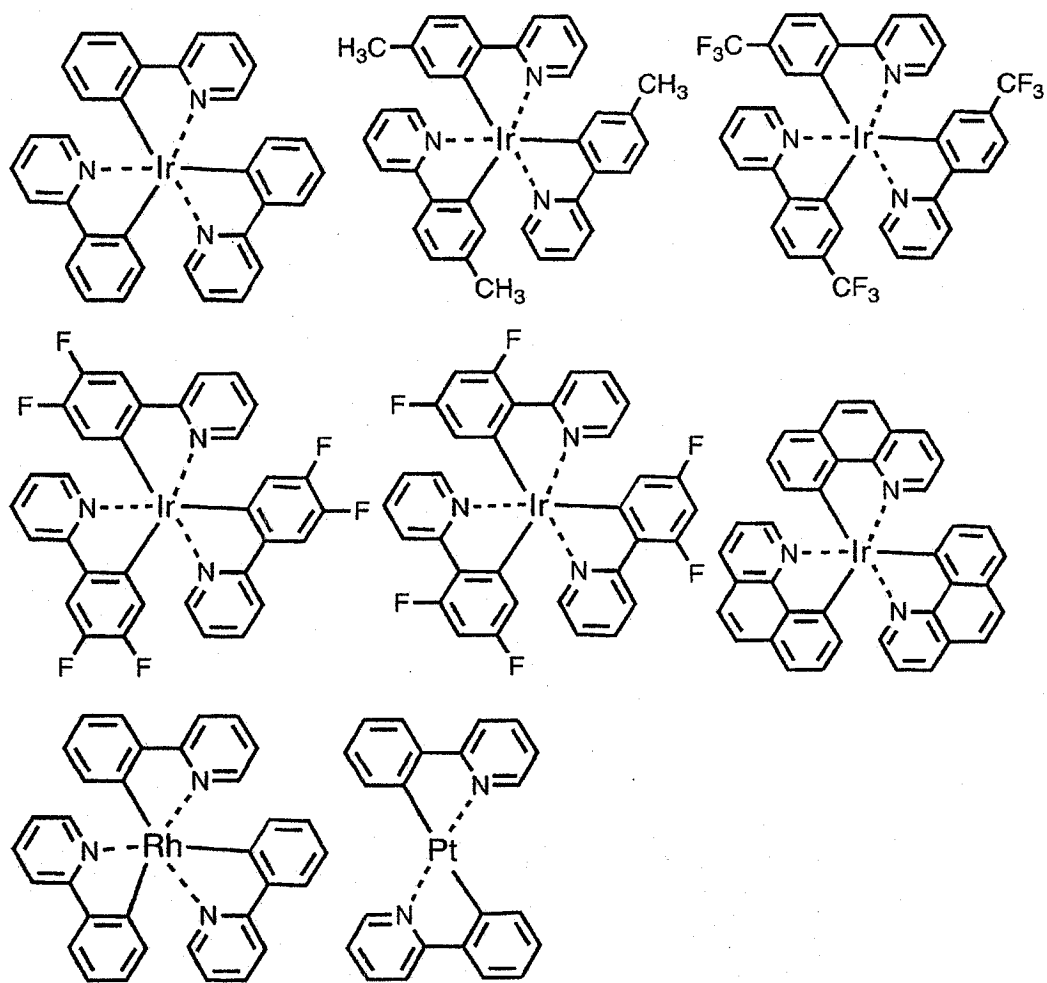
(40)

[0053] 本发明的有机场致发光元件化合物,通过含有在有机 EL 元件的有机层中,可以提供优异的有机场致发光元件。有利的是,可以含有在选自发光层、空穴传输层、电子传输层及空穴阻挡元件层中的至少 1 个的有机层中。更优选的是,可以作为含有磷光发光掺杂剂的发光层的主体材料而含有。

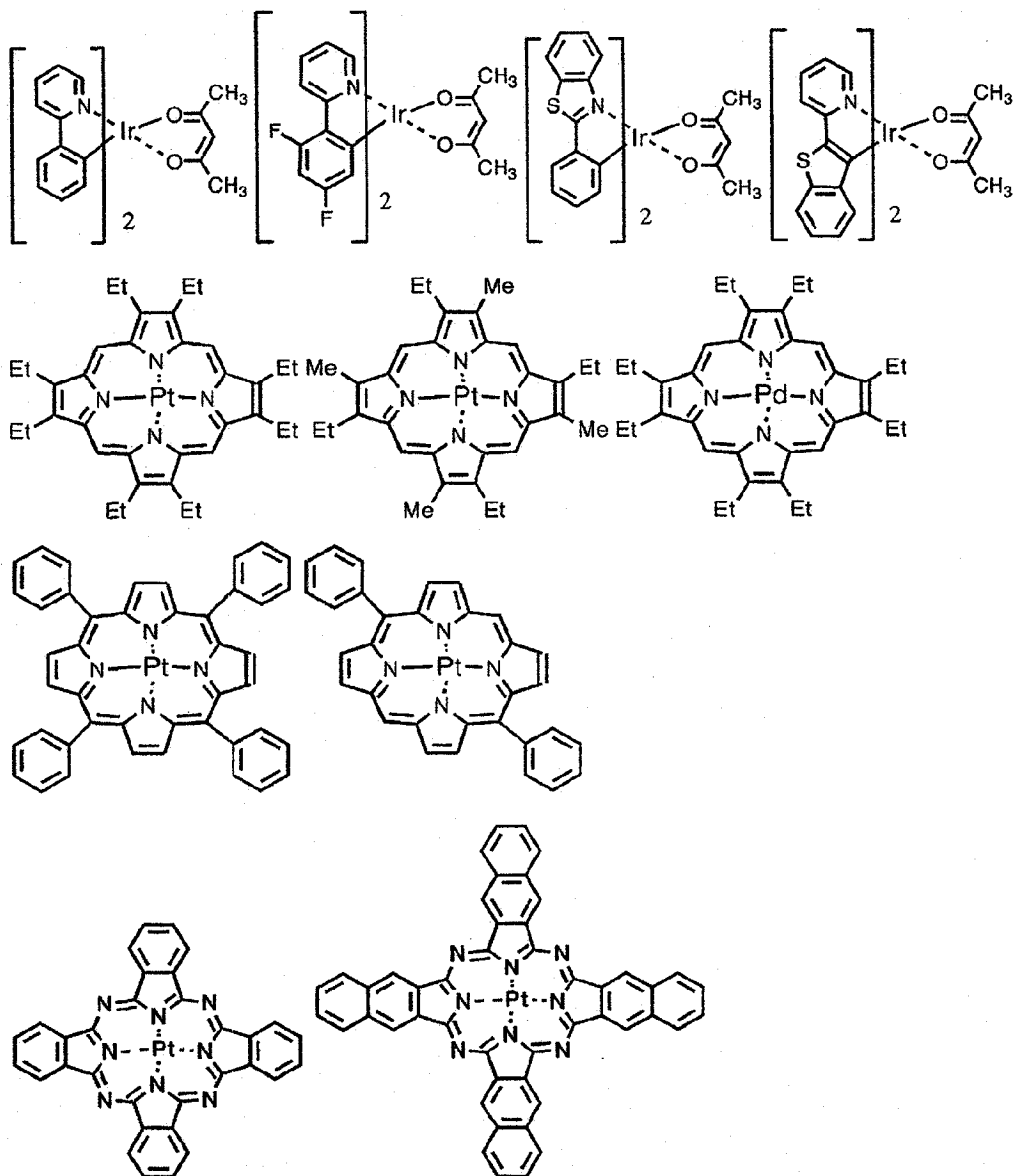
[0054] 作为发光层中的磷光发光掺杂剂材料,可含有含选自钕、铈、钇、银、镧、铕、铽、钆及金中的至少一种金属的有机金属络合物。这样的有机金属络合物在所述专利文献等中是公知的,可选择使用这些有机金属络合物。

[0055] 作为优选的磷光发光掺杂剂,可举出具有 Ir 等的贵金属元素作为中心金属的 Ir(ppy)₃ 等的络合物类、Ir(bt)₂·acac₃ 等的络合物类、PtOEt₃ 等的络合物类。这些络合物类的具体例子示于以下,但并不限于下述化合物。

[0056]



[0057]



[0058] 上述磷光发光掺杂剂在发光层中所含有的量在1～20重量%、优选5～10重量%的范围即可。此时,作为主体材料,使用本发明的化合物,在发光层中所含有的量在50重量%以上、优选80～95重量%的范围即可。

[0059] 接着,对本发明的有机EL元件的结构,一边参照附图一边进行说明,但本发明的有机EL元件的结构不限于任何图示的结构。

[0060] 图1是示意性表示用于本发明的一般的有机EL元件的结构例的剖面图。符号的说明:1表示基板,2表示阳极,3表示空穴注入层,4表示空穴传输层,5表示发光层,6表示电子传输层,7表示阴极。

[0061] 在本发明的有机EL元件中,具有基板、阳极、发光层及阴极作为必须的层,可以在必须的层以外的层中,可以具有空穴注入传输层、电子注入传输层,进而可以在发光层和电子注入传输层之间具有空穴阻挡层。予以说明的是,空穴注入传输层是指空穴注入层和空穴传输层中的任一者或两者,电子注入传输层是指电子注入层和电子传输层中的任一者或两者。

[0062] 基板1作为有机EL元件的支撑体,使用石英、玻璃板、金属板、金属箔、塑料膜、片

材等。特别优选玻璃板。

[0063] 阳极 2 发挥向空穴注入层 3 的空穴注入的作用。阳极 2 通常通过铝、金、银、镍、钼、铂等的金属，铟及 / 或锡的氧化物 (ITO) 等的金属氧化物，碘化铜等的卤化金属，炭黑，或聚 (3- 甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等的导电性高分子等构成。

[0064] 发光层 5 在提供电场的电极间通过从阳极 2 注入的在空穴传输层 4 中移动的空穴、和从阴极 7 注入的在电子传输层 6 中移动的电子的复合被激发而显示发光的发光物质形成。发光层 5 可以含有包含作为发光物质的掺杂剂材料和上述有机 EL 元件用化合物的主体材料。

[0065] 阴极 7 发挥介由电子传输层 6 向发光层 5 中注入电子的作用。作为阴极 7 使用的材料，为了有效地进行电子注入，优选功函数低的金属，可以使用锡、镁、铟、钙、铯、铝、银等的适当的金属或它们的合金。作为具体例子，可以举出镁 - 银合金、镁 - 铟合金、铝 - 锂合金等。

[0066] 关于空穴注入层 3、空穴传输层 4、电子传输层 6，可以作为任意的有机层，但空穴注入层 3 是为了提高从阳极 2 向空穴传输层 4 注入空穴的效率为目的而使用的，空穴传输层 4 及电子传输层 6 分别发挥使空穴、电子向发光层 5 移动的作用。另外，可以在阴极 7 和电子传输层 6 之间设置电子注入层。这些层中使用的材料是公知的。

[0067] 作为空穴注入材料，可以举出铜酞菁 (CuPC) 等的酞菁化合物，聚苯胺、聚噻吩等的有机化合物，钒氧化物、钨氧化物、钼氧化物等的金属氧化物。

[0068] 作为空穴传输材料，可以举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、NPB 等的芳胺衍生物、氨基取代苯丙烯酰苯衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、茈衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺类共聚物、以及、导电性高分子低聚物、特别是噻吩低聚物等。

[0069] 作为电子传输材料，可以举出 Alq3 等的金属络合物、10- 羟基苯并 [h] 喹啉的金属络合物、噁二唑衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、噻咯衍生物、3- 或 5- 羟基黄酮金属络合物、苯并噁唑金属络合物、苯并噻唑金属络合物、三苯并咪唑基苯喹喔啉化合物、菲咯啉衍生物、2- 叔丁基 -9, 10-N, N' - 二氰基蒽醌二亚胺、n 型氢化非晶质碳化硅、n 型硫化锌、n 型硒化锌等。

[0070] 予以说明的是，也可以为与图 1 相反的结构，即在基板 1 上以阴极 7、电子传输层 6、发光层 5、空穴传输层 4、阳极 2 的顺序层叠，也可如上所述在至少一者为透明性高的 2 张基板之间设置本发明的有机 EL 元件。此时，也可根据需要追加层或省略层。

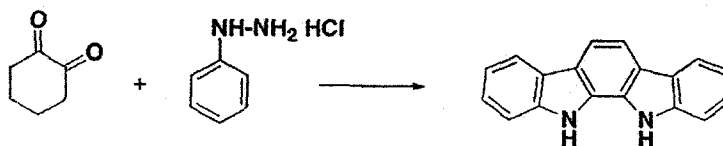
[0071] 本发明的有机 EL 元件可适用于单一的元件、由配置成阵列状的结构构成的元件、阳极和阴极配置成 X-Y 矩阵状的结构中的任一种。根据本发明的有机 EL 元件，通过使其发光层中含有具有特定骨架的化合物和磷光发光掺杂剂，可以得到发光效率比目前的使用来自单重态的发光元件高且驱动稳定性也得到大幅改善的元件，在向全色或多色的面板的应用中可以发挥优异的性能。

[0072] 实施例

[0073] 以下，对于本发明通过实施例进一步详细说明，但本发明并不限于这些实施例。予以说明的是，化合物编号对应于对上述化学式所附加的编号。

[0074] 实施例 1

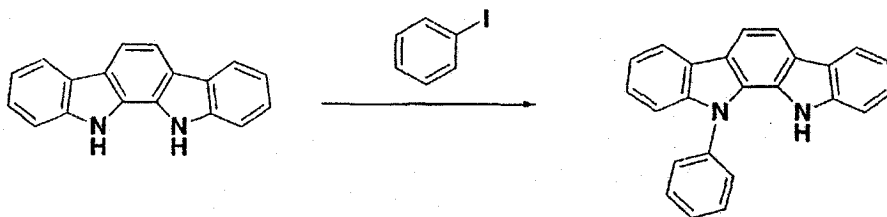
[0075]



[0076] 在氮置换了的 2000ml 三口烧瓶中加入 1,2-环己二酮 33.3g(297.0mmol)、苯基胍盐酸盐 86.0g(594.7mmol), 向其中加入乙醇 1000ml 进行搅拌。然后, 用 5 分钟向同一烧瓶中滴加浓硫酸 3.0g(30.6mmol), 然后加热到 65℃, 搅拌 4 小时。冷却至室温后, 滤取生成的紫茶色结晶, 将得到的结晶用乙醇 500ml 进行两次再浆料化 (reslurry) 洗涤。将其减压干燥而得到紫茶色粉末 80.0g(280.5mmol、收率 96.3%)

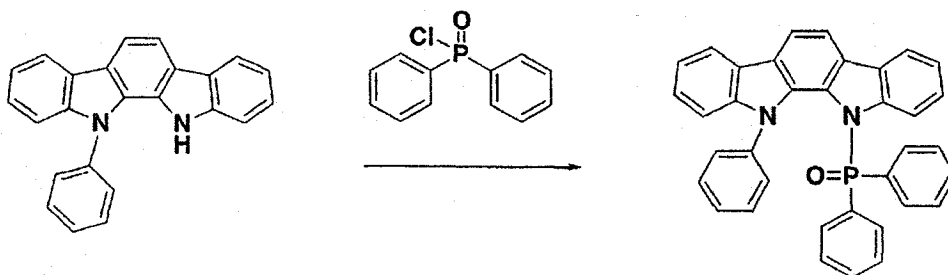
[0077] 接着, 向 1000ml 三口烧瓶中加入上述紫茶色粉末 72.0g(261.5mmol), 在其中加入醋酸 720g、三氟醋酸 72.0g 进行搅拌。然后加热到 100℃, 搅拌 15 小时。冷却至室温后, 滤取生成的黄色结晶, 将得到的结晶用醋酸 200ml 冲洗后, 用己烷 200ml 冲洗。将其减压干燥而得到白色粉末 A' 30.0g(117.1mmol、收率 44.8%)。得到的白色粉末 A' 为吡啶并 [2, 3-a] 咪唑。

[0078]



[0079] 接着, 在氮置换了的 1000ml 三口烧瓶中加入上述得到的白色粉末 26.0g(101.4mmol)、碘苯 122.7g(601.4mmol)、碘化铜 54.7g(287.2mmol)、碳酸钾 66.7g(482.6mmol)、喹啉 800ml 进行搅拌。其后, 加热至 190℃, 搅拌 72 小时。一旦冷却至室温后, 加入水 500ml、二氯甲烷 500ml, 进行搅拌后, 滤取生成的黄色结晶。将滤液转移至 2000ml 分液漏斗中, 分成有机层和水层。用 500ml 的水洗涤有机层 3 次, 其后, 用硫酸镁使得到的有机层脱水, 一旦过滤分离硫酸镁后, 减压蒸馏除去溶剂。其后, 用柱色谱仪进行精制, 得到白色固体 A 13.7g(41.2mmol、收率 40.6%)。得到的白色固体 A 为 11-苯基吡啶并 [2, 3-a] 咪唑。

[0080]



[0081] 接着, 在氮置换了的 500ml 三口烧瓶中加入 60% 氢化钠 2.70g(0.0677mol)、脱水 N, N'-二甲基甲酰胺 80ml, 在氮气流中进行搅拌。在上述得到的白色粉末 12.55g(0.038mol) 中加入脱水 N, N'-二甲基甲酰胺 50ml, 使其溶解, 其后, 用 15 分钟滴

加到同一烧瓶内。滴加结束后,继续搅拌 1 小时。其后,用 15 分钟投入二苯基氯化膦 15.21g(0.064mol)。其后,继续搅拌 2 小时。其后,在进行搅拌的水 1500g 中缓慢加入反应溶液,滤取析出的结晶。将滤取的结晶用水 300g 进行两次再分散,减压干燥该滤取成分。得到微黄白色粉末 16.2g(0.030mol、收率 80.0%)。减压干燥后,加入氯仿 120g,搅拌 1 小时后,滤取结晶。其后,将得到的有机层用硫酸镁进行脱水,一旦过滤分离硫酸镁后,减压蒸馏除去溶剂。其后,用柱色谱进行精制,得到白色固体状的化合物 313.7g(0.026mol、收率 86.7%)。

[0082] APCI-MS, m/z 533 $[M+H]^+$ 、熔点 258°C。

[0083] 实施例 2

[0084] 图 1 中,制作追加有电子注入层的构成的有机 EL 元件。在形成了膜厚 150nm 的由 ITO 形成的阳极的玻璃基板上,用真空蒸镀法以真空度 4.0×10^{-4} Pa 使各薄膜层叠。首先,在 ITO 上作为空穴注入层,以 20nm 的厚度形成铜酞菁 (CuPC)。然后,作为空穴传输层,以 40nm 的厚度形成 NPB。接着,在空穴传输层上,由不同的蒸镀源共蒸镀作为发光层的主体材料的化合物 3 和作为掺杂剂的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$,以 35nm 的厚度形成发光层。此时, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的浓度为 7.0wt%。接着,作为电子传输层以 40nm 的厚度形成 Alq3。进而,在电子传输层上,作为电子注入层以 0.5nm 的厚度形成氟化锂 (LiF)。最后,在电子注入层上,作为电极以 170nm 的厚度形成铝 (Al),制作有机 EL 元件。

[0085] 将得到的有机 EL 元件与外部电源连接、施加直流电压时,结果确认为具有表 1 所示的发光特性。表 1 中,亮度、电压、及发光效率表示在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的值。予以说明的是,元件发光光谱的极大波长为 517nm,可知得到来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光。

[0086] 比较例 1

[0087] 作为空穴传输层使用 HMTDP、作为发光层的主体材料使用 TAZ,除此以外与实施例 2 同样,制作有机 EL 元件。表 1 中,亮度、电压以及发光效率是在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的值。予以说明的是,元件发光光谱的极大波长为 517nm,可知得到来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光。

[0088] 比较例 2

[0089] 作为发光层的主体材料使用 TAZ,除此以外与实施例 2 同样,制作有机 EL 元件。予以说明的是,元件发光光谱的极大波长为 517nm,可知得到来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光。

[0090] [表 1]

[0091]

	化合物 No.	亮度 (cd/m^2)	电压 (V)	视觉发光效率 (lm/W)
实施例 2	3	2800	4.4	20.0
比较例 1	—	2050	13.2	4.9
比较例 2	—	1270	9.5	4.2

[0092] 产业上的可利用性

[0093] 本发明的有机 EL 元件,可以在低电压下使其以高亮度·高效率发光。因此,本发明的有机 EL 元件可以考虑在平板显示器(例如 OA 计算机用、壁挂电视)、车载显示元件、手机显示、利用作为面发光体的特征的光源(例如复印机的光源、液晶显示器、仪器类的背光源)、显示板、标志灯等中的应用,其技术价值大。

