

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H05B 33/14 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008607.3

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934908A

[22] 申请日 2005.1.18  
 [21] 申请号 200580008607.3  
 [30] 优先权  
     [32] 2004.1.21 [33] JP [31] 012630/2004  
 [86] 国际申请 PCT/JP2005/000522 2005.1.18  
 [87] 国际公布 WO2005/072017 日 2005.8.4  
 [85] 进入国家阶段日期 2006.9.18  
 [71] 申请人 出光兴产株式会社  
     地址 日本东京都  
 [72] 发明人 中村浩昭 荒金崇士 岩隈俊裕  
     池田洁 池田秀嗣 洼田峰行

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 代理人 林 森

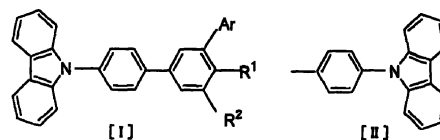
权利要求书 2 页 说明书 26 页

## [54] 发明名称

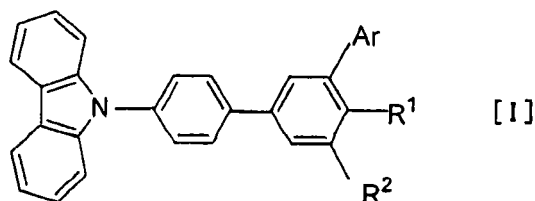
机电致发光器件用基质材料及机电致发光器件

## [57] 摘要

本发明提供了用于得到发光寿命长且耐热性优异的机电致发光器件的化合物。所述化合物为机电致发光器件用基质材料，包含通式 [I] 表示的咪唑衍生物。在通式 [I] 中，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 中的一个为以结构式 [II] 表示的基团，另一个为结构式 [II] 表示的基团、氢或具有 6 - 50 个环碳原子的芳基；Ar 为具有 6 - 60 个环碳原子的取代或未取代的芳基，条件是 Ar 不为苯基、4 - 联苯基、4 - 三联苯基或 4 - 四联苯基，且当 R<sup>1</sup> 为氢，R<sup>2</sup> 为结构式 [II] 表示的基团时，Ar 不为 3, 5 - 二苯基苯基。

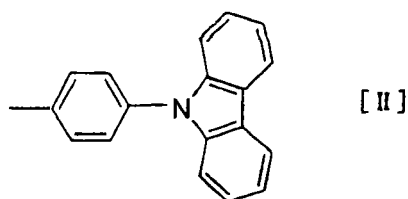


1. 一种有机电致发光器件用基质材料，所述基质材料包含以下通式[I]表示的咔唑衍生物：



5

其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的一个表示下式[II]表示的基团：



10 R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的另一个表示式[II]表示的基团、氢原子或具有6-50个环碳原子的芳基，Ar表示具有6-60个环碳原子的取代或未取代的芳基，其中Ar表示苯基、4-联苯基、4-三联苯基或4-四联苯基的情况除外，且当R<sup>1</sup>表示氢原子，R<sup>2</sup>表示式[II]表示的基团时，其中Ar表示3,5-二苯基苯基的情况除外。

15 2. 权利要求1的基质材料，其中在通式[I]中，R<sup>1</sup>表示氢原子，R<sup>2</sup>表示式[II]表示的基团。

3. 权利要求1的基质材料，其中在通式[I]中，R<sup>1</sup>表示式[II]的基团，R<sup>2</sup>表示氢原子。

20 4. 权利要求2和3中任一项的基质材料，其中在通式[I]中，Ar表示具有2-4个稠合苯环的取代或未取代的芳族环状基团。

5. 权利要求2和3中任一项的基质材料，其中在通式[I]中，Ar表示其中2-5个苯基互相相连的取代或未取代的多苯基基团。

6. 权利要求5的基质材料，其中在通式[I]中，Ar表示其中4或5个苯基互相相连的取代或未取代的多苯基基团。

5 7. 一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和有机薄膜层，所述有机薄膜层包含至少一层至少包含有机发光层的层并且配置在阴极和阳极之间，其中所述有机发光层包含权利要求1-6中任一项的基质材料和掺杂剂。

8. 权利要求 7 的有机电致发光器件，其中所述基质材料和掺杂剂具有磷光特性，通过施加电流发出和得到的光包含磷光。

## 有机电致发光器件用基质材料及有机电致发光器件

5

### 技术领域

本发明涉及有机电致发光器件(下文中“电致发光器件”称为“EL器件”)用基质材料和其中有机发光层包含所述基质材料的有机EL器件。

10

### 背景技术

基于以下原因,迄今已对含有配置在电极之间的有机发光层的有机EL器件进行了深入的研究和开发:

15

- (1) 由于器件为完全固体器件,加工和生产容易。
- (2) 由于可自发发光,不需要光源部分。
- (3) 由于可见度优异,该器件可有利地用于显示器。
- (4) 可容易地制备全彩色显示器。

20

有机EL器件的发光机理通常为在有机发光介质中当单线激发态(偶尔称为S1态)荧光分子辐射跃迁至基态时,发生能量转化,出现发射荧光的现象(发光现象)。还考虑到在有机发光介质中存在三重激发态(偶尔称为T1态)荧光分子。但是,辐射跃迁至基态为禁阻跃迁,上述三重激发态荧光分子缓慢跃迁至非辐射跃迁的其他线态。因此,发生热量释放,而非发射荧光。

25

单线态和三线态是指能量的多种线态,取决于荧光分子的总自旋角动量和总轨道角动量的组合。单线态定义为电子从不具有未成对电子的基态跃迁到较高能态,同时保持电子的自旋状态不变所获得的能态。三线态定义为电子从基态跃迁到较高能态,但电子的自旋状态相反所获得的能态。可在非常低的温度下(例如液氮的温度(-196℃))观察到由如上定义三线态发光。但是,该温度条件不适于实际应用,且发光量非常少。

常规有机 EL 器件的总发光效率与已注入电荷的载体(电子和空穴)的复合效率( $\Phi_{\text{rec}}$ )以及所形成的激子(excimer)的辐射跃迁的概率( $\Phi_{\text{rad}}$ )有关。因此,有机 EL 器件的总发光效率( $\Phi_{\text{el}}$ )用以下方程式表示:

$$\Phi_{\text{el}} = \Phi_{\text{rec}} \times 0.25\Phi_{\text{rad}}$$

在以上方程式中,假定形成单线态激子的生成概率为 1/4,则确定系数为 0.25。因此,即使当激子的复合和辐射衰变发生的概率系数为 1 时,有机 EL 器件发光效率的理论最大值为 25%。常规有机 EL 器件发光效率的最大值小是由于三线态基本不能使用,仅在如上所述的单线态激子中发生辐射跃迁。试图利用有机发光材料(基质材料)的三线态激子(激发为三线态的物质),能量从所形成的三线态激子转移至磷光掺杂剂,使得在室温下发荧光(例如参考非专利参考文献 1)。更具体地讲,该文献报道了当由 4,4-N,N-二吡唑基联苯组成有机发光层, Ir 络合物作为磷光掺杂剂,形成有机 EL 器件时,发生磷光现象。

但是,在上述非专利参考文献 1 所述的有机 EL 器件的性能为半衰期小于 150 小时,这在实际应用中是不够的。为了克服该问题,提出使用玻璃化转变温度等于或大于 110℃ 的吡唑衍生物作为基质材料(例如参考专利参考文献 1)。但是,当检验该文献中的实施例时,发现半衰期是不够的,且耐热性差,表现在于 85℃ 下储存期为 200 小时。以上技术不能达到实际应用所需的性能。

[专利文献1] 国际专利申请公开 WO 01/072927

[非专利文献1] Jpn. J. Appl. Phys., 38(1999) L1502

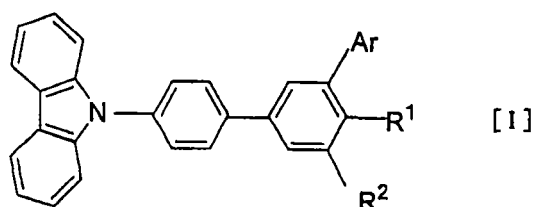
### 发明公开

在以上情况下特进行本发明,本发明的一个目标为提供一种获得优异的有机 EL 器件的基质材料,所述有机 EL 器件可利用所述基质材料的三重激发态有效地发光,发光寿命长且耐热性优异。

本发明人为实现上述目标进行了深入的研究,结果发现当使用

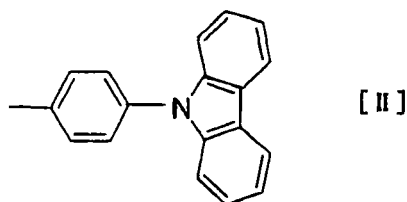
特定的吡啉衍生物作为基质材料时，可制备使用寿命长且耐热性优异的有机EL器件。还发现所述有机EL器件即使在室温下也可利用所述基质材料的三重激发态，其使用寿命在实际应用中是足够的，耐热性优异，因此可令人满意地用于有机EL器件的各种应用中，包括在汽车中的应用。发现由于上述吡啉衍生物的三重激发态的能量足够大，因此能量可有效地转移至磷光掺杂剂，可提高发光效率。基于上述认识完成了本发明。

本发明提供一种有机电致发光器件用基质材料，所述基质材料包含以下通式[I]表示的吡啉衍生物：



10

其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的一个表示下式[II]表示的基团：



R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的另一个表示式[II]表示的基团、氢原子或具有6-50个环碳原子的芳基，Ar表示具有6-60个环碳原子的取代或未取代的芳基，其中Ar表示苯基、4-联苯基、4-三联苯基或4-四联苯基的情况除外，且当R<sup>1</sup>表示氢原子，R<sup>2</sup>表示式[II]表示的基团时，其中Ar表示3,5-二苯基苯基的情况除外。

本发明还提供了一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和有机薄膜层，所述有机薄膜层包含至少一层至少包含有机发光层的层并且配置在阴极和阳极之间，其中所述有机

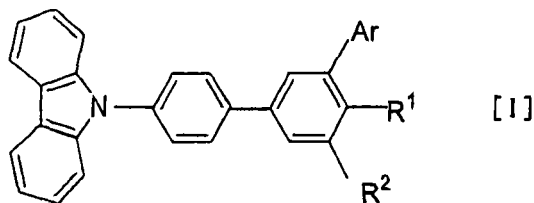
20

发光层包含上述基质材料和掺杂剂。

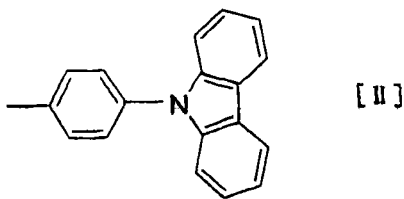
根据本发明可制得发光寿命长且耐热性优异的有机EL器件。

### 实施本发明的最优化的实施方案

5 本发明的基质材料包含以下通式[I]表示的吡唑衍生物:



其中, R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的一个表示下式[II]表示的基团:



10

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的另一个表示式[II]表示的基团、氢原子或具有6-50个环碳原子的芳基, Ar表示具有6-60个环碳原子的取代或未取代的芳基, 其中Ar表示苯基、4-联苯基、4-三联苯基或4-四联苯基的情况除外, 且当R<sup>1</sup>表示氢原子, R<sup>2</sup>表示式[II]表示的基团时, 其中Ar表示3,5-二苯基苯基的情况除外。

15

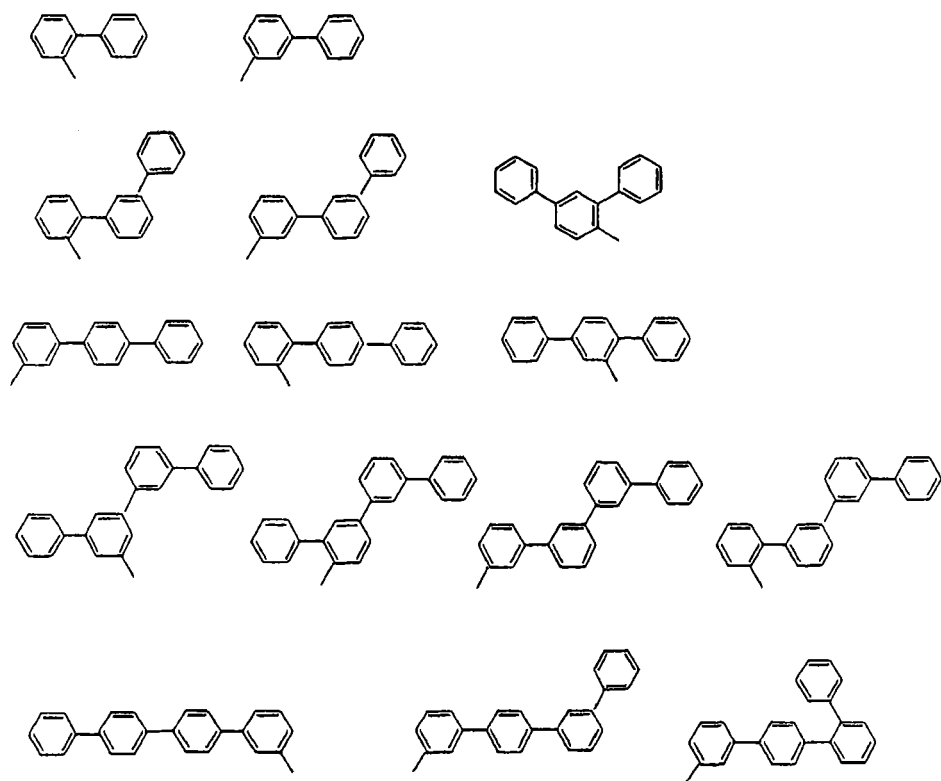
在通式[I]中, Ar表示的具有6-60个环碳原子的未取代的芳基的实例有具有稠环的基团, 例如萘基、蒽基、菲基、芘基和蔻基。优选具有2-4个稠合苯环的基团。所述芳基的实例还有其中2-10个苯环互相相连的基团, 例如联苯基和三联苯基。

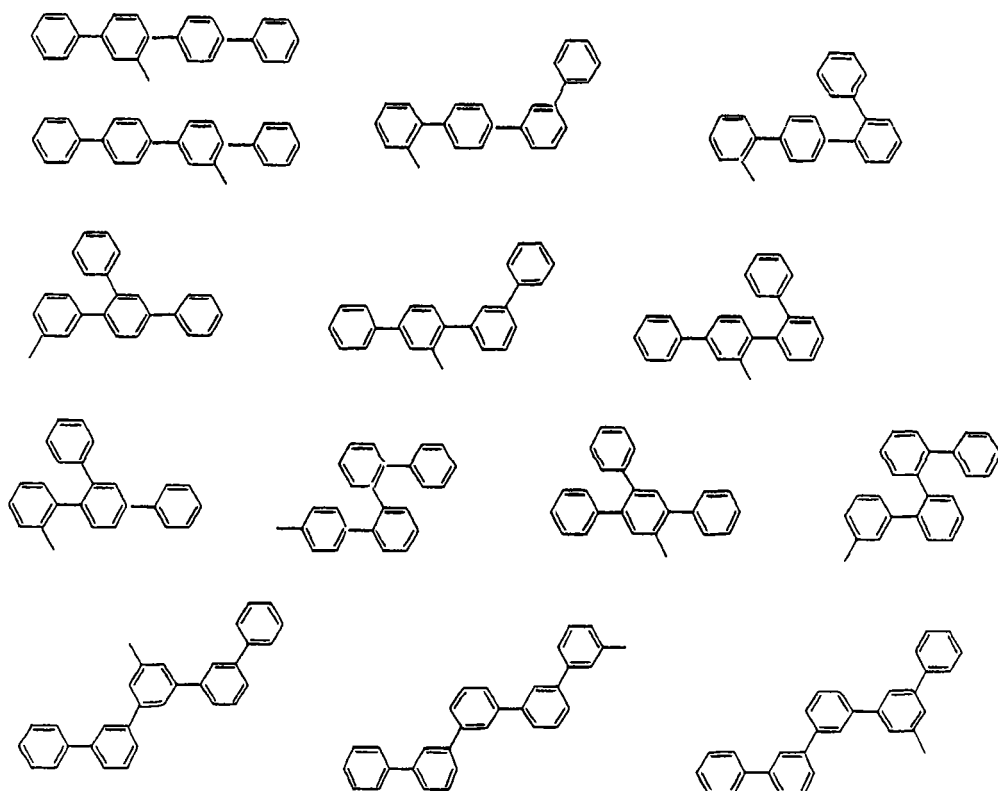
20

Ar表示的具有6-60个环碳原子的取代芳基的优选取代基的实例有具有1-6个碳原子的烷基(例如乙基、甲基、异丙基、正丙基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基和环己基)、烷氧基(例如乙氧基、

甲氧基、异丙氧基、正丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基和环己氧基)、具有5-50个环原子的芳基、被具有5-50个环原子的芳基取代的氨基、包含具有5-50个环原子的芳基的酯基、包含具有1-6个碳原子的烷基的酯基、氰基、硝基和卤原子。

- 5 当Ar表示其中苯环在对位线形相连的基团,例如4-联苯基、4-三联苯基和4-四联苯基时,由于发光效率下降,因此本发明排除这种情况。当R<sup>1</sup>表示氢原子,R<sup>2</sup>表示式[II]表示的基团时,当Ar表示3,5-二苯基苯基时,由于发光寿命下降,因此本发明排除Ar表示3,5-二苯基苯基的情况。优选Ar表示这样的基团,其中2-5个(更优选4或5个)苯环互相相连的方式使得存在许多间位和邻位键,因此分子具有扭曲形式。具体实例如下所示。
- 10

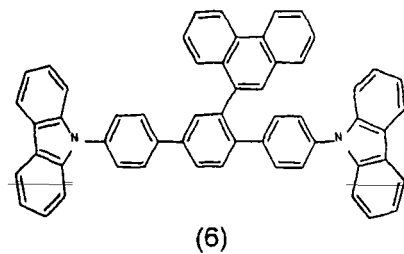
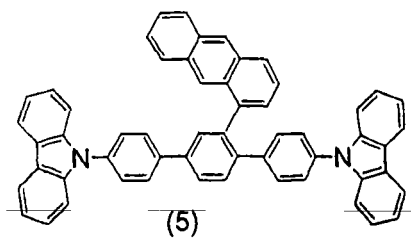
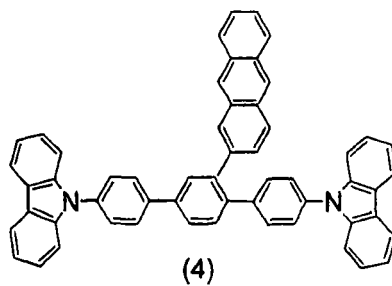
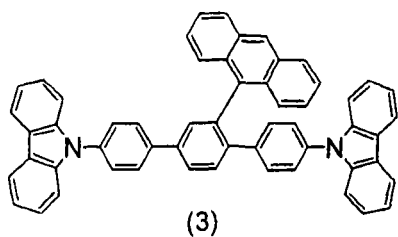
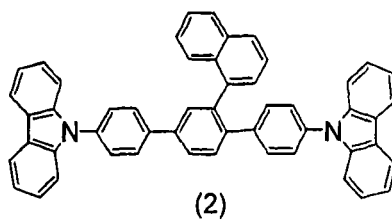
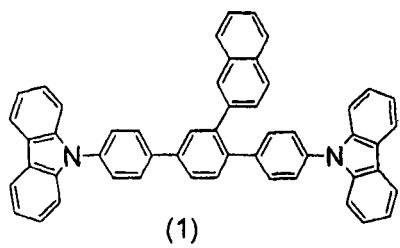


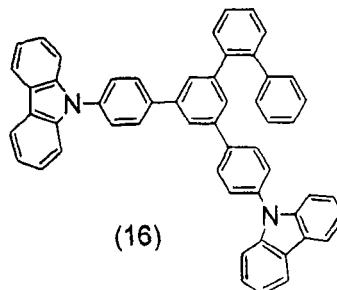
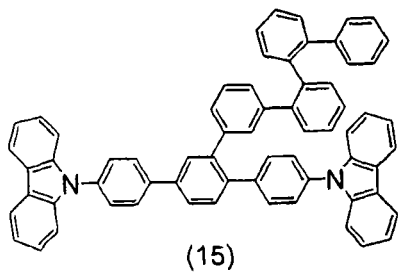
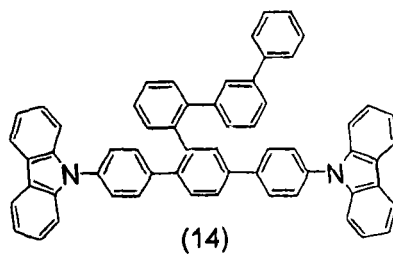
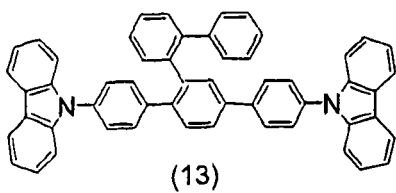
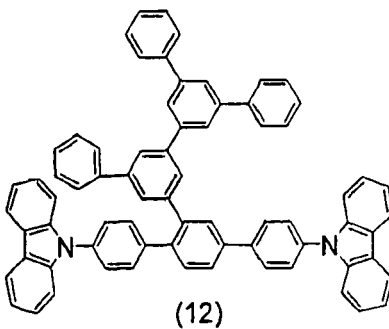
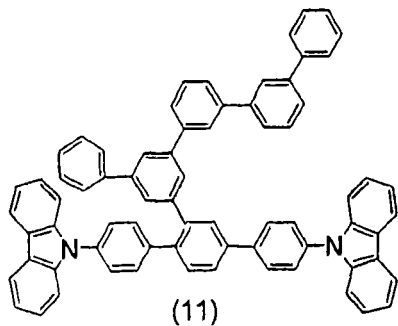
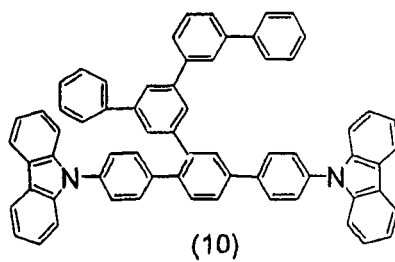
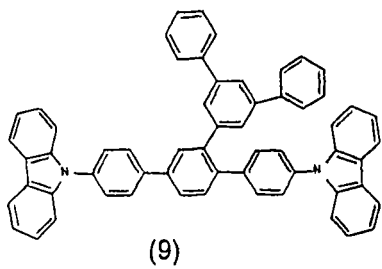
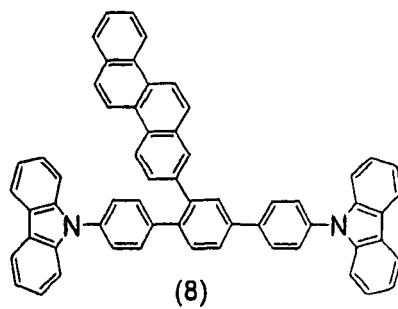
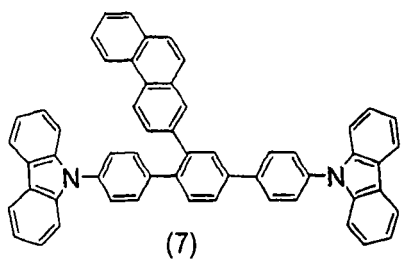


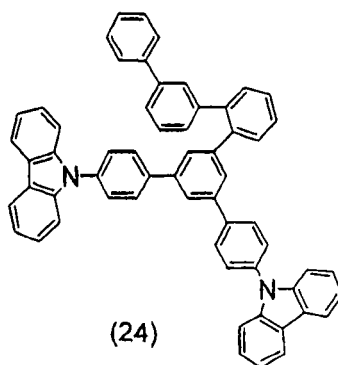
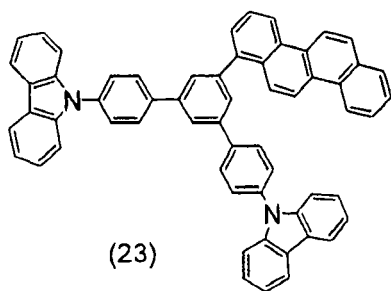
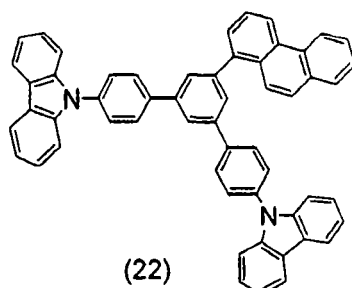
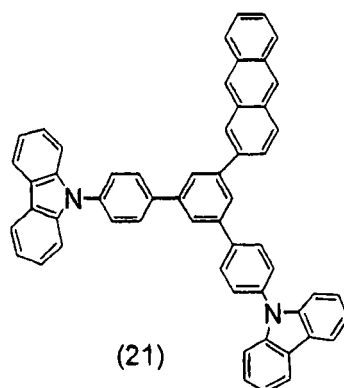
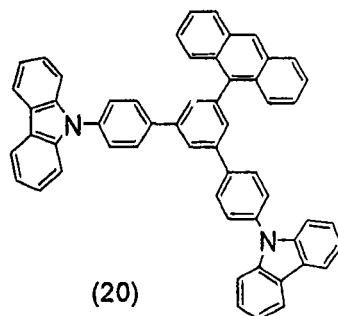
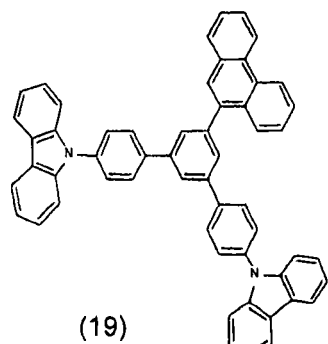
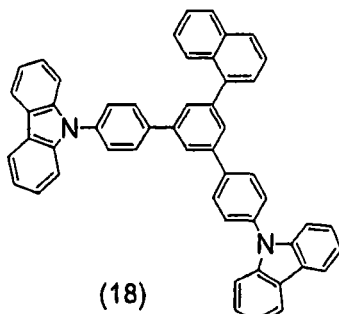
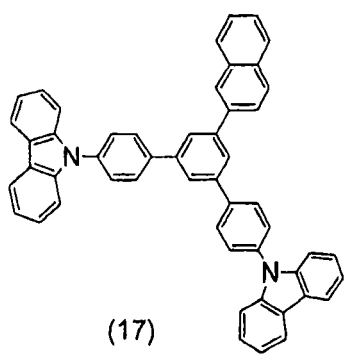
在上述通式[II]中， $R^1$ 和 $R^2$ 表示的具有6-50个环碳原子的芳基的实例有Ar表示的基团的各实例和苯基。优选苯基、其中2-5个苯环互相相连的基团和具有稠环的基团(例如萘基、蒽基、菲基、芘基和蒹基)。

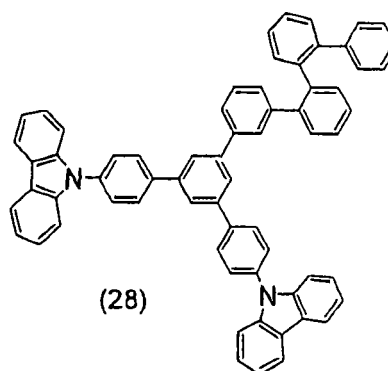
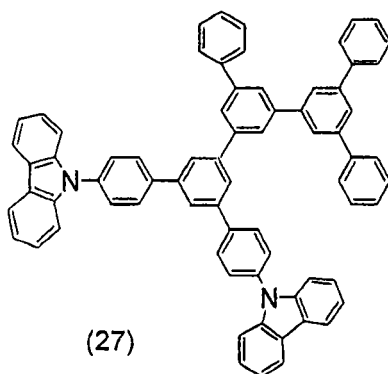
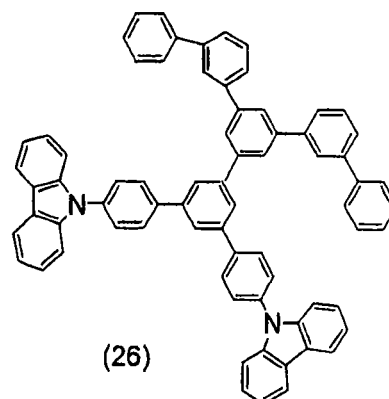
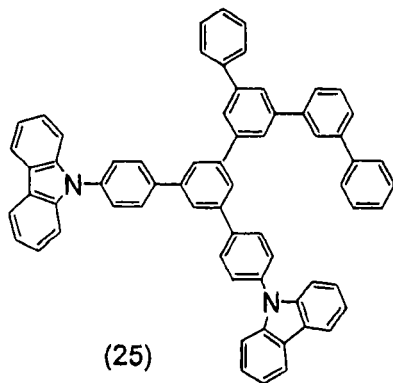
- 5 在本发明中，作为 $R^1$ 和 $R^2$ 表示的基团的组合，优选 $R^1$ 表示氢原子， $R^2$ 表示上式[II]表示的基团，或者 $R^1$ 表示上式[III]表示的基团， $R^2$ 表示氢原子。当使用上述组合时，在使用本发明的基质材料制备有机EL器件的过程中，改进了成膜特性。在本发明的基质材料中，以上通式[I]表示的咪唑衍生物可单独使用或使用其中的两种或多种的组合。
- 10

以上通式[I]表示的咪唑衍生物的具体实例如下所示。









在本发明的有机器件中，所述有机发光层包含基质材料，所述基质材料包含以上通式[I]表示的咪唑衍生物(下文中偶尔称为咪唑衍生物[I])和掺杂剂。本发明的有机EL器件具有其中一层或多层有机层层压在电极之间的结构。所述结构的实例有(阳极/有机发光层/阴极)、(阳极/空穴注入或传输层/有机发光层/电子注入或传输层/阴极)、(阳极/空穴注入或传输层/有机发光层/阴极)和(阳极/有机发光层/电子注入或传输层/阴极)。

10 组成为本发明实施方案特征部分的有机发光层的咪唑衍生物[I](基质材料)如上所述。下面主要描述磷光掺杂剂。将更简单地描述其他组成部分(例如阳极和阴极的结构)及制备方法。关于以下未描述的部分，可采用有机EL器件领域中常规的结构和常规的方法。

15 在本发明的有机EL器件中，所述发光层包含通式[I]表示的咪唑衍生物作为基质材料。当咪唑衍生物[I]用作基质材料时，将所述衍

生物与以后将描述的磷光掺杂剂结合使用，即使在室温(20℃)下可有效地利用咔唑衍生物[I]的三重激发态。换言之，通过将能量从三线态的咔唑衍生物[I]有效地转移至磷光掺杂剂，可诱导发光现象。本发明的基质材料包含具有至少两种咔唑骨架结构的咔唑衍生物[I]。

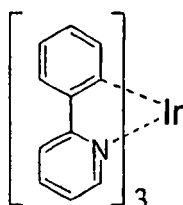
5 当上述咔唑衍生物[I]用作基质材料时，以下将描述的玻璃化转变温度和三线态能量易调节，且磷光掺杂剂易混合。

优选咔唑衍生物[I]的玻璃化转变温度等于或大于120℃。当玻璃化转变温度等于或大于120℃时，抑制结晶，当咔唑衍生物[I]与磷光掺杂剂结合使用时，提高了使用寿命。当玻璃化转变温度等于或大于120℃时，在高温环境下施加电流时短时间内不发生短路，且不过分限制使用所述有机EL器件的环境。优选将咔唑衍生物[I]的玻璃化转变温度调节至120-190℃或，更优选为140-180℃。玻璃化转变温度等于或小于190℃的咔唑衍生物[I]是可得的，对其类型没有过多限制，例如由于在通过蒸汽淀积制备薄膜的过程中抑制了分解，因此便于加工所述衍生物。因此，优选咔唑衍生物[I]的玻璃化转变温度等于或小于190℃。咔唑衍生物[I]的玻璃化转变温度(Tg)可得自当温度升高时比热变化的点，例如在氮气循环下，使用差示扫描量热计(DSC)在10℃/分钟的加热速率下测定。

在本发明的有机器件中，当E1表示咔唑衍生物[I]的三线态能量，E2表示有机发光层中磷光掺杂剂的三线态能量时，优选满足以下关系： $E1 > E2$ 。当满足以上三线态能量关系的咔唑衍生物[I]与磷光掺杂剂结合使用时，即使在室温下必定可利用咔唑衍生物[I]的三线态激子。换言之，将三线态咔唑衍生物[I]中产生的能量转移至磷光掺杂剂，可诱导发光现象。

25 在本发明的有机器件中，优选所述磷光掺杂剂为包含至少一种选自Ir、Ru、Pd、Pt、Os和Re的的金属的金属络合物。当所述磷光掺杂剂为上述金属络合物时，可有效地从用作基质材料的咔唑衍生物[I]的三线态激子中转移能量。所述磷光掺杂剂的具体实例有金属络合

物，例如三(2-苯基吡啶)合铱、三(2-苯基吡啶)合钌、三(2-苯基吡啶)合钨、二(2-苯基吡啶)合铂、三(2-苯基吡啶)合钐、三(2-苯基吡啶)合铈、卟啉八乙基合铂、卟啉八苯基合铂、卟啉八乙基合钨和卟啉八苯基合钨。为了达到更有效的能量转移和发磷光，优选包含铱的金属络合物，例如下式表示的三(2-苯基吡啶)合铱：



关于所述金属络合物中的配体，优选用作磷光掺杂剂的所述金属络合物中至少一个配体具有至少一种选自以下的骨架结构：苯基吡啶、联吡啶和菲咯啉骨架结构。当分子中存在上述吸电子骨架结构时，可有效地从用作基质材料的咔唑衍生物[I]的三线态激子转移能量。在这些骨架结构中，优选具有苯基吡啶骨架结构的磷光掺杂剂，例如三(2-苯基吡啶)合铱。

基于100质量份咔唑衍生物(基质材料)计算，优选所述磷光掺杂剂的量为0.1-30质量份。当磷光掺杂剂的量等于或大于0.1质量份时，显示出加入所述磷光掺杂剂的效果，且可有效地从咔唑衍生物[I]的三线态激子转移能量。当磷光掺杂剂的量等于或小于30质量份时，便于均匀混合所述磷光掺杂剂，且发光亮度不会波动。磷光掺杂剂的量更优选为0.5-20质量份，最优选为1-15质量份。

在本发明的有机EL器件中，优选配置5nm-5 $\mu$ m厚的空穴注入层。通过配置空穴注入层，改进了将空穴注入有机发光层。因此，可达到更大的发光亮度，且可在低电压下驱动。优选在施加 $1 \times 10^4$ - $1 \times 10^6$ V/cm电场时测得的空穴迁移率等于或大于 $1 \times 10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/V·sec且电离能等于或小于5.5eV的化合物。

组成所述空穴注入层的材料的实例有无机化合物(例如卟啉化合物)、芳族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳族dimethyldine-基化

合物和稠合芳族环状化合物，其具体实例有4,4-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(称为NPD)和4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺(称为MTDATA)。如果需要，还优选将两层或多层上述空穴注入材料层压。当所述器件的各层按照阳极/空穴注入材料1/空穴注入材料2/.../发光层的顺序层压时，为了降低驱动电压，优选所述空穴注入材料的电离能( $I_p$ )满足以下关系： $I_p(\text{空穴注入材料1}) < I_p(\text{空穴注入材料2}) \dots$ 。

10 优选无机化合物(例如p-型硅和p-型碳化硅)用作组成所述空穴注入层的材料。还优选电导率等于或大于 $1 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 的有机半导体层配置在上述空穴注入层和阳极之间或配置在上述空穴注入层和有机发光层之间。配置上述有机半导体层还改进了将空穴注入有机发光层。

15 在本发明的有机EL器件中，优选配置1nm-5 $\mu\text{m}$ 厚的电子注入层。通过配置电子注入层，改进了将电子注入有机发光层。因此，可达到更大的发光亮度，且可在低电压下驱动。优选在施加 $1 \times 10^4 - 1 \times 10^6 \text{V/cm}$ 电场时测得的电子迁移率至少为 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 且电离能超过5.5eV的化合物。优选电子亲和势等于或小于3.2eV的化合物。组成所述电子注入层的材料的具体实例有8-羟基喹啉的金属络合物(Al络合物：Alq)及其衍生物、咪唑衍生物、含氮杂环衍生物、硅杂环戊二烯衍生物、硼烷衍生物和噁二唑衍生物。

20 与下述空穴阻挡层类似，当所述电子注入层包含碱金属时，可显著降低施加的电压并可提高使用寿命。

25 在本发明的有机EL器件中，优选1nm-5 $\mu\text{m}$ 厚的空穴阻挡层配置在有机发光层和阴极之间。通过配置空穴阻挡层，改进了将空穴封闭在有机发光层中的性能。因此，发光亮度高，且可在低电压下驱动。组成所述空穴阻挡层的材料的实例有2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉和2,9-二乙基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉。优选所述空穴阻挡层还包含碱金属，例如Li和Cs。当碱金属与组成所述空穴阻挡层的材料组

合使用形成所述空穴阻挡层时，显著降低驱动所述有机EL器件的电压并可提高所述有机EL器件的使用寿命。

5 当所述空穴阻挡层包含碱金属时，基于100%重量的总空穴阻挡层计算，优选将碱金属的含量调节至0.01-30%质量。当碱金属的含量等于或大于0.01%质量时，足以显示出加入所述碱金属的效果。当碱金属的含量等于或小于30%质量时，碱金属的分散均匀，且发光亮度不波动。碱金属的含量更优选为0.05-20%质量，最优选为0.1-15%质量。

10 本发明的有机 EL 器件的各有机层可采用任一种干膜形成法(例如真空蒸汽淀积法、溅射法、等离子体法和离子电镀法)和湿膜形成法(例如旋涂法、浸涂法、流延法、辊涂法、流涂法和喷墨法)来形成。

15 当采用湿膜形成法时，将形成各层的材料溶解或分散于合适的溶剂中以制备发光有机溶液，随后由该溶液或分散体形成薄膜。不特别限定所述溶剂。溶剂的实例有卤代烃基溶剂，例如二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二氯苯和氯代甲苯；醚类溶剂，例如二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷和苯甲醚；醇类溶剂，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂和乙二醇；烃类溶剂，例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、己烷、辛烷、癸烷和 1,2,3,4-四氢化萘；和酯类溶  
20 剂，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯。在这些溶剂中，优选烃类溶剂和醚类溶剂，例如甲苯和二噁烷。所述溶剂可单独使用或使用其中的两种或多种的组合。可用的溶剂不局限于上述的那些溶剂。

25 在任一有机薄膜层中可使用合适的树脂和添加剂以改进成膜性能并防止在所述薄膜中形成针孔。可用的树脂的实例有绝缘树脂(例如聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯和纤维素)、所述绝缘树脂的共聚物、光导树脂(例如聚-N-乙烯基吡唑和聚硅烷)以及导电树脂(例如聚噻吩和聚吡咯)。添加剂的实例有抗氧化剂、紫外光吸收剂和增

塑剂。

在本发明的有机EL器件中，根据所述有机EL器件的结构，阳极相应于底部电极或普通电极。优选使用功函数大(例如等于或大于4.0eV)的金属、合金、导电材料或这些材料的混合物用作阳极。更具体地讲，优选单独使用或使用其中的两种或多种的组别的电极材料，例如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、碘化铜(CuI)、氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)、金、铂和钯。使用所述电极材料，可采用干膜形成法(例如真空蒸汽淀积法、溅射法、离子电镀法、电子束蒸汽淀积法、化学蒸汽淀积(CVD)法、金属氧化物化学蒸汽淀积(MOCVD)法和等离子体法)来形成厚度均匀的阳极。

当透过阳极EL发光时，阳极必须为透明电极。在这种情况下，优选使用透明的导电材料(例如ITO、IZO、CuI、SnO<sub>2</sub>和ZnO)，将EL光的透射率调节至等于或大于70%。不特别限定阳极的厚度。优选阳极的厚度为10-1,000nm，更优选为10-200nm。当厚度在上述范围内时，厚度可均匀配置，且EL光的透射率等于或大于70%，阳极片材的电阻率可调节至等于或小于1,000欧姆/□，优选等于或小于100欧姆/□。

还优选依次配置阳极(底部电极)、有机发光层和阴极(普通电极)，且底部电极和普通电极以XY矩阵形式配置，使得可在发光面中由任何所需的象素发光。当阳极、有机发光层和阴极以如上所述的方式排列时，由所述有机EL器件可容易地显示各种信息。

根据所述有机EL器件的结构，所述有机EL器件中的阴极相应于底部电极或普通电极。优选使用功函数小(例如小于4.0eV)的金属、合金、导电材料、这些材料的混合物或包含这些材料的材料用作阴极。更具体地讲，优选单独使用或使用其中的两种或多种的组别的这样的电极材料，所述电极材料包括钠、钠-钾合金、铯、镁、锂、镁-银合金、铝、氧化铝、铝-锂合金、铟、稀土金属、上述金属的混合物和有机EL器件用材料或者上述金属和电子注入层材料的混合

物。

不特别限定阴极的厚度。优选阴极的厚度为10-1,000nm，更优选为10-200nm。当透过阴极发光时，阴极必须为透明电极。在这种情况下，优选将EL光的透射率调节至等于或大于70%。与阳极类似，  
5 优选采用干膜形成法(例如真空蒸汽淀积法和溅射法)来形成阴极。

在本发明的有机EL器件中，优选使用机械强度优异，且水和氧渗透性小的底材作为基材。具体实例有玻璃板、金属板、陶瓷板和塑料板(例如聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、环氧树脂、酚树脂、  
10 有机硅树脂和氟树脂)。优选通过形成无机薄膜或涂覆氟树脂来处理包含上述材料的基材，以防止湿气或提供疏水性，使得防止水扩散至有机EL器件中。更具体地讲，为了防止水扩散至有机EL器件中，优选降低水含量和所述基材中气体的渗透系数。更具体地讲，优选将基材中的水含量调节至等于或小于0.0001%质量，将气体的渗透系数调节至等于或小于 $1 \times 10^{-13} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 。  
15

可在所述器件的表面上形成保护层，或者整个器件用硅油或树脂保护，以改进本发明的有机EL器件耐温度、湿度和大气的稳定性。

### 实施例

20 参考以下实施例来更具体地描述本发明。但是，本发明不局限于这些实施例。在合成实施例中未说明的化合物采用与合成实施例中所示方法类似的易进行的方法合成，或者采用常规方法合成。

#### 实施例1 合成化合物(1)

25 (1) 合成中间体化合物：2,5-二溴碘苯

在内体积为300ml的三颈烧瓶中，将10g 2,5-二溴苯胺分散于70ml稀盐酸中，随后将所制得的分散体冷却至-10℃。向该冷却的分散体中滴加将3g亚硝酸钠溶解于15ml水中制得的水溶液，随后于-10℃下

将所制得的混合物搅拌40分钟。在内体积为1升的烧杯中，将60g碘化钾溶解于180ml水中，随后在搅拌下分成小份滴加如上制得的重氮盐的溶液。在加入过程中产生氮气。将该混合物于室温下搅拌2小时后，加入200ml二氯甲烷，随后加入少量亚硫酸钠。萃取得到有机层，依次经10%的亚硫酸钠水溶液和饱和氯化钠溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥，蒸除溶剂。将所制得的暗红褐色油状物经硅胶柱层析(展开剂：己烷)纯化，得到10.47g浅粉色固体物质。用甲醇过滤所制得的固体物质，得到7.51g(收率：52%)白色晶体状的2,5-二溴碘苯。

### (2) 合成中间体化合物：2-(2,5-二溴苯基)萘

10 在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入3.70g(1.1当量)2,5-二溴碘苯、1.60g 2-萘硼酸和0.33g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入35ml无水甲苯和16ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流8小时。将所制得的混合物静置一夜后，加入水和甲苯。萃取得到有机层，依次经水和饱和氯化钠溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥，蒸除溶剂。将4.8g橙色油状残余物经硅胶柱层析(展开剂：己烷)纯化，得到2.77g(收率：75%)白色固体物质状的2-(2,5-二溴苯基)萘。

### (3) 合成化合物(1)

20 在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入2.7g 2-(2,5-二溴苯基)萘、4.49g(2.1当量)N-苯基咪唑硼酸和0.52g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入80ml无水甲苯和25.6ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流10小时。将所制得的混合物静置一夜后，加入水和甲苯，滤除不溶物。母液依次经水和饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂后，将所制得的暗褐色固体物质残余物经乙酸乙酯洗涤，得到4g灰色晶体。将该灰色晶体经硅胶柱层析(展开剂：甲苯/己烷 = 1/1(体积比))纯化后，得到4.07g(收率：79%)白色固体物质状的目标化合物(化合物(1))。

## 实施例2 合成化合物(10)

### (1) 合成中间体化合物: 溴代四联苯

在内体积为300ml的三颈烧瓶中,放入5g 3-联苯基硼酸、3.87g 3,5-二溴联苯和0.87g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨,随后用氮气吹扫该体系。随后加入100ml无水甲苯和43.3ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液,随后将所制得的混合物加热回流10小时。将所制得的混合物静置一夜后,萃取得到有机层,依次经水和饱和氯化钠水溶液洗涤。将该有机层经硅胶柱层析(展开剂: 甲苯/己烷 = 1/1(体积比))纯化后,得到7.0g(收率: 72%)白色固体物质状的溴代四联苯。

### (2) 合成中间体化合物: 四联苯基硼酸

在内体积为300ml的四颈烧瓶中,放入7.0g溴代四联苯,随后用氮气吹扫该体系。随后加入70ml无水甲苯和70ml无水乙醚。将所制得的混合物在干冰/甲醇浴中冷却,于-40℃至-30℃下滴加1.56摩尔/升的正丁基锂的己烷溶液。将该混合物加热至0℃,加热搅拌30分钟后,立即将该混合物再次冷却至-63℃。向该冷却的混合物中滴加将12.5ml(3当量)硼酸三异丙酯溶解于20ml乙醚中制得的溶液,随后于-63℃下将所制得的混合物搅拌5小时。静置一夜后,用5%质量的盐酸水溶液酸化该混合物。用甲苯萃取得到有机层,依次经水和饱和氯化钠水溶液洗涤,经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂后,将所制得的白色固体物质残余物用甲苯过滤,得到5.52g(收率: 87%)白色晶体状的四联苯基硼酸。

### (3) 合成化合物(10)

在内体积为300ml的三颈烧瓶中,放入5.0g(1.1当量)2,5-二溴碘苯、4.40g四联苯基硼酸和0.44g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨,随后用氮气吹扫该体系。随后加入70ml无水甲苯和20.5ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液,随后将所制得的混合物加热回流10小时。将所制得的混合物静置一夜后,滤除不溶物。母液经甲苯萃取,依次经

水和饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂后，得到5.15g(收率：76%)奶油色固体物质状的化合物(10)的中间体化合物。

5 在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入5.15g该中间体化合物、5.75g(2.1当量)N-苯基咪唑硼酸和0.33g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入100ml无水甲苯和16.3ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流10小时。将该混合物静置一夜后，过滤分离形成的沉淀，依次经水和甲醇洗涤，得到4.53g(收率：55%)灰色晶体状的目标化合物(化合物(10))。

### 10 实施例3 合成化合物(12)

采用与实施例2相同的方法，不同之处在于使用[1,1',3',1'']三联苯基-5'-硼酸代替3-联苯基硼酸，得到目标化合物(化合物(12))。

### 实施例4 合成化合物(16)

#### 15 (1) 合成中间体化合物：3,5-二溴-[1,1';2',1'']三联苯

在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入6.42g(1.1当量)3,5-二溴苯基硼酸、4.20g 2-碘联苯和0.52g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入45ml无水甲苯和22.5ml(3.0当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流8小时。将该混合物冷却后，加入水和甲苯。萃取得到有机层，依次经水和饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥，蒸除溶剂。将残余物经硅胶柱层析(展开剂：己烷)纯化，得到4.83g(收率：83%)白色固体物质状的3,5-二溴-[1,1';2',1'']三联苯。

#### (2) 合成化合物(16)

25 在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入3.88g 3,5-二溴-[1,1';2',1'']三联苯、6.02g(2.1当量)N-苯基咪唑硼酸和0.69g(0.03当量)四(三苯基膦)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入60ml无水甲苯和30ml(3.0当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流10

小时。将该混合物冷却后，加入水和甲苯，滤除不溶物。母液依次经水和饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂后，将所制得的暗褐色固体物质残余物经乙酸乙酯洗涤，得到约6g灰色晶体。将该灰色晶体经硅胶柱层析(展开剂：甲苯/己烷 = 1/1)纯化后，  
5 得到5.13g(收率：72%)白色固体物质状的目标化合物(化合物(16))。

### 实施例5 合成化合物(25)

#### (1) 合成化合物(25)的中间体化合物

在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入5g(1.1当量)3,5-二溴碘苯、  
10 4.40g用于合成化合物(10)的四联苯基硼酸和0.44g(0.03当量)四(三苯基磷)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入70ml无水甲苯和21.5ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流10小时。将该混合物静置一夜后，滤除形成的不溶物。母液用甲苯萃取，随后该萃取液依次经水和饱和氯化钠水溶液洗涤，  
15 经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂，得到5.15g(收率：76%)奶油色固体物质状的合成化合物(25)的中间体化合物。

#### (2) 合成化合物(25)

在内体积为300ml的三颈烧瓶中，放入5.15g合成化合物(25)的中间体化合物、5.75g(2.1当量)N-苯基吡唑硼酸和0.33g(0.03当量)四(三  
20 苯基磷)合钨，随后用氮气吹扫该体系。随后加入100ml无水甲苯和16.3ml(3.43当量)2摩尔/升的碳酸钠水溶液，随后将所制得的混合物加热回流10小时。将该混合物静置一夜后，过滤分离形成的沉淀，依次经水和甲醇洗涤，得到5.02g(收率：61%)灰色晶体状的目标化合物(化合物(25))。

25

### 实施例6 制备和评价有机EL器件

#### (1) 清洁

将带有ITO透明电极的25mm × 75mm × 1.1mm厚的玻璃底材

(GEOMATEC Company制造)在异丙醇中超声波清洗5分钟,随后暴露于紫外光产生的臭氧中30分钟。

#### (2) 形成空穴注入层

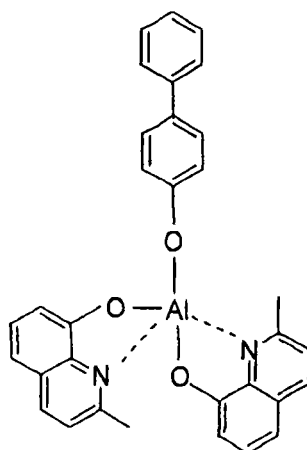
5 将清洗后的带有透明电极的玻璃底材固定在真空蒸汽淀积装置的底材支架上。在该ITO透明电极上,于 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa真空度和0.1-0.3nm/秒蒸汽淀积速率下,蒸汽淀积N,N'-二(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯(下文中称为“TPD232”),形成60nm厚的第一空穴注入层(该层也用作空穴传输层)。在该形成的TPD232薄膜上,于 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa真空度和0.1-0.3nm/秒蒸汽淀积速率下,  
10 蒸汽淀积4,4-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(下文中称为“NPD”),形成20nm厚的第二空穴注入层(该层也用作空穴传输层)。

#### (3) 形成有机发光层

使用与上述相同的蒸汽淀积设备,于 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa真空度和0.1-0.3nm/秒蒸汽淀积速率下,在上一步形成的NPD薄膜上蒸汽淀积如上  
15 制得的化合物(1)(Tg: 等于或大于110°C),形成30nm厚的有机发光层。在蒸汽淀积化合物(1)的同时,二元蒸汽淀积(同时蒸汽淀积)作为磷光掺杂剂的三(2-苯基吡啶)合铱。调节该磷光掺杂剂的蒸汽淀积速率,使得基于100%质量的总有机发光层计算,该磷光掺杂剂的量调节为7%质量。

#### 20 (4) 形成空穴阻挡层

使用与上述相同的蒸汽淀积设备,于 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa真空度和0.1-0.3nm/秒蒸汽淀积速率下,在上一步形成的发光层上蒸汽淀积下式(BAlq)表示的化合物,形成10nm厚的空穴阻挡层。



#### (5) 形成电子注入层

使用与上述相同的蒸汽淀积设备，于 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa真空度和0.1-0.3nm/秒蒸汽淀积速率下，在上一步形成的空穴阻挡层上蒸汽淀积三(8-喹啉酚根)合铝(下文中称为Alq)表示的化合物，形成电子注入层。这时二元蒸汽淀积(同时蒸汽淀积)Li(锂源：SAES GETTERS Company制造)和Alq，使得Li与Alq的比率为1:1，形成20nm厚的Alq/Li薄膜，该薄膜用作电子注入层。

#### (6) 形成阴极

使用与上述相同的蒸汽淀积设备，于 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa真空度和0.5-1.0nm/秒蒸汽淀积速率下，在上一步形成的电子注入层上蒸汽淀积金属铝，形成150nm厚的阴极。

#### (7) 密封步骤

将所制得的有机EL器件置于干燥箱中，其中引入干燥的氮气。将发光面用蓝色玻璃覆盖，用阳离子固化型TB3102粘合剂(THREE BOND Co., Ltd.制造)处理外围部分，以密封该有机EL器件。采用这种方法制备有机EL器件(I)。

#### (8) 评价有机EL器件

在所制得的有机EL器件(I)的阳极和阴极之间施加5V直流电压，证实发射亮度为120nit的绿光，发光效率为40cd/A。于500nit初始亮度下在恒定电流下驱动该器件，进行寿命测试。结果发现为亮度降

至初始值一半的驱动时间的半衰期为5,300小时，证实该半衰期在实际应用中是足够的。关于耐热性试验，于105℃环境下通电流测试该器件，证实在施加电流后500小时发射足够亮度的绿光。所得结果示于表1。

5

### 实施例7

采用与实施例6相同的方法，不同之处在于在制备电子注入层的步骤中，在发光层上仅蒸汽淀积Alq，形成20nm厚的薄膜，随后蒸汽淀积LiF，形成1nm厚的薄膜，制备有机EL器件(II)。在所制得的有机EL器件(II)的阳极和阴极之间施加5V直流电压，证实发射亮度为100nit的绿光，发光效率为40cd/A。于500nit初始亮度下在恒定电流下驱动该器件，进行寿命测试。结果发现为亮度降至初始值一半的驱动时间的半衰期为5,500小时，证实该半衰期在实际应用中是足够的。关于耐热性试验，于105℃环境下通电流测试该器件，证实在施加500小时电流后发射足够亮度的绿光。所得结果示于表1。

10

15

### 实施例8-34

采用与实施例7相同的方法制备和评价各器件，不同之处在于使用化合物(2)-(28)作为咔唑衍生物代替化合物(1)。所得结果示于表1。发现如表1的结果所示，发光效率、半衰期和耐热性均优异。

20

表1

实施例	化合物	电压(V)	发光亮度 (nit)	发光效 率(cd/A)	发光 颜色	半衰期 (初始亮 度:500nit) (小时)	于105℃ 下通电 流测试 (小时)
6	(1)	5	120	40	绿色	5300	>500
7	(1)	5	100	40	绿色	5500	>500
8	(2)	5	100	40	绿色	4200	>500
9	(3)	5	95	42	绿色	3900	>500
10	(4)	5	123	39	绿色	3882	>500
11	(5)	5	103	41	绿色	5210	>500
12	(6)	5	105	45	绿色	5300	>500
13	(7)	5	105	44	绿色	5022	>500
14	(8)	5	114	39	绿色	5036	>500
15	(9)	5	99	38	绿色	4996	>500
16	(10)	5	114	39	绿色	4900	>500
17	(11)	5	128	41	绿色	5232	>500
18	(12)	5	99.6	44	绿色	5147	>500
19	(13)	5	102	43	绿色	5234	>500
20	(14)	5	106	39	绿色	5500	>500
21	(15)	5	132	38	绿色	5267	>500
22	(16)	5	141	44	绿色	5600	>500
23	(17)	5	123	42	绿色	5250	>500
24	(18)	5	124	43	绿色	5253	>500
25	(19)	5	117	43	绿色	5341	>500
26	(20)	5	109	41	绿色	5005	>500
27	(21)	5	132	39	绿色	5236	>500
28	(22)	5	141	56	绿色	4478	>500
29	(23)	5	123	41	绿色	5110	>500
30	(24)	5	124	40	绿色	4132	>500
31	(25)	5	117	50	绿色	6457	>500
32	(26)	5	109	43	绿色	4523	>500
33	(27)	5	99	38	绿色	5457	>500
34	(28)	5	89	40.5	绿色	3100	>500

5

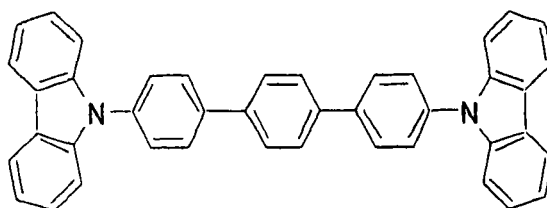
## 实施例35

采用与实施例6相同的方法制备和评价有机EL器件，不同之处在于在制备空穴阻挡层的步骤中，当蒸汽淀积Alq时，同时蒸汽淀积摩

尔比为1:1的碱金属Cs和Alq。结果证实当施加4.0V直流电压时，发射亮度为100nit的绿光，发光效率为40cd/A。于500nit初始亮度下在恒定电流下驱动该器件，进行寿命测试。结果发现半衰期为4,000小时。关于耐热性试验，于85℃环境下通电流测试该器件，证实在施加500小时电流后发射足够亮度的绿光。

### 比较实施例1

采用与实施例7相同的方法制备有机EL器件，不同之处在于使用下式表示的化合物代替化合物(1)。



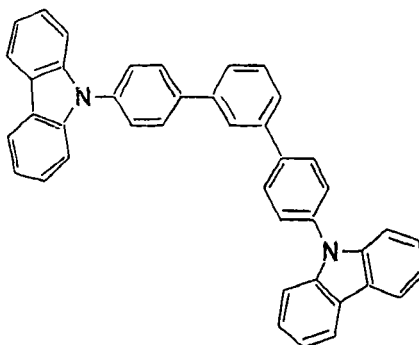
10

当对所制得的有机EL器件施加5V直流电压时，发射亮度为30nit的绿光，发光效率为8cd/A，发现发光效率显著下降。当于105℃高温下通电流测试该器件，发生短路，4小时后不能发光。因此，发现效率低且耐热性差。

15

### 比较实施例2

采用与实施例7相同的方法制备有机EL器件，不同之处在于使用下式表示的化合物代替化合物(1)。

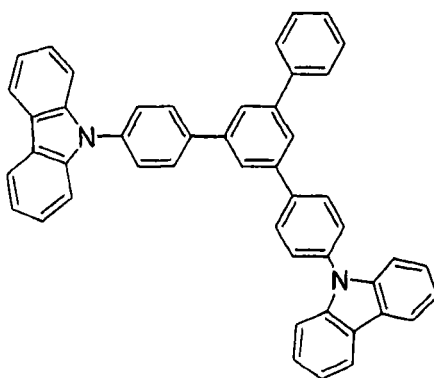


20

当对所制得的有机EL器件施加5V直流电压时，发射亮度为50nit  
的绿光，发光效率为15cd/A，发现发光效率显著下降。当于105℃高  
温下通电流测试该器件，发生短路，200小时后不能发光。因此，发  
5 现效率低且耐热性差。

### 比较实施例3

采用与实施例7相同的方法制备有机EL器件，不同之处在于使用  
下式表示的化合物代替化合物(1)。



10

当对所制得的有机EL器件施加5V直流电压时，发射亮度为80nit  
的绿光，发光效率为23cd/A，发现发光效率下降。于500nit初始亮度  
下在恒定电流下驱动该器件，进行寿命测试，发现半衰期为50小时。  
当于105℃高温下通电流测试该器件，发生短路，400小时后不能发  
15 光。因此，发现效率低、耐热性差且使用寿命短。

### 工业适用性

本发明的有机 EL 器件可有利地用于平板显示器的平面发光板、  
复印机、印刷机和液晶显示器的背光、仪器的光源、显示板和标志  
20 灯。

专利名称(译)	有机电致发光器件用基质材料及有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1934908A</a>	公开(公告)日	2007-03-21
申请号	CN200580008607.3	申请日	2005-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	中村浩昭 荒金崇士 岩隈俊裕 池田洁 池田秀嗣 洼田峰行		
发明人	中村浩昭 荒金崇士 岩隈俊裕 池田洁 池田秀嗣 洼田峰行		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K2211/186 H01L51/0054 H01L51/0081 H01L51/5016 C09K2211/185 C09K11/06		
代理人(译)	林森		
优先权	2004012630 2004-01-21 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了用于得到发光寿命长且耐热性优异的有机电致发光器件的化合物。所述化合物为有机电致发光器件用基质材料，包含通式[I]表示的咪唑衍生物。在通式[I]中，R1和R2中的一个为以结构式[II]表示的基团，另一个为结构式[III]表示的基团、氢或具有6 - 50个环碳原子的芳基；Ar为具有6 - 60个环碳原子的取代或未取代的芳基，条件是Ar不为苯基、4 - 联苯基、4 - 三联苯基或4 - 四联苯基，且当R1为氢，R2为结构式[II]表示的基团时，Ar不为3, 5 - 二苯基苯基。

