

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680026230.9

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 213/44 (2006.01)

C07D 401/14 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 101228647A

[22] 申请日 2006.5.16

[21] 申请号 200680026230.9

[30] 优先权

[32] 2005.5.17 [33] JP [31] 143569/2005

[32] 2006.4.27 [33] JP [31] 124450/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2006/309758 2006.5.16

[87] 国际公布 WO2006/123667 日 2006.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.17

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 矢部昌义 畚野真代 饭田宏一朗

竹内昌子 绪方朋行

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元

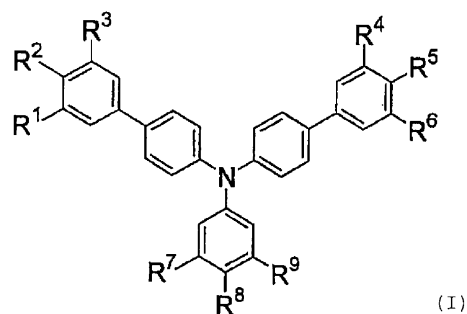
权利要求书 3 页 说明书 63 页 附图 3 页

[54] 发明名称

单胺化合物、电荷输送材料和有机场致发光器件

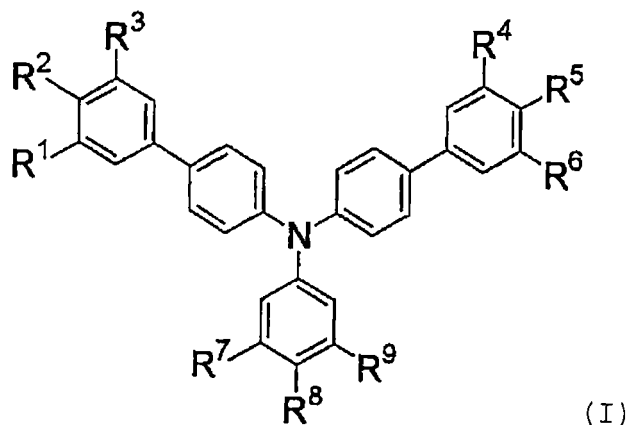
[57] 摘要

本发明提供一种长寿命、高亮度且高效率的有机场致发光器件。该有机场致发光器件在基板上具有阳极、空穴输送层、有机发光层和阴极，其中，在有机发光层中含有具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物，并且在空穴输送层中含有下述式(I)表示的单胺化合物，式中， $R^1 \sim R^9$ 表示氢原子、芳基或烷基， $R^1 \sim R^9$ 可以各自相同也可以不同， $R^1 \sim R^9$ 为芳基或烷基时， $R^1 \sim R^9$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。



1. 一种有机场致发光器件, 该有机场致发光器件在基板上具有阳极、空穴输送层、有机发光层和阴极, 其中, 在有机发光层中含有具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物, 并且在空穴输送层中含有下述式(I)表示的单胺化合物,

[化学式 1]



式中, $R^1 \sim R^9$ 表示氢原子、芳基或烷基, $R^1 \sim R^9$ 各自相同或不同, $R^1 \sim R^9$ 为芳基或烷基时, $R^1 \sim R^9$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。

2. 权利要求 1 所述的有机场致发光器件, 其中, 式(I)表示的单胺化合物的玻璃化转变温度为 90°C 以上。

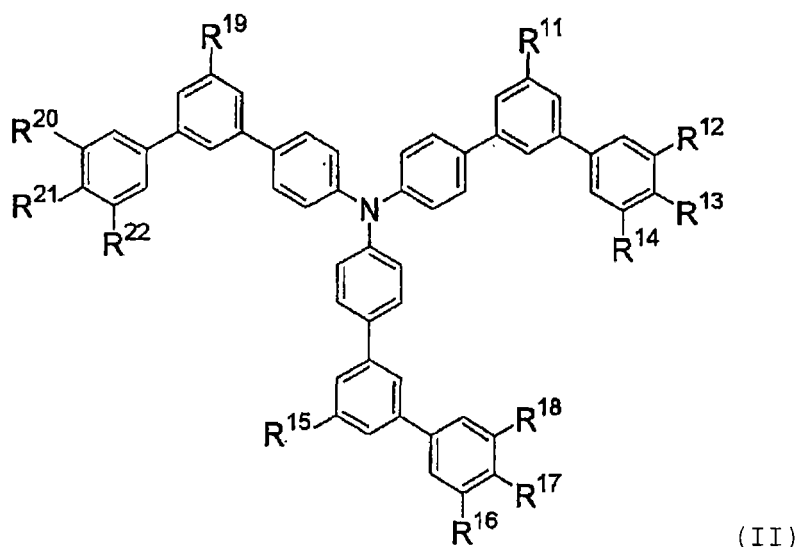
3. 权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光器件, 其中, 具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物还具有 N-苯基咪唑环作为部分结构。

4. 权利要求 1~3 中任一项所述的有机场致发光器件, 其中, 有机发光层含有发光材料和主体材料, 该主体材料是具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物。

5. 权利要求 4 所述的有机场致发光器件, 其中, 该发光材料是有机金属配位化合物。

6. 一种单胺化合物, 其用下述式(II)表示,

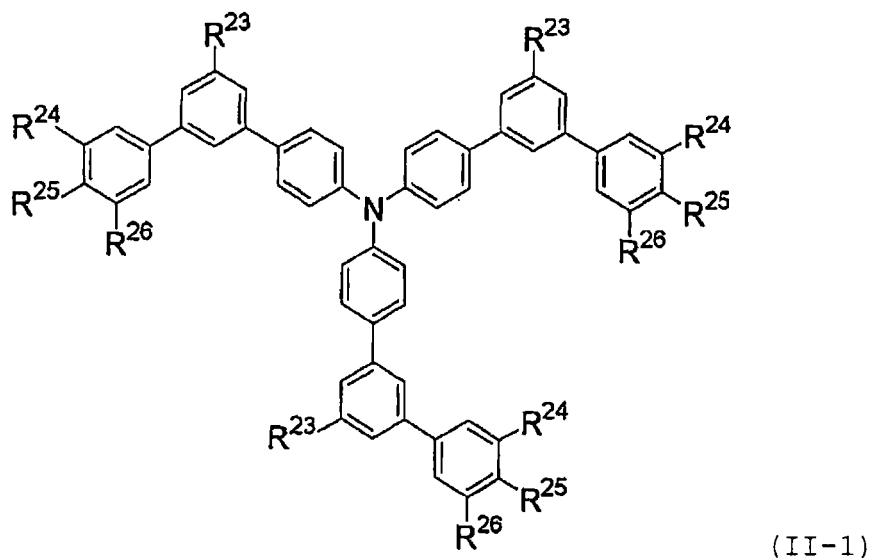
[化学式 2]



式中， $R^{11} \sim R^{22}$ 表示氢原子、芳基或烷基， $R^{11} \sim R^{22}$ 各自相同或不同，其中， $R^{11} \sim R^{22}$ 中的任意一个为芳基或烷基； $R^{11} \sim R^{22}$ 为芳基或烷基的情况下， $R^{11} \sim R^{22}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基，另外， $R^{11} \sim R^{22}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。

7. 权利要求 6 所述的单胺化合物，其中，上述式(II)用下述式(II-1)表示，

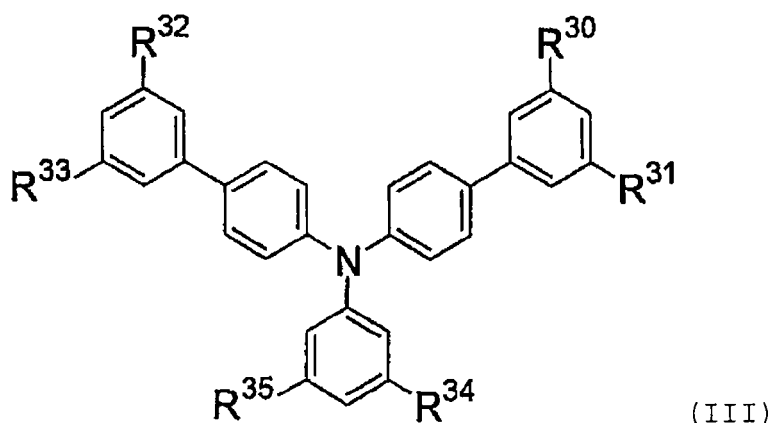
[化学式 3]



式中， $R^{23} \sim R^{26}$ 表示氢原子、芳基或烷基， $R^{23} \sim R^{26}$ 各自相同或不同，其中， $R^{23} \sim R^{26}$ 中的任意一个为芳基或烷基； $R^{23} \sim R^{26}$ 为芳基或烷基的情况下， $R^{23} \sim R^{26}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基，另外， $R^{23} \sim R^{26}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。

8. 一种单胺化合物，其用下述式(III)表示，

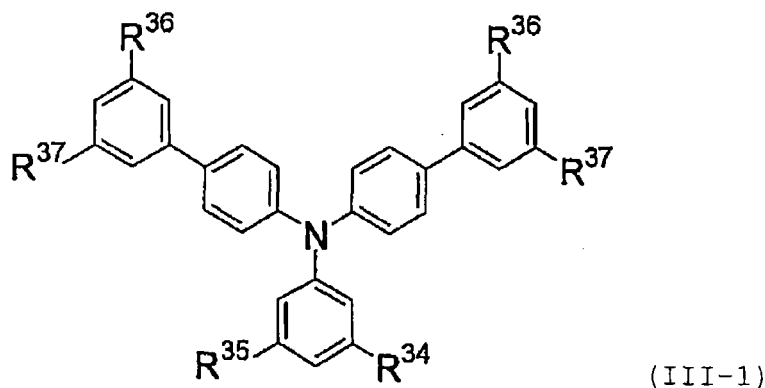
[化学式 4]



式中, $R^{30} \sim R^{35}$ 表示氢原子、芳基或烷基, $R^{30} \sim R^{35}$ 各自相同或不同, 其中, $R^{30} \sim R^{35}$ 中的任意一个为芳基或烷基; $R^{30} \sim R^{35}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{30} \sim R^{35}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基, 另外, $R^{30} \sim R^{35}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。

9. 权利要求 8 所述的单胺化合物, 其中, 上述式(III)用下述式(III-1)表示,

[化学式 5]



式中, $R^{34} \sim R^{37}$ 表示氢原子、芳基或烷基, $R^{34} \sim R^{37}$ 各自相同或不同, 其中, $R^{34} \sim R^{37}$ 中的任意一个为芳基或烷基; $R^{34} \sim R^{37}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{34} \sim R^{37}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基, 另外, $R^{34} \sim R^{37}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。

10. 一种电荷输送材料, 其包括权利要求 6~9 中任一项所述的单胺化合物。

11. 一种有机场致发光器件, 该有机场致发光器件在基板上具有阳极、有机发光层和阴极, 其中, 在该阳极和该阴极之间, 具有包含权利要求 6~9 中任一项所述的单胺化合物的层。

单胺化合物、电荷输送材料和有机场致发光器件

技术领域

本发明涉及有机场致发光器件，详细地说，涉及长寿命的有机场致发光器件。

背景技术

近年来，作为薄膜型的场致发光器件，代替使用无机材料的场致发光器件，进行了使用有机薄膜的有机场致发光器件的开发。有机场致发光器件通常在阴极和阳极之间具有空穴注入层、空穴输送层、有机发光层、电子输送层等，并开发了适合于各层的材料。

例如，在专利文献1中，提出了一种有机场致发光器件，该有机场致发光器件在空穴注入层和空穴输送层中分别含有具有特定结构的胺化合物，在发光层中含有三(8-喹啉醇)铝，其发光亮度、发光效率和耐热性优异。

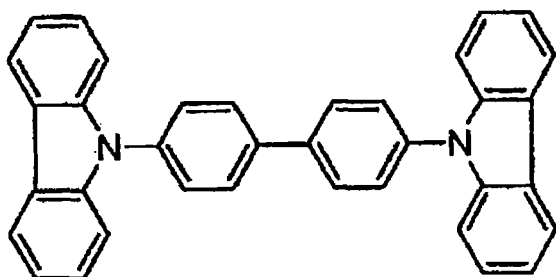
但是，该器件的发光亮度、发光效率和耐热性虽然在某种程度上是优异的，但对于器件的寿命，存在进一步的课题。

另外，由于三(8-喹啉醇)铝在发光效率、最大发光亮度和色纯度方面是不充分的，因此存在向全色显示器用途的应用受到限制的问题。

另外，以往的有机场致发光器件利用了荧光发光，但作为提高器件的发光效率的尝试，研究了使用磷光发光而不是荧光发光。但现状是，在使用磷光发光时，仍未获得充分的发光效率。

至今为止，开发的多数使用了磷光发光性分子的有机场致发光器件的特征是，使用含有咔唑基的材料作为发光层的材料(主体材料)，例如，在非专利文献1中，使用以下所示的联苯衍生物作为主体材料。

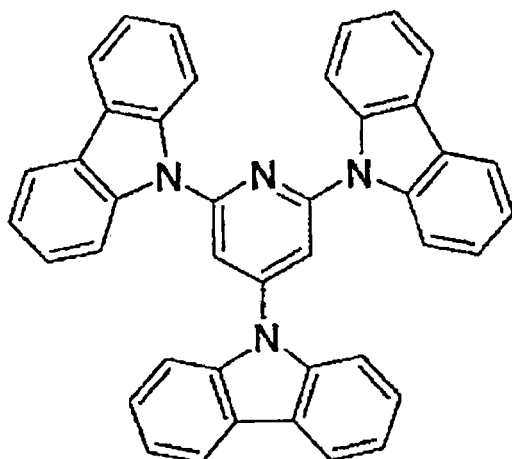
[化学式 1]



可是,使用上述联苯衍生物的有机场致发光器件在电子输送性和电还原耐久性上存在问题。

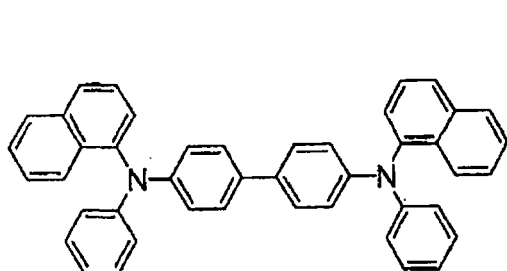
因此,近年来,为了使再结合区域集中在发光层上,提出了兼备空穴输送性和电子输送性的主体材料,在专利文献2中,记载了在有机场致发光器件中使用以下所示的化合物的方案。

[化学式 2]

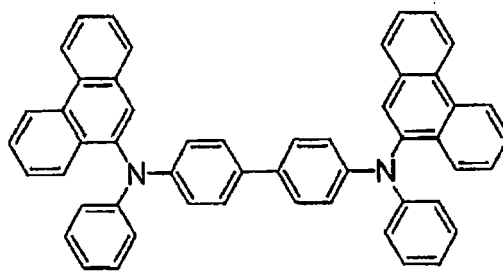


但是,上述使用了兼备空穴输送性和电子输送性的主体材料的有机场致发光器件存在电荷的再结合位置偏向阳极侧的倾向,在空穴输送材料使用PPD或NPD的器件中,不能获得高的发光效率、高的发光亮度或长的驱动寿命。

[化学式 3]



NPD



PPD

专利文献 1: 特开 2001-316338 号公报

专利文献 2: 特开平 6-1972 号公报

非专利文献 1: Appl. Phys. Lett., 75 卷, 4 页, 1999 年

发明内容

发明要解决的课题

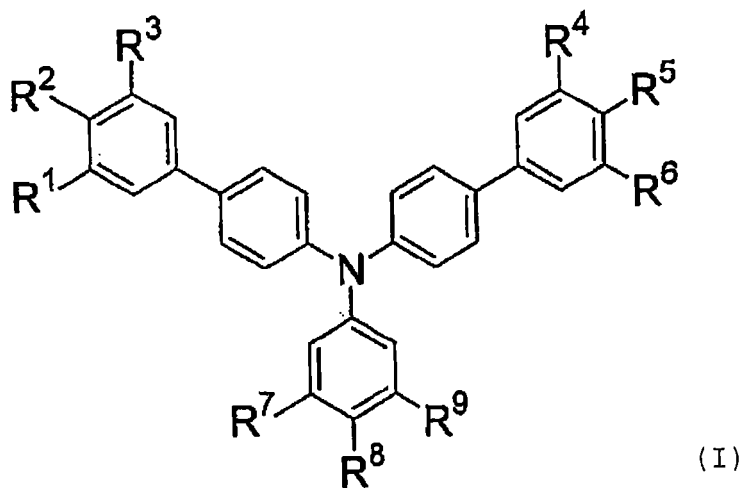
本发明的课题在于提供一种长寿命、高亮度且高效率的有机场致发光器件。

解决课题的方法

本发明人等进行了深入研究, 结果发现, 通过特定在发光层和空穴输送层中含有的化合物, 可以提供长寿命、高亮度且高效率的有机场致发光器件, 从而实现了本发明。

即, 本发明涉及一种有机场致发光器件, 该有机场致发光器件在基板上具有阳极、空穴输送层、有机发光层和阴极, 其特征在于, 在有机发光层中含有具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物, 并且在空穴输送层中含有下述式(I)表示的单胺化合物。

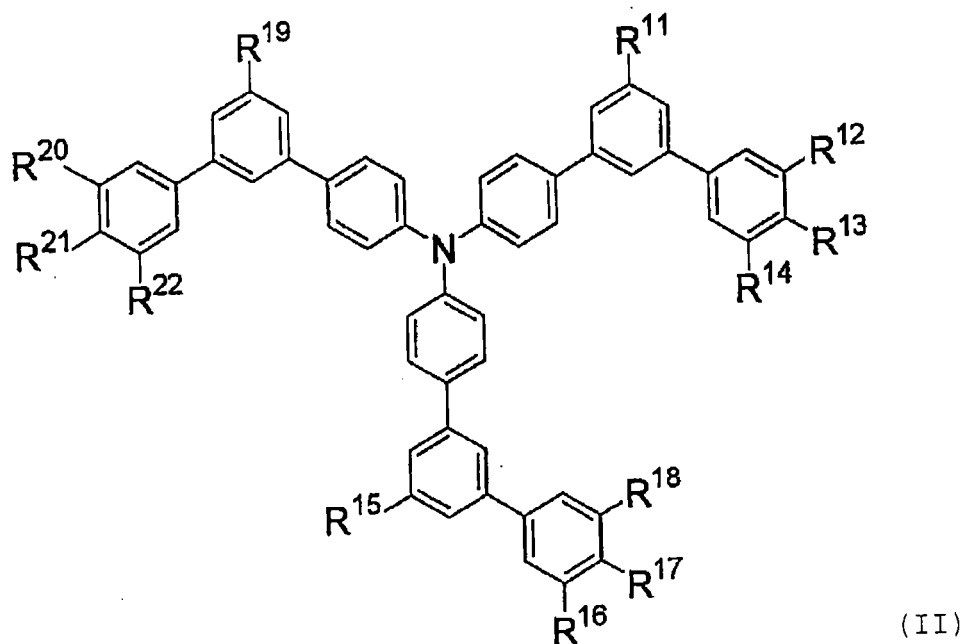
[化学式 4]



(式中, $R^1 \sim R^9$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^1 \sim R^9$ 可以各自相同也可以不同。 $R^1 \sim R^9$ 为芳基或烷基的情况下, $R^1 \sim R^9$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。)

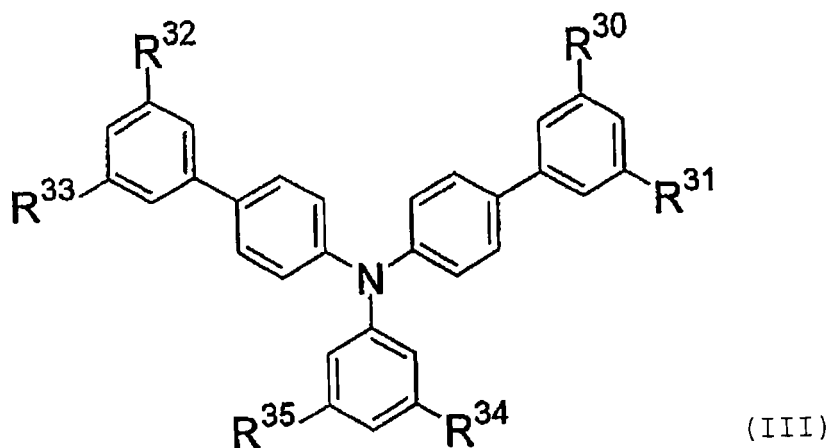
另外, 本发明涉及下述式(II)和下述式(III)表示的单胺化合物。

[化学式 5]



(式中, $R^{11} \sim R^{22}$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^{11} \sim R^{22}$ 可以各自相同也可以不同。其中, $R^{11} \sim R^{22}$ 中的任意一个为芳基或烷基。 $R^{11} \sim R^{22}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{11} \sim R^{22}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。另外, $R^{11} \sim R^{22}$ 还可以与邻接的取代基结合形成环。)

[化学式 6]



(式中, $R^{30} \sim R^{35}$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^{30} \sim R^{35}$ 可以各自相同也可以不同。其中, $R^{30} \sim R^{35}$ 中的任意一个为芳基或烷基。 $R^{30} \sim R^{35}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{30} \sim R^{35}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。另外, $R^{30} \sim R^{35}$ 还可以与邻接的取代基结合形成环。)

发明的效果

按照本发明, 可以提供长寿命、高亮度且高效率的有机场致发光器件。

另外，本发明的单胺化合物由于电耐久性优异，因此作为有机场致发光器件用途是有用的。此外，还可以用于电子照相感光体中。

另外，本发明的单胺化合物不仅在电荷输送材料用途中是有用的，而且在各种发光材料用途、太阳能电池用途、电池材料用途、医疗用途、涂料用途、有机半导体材料用途、化妆用品(トイレットリー)材料用途、防静电材料用途、热电器件材料用途等中也是有用的。

附图说明

[图 1]是示出本发明的有机场致发光器件的实施方式的一例的模式剖面图。

[图 2]是示出本发明的有机场致发光器件的实施方式的一例的模式剖面图。

[图 3]是示出本发明的有机场致发光器件的实施方式的一例的模式剖面图。

[图 4]是示出本发明的有机场致发光器件的实施方式的一例的模式剖面图。

[图 5]是示出本发明的有机场致发光器件的实施方式的一例的模式剖面图。

符号说明

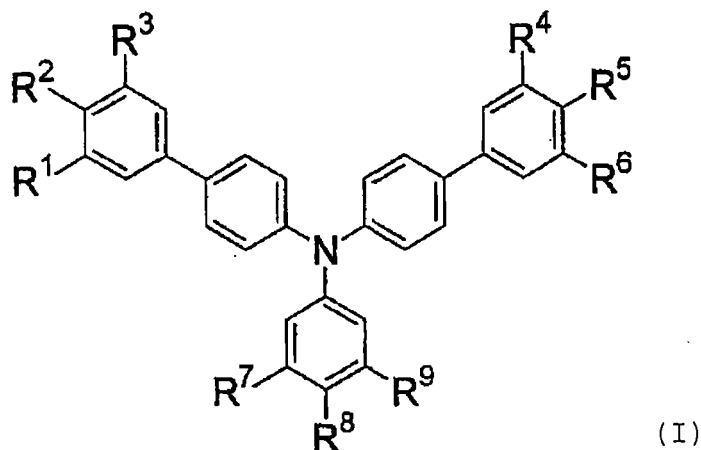
- 1 基板
- 2 阳极
- 3 空穴注入层
- 4 空穴输送层
- 5 发光层
- 6 空穴阻挡层
- 7 电子输送层
- 8 阴极

具体实施方式

以下记载的构成要件的说明是本发明的实施方式的一例(代表例)，本发明并不特定于这些内容。

本发明涉及一种有机场致发光器件,该有机场致发光器件在基板上具有阳极、空穴输送层、有机发光层和阴极,其特征在于,在有机发光层中含有具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物,并且在空穴输送层中含有下述式(I)表示的单胺化合物。

[化学式 7]



(式中, $R^1 \sim R^9$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^1 \sim R^9$ 可以各自相同也可以不同。 $R^1 \sim R^9$ 为芳基或烷基的情况下, $R^1 \sim R^9$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。)

1. 具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物

本发明的特征是,含有具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物。该吡啶环、吡嗪环或三嗪环可以具有取代基,作为取代基,具体地,例如可列举如下的取代基:

取代或未取代的烷基(优选碳原子数 1~8 的直链或含支链的烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等);

取代或未取代的链烯基(优选碳原子数 2~9 的链烯基,例如可列举乙烯基、烯丙基、1-丁烯基等);

取代或未取代的炔基(优选碳原子数 2~9 的炔基,例如可列举乙炔基、丙炔基等);

取代或未取代的芳烷基(优选碳原子数 7~15 的芳烷基,例如可列举苄基等);

取代或未取代的氨基[优选具有 1 个以上可以具有取代基的碳原子数 1~8 的烷基的烷基氨基(例如可列举甲基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基等)、具有取代或未取代的碳原子数 6~12 的芳香族烃基的芳基氨基

(例如可列举苯基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基等);

取代或未取代的具有5或6员环的芳香族杂环的杂芳基氨基(例如包含吡啶基氨基、噻吩基氨基、二噻吩基氨基等);

取代或未取代的具有碳原子数2~10的酰基的酰基氨基(例如包含乙酰基氨基、苯甲酰基氨基等);

取代或未取代的烷氧基(优选取代或未取代的碳原子数1~8的烷氧基,例如包含甲氧基、乙氧基、丁氧基等);

取代或未取代的芳氧基(优选具有碳原子数6~12的芳香族烃基的芳氧基,例如包含苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基等);

取代或未取代的杂芳氧基(优选具有5或6员环的芳香族杂环基团的杂芳氧基,例如包含吡啶氧基、噻吩氧基等);

取代或未取代的酰基(优选取代或未取代的碳原子数2~10的酰基,例如包含甲酰基、乙酰基、苯甲酰基等);

取代或未取代的烷氧羰基(优选取代或未取代的碳原子数2~10的烷氧羰基,例如包含甲氧羰基、乙氧羰基等);

取代或未取代的芳氧羰基(优选取代或未取代的碳原子数7~13的芳氧羰基,例如包含苯氧羰基等);

取代或未取代的烷基羰氧基(优选取代或未取代的碳原子数2~10的烷基羰氧基,例如包含乙酰氧基等);

卤原子(特别是氟原子或氯原子);

羧基;

氰基;

羟基;

巯基;

取代或未取代的烷硫基(优选碳原子数1~8的烷硫基,例如包含甲硫基、乙硫基等);

取代或未取代的芳硫基(优选碳原子数6~12的芳硫基,例如包含苯硫基、1-萘硫基等);

取代或未取代的磺酰基(例如包含甲磺酰基、对甲苯磺酰基等);

取代或未取代的甲硅烷基(例如包含三甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等);

取代或未取代的氧硼基(例如包含二胺基氧硼基等);

取代或未取代的磷基(例如包含二苯基磷基等);

取代或未取代的芳基(例如包含来自于苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2-苯并菲环、9,10-苯并菲环、荧蒽环等5或6员环的单环或2~5稠环的1价基团);

取代或未取代的芳香族杂环基团(例如包含来自于呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、引哚环、呋唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯(fulopyrrole)环、呋喃并呋喃(furofuran)环、噻吩并呋喃环、苯并异噻唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉(cinnoline)环、喹喔啉环、苯并咪唑环、吡啶环、喹啉环等5或6员环的单环或2~4稠环的1价基团)等。

其中,从提高电氧化还原耐久性的观点以及提高耐热性的观点看,更加优选芳基,例如优选来自于苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2-苯并菲环、9,10-苯并菲环、荧蒽环等5或6员环的单环或2~5稠环的1价基团,或者它们多个连接而形成的1价基团(例如联苯基、三联苯基等),更优选苯基、联苯基、三联苯基等连接了1~8个苯环而形成的1价基团。

具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物中,从高的三重激发能级和电氧化还原耐久性的观点看,优选具有吡啶环作为部分结构的有机化合物。

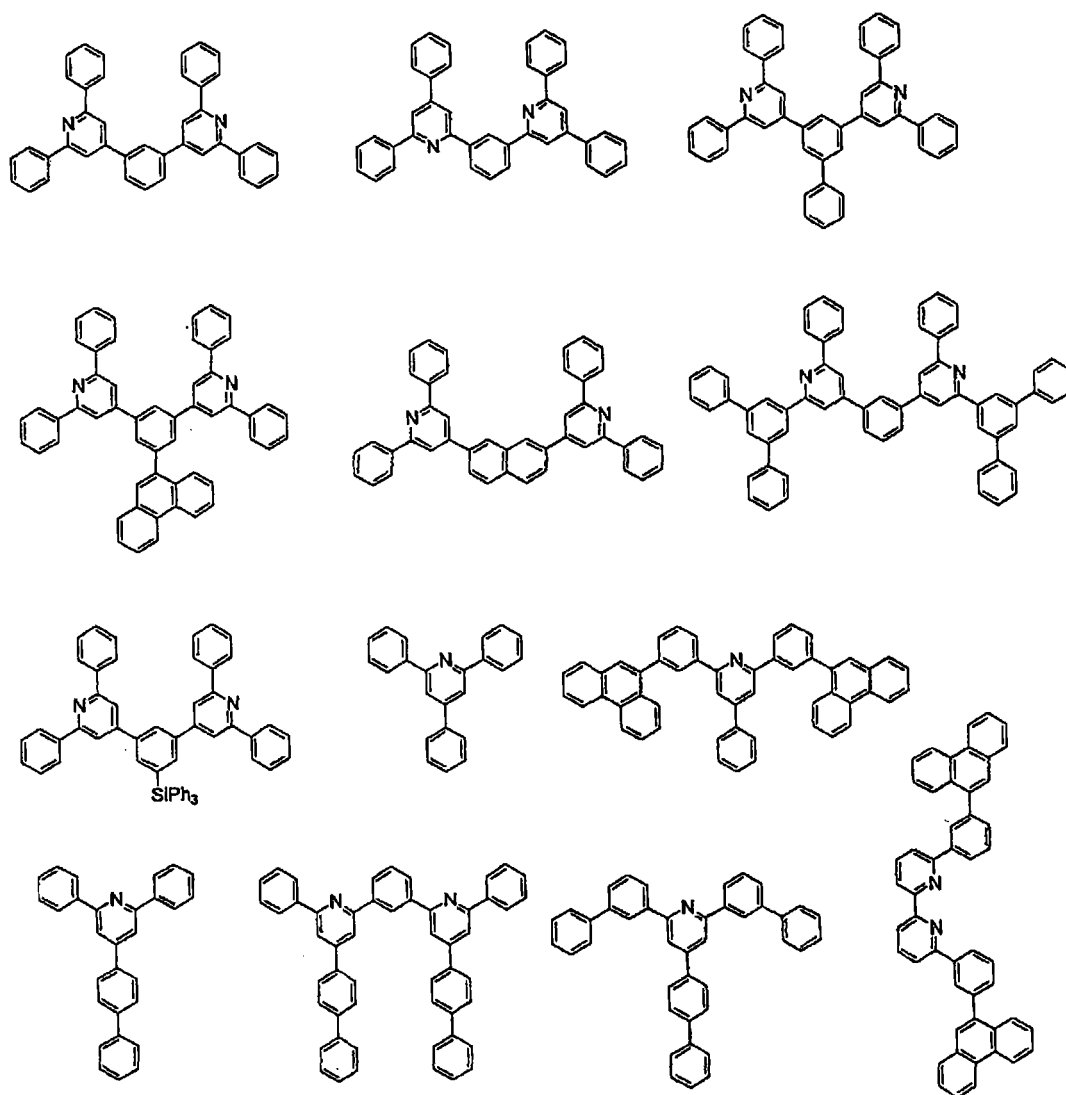
另外,从提高空穴注入输送性的观点看,具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物优选进一步具有N-呋唑环作为部分结构的有机化合物,特别优选具有N-苯基呋唑环作为部分结构的有机化合物。

具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物的分子量通常为5000以下,优选为2000以下。

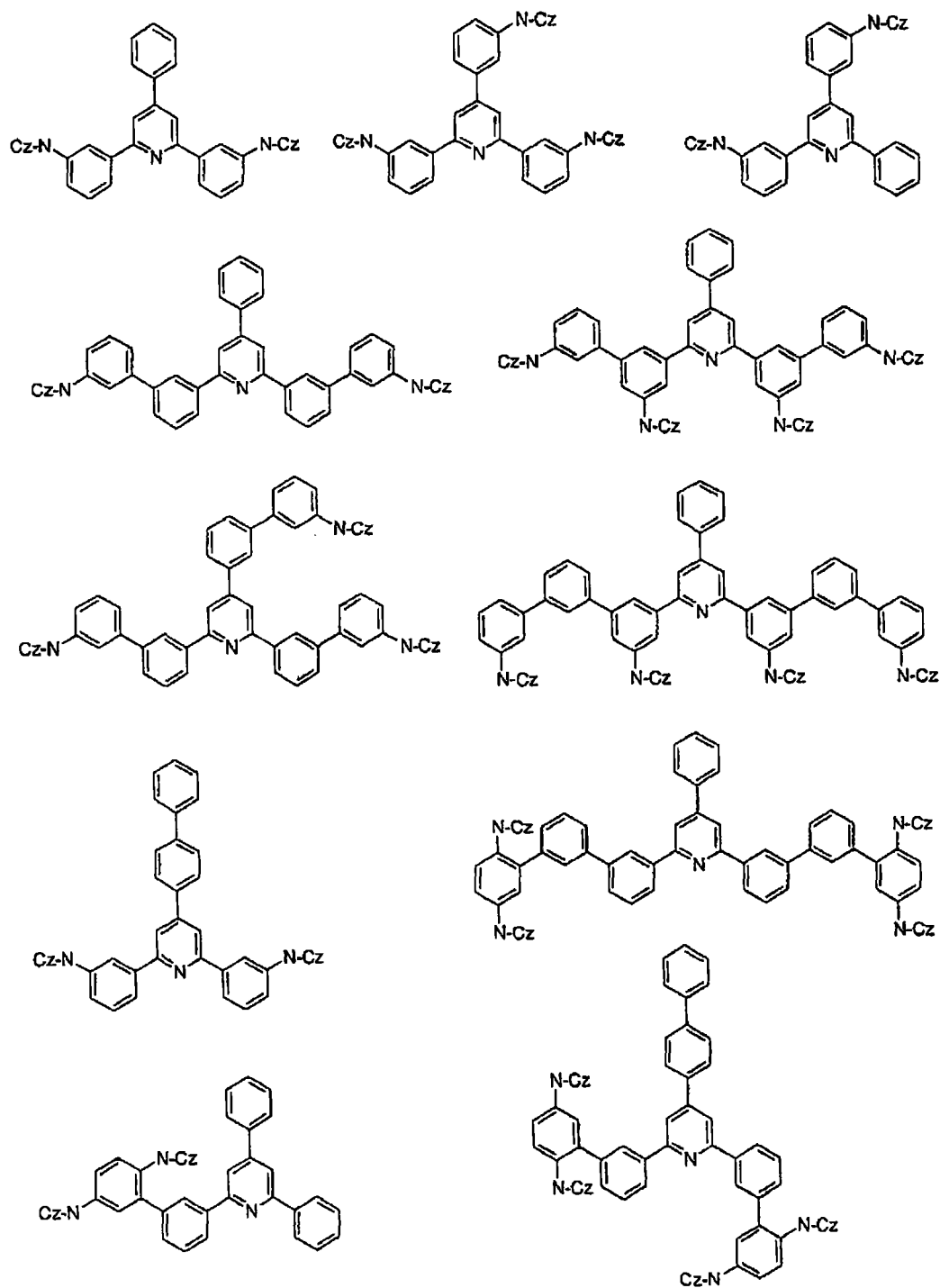
另外,在本发明中所说的取代或未取代,是指可以具有1个以上取代基的意思。

作为具有吡啶环为部分结构的化合物,可列举以下例举的物质。另外,在下面的化合物中,-N-Cz表示N-呋唑基。另外,Ph表示苯基。

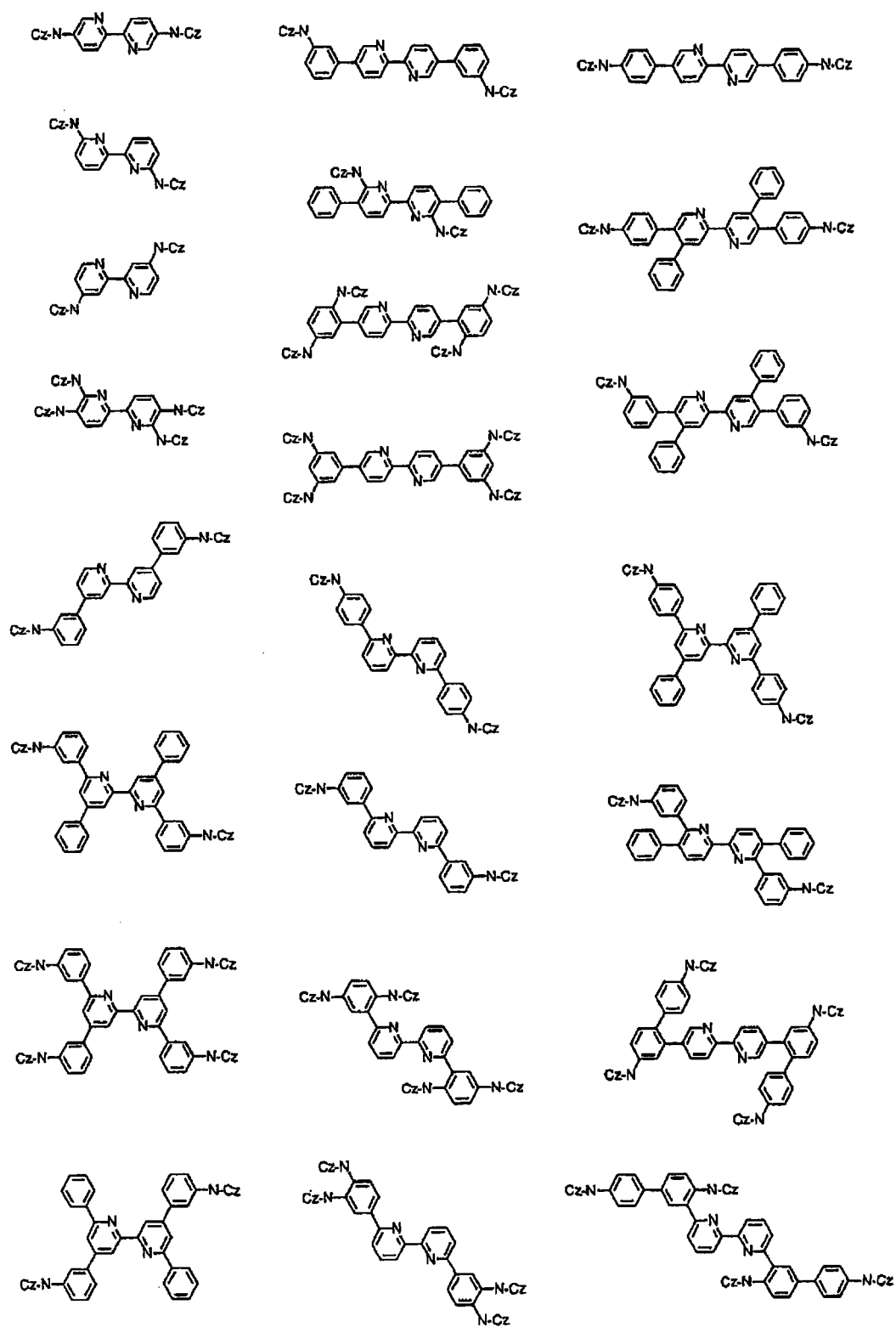
[化学式 8]



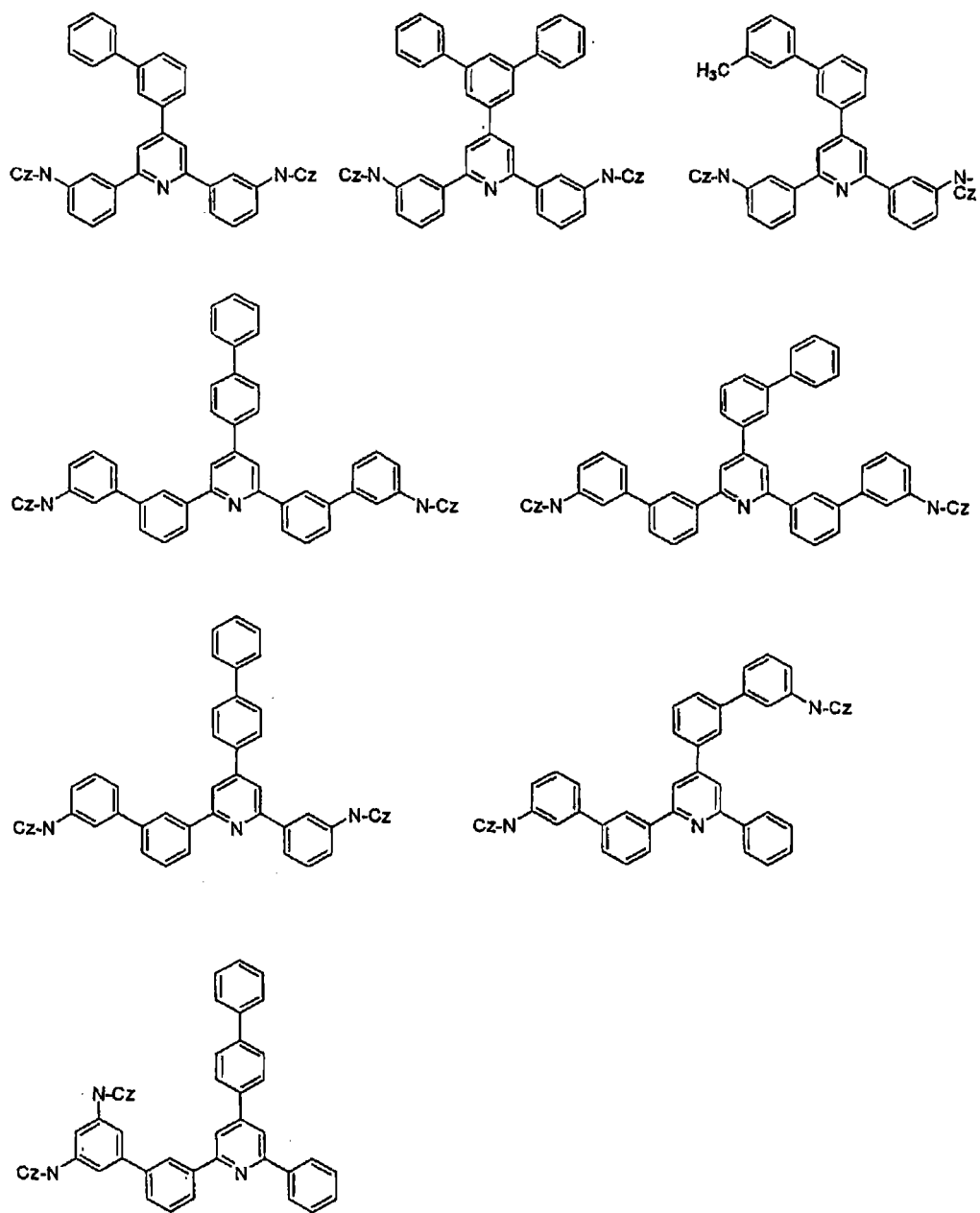
[化学式 9]



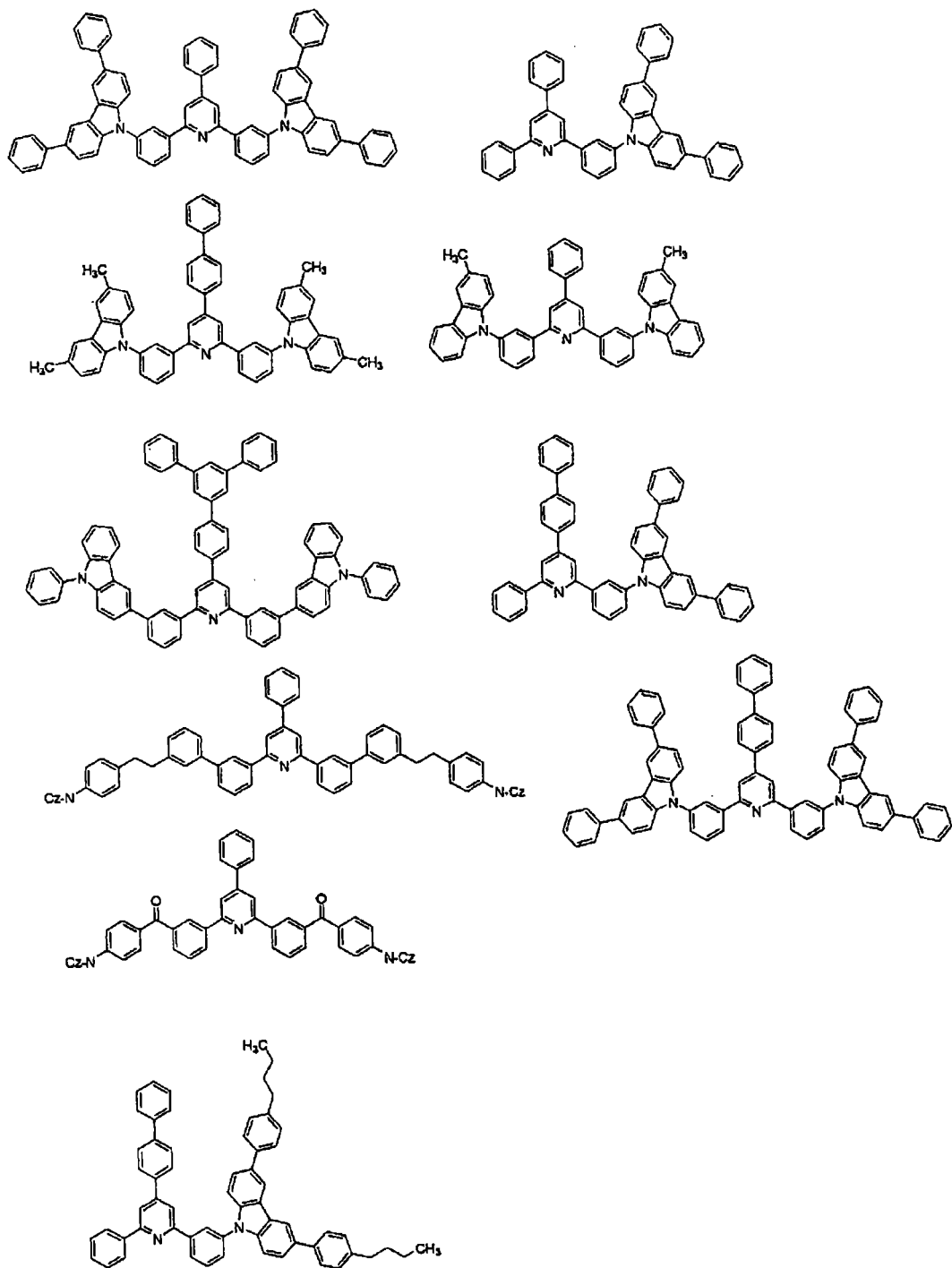
[化学式 10]



[化学式 12]

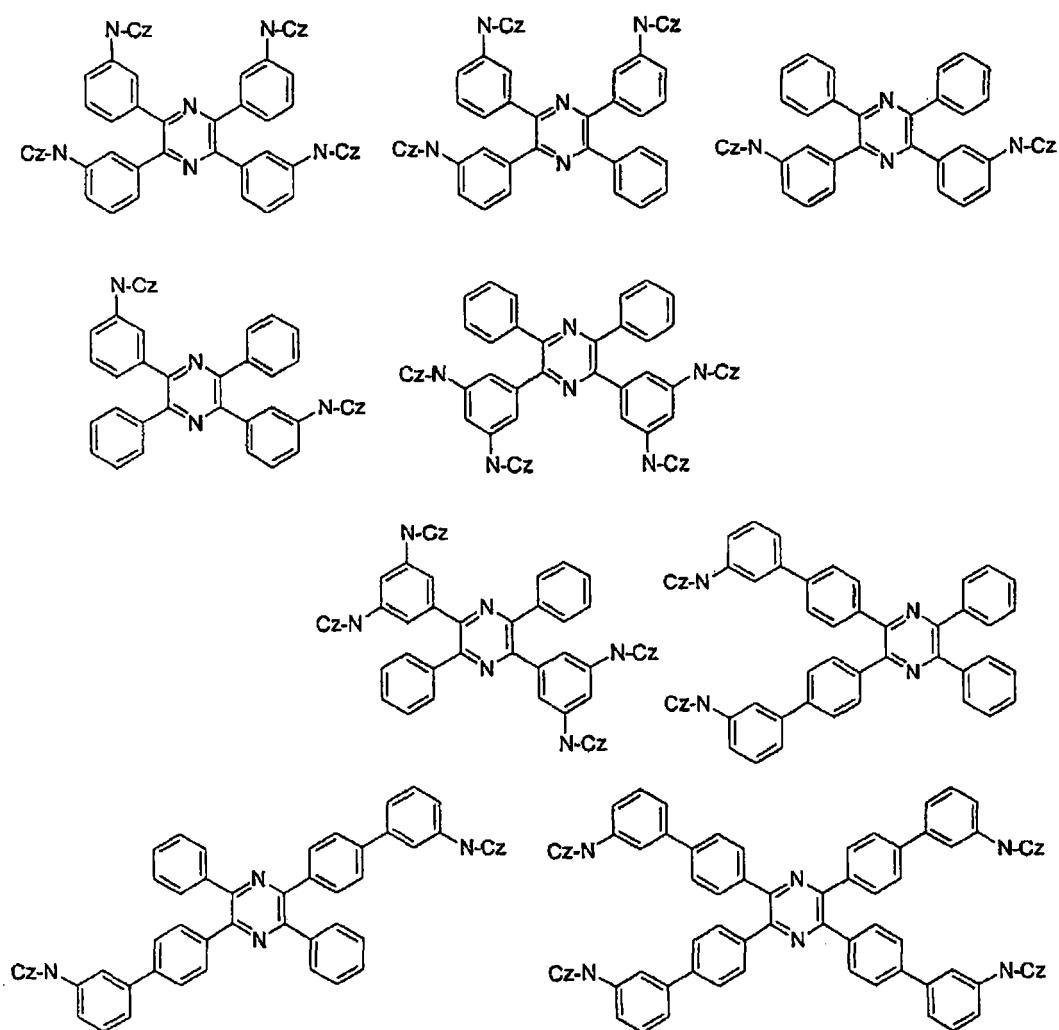


[化学式 13]

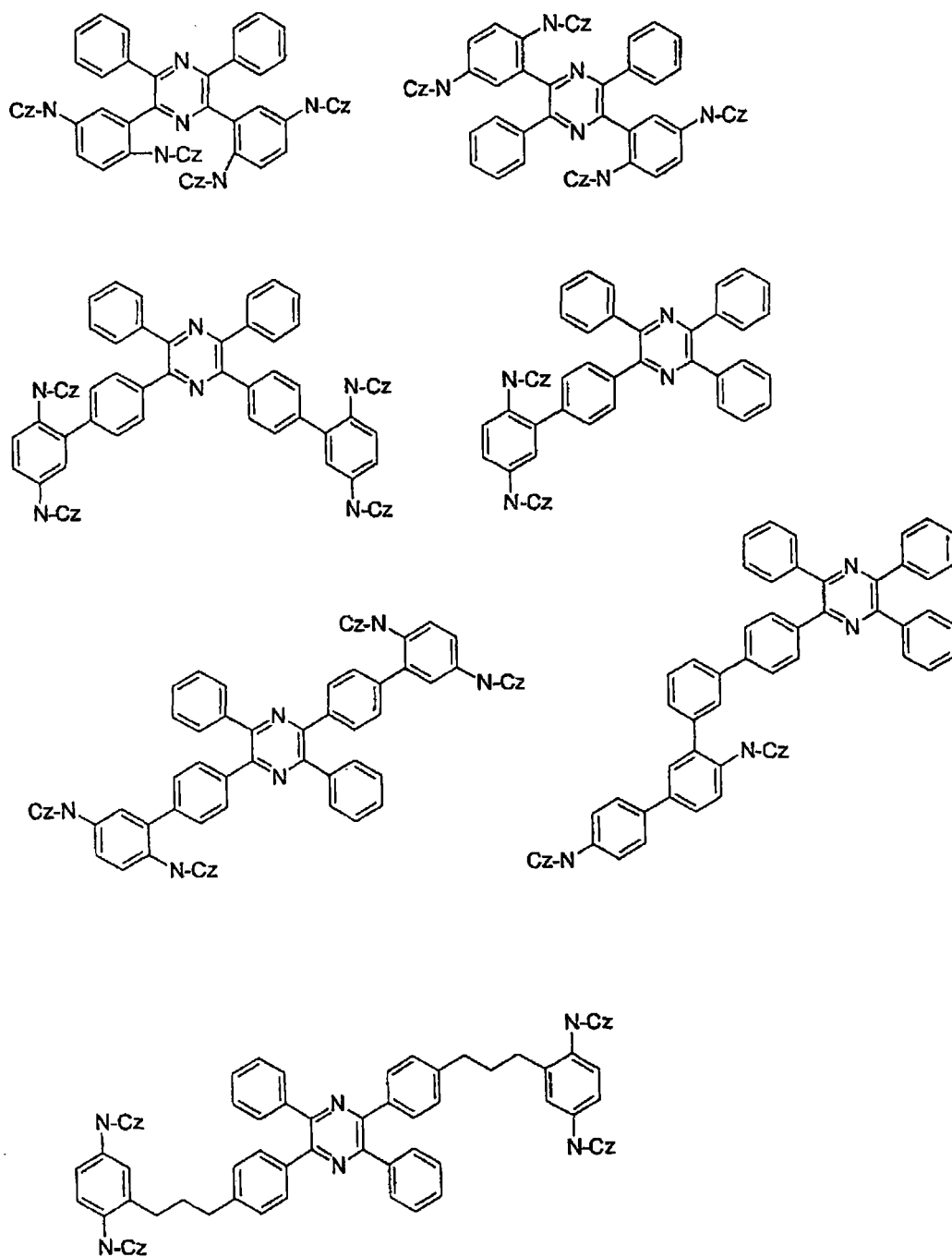


作为具有吡嗪环为部分结构的化合物，可列举以下例举的物质。另外，在下述结构式中，-N-Cz 表示 N-咔唑基。

[化学式 14]

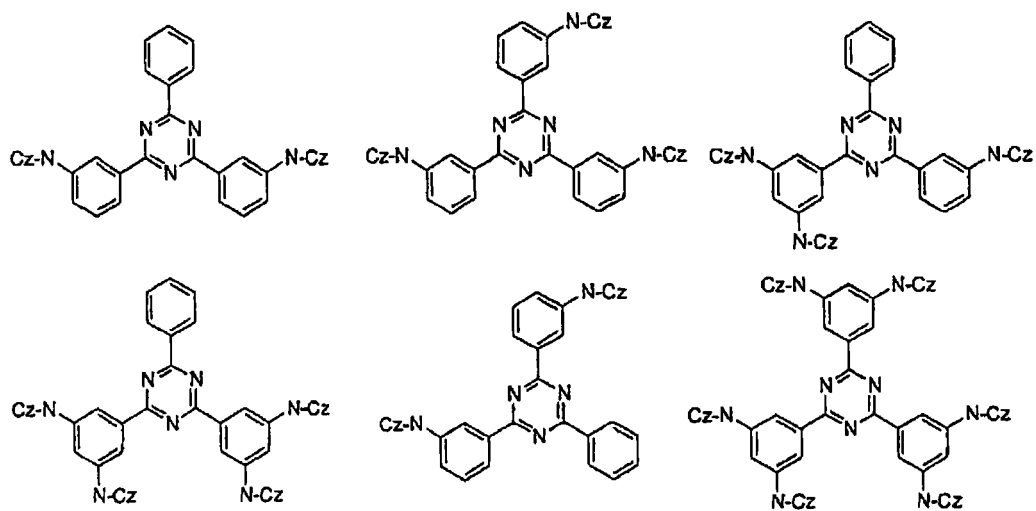


[化学式 15]

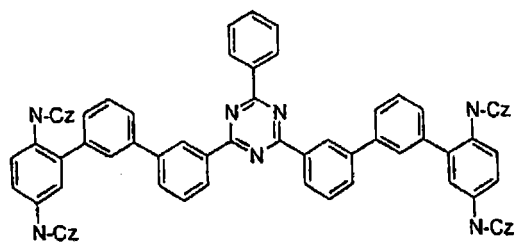
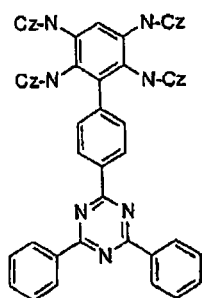
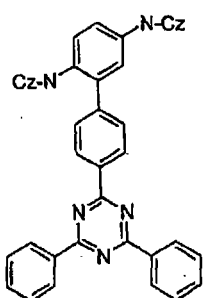
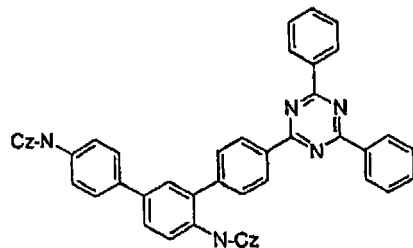
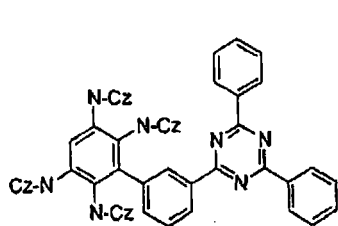
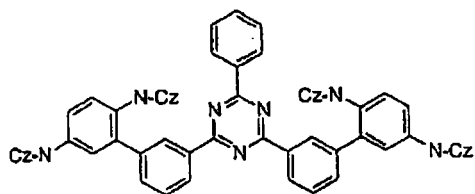
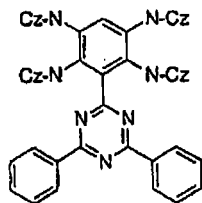
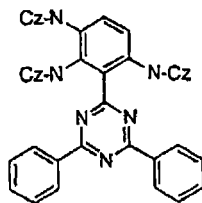
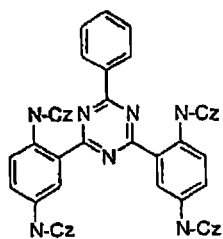


作为具有三嗪环为部分结构的化合物，可列举以下例举的物质。另外，在下述结构式中，-N-Cz 表示 N-咔唑基。

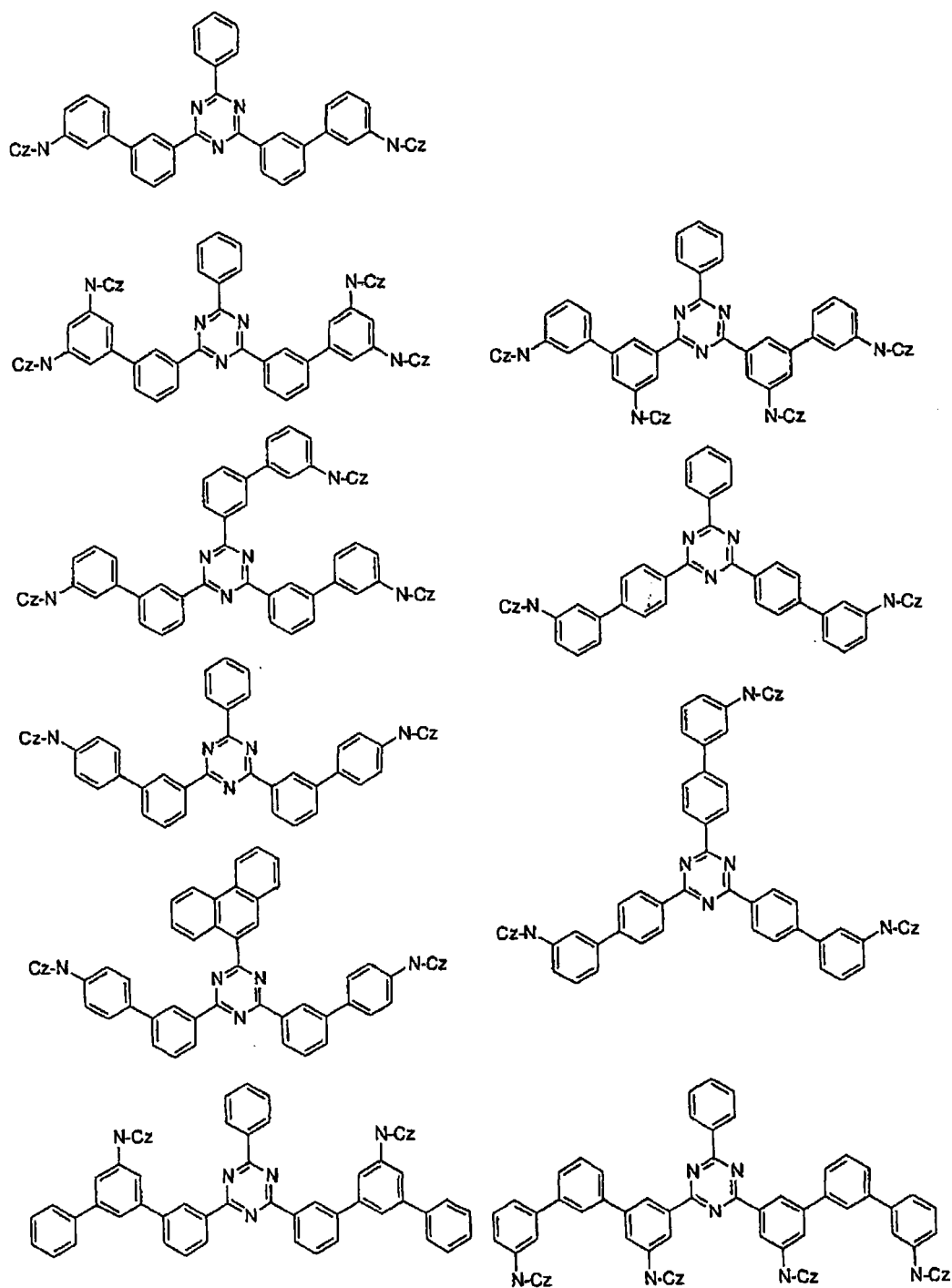
[化学式 16]



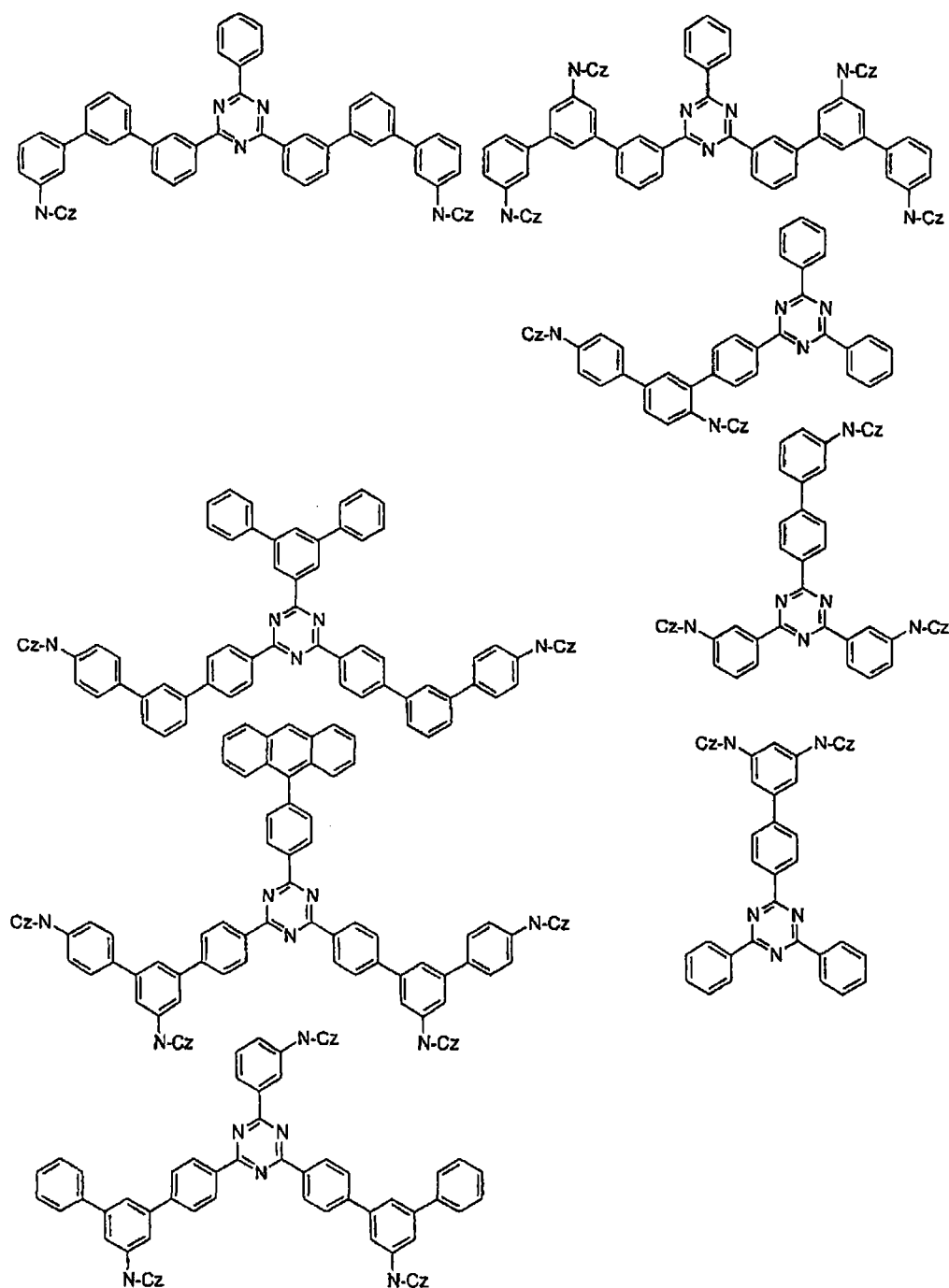
[化学式 17]



[化学式 18]



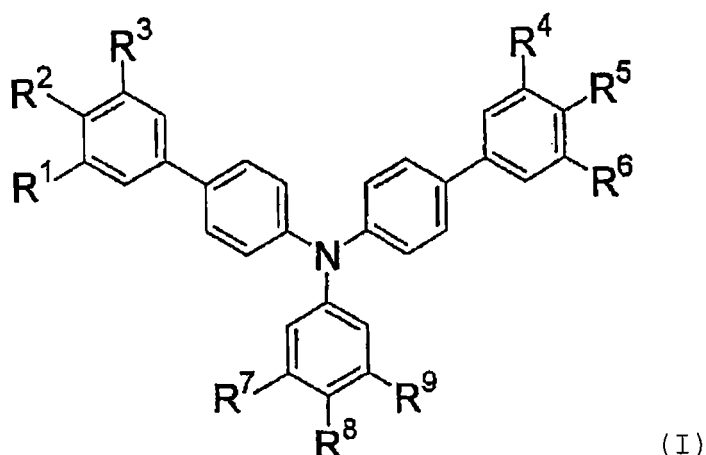
[化学式 19]



2. 单胺化合物

在本发明中，在空穴输送层中含有下述式(I)表示的单胺化合物。

[化学式 20]



式中, $R^1 \sim R^9$ 表示氢原子、芳基或烷基, $R^1 \sim R^9$ 可以各自相同也可以不同。

作为芳基, 优选举出来自于苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2-苯并菲环、9,10-苯并菲环、荧蒽环等 6 员环的单环或 2~5 稠环的 1 价基团, 或者它们多个连接而形成的 1 价基团(例如联苯基、三联苯基等), 更优选苯基、联苯基、三联苯基等连接了 1~10 个苯环而形成的 1 价基团。

作为烷基, 优选碳原子数 1~28, 更优选为 20 以下, 特别优选为 4 以下的直链或含支链的烷基, 例如可列举甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。

$R^1 \sim R^9$ 为芳基或烷基时, 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。

作为芳基, 优选举出来自于苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2-苯并菲环、9,10-苯并菲环、荧蒽环等 6 员环的单环或 2~5 稠环的 1 价基团, 或者它们多个连接而形成的 1 价基团(例如联苯基、三联苯基等), 更优选苯基、联苯基、三联苯基等连接了 1~8 个苯环而形成的 1 价基团。

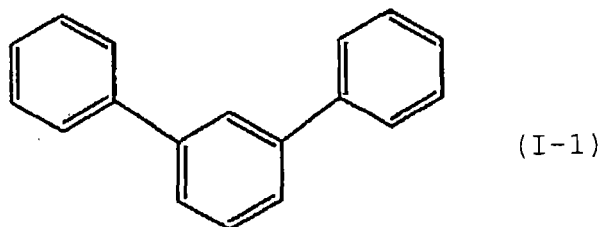
作为烷基, 优选碳原子数 1~20 的直链或支链烷基, 例如可列举甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。

从提高电耐久性和提高耐热性的观点看, 式(I)表示的化合物特别优选包含 N 原子和芳基的化合物, 更优选包含 N 原子和苯基(苯环)的化合物。

另外, 从提高电耐久性的观点看, 式(I)表示的化合物更优选 R^8 为取代或未取代的苯基。

另外，从提高非结晶性和提高电还原耐久性的观点看，式(I)表示的化合物优选在其分子内具有下述式(I-1)表示的部分结构。

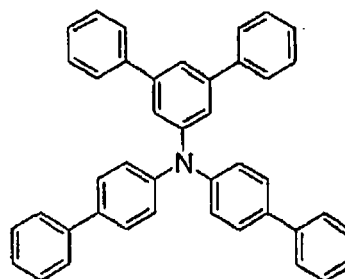
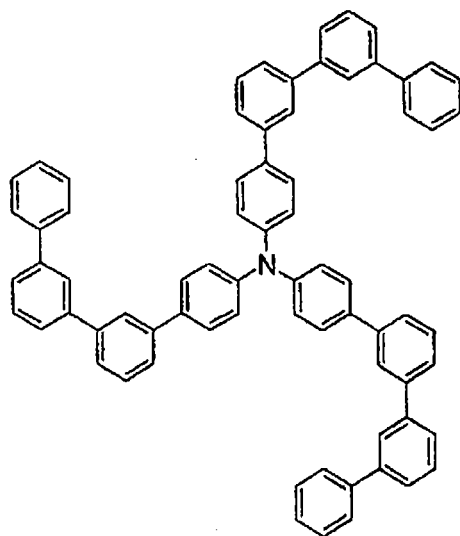
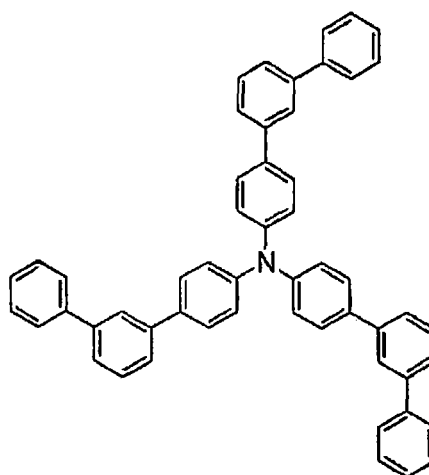
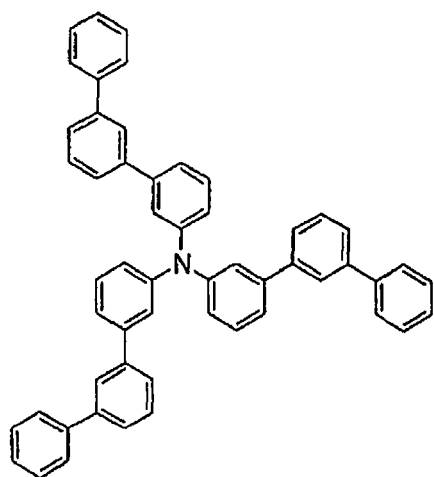
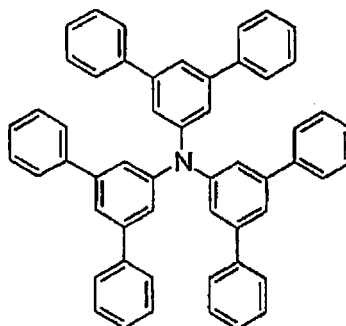
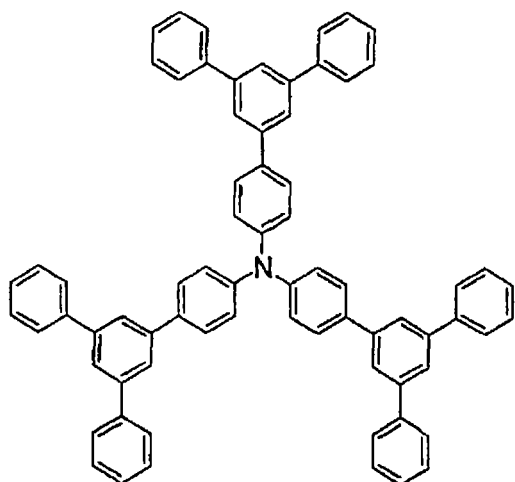
[化学式 21]



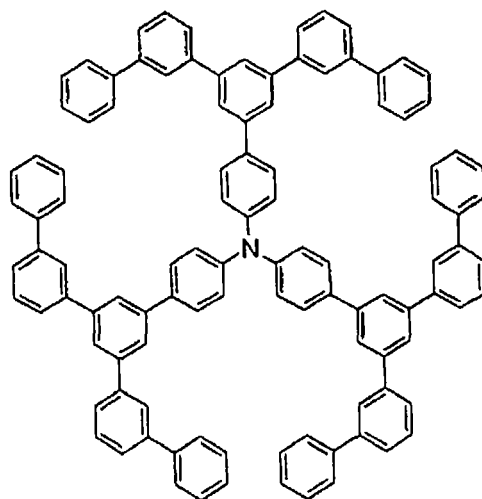
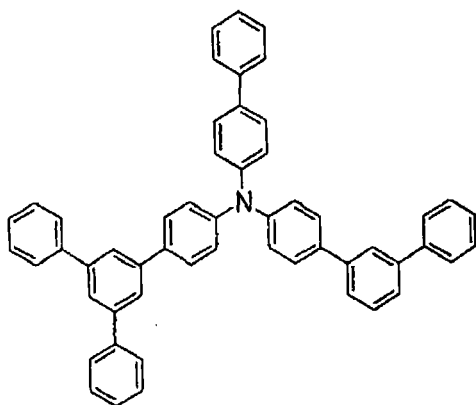
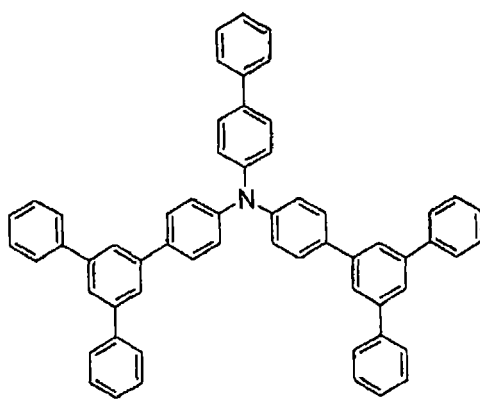
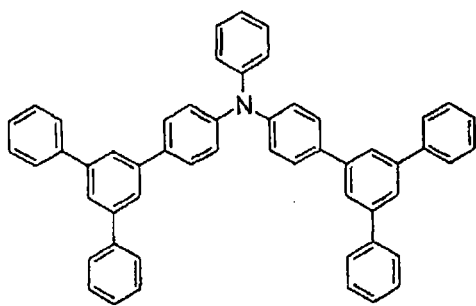
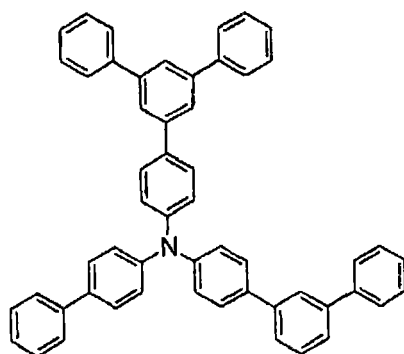
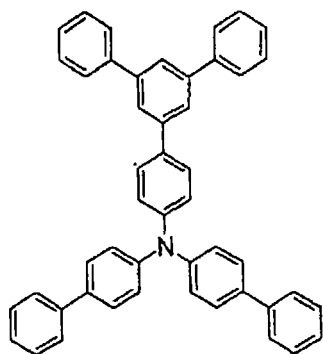
另外，式(I)表示的化合物优选结合在 N 原子上的 3 个基团分别同样地包含该取代基。

作为式(I)表示单胺的化合物，具体地，可列举下面的化合物。

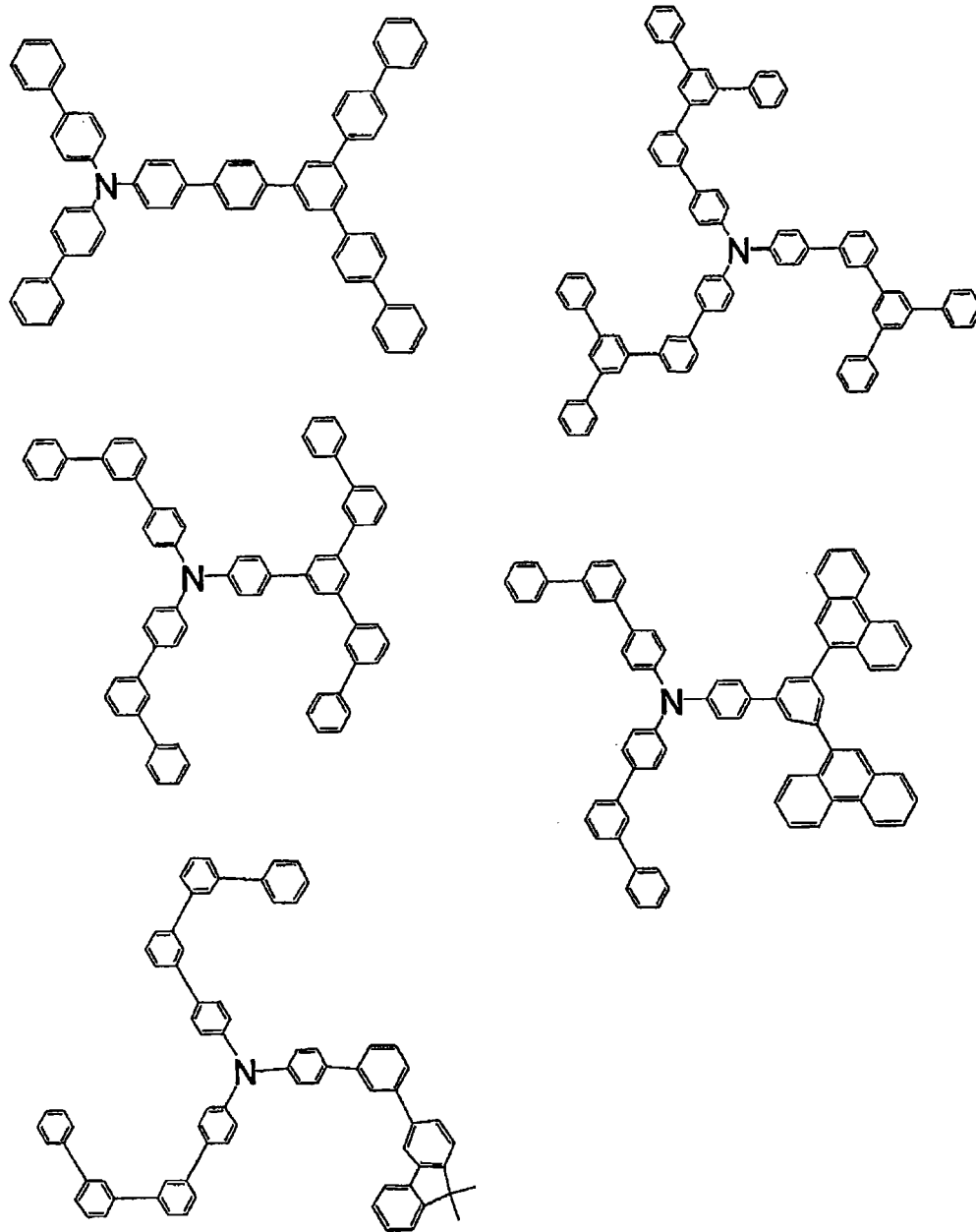
[化学式 22]



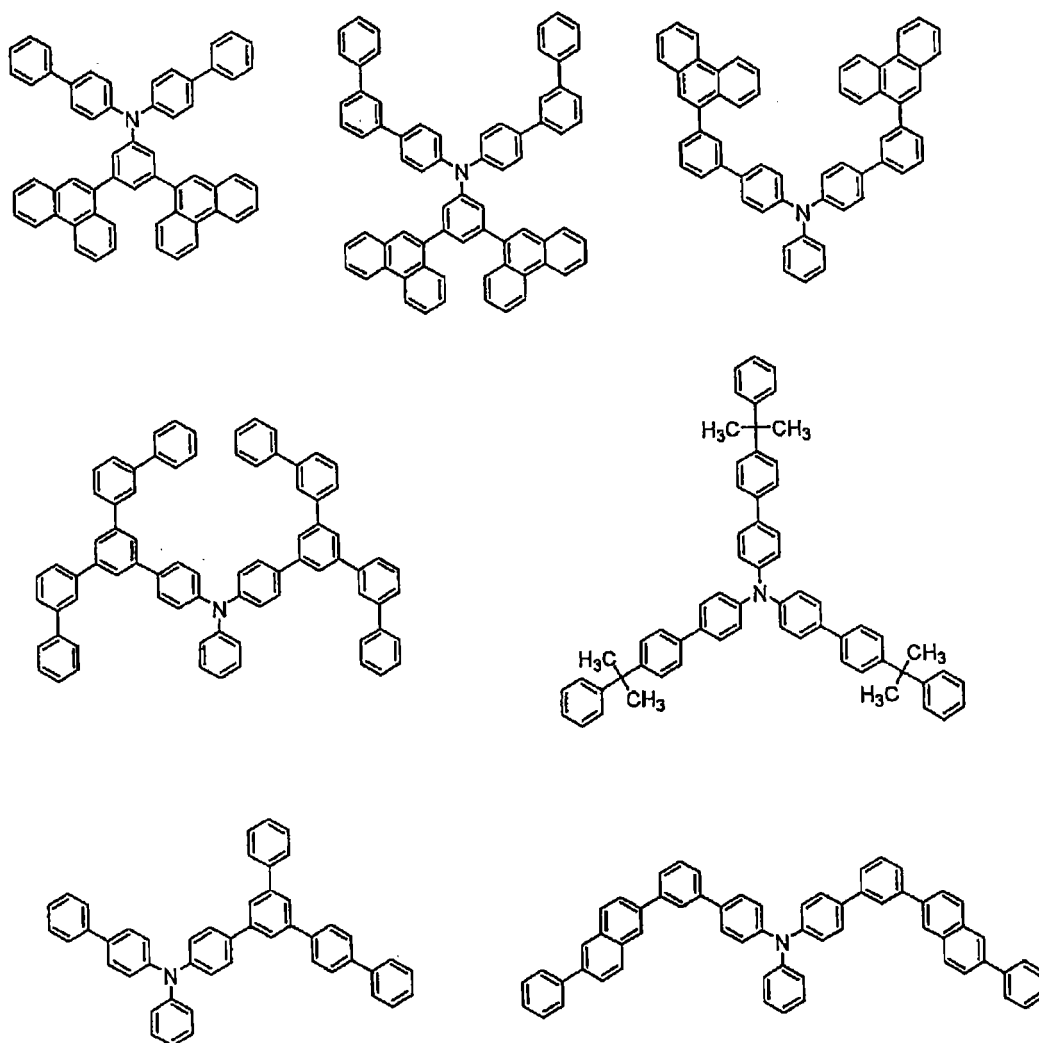
[化学式 23]



[化学式 25]



[化学式 26]



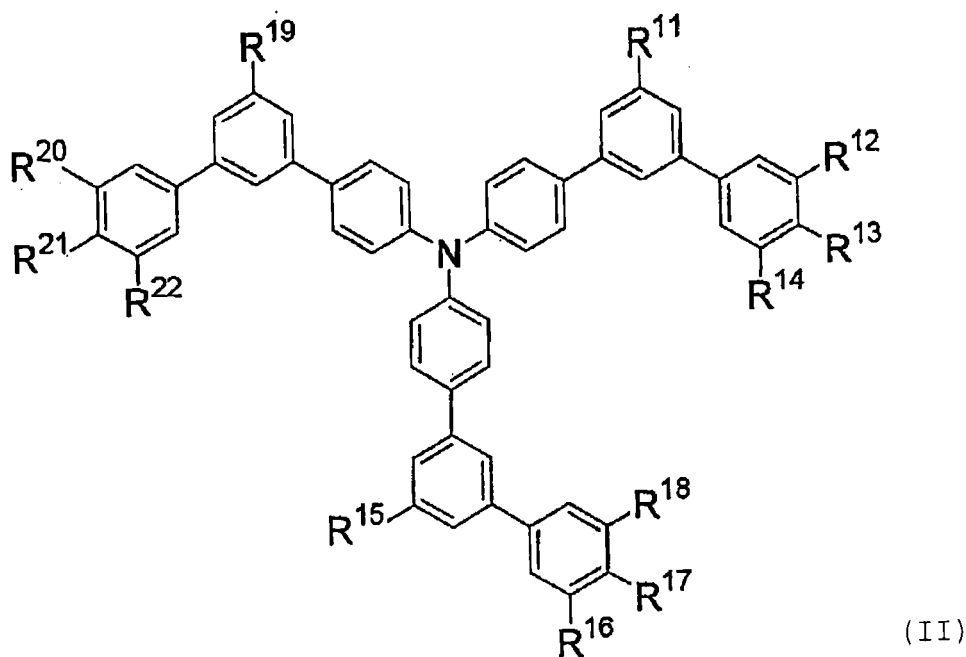
式(I)表示的单胺化合物的分子量通常为 400 以上, 优选为 500 以上, 且通常为 2500 以下, 优选为 1500 以下。如果超过上限, 则空穴输送性有降低的危险, 不优选, 如果低于下限, 则耐热性有降低的危险, 不优选。

另外, 式(I)表示的单胺化合物的玻璃化转变温度为 60℃ 以上, 优选为 90℃ 以上。如果低于下限, 则耐热性有降低的危险, 不优选。

另外, 在式(I)表示的化合物中, 下述式(II)和下述式(III)表示的化合物是新型化合物。下述式(II)和下述式(III)表示的化合物由于电耐久性优异, 因此作为电荷输送材料是有用的, 特别优选用于有机场致发光器件。

〈式 II〉

[化学式 27]



(式中, $R^{11} \sim R^{22}$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^{11} \sim R^{22}$ 可以各自相同也可以不同。

其中, $R^{11} \sim R^{22}$ 中的任意一个为芳基或烷基。 $R^{11} \sim R^{22}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{11} \sim R^{22}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。另外, $R^{11} \sim R^{22}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。)

$R^{11} \sim R^{22}$ 表示氢原子、芳基或烷基。作为该芳基, 可列举作为上述 $R^1 \sim R^9$ 所列举的芳基, 优选的基团也相同。另外, 作为该烷基, 可列举作为上述 $R^1 \sim R^9$ 所列举的烷基, 优选的基团也相同。

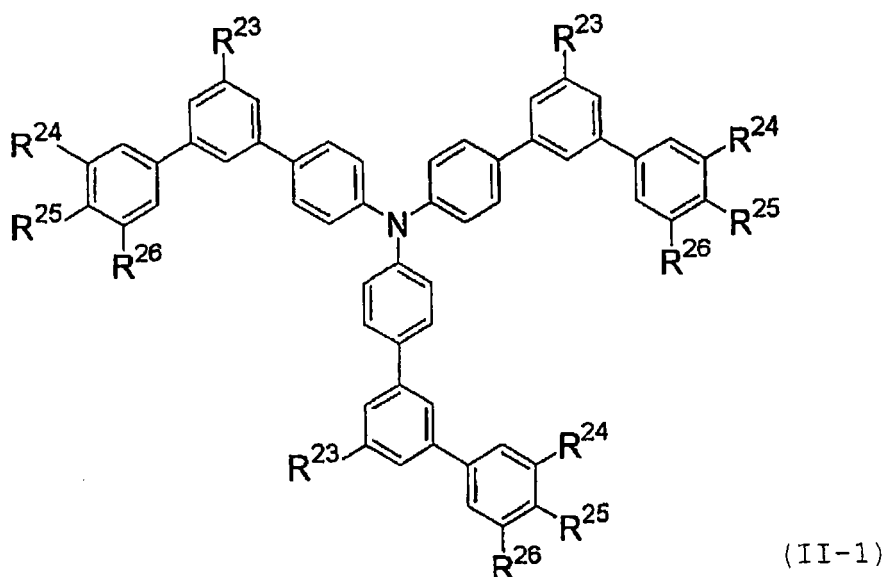
另外, $R^{11} \sim R^{22}$ 具有芳基或烷基作为取代基作为取代基时的芳基和烷基, 与作为 $R^1 \sim R^9$ 的取代基所列举的芳基和烷基相同。

作为 $R^{11} \sim R^{22}$ 与邻接的取代基结合而形成的环, 可列举苯环、萘环、9,10-苯并菲环、菲环、蒽环等。

式(II)表示的化合物的优选的分子量和玻璃化转变温度与式(I)中所述的相同。

式(II)表示的化合物中, 优选下述式(II-1)表示的化合物。

[化学式 28]



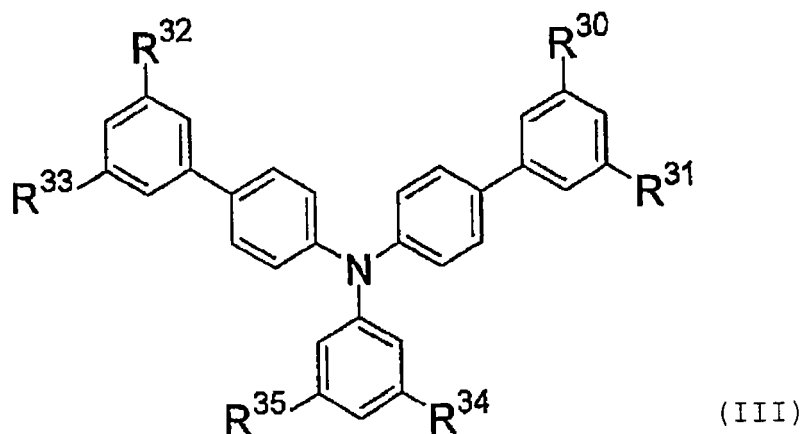
(式中, $R^{23} \sim R^{26}$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^{23} \sim R^{26}$ 可以各自相同也可以不同。

其中, $R^{23} \sim R^{26}$ 中的任意一个为芳基或烷基。 $R^{23} \sim R^{26}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{23} \sim R^{26}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。另外, $R^{23} \sim R^{26}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。)

$R^{23} \sim R^{26}$ 与上述 $R^{11} \sim R^{22}$ 意义相同。 $R^{23} \sim R^{26}$ 的取代基也与上述 $R^{11} \sim R^{22}$ 的取代基意义相同。

〈式 III〉

[化学式 29]



(式中, $R^{30} \sim R^{35}$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^{30} \sim R^{35}$ 可以各自相同也可以不同。其中, $R^{30} \sim R^{35}$ 中的任意一个为芳基或烷基。 $R^{30} \sim R^{35}$ 为芳基或烷基的情况下, $R^{30} \sim R^{35}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。另外, $R^{30} \sim R^{35}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。)

$R^{30}\sim R^{35}$ 表示氢原子、芳基或烷基。作为该芳基，可列举作为上述 $R^1\sim R^9$ 所列举的芳基，优选的基团也相同。另外，作为该烷基，可列举作为上述 $R^1\sim R^9$ 所列举的烷基，优选的基团也相同。

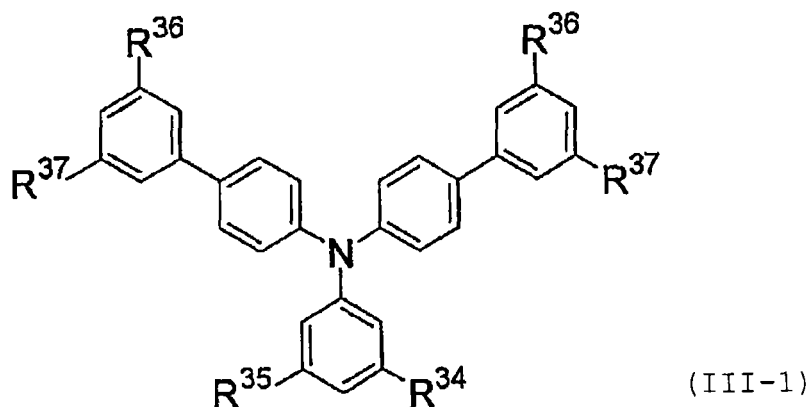
另外， $R^{30}\sim R^{35}$ 具有芳基或烷基作为取代基时的芳基和烷基，与作为 $R^1\sim R^9$ 的取代基所列举的芳基和烷基相同。

作为 $R^{30}\sim R^{35}$ 与邻接的取代基结合而形成的环，可列举与上述式(II)表示的化合物的 $R^{11}\sim R^{22}$ 与邻接的取代基结合而形成的环所列举的环相同的环。

式(III)表示的化合物的优选的分子量和玻璃化转变温度与式(I)中所述的相同。

式(III)表示的化合物中，优选下述式(III-1)表示的化合物。

[化学式 30]



(式中， $R^{34}\sim R^{37}$ 表示氢原子、芳基或烷基。 $R^{34}\sim R^{37}$ 可以各自相同也可以不同。

其中， $R^{34}\sim R^{37}$ 中的任意一个为芳基或烷基。 $R^{34}\sim R^{37}$ 为芳基或烷基的情况下， $R^{34}\sim R^{37}$ 还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。另外， $R^{34}\sim R^{37}$ 还可以与邻接的取代基结合而形成环。)

$R^{34}\sim R^{37}$ 与上述 $R^{30}\sim R^{35}$ 意义相同。 $R^{34}\sim R^{37}$ 的取代基也与上述 $R^{30}\sim R^{35}$ 的取代基意义相同。

下面对式(I)~(III)表示的单胺化合物的合成法详细地列举。

图中，SM-1~3 表示初始原料，TM-1~11 表示合成中间体或最终目标物。

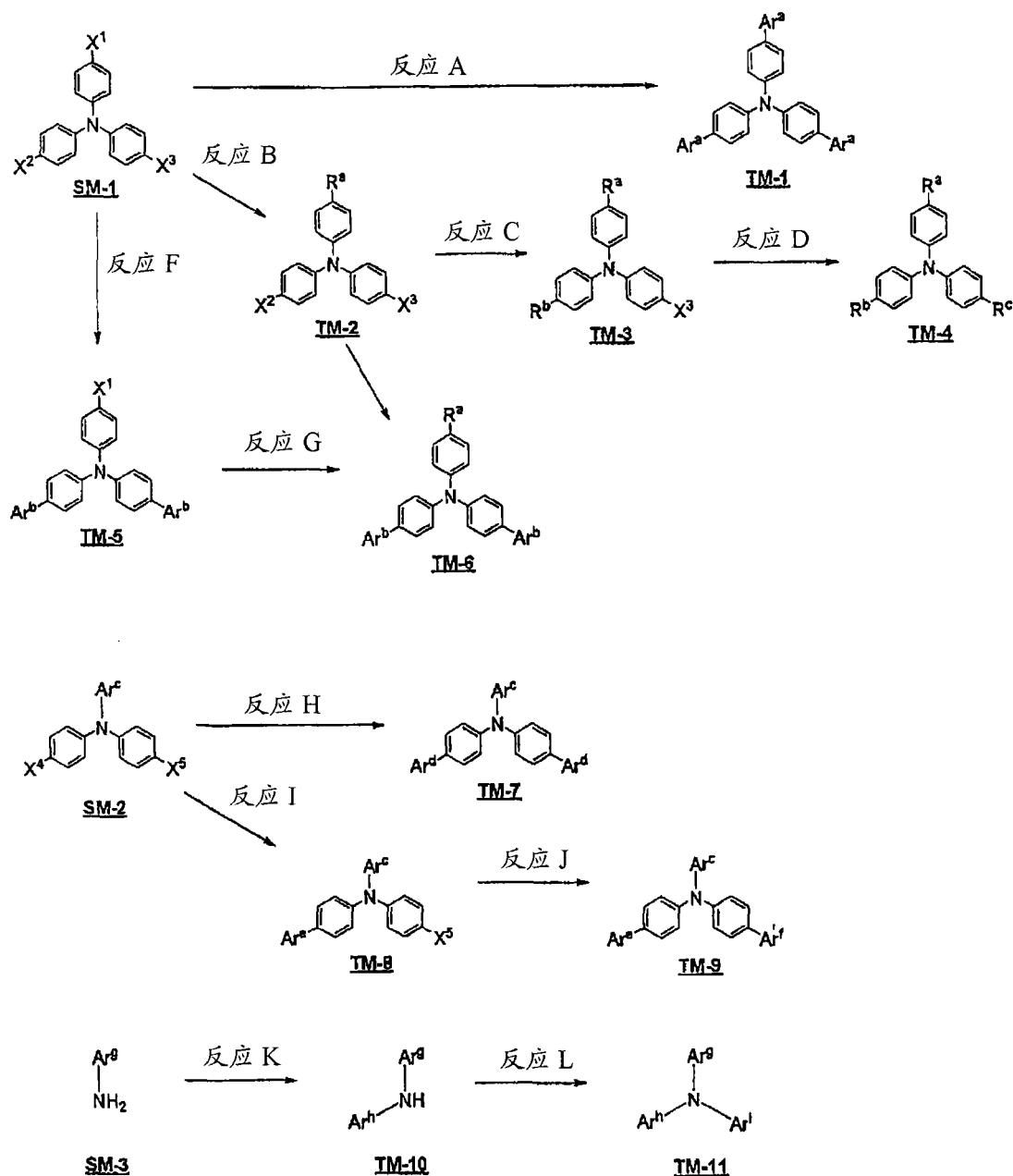
$Ar^a\sim Ar^i$ 表示取代或未取代的苯基。

$R^a\sim R^c$ 表示氢原子、芳基或烷基(其中， $R^a\sim R^c$ 中的任意 2 个为取代或未取代的苯基)。

$X^1\sim X^5$ 表示可以置换或变换成氢原子、芳基或烷基的基团(氢原子；氯、

溴、碘等卤原子； $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 基等 $-\text{OSO}_2\text{R}$ 基(R为任意的取代基)； $-\text{B}(\text{OH})_2$ 基、 $-\text{B}(\text{OR})_2$ 基等取代硼原子； $-\text{MgX}$ 基、 $-\text{ZnX}$ 基、 $-\text{SnX}_2$ 基等卤化金属元素；乙酰基、乙基羰基等烷基羰基； $-\text{CHO}$ 基等)。

[化学式 31]



下面，对具体的反应方法进行说明，但并不限于这些。

· 使芳香环彼此结合的反应(反应 A~J)

可列举如下方法：在非活性气体气氛下，通过将芳基卤化物与芳基硼酸、芳基硼酸酯、芳基氯化锡、芳基氯化锌、芳基溴化镁、芳基碘化镁等(相对于 X 为 1.0~3.0 当量)和四(三苯基膦)合钯等 0 价的钯催化剂(相对于 X 为

0.0001~0.2 当量)、叔丁醇钠、叔丁醇钾、碳酸铯、碳酸钠、碳酸钾、磷酸三钙、三乙胺、氢氧化钾、氢氧化钠等碱(相对于 X 为 2~10 当量)、水、甲醇、乙醇、正己醇、乙二醇、乙二醇单乙醚、乙醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、1,4-二噁烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、环己烷、环己酮、苯甲酸乙酯、乙酸乙酯等溶剂(相对于 X 为 0.01~100 升/摩尔左右)等一起在-40~150℃的温度条件下搅拌 1~60 小时左右而获得。

此外,可以使用公知的偶联反应来合成。作为公知的偶联方法,具体地,可以使用《Palladium in Heterocyclic Chemistry: A guide for the Synthetic Chemist》(第二版,2002, Jie Jack Li and Gordon W. Gribble, Pergamon 社)、《开拓过渡金属的有机合成 其多彩的反应形式和最新的成果》(1997 年,辻二郎,化学同仁社)、《ボルハルト・ショア—现代有机化学 下》(2004 年, K.P.C. Vollhardt, 化学同仁社)等中记载或引用的卤化芳基和硼酸芳酯的偶联反应等环彼此的结合(偶联)反应。

· 在芳香环上导入烷基的反应(反应 B~D、G)

可使用公知的反应,例如可列举在非活性气体气氛下,使烷基硼酸或烷基卤化镁对芳基卤化物作用的方法等(参照 Tetrahedron(1998), 54, 12707~14 等)。

另外,可列举在非活性气体气氛下,通过在氯化铝等路易斯酸催化剂存在下,使烷酰氯对芳烯作用,导入烷基羰基后,使用肼、钨-碳等进行还原而获得的方法等。

此外,还可以使用二烷基硫酸等烷基化剂等。

另外,季烷基的导入可列举在氯化铝等路易斯酸存在下,使烷基卤化物与芳烯作用的方法等。

· 导入可置换成氢原子、芳基或烷基的脱离基团的反应

可适当使用公知的卤化方法、取代磺酰化方法或取代硼化方法等。作为卤化方法的例子,可列举在非活性气体气氛下,在过量的氯、溴、碘、N-溴丁二酰亚胺、N-氯丁二酰亚胺等存在下,在二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、氯苯、甲苯、乙醚等溶剂中,在-20℃~+80℃左右的温度条件下,将苯胺混合 1~24 小时左右而进行卤化的方法等。

· 在芳香环上导入取代或未取代氨基的反应(反应 K、L)

可以通过如下方法获得:

将相对于伯胺或仲胺为 2~100 当量的芳基卤化物(Ar-X , 优选 $\text{X}=\text{Br}$ 、 I)和伯胺或仲胺在铜粉末、铜线、卤化铜(CuX ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I))、氧化铜(CuO)等铜催化剂(相对于 X 为 0.1~5 当量左右)以及三乙胺、三乙醇胺、碳酸钾、碳酸钙、磷酸钾、碳酸铯、叔丁醇钠等碱性物质(相对于卤原子为 1~100 当量左右)的存在下,在非活性气流下,在无溶剂或在硝基苯等芳香族溶剂、四甘醇二甲醚、聚乙二醇等醇类溶剂(通常,相对于 1 摩尔的伯胺或仲胺为 0.1~100 升)中,在 20~300℃ 的温度范围搅拌混合 1~60 小时的方法;或者

在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ($\text{Pd}=\text{钯}$, $\text{dba}=\text{二亚苺基丙酮}$)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、醋酸钯等 2 价的钯催化剂和 BINAP(=2,2'-双(二苺基磷基)-1,1'-联二萘)、三叔丁基磷、三苺基磷、1,2-双(二苺基磷基)乙烷、1,3-双(二苺基磷基)丙烷、1,3-双(二苺基磷基)丁烷、dppf(=1,1'-双(二苺基磷基)二茂铁)等配位基类的组合等 0 价的钯配位化合物,或者 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ 等钯氯化物配位化合物等催化剂(相对于 X 为 0.001~1 当量左右)和叔丁醇钾、叔丁醇钠、碳酸钾、碳酸铯、三乙胺等碱性物质(相对于 X 通常为 2~100 当量)存在下,在四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、 N,N -二甲基甲酰胺、二甲亚砷、二甲苯、甲苯、三乙胺、吡啶等溶剂(相对于 1 摩尔伯胺或仲胺通常为 0.1~100 升)中,在 0~200℃ 下搅拌 1~60 小时的方法;或者

在氧存在下,将相对于伯胺或仲胺为 2~100 当量的芳基硼酸或芳基硼酸酯、伯胺或仲胺与 CuCl 、 CuBr 、 CuI 等一价的铜催化剂(相对于目标物 2,通常为 0.001~5 当量)、(根据需要的 $\text{N,N}'$ -二甲基-1,2-乙二胺、1,2-环己二胺、菲绕啉、水杨醛肟等配位基类(相对于卤原子为 0.01~100 当量左右)、或者三乙胺、三乙醇胺、碳酸钾、碳酸钙、磷酸钾、碳酸铯、叔丁醇钠等碱性物质(相对于卤原子为 1~100 当量左右))在甲醇、乙醇、正丁醇、乙二醇、乙二醇单乙醚等溶剂(相对于 1 摩尔目标物 2,通常为 0.1~100 升)中,在 -10~200℃ 的温度范围搅拌 1~60 小时的方法等。

另外,为了向芳香环中导入氨基,可以使用 J. Am. Chem. Soc. (2001), 123, 7727-9、Angew. Chem. Int. Ed. (2003), 42, 5400-49、Coordination Chemistry Reviews (2004), 248, 2337-64、《第 4 版实验化学讲座 20》(日本化学会编,丸善),第 6 章(胺)项中记载的方法等。

作为化合物的纯化方法,可以利用以《分离纯化技术手册》(1993 年,(财)日本化学会编)、《利用化学变换法的微量成分和难纯化物质的高度分离》

(1988年, (株)IPC 发行)、或者《实验化学讲座(第4版)》(1990年, (财)日本化学会编)的“分离与纯化”项中记载的方法为代表的公知的技术。

具体地, 可列举提取(包含悬浮洗涤、煮沸洗涤、超声波洗涤、酸碱洗涤)、吸附、吸留、熔化、结晶析出(包含从溶剂中重结晶、再沉淀)、蒸馏(常压蒸馏、减压蒸馏)、蒸发、升华(常压升华、减压升华)、离子交换、透析、过滤、超滤、反渗透、压力渗透、区域溶解、电泳、离心分离、漂浮分离、沉降分离、磁分离、各种色谱法(形状分类: 柱、纸、薄层、毛细管; 移动相分类: 气体、液体、胶束、超临界流体; 分离机理: 吸附、分配、离子交换、分子筛、螯合、凝胶过滤、排除、亲和)等。

作为生成物的确认和纯度的分析方法, 根据需要, 可以使用气相色谱法(GC)、高速液相色谱法(HPLC)、高速氨基酸分析计(AAA)、毛细管电泳测定(CE)、尺寸排阻色谱法(SEC)、凝胶渗透色谱法(GPC)、交叉分级色谱法(CFC)、质谱分析法(MS、LC/MS、GC/MS、MS/MS)、核磁共振装置(NMR)(^1H NMR、 ^{13}C NMR)、付利叶变换红外分光光度计(FT-IR)、紫外可见近红外分光光度计(UV、VIS、NIR)、电子自旋共振装置(ESR)、透射式电子显微镜(TEM-EDX)、电子探针显微分析仪(EPMA)、金属元素分析(离子色谱、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、原子吸收分光光度法(AAS)、荧光 X 射线分析装置(XRF))、非金属元素分析、微量成分分析(ICP-MS、GF-AAS、GD-MS)等。

3. 有机场致发光器件

本发明的有机场致发光器件涉及在基板上具有阴极、阳极、以及设置在这些两极间的空穴输送层和有机发光层的有机场致发光器件。

下面, 参照附图对本发明的有机场致发光器件的结构的一例进行说明, 但本发明的有机场致发光器件的结构并不限定于下面图示的结构。

图 1~5 是模式地示出本发明的有机场致发光器件的结构例的剖面图, 1 表示基板, 2 表示阳极, 3 表示空穴注入层(阳极缓冲层), 4 表示空穴输送层, 5 表示发光层, 6 表示空穴阻挡层, 7 表示电子输送层, 8 表示阴极。另外, 在本发明中, 有时将有机发光层称为发光层。

(基板)

基板 1 是有机场致发光器件的支撑体, 可使用石英或玻璃的板、金属板或金属箔、塑料膜或片等。特别优选玻璃板或聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳

酸酯、聚砜等透明的合成树脂的板或片。使用合成树脂基板时，有必要注意阻气性。如果基板的阻气性过小，则有时由于通过基板的外部气体而使有机场致发光器件劣化，故不优选。因此，在合成树脂基板的至少一面设置致密的硅氧化膜来确保阻气性的方法也是优选的方法之一。

(阳极)

在基板 1 上设置阳极 2。阳极 2 发挥向空穴输送层 4 注入空穴的作用。阳极 2 通常由铝、金、银、镍、钯、铂等金属；铟和/或锡的氧化物等金属氧化物；碘化铜等卤化金属；炭黑或聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子等构成。一般来说，阳极 2 大多通过溅射法、真空蒸镀法等形成。另外，由银等金属的微粒、碘化铜等的微粒、炭黑、导电性的金属氧化物微粒、导电性高分子微细粉末等形成阳极 2 时，可以通过使它们分散在适当的粘合剂树脂溶液中，再涂布在基板 1 上而形成。另外，由导电性高分子形成阳极 2 时，可以通过电解聚合直接在基板 1 上形成聚合薄膜，或者在基板 1 上涂布导电性高分子而形成(Appl. Phys. Lett., 60 卷, 2711 页, 1992 年)。

阳极 2 通常是单层结构，但根据期望也可以制成包括多种材料的叠层结构。

阳极 2 的厚度根据所必需的透明性而不同。需要透明性时，通常希望可见光的透过率为 60%以上，优选为 80%以上。此时，阳极的厚度通常为 5nm 以上，优选为 10nm 以上，并且通常为 1000nm 以下，优选为 500nm 以下程度。可以为不透明的情况下，阳极 2 的厚度可以是任意的，根据希望可以由金属形成，也可以兼作基板 1。

(空穴输送层)

通常，在阳极 2 上设置空穴输送层 4。空穴输送层中使用的材料是上述式(I)表示的单胺化合物。从耐热性这点看，该单胺化合物优选玻璃化转变温度为 90℃以上。

空穴输送层 4 可以通过喷射法、印刷法、旋涂法、浸涂法、模涂法等通常的涂布法或喷墨法、网版印刷法等各种印刷法等湿式成膜法；或真空蒸镀法等干式成膜法等形成。

在涂布法的情况下，只将 1 种或 2 种以上的空穴输送材料溶解在适当的溶剂中来制备涂布溶液，或者根据需要添加不会捕集(トラップ)空穴的粘合剂树脂或涂布性改良剂等添加剂并溶解在适当的溶剂中来制备涂布溶液，再

通过旋涂法等方法涂布在阳极 2 上,干燥而形成空穴输送层 4。作为粘合剂树脂,可列举聚碳酸酯、多芳基聚合物(ポリアリレート)、聚酯等。如果粘合剂树脂的添加量多,则使空穴迁移率(移動度)降低,因此希望添加量少者,通常在空穴输送层中的含量优选为 50 重量%以下。

在真空蒸镀法的情况下,将空穴输送材料放入到设置在真空容器内的坩埚中,用适当的真空泵将真空容器内排气直到 10^{-4} Pa 左右,然后将坩埚加热,使空穴输送材料蒸发,在面向坩埚放置的形成了阳极 2 的基板 1 上形成空穴输送层 4。

空穴输送层 4 的膜厚通常为 5nm 以上,优选为 10nm 以上,并且通常为 300nm 以下,优选为 100nm 以下。为了均匀地形成这样的薄膜,一般来说,经常使用真空蒸镀法。

(发光层)

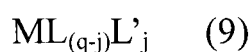
通常,在空穴输送层 4 上设置发光层 5。在本发明中,有机发光层中含有上述具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物。

发光层 5 通常由发光材料形成,所述发光材料在赋予电场的电极间通过由阳极注入并且在空穴输送层 4 中移动的空穴、和由阴极注入并且移动的电子的再结合而激发,从而显示强的发光。通常,在发光层 5 中包含发光材料和主体材料(ホスト材料)。具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物优选作为主体材料使用。

在本发明中,作为在发光层中使用的发光材料,优选列举有机金属配位化合物,特别可以举出包含选自周期表 7~11 族的金属的有机金属配位化合物。

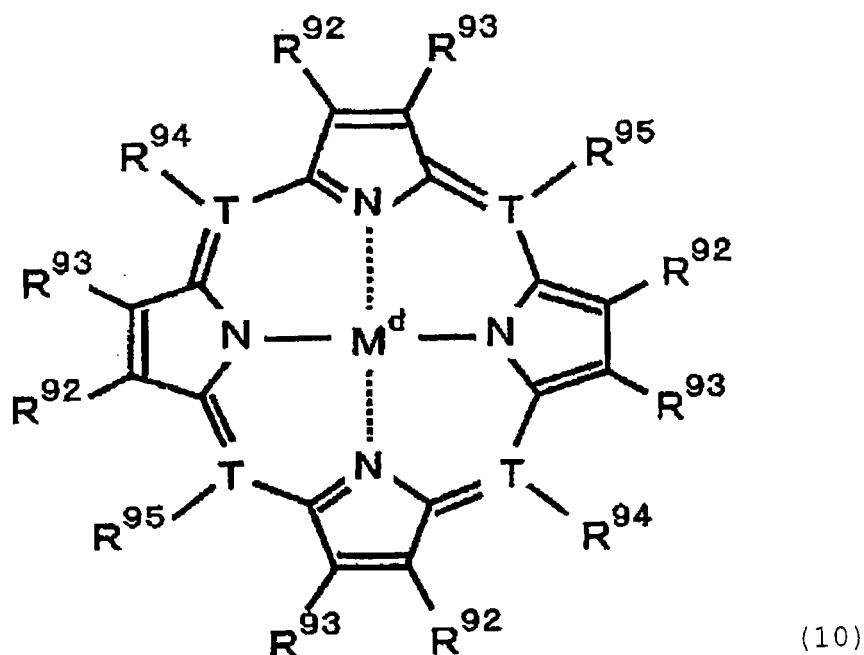
作为含有包含选自周期表 7~11 族的金属的磷光性有机金属配位化合物中的该金属,优选列举钪、铈、钇、银、铪、铱、铟、铂和金。作为这些有机金属配位化合物,优选列举下面例举的化合物。

作为这些有机金属配位化合物,优选举出下述式(9)或式(10)表示的化合物。



式(9)中,M表示金属,q表示上述金属的价数。另外,L和L'表示二齿配位基。另外,j表示0、1或2。

[化学式 32]



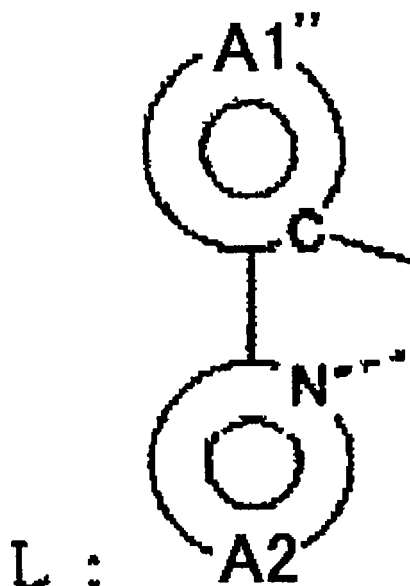
{式(10)中, M^d 表示金属, T 表示碳或氮。 $R^{92} \sim R^{95}$ 各自独立地表示取代基。其中, T 为氮时, 没有 R^{94} 和 R^{95} 。}

下面, 首先对式(9)表示的化合物进行说明。

式(9)中, M 表示任意的金属, 作为优选的具体例子, 可列举作为选自周期表 7~11 族的金属的上述金属。

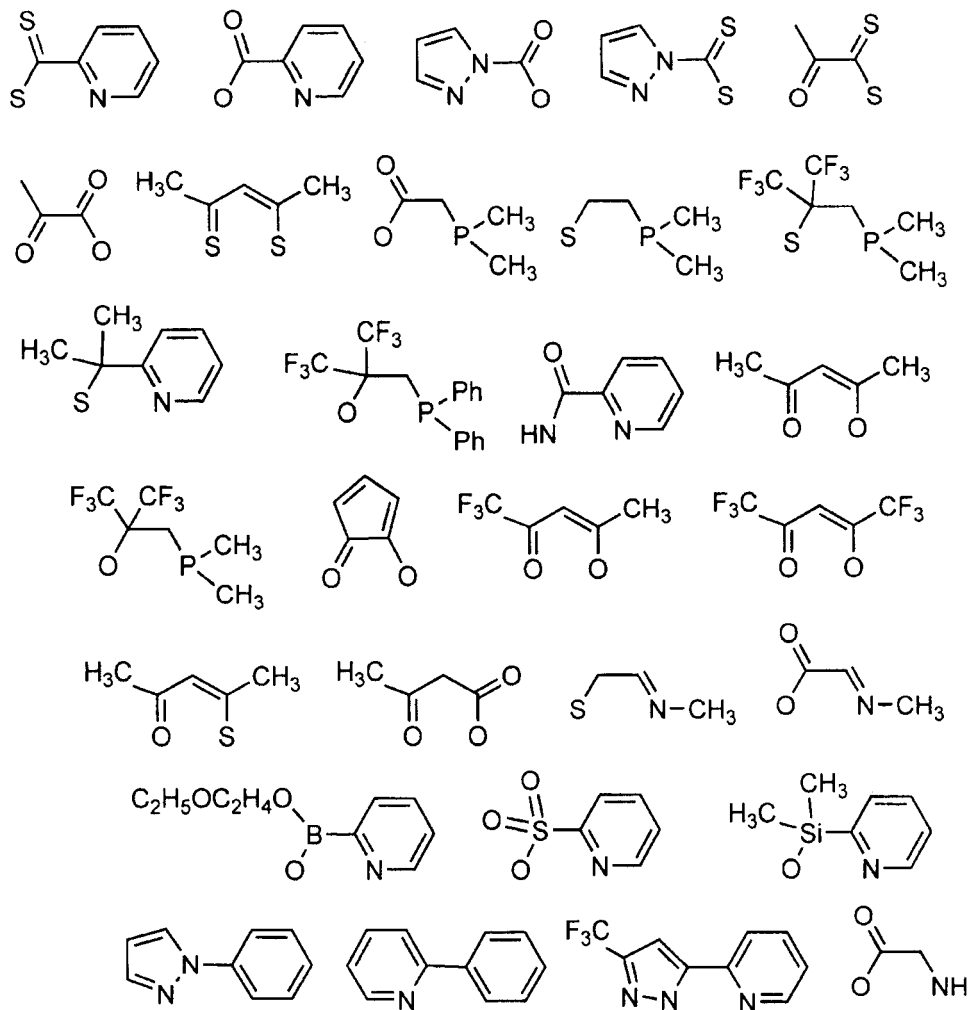
另外, 式(9)中的二齿配位基 L 和 L' 分别表示具有下面的部分结构的配位基。

[化学式 33]



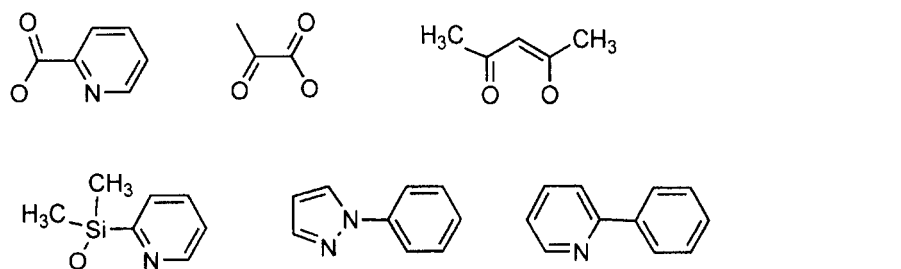
L':

[化学式 34]



作为 L', 从配位化合物的稳定性来看, 特别优选的是:

[化学式 35]

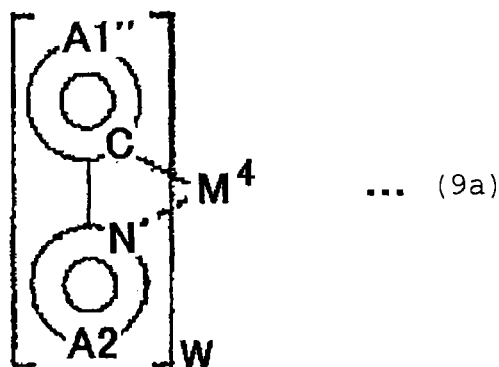


在上述 L、L' 的部分结构中, 环 A1'' 表示芳香族烃基或芳香族杂环基团, 它们可以具有取代基。另外, 环 A2 表示含氮芳香族杂环基团, 它们可以具有取代基。作为优选的取代基, 可列举氟原子等卤原子; 甲基、乙基等烷基; 乙烯基等链烯基; 甲氧羰基、乙氧羰基等烷氧羰基; 甲氧基、乙氧基等烷氧基; 苯氧基、苄氧基等芳氧基; 二甲基氨基、二乙基氨基等二烷基氨基; 二苯基氨基等二芳基氨基; 咪唑基; 乙酰基等酰基; 三氟甲基等卤代烷基; 氟

基；苯基、萘基、菲基等芳香族烃基等。

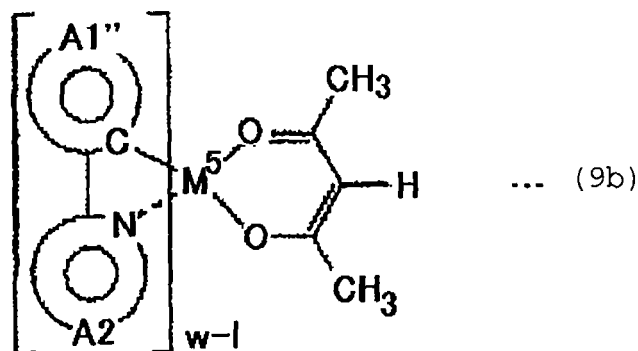
作为式(9)表示的化合物，更优选列举下述式(9a)、(9b)、(9c)表示的化合物。

[化学式 36]



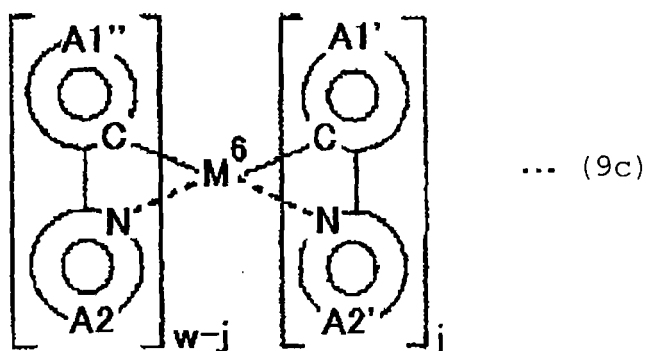
{式(9a)中， M^4 表示与M同样的金属，w表示上述金属的价数。另外，环A1''表示取代或未取代的芳香族烃基，环A2表示取代或未取代的含氮芳香族杂环基团。}

[化学式 37]



{式(9b)中， M^5 表示与M同样的金属，w表示上述金属的价数。另外，环A1''表示取代或未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基团，环A2表示取代或未取代的含氮芳香族杂环基团。}

[化学式 38]



式(9c)中， M^6 表示与M同样的金属，w表示上述金属的价数。

另外, j 表示 0、1 或 2。此外, 环 A1'' 和 A1' 分别独立地表示取代或未取代的芳香族烃基或芳香族杂环基团。另外, 环 A2 和 A2' 分别独立地表示取代或未取代的含氮芳香族杂环基团。

在上述式(9a)、(9b)、(9c)中, 作为环 A1'' 和环 A1', 优选列举例如苯基、联苯基、萘基、蒽基、噻吩基、呋喃基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、咔唑基等。

另外, 作为环 A2、A2', 优选列举例如吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、菲啶基(フェナントリジル)等。

此外, 作为式(9a)、(9b)、(9c)表示的化合物可以具有的取代基, 可列举氟原子等卤原子; 甲基、乙基等烷基; 乙烯基等链烯基; 甲氧羰基、乙氧羰基等烷氧羰基; 甲氧基、乙氧基等烷氧基; 苯氧基、苄氧基等芳氧基; 二甲基氨基、二乙基氨基等二烷基氨基; 二苯基氨基等二芳基氨基; 咔唑基; 乙酰基等酰基; 三氟甲基等卤代烷基; 氰基等。

另外, 取代基为烷基时, 其碳原子数通常为 1~6。取代基为链烯基时, 其碳原子数通常为 2~6。另外, 取代基为烷氧羰基时, 其碳原子数通常为 2~6。取代基为烷氧基时, 其碳原子数通常为 1~6。另外, 取代基为芳氧基时, 其碳原子数通常为 6~14。取代基为二烷基氨基时, 其碳原子数通常为 2~24。取代基为二芳基氨基时, 其碳原子数通常为 12~28。另外, 取代基为酰基时, 其碳原子数通常为 1~14。取代基为卤代烷基时, 其碳原子数通常为 1~12。

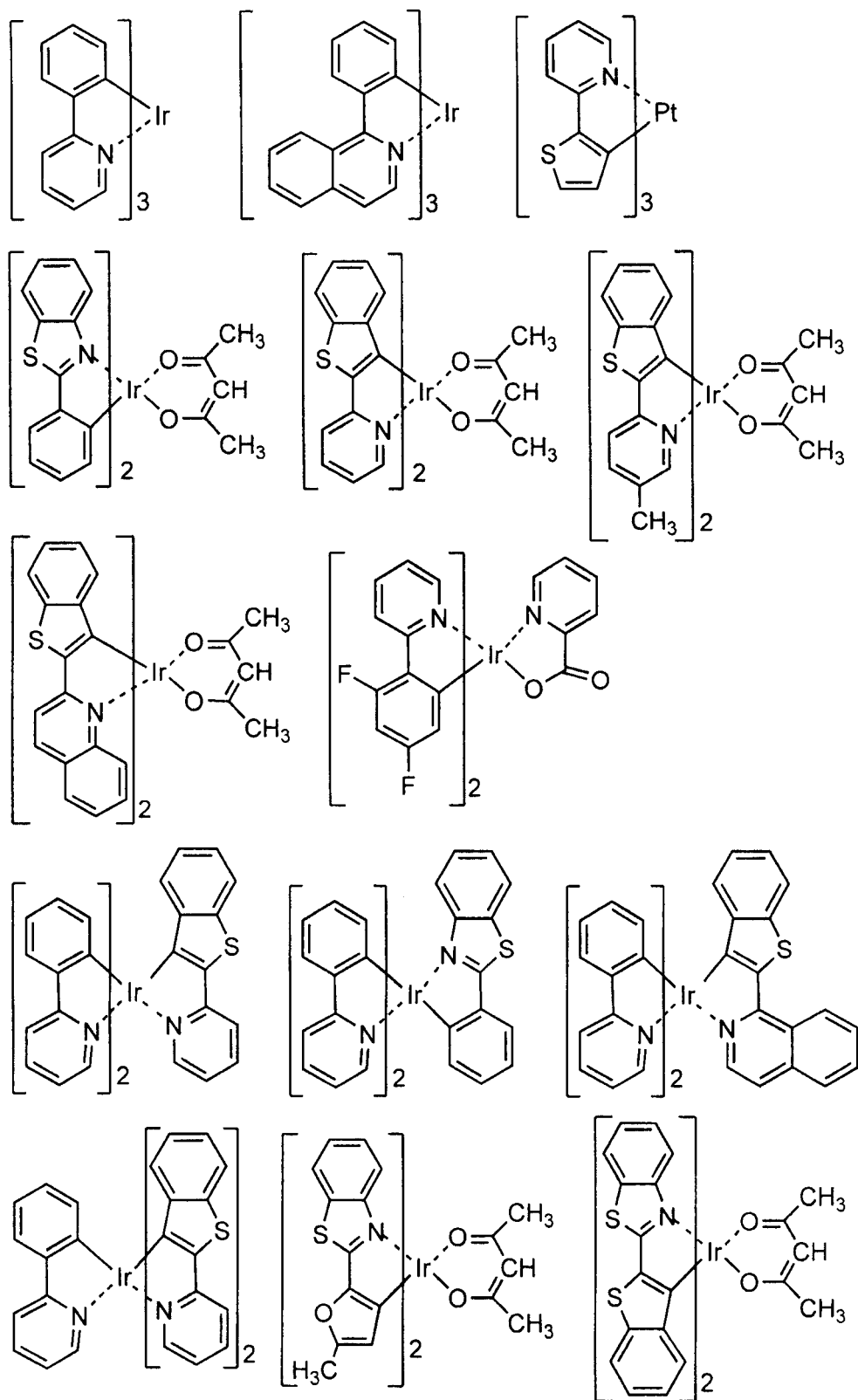
另外, 这些取代基还可以互相连结而形成环。作为具体例子, 可以是环 A1'' 所具有的取代基和环 A2 所具有的取代基结合而形成一个稠环, 或者是环 A1' 所具有的取代基和环 A2' 所具有的取代基结合而形成一个稠环。作为这样的稠环, 可列举 7,8-苯并喹啉基等。

其中, 作为环 A1''、环 A1'、环 A2、环 A2' 的取代基, 更优选列举烷基、烷氧基、芳香族烃基、氰基、卤原子、卤代烷基、二芳基氨基、咔唑基。

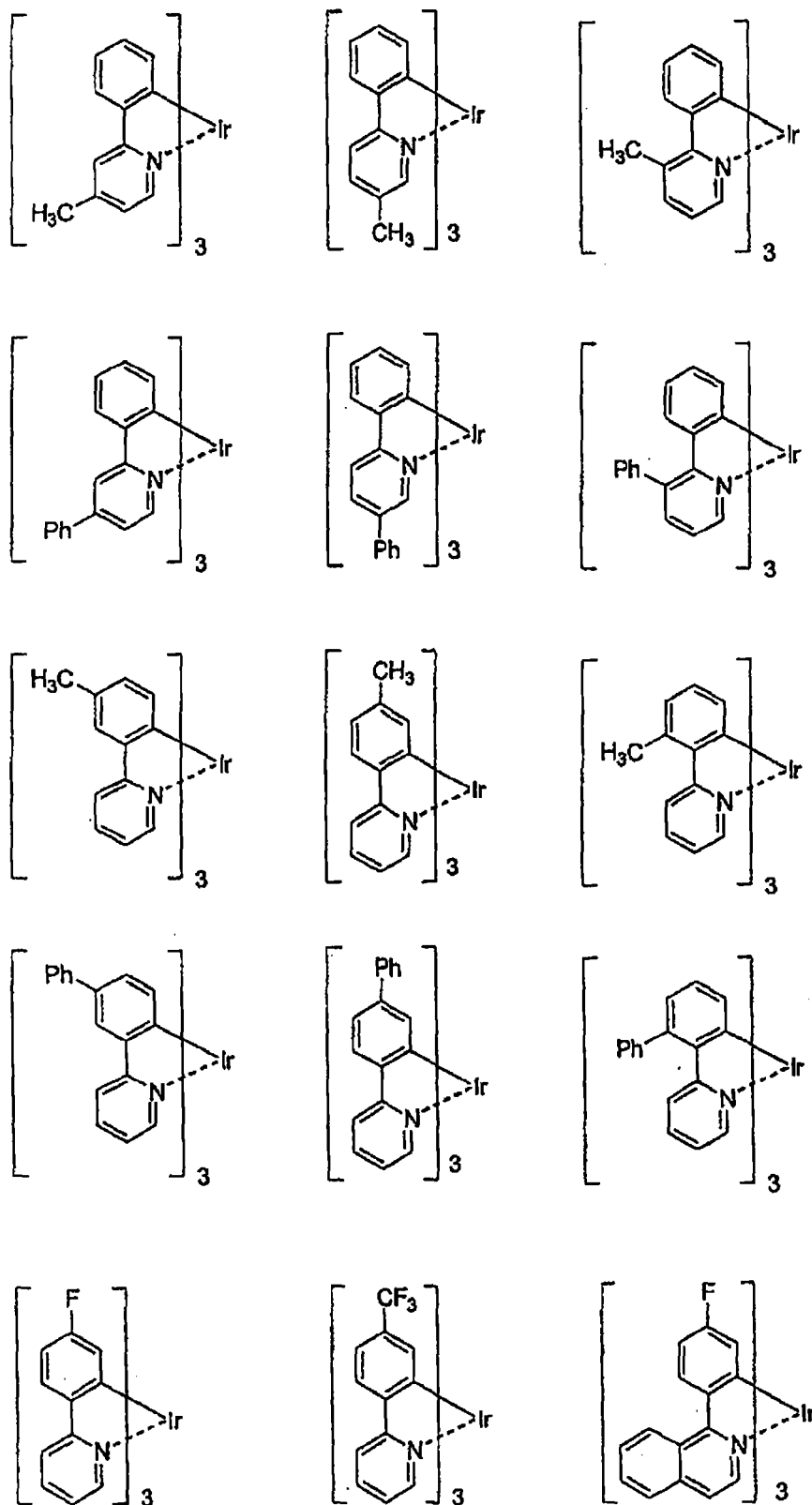
另外, 作为式(9a)、(9b)、(9c)中的 M^4 、 M^5 , 优选列举钕、铈、钇、银、镱、铟、铊、铋、铂或金。

下面示出上述式(9)、(9a)、(9b)、(9c)表示的有机金属配位化合物的具体例子。但是, 并不限定于下述化合物。

[化学式 39]



[化学式 40]



另外,在上述式(9)、(9a)、(9b)、(9c)表示的有机金属配位化合物中,特别优选具有 2-芳基吡啶类配位基作为配位基 L 和/或 L' 的化合物,所述 2-芳

基吡啶类配位基例如为 2-芳基吡啶、在其上结合了任意的取代基的物质、以及在其上缩合了任意的基团而得到的物质。

接着，对式(10)表示的化合物进行说明。

式(10)中， M^d 表示金属，作为具体例子，可列举作为选自周期表 7~11 族的金属的上述金属。其中优选列举钕、铈、钡、银、镱、铕、铈、铈、铂或金，特别优选铂、钡等 2 价的金属。

另外，在式(10)中， R^{92} 和 R^{93} 分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳烷基、链烯基、氰基、氨基、酰基、烷氧羰基、羧基、烷氧基、烷基氨基、芳烷基氨基、卤代烷基、羟基、芳氧基、芳香族烃基或芳香族杂环基团。

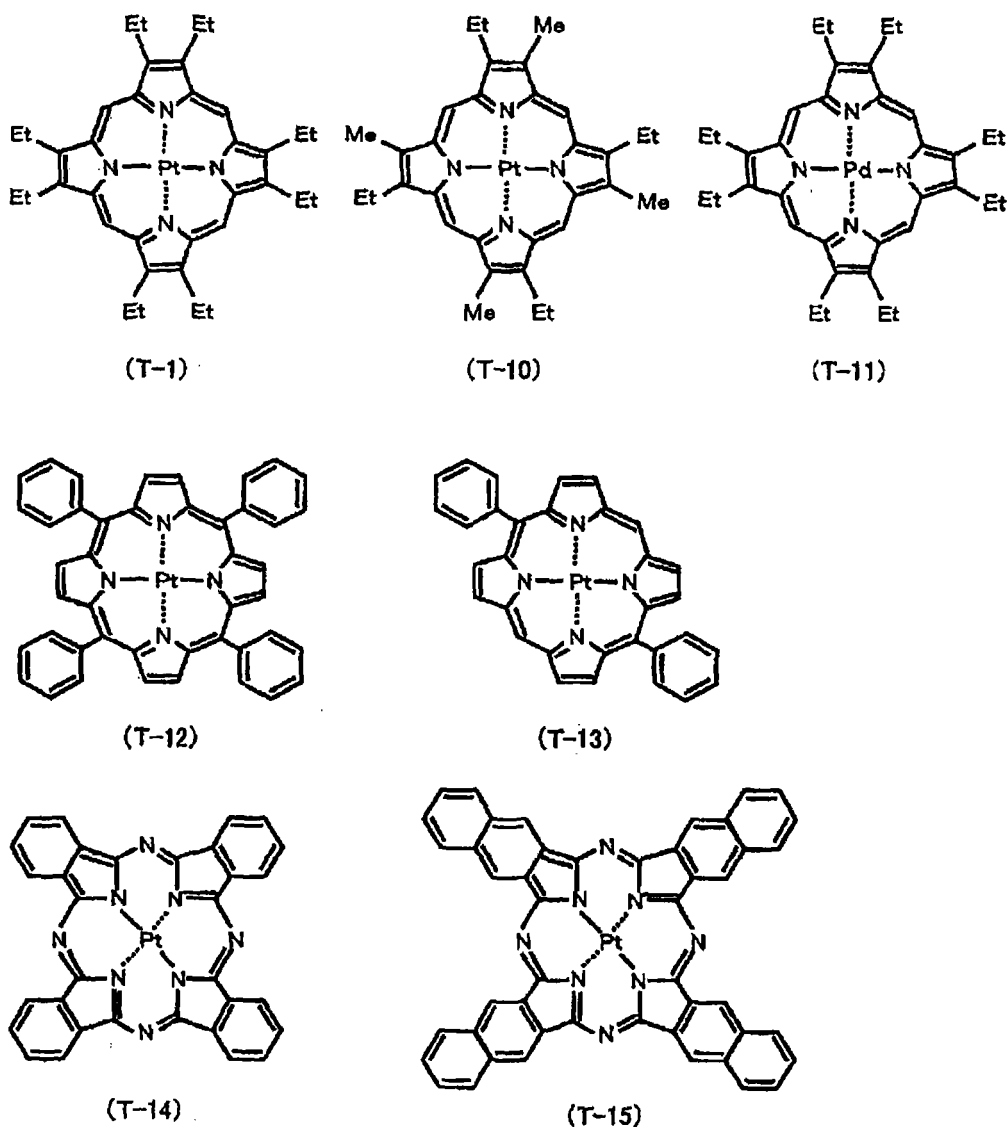
另外，T 为碳时， R^{94} 和 R^{95} 分别独立地表示与 R^{92} 和 R^{93} 同样的列举物所表示的取代基。另外，T 为氮时，没有 R^{94} 和 R^{95} 。

另外， $R^{92} \sim R^{95}$ 还可以具有取代基，可以进一步具有的取代基没有特别限制，可以以任意基团作为取代基。

此外， $R^{92} \sim R^{95}$ 还可以相互连结形成环。

下面示出式(10)表示的有机金属配位化合物的具体例子(T-1、T10~T-15)。但是，掺杂剂(dopant)并不限定于下述的列举物。另外，Me 表示甲基，Et 表示乙基。

[化学式 41]



发光层 5 的膜厚通常为 3nm 以上,优选为 5nm 以上,另外通常为 200nm 以下,优选为 100nm 以下。

发光层 5 可以通过与空穴输送层 4 同样的方法形成。

(阴极)

阴极 8 起到向发光层 5 中注入电子的作用。用作阴极 8 的材料可以使用在上述阳极 2 中使用的材料,但为了有效地进行电子注入,优选功函数低的金属,可使用锡、镁、铟、钙、铯、铝、银等适当的金属或它们的合金。作为具体例子,可列举镁-银合金、镁-铟合金、铝-锂合金等低功函数的合金电极。

阴极 8 的膜厚通常与阳极 2 相同。

为了保护由低功函数金属制成的阴极 8, 叠层功函数高并且对大气稳定的金属层, 由此可增加器件的稳定性。为了该目的, 使用铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属。

另外, 在阴极 8 和发光层 5 或后述的电子输送层 7 的界面插入 LiF、MgF₂、Li₂O 等的极薄绝缘膜(0.1~5nm)也是使器件的效率提高的有效的方法(Appl. Phys. Lett., 70 卷, 152 页, 1997; 特开平 10-74586 号公报; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 卷, 1245 页, 1997 年)。

(电子输送层)

为了进一步提高器件的发光效率, 如图 2 所示, 优选在发光层 5 和阴极 8 之间设置电子输送层 7。电子输送层 7 由可以在赋予电场的电极间有效地向发光层 5 的方向输送由阴极 8 注入的电子的化合物形成。

作为满足这样条件的材料, 可列举 8-羟基喹啉的铝配位化合物等金属配位化合物(特开昭 59-194393 号公报)、10-羟基苯并[h]喹啉的金属配位化合物、噁二唑衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、噻咯(silole)衍生物、3-或 5-羟基黄酮金属配位化合物、苯并噁唑(benzoxazole)金属配位化合物、苯并噻唑金属配位化合物、三苯并咪唑基苯(trisbenzimidazolylbenzene)(美国专利第 5645948 号)、喹喔啉化合物(特开平 6-207169 号公报)、菲绕啉衍生物(特开平 5-331459 号公报)、2-叔丁基-9,10-二氰基蒽醌二亚胺、n 型氢化无定形碳化硅、n 型硫化锌、n 型硒化锌等。

另外, 通过在上述这样的电子输送材料中掺杂碱金属(特开平 10-270171 号公报、特开 2002-100482 号、特开 2002-100478 号等中记载), 可提高电子输送性, 故优选。

电子输送层 6 的膜厚通常为 5nm 以上, 优选为 10nm 以上, 并且通常为 200nm 以下, 优选为 100nm 以下。

电子输送层 7 可以与空穴输送层 4 同样地, 通过涂布法或真空蒸镀法在发光层 5 上叠层而形成, 但通常使用真空蒸镀法。

(空穴阻挡层)

在图 3 所示的器件中, 空穴阻挡层 6 叠层在发光层 5 上并与发光层 5 和电子输送层 7 的界面相接。

空穴阻挡层 6 优选由可以阻挡从空穴输送层 4 移动过来的空穴过量通过发光层, 并且可以有效地向发光层 5 的方向输送由阴极 8 注入的电子的化合

物形成。因此，作为构成空穴阻挡层 6 的材料所要求的物性，必须是电子迁移率高且空穴迁移率低。空穴阻挡层 6 将空穴和电子封闭在发光层 5 内，从而具有提高发光效率的功能。

作为满足这样条件的空穴阻挡材料，可使用公知的材料。

(空穴注入层)

为了进一步提高空穴注入的效率并改善有机层整体对阳极 2 的附着力，如图 4 所示，在空穴输送层 4 和阳极 2 之间插入空穴注入层 3。通过插入空穴注入层 3，初期的器件的驱动电压降低，同时还具有抑制以恒定电流连续驱动器件时的电压上升的效果。

作为用作空穴注入层 3 的材料所要求的条件，可列举能够形成与阳极 2 的接触更均匀的薄膜，并且是热稳定的材料，也就是熔点和玻璃化转变温度高，作为熔点优选为 300℃ 以上，作为玻璃化转变温度优选为 100℃ 以上的材料。另外，可列举离子化电位低、容易从阳极 2 注入空穴并且空穴迁移率大的材料。

为了该目的，作为空穴注入层 3 的材料，迄今为止报道了如下材料：卟啉衍生物或酞菁化合物(特开昭 63-295695 号公报)、腙化合物、烷氧基取代的芳香族二胺衍生物、对(9-蒎基)-N,N'-二对甲苯基苯胺、聚噻吩乙炔(polythienylenevinylene)、聚对亚苯基乙炔(poly-p-phenylenevinylene)、聚苯胺(Appl. Phys. Lett., 64 卷, 1245 页, 1994 年)、聚噻吩(Optical Materials, 9 卷, 125 页, 1998 年)、星射线型(star-burst type)芳香族三胺(特开平 4-308688 号公报)等有机化合物；或者溅射碳膜(Synth. Met., 91 卷, 73 页, 1997 年)或钒氧化物、钽氧化物、钼氧化物等金属氧化物(J. Phys. D, 29 卷, 2750 页, 1996 年)。

作为上述空穴注入层 3 的材料，可使用低分子、高分子中任意的化合物。

空穴注入层 3 与空穴输送层 4 同样地，可以形成薄膜，但在无机物的情况下，还可以使用溅射法或电子束蒸镀法、等离子体 CVD 法。

使用低分子化合物形成空穴注入层时，如上所述形成的空穴注入层 3 的膜厚的下限通常为 3nm，优选为 10nm 左右，上限通常为 100nm，优选为 50nm 左右。

作为空穴注入层 3 的材料，使用高分子化合物时，例如，可以添加上述高分子化合物或电子接受性化合物、以及根据需要添加的不会捕集空穴的粘

合剂树脂或流平剂等涂布性改良剂等添加剂,制备溶解的涂布溶液,再通过喷射法、印刷法、旋涂法、浸涂法、模涂法等通常的涂布法或喷墨法等涂布在阳极2上,干燥而形成作为薄膜的空穴注入层3。作为粘合剂树脂,可列举聚碳酸酯、多芳基聚合物、聚酯等。如果粘合剂树脂在该层中的含量多,则有可能降低空穴迁移率,因此希望添加量少者,以在空穴输送层中的含量计,优选为50重量%以下。

另外,还可以在膜、支撑基板、辊等介质上通过上述的薄膜形成方法预先形成薄膜,再将介质上的薄膜通过热转印或压力转印薄膜形成在阳极2上。

如上所述,使用高分子化合物形成的空穴注入层3的膜厚的下限通常为5nm,优选为10nm左右,上限通常为1000nm,优选为500nm左右。

(层结构)

本发明的有机场致发光器件可以是与图1相反的结构,即,可以在基板1上以阴极8、发光层5、空穴输送层4、阳极2的顺序叠层,如前面所叙述,还可以在至少一个透明性高的2枚基板之间设置本发明的有机场致发光器件。同样地,还可以与图2~4的任意一个所示的上述各种层结构相反的顺序进行叠层。另外,在图1~4的任一个层结构中,在不脱离本发明的主旨的范围内,还可以具有上述以外的任意的层,另外,还可以施加适当的变形,例如通过设置兼备上述多个层的功能的层来简化层结构等。

或者,还可以制成顶部发射结构或者阴极、阳极都使用透明电极而制成透过型,以及制成重叠多个图1所示的层结构的结构(叠层多个发光单元的结构)。此时,如果使用例如 V_2O_5 等作为电荷发生层(CGL)来代替层间(发光单元之间)的界面层(阳极为ITO、阴极为Al时为阴极阳极2层),则层间的壁垒变小,从发光效率、驱动电压的观点来看是更优选的。

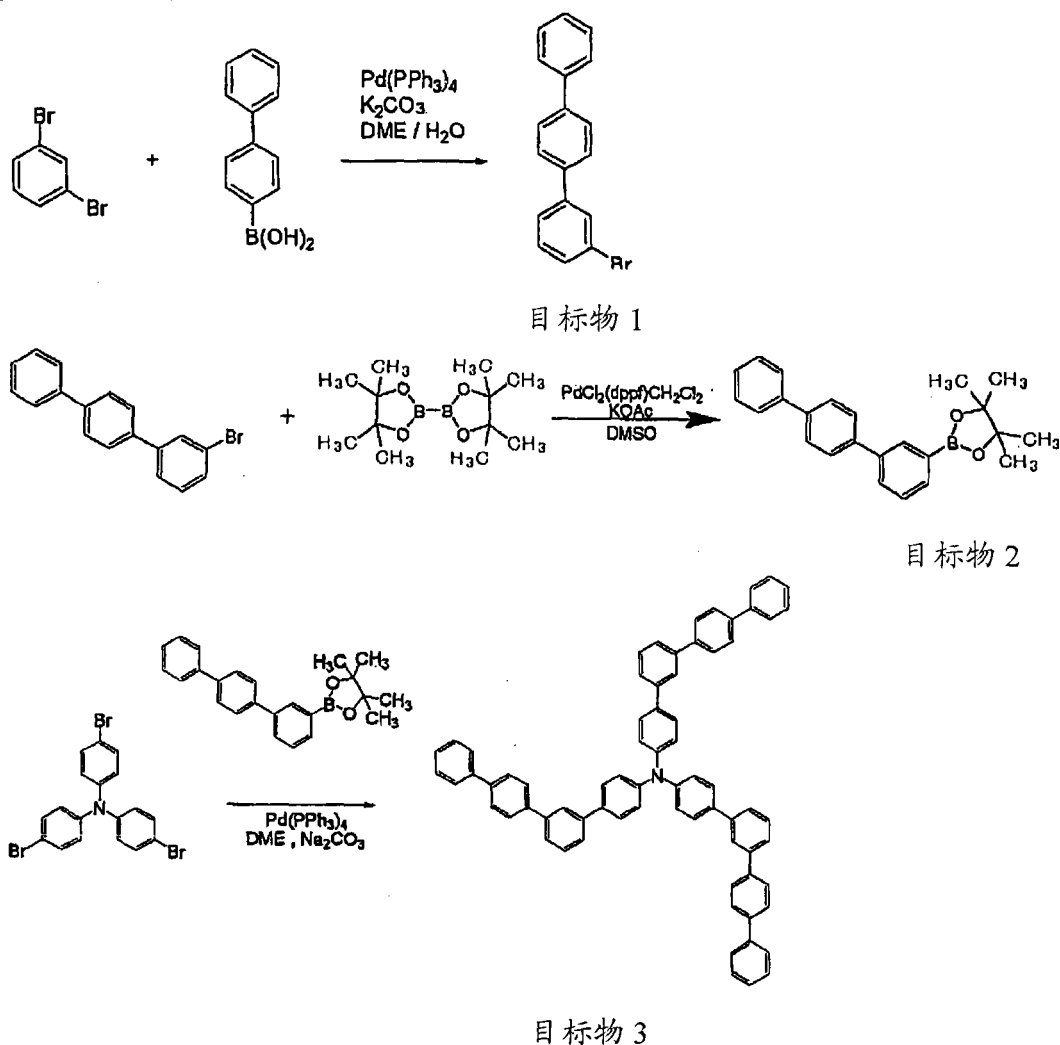
本发明的有机场致发光器件可以适用于单一的器件、包含排列成阵列状结构的器件、阳极和阴极排列成X-Y矩阵的结构中的任一种。

实施例

通过实施例更具体地说明本发明,但只要不超出其主旨,本发明并不限定于下面实施例的记载。

(合成例1)目标物1~3的合成

[化学式 42]



在氮气氛围下，将 1,3-二溴苯(23g)、4-联苯基硼酸(21g)、碳酸钾(40.6g)、四(三苯基膦)合钯(2.0g)、二甲氧基乙烷(294ml)、水(147ml)的混合物在加热回流下搅拌 6 小时。将得到的反应混合物过滤，利用乙醇和水进行振荡洗涤，得到 37g 含有目标物 1 的粗纯化物。通过采用氯仿的萃取和重结晶，由该粗纯化物纯化目标物 1。

在氮气流中，将目标物 1(7g)、联硼酸频哪醇酯(bis(pinacolatodiborone))(6.90g)、醋酸钾(7.55g)、DMSO(200ml)在 60℃加热下搅拌 15 分钟，加入[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)二氯甲烷配位化合物(0.555g)，在 80℃加热下搅拌 8 小时。自然冷却到室温后，向反应液中加入水(250ml)、甲苯(500ml)并进行搅拌。用甲苯再次萃取水层，然后合并有机层，用饱和食盐水洗涤 5 次后，加入硫酸镁和活性白土。过滤分离硫酸镁和活性白土，将甲苯减压馏去。采用硅胶柱层析将析出的固体成分纯化，得到目标物 2(6.6g)。

在氮气流中向目标物 2(7.32g)、三(4-溴苯基)胺(3g)、二甲氧基乙烷(120ml)

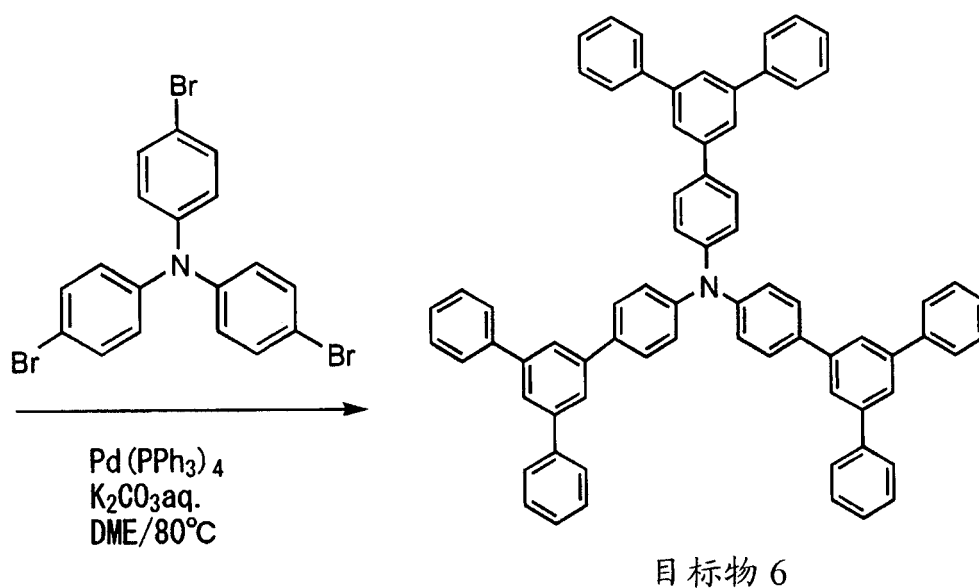
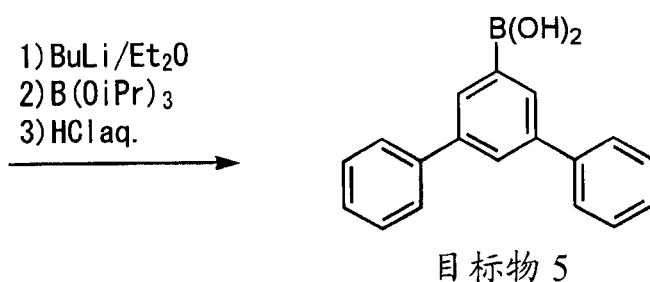
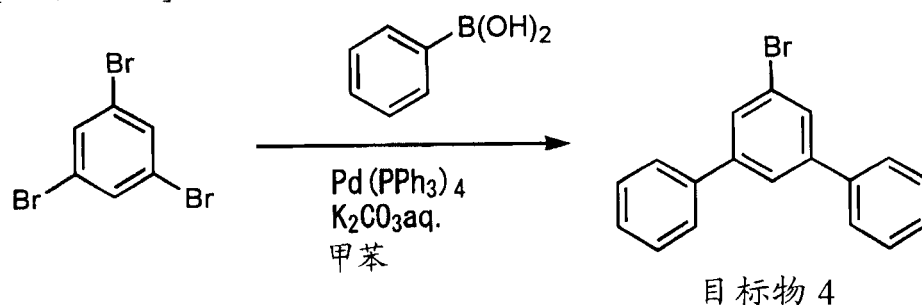
的混合物中依次投入四(三苯基膦)合钯(0.718g)、2M 碳酸钠水溶液(60ml), 在加热回流下搅拌 4 小时。自然冷却到室温后, 过滤分离析出的沉淀, 用碳酸氢钠水溶液振荡洗涤 2 次、用甲醇振荡洗涤 1 次。将残渣在 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中在加热回流下悬浮洗涤 1 次, 再在甲醇溶剂中在加热回流下悬浮洗涤 1 次, 干燥, 得到 3.43g 目标物 3 的粗纯化物。在氮气流中向目标物 3 的粗纯化物(3.43g)、目标物 2(2.08g)、二甲氧基乙烷(120ml)的混合物中依次投入四(三苯基膦)合钯(0.337g)、2M 碳酸钠水溶液(60ml), 在加热回流下搅拌 9.5 小时。自然冷却到室温后, 过滤分离析出的沉淀, 用水振荡洗涤。在得到的残渣中加入活性白土, 然后在加热回流的条件下使用苯甲醚(600ml)进行萃取, 过滤, 将滤液投入到甲醇中, 使结晶析出, 采用从苯甲醚中重结晶或减压下的升华纯化将得到的结晶进行纯化, 得到目标物 3(0.614g)。

通过 DEI-MS($m/z=929(M^+)$)确认是目标物 3。

该物质的气化温度是 567℃、熔点是 290℃, 玻璃化转变温度是 127℃。

(合成例 2)目标物 4~6 的合成

[化学式 43]



在氮气流中，向 1,3,5-三溴苯(25.18g)、苯基硼酸(21.46g)、甲苯(310ml)的混合物中依次投入四(三苯基膦)合钯(2.773g)、将碳酸钾(33.17g)溶解在水(100g)中而得到的水溶液，在加热回流下搅拌 9.5 小时。从得到的溶液中分离得到有机层，用食盐水洗涤有机层，然后加入无水硫酸镁、活性白土，搅拌后过滤、浓缩，并用硅胶柱层析将得到的残留物纯化，得到目标物 4(14.28g)。

在氮气流中，在-40~-20℃的条件下向目标物 4(9.28g)、无水乙醚(75ml)、

无水甲苯(50ml)的混合溶液中用 10 分钟滴加 1.6M 的正丁基锂-正己烷溶液。在该状态下搅拌 1 小时后, 冷却到 -70°C , 然后用 30 分钟滴加硼酸三异丙酯(20.8ml), 在该状态下搅拌 40 分钟。用 2 小时将其冷却到室温, 然后加入 1N 的盐酸水溶液(65ml), 搅拌 1 小时。向得到的溶液中加入甲苯和饱和食盐水, 分液, 用食盐水洗涤有机层, 然后用无水硫酸镁干燥, 浓缩后, 通过从己烷-甲苯中重结晶来进行纯化, 得到目标物 5(6.14g)。

在氮气流中向三(4-溴苯基)胺(2.41g)、目标物 5(4.94g)、二甲氧基乙烷(150ml)的混合物中依次投入四(三苯基膦)合钯(0.52g)、2M 碳酸钠水溶液(30g), 在加热回流下搅拌 6.2 小时。向得到的溶液中加入乙醇和水, 过滤析出的沉淀, 用乙醇洗涤, 再用氯仿($250\text{ml} \times 2$ 次)对得到的固体成分进行萃取处理, 将萃取液浓缩, 并将得到的固体成分在甲苯中在加热回流下进行悬浮洗涤。

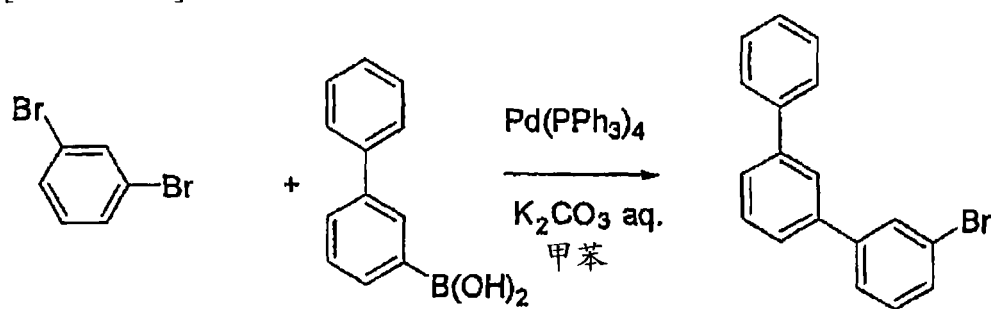
在 N,N-二甲基甲酰胺(200ml)中在加热回流下进行悬浮洗涤, 然后在减压下升华纯化, 由此得到目标物 6(0.83g)。

DEI-MS $m/z=929(\text{M}^+)$

未检测出该物质的玻璃化转变温度, 熔点为 346°C , 气化温度为 557°C 。

(合成例 3)目标物 7~9

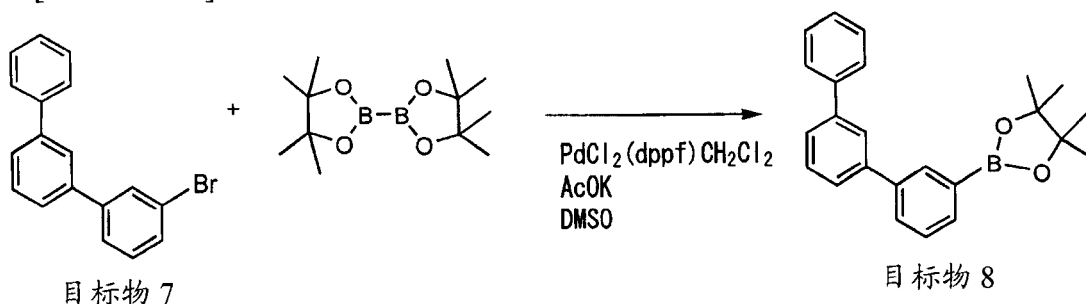
[化学式 44]



目标物 7

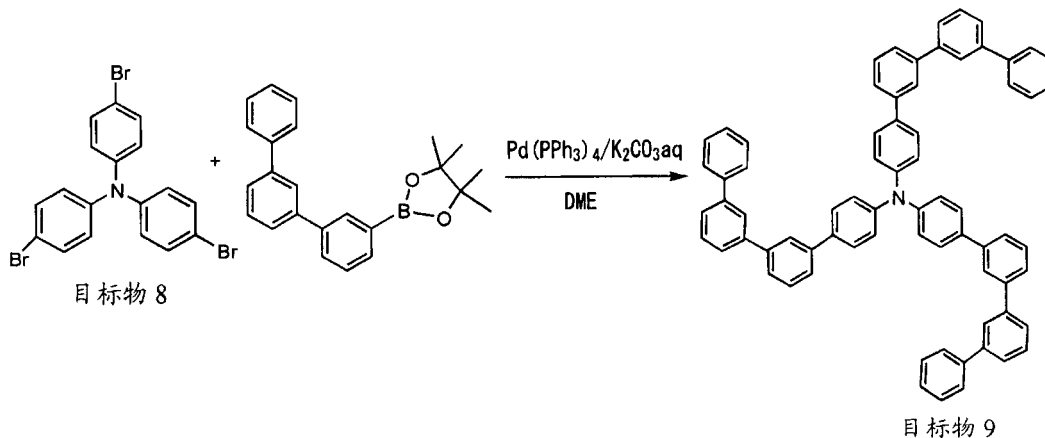
在氮气氛下将 1,3-二溴苯(14.45g)、3-联苯基硼酸(10g)、碳酸钾(19.0g)、四(三苯基膦)合钯(0.9g)、甲苯(120ml)、水(60ml)的混合物在加热回流下搅拌 6 小时。将得到的反应混合物的有机层和水层分离, 将有机层洗涤、浓缩后, 采用柱层析进行纯化, 得到作为无色透明液体的目标物 7(8.73g)。

[化学式 45]



在氮气流中,在 60℃加热下向目标物 7(6.24g)、联硼酸频哪醇酯(5.65g)、醋酸钾(6.75g)、DMSO(140ml)的混合物中加入[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)二氯甲烷配位化合物(0.49g),在 80℃加热下搅拌 8 小时。冷却到室温后,向反应液中加入水(100ml)、甲苯(200ml)并进行搅拌。用甲苯再次萃取水层,然后合并有机层,用饱和食盐水洗涤 2 次后,加入硫酸镁和活性白土。过滤分离硫酸镁和活性白土,将甲苯浓缩。向浓缩后的油状的残留物中加入 5ml 二氯甲烷、20ml 甲醇,使之结晶化,析出白色结晶。用甲醇(100ml)进行加热洗涤,得到目标物 8(4.3g)。

[化学式 46]



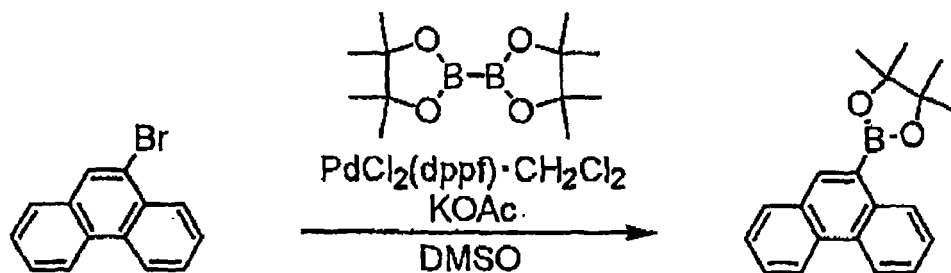
在氮气流中,将上述获得的目标物 8(4g)、三(4-溴苯基)胺(1.35g)溶解在乙二醇二甲醚(84ml)中,再向体系内依次添加四(三苯基膦)合钯(0)(0.3g)、3.48g 碳酸钾溶解在 13ml 水中而得到的水溶液,进行加热搅拌。在加热回流下反应 4 小时,自然冷却到室温后,将有机层浓缩。加入水、氯仿,萃取有机层。用硫酸镁干燥后,浓缩,再用柱层析纯化,添加甲醇进行悬浮洗涤。将得到的结晶干燥后,通过在减压下的升华纯化来进行纯化,得到目标物 9(1g)。

通过 DEI-MS($m/z=929(M^+)$)确认是目标物 9。

该物质的气化温度为 562℃、熔点为 225℃、玻璃化转变温度为 95℃。

(合成例 4)目标物 10~12

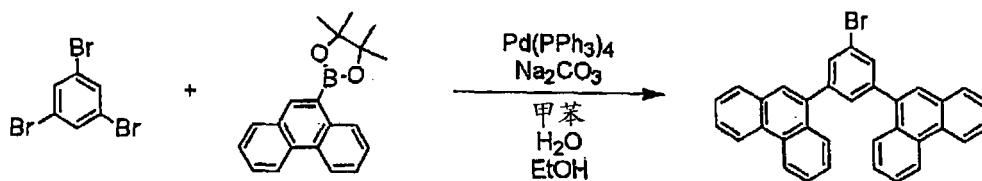
[化学式 47]



目标物 10

在氮气流中，在 60℃加热下向 9-溴菲(11.7g)、联硼酸频哪醇酯(15.0g)、醋酸钾(17.9g)、DMSO(200ml)的混合物中加入[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)二氯甲烷配位化合物(1.32g)，在 80℃加热下搅拌 5.5 小时。冷却到室温后，向反应液中加入水(300ml)、甲苯(200ml)并进行搅拌。用甲苯(200ml × 2)再次萃取水层，合并有机层，用饱和食盐水洗涤 2 次，然后加入硫酸镁和活性白土。过滤分离硫酸镁和活性白土，将甲苯减压馏去，然后加入 5ml 二氯甲烷、20ml 甲醇，过滤分离析出的白色结晶，得到目标物 10(11.9g)。

[化学式 48]

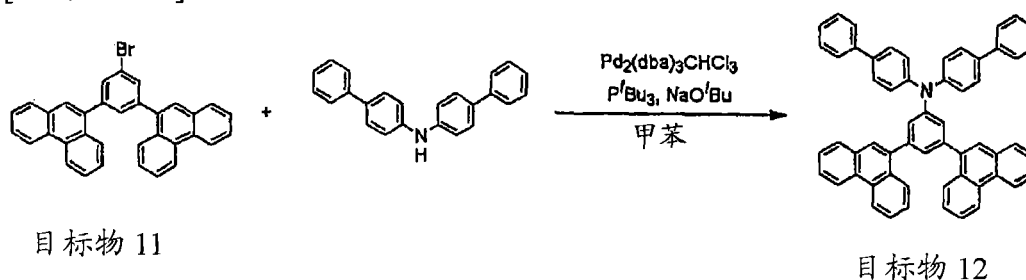


目标物 10

目标物 11

在氮气流中，将上述得到的目标物 10(6.00g)、1,3,5-三溴苯(2.86g)溶解在甲苯(120ml)中，向体系内依次添加将碳酸钠(4.81g)溶解在 50ml 水中而得到的水溶液、乙醇(10ml)、四(三苯基膦)合钯(0)(0.210g)，在加热回流下搅拌 8.5 小时。自然冷却到室温后，用甲苯(100ml × 2)萃取水层，合并有机层，加入硫酸镁和活性白土。过滤分离硫酸镁和活性白土，将甲苯减压馏去，然后用氯仿/乙醇再次沉淀，由此得到结晶。再用柱层析进行纯化，然后用乙醇进行悬浮洗涤，从而得到白色结晶的目标物 11(1.56g)。

[化学式 49]



在氮气流中, 向目标物 11(1.50g)、双(4-联苯基)胺(0.945g)、叔丁醇钠(0.678g)、和甲苯(30ml)的溶液中加入在氮气氛下在 60℃下将三(二亚苄基丙酮)二钯(0)氯仿配位化合物(0.030g)、三叔丁基膦(0.048g)和甲苯(3ml)搅拌 15 分钟而制备的溶液, 在加热回流下搅拌 8 小时。自然冷却后, 加入氯仿(100ml)活性白土和氯仿(100ml), 搅拌 15 分钟。过滤分离不溶物质, 将滤液浓缩, 用二氯甲烷/甲醇进行再沉淀, 从而得到结晶。再采用柱层析进行纯化, 然后用二氯甲烷/甲醇进行再次沉淀, 在减压下进行升华纯化, 由此得到目标物 12(1.50g)。

由 DEI-MS($m/z=749(M^+)$)确认是目标物 12。

该物质的气化温度为 523℃, 未检测出熔点, 玻璃化转变温度为 138℃。

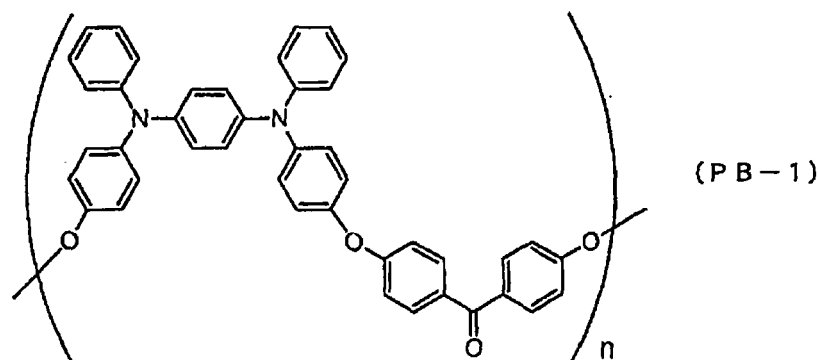
(实施例 1)

通过以下的方法制作具有图 5 所示结构的有机场致发光器件。

在玻璃基板 1 上堆积 150nm 的铟锡氧化物(ITO)透明导电膜 2, 使用通常的光刻技术和盐酸蚀刻将上面得到的材料(溅射成膜制品; 片电阻 15Ω)图案化成 2mm 宽的条纹, 形成阳极。将形成图案的 ITO 基板以采用丙酮的超声波洗涤、采用纯水的水洗、采用异丙醇的超声波洗涤的顺序进行洗涤后, 用氮气流进行干燥, 最后进行紫外线臭氧洗涤。

作为空穴注入层 3 的材料, 将具有下述所示结构式的芳香族氨基的非共轭类高分子化合物(PB-1)与电子接受性化合物(A-2)一起在下面的条件下进行旋涂。

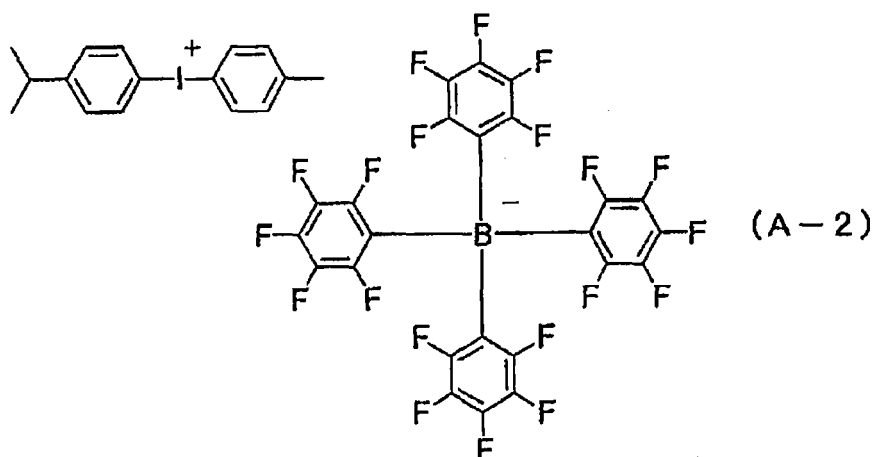
[化学式 50]



重均分子量: 29400

数均分子量: 12600

[化学式 51]



旋涂条件:

溶剂 苯甲酸乙酯

涂布液浓度 2[wt%]

PB-1:A-2 10:2

旋转器转速 1500[rpm]

旋转器旋转时间 30[秒]

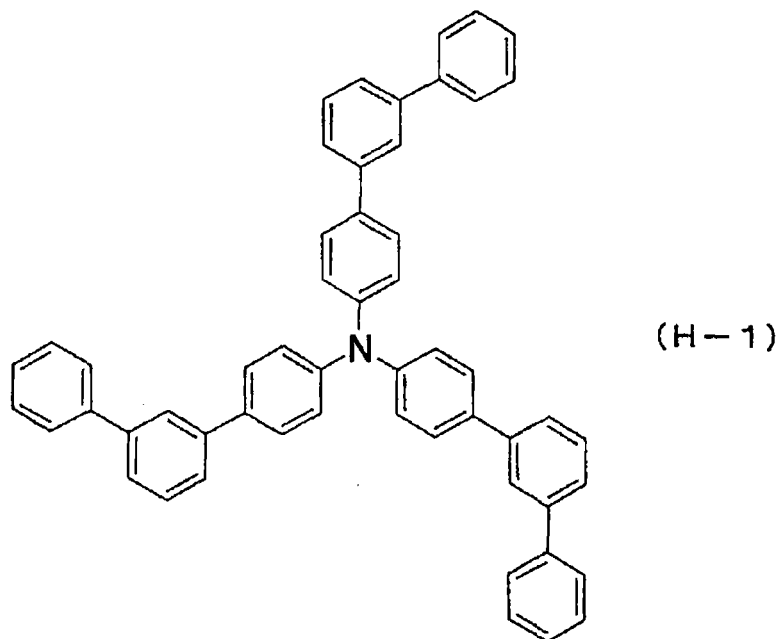
干燥条件 230[°C] 15[分钟]

通过上述旋涂而形成膜厚 30nm 的均匀的薄膜。

接着,将成膜了空穴注入层的基板设置在真空蒸镀装置内。通过油旋转泵进行上述装置的粗排气,然后使用油扩散泵排气直至装置内的真空度达到 2.0×10^{-5} Pa 以下。用坩锅周围的钨射线加热器对放入到配置在上述装置内的陶瓷坩锅中的下述所示的单胺化合物(芳胺化合物)(H-1)加热来进行蒸镀。蒸镀时的真空度为 2.0×10^{-5} Pa、蒸镀速度为 0.12nm/秒,得到膜厚 40nm 的空

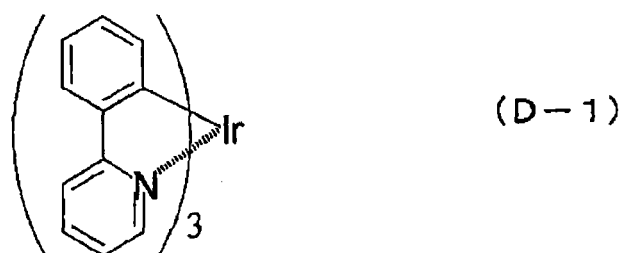
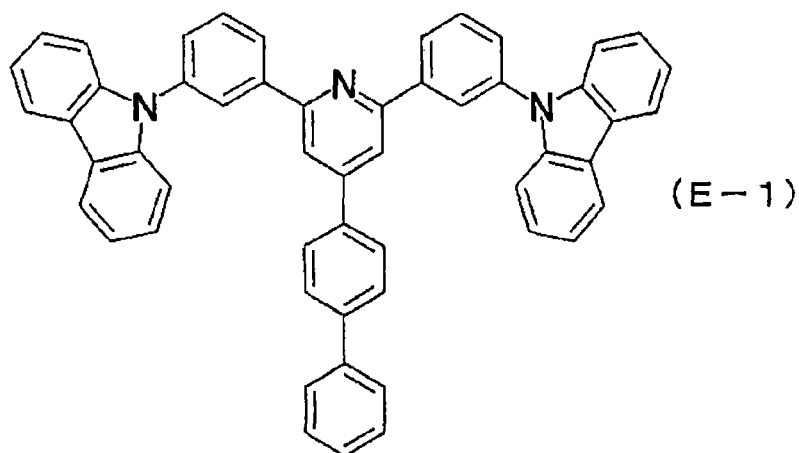
穴输送层 4。

[化学式 52]



接着，将作为发光层 5 的主成分(主体材料)的下述所示的(E-1)、作为副成分(掺杂剂)的有机铱配位化合物(D-1)设置在各自的陶瓷坩锅中，通过 2 元同时蒸镀法进行成膜。

[化学式 53]

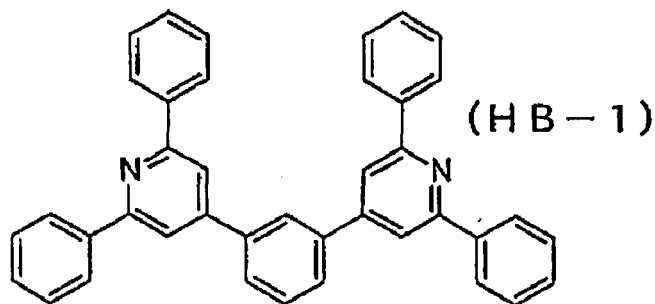


分别控制(E-1)的坩锅温度为 327~328℃、蒸镀速度为 0.09nm/秒，化合

物(D-1)的坩锅温度为 $250 \sim 250^{\circ}\text{C}$, 在空穴输送层 4 上叠层了膜厚 30nm 且含有 6 重量% 化合物(D-1)的发光层 5。蒸镀时的真空度为 $2.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

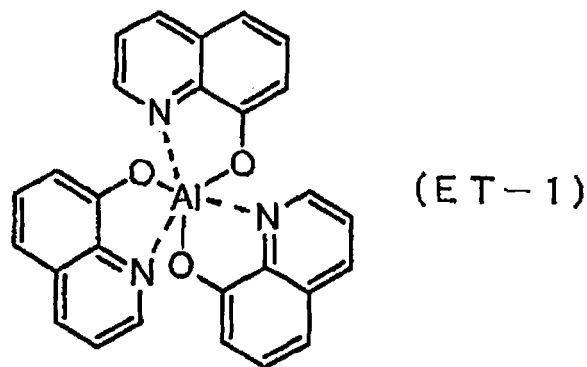
另外, 将坩锅温度设定为 $239 \sim 243^{\circ}\text{C}$, 在蒸镀速度 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 下以 5nm 的膜厚叠层作为空穴阻挡层 6 的下述所示的化合物(HB-1)。蒸镀时的真空度为 $2.6 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[化学式 54]



同样地, 在空穴阻挡层 6 上蒸镀作为电子输送层 7 的下述所示的铝的 8-羟基喹啉配位化合物(ET-1)。此时的铝的 8-羟基喹啉配位化合物的坩锅温度控制在 $307 \sim 309^{\circ}\text{C}$ 的范围, 蒸镀时的真空度为 $2.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 蒸镀速度为 $0.1\text{nm}/\text{秒}$, 膜厚为 30nm。

[化学式 55]



真空蒸镀上述的空穴输送层、发光层和电子输送层时的基板温度保持在室温。

在此, 将进行了直到电子输送层 7 的蒸镀的器件从上述真空蒸镀装置内取出到大气中一次, 使作为阴极蒸镀用掩模的 2mm 宽的条纹状遮蔽板 (shadow mask) 与器件紧密粘合, 使得与阳极 2 的 ITO 条纹垂直, 将其设置在另外的真空蒸镀装置内, 与有机层同样地进行排气直到装置内的真空度达到 $2.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下。作为阴极 8, 首先使用钼皿以蒸镀速度 $0.01\text{nm}/\text{秒}$ 、真空

度 2.2×10^{-4} Pa、0.5nm 的膜厚将氟化锂(LiF)成膜在电子输送层 7 上。接着, 同样地通过钼皿对铝进行加热, 以蒸镀速度 0.4nm/秒、真空度 7.4×10^{-6} Pa 形成膜厚 80nm 的铝层, 从而完成阴极 8。上面的 2 层型阴极 8 在蒸镀时的基板温度保持在室温。

如以上所述, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。器件的发光光谱的极大波长为 514nm, 鉴定是来自于有机铟配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。另外, 驱动时间为在室温下以通电开始时的发光亮度达到 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 的恒定电流值连续地通电直流恒定电流, 发光亮度达到 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的通电时间。结果示于表-1 中。

另外, 在表中, L/L0 表示相对于驱动初期的亮度(L0)的相对亮度。

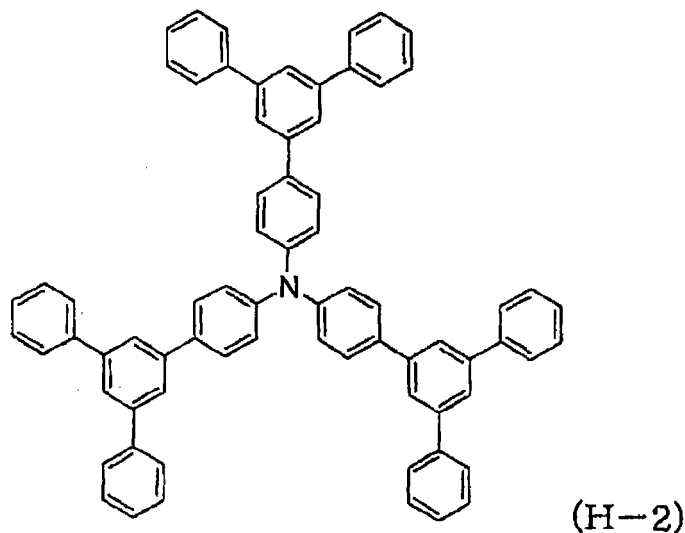
(实施例 2)

制作具有图 4 所示结构的有机场致发光器件。除了不叠层空穴阻挡层 6 以外, 与实施例 1 同样地, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 514nm, 鉴定是来自于有机铟配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。另外, 驱动时间为在室温下以通电开始时的发光亮度达到 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 的恒定电流值下, 连续地通电恒定直流电, 发光亮度达到 $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的通电时间。结果示于表-1 中。

(实施例 3)

制作具有图 5 所示结构的有机场致发光器件。除了使用下述所示的(H-2)来代替(H-1)以外, 与实施例 1 同样地, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 514nm, 鉴定是来自于有机铟配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。

[化学式 56]



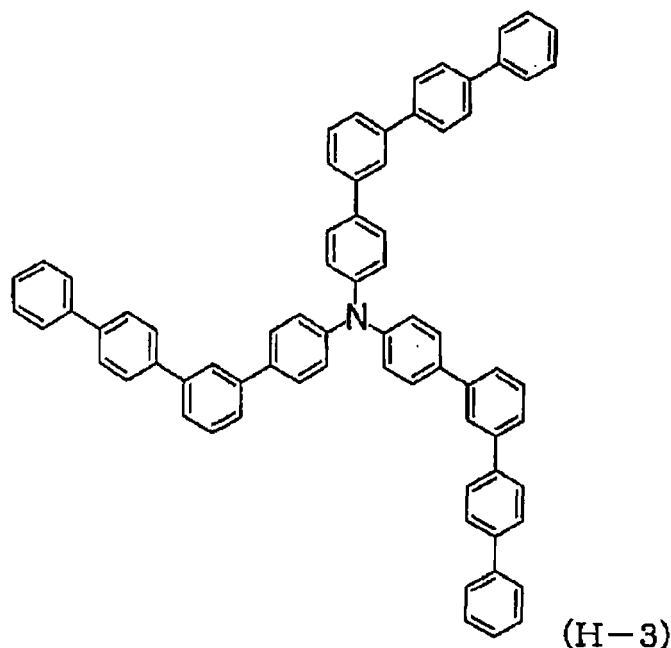
(实施例 4)

制作具有图 4 所示结构的有机场致发光器件。除了不叠层空穴阻挡层 6 以外，与实施例 3 同样地，得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中，最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值，亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 515nm ，鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。

(实施例 5)

制作具有图 5 所示结构的有机场致发光器件。除了使用下述所示的(H-3)来代替(H-1)以外，与实施例 1 同样地，得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中，最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值，亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 513nm ，鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。

[化学式 57]



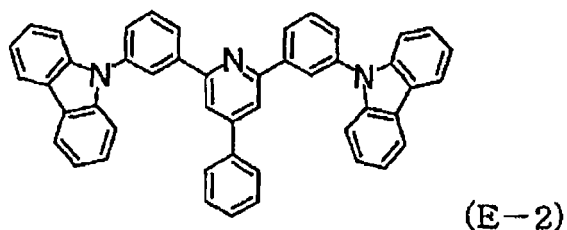
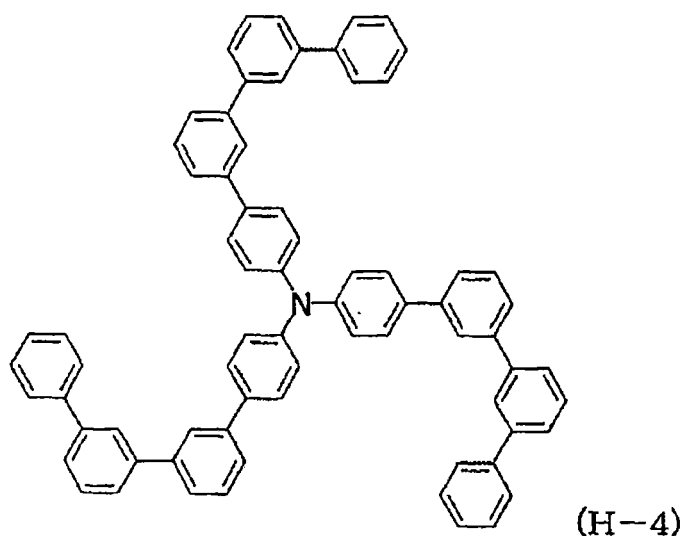
(实施例 6)

制作具有图 4 所示结构的有机场致发光器件。除了不叠层空穴阻挡层 6 以外, 与实施例 5 同样地, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 515nm , 鉴定是来自于有机铟配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。

(实施例 7)

制作具有图 5 所示结构的有机场致发光器件。除了使用下述所示的(H-4)来代替(H-1)、使用下述所示的(E-2)来代替(E-1)以外, 与实施例 1 同样地, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 513nm , 鉴定是来自于有机铟配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。

[化学式 58]



(实施例 8)

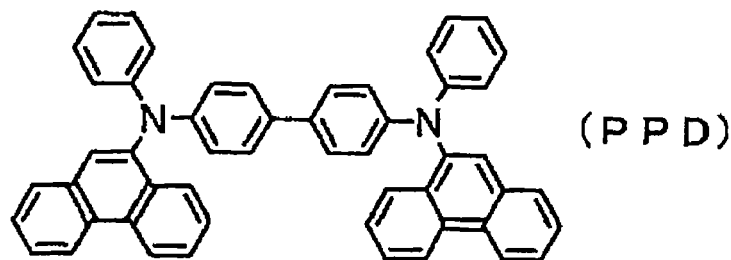
制作具有图 4 所示结构的有机场致发光器件。除了不叠层空穴阻挡层 6 以外, 与实施例 7 同样地, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 下的值。发光光谱的极大波长为 513nm , 鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 $\text{CIE}(x,y)=(0.31,0.62)$ 。另外, 驱动时间为在室温下以通电开始时的发光亮度达到 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 的恒定电流值下, 连续地通电恒定直流电, 发光亮度达到 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的通电时间。

(比较例 1)

制作具有图 5 所示结构的有机场致发光器件。除了使用下述所示的(PPD)来代替(H-1)以外, 与实施例 1 同样地, 得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度

2500cd/m² 下的值。发光光谱的极大波长为 514nm, 鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 CIE(x,y)=(0.31,0.62)。另外, 驱动时间为在室温下以通电开始时的发光亮度达到 5000cd/m² 的恒定电流值下, 连续地通电恒定直流电, 发光亮度达到 2500cd/m² 时的通电时间。结果示于表-1 中。

[化学式 59]



(比较例 2)

制作具有图 4 所示结构的有机场致发光器件。除了使用上述所示的(PPD)来代替(H-1)以外, 与实施例 2 同样地, 得到具有 2mm×2mm 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 0.25A/cm² 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 2500cd/m² 下的值。发光光谱的极大波长为 514nm, 鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 CIE(x,y)=(0.31,0.62)。另外, 驱动时间为在室温下以通电开始时的发光亮度达到 5000cd/m² 的恒定电流值下, 连续地通电恒定直流电, 发光亮度达到 4000cd/m² 时的通电时间。结果示于表-1 中。

(比较例 3)

制作具有图 5 所示结构的有机场致发光器件。除了使用上述的 PPD 来代替(H-4)以外, 与实施例 7 同样地, 得到具有 2mm×2mm 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 0.25A/cm² 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度 2500cd/m² 下的值。发光光谱的极大波长为 513nm, 鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 CIE(x,y)=(0.31,0.61)。

(比较例 4)

制作具有图 4 所示结构的有机场致发光器件。除了使用上述的(PPD)来代替(H-4)以外, 与实施例 8 同样地, 得到具有 2mm×2mm 大小的发光面积部分的有机场致发光器件。该器件的发光特性示于表-1。在表-1 中, 最大发光亮度表示在电流密度 0.25A/cm² 下的值, 亮度/电流、电压表示在亮度

2500cd/m²下的值。发光光谱的极大波长为 513nm, 鉴定是来自于有机铱配位化合物(D-1)的物质。色度为 CIE(x,y)=(0.30,0.61)。另外, 驱动时间为在室温下以通电开始时的发光亮度达到 5000cd/m²的恒定电流值下, 连续地通电恒定直流电, 发光亮度达到 2500cd/m²时的通电时间。

从以上实施例 1~8、比较例 1~4 的结果可知, 本发明的有机场致发光器件是长寿命、高亮度并且高效率的有机场致发光器件。

[表 1]

	发光开始 电压[V]	最大发光亮 度[cd/m ²]	亮度/电流 [cd/A]	电压 [V]	驱动时间[小时]	
					L/L0=0.5	L/L0=0.8
实施例 1	3.1	81100	49.2	7.2	1764	-
实施例 2	3.0	83700	51.5	6.3	-	225
实施例 3	3.5	73932	51.4	8.3	-	-
实施例 4	3.3	72322	51.2	7.3	-	-
实施例 5	3.0	61104	42.8	7.2	-	-
实施例 6	3.0	55284	33.1	6.6	-	-
实施例 7	4.0	75634	50.0	8.4	-	-
实施例 8	4.0	84290	53.6	7.6	994	-
比较例 1	3.1	43580	28.9	7.0	423	-
比较例 2	3.0	41120	26.3	6.1	-	118
比较例 3	4.0	31440	21.7	8.2	-	-
比较例 4	4.0	26760	16.9	7.3	528	+

使用特定的方式详细地说明了本发明, 但本领域的技术人员应该明白, 只要不脱离本发明的意图, 则可以进行各种变更和变形。另外, 本申请基于 2005 年 5 月 17 日提出申请的日本专利申请(特愿 2005-143569)和 2006 年 4 月 27 日提出申请的日本专利申请(特愿 2006-124450), 并引用了其全部内容。

工业实用性

按照本发明, 可以提供长寿命、高亮度并且高效率的有机场致发光器件。另外, 由于本发明的单胺化合物的电耐久性优异, 因此作为有机场致发光器件用途是有用的。另外, 还可以使用在电子照相感光体中。

另外, 本发明的单胺化合物不仅在电荷输送材料用途中是有用的, 而且在各种发光材料用途、太阳能电池用途、电池材料用途、医疗用途、涂料用途、有机半导体材料用途、化妆用品材料用途、防静电材料用途、热电器件材料用途等中也是有用的。

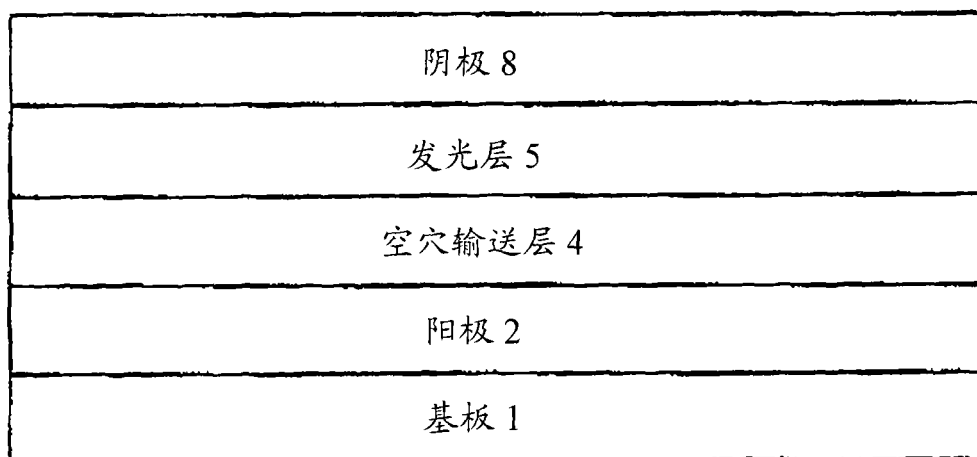


图 1

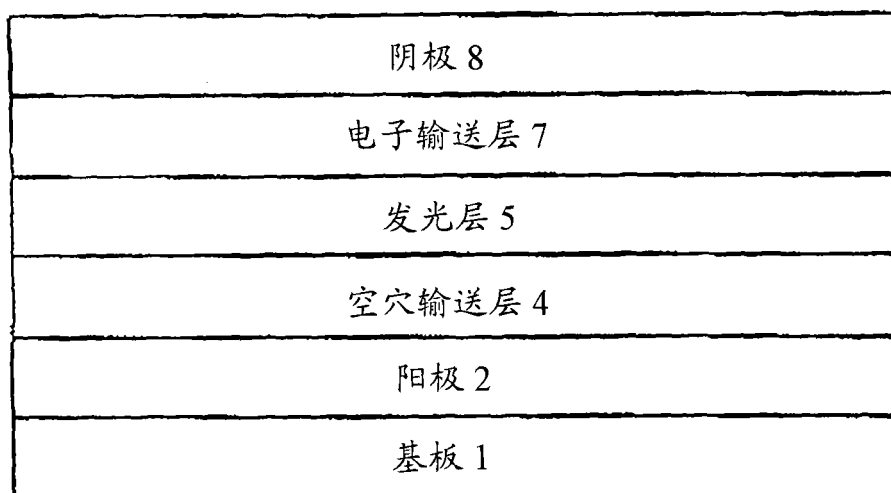


图 2

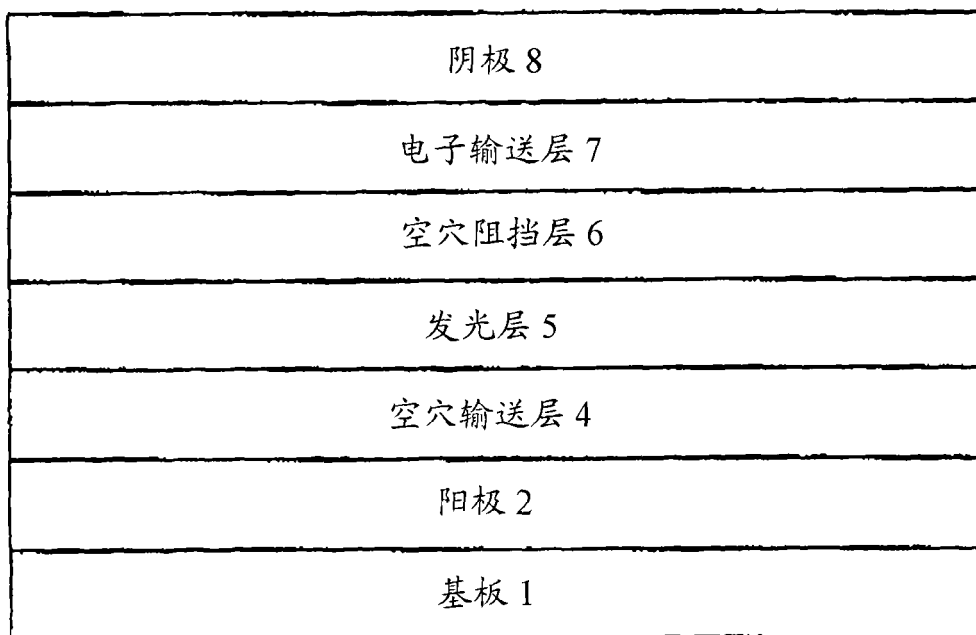


图 3

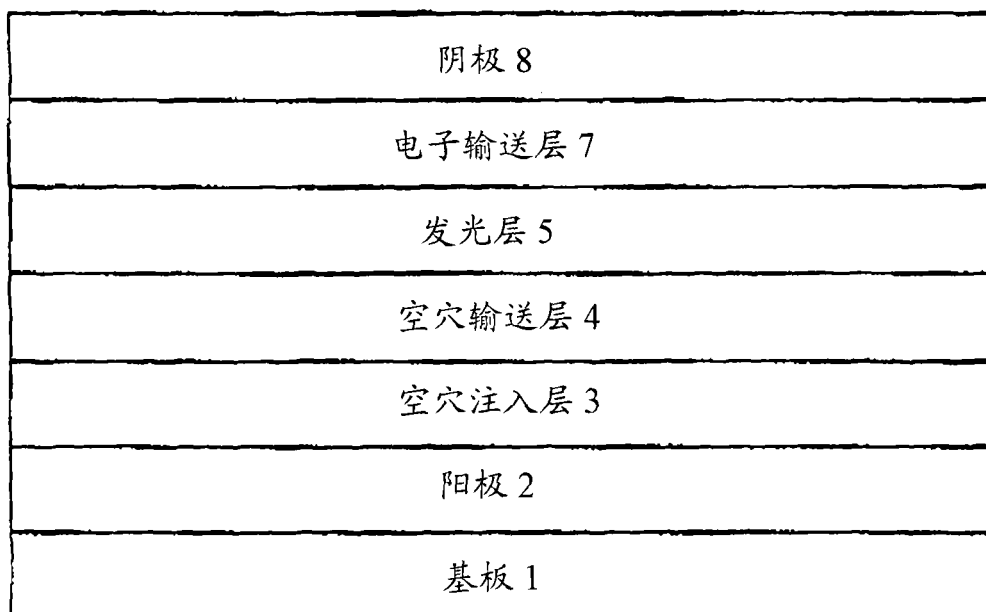


图 4

阴极 8
电子输送层 7
空穴阻挡层 6
发光层 5
空穴输送层 4
空穴注入层 3
阳极 2
基板 1

图 5

专利名称(译)	单胺化合物、电荷输送材料和有机场致发光器件		
公开(公告)号	CN101228647A	公开(公告)日	2008-07-23
申请号	CN200680026230.9	申请日	2006-05-16
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	矢部昌义 畚野真代 饭田宏一郎 竹内昌子 绪方朋行		
发明人	矢部昌义 畚野真代 饭田宏一郎 竹内昌子 绪方朋行		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D213/44 C07D401/14		
CPC分类号	C09K2211/186 C09K2211/1014 H01L51/0035 C09K2211/185 C09K2211/1037 H01L51/0059 H01L2251/308 C09K2211/1007 C07C211/54 H01L51/0071 C09K2211/1092 H01L51/0067 H01L51/5016 H05B33/14 H01L51/0052 C09K11/06 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/0095 H01L51/006 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0081 H01L51/5048 H01L51/0072 H01L51/0058 H01L51/50 Y10S428/917		
优先权	2006124450 2006-04-27 JP 2005143569 2005-05-17 JP		
其他公开文献	CN101228647B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种长寿命、高亮度且高效率的有机场致发光器件。该有机场致发光器件在基板上具有阳极、空穴输送层、有机发光层和阴极，其中，在有机发光层中含有具有吡啶环、吡嗪环或三嗪环作为部分结构的有机化合物，并且在空穴输送层中含有下述式(I)表示的单胺化合物，式中，R¹~R⁹表示氢原子、芳基或烷基，R¹~R⁹可以各自相同也可以不同，R¹~R⁹为芳基或烷基时，R¹~R⁹还可以进一步具有芳基或烷基作为取代基。

