

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410034818.1

[43] 公开日 2005 年 4 月 27 日

[11] 公开号 CN 1609163A

[22] 申请日 2004. 4. 14

[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
代理人 任宗华

[21] 申请号 200410034818.1

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 29 [33] JP [31] 305621/2003

[71] 申请人 富士通株式会社

地址 日本神奈川

[72] 发明人 外山弥

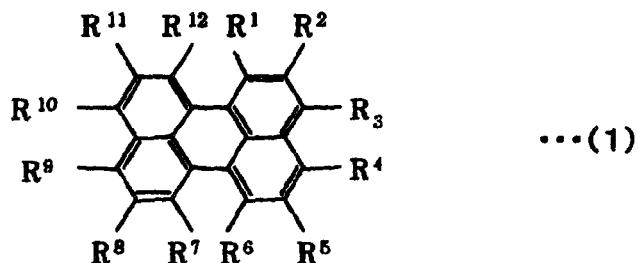
权利要求书 8 页 说明书 30 页 附图 8 页

[54] 发明名称 荧光材料、有机电致发光元件和有机电致发光显示器

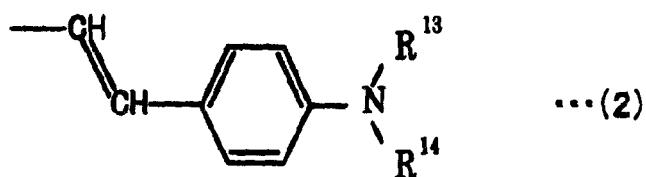
[57] 摘要

提供了一种在阳极和阴极之间具有有机发光层的有机电致发光元件，其中有机发光层含有，一种含有特殊化学结构的芘化合物和特殊化学结构的二苯并芘化合物中的一种或两种的荧光材料作为有机发光层形成材料。一种当单独使用或作为辅料使用时可以以高色纯度和高发光效率发射红光的荧光材料、一种具有高发光效率的有机 EL 元件、以及一种具有高发光效率的高性能有机 EL 显示器得以实现。

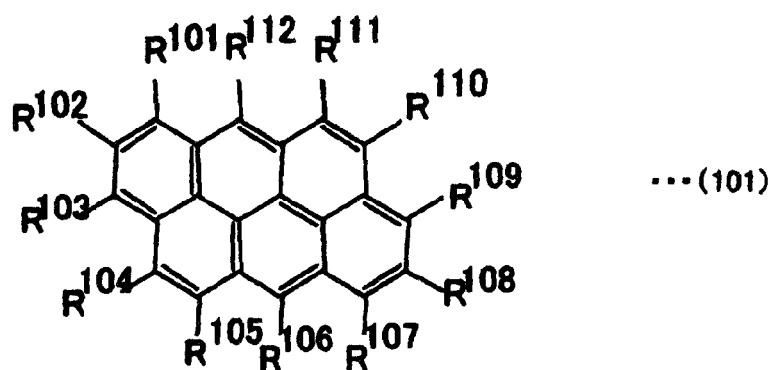
1. 一种荧光材料，含有如下列(1)式所示的菲化合物和如下列(101)式所示的二苯并菲化合物中的一种或两种：



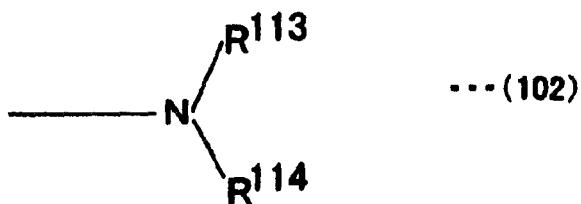
(在(1)式中， R^{1-12} 中的两个或两个以上分别具有如下列(2)式所示的结构，其余为氢原子），



(在(2)式中， R^{13} 和 R^{14} 独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中 R^{13} 和 R^{14} 相互之间直接或通过成键基团进行键合）；以及



(在(101)式中， $R^{101-112}$ 中的四个或四个以上分别具有如下列(102)式所示的结构，其余为氢原子），



(在(102)式中，R¹¹³和R¹¹⁴独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中R¹¹³和R¹¹⁴相互之间可以直接或通过成键基团进行键合)。

2. 根据权利要求1所述的荧光材料，其特征在于所述的R¹⁻¹²中的两个具有如(2)式所示的结构，其余为氢原子。

3. 根据权利要求2所述的荧光材料，其特征在于所述的R¹⁰¹⁻¹¹²中的四个分别具有如(102)式所示的结构，其余为氢原子。

4. 根据权利要求3所述的荧光材料，其特征在于所述的R¹³和R¹⁴独立地为可被取代的苯基或萘基。

5. 根据权利要求4所述的荧光材料，其特征在于所述的苯基或萘基的取代基选自可被取代的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基胺基和二芳基胺基。

6. 根据权利要求4所述的荧光材料，其特征在于所述的R¹¹³和R¹¹⁴独立地为可被取代的苯基或萘基。

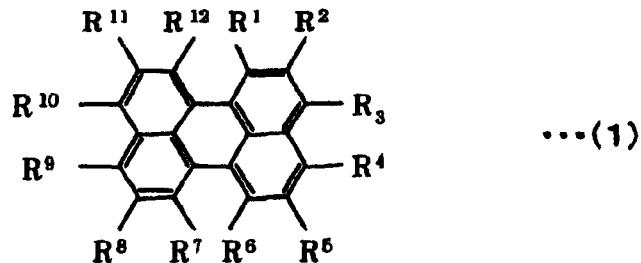
7. 根据权利要求6所述的荧光材料，其特征在于所述的苯基或萘基的取代基选自可被取代的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基胺基和二芳基胺基。

8. 根据权利要求6所述的荧光材料用作有机电致发光元件的有机发光层形成材料。

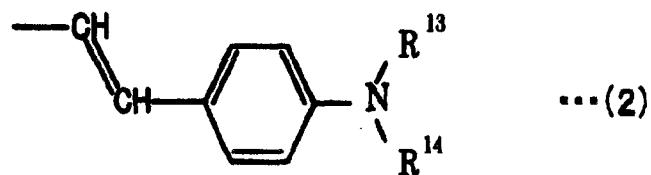
9. 根据权利要求8所述的荧光材料以基料或辅料用作有机电致发光元件的有机发光层形成材料。

10. 一种在阳极和阴极之间具有有机发光层的有机电致发光元件，所述有机发光层含有根据权利要求1至7之一所述的荧光材料。

11. 一种在阳极和阴极之间具有有机发光层的有机电致发光元件，所述有机发光层采用如下列(1)式所示的苝化合物作为荧光材料：



(在(1)式中, R^{1-12} 中的两个分别具有如下列(2)式所示的结构, 其余为氢原子),

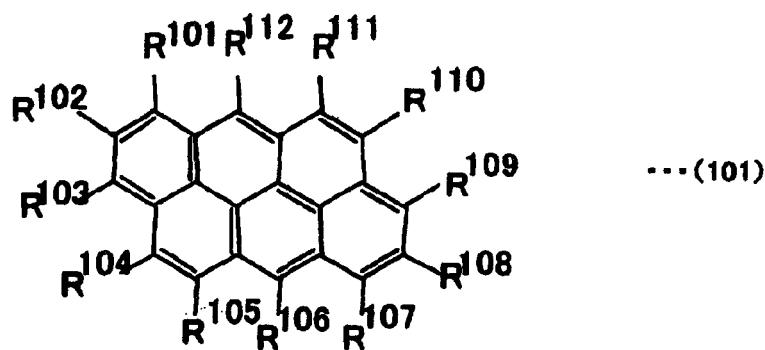


(在(2)式中, R^{13} 和 R^{14} 独立地为可被取代的芳族基, 或可被取代的脂族基, 其中 R^{13} 和 R^{14} 相互之间可以直接或通过成键基团进行键合)。

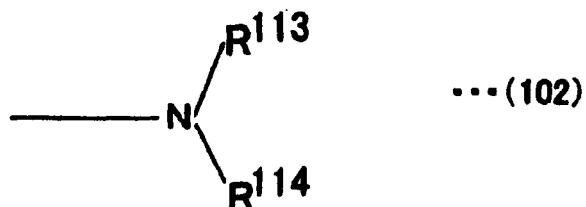
12. 根据权利要求 11 所述的有机电致发光元件, 其特征在于所述的 R^{13} 和 R^{14} 独立地为可被取代的苯基或萘基。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电致发光元件, 其特征在于所述的苯基或萘基的取代基选自可被取代的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基氨基和二芳基氨基。

14. 一种在阳极和阴极之间具有有机发光层的有机电致发光元件, 所述有机发光层采用如下列(101)式所示的二苯并芘化合物作为荧光材料:



(在(101)式中, $R^{101-112}$ 中的四个分别具有一种如下列(102)式所示的结构, 其余为氢原子),



(在(102)式中, R^{113} 和 R^{114} 独立地为可被取代的芳族基, 或可被取代的脂族基, 其中 R^{113} 和 R^{114} 相互之间可以直接或通过成键基团进行键合)。

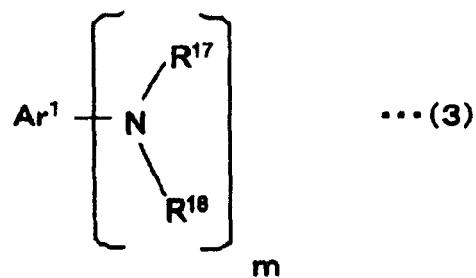
15. 根据权利要求 14 所述的有机电致发光元件, 其特征在于所述的 R^{113} 和 R^{114} 独立地为可被取代的苯基或萘基。

16. 根据权利要求 15 所述的有机电致发光元件, 其特征在于所述的苯基或萘基的取代基选自可被取代的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基胺基和二芳基胺基。

17. 根据权利要求 10 所述的有机电致发光元件, 其特征在于所述荧光材料以基料或辅料用作有机发光层形成材料。

18. 根据权利要求 11-16 之一的有机电致发光元件, 其特征在于所述荧光材料以基料或辅料用作有机发光层形成材料。

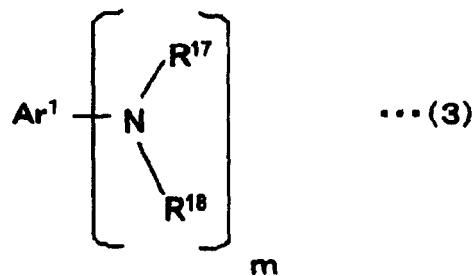
19. 根据权利要求 10 所述的有机电致发光元件, 其特征在于所述有机发光层含有所述荧光材料和如下列(3)式所示芳胺化合物的混合物作为有机发光层形成材料:



(其中 Ar^1 是有 2、3 或 4 个键价的可被取代的芳族基; R^{17} 和 R^{18} 独

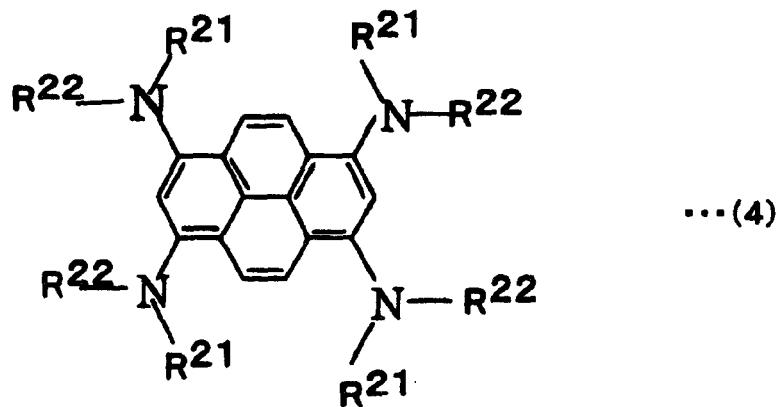
独立地为可被取代的单键价的芳族基； m 为2-4的整数）。

20. 根据权利要求11-17之一的有机电致发光元件，其特征在于所述有机发光层含有所述荧光材料和如下列(3)式所示芳胺化合物的混合物作为有机发光层形成材料：



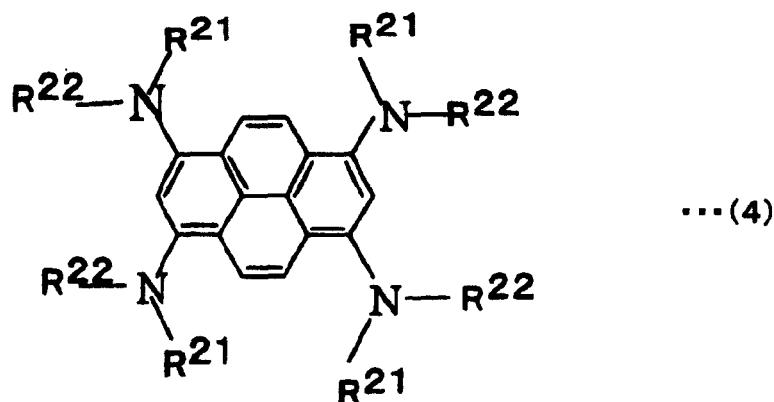
(其中 Ar^1 是有2、3或4个键价的可被取代的芳族基； R^{17} 和 R^{18} 独立地为可被取代的单键价的芳族基； m 为2-4的整数）。

21. 根据权利要求19所述的有机电致发光元件，其特征在于如(3)式所示的芳胺化合物为如下列(4)式所示的四(二芳胺基)-取代的茋：



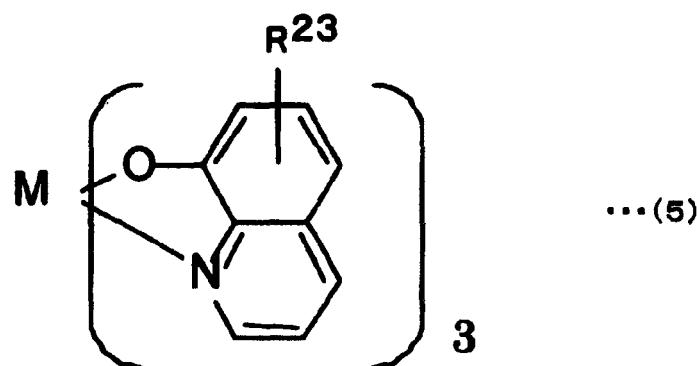
(其中 R^{21} 和 R^{22} 独立地为单键价的芳族基）。

22. 根据权利要求20所述的有机电致发光元件，其特征在于如(3)式所示的芳胺化合物为如下列(4)式所示的四(二芳胺基)取代的茋：



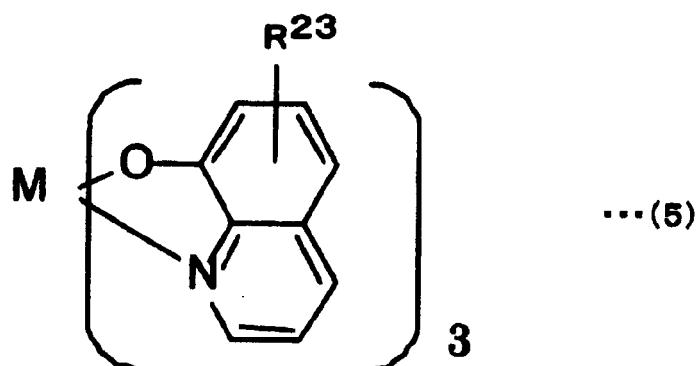
(其中 R²¹ 和 R²² 独立地为单键价的芳族基)。

23. 根据权利要求 10 所述的有机电致发光元件，其特征在于所述有机发光层含有，所述荧光材料和如下列(5)式所示的羟喹啉配合物的混合物，作为有机发光层形成材料：



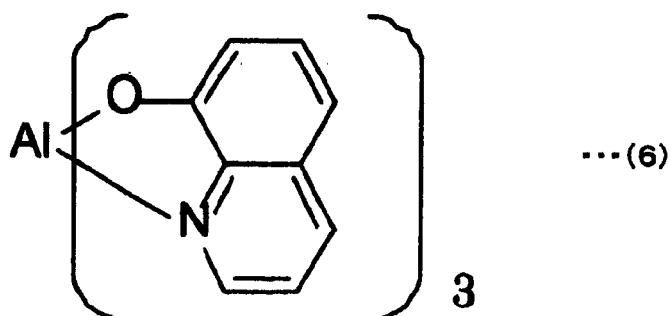
(其中 R²³ 为氢原子或可被取代的烷基；M 为 3 价金属)。

24. 根据权利要求 11-17 之一的有机电致发光元件，其特征在于所述有机发光层含有，所述荧光材料和如下列(5)式所示的羟喹啉配合物的混合物，作为有机发光层形成材料：

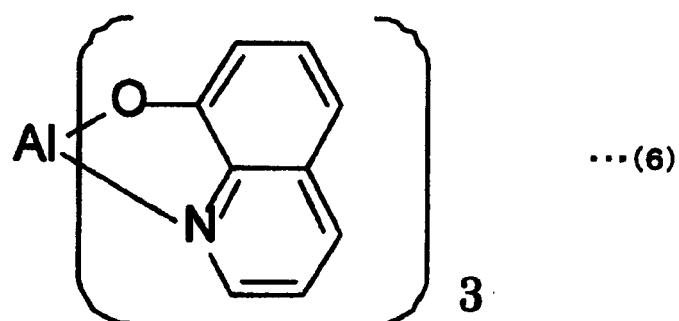


(其中 R^{23} 为氢原子或可被取代的烷基; M 为 3 价金属)。

25. 根据权利要求 23 所述的有机电致发光元件，其特征在于所述羟喹啉配合物为如下列(6)式所示的羟喹啉铝配合物：



26. 根据权利要求 24 所述的有机电致发光元件，其特征在于所述羟喹啉配合物为如下列(6)式所示的羟喹啉铝配合物：



27. 根据权利要求 10 所述的有机电致发光元件，其特征在于所述有机发光层由单层荧光材料组成。

28. 根据权利要求 11-16 之一的有机电致发光元件，其特征在于所述有机发光层由单层荧光材料组成。

29. 使用根据权利要求 10 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

30. 使用根据权利要求 11-17、19、21、23、25 和 27 之一的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

31. 使用根据权利要求 18 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

32. 使用根据权利要求 20 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

33. 使用根据权利要求 22 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

34. 使用根据权利要求 24 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

35. 使用根据权利要求 26 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

36. 使用根据权利要求 28 所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

荧光材料、有机电致发光元件和 有机电致发光显示器

与相关申请的交叉引述

本申请基于申请号为 2003-305621、申请日为 2003 年 8 月 29 日的在先日本专利申请，并要求享有其优先权，该在先申请的全部内容并入本文供参考。

技术领域

本发明涉及一种荧光材料、一种有机电致发光（下文以“EL”表示）元件以及一种有机 EL 显示器。

背景技术

从一篇关于空穴（正电空穴）传输有机薄膜和电子传输有机薄膜被层叠（例如，C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters*, 1987 年第 51 卷, 第 913 页）的多层元件的报道中，可以期望将一种 EL 有机元件应用于平板显示器作为具有例如自身发光和高速响应特征的显示器元件。具体而言，有机 EL 元件作为一种能够在电压低至 10 伏特或更低的情况下发光的大面积发光元件引起了很多关注。

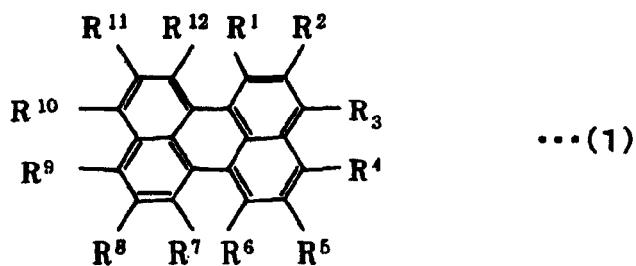
基本上，多层有机 EL 元件由阳极（正电极）/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极（负电极）组成。对于各层，还可能存在一种结构，其中空穴传输层或电子传输层还具有有机发光层的功能，正如上述 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 的文中披露的 2-层元件。

为了使有机 EL 元件具有高发光效率，必须有一个具有高发光效率的有机发光层。作为一种有机发光层的结构，已经考虑了将具有高荧光性的少量颜料分子作为辅料添加到基料或主要组份中形成的添加了颜料的膜，以及由单一类型材料组成的单膜（例如，C. W. Tang , S. A. Vanslyke and C. H. Chen, *Journal of Applied Physics*, 1989 年第 65 卷, 第 3610 页）。

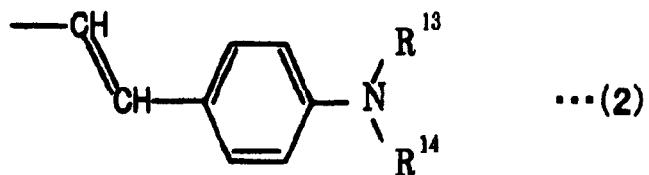
菲衍生物（例如，未审的公开号为 H10-97086 的日本专利申请的第 0003 段，和未审的公开号为 H07-138562 的日本专利申请的第 0037 段）和作为蓝色发光材料的二苯并菲（例如，未审的公开号为 H07-142169 的日本专利申请的第 0032 段）是已知的有机发光层形成材料。

发明内容

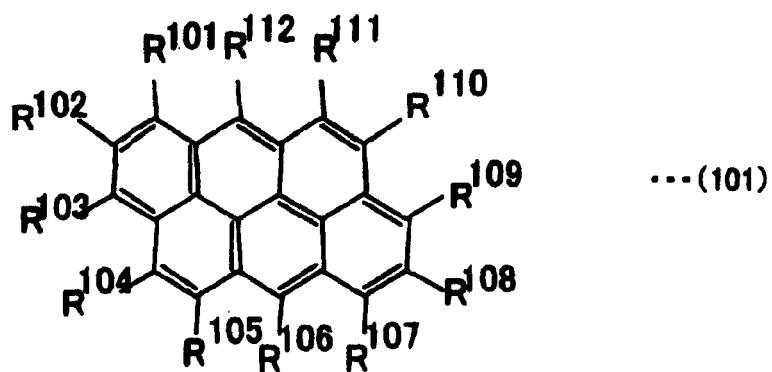
本发明的一个方面是一种荧光材料，该荧光材料含有如下列(1)式所示的菲化合物和如下列(101)式所示的二苯并菲化合物中的一种或两种：



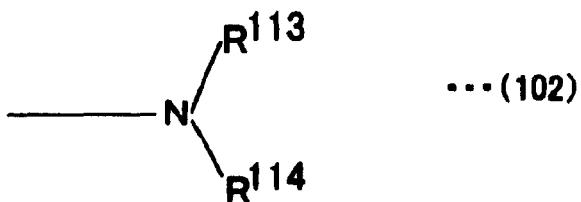
（在(1)式中， R^{1-12} 中的两个或两个以上，分别具有一种如下列(2)式所示的结构，其余为氢原子），



（在(2)式中， R^{13} 和 R^{14} 独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中 R^{13} 和 R^{14} 相互之间可直接或通过成键基团进行键合）；以及



(在(101)式中，R¹⁰¹⁻¹¹²中的四个或四个以上，分别具有一种如下列(102)式所示的结构，其余为氢原子），



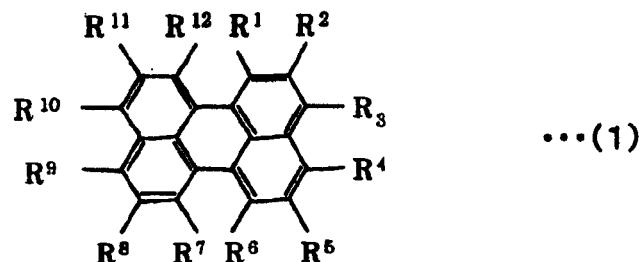
(在(102)式中，R¹¹³和R¹¹⁴独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中R¹¹³和R¹¹⁴相互之间可直接或通过成键基因进行键合)。

根据本发明的荧光材料表现出很高的发光效率，并且用于高性能的有机EL显示器中很优异。

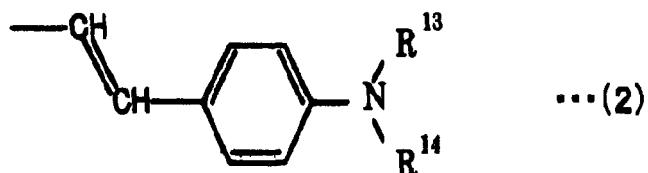
优选R¹⁻¹²中的两个具有如(2)式所示的结构，其余为氢原子；优选R¹⁰¹⁻¹¹²中的四个具有如(102)式所示的结构，其余为氢原子；优选R¹³和R¹⁴独立地为可被取代的苯基或萘基；优选苯基或萘基上的取代基选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基氨基和二芳基氨基，其中所述取代基也可以被取代；优选R¹¹³和R¹¹⁴独立地为可被取代的苯基或萘基；优选苯基或萘基上的取代基选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基氨基和二芳基氨基，所述取代基也可以被取代；优选荧光材料在有机EL元件中用作有机发光层形成材料；并优选荧光材料在有机EL元件中以基料或辅料(host or guest)用作有机发光层形成材料。

本发明的另一方面是一种在阳极和阴极之间具有有机发光层的有机EL元件，其中：

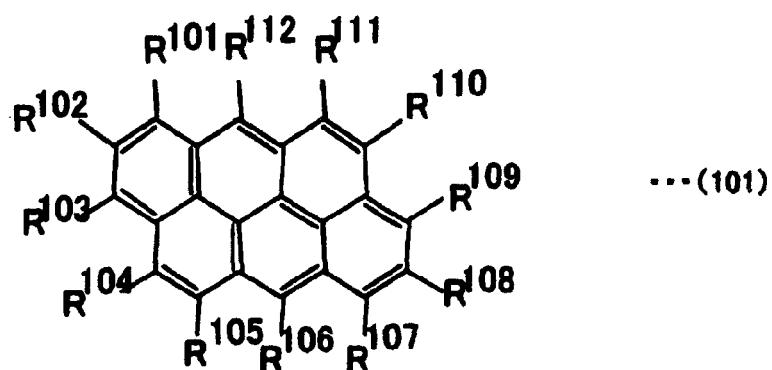
该有机发光层含有，一种荧光材料作为有机发光层形成材料，所述荧光材料含有如下列(1)式所示的茋化合物和如下列(101)式所示的二苯并茋化合物中的一种或两种：



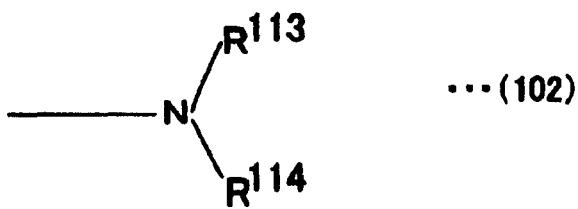
(在(1)式中, R^{1-12} 中的两个或两个以上具有一种如下列(2)式所示的结构, 其余为氢原子),



(在(2)式中, R^{13} 和 R^{14} 独立地为可被取代的芳族基, 或可被取代的脂族基, 其中 R^{13} 和 R^{14} 相互之间可直接或通过成键基团进行键合); 以及



(在(101)式中, $R^{101-112}$ 中的四个或四个以上具有一种如下列(102)式所示的结构, 其余为氢原子),

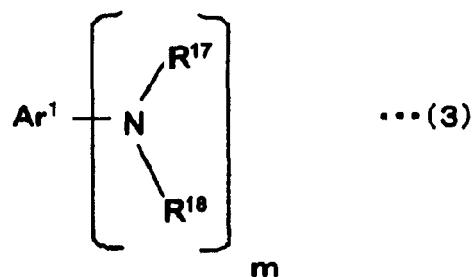


(在(102)式中，R¹¹³和R¹¹⁴独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中R¹¹³和R¹¹⁴相互之间可直接或通过成键基因进行键合)。

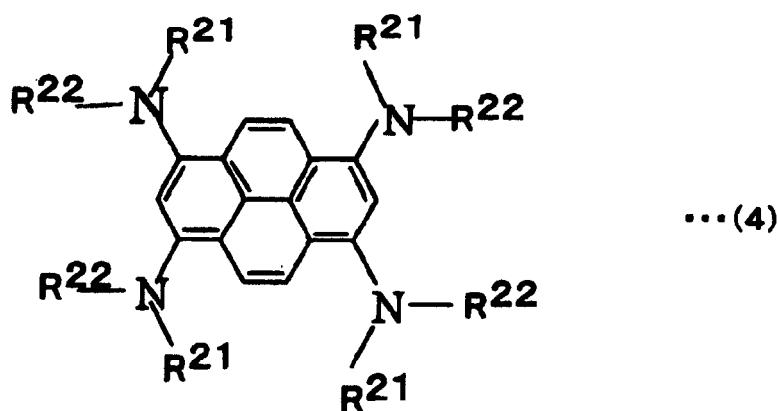
根据本发明，提供一种具有高发光效率的有机EL元件。

R¹⁻¹²、R¹⁰¹⁻¹¹²、R¹³、R¹⁴、R¹¹³和R¹¹⁴的优选具体实施方案与上述荧光材料的相同。

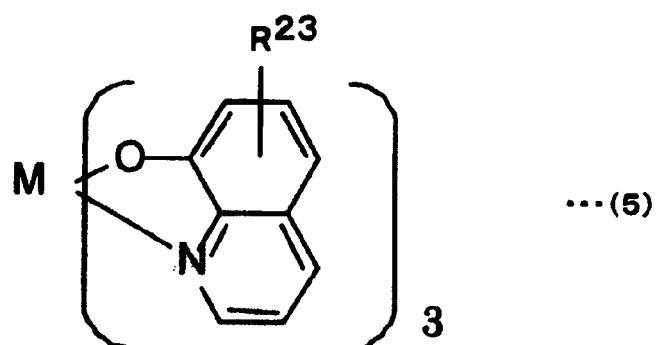
此外，优选荧光材料是作为基料或辅料的有机发光层形成材料；优选有机发光层含有荧光材料和如下列(3)式所示的芳基胺化合物的混合物作为有机发光层形成材料(其中Ar¹是有2、3或4个键价的可被取代的芳族基；R¹⁷和R¹⁸独立地为可被取代的单键价的芳族基；m为2-4的整数)，



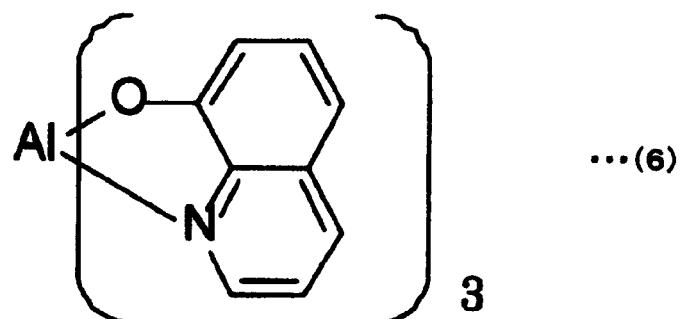
优选如(3)式所示的芳基胺化合物为如下列(4)式所示的四(二芳氨基)取代的茋(其中R²¹和R²²独立地为单键价的芳族基)；



优选有机发光层含有荧光材料和如下列(5)式所示的羟喹啉配合物的混合物作为有机发光层形成材料，（其中R²³为氢原子或可被取代的烷基；M为有3价的金属）；



优选羟喹啉配合物为如下列(6)式所示的羟喹啉铝配合物；并优选有机发光层由单层的荧光材料组成。



本发明的另一方面是一种使用了上述有机EL元件的有机EL显示器。

通过本发明，可以提供一种具有高发光效率和高性能的有机 EL 显示器。

从而，通过本发明，可以提供一种具有高发光效率的荧光材料、一种具有高发光效率的有机 EL 元件，以及一种具有高发光效率和高性能的有机 EL 显示器。

附图说明

图 1 示出了基料的例子；

图 2 示出了式(3)和式(7)中的 Ar¹ 和 Ar² 的例子；

图 3 示出了图 2 中二键价基团 Y 的例子；

图 4 表示由二卤代菲得到二(卤代苯乙烯基)菲的反应；

图 5 表示由二(卤代苯乙烯基)菲得到本发明菲化合物的反应；

图 6 示出了可用于图 5 或图 7 的胺化反应中的胺的例子；

图 7 表示由四卤代二苯并菲得到本发明二苯并菲化合物的反应；

图 8 示出了可被用于空穴传输层的芳胺化合物的例子；

图 9 示出了具有比本发明菲化合物和二苯并菲化合物波长短的光吸收端的材料的例子；

图 10 表示合成实施例 1 的化合物；

图 11 表示合成实施例 2 的化合物；

图 12 表示合成实施例 3 的化合物；

图 13 表示合成实施例 4 的化合物；

图 14 表示合成实施例 5 的化合物；

图 15 为使用了本发明有机 EL 元件的钝态基体显示器的透视模型视图；

图 16 为使用了本发明有机 EL 元件的活化基体显示器的透视模型视图；

图 17 为有机 EL 元件的截面模型视图。

具体实施方式

目前，具有高发光效率材料的需求没有完全得到应用于这方面的有机发光层形成材料的充分满足。

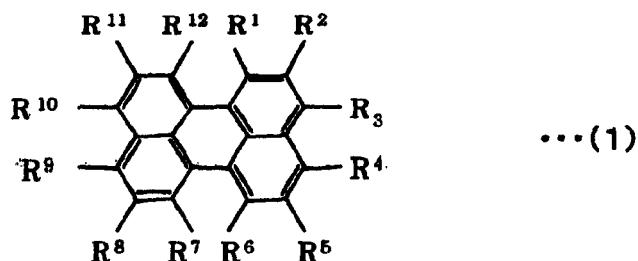
本实施方式的目的是通过提供一种具有高发光效率的荧光材料、一种具有高发光效率的有机 EL 元件，以及一种使用了该元件的高性能的有机 EL 显示器，解决上述问题。本发明其它的目的和优点将在后面的解释说明中被发现。

尽管本发明将参照下面的附图、结构式、实施例等进行描述，但是可以理解，这些附图、结构式、实施例等，以及下列的解释说明，都是为了举例说明本发明的，并不限制本发明的范围。不用说，只要其它实施方式符合本发明的要旨，它们就应当被包括在本发明的范畴内。在附图中，同样的标记表示同样的元件。

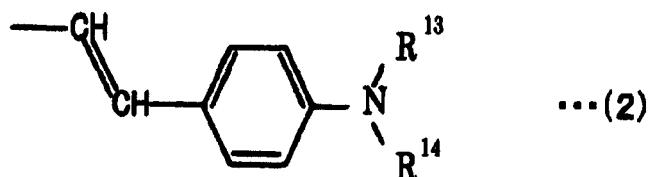
作为对上述问题研究的结果，发现，一种含有特殊菲化合物和/或二苯并菲化合物，特别是二取代的菲化合物或四取代的二苯并菲化合物或其二者的荧光材料，具有优异的发光效率；并且使用这些化合物作为有机发光层形成材料制得的有机 EL 元件可以以很高的发光效率发光。这些菲化合物和二苯并菲化合物可以通过相对简单的合成技术得到。此处，需要说明的是根据本发明的“含有菲化合物或二苯并菲化合物或其二者的荧光材料”包括仅由菲化合物组成的荧光材料、仅由二苯并菲化合物组成的荧光材料，和仅由菲化合物和二苯并菲化合物组成的荧光材料，以及除含有这些化合物外还含有其它材料的荧光材料。

作为一种将有机 EL 元件应用于全色显示器的手段，有一种方法是广泛使用的，在该方法中准备一种具有红色、绿色和蓝色的有机 EL 元件并将其结合使用以形成单像素。对于用于这样全色显示器的有机 EL 元件而言，要求它们具有高的颜色纯度。根据本发明的含有菲化合物或二苯并菲化合物或其二者的荧光材料，能够具有发射红色荧光的性能，使用了该材料的有机 EL 元件能以很高的颜色纯度发射红光。

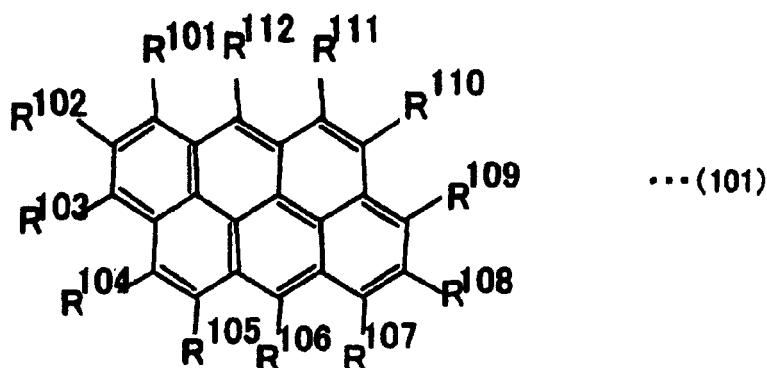
根据本发明的具体的菲化合物和二苯并菲化合物的化学结构，可以用 (1) 式和 (101) 式表示。



在(1)式中， R^{1-12} 中的两个或两个以上，分别具有一种如(2)式所示的结构，其余为氢原子。优选 R^{1-12} 中的两个分别具有一种如(2)式所示的结构，其余为氢原子，这是因为这种化合物容易合成并且具有优异的性能。需要说明的是，对 R^{1-12} 在环上的位置没有特别的限制， R^{1-12} 为不同数目、不同位置和/或不同类型的化合物的混合物也可以使用。

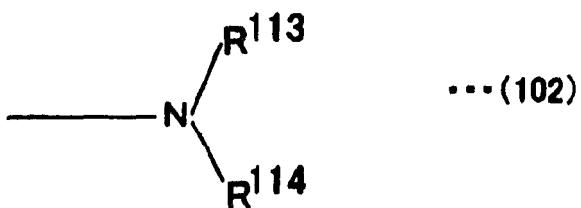


在(2)式中， R^{13} 和 R^{14} 独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中 R^{13} 和 R^{14} 相互之间可直接或通过成键基团进行键合。在任何情况下， R^{13} 和 R^{14} 在其结构中都可以包含除了碳和氢以外的元素，包括氧、硫和氮。此处，需要说明的是，在包括下面描述的本发明中，除非另有说明，芳族基可以包括芳基、非苯型芳族基和杂环芳族基。



在(101)式中， $R^{101-112}$ 中的四个或四个以上，分别具有一种如下列(102)式所示的结构，其余为氢原子。优选 $R^{101-112}$ 中的四个，分别具有一

种如(102)式所示的结构，其余为氢原子，这是因为这种化合物容易合成并且具有优异的性能。需要说明的是，对 $R^{101-112}$ 在环上的位置没有特别的限制， $R^{101-112}$ 为不同数目、不同位置和/或不同类型的化合物的混合物也可以使用。



在(102)式中， R^{113} 和 R^{114} 独立地为可被取代的芳族基，或可被取代的脂族基，其中 R^{113} 和 R^{114} 相互之间可直接或通过成键基团进行键合。在任何情况下， R^{113} 和 R^{114} 在其结构中都可以包含除了碳和氢以外的元素，包括氧、硫和氮。

在上述任何一种情形中，作为可被取代的脂族基，优选例如具有1-10个碳原子的直链、支链或环烃基。具体而言，可以列举的有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等。

作为可被取代的芳族基，优选例如单环芳环基团、键合了4个或4个以下芳环形成的基团、含有5个或5个以下稠合芳香环，其中碳、氧、氮和硫的原子总数不超过50的基团等。

对于单芳环基团，没有特别的限制，任何能够实现目的的合适的基团都可以选择。可以列举出来作为例子的有苯基、甲苯基、二甲苯基、异丙苯基、苯乙烯基、2,4,6-三甲苯基、肉桂基、苯乙基、以及二苯甲基等。它们可以被取代基取代。

对于键合了4个或4个以下芳环形成的基团，没有特别的限制，任何能够实现目的的合适的基团都可以选择。可以列举出来作为例子的有萘基、蒽基、菲基、茚基、薁基、苯并蒽基等。它们可以被取代基取代。

对于含有5个或5个以下环的稠合芳香环，其中碳、氧、氮和硫的

原子总数不超过 50 的基团，没有特别的限制，任何能够实现目的的合适的基团都可以选择。可以列举出来作为例子的有吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、咪唑基、吡啶基(pyridinyl)、吡咯并吡啶基、噻唑基、嘧啶基、苯硫基、吲哚基、喹啉基(quinolinyl)、吡喃基(pyrinyl)、腺嘌呤基等。它们可以被取代基取代。

优选 R¹³ 和 R¹⁴ 独立地为可被取代的苯基或萘基。更优选苯基或萘基的取代基选自可被取代的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基胺基和二芳基胺基。使用了这些物质的有机 EL 元件能以很高的颜色纯度发射红光。

优选 R¹¹³ 和 R¹¹⁴ 独立地为可被取代的苯基或萘基。更优选苯基或萘基的取代基选自可被取代的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基胺基和二芳基胺基。使用了这些物质的有机 EL 元件能以很高的颜色纯度发射红光。

含有这样的菲化合物或二苯并菲化合物或其二者的荧光材料，根据所用的化合物的特征，可被用来自身发光、作为光发射辅料在基料的帮助下发光、以及作为基料帮助其它辅料发光。

需要说明的是，在本发明中，除非另有说明，“有机发光层形成材料”是指具有这三种功能中的至少一种功能或例如改善基料或辅料功能的类似功能的材料。

根据本发明的含有菲化合物或二苯并菲化合物或其二者的荧光材料，可以以单独的菲化合物、单独的二苯并菲化合物、或菲化合物和二苯并菲化合物的混合物、或以上化合物的混合物或以上化合物之一与其它材料的混合物使用。当以菲化合物和二苯并菲化合物的混合物使用时，它们可用作辅料、基料、或互以辅料-基料的关系使用。

根据本发明的有机 EL 元件在阳极和阴极之间有一层有机发光层，其中有机发光层含有一种荧光材料，该荧光材料含有上述的菲化合物或二苯并菲化合物或其二者，作为有机发光层形成材料。该有机 EL 元件的特征是具有很高的发光效率。

如上所述，当使用含有本发明的菲化合物或二苯并菲化合物或其二

者的荧光材料，作为有机 EL 元件的有机发光层形成材料时，有机发光层可以由单独层的本发明的荧光材料形成，或者本发明的荧光材料可以作为辅料分散在有机发光层中的基料中使用。

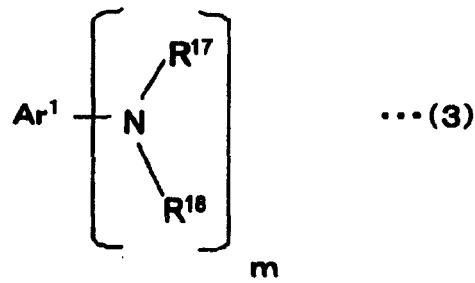
当有机发光层由单独层的本发明的荧光材料形成时，具有容易形成高发光效率的有机发光层的优点，这是因为本发明的菲化合物或二苯并菲化合物的膜由于结晶化或类似作用而很少表现出厚度不均匀，从而，容易形成均匀的无定形层；并且因为不需要与其它材料同时气相沉积，因此可以简化生产步骤。然而，在这种情况下，由于光发射分子相互间靠近而发生的浓度骤变将导致发光效率的降低。

另一方面，在基料-辅料分散型有机发光层中，混合菲化合物或二苯并菲化合物或其二者的发光颜料与激发能大于菲化合物和/或二苯并菲化合物的激发能（即：一种光吸收端波长小于菲化合物和二苯并菲化合物的材料）的基料混合得到的混合物，可被用于很容易地形成一个均匀的膜层，同时阻止由于浓度骤变而导致的发光性能的降低，从而可以保持化合物单个分子的光发射性能。

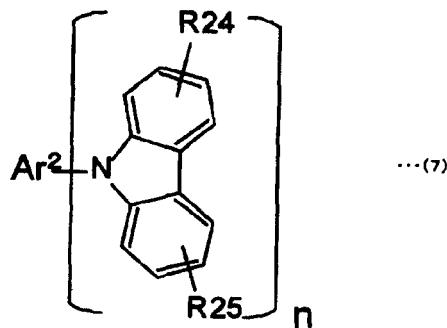
在这种情况下，当化合物的选择使得基料的荧光光谱与作为辅料的菲化合物和/或二苯并菲化合物的吸收光谱在某些波长区域有重叠时，从基料到辅料的激发能的有效跃迁成为可能，从而辅料材料的有效光发射而基料几乎不发光得以实现，获得高纯度的光发射。

当使用含有本发明的菲化合物或二苯并菲化合物或其二者的荧光材料作为辅料时，作为基料可以列举的有，如图 1 所示的 4, 4' - 双 (2, 2' - 二苯乙烯基) -1, 1' 联苯 (DPVBi)、对 - 倍半苯基 (p-sesquiphenyl)、1, 3, 8, 10 - 四苯基菲、其衍生物、芳胺化合物、咔唑化合物、羟喹啉配合物等。这些化合物可以单独使用或多种一起使用。

其中，芳胺化合物优选如 (3) 式所示的芳胺化合物或其衍生物。在 (3) 式中， Ar^1 为有 2、3 或 4 个键价的可被取代的芳族基。 R^{17} 和 R^{18} 独立地为可被取代的单价的芳族基。 m 为 2-4 的整数。



作为咔唑化合物，优选如(7)式所示的咔唑化合物或其衍生物。在(7)式中，Ar²为有2、3或4个键价的可被取代的芳族基。R²⁴和R²⁵独立地为氢原子、卤原子、或可被取代的烷基、芳烷基、链烯基、芳族基、氨基、酰基、烷氧羰基、羧基、烷氨基、烷基磺酰基、羟基、酰胺基、或芳氨基。n为2-4的整数。

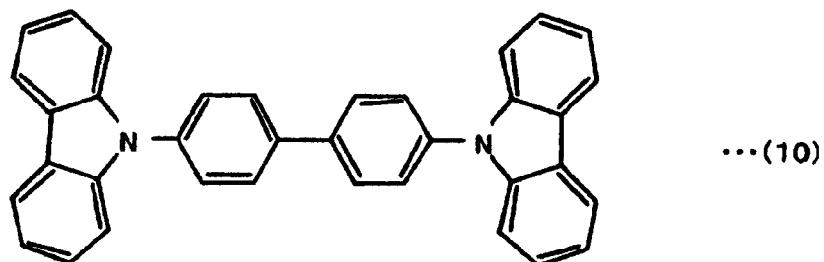
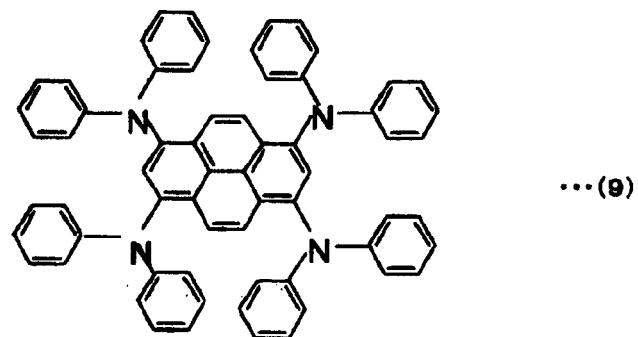
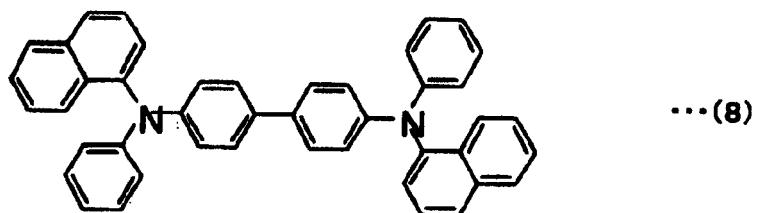


作为(3)式和(7)式中Ar¹和Ar²的例子，可以列举的有如图2中所示的基团。

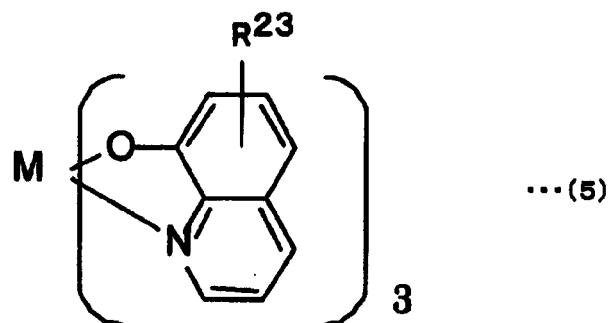
对于上述基团，可以用不同的基团取代氢原子。这些式中的双键基团Y的例子如图3中所示。

当与本发明的荧光材料混合时，如上述通式所示的芳胺化合物或咔唑化合物与菲化合物或二苯并菲化合物之间的相互作用很小，因此对菲化合物或二苯并菲化合物本身固有的光发射性能的影响很小。从而，芳胺化合物和咔唑化合物特别适于用作基料。

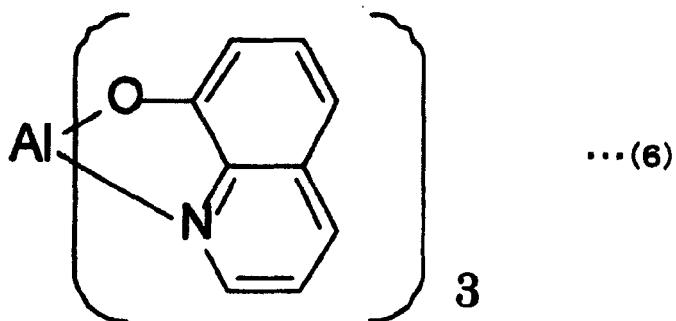
如(3)式所示的芳胺化合物的例子有，如(8)式所示的N,N'-二苯基-N,N'-二-1-萘基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(α -NPD)、或如(9)式所示的1,3,6,8-四(二苯胺基)菲(TDPAPY)。如(7)式所示的咔唑化合物的例子有如(10)式所示的4,4'-双(9-咔唑基)-联苯(CBP)。



作为羟喹啉配合物，优选如(5)式所示的羟喹啉-氧代芳基配合物及其衍生物。在(5)式中， R^{23} 为氢原子或可被取代的烷基。M为3价金属。



如(5)式所示的羟喹啉-氧代芳基配合物更为具体的例子是如(6)式所示的羟喹啉铝配合物(Alq)。



需要说明的是在使用上述的基料的情况下，通过使有机发光层具有空穴传输层或电子传输层的功能，有可能制得空穴传输和有机发光层或有机发光和电子传输层。芳胺化合物能够提供空穴传输层的功能，咔唑化合物和羟喹啉-氧化芳基配合物能够提供电子传输层的功能。

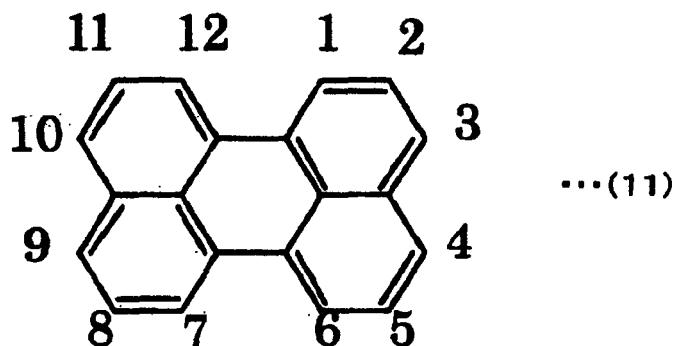
根据本发明的荧光材料也能够在有机 EL 元件的有机发光层中用作基料，而非辅料。在这种情况下对于混入有机发光层中的辅料来说，应当使用发光波长大于用作基料的荧光材料中的菲化合物和/或二苯并菲化合物的材料。只要满足辅料的发光波长大于用作基料的荧光材料中的菲化合物和/或二苯并菲化合物的要求，根据本发明的荧光材料中的任何一种都可以用作辅料。这样的波长的改变可以通过选择取代基团的数量和/或类型得以实现。

对根据本发明的菲化合物的制备方法没有特别的限制，可以从已知的合成工艺中选择可以达到发明目的的任何合适的方法。例如：最好使用下列二取代菲化合物的合成方法。

一当量的菲和二当量的卤素通过卤化反应合成二卤代菲。作为卤化方法，优选采用与通常用于芳烃卤化相同的方法，即：将卤素单质加入溶于溶剂的菲的方法。作为卤素，溴和碘对后续的反应步骤的进行较为有利。溴由于其卤化反应容易进行而更为优选。

已知菲中卤原子的取代位置为如下列(11)式所示的 3,9-位或 3,10-位。尽管很难将 3,9-位取代的化合物从 3,10-位取代的化合物中分离出来，但是使用 3,9-位取代的化合物和 3,10-位取代的化合物的混合物对实施例等中描述的应用也有效，这是因为这两种化合物的化学和

光谱特性彼此很相似。需要说明的是，由于菲的活性和位阻，在通常的卤化条件下菲很难被三个或三个以上的卤素取代。



其次，如图 4 所示，在催化剂和碱的存在下卤代苯乙烯硼酸与二卤代菲反应以得到二(卤代苯乙烯基)菲。优选溴作为二卤代菲的卤原子。由于与二卤代菲上卤原子的反应活性，优选氯作为苯乙烯硼酸上的卤原子。

作为卤代-苯乙烯化反应的催化剂，可以使用例如钯-三苯基膦配合物和钯-三丁基膦配合物等的钯化合物。作为碱，可以使用碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、例如叔丁氧基钠等的烷氧基钠、或其它类似物。

根据本发明的化合物，可以如图 5 所示，通过胺与二(卤代苯乙烯基)菲在催化剂和碱存在下反应得到。

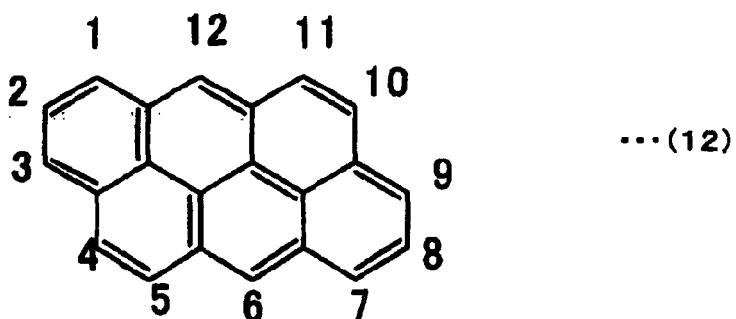
作为胺化反应的催化剂，可以使用例如钯-三丁基膦配合物等的钯化合物、铜粉或类似物。作为碱，可以使用碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、例如叔丁氧基钠等的烷氧基钠、或其它类似物。可用于该反应中的胺的例子如图 6 所示。

对根据本发明的二苯并菲化合物的制备方法没有特别的限制，可以从已知的工艺中选择可以达到发明目的的任何合适的方法。这些方法可以从，例如，“Aromatische Kohlenwasserstoffe Polycyclische Systeme”，E. Clar, Springer-Verlag, Berlin, Goettingen, Heiderberg, 1952 年，中获知。市售二苯并菲也可以。

例如，优选使用下列合成方法合成四取代二苯并菲化合物。四卤代二苯并菲可以通过一当量的二苯并菲和四当量的卤原子卤化反应合成。

对于卤化方法，优选采用与通常用于芳烃卤化相同的卤化方法，即：将卤素单质加入溶于溶剂的二苯并芘的方法。对于卤素，氯、溴和碘对后续的反应步骤的进行较为有利。氯和溴由于其卤化反应容易进行而更为优选。

尽管通过常规的分析手段（NMR、IR、UV 等等）很难确定二苯并芘上卤原子的取代位置，通过分子轨道法对前沿电子分配计算估计，如下列(12)式所示的 3, 6, 9 和 12 位易被卤原子取代。



如图 7 所示，根据本发明的二苯并芘化合物可以通过胺与四卤代二苯并芘在催化剂和碱存在下反应得到。

作为胺化反应的催化剂，可以使用例如钯-三丁基膦配合物等的钯化合物、铜粉或类似物。作为碱，可以使用碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、例如叔丁氧基钠等的烷氧基钠、或其它类似物。

可用于该反应中的胺的例子如图 6 所示。

需要说明的是，如实施例中所说明的，根据本发明的芘化合物或二苯并芘化合物显示的特性足以用作荧光材料和 EL 发光材料，即使在取代位置的实验确认仍不明朗的情况下也是如此。

有机 EL 元件具有如下结构：在阳极和阴极之间夹着空穴注射层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注射层等。这些层中，空穴注射层、空穴传输层、电子传输层和电子注射层可以不存在。可以包括其它层。每层可以有多种功能。通常，上述层叠结构构建于例如玻璃等的透明的基底上。该透明基底也可以包括在本发明的有机 EL 元件中。

层叠的例子如下。

- . 阳极/空穴注射层/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/电子注射层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴注射层/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/电子注射层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴注射层/空穴传输层/有机发光和电子传输层/电子注射层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴注射层/空穴传输层/有机发光和电子传输层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输层/有机发光和电子传输层/电子注射层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输层/有机发光和电子传输层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴注射层/空穴传输和有机发光层/电子传输层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输和有机发光层/电子传输层/电子注射层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输和有机发光层/电子传输层/阴极层叠。
- . 阳极/空穴传输和电子传输和有机发光层/阴极层叠。

下面是各层的材料、其厚度以及生产方法的例子。

. 阳极

对用于阳极的材料没有特别的限制，可以选择任何可以达到发明目的的材料。可以列举的有，例如，金属、合金、金属氧化物、导电化合物、其混合物等。在这些材料中，功函为 4eV 或更大的材料更为合适。

作为阳极材料的具体例子，可以列举的有，如氧化锡、氧化锌、氧化铟和氧化铟锡（ITO）等的导电金属氧化物；如金、银、铬和镍等的

金属；这些金属和导电金属氧化物的混合物或层叠；如碘化铜和硫化铜等的无机导电材料；如聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯等的有机导电材料；以及这类材料与 ITO 的层叠。它们可以单独使用，也可以将两种或两种以上一起使用。这些材料中，优选导电金属氧化物。在生产率、高导电性、透明度等方面，特别优选 ITO。

对阳极的厚度没有特别的限制。根据所使用的材料等可以选择任何合适的厚度。优选厚度为 1-5,000nm，更优选厚度为 20-200nm。

阳极通常形成于由例如钠钙玻璃或无碱玻璃等的玻璃、透明树脂等制得的基底上。当使用玻璃作为基底时，优选涂有隔离涂料的无碱玻璃、二氧化硅、和钠钙玻璃，以防止离子从玻璃上逃离。

对基底的厚度没有特别的限制，只要它足以维持机械强度即可。当使用玻璃作为基底时，厚度通常不小于 0.2mm，优选不小于 0.7mm。

阳极最好通过以下方法形成，例如，气相沉淀法、湿膜形成法、电子束法、溅射法、反应溅射法、分子束取向（MBE）法、簇离子束法、离子电镀法、等离子体聚合法（高频激发离子电镀法）、分子层叠法、印刷法、迁移法、通过化学反应方法（如溶胶-凝胶法等）涂覆例如 ITO 等的分散体的方法等。

阳极可以进行清洁或其它处理以降低有机 EL 元件的驱动电压，或提高发光效率。作为其它处理，例如，当使用 ITO 作为阳极材料时，最好使用 UV-臭氧处理、等离子体处理等。

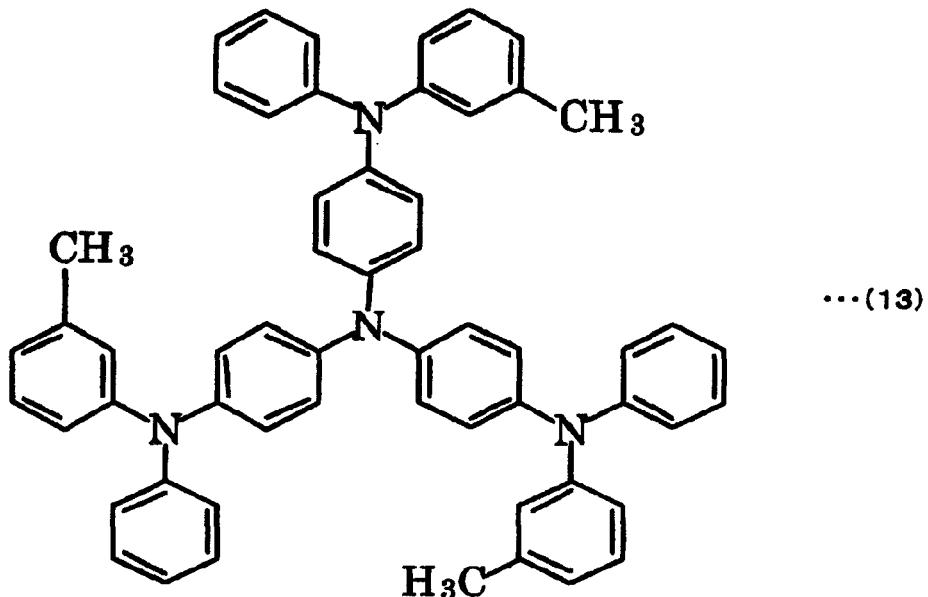
. 空穴注射层

对于空穴注射层的材料没有特别的限制，可以使用任何可以达到发明目的的材料。例如，可以使用如下列 (13) 式所示星爆式胺 (4, 4', 4''-三[3-甲基苯基(苯基)氨基]三苯基胺; m-MTDATA)、酞菁铜、聚苯胺等。

对空穴注射层的厚度没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的厚度都可以使用。例如，厚度优选约为 1-100nm。厚度更优选为 5-50nm。

空穴注射层最好通过以下方法形成，例如，气相沉淀法、湿膜形成法、电子束法、溅射法、反应溅射法、MBE 法、簇离子束法、离子电镀

法、等离子聚合法（高频激发离子电镀法）、分子层叠法、LB 法、印刷法、迁移法等。



空穴传输层

对于空穴传输层的材料没有特别的限制，可以选择任何可以达到发明目的的合适的材料。例如，可以使用芳胺化合物、咔唑、咪唑、三唑、噁唑、噁二唑、聚芳烷、吡唑啉、吡唑啉酮、苯二胺、芳胺、氨基取代的查耳酮、苯乙烯葱、芴酮、腙、芪、硅氮烷、苯乙烯胺、芳族二亚甲基化合物、卟啉化合物、聚硅烷化合物、聚(N-乙烯咔唑)、苯胺型共聚物、噻吩低聚物及聚合物、导电低聚物和如聚噻吩等的聚合物、碳膜等。需要说明的是空穴传输和发光层可以通过将作为空穴传输层的材料与作为发光层的材料混合以形成膜的方式制得。

它们可以单独使用，也可以将两种或两种以上一起使用。这些材料中，优选芳胺化合物。具体而言，更优选例如图(8)所示的N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)和N,N'-二苯基-N,N'-二-1-萘基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(α -NPD)等的芳胺。

对空穴传输层的厚度没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的厚度都可以使用。厚度通常为1-500nm。优选厚度为10-100nm。

对于空穴传输层的制备，可以使用与制备空穴注射层相同的方法，改变合适的原料和条件即可。

. 电子传输层

对于电子传输层的材料没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的材料都可以使用。例如，可以使用如(6)式所示的三(8-羟喹啉)铝(Alq)等的羟喹啉配合物、例如BA1q等的羟喹啉-氧代芳基配合物、噁二唑化合物、三唑化合物、菲咯啉化合物、茈化合物、吡啶化合物、嘧啶化合物、喹喔啉化合物、二苯基酮化合物、硝基取代的芴化合物等。需要说明的是发光和电子传输层可以通过将作为电子传输层的材料与作为发光层的材料混合以形成膜的方式制得。此外，空穴传输和发光和电子传输层可以通过进一步混入作为空穴传输层的材料以形成膜的方式制得。

对电子传输层的厚度没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的厚度都可以使用。厚度通常为1-500nm。优选厚度为10-50nm。

电子传输层可以由两层或两层以上组成。在这种情况下，优选使用具有比本发明茈化合物或二苯并茈化合物波长短的光吸收端的材料作为形成邻近有机发光层的电子传输层的材料，这是因为元件中光发射区域可以被限制在有机发光层，并且可以防止电子传输层的多余的发光。

作为具有比本发明茈化合物或二苯并茈化合物波长短的光吸收端的材料，可以列举的有羟喹啉-氧代芳基配合物、菲咯啉化合物、噁二唑化合物、三唑化合物、8-羟喹啉、以及具有这样的化合物作为配体的有机金属配合物。特别优选BA1q和如图9所示的化合物。

需要说明的是上述通式中未对各端作任何化学基团说明的三分支为叔丁基。

对于电子传输层的制备，可以使用与制备空穴注射层相同的方法，改变合适的原料和条件即可。

. 电子注射层

对于电子注射层的材料没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的材料都可以使用。例如，可以优选使用如氟化锂等的碱金属氟化

物、如氟化锶等的碱土金属氟化物等。对电子注射层的厚度没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的厚度都可以使用。厚度通常为0.1-10nm。优选厚度为0.5-2nm。

电子注射层最好通过，例如，气相沉积法、电子束法、溅射法等的方法制得。

. 阴极

对于阴极的材料没有特别的限制，根据与邻近阴极的例如上述电子传输层或发光层的层或分子的粘合性、电离电位、稳定性等，任何合适的材料都可以使用。例如可以使用金属、合金、金属氧化物、导电化合物、其混合物等。

作为阴极材料的具体例子，可以列举的有碱金属（例如Li、Na、K、Cs等）、碱土金属（例如Mg、Ca等）、金、银、铅、铝、钠钾合金或上述金属的混合物；锂铝合金或金属混合物；镁银合金或金属混合物、例如铟和镓等的稀土金属和其合金等。它们可以单独使用，或将两种或两种以上一起使用。在这些材料中，功函为4eV或更小的材料更为合适。铝、锂铝合金或金属混合物、镁银合金或金属混合物等更为优选。

对阴极的厚度没有特别的限制，根据用作电极的材料，可以选择任何合适的厚度。厚度优选为1-10,000nm。厚度更优选为20-200nm。

阳极优选通过以下方法形成，例如，气相沉淀法、湿膜形成法、电子束法、溅射法、反应溅射法、MBE法、簇离子束法、离子电镀法、等离子体聚合法（高频激发离子电镀法）、印刷法、迁移法等。

当使用了两种或多种材料作为阴极时，各种材料可以同时进行气相沉积以形成合金电极或类似物。预先准备的合金也可以通过气相沉积形成合金电极或类似物。

. 其它层

本发明的有机EL元件可以含有为不同目而经合适选择的其它层。作为其它层，最适合列举的例如，空穴阻隔层、防护层等。

空穴阻隔层位于发光层和电子传输层之间。当有机EL元件含有空穴阻隔层时，从阳极传输而来的空穴被空穴阻隔层阻隔，以使从阴极传

输而来的电子通过空穴阻隔层并到达发光层，从而使电子和空穴在发光层有效地再结合。由此，可以防止空穴和电子在有机薄膜层而非发光层中的再结合，有效地实现用于本发明的发光颜料的发光。这在颜色纯度等方面很有利。对空穴阻隔层的材料没有特别的限制。根据用途，可以在与用于电子传输层相同的材料中选择合适的材料。

对空穴阻隔层的厚度没有特别的限制，任何可以实现发明目的的合适的厚度都可以选择。厚度通常为约 1-500nm。优选厚度为 10-50nm。空穴阻隔层可以由单层结构组成。也可以由层叠结构组成。

空穴阻隔层优选通过以下方法形成，例如，气相沉淀法、湿膜形成法、电子束法、溅射法、反应溅射法、MBE 法、簇离子束法、离子电镀法、等离子体聚合法（高频激发离子电镀法）、分子层叠法、LB 法、印刷法、迁移法等。

防护层是保护有机 EL 元件不受环境影响的层，用来封装由上述相应各层组成的叠层。对于防护层的材料没有特别的限制，任何可以达到发明目的的合适的材料都可以使用。例如，优选的材料是能够防止促使有机 EL 元件退化的如水和氧气等的分子和物质对有机 EL 元件的侵扰。

作为防护层的材料，可以列举的例如，如 In、Sn、Cu、Al、Ti 和 Ni 等的金属、如 MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃ 和 TiO₂ 等的金属氧化物、如 SiN 和 SiN_xO_y 等的氮化物、如 MgF₂、LiF、AlF₃ 和 CaF₂ 等的金属氟化物、聚乙烯、聚丙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚酰亚胺、聚脲、聚（四氟乙烯）、聚（一氯三氟乙烯）、聚（二氯二氟乙烯）、一氯三氟乙烯和二氯二氟乙烯的共聚物、由含有四氟乙烯和至少一种共聚单体的单体混合物共聚得到的共聚物、在共聚物主链上具有环状结构的含氟共聚物、吸水率为 1wt.% 或更多的吸湿性材料、吸水率为 0.1wt.% 或更少的防潮材料等。

防护层优选通过以下方法形成，例如，气相沉淀法、湿膜形成法、溅射法、反应溅射法、MBE 法、簇离子束法、离子电镀法、等离子体聚合法（高频激发离子电镀法）、印刷法、迁移法等。

此处，需要说明的是尽管有机发光层可以根据已知方法形成，但是

最好用以下方法形成，例如，如真空气相沉淀法等的气相沉淀法、湿膜形成法、MBE 法、簇离子束法、分子层叠法、LB 法、印刷法、迁移法等。这些方法中，优选气相沉淀法，这是因为可以以很低的成本通过一个简单的步骤有效地形成所述层，没有任何的有机溶剂，这样就不会造成废料处理的问题。然而，当发光层在单层结构中形成，例如，作为空穴传输和发光和电子传输层等时，湿膜形成法也适用。

对气相沉淀法没有特别的限制，可以从已知方法中选择任何可以达到发明目的的合适的方法。可以采用例如，真空气相沉淀法、耐热气相沉淀法、化学气相沉淀法、物理气相沉淀法等。作为化学气相沉淀法，可以列举的有，例如，等离子体 CVD 法、激光 CVD 法、热 CVD 法、气源 CVD 法等。

作为湿膜形成法，也可以在溶剂中将基料和/或含有聚合物的粘合剂等，与本发明的荧光材料混合，通过如自旋涂覆法、喷墨法、蘸涂法和叶片涂覆法等的湿膜形成法形成涂层。在这种情况下，当将上述用作空穴传输层和电子传输层的材料同时混入溶剂中形成膜以改善有机发光层的电荷传输性能时，空穴传输层和电子传输层的功能可以被赋予到有机发光层上，以使一层兼具空穴传输和有机发光层、有机发光和电子传输层以及空穴传输和有机发光和电子传输层的功能。

对于用于这些情况下的粘合剂，可以列举的有，聚（乙烯咔唑）、聚碳酸酯、聚（氯乙烯）、聚苯乙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚酯、聚砜、聚（亚苯基氧化物）、聚丁二烯、烃类树脂、酮类树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、聚（醋酸乙烯）、ABS 树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、不饱和的聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、有机硅树脂等。

使用了本发明有机 EL 元件的有机 EL 显示器具有很高的发光效率。该有机 EL 元件不但可以用于钝态基体面板也可以用于活化基体面板（参见，例如，“Nikkei Electronics”，2000 年 3 月 13 日，第 765 卷，第 55-62 页）。

为了实现基色有机 EL 显示，有下列方法：分别发射出红色、绿色和蓝色三色的有机 EL 元件部分置于基底上的三基色光发射法；白色发

光有机 EL 元件的白色光通过滤色器被分为三原色的白色光发射法；以及蓝色发光有机 EL 元件的蓝色光通过荧光颜料层转变为红色和绿色光的基色转变法（参见，例如，“Monthly Display”，2000 年 9 月，第 33-37 页）。这些方法中，当单独使用或作为辅料时，含有本发明的茈化合物和二苯并茈化合物中一种或两种的荧光材料，在有机 EL 显示器中可以被很好地用作通过三基色发光法发射红色光的有机 EL 元件部分。

对于用三基色发光法的面板，必须有有机 EL 元件部分，分别发射红色光、绿色光和蓝色光。下面组合是发光元件部分的例子：

. 蓝色发光元件部分

ITO（阳极）/α-NPD（空穴传输层）/DPVBi/A1q（电子传输和发光层）/A1-Li（阴极）。

. 绿色发光元件部分

ITO（阳极）/α-NPD（空穴传输层）/ A1q（电子传输和发光层）/A1-Li（阴极）。

. 红色发光元件部分

一种本发明二取代茈化合物或四取代二苯并茈化合物单独使用或作为辅料的结构（参见实施例）。

根据本发明的有机 EL 元件既可以用于钝态基体显示器也可以用于活化基体显示器。图 15 示出了根据本发明的有机 EL 元件用于钝态基体显示器的例子。图 15 示出了阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极结构的例子。在图 15 中，含有由 ITO 制得的阳极 2、空穴传输层 3、有机发光层 4、电子传输层 5 和由金属制得的阴极 6 的有机 EL 元件，顺次地层叠于玻璃基底 1 上。由 ITO 制得的阳极 2 为行电极，由金属制得的阴极 6 为列电极。在该图中，红色发光器 7、绿色发光器 8 和蓝色发光器 9 是通过改变用作有机发光层 4 的有机发光层形成材料而物化的。

图 16 示出了根据本发明的有机 EL 元件用于活化基体显示器的例子。图 16 也示出了阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极结构的例子。在图 16 中，含有驱动电路 21、TFT 电路（薄膜晶体管）电

路 22、由 ITO 制得的阳极 2、空穴传输层 3、有机发光层 4、电子传输层 5 和由金属制得的阴极 6 的有机 EL 元件，顺次地层叠于玻璃基底 1 上。在该图中，红色发光器 7、绿色发光器 8 和蓝色发光器 9 也是通过改变用作有机发光层 4 的有机发光层形成材料而物化的。

下面详细说明本发明的实施例。

[合成实施例 1]

(合成如图 10 所示的双-(二-对-甲苯基氨基苯乙烯基) 芳(化合物 1))

一当量的芳和二当量的溴在硝基苯中反应得到二溴芳。

接着，在一摩尔份的二溴芳中，加入 2.2 摩尔份的反-2-(4-氯苯基)乙烯硼酸、5 摩尔份 2mol/L 碳酸钠水溶液和 0.06 摩尔份四(三苯基膦)钯(0)。将这些混合物加热并回流，以苯作为溶剂反应三小时，然后提纯得到二-[反-2-(4-氯苯基)乙烯基]芳。在一摩尔份的二-[反-2-(4-氯苯基)乙烯基]芳中，加入 2.2 摩尔份的二-对-甲苯基胺、5 摩尔份叔-丁醇钠、0.005 摩尔份醋酸钯和 0.02 摩尔份三(叔丁基)膦。将这些混合物加热并回流，以邻二甲苯为溶剂反应三小时。

冷却后，在反应溶液中加入甲醇，洗涤由此得到的沉淀物并从 THF-甲醇中重结晶得到粗产物。

将粗产物在真空下通过升华纯化得到目标产物。

从纯化产物的质谱中，可以确定分子量为 846，这证实了得到的是二取代芳化合物的目标产物。

该化合物在光照射下在如丙酮或二甲苯等的常规溶剂中发射出强烈的红色荧光。

[合成实施例 2]

(合成如图 11 所示的双-(4,4'-二甲氧基二苯胺基苯乙烯基) 芳(化合物 2))

除了用 4,4'-二甲氧基二苯胺代替合成实施例 1 中的二-对-甲苯基胺以外，该目标化合物通过与合成实施例 1 相同的步骤合成。该化合物在光照射下在如丙酮或二甲苯等的常规溶剂中发射出强烈的红色荧光。

[实施例 1]

(制造多层有机 EL 元件)

多层有机 EL 元件按如下方法制造：用化合物 1 作为发光层。具体而言，根据图 17，用水、丙酮、以及异丙醇清洗其上连有 ITO 电极 2 的玻璃基底 1。用真空气相沉淀装置 (1.33×10^{-4} Pa，基底的温度保持在室温)，在基底上沉积得到 50nm 厚的 α -NPD 层作为空穴传输层 3。再顺次地在其上沉淀 20nm 厚的化合物 1 层作为发光层 4、沉积 30nm 厚的 Alq 层作为电子传输层 5、以及 50nm 厚的由 Al-Li 合金 (Li: 0.5wt.%) 制得的阴极 6。当在元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 5v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $760\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 2]

除了通过同时气相沉淀化合物 1 和 1, 3, 6, 8-四(二苯胺基) 芴 (TDPAPY) (化合物 1 与 TDPAPY 的气相沉淀速率比为 10: 90) 代替仅由化合物 1 作为发光层以外，可以用与实施例 1 相同的步骤形成有机 EL 元件。

当在元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $1,680\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 3]

除了通过同时气相沉淀化合物 1 和 Alq (化合物 1 与 Alq 的气相沉淀速率比为 10: 90) 以代替仅由化合物 1 作为发光层以外，可以用与实施例 1 相同的步骤形成有机 EL 元件。

当在元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $980\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 4]

除了用化合物 2 代替化合物 1 作为发光层的发光材料以外，用与实施例 2 相同的步骤形成有机 EL 元件。

当在元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 1,660cd/m² 的红光。

[合成实施例 3]

(合成如图 12 所示的四-(二-对-甲苯基氨基)二苯并芘(化合物 3))

一当量的二苯并芘和四当量的溴在硝基苯中反应得到四溴二苯并芘。

对于四溴二苯并芘的芳胺化，可以采用如“Tetrahedron Letters”，1998 年第 39 卷第 2367 页中描述的从卤代芳基化合物得到三芳胺的一般性合成步骤。即：在 1 摩尔份的四溴二苯并芘中，加入 4 摩尔份的 3-甲基二苯基胺、8 摩尔份的叔丁醇钠、0.001 摩尔份的醋酸钯以及 0.004 摩尔份的三(叔丁基)膦。这些混合物在 130℃ 下以邻二甲苯为溶剂反应三小时。

冷却后，反应混合物用水洗涤数次，蒸馏掉邻二甲苯，用甲醇洗涤油性残留物。然后从 THF-甲醇中重结晶得到粗产物。粗产物在真空下通过升华得到纯化产物。

从纯化产物的质谱中，可以确定分子量为 1,056，从而证实了得到的是四取代二苯并芘化合物的目标产物。该化合物在光照射下在如丙酮和二甲苯的常规溶剂中发射出强烈的红色荧光。

[合成实施例 4]

(合成如图 13 所示的四(N-苯基-1-萘胺基)二苯并芘(化合物 4))

除了用 N-苯基-1-萘胺代替合成实施例 3 中的 3-甲基二苯基胺以外，该目标化合物可以通过与合成实施例 3 相同的步骤合成。该化合物在光照射下在如丙酮和二甲苯等的常规溶剂中发射出强烈的红色荧光。

[合成实施例 5]

(合成如图 14 所示的四(4,4' -二甲氧基二苯胺基)二苯并芘(化合物 5))

除了用 4,4' -二甲氧基二苯基胺代替合成实施例 3 中的 3-甲基二

苯基胺以外，该目标化合物可以通过与合成实施例 3 相同的步骤合成。该化合物在光照射下在如丙酮和二甲苯等的常规溶剂中发射出强烈的红色荧光。

[实施例 5]

(制造多层有机 EL 元件)

多层有机 EL 元件的制造如下：用化合物 3 作为有机发光层。

用水、丙酮、和异丙醇清洗其上连有 ITO 电极的玻璃基底。用真空气相沉淀装置 (1.33×10^{-4} Pa, 基底的温度保持在室温)，形成层叠的各层。

具体而言，如图 17 所示，顺次在带有 ITO 电极 2 的玻璃基底 1 上沉积 50nm 厚的 α -NPD 层作为空穴传输层 3、沉淀 20nm 厚的化合物 3 层作为有机发光层 4、沉淀 30nm 厚的 Alq 层作为电子传输层 5、以及沉淀 50nm 厚的由 Al-Li 合金 (Li: 0.5wt.%) 制得的阴极 6。

当在有机 EL 元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 5v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $680\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 6]

除了通过同时气相沉淀化合物 3 和 1, 3, 6, 8-四(二苯胺基)茈 (TDPAPY) 代替仅由化合物 3 作为发光层以外，用与实施例 5 相同的步骤形成有机 EL 元件。

化合物 3 与 TDPAPY 的气相沉淀速率比为 10: 90。

当在有机 EL 元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $1,990\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 7]

除了通过同时气相沉淀化合物 3 和 Alq 代替仅由化合物 3 作为发光层以外，用与实施例 5 相同的步骤形成有机 EL 元件。

化合物 3 与 Alq 的气相沉淀速率比为 10: 90。

当在有机 EL 元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电

压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $1,080\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 8]

除了用化合物 4 代替化合物 3 作为发光层的发光材料以外，用与有效实施例 6 相同的步骤形成有机 EL 元件。

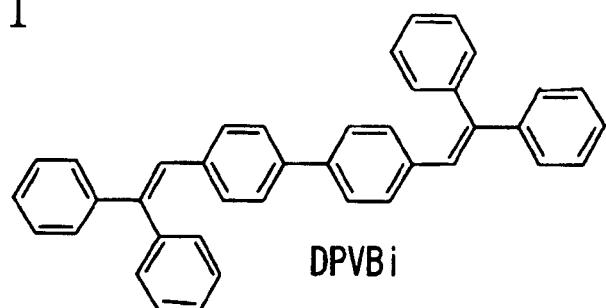
当在有机 EL 元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $1,730\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[实施例 9]

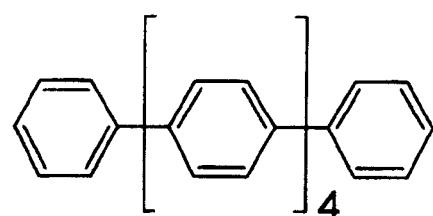
除了用化合物 5 代替化合物 3 作为发光层的发光材料以外，用与实施例 6 相同的步骤形成有机 EL 元件。

当在有机 EL 元件上作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al-Li 间加上电压，可以在 3v 或更高的电压下观察到发射出红光，电压为 10v 时可以观察到发射出亮度为 $2,070\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

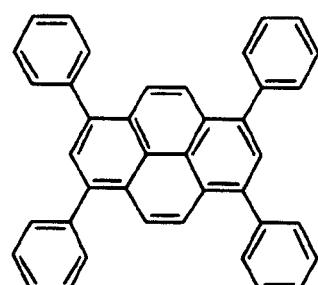
图1



DPVBi



对-倍半苯基



1,3,8,10-四苯基芘

图 2

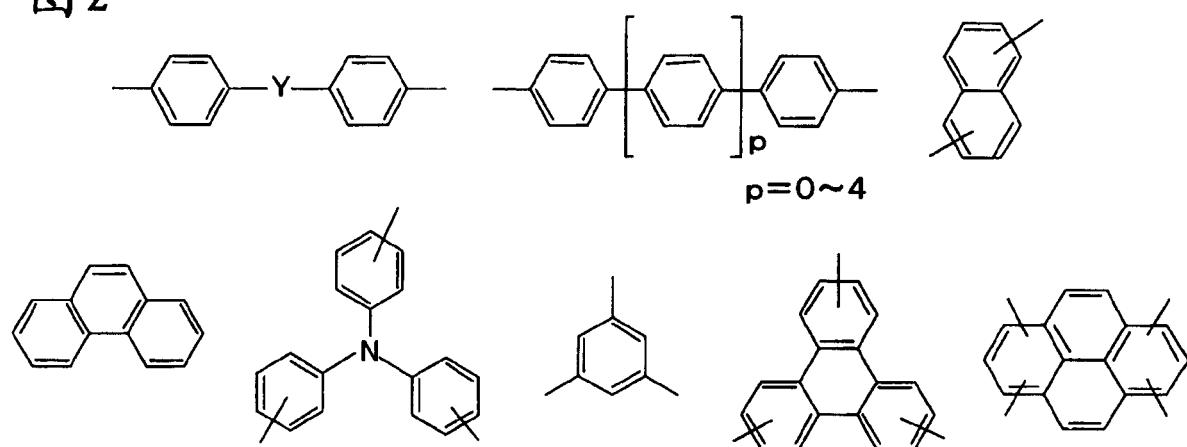
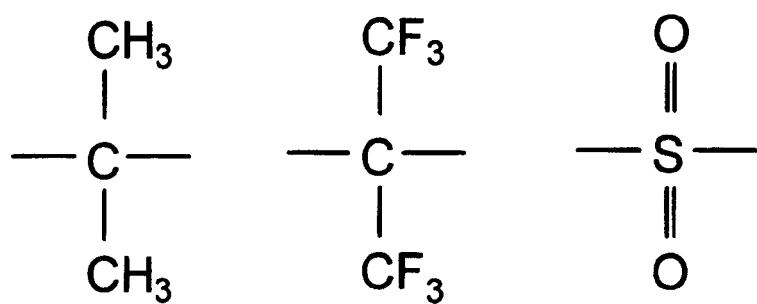


图 3



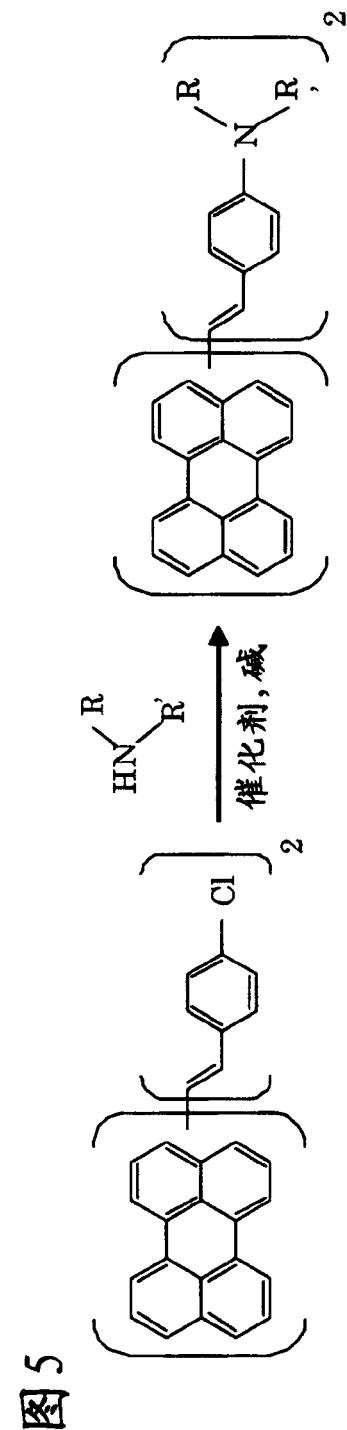
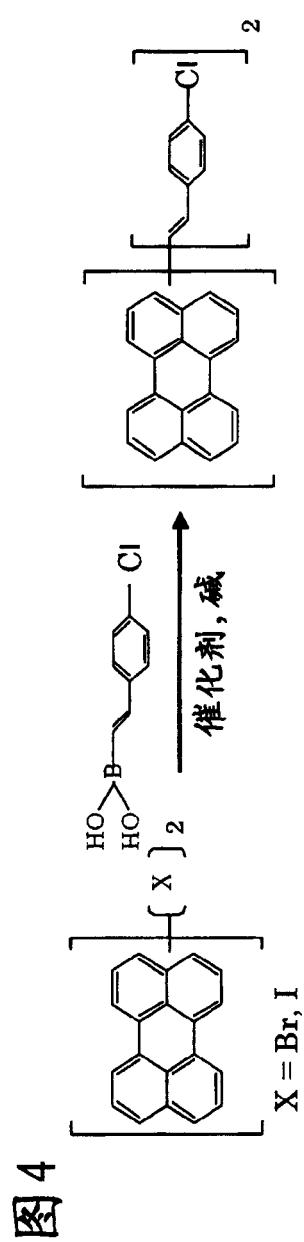


图 6

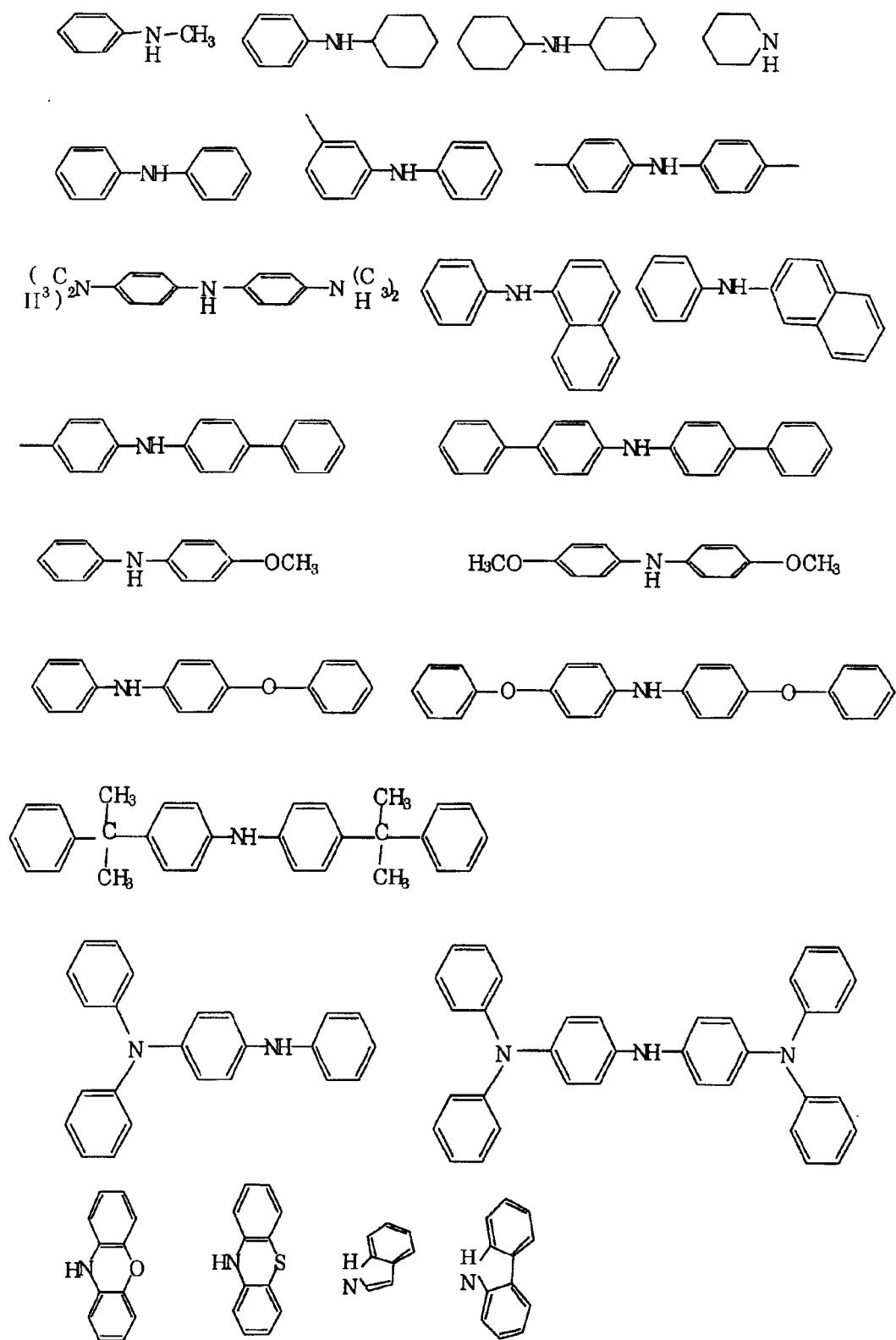


图 7

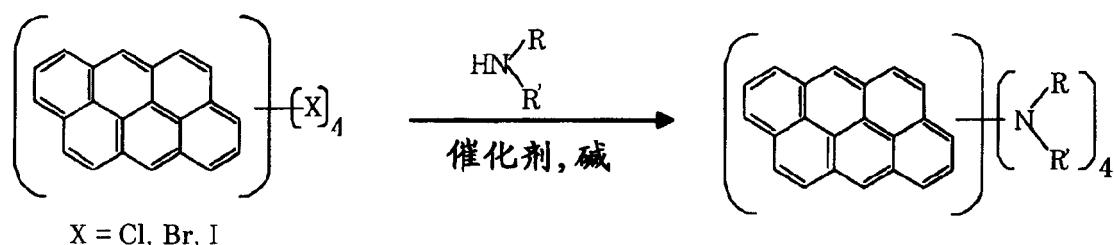


图 8

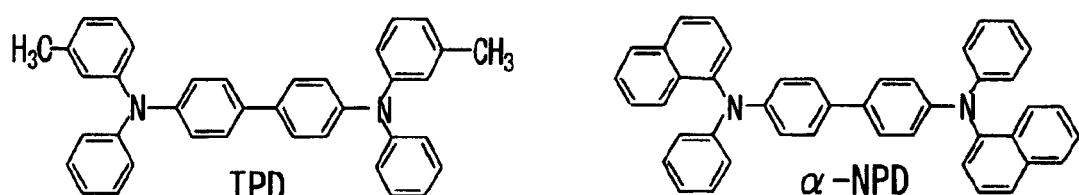


图 9

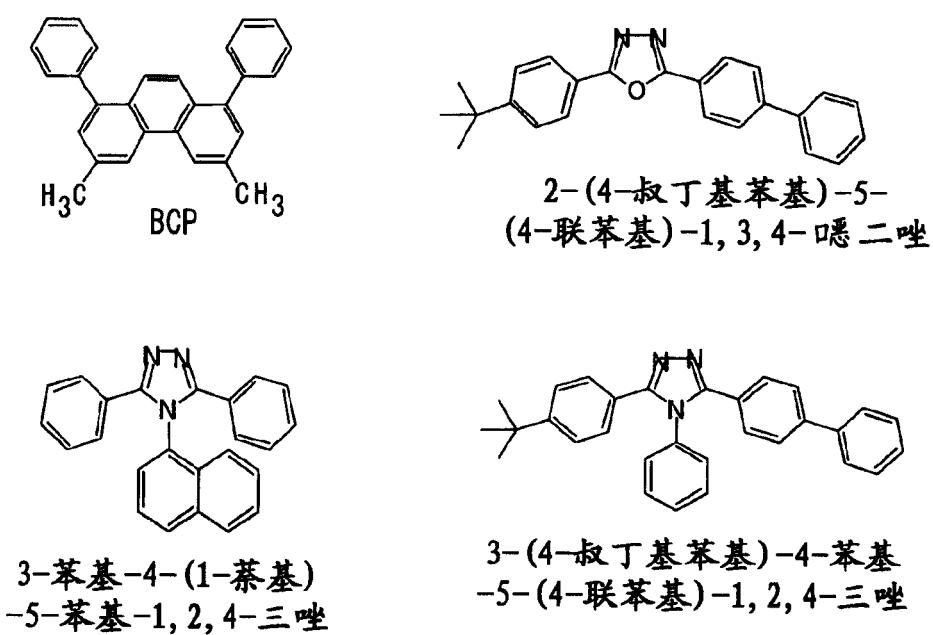


图 10

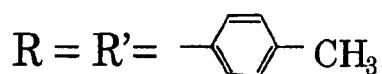
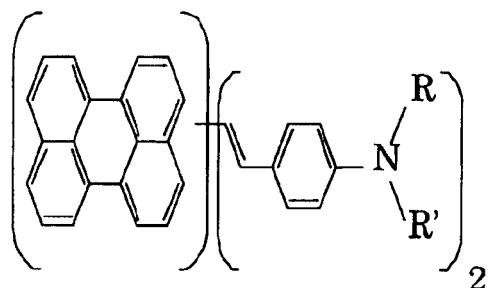


图 11

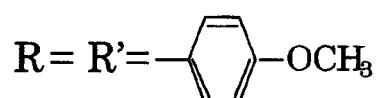
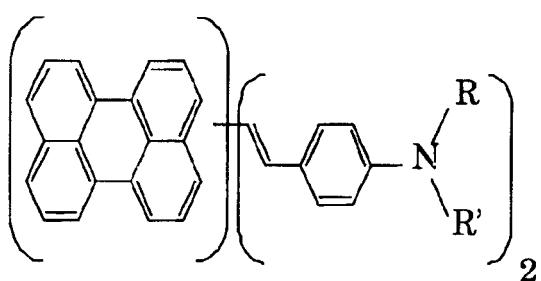


图 12

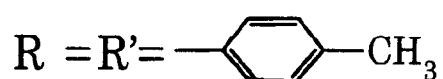
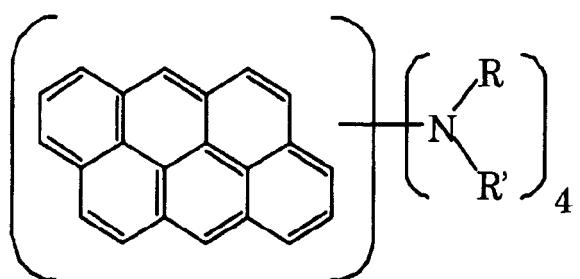


图13

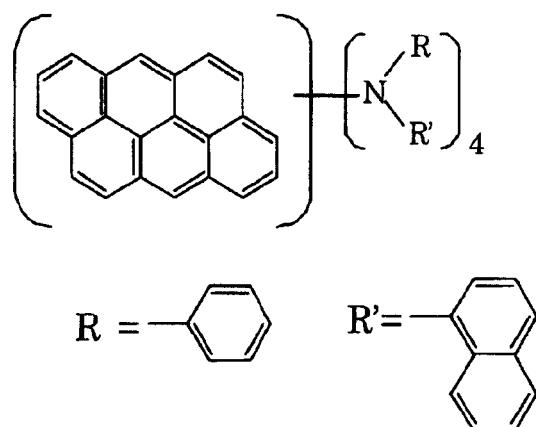


图14

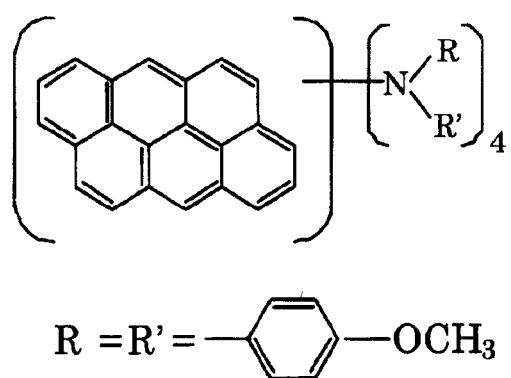


图15

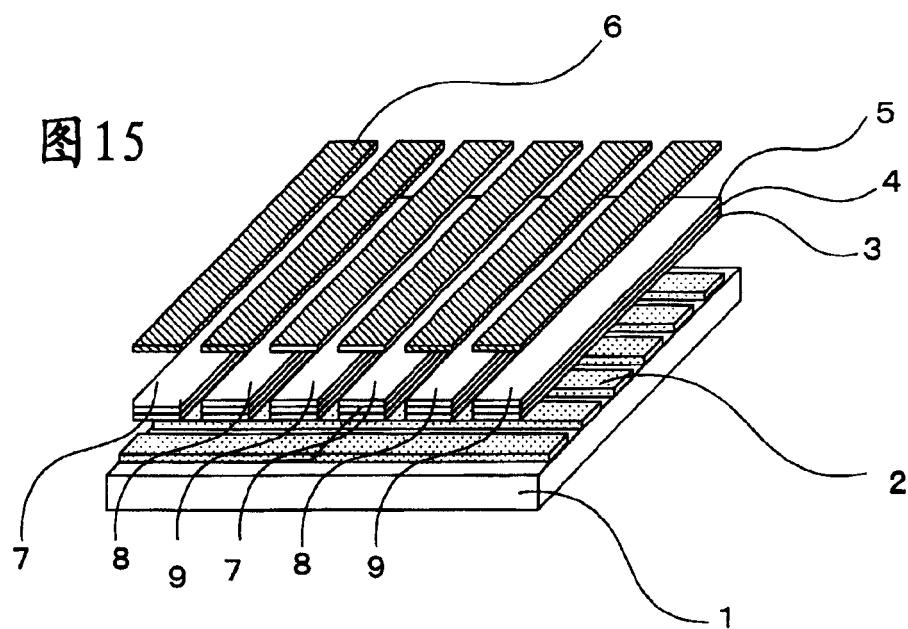


图16

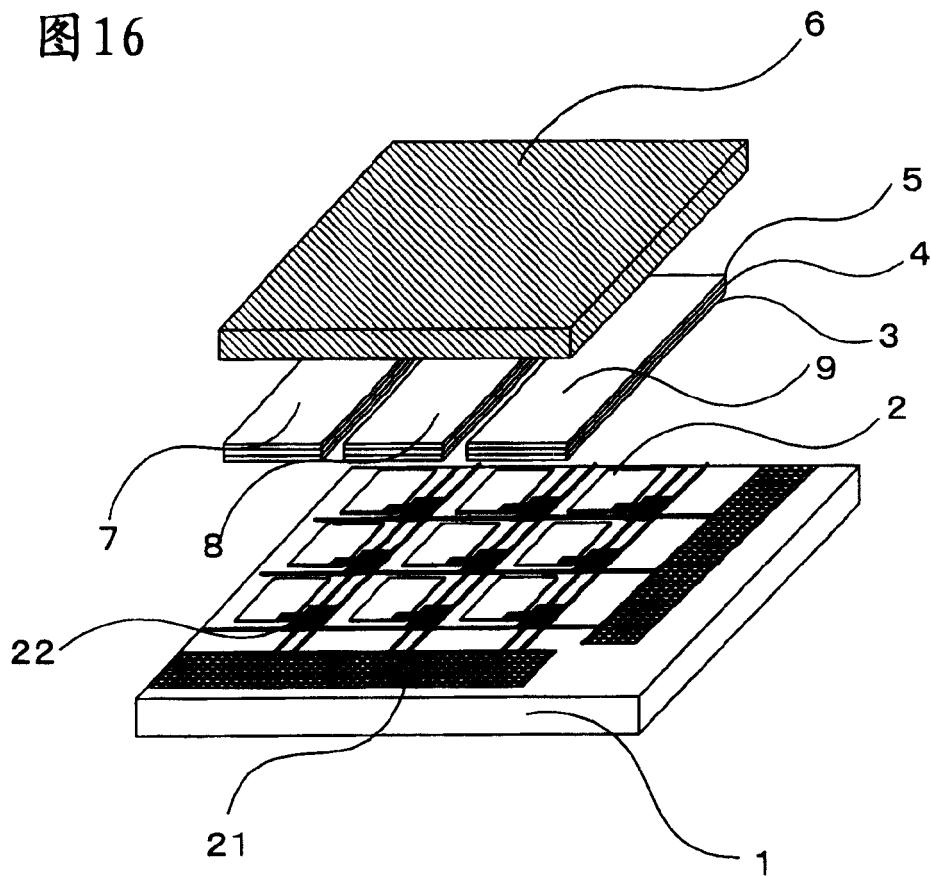
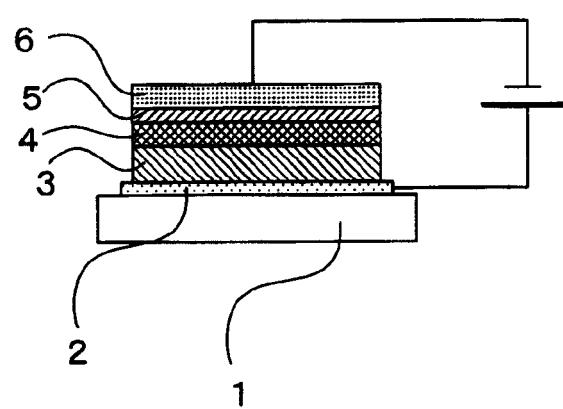


图17



专利名称(译)	荧光材料、有机电致发光元件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	CN1609163A	公开(公告)日	2005-04-27
申请号	CN200410034818.1	申请日	2004-04-14
[标]申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
[标]发明人	外山弥		
发明人	外山弥		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09B57/008 H01L51/006 Y10S428/917 H01L51/0054 H01L51/0052 C09B57/00 H01L51/005 C09K11/06 C09B3/14 H01L51/0062 C09B57/001 H01L51/0059 H01L2251 /308 H05B33/14 H01L51/0081 H01L51/0056 H01L51/0055		
代理人(译)	任宗华		
优先权	2003305621 2003-08-29 JP		
其他公开文献	CN1329354C		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

提供了一种在阳极和阴极之间具有有机发光层的有机电致发光元件，其中有机发光层含有，一种含有特殊化学结构的茋化合物和特殊化学结构的二苯并茋化合物中的一种或两种的荧光材料作为有机发光层形成材料。一种当单独使用或作为辅料使用时可以以高色纯度和高发光效率发射红光的荧光材料、一种具有高发光效率的有机EL元件、以及一种具有高发光效率的高性能有机EL显示器得以实现。

