



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101548408 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200880000794. 4

C07C 261/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 14

C09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

186912/2007 2007. 07. 18 JP

(56) 对比文件

JP 2005-215677 A, 2005. 08. 11, 全文.

CN 1756450 A, 2006. 04. 05, 全文.

JP 2000-196140 A, 2000. 07. 14, 全文.

WO 2007/077766 A1, 2007. 07. 12, 说明书第
[0013]-[0111] 段、附图 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 03. 24

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2008/062675 2008. 07. 14

Wolfgang Frank and Rudolf Gompper.

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/011327 JA 2009. 01. 22

ELECTRON-RICH AND ELECTRON-POOR PENTALENE
DERIVATIVES. 《Tetrahedron Letters》.

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

Pergamon Journals Ltd., 1987, 第 28 卷 (第 27
期), 3083-3086.

地址 日本国东京都

Wolfgang Frank and Rudolf Gompper.

(72) 发明人 森下浩延

ELECTRON-RICH AND ELECTRON-POOR PENTALENE
DERIVATIVES. 《Tetrahedron Letters》.(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021Pergamon Journals Ltd., 1987, 第 28 卷 (第 27
期), 3083-3086.

代理人 朱丹

审查员 张念国

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

C07C 255/35 (2006. 01)

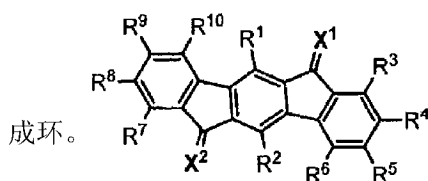
权利要求书 11 页 说明书 40 页 附图 1 页

(54) 发明名称

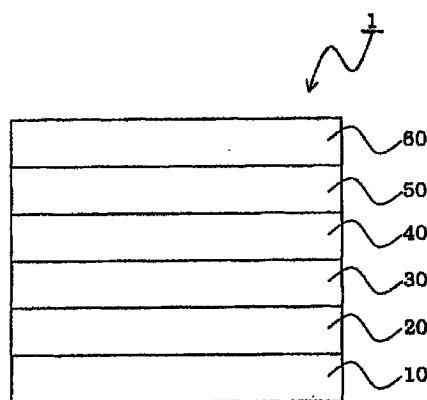
有机电致发光元件用材料及有机电致发光元
件

(57) 摘要

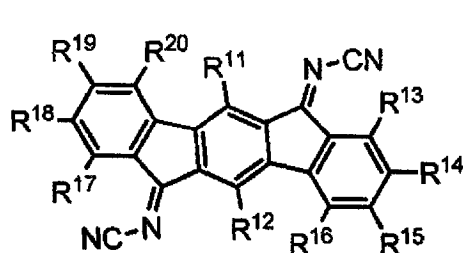
一种有机电致发光元件用材料, 其含有由下
式 (I) 表示的茚并芴二酮衍生物, 式 (I) 中, X^1 、 X^2
彼此相同或不同, 是特定的二价基团中的任一个,
 $R^1 \sim R^{10}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、烷基、芳
基、杂环、卤原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,
另外, $R^3 \sim R^6$ 或者 $R^7 \sim R^{10}$ 分别可以互相结合形



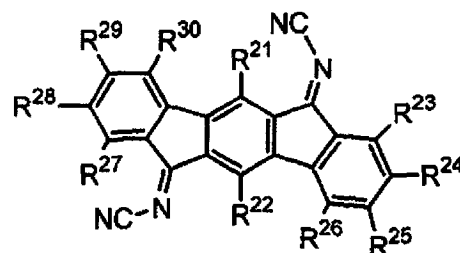
(I)



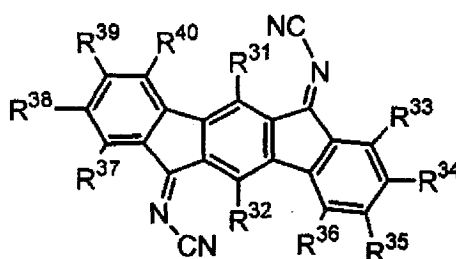
1. 一种有机电致发光元件用材料,其含有由下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 或 (III) 表示的茚并芴二酮衍生物,



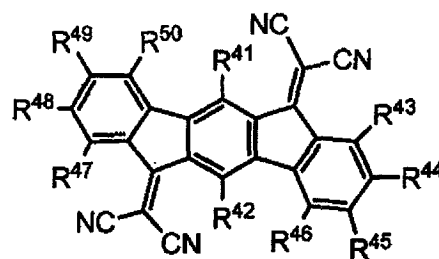
(IIa)



(IIb)



(IIc)



(III)

式中, $R^{11} \sim R^{50}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、烷基、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,

所述烷基、芳基、杂环、氟烷基、烷氧基、芳氧基可以由取代基进一步取代,

其中,不包括 $R^{11} \sim R^{50}$ 全部为氢原子的情况, $R^{11} \sim R^{50}$ 可以分别结合形成环。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料,其中,在乙腈溶液中的还原电位为 $-1.0V$ 以上,在此,还原电位以 $vsFc^+/Fc$ 表示,其中, Fc 表示二茂铁。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光元件用材料,其为空穴注入材料。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料,其中, $R^{11} \sim R^{50}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,

所述芳基、杂环、氟烷基、烷氧基、芳氧基可以由取代基进一步取代,

其中,不包括 $R^{11} \sim R^{50}$ 全部为氢原子的情况。

5. 根据权利要求1或4所述的有机电致发光元件用材料,其中,

所述取代基选自卤素原子、氰基、烷基、芳基、氟代烷基以及杂环基中的一种以上。

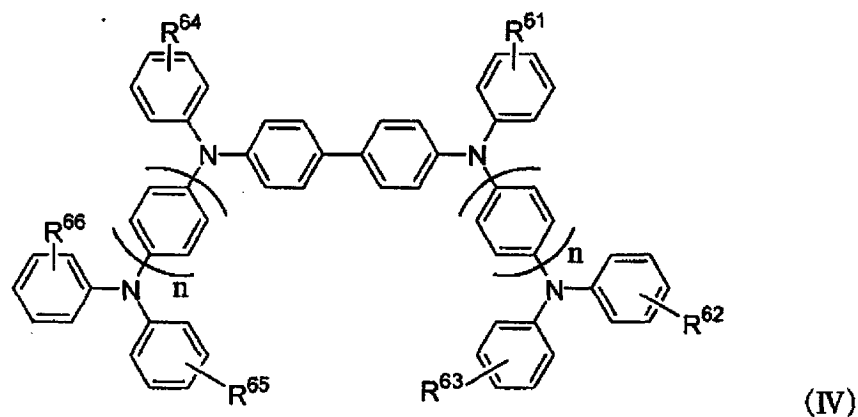
6. 一种有机电致发光元件,其中,

在阳极和阴极之间具有有机薄膜层,

所述有机薄膜层是从阳极侧依次含有空穴注入层、空穴传输层、发光层以及电子传输层的层叠体,

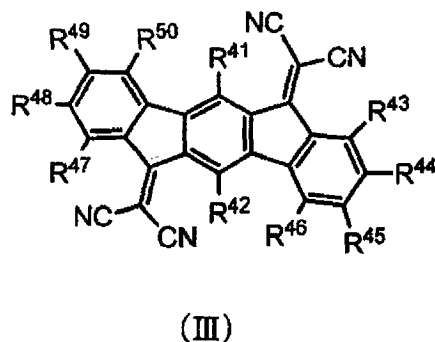
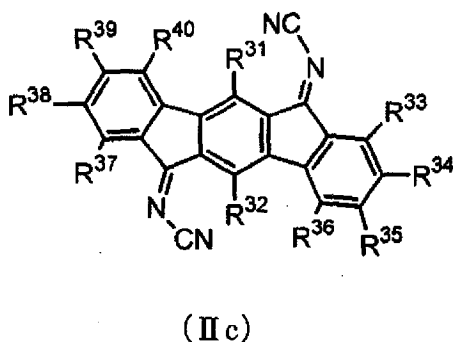
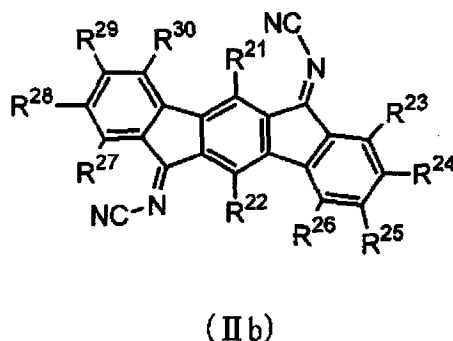
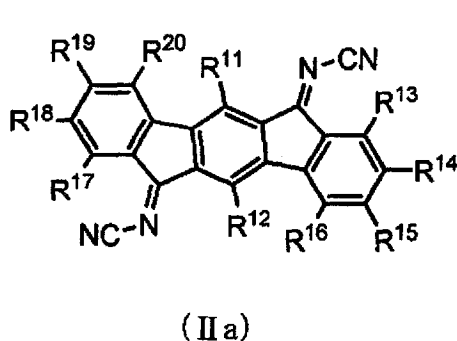
所述空穴注入层含有权利要求1~5中任一项所述的有机电致发光元件用材料。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,所述空穴注入层进一步含有由下式 (IV) 表示的苯二胺化合物,



式中, $R^{61} \sim R^{66}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、卤原子、三氟甲基、烷基、芳基或杂环, 或者与键合的苯基一起形成萘骨架、咪唑骨架或茚骨架, n 为 1 或 2。

8. 一种由下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 或 (III) 表示的茚并茚二酮衍生物, 其中,



式中, $R^{11} \sim R^{50}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、烷基、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,

所述烷基、芳基、杂环、氟烷基、烷氧基、芳氧基可以被取代基所取代,

其中, 不包括 $R^{11} \sim R^{50}$ 全部为氢原子的情况, $R^{11} \sim R^{50}$ 可以分别结合形成环。

9. 根据权利要求 8 所述的茚并茚二酮衍生物, 其中, $R^{11} \sim R^{50}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,

所述芳基、杂环、氟烷基、烷氧基、芳氧基可以被取代基所取代,

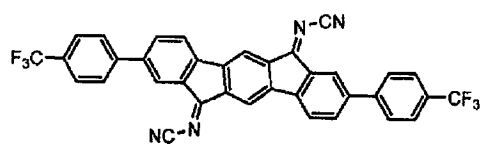
其中, 不包括 $R^{11} \sim R^{50}$ 全部为氢原子的情况。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的茚并茚二酮衍生物, 其中,

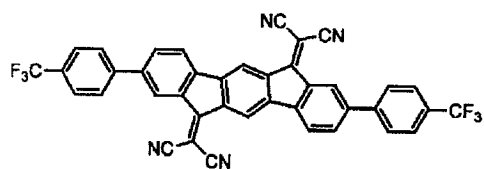
所述取代基选自卤素原子、氰基、烷基、芳基、氟代烷基以及杂环基中的一种以上。

11. 根据权利要求 8 或 9 所述的茚并茚二酮衍生物, 其中,

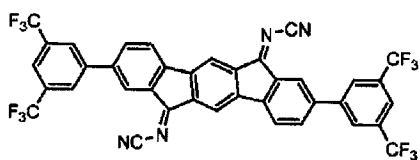
所述茚并茚二酮衍生物为下述 (A-1) ~ (A-89) 中任一项所述的化合物,



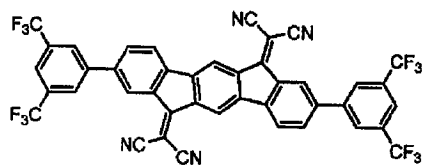
(A-1)



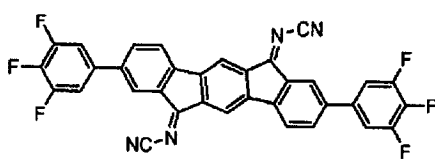
(A-2)



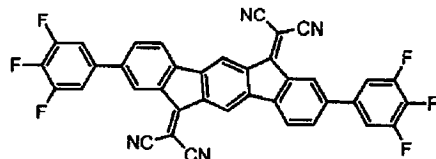
(A-3)



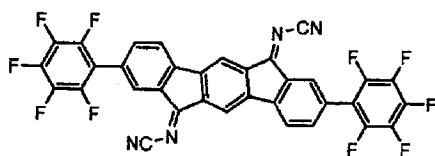
(A-4)



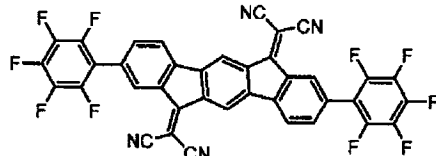
(A-5)



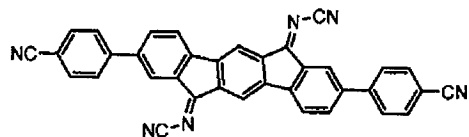
(A-6)



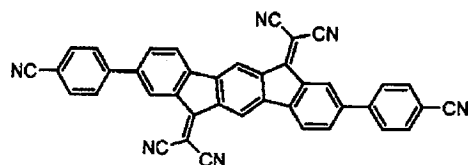
(A-7)



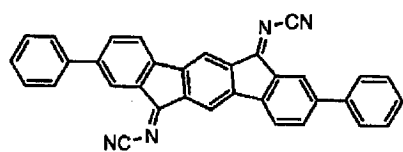
(A-8)



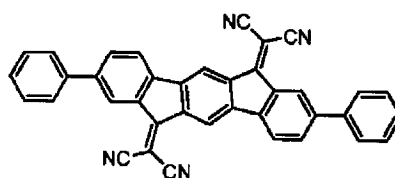
(A-9)



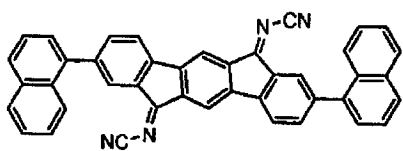
(A-10)



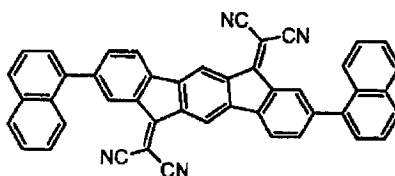
(A-11)



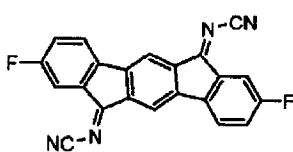
(A-12)



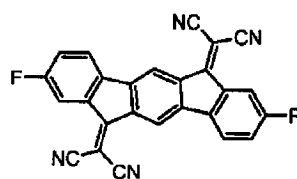
(A-13)



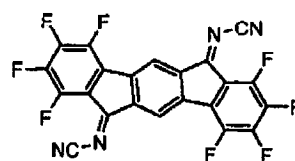
(A-14)



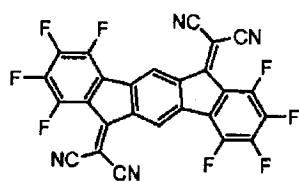
(A-15)



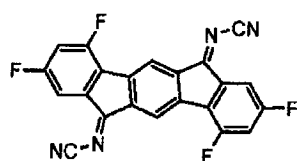
(A-16)



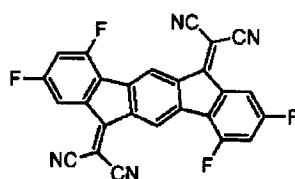
(A-17)



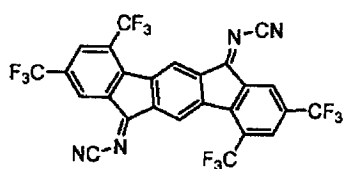
(A-18)



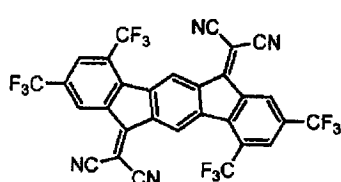
(A-19)



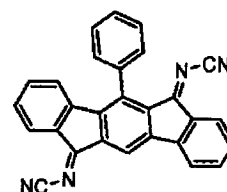
(A-20)



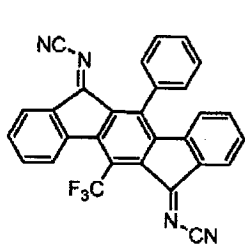
(A-21)



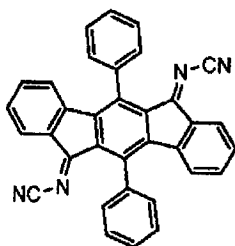
(A-22)



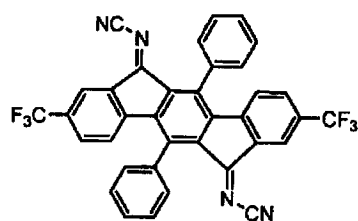
(A-23)



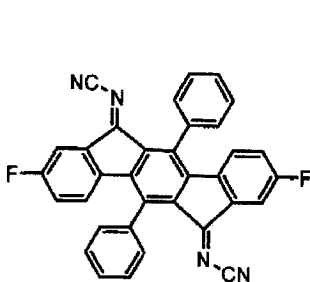
(A-24)



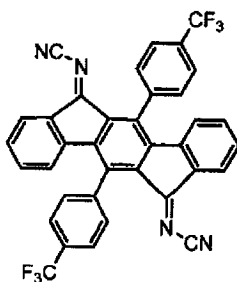
(A-25)



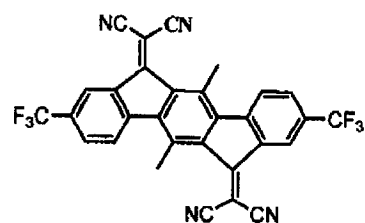
(A-26)



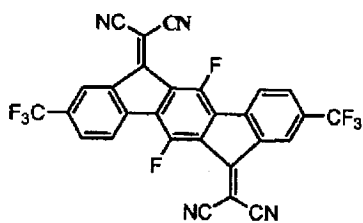
(A-27)



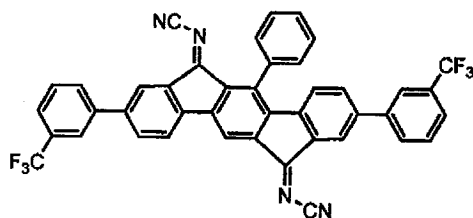
(A-28)



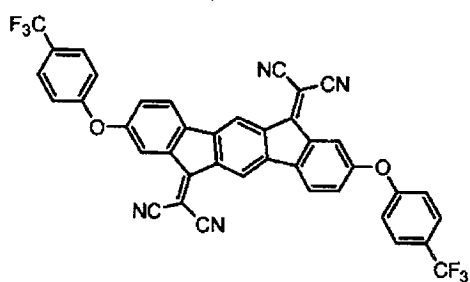
(A-29)



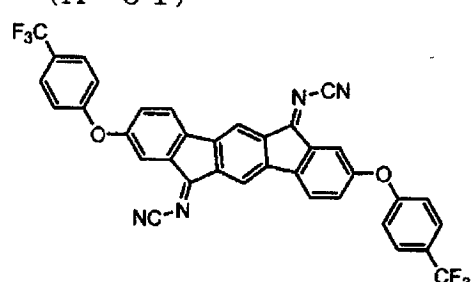
(A-30)



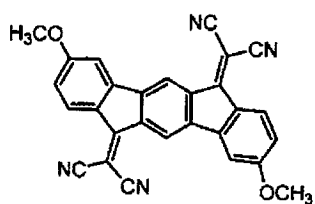
(A-31)



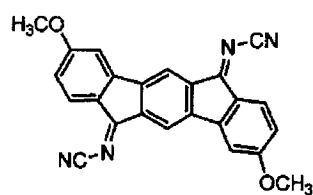
(A-32)



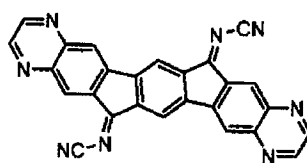
(A-33)



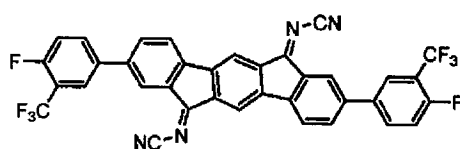
(A-34)



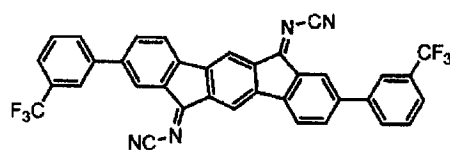
(A-35)



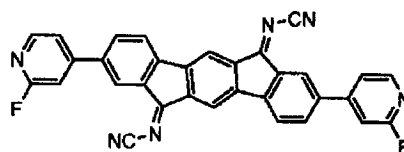
(A-37)



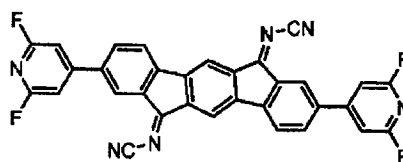
(A-39)



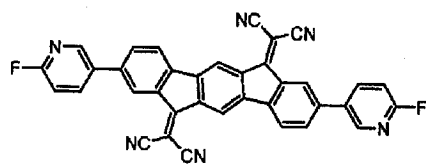
(A-41)



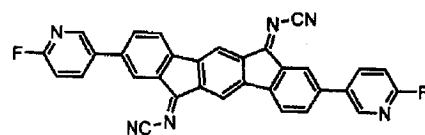
(A-43)



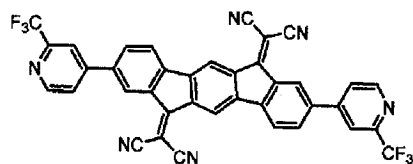
(A-45)



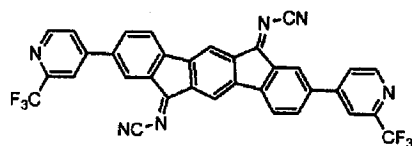
(A-46)



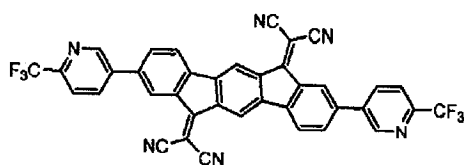
(A-47)



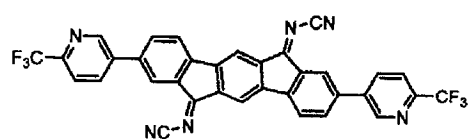
(A-48)



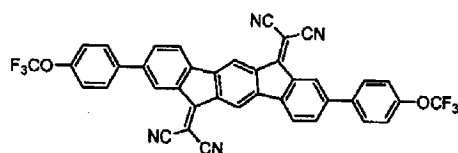
(A-49)



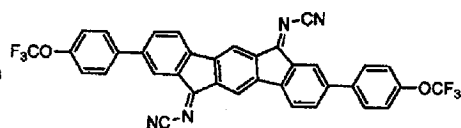
(A-50)



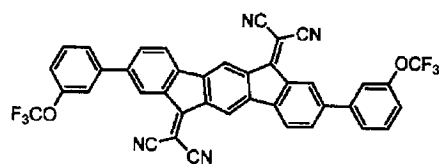
(A-51)



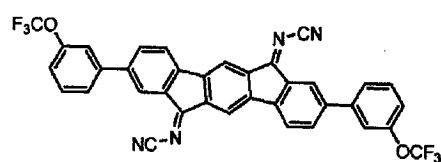
(A-52)



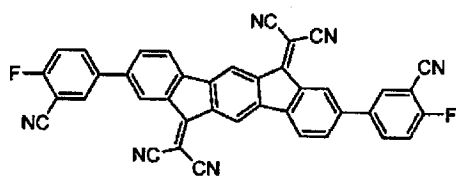
(A-53)



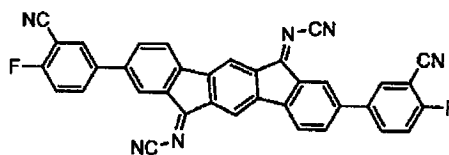
(A-54)



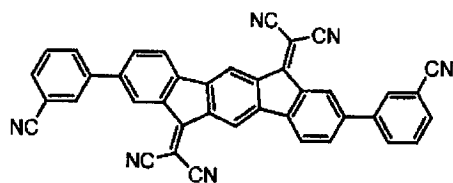
(A-55)



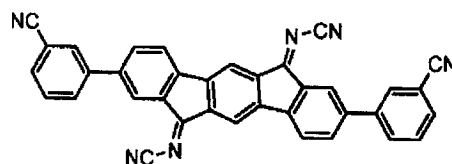
(A-56)



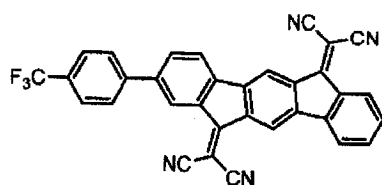
(A-57)



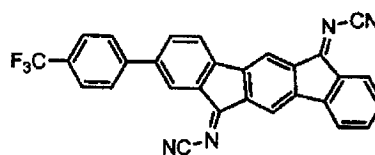
(A-58)



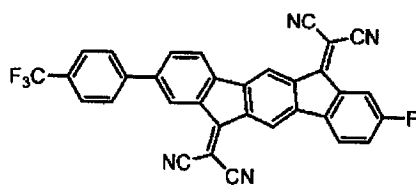
(A-59)



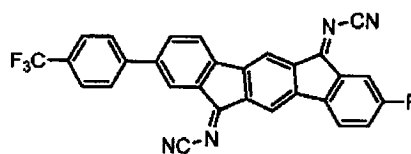
(A-60)



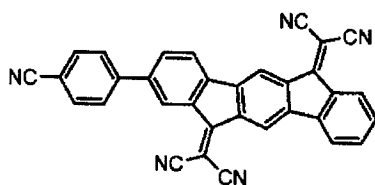
(A-61)



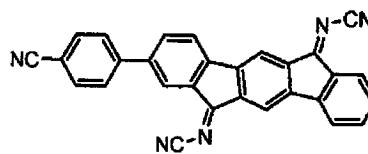
(A-62)



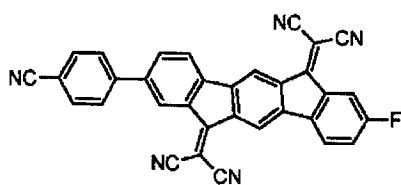
(A-63)



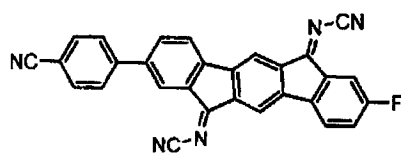
(A-64)



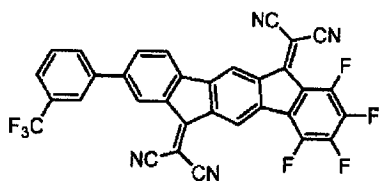
(A-65)



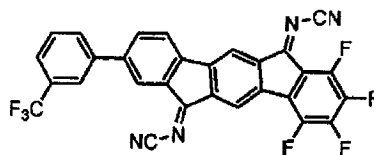
(A-66)



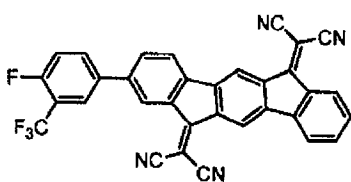
(A-67)



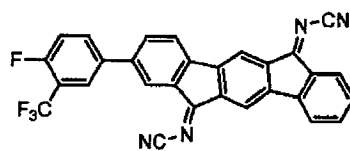
(A-68)



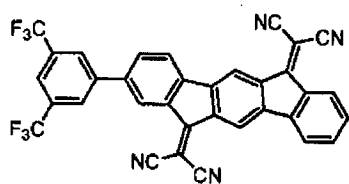
(A-69)



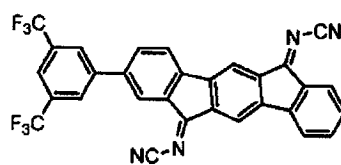
(A-70)



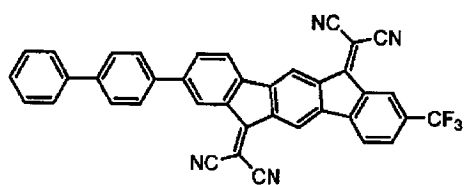
(A-71)



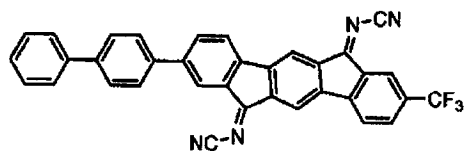
(A-72)



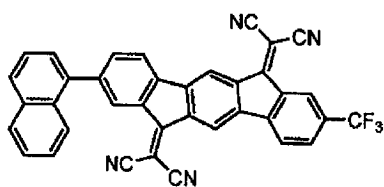
(A-73)



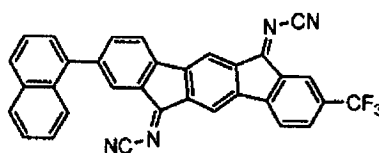
(A-74)



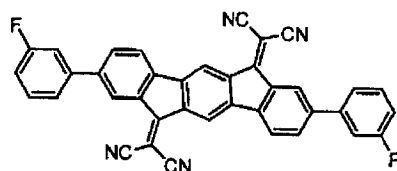
(A-75)



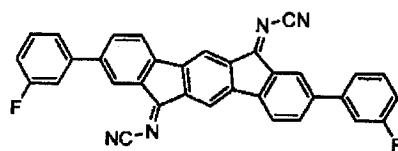
(A-76)



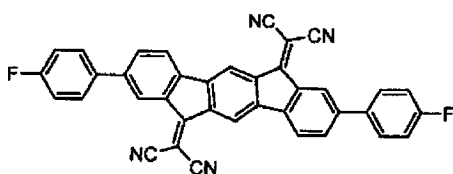
(A-77)



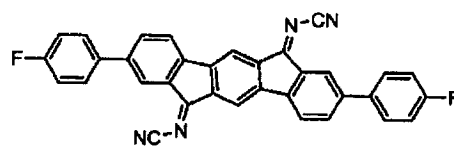
(A-78)



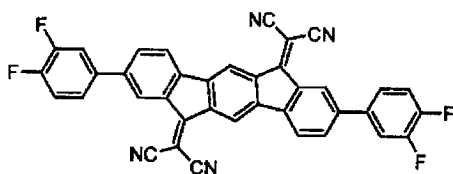
(A-79)



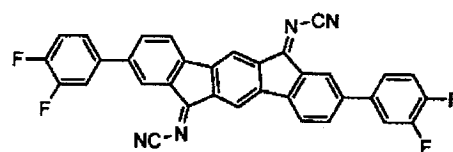
(A-80)



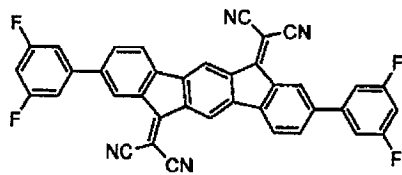
(A-81)



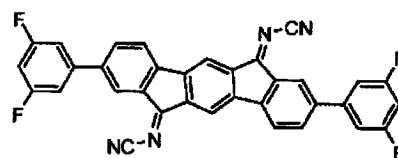
(A-82)



(A-83)



(A-84)



(A-85)

有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件用材料及使用其的有机电致发光元件。

背景技术

[0002] 有机电致发光元件（以下有时将“电致发光”简略记为“EL”）是利用以下原理的自发光元件，所述原理为：通过施加电场，利用由阳极注入的空穴和由阴极注入的电子的复合能，荧光物质进行发光。

[0003] 自从由イーストマン・コダック公司的 C. W. Tang 等研究的根据层叠型元件的低电压驱动有机 EL 元件的报道发表以来，关于以有机材料作为构成材料的有机 EL 元件的研究积极开展起来。

[0004] Tang 等报道的有机 EL 元件为，在发光层具有三（8-羟基喹啉铝）、在空穴传输层具有三苯基二胺衍生物(layer)的层叠结构。作为层叠结构的优点，可以列举：可以提高向发光层的空穴注入效率；可以阻挡由阴极注入的电子，提高通过复合生成的激子的生成效率；以及可以将发光层内生成的激子封闭等。

[0005] 作为有机 EL 元件的层叠结构，熟知有：空穴传输（注入）层、电子传输性发光层的 2 层型、或者空穴传输（注入）层、发光层、电子传输（注入）层的 3 层型等。在这样的层叠型结构元件中，为了提高注入的空穴和电子的复合效率，在元件结构或形成方法上正在进行研究。

[0006] 以往，作为用于有机 EL 元件的空穴传输材料，已知有：芳香族二胺衍生物、或芳香族稠环二胺衍生物。

[0007] 但是，在空穴传输材料中使用了这些芳香族二胺衍生物的有机 EL 元件中，为了得到充分的发光亮度，需要提高施加电压，因此，产生元件寿命降低或消耗电力增大等问题。

[0008] 作为这些问题的解决方法，提出了在有机 EL 元件的空穴注入层中掺入路易斯（Lewis）酸等电子接受性化合物的方法（专利文献 1～7 等）。但是，专利文献 1～4 中使用的电子接受性化合物存在以下问题：在有机 EL 元件的制造工序中操作上不稳定，或者在有机 EL 元件驱动时，耐热性等的稳定性不足，寿命下降等。

[0009] 另外，作为在专利文献 3、5～7 等中例示的电子接受性化合物的四氟四氰基醌二甲烷（TCNQF₄），其分子量小，另外，通过由氟取代，其升华性高，在用真空蒸镀来制造有机 EL 元件时，可能会在装置内扩散，污染装置或元件。

[0010] 专利文献 1：日本特开 2003-031365 号公报

[0011] 专利文献 2：日本特开 2001-297883 号公报

[0012] 专利文献 3：日本特开 2000-196140 号公报

[0013] 专利文献 4：日本特开平 11-251067 号公报

[0014] 专利文献 5：日本特开平 4-297076 号公报

[0015] 专利文献 6：日本特表 2004-514257 号公报

[0016] 专利文献 7：US2005/0255334A1

[0017] 本发明是鉴于上述课题而进行的,其目的在于提供适宜的电子接受性材料作为有机 EL 元件的构成材料。

发明内容

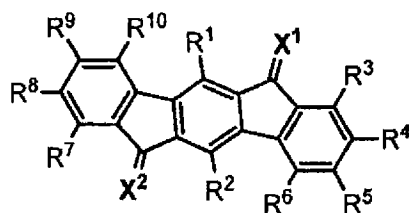
[0018] 本发明人进行了深入的研究,结果着眼于茚并芴二酮骨架。这些化合物即使在将醌部位转换成二氰基亚甲基或氰基亚氨基时,其立体障碍也小,保持分子平面性,热稳定,升华温度高,也可以通过蒸镀来制造有机 EL 元件。另外,由于在分子内具有 2 个醌部位,因此电子接受性也高。另外,通过引入特定的取代基,可以提高电子接受性或者变化结晶性。例如,由于未取代的茚并芴二酮骨架的结晶性高,因此,在增厚膜厚时有可能因结晶化而产生泄露电流等。因此,在有机 EL 元件制造时,可以通过制成薄膜或者混合胺类化合物等空穴传输材料来抑制结晶化。另外,在增厚膜厚来使用的情况下,或者在根据元件的制作条件结晶化成为问题的情况下,可以采用通过在茚并芴二酮骨架中引入苯基等体积高的取代基来改变结晶状态的衍生物。

[0019] 将具有这些特征的本发明的茚并芴二酮衍生物适用于有机 EL 元件、特别适用于空穴注入层时,发现可以实现驱动电压的低电压化和长寿命化、抑制电压上升。

[0020] 根据本发明,提供以下的有机 EL 元件用材料。

[0021] 1. 一种有机电致发光元件用材料,其含有由下式 (I) 表示的茚并芴二酮衍生物,

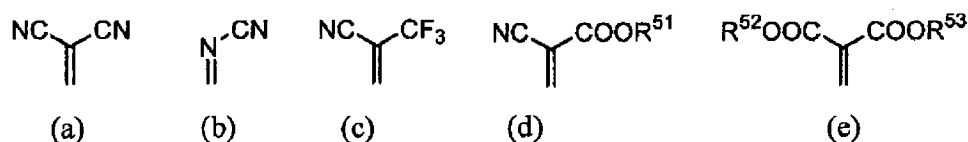
[0022]



(I)

[0023] 式中, X^1 、 X^2 彼此相同或不同,是下述 (a) ~ (e) 所示的二价基团中的任一个, $R^1 \sim R^{10}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、烷基、芳基、杂环、卤原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,另外, $R^3 \sim R^6$ 或者 $R^7 \sim R^{10}$ 分别可以互相结合形成环,

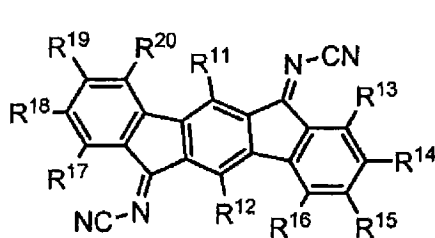
[0024]



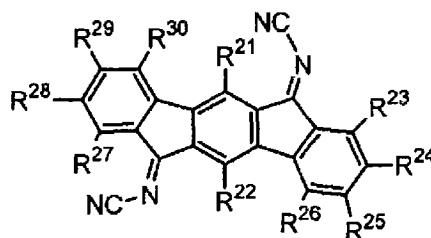
[0025] 式中, $R^{51} \sim R^{53}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、氟烷基、烷基、芳基或杂环基, R^{52} 与 R^{53} 可以互相结合形成环。

[0026] 2. 根据 1 所述的有机电致发光元件用材料,其中,所述茚并芴二酮衍生物含有至少一种以上的由下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 或 (III) 表示的任一种化合物,

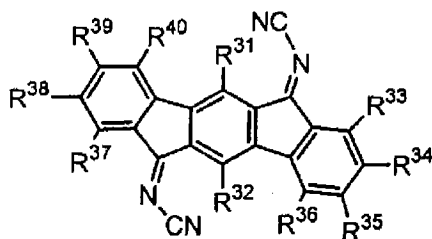
[0027]



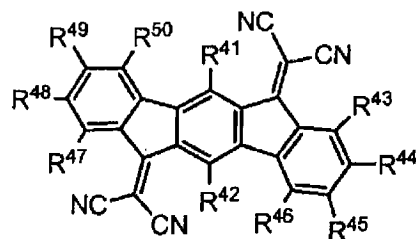
(II a)



(II b)



(II c)



(III)

[0028] 式中, $R^{11} \sim R^{50}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、烷基、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基, 其中, 不包括 $R^{11} \sim R^{50}$ 全部为氢原子的情况, $R^{11} \sim R^{50}$ 可以各自结合形成环。

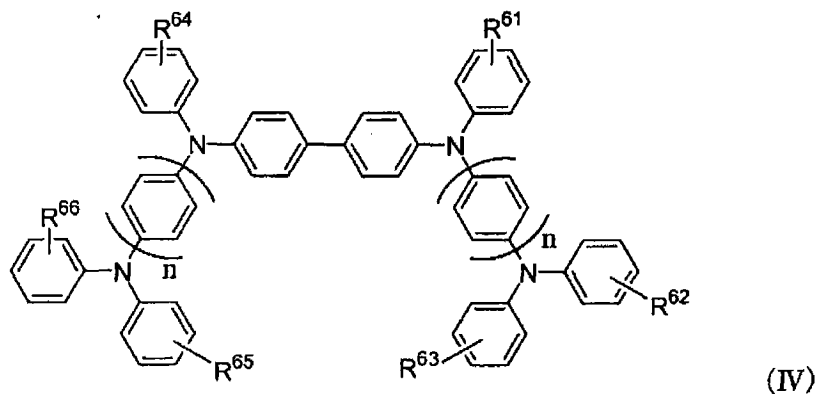
[0029] 3. 根据 1 或 2 所述的有机电致发光元件用材料, 其中, 在乙腈溶液中的还原电位为 $-1.0V$ (vs Fe^+/Fe ; 在此 Fe 表示二茂铁) 以上。

[0030] 4. 根据 1 ~ 3 中任一项所述的有机电致发光元件用材料, 其为空穴注入材料。

[0031] 5. 一种有机电致发光元件, 其中, 在阳极和阴极之间具有有机薄膜层, 所述有机薄膜层是从阳极侧依次含有空穴注入层、空穴传输层、发光层以及电子传输层的层叠体, 所述空穴注入层含有 1 ~ 4 中任一项所述的有机电致发光元件用材料。

[0032] 6. 根据 5 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述空穴注入层进一步含有由下式 (IV) 表示的苯二胺化合物,

[0033]

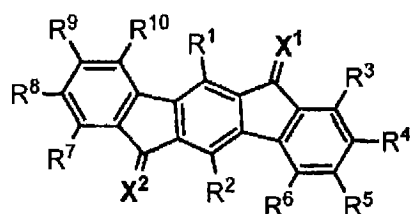


(IV)

[0034] 式中, $R^{61} \sim R^{66}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、卤原子、三氟甲基、烷基、芳基或杂环, 或者可以与键合的苯基一起形成萘骨架、咪唑骨架或茚骨架, n 为 1 或 2。

[0035] 7. 由下式 (I) 表示的茚并茚二酮衍生物,

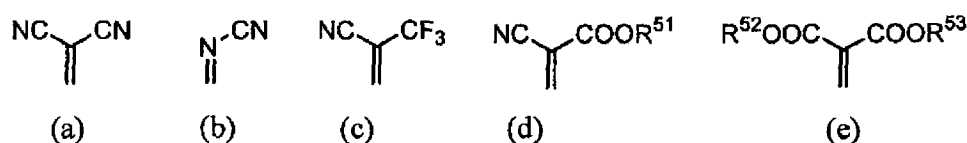
[0036]



(I)

[0037] 式中, X¹、X² 彼此相同或不同, 是下述 (a) ~ (e) 所示的二价基团中的任一个, R¹ ~ R¹⁰ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、烷基、芳基、杂环、卤原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基, R³ ~ R⁶ 或者 R⁷ ~ R¹⁰ 分别可以互相结合形成环,

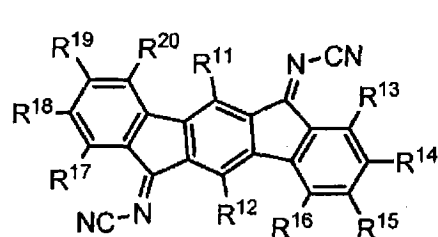
[0038]



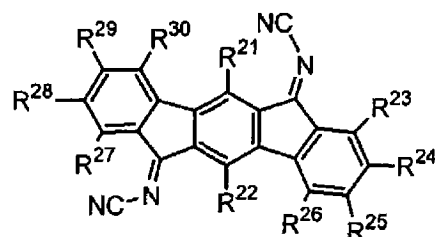
[0039] 式中, R⁵¹ ~ R⁵³ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、氟烷基、烷基、芳基或杂环基, R⁵² 与 R⁵³ 可以互相结合形成环。

[0040] 8. 根据 7 所述的茚并芴二酮衍生物, 其为由下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 或 (III) 表示的任一种化合物,

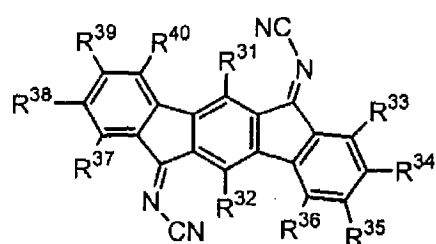
[0041]



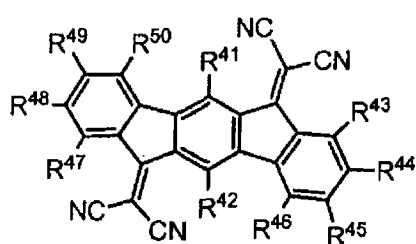
(IIa)



(IIb)



(IIc)



(III)

[0042] 式中, R¹¹ ~ R⁵⁰ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、烷基、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基, 其中, 不包括 R¹¹ ~ R⁵⁰ 全部为氢原子的情况, R¹¹ ~ R⁵⁰ 可以分别结合形成环。

[0043] 根据本发明, 可以提供一种新型的有机 EL 元件用材料。另外, 可以提供能在低电压下驱动、且长寿命的有机 EL 元件。

附图说明

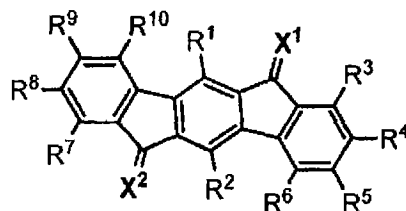
[0044] 图 1 是表示本发明的有机 EL 元件的一个实施方式的概略截面图。

具体实施方式

[0045] 首先对本发明的有机 EL 元件用材料进行说明。

[0046] 本发明的有机 EL 元件用材料,含有由下式 (I) 表示的茚并芴二酮衍生物,

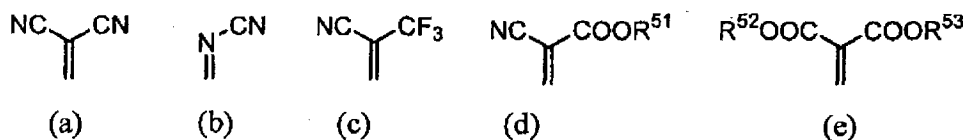
[0047]



(I)

[0048] 式中, X^1 、 X^2 彼此相同或不同,是下述 (a) ~ (e) 所示的二价基团中的任一个, $R^1 \sim R^{10}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、烷基、芳基、杂环、卤原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基,另外, $R^3 \sim R^6$ 或者 $R^7 \sim R^{10}$ 分别可以互相结合形成环,

[0049]



[0050] 式中, $R^{51} \sim R^{53}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、氟烷基、烷基、芳基或杂环基, R^{52} 与 R^{53} 可以互相结合形成环

[0051] 作为由 $R^1 \sim R^{10}$ 表示的卤原子,可以列举:氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0052] 作为烷基的例子,可以列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基等。

[0053] 作为芳基的例子,可以列举:苯基、联苯基、萘基、氟代苯基、三氟甲基苯基等。

[0054] 作为氟烷基的例子,可以列举:三氟甲基、五氟乙基、全氟环己基、全氟金刚烷基等。

[0055] 作为烷氧基的例子,可以列举:甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基等。

[0056] 作为芳氧基的例子,可以列举:苄氧基、五氟苄氧基、4-三氟甲基苄氧基等。

[0057] 作为杂环的例子,可以列举:吡啶、吡嗪、呋喃、咪唑、苯并咪唑、噻吩等。

[0058] 另外,由 $R^1 \sim R^{10}$ 表示的烷基、芳基、氟烷基或者杂环可以由各种取代基进一步取代。这些取代基可以与上述列举的卤原子、氰基、烷基、芳基、氟烷基或者杂环相同。另外,由 $R^{51} \sim R^{53}$ 表示的氟烷基、烷基、芳基或者杂环基也同样。

[0059] 另外, $R^3 \sim R^6$ 或者 $R^7 \sim R^{10}$ 分别彼此结合形成环。作为环的例子,可以列举:苯环、萘环、吡嗪环、吡啶环、呋喃环等。

[0060] 同样, R^{52} 与 R^{53} 可以互相结合形成环。

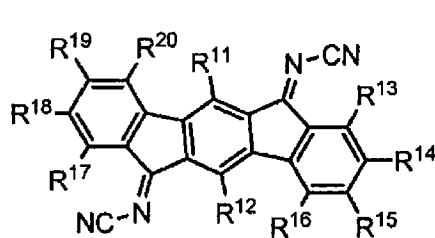
[0061] 通过具有式 (I) 表示的结构,可以提高化合物的耐热性、升华性等的稳定性和电子接受性。该化合物具有电子接受性,并且耐热性优异,也可以进行升华精制,因此能够高纯度化。通过在有机 EL 元件中使用,可以降低元件的驱动电压,并且可以提高寿命。另外,

在元件的制造时,由于不会在成膜装置内部飞散,因此也不会污染成膜装置或有机 EL 元件。

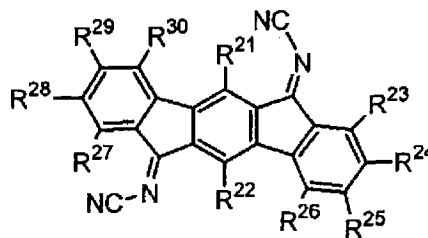
[0062] 因此,适宜作为有机 EL 元件用材料、特别是空穴注入材料。

[0063] 由上式 (I) 表示的化合物,优选为由下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 或 (III) 表示的任一种化合物。

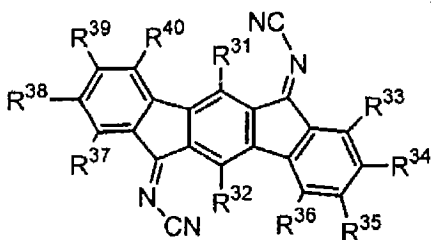
[0064]



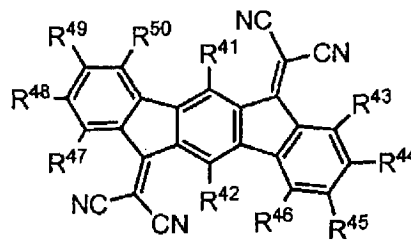
(IIa)



(IIb)



(IIc)



(III)

[0065] 式中, $R^{11} \sim R^{50}$ 分别彼此相同或不同, 为氢原子、烷基、芳基、杂环、氟原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基, 其中, 不包括 $R^{11} \sim R^{50}$ 全部为氢原子的情况, $R^{11} \sim R^{50}$ 可以分别结合形成环。

[0066] 由 $R^{11} \sim R^{50}$ 表示的烷基、芳基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或者杂环的例子与上述 $R^1 \sim R^{10}$ 的情况相同。

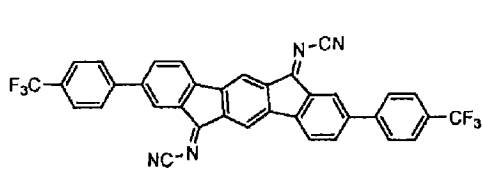
[0067] 另外, 根据式 (I) 的 X^1 、 X^2 的取代基的种类存在异构体。例如, 在式 (IIa) 的情况下根据 2 个氰基亚胺的氰基的结合位置不同而存在异构体 (IIb) 或 (IIc), 但本发明的材料并不限定于特定的异构体, 可以是各自单独的结构化合物, 也可以含有顺式、反式、或它们的混合物。

[0068] 本发明的有机 EL 元件用材料, 优选在乙腈溶液中的还原电位为 $-1.0V$ (vs Fc^+/Fc) 以上, 特别优选为 $-0.8V$ (vs Fc^+/Fc) 以上。在此 Fc 为二茂铁。通过使用还原电位为 $-1.0V$ 以上的化合物, 电子接受性进一步增大。

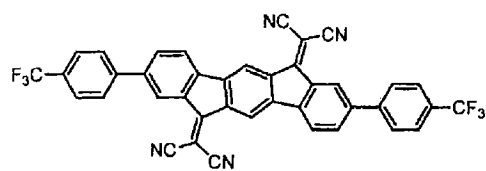
[0069] 通过电子接受性增大, 使与使用 ITO 或其他的比 ITO 更低的功函数的材料的阳极的电子授受容易进行, 或者通过使空穴传输材料的 HOMO 水平与电子接受性化合物的 LUMO 水平接近而更加容易注入空穴。

[0070] 以下示出本发明的有机 EL 元件用材料的具体例子。

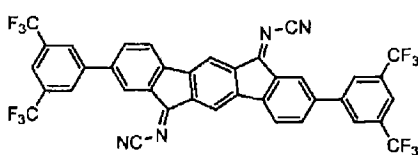
[0071]



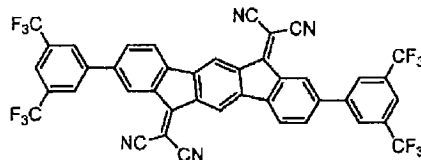
(A-1)



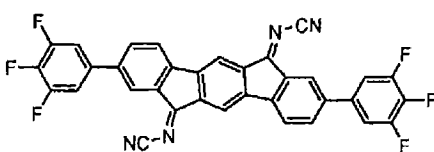
(A-2)



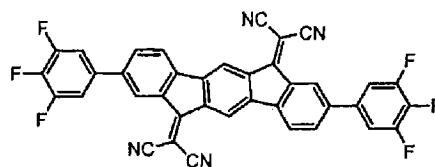
(A-3)



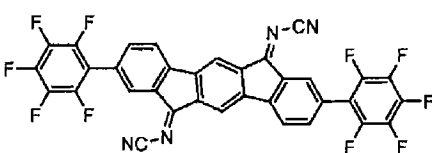
(A-4)



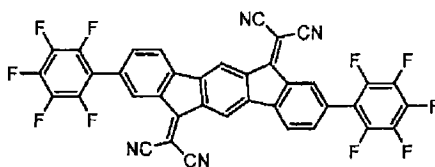
(A-5)



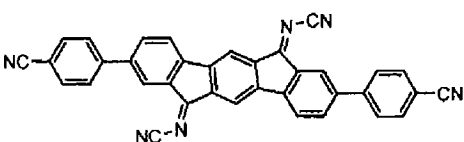
(A-6)



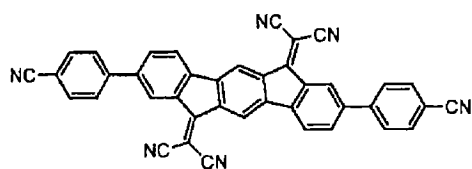
(A-7)



(A-8)

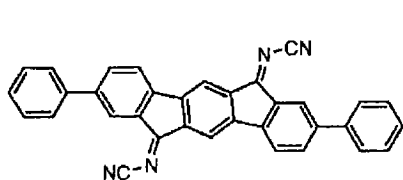


(A-9)

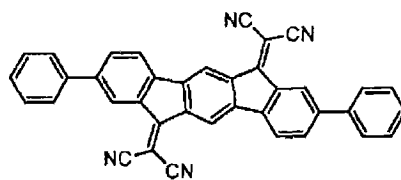


(A-10)

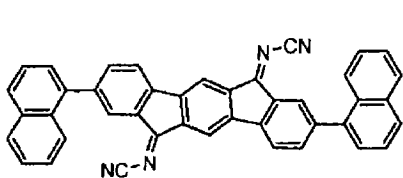
[0072]



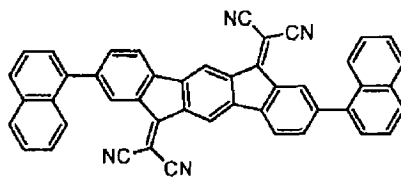
(A-11)



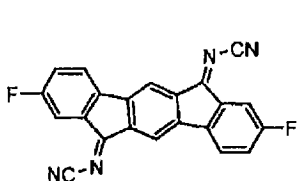
(A-12)



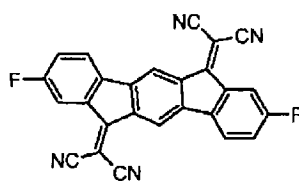
(A-13)



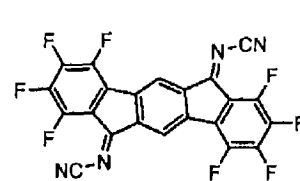
(A-14)



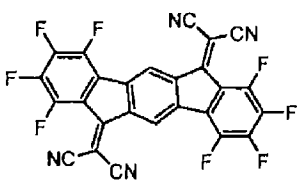
(A-15)



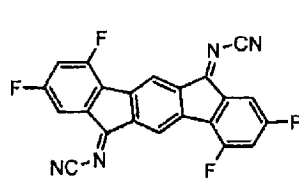
(A-16)



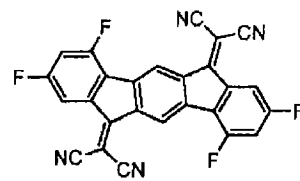
(A-17)



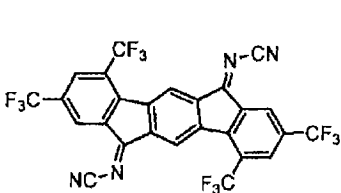
(A-18)



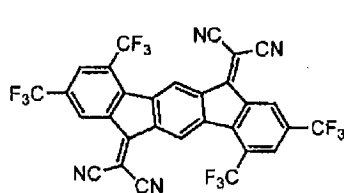
(A-19)



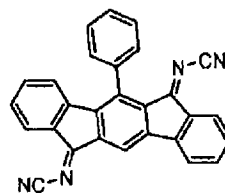
(A-20)



(A-21)

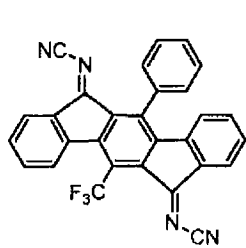


(A-22)

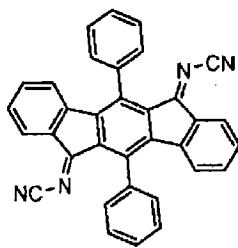


(A-23)

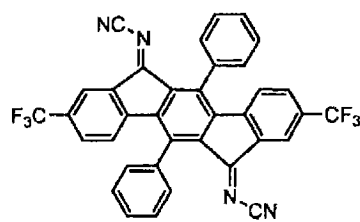
[0073]



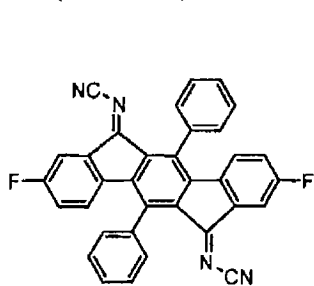
(A-24)



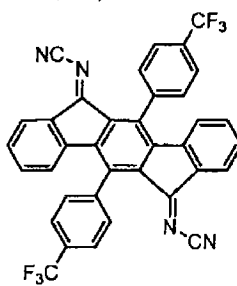
(A-25)



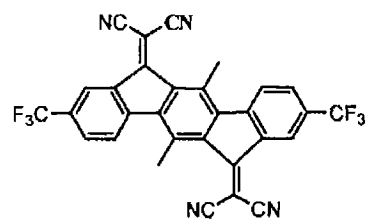
(A-26)



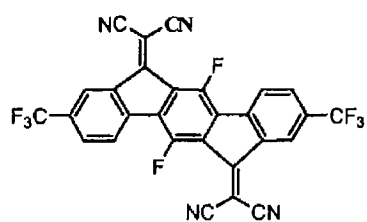
(A-27)



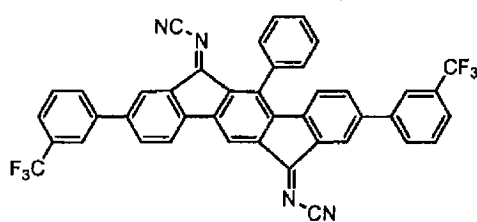
(A-28)



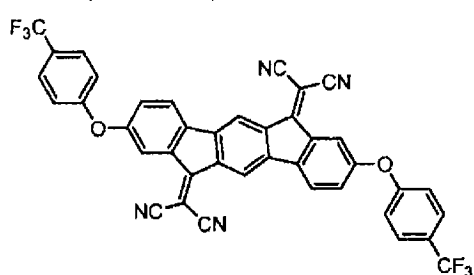
(A-29)



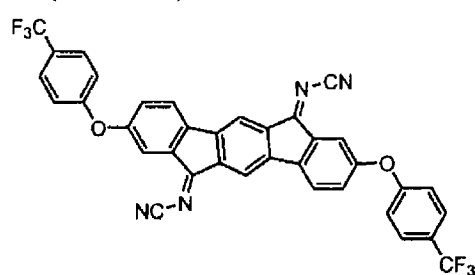
(A-30)



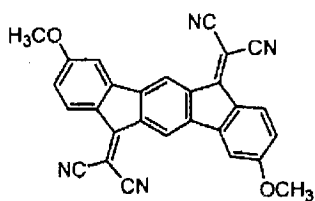
(A-31)



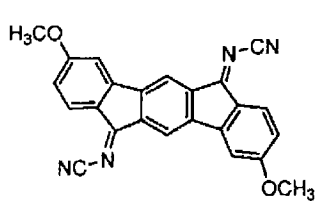
(A-32)



(A-33)

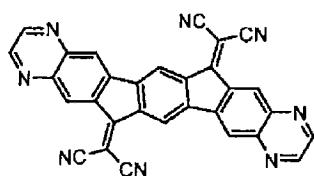


(A-34)

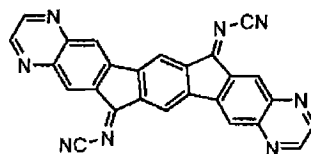


(A-35)

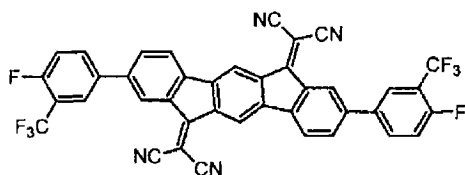
[0074]



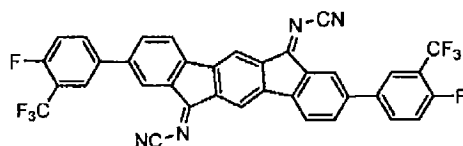
(A-36)



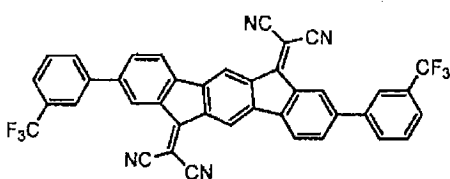
(A-37)



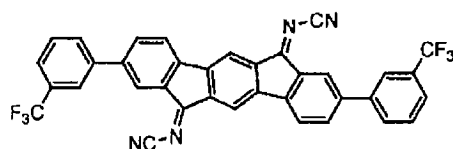
(A-38)



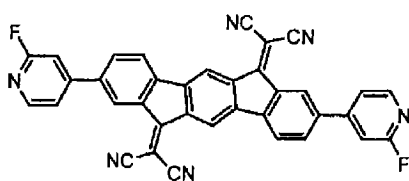
(A-39)



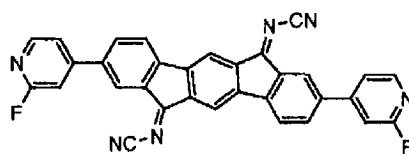
(A-40)



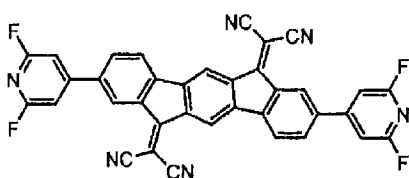
(A-41)



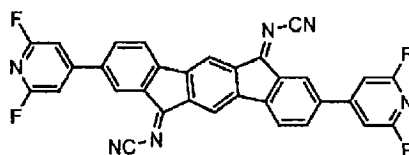
(A-42)



(A-43)

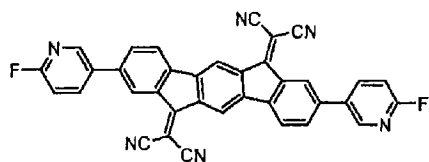


(A-44)

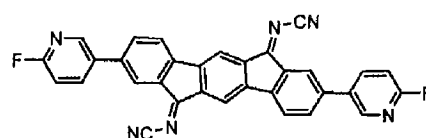


(A-45)

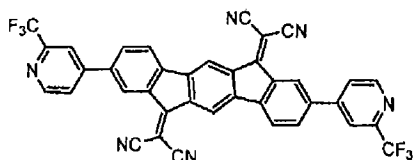
[0075]



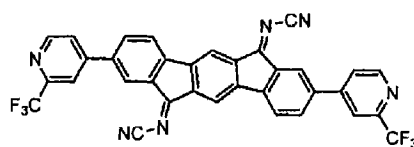
(A-46)



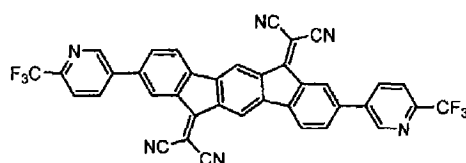
(A-47)



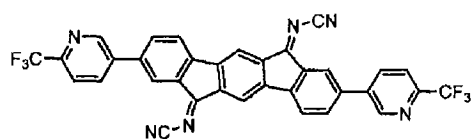
(A-48)



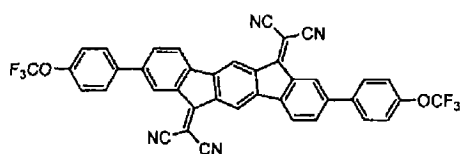
(A-49)



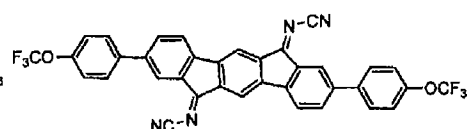
(A-50)



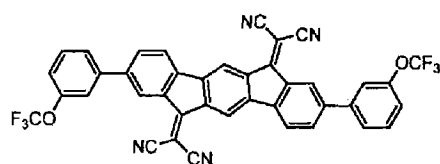
(A-51)



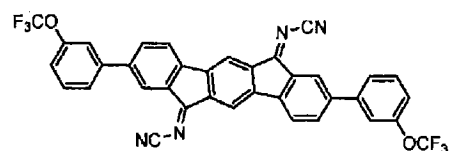
(A-52)



(A-53)

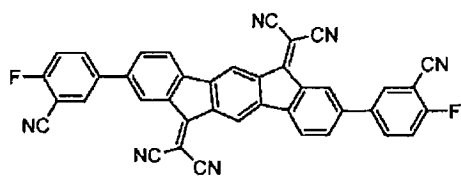


(A-54)

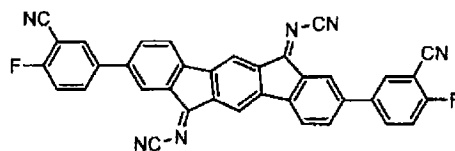


(A-55)

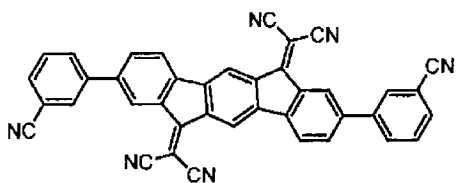
[0076]



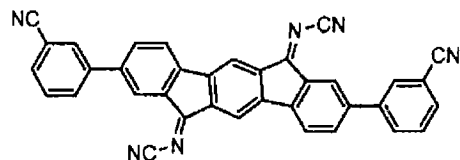
(A-56)



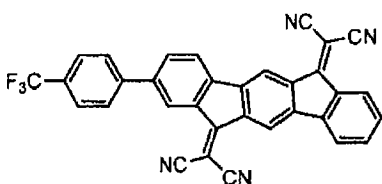
(A-57)



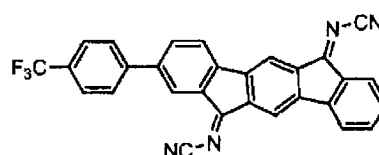
(A-58)



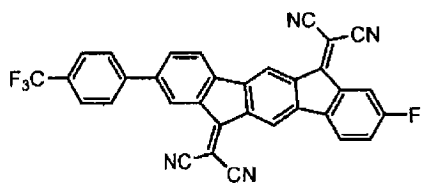
(A-59)



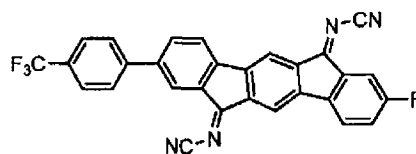
(A-60)



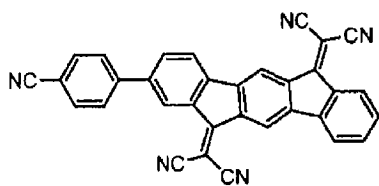
(A-61)



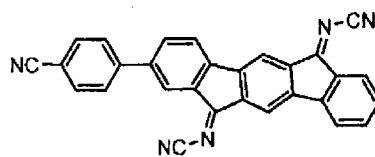
(A-62)



(A-63)

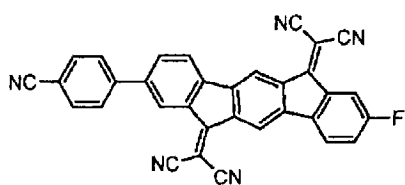


(A-64)

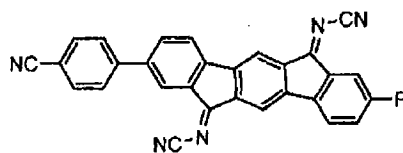


(A-65)

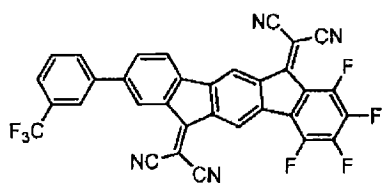
[0077]



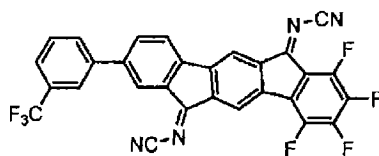
(A-66)



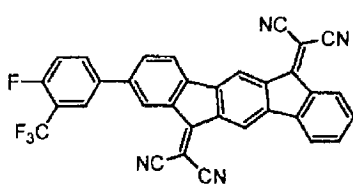
(A-67)



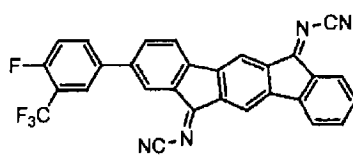
(A-68)



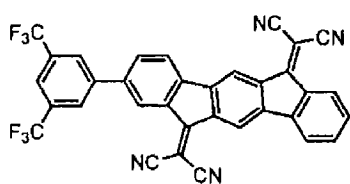
(A-69)



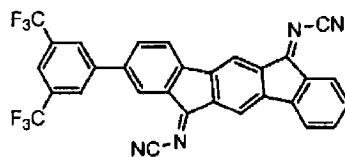
(A-70)



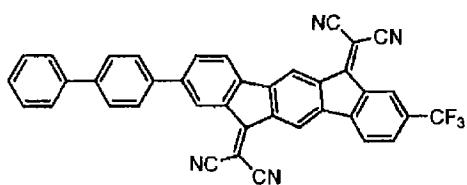
(A-71)



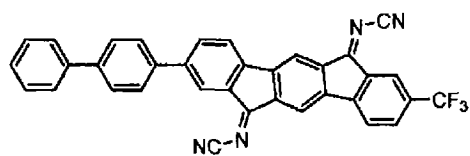
(A-72)



(A-73)

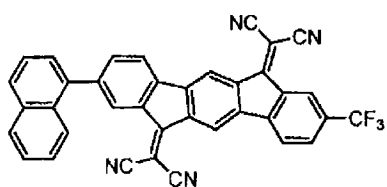


(A-74)

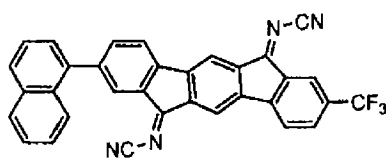


(A-75)

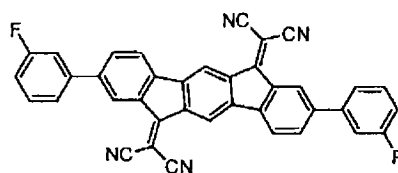
[0078]



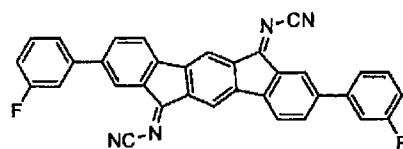
(A-76)



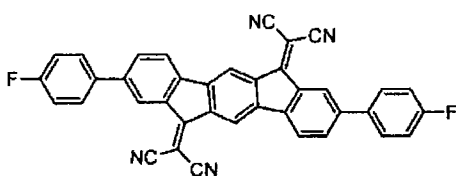
(A-77)



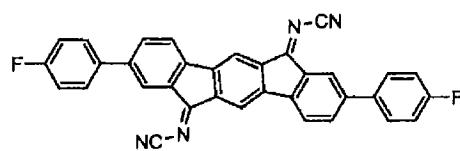
(A-78)



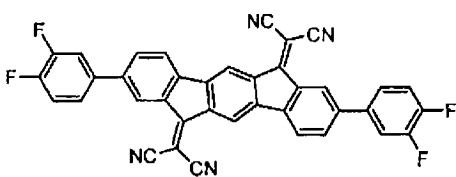
(A-79)



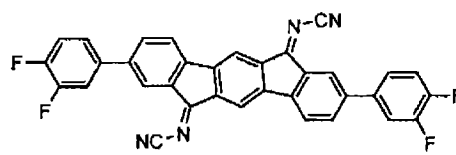
(A-80)



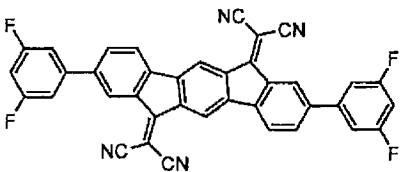
(A-81)



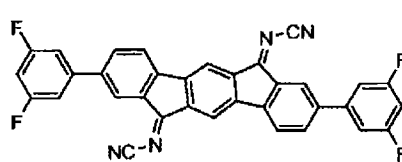
(A-82)



(A-83)

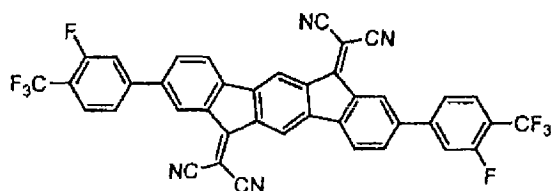


(A-84)

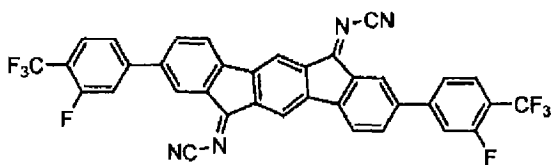


(A-85)

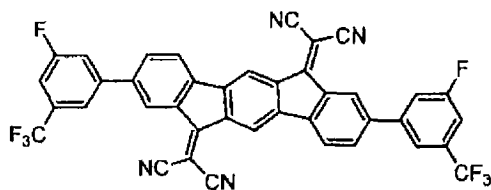
[0079]



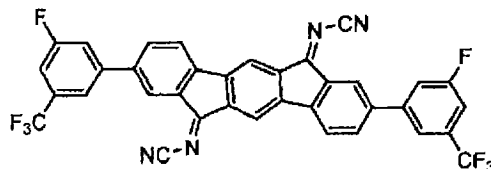
(A-86)



(A-87)



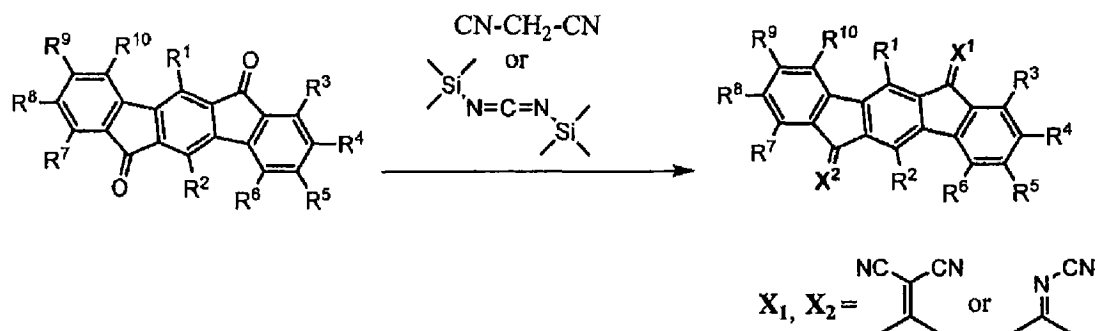
(A-88)



(A-89)

[0080] 本发明的茚并芴二酮衍生物, 通过将根据例如 Organic Letters 4 卷 2157 页 (2002 年)、或者 Organic Letters 7 卷 4229 页 (2005 年) 中记载的合成法合成的茚并芴二酮衍生物进一步按照下述的路线 1 进行合成而得到。合成条件等具体可以参照 Liebigs Ann. Chem. (1986 年) 142 页等。通过将由这些反应得到的结晶进一步升华精制, 可以降低杂质, 并且在使用有机 EL 元件材料时在元件的寿命等方面赋予良好的性能。

[0081]



[0082] ($R^1 \sim R^{10}$ 与上述式 (I) 同样)。

[0083] 接着, 对本发明的有机 EL 元件进行说明。

[0084] 本发明的有机 EL 元件在阳极与阴极之间具有有机薄膜层。有机薄膜层依次包括空穴注入层、空穴传输层、发光层以及电子传输层, 空穴注入层含有本发明的有机 EL 元件用材料。

[0085] 图 1 是表示本发明的有机 EL 元件的一个实施方式的概略截面图。

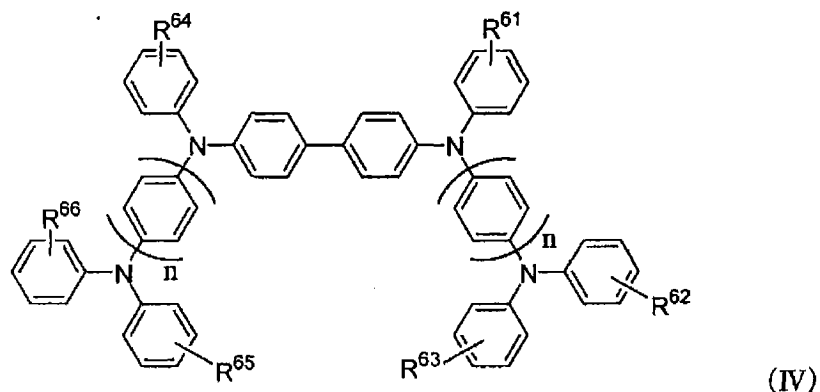
[0086] 在有机 EL 元件 1 中, 在基板 (未图示) 上依次层叠阳极 10、空穴注入层 20、空穴传输层 30、发光层 40、电子传输层 50、阴极 60。在该元件中, 有机薄膜层是由空穴注入层 20、空穴传输层 30、发光层 40 以及电子传输层 50 构成的层叠结构。在本发明中空穴注入层 20 含有本发明的有机 EL 元件用材料。由此, 可以降低有机 EL 元件的驱动电压, 并且可以实现长寿命化、抑制电压上升。

[0087] 另外, 空穴注入层以外的其他有机层也可以含有本发明的有机 EL 元件用材料。此时, 可以与构成下述的各层的材料混合来使用。

[0088] 空穴注入层中的本发明的有机 EL 元件用材料的含量, 优选为 1 ~ 100 摩尔 %。

[0089] 本发明的有机EL元件中,优选空穴注入层除了上述式(I)、(IIa)、(IIb)、(IIc)或(III)的化合物之外还含有由下式(IV)表示的苯二胺化合物,

[0090]



[0091] (式中, $R^{61} \sim R^{66}$ 分别彼此相同或不同,为氢原子、卤原子、三氟甲基、烷基、芳基或杂环,或者可以与键合的苯基一起形成萘骨架、咔唑骨架或茚骨架, n 为 1 或 2)。

[0092] 如果含有该苯二胺化合物,则有时也可以改良在单独使用本发明的化合物时的膜质的均质性、耐热性或者电荷注入性。

[0093] 在式(IV)中,作为 $R^{61} \sim R^{66}$ 的卤原子,优选为氟原子。

[0094] 作为 $R^{61} \sim R^{66}$ 的烷基,优选例如:甲基、异丙基、叔丁基、环己基。

[0095] 作为 $R^{61} \sim R^{66}$ 的芳基,优选例如:苯基、萘基、茚基。另外,它们也可以被甲基等取代着。

[0096] 作为 $R^{61} \sim R^{66}$ 的杂环,优选例如:吡啶环、吡嗪环。

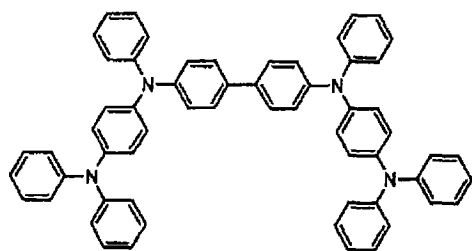
[0097] 另外, $R^{61} \sim R^{66}$ 可以含有键合的苯基形成萘骨架、咔唑骨架或茚骨架。并且,它们也可以被甲基等取代着。

[0098] 式(IV)的化合物相对于空穴注入层的含量优选为 0.1 ~ 98 摩尔%。

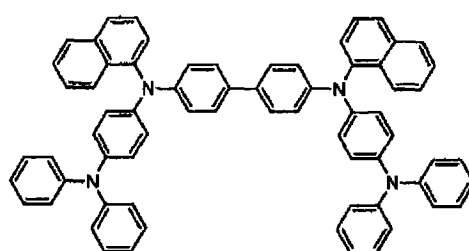
[0099] 上述式(I)、(IIa)、(IIb)、(IIc)或(III)表示的化合物与下式(IV)表示的苯二胺化合物的混合比例,可以根据阳极的材料适宜选择。

[0100] 以下示出式(IV)的化合物的优选例子。

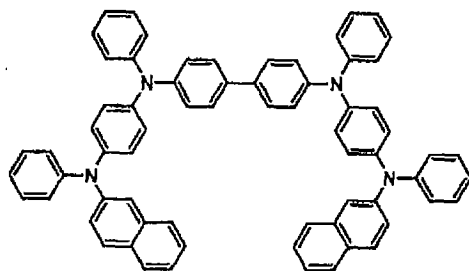
[0101]



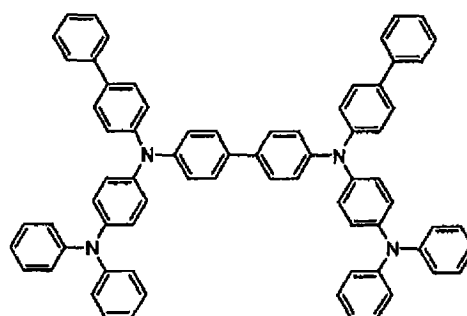
(C-1)



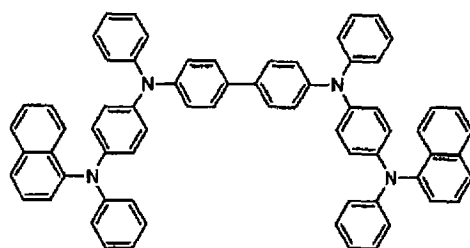
(C-2)



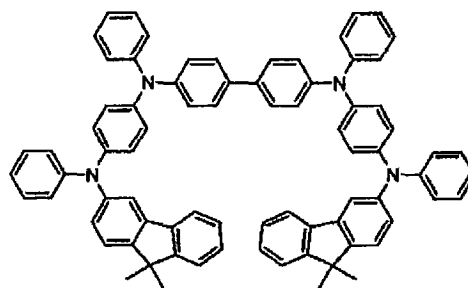
(C-3)



(C-4)

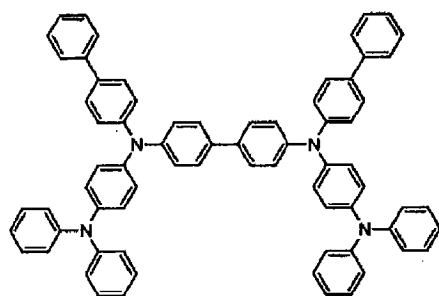


(C-5)

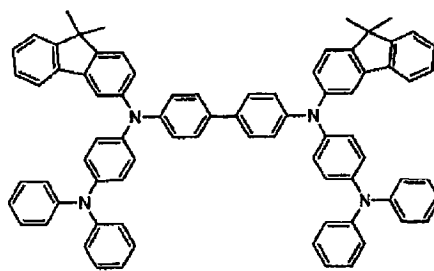


(C-6)

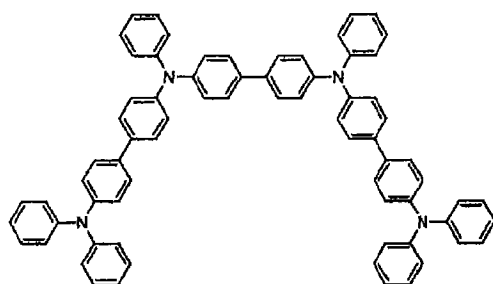
[0102]



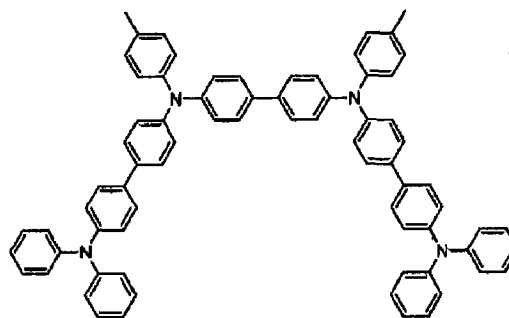
(C-7)



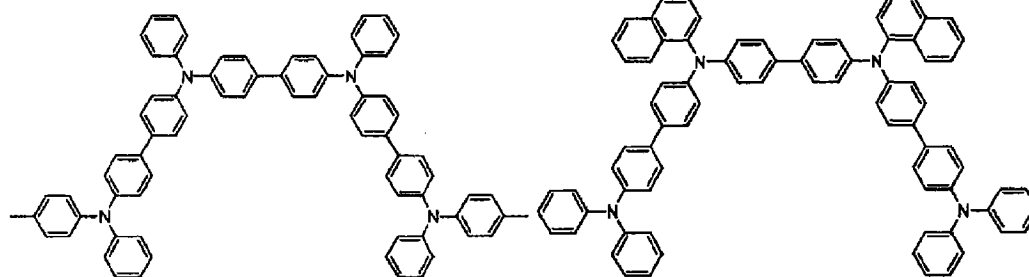
(C-8)



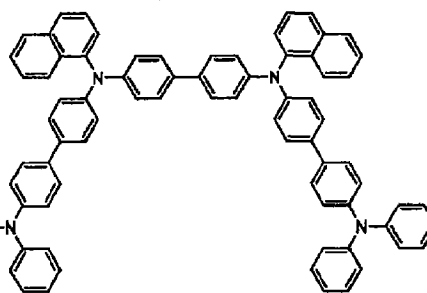
(C-9)



(C-10)



(C-11)



(C-12)

[0103] 另外,本发明的有机 EL 元件用材料也可以用于上述实施方式的结构以外的元件。例如,在具有以下示出的 (1) ~ (15) 的结构中,可以作为形成元件的发光层等各有机层的材料使用。

[0104] (1) 阳极 / 发光层 / 阴极

[0105] (2) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 阴极

[0106] (3) 阳极 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极

[0107] (4) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极

[0108] (5) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 附着改善层 / 阴极

[0109] (6) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极 (图 1)

[0110] (7) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0111] (8) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0112] (9) 阳极 / 绝缘层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极

[0113] (10) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 绝缘层 / 阴极

[0114] (11) 阳极 / 无机半导体层 / 绝缘层 / 空穴传输层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极

[0115] (12) 阳极 / 绝缘层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 绝缘层 / 阴极

[0116] (13) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 绝缘层 / 阴极

[0117] (14) 阳极 / 绝缘层 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0118] (15) 阳极 / 绝缘层 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 绝缘层 / 阴极

[0119] 它们之中通常优选使用 (4)、(6)、(7)、(8)、(12)、(13) 和 (15) 的结构。

[0120] 以下,对构成本发明的有机 EL 元件的各构件进行说明。

[0121] (透光性基板)

[0122] 本发明的有机 EL 元件在透光性的基板上制成。在此所谓的透光性基板是支撑有机 EL 元件的基板,400 ~ 700nm 可见光区域的光的透光率为 50% 以上,优选为平滑的基板。

[0123] 具体可以列举:玻璃板、聚合物板等。作为玻璃板,特别可以列举:钠钙玻璃、含钡 / 锶玻璃、铅玻璃、铝硅酸玻璃、硼硅酸玻璃、钡硼硅酸玻璃、石英等。另外,作为聚合物板,可以列举:聚碳酸酯、丙烯酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚硫化物、聚砜等。

[0124] 另外,支撑基板位于光射出方向的相反侧时,不需要透光性。

[0125] (阳极)

[0126] 有机 EL 元件的阳极,起到将空穴注入到空穴传输层或发光层中的作用,在阳极侧需要透明性时,可以应用氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、氧化铟锌合金 (IZO)、金、银、铂、铜等。另外,制成不需要透明性的反射型电极时,除这些金属之外,也可以使用铝、钼、铬、镍等金属或合金。

[0127] 特别是即使将功函数低(例如 5.0eV 以下)的阳极与使用本发明的有机 EL 元件用材料的空穴注入层组合使用,也可以进行电子授受,显示良好的注入性。

[0128] 这些材料可以单独使用,也可以适宜选择这些材料之间的合金、或添加有其他元素的材料来使用。

[0129] 阳极可以通过用蒸镀法或溅射法等方法使这些电极物质形成薄膜来制成。

[0130] 从阳极射出来自发光层的发光时,阳极对于发光的透光率优选为大于 10%。另外,阳极的片电阻优选为数百 Ω / $\square$ 以下。阳极的膜厚也根据材料而不同,但通常在 1nm ~ 1 μ m、优选在 10 ~ 200nm 的范围内进行选择。

[0131] (发光层)

[0132] 有机 EL 元件的发光层是兼具有以下 (1) ~ (3) 功能的层。

[0133] (1) 注入功能:可以在施加电场时由阳极或空穴注入层注入空穴、并且可以由阴极或电子注入层注入电子的功能;

[0134] (2) 传输功能:通过电场的力使注入的电荷(电子和空穴)移动的功能;

[0135] (3) 发光功能:提供电子与空穴复合的场所、并将其与发光联系的功能。

[0136] 在空穴的注入容易性和电子的注入容易性上可以不同,另外,由空穴和电子的迁移率表示的传输能力也可以存在差别,但优选移动任意一方的电荷。

[0137] 作为形成发光层的方法,可以应用例如蒸镀法、旋涂法、LB 法等公知的方法。发光层特别优选分子堆积膜。在此,分子堆积膜,是由气相状态的材料化合物沉淀而形成的薄膜、或由溶液状态或液相状态的材料化合物固化而形成的膜,通常该分子堆积膜,可以根据

凝聚结构、高次结构的不同、或由此引起的功能上的不同,与通过 LB 法形成的薄膜(分子累积膜)进行区分。

[0138] 另外,如日本特开昭 57-51781 号公报中所公开的,将树脂等粘合剂和材料化合物溶解于溶剂中形成溶液后,根据旋涂法等将其薄膜化,由此也可以形成发光层。

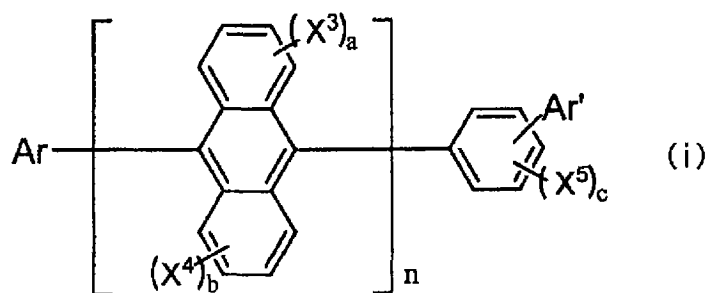
[0139] 在本发明中,在不损害本发明的目的的范围,根据期望可以使发光层中含有由本发明的新型化合物构成的发光材料以外的其他公知的发光材料,另外,在含有由本发明的新型化合物构成的发光材料的发光层中,可以层叠含有其他公知的发光材料的发光层。

[0140] 作为可以在发光层中使用的发光材料或掺杂材料,可以列举例如:蒽、萘、菲、芘、并四苯、晕苯、草屈、荧光素、花、酞并芘(フタロペリレン)、萘并芘、紫环酮、二苯代酚酞、萘并紫环酮、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、邻吡喃酮、噁二唑、醛连氮、二苯并噁唑啉、二苯乙烯、吡嗪、环戊二烯、喹啉金属络合物、氨基喹啉金属络合物、苯并喹啉金属络合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二氨基吡唑、吡喃、噻喃、多甲川、部花菁、咪唑螯合化 8-羟基喹啉酮(oxinoid)化合物、喹吡啉酮、红荧烯及荧光色素,但并不限于这些。

[0141] 作为在发光层中使用的主体材料,优选为由下述(i)~(ix)表示的化合物。

[0142] 由下述式(i)表示的非对称蒽。

[0143]



[0144] (式中, Ar 为取代或未取代的环碳原子数为 10 ~ 50 的缩合芳基。

[0145] Ar' 为取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳基。

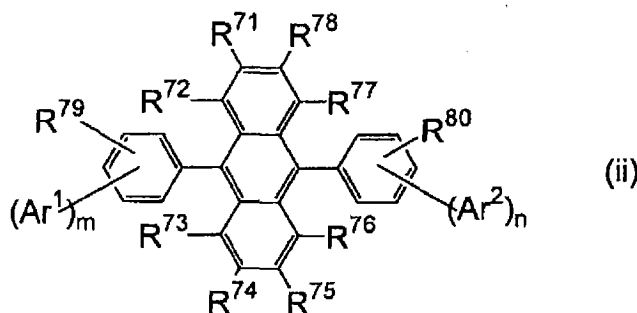
[0146] $X^3 \sim X^5$ 为取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳香族杂环基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6 ~ 50 的芳烷基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳氧基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷氧羰基、羧基、卤素原子、氰基、硝基、羟基。

[0147] a、b 和 c 分别为 0 ~ 4 的整数。

[0148] n 为 1 ~ 3 的整数。另外,当 n 为 2 以上时,[] 内可以相同或不同。)

[0149] 由下述式(ii)表示的非对称单蒽衍生物。

[0150]

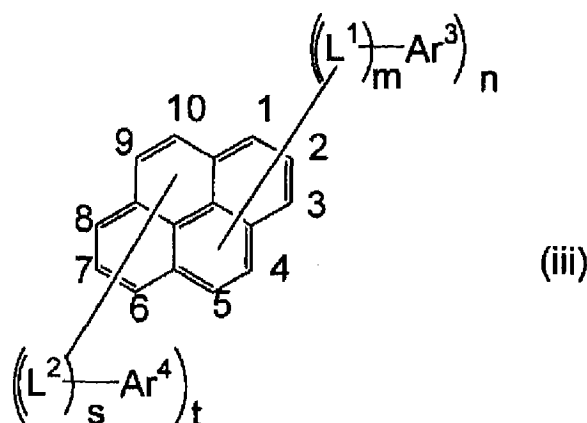


[0151] (式中, Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳香族环基, m 和 n 分别为 1 ~ 4 的整数。其中, $m = n = 1$ 且 Ar^1 和 Ar^2 在苯环上的结合位置为左右对称型时, Ar^1 和 Ar^2 不同, m 或 n 为 2 ~ 4 的整数时, m 与 n 为不同的整数。

[0152] $R^{71} \sim R^{80}$ 分别独立地为氢原子、取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳香族环基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳香族杂环基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6 ~ 50 的芳烷基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳氧基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷氧羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤素原子、氰基、硝基、羟基。)

[0153] 由下述式 (iii) 表示的非对称茈萘衍生物。

[0154]



[0155] [式中, Ar^3 和 Ar^4 分别为取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳基。

[0156] L^1 和 L^2 分别为取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚芴基、或者取代或未取代的亚二苯并硅杂环戊二烯基 (dibenzosilolylene)。

[0157] m 为 0 ~ 2 的整数, n 为 1 ~ 4 的整数, s 为 0 ~ 2 的整数, t 为 0 ~ 4 的整数。

[0158] 另外, L^1 或 Ar^3 在茈萘的 1 ~ 5 位的任一位置上结合, L^2 或 Ar^4 在茈萘的 6 ~ 10 位的任一位置上结合。

[0159] 其中, $n+t$ 为偶数时, Ar^3 、 Ar^4 、 L^1 、 L^2 满足下述 (1) 或 (2)。

[0160] (1) $Ar^3 \neq Ar^4$ 和 / 或 $L^1 \neq L^2$ (在此, $\neq$ 表示为不同结构的基团。)

[0161] (2) $Ar^3 = Ar^4$ 且 $L^1 = L^2$ 时

[0162] (2-1) $m \neq s$ 和 / 或 $n \neq t$ 、或者

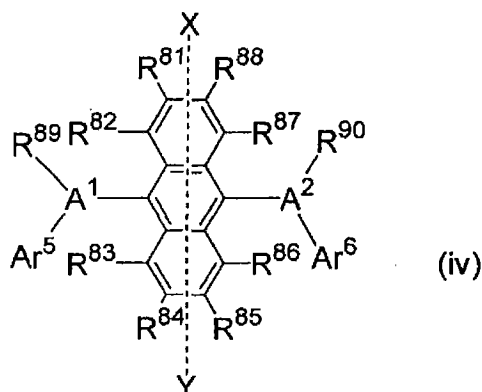
[0163] (2-2) $m = s$ 且 $n = t$ 时

[0164] (2-2-1) L^1 和 L^2 或茈萘分别在 Ar^3 和 Ar^4 上的不同结合位置上结合, 或者 (2-2-2) L^1

和 L^2 或茛分别在 Ar^3 和 Ar^4 上的相同结合位置上结合时,不存在 L^1 和 L^2 或者 Ar^3 和 Ar^4 在茛中的取代位置为 1 位和 6 位、或者 2 位和 7 位的情况。]

[0165] 由下述式 (iv) 表示的非对称葱衍生物。

[0166]



[0167] (式中, A^1 和 A^2 分别独立地为取代或未取代的环碳原子数为 10 ~ 20 的稠合芳香族环基。

[0168] Ar^5 和 Ar^6 分别独立地为氢原子、或者取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳香族环基。

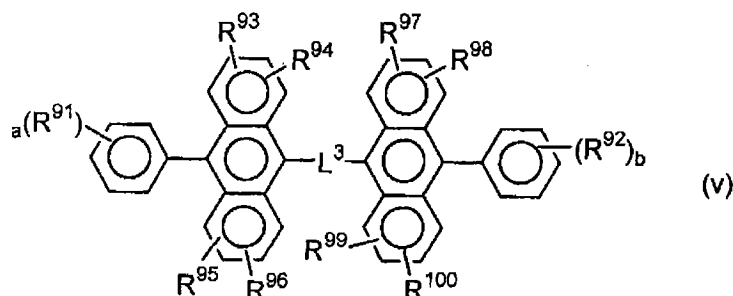
[0169] $R^{81} \sim R^{90}$ 分别独立地为氢原子、取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 50 的芳香族环基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳香族杂环基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6 ~ 50 的芳烷基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳氧基、取代或未取代的环原子数为 5 ~ 50 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 50 的烷氧羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤素原子、氰基、硝基或羟基。

[0170] Ar^5 、 Ar^6 、 R^{89} 和 R^{90} 分别可以为多个,在邻接的基团之间可以形成饱和或不饱和的环状结构。

[0171] 其中,在式 (iv) 中,不存在相对于葱上所示的 X-Y 轴为对称型的基团结合于中心的葱的 9 位和 10 位上的情况。)

[0172] 由下述式 (v) 表示的葱衍生物。

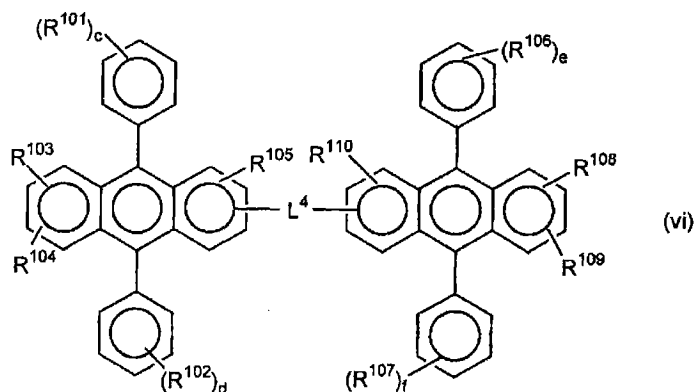
[0173]



[0174] (式中, $R^{91} \sim R^{100}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、链烯基、芳氨基或可取代的杂环基团, a 和 b 分别表示 1 ~ 5 的整数,它们为 2 以上时, R^{91} 之间或 R^{92} 之间各自可以相同或不同,另外, R^{91} 之间或 R^{92} 之间可以结合形成环, R^{93} 与 R^{94} 、 R^{95} 与 R^{96} 、 R^{97} 与 R^{98} 、 R^{99} 与 R^{100} 也可以彼此结合形成环。 L^3 表示单键、-O-、-S-、-N(R)-(R 为烷基或可取代的芳基)、亚烷基或者亚芳基。)

[0175] 由下述式 (vi) 表示的蒽衍生物。

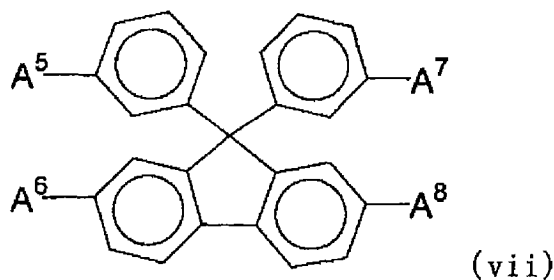
[0176]



[0177] (式中, $R^{101} \sim R^{110}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可取代的杂环基团, c, d, e 和 f 分别表示 1 ~ 5 的整数, 它们为 2 以上时, R^{101} 之间、 R^{102} 之间、 R^{106} 之间或 R^{107} 之间各自可以相同或不同, 另外, R^{101} 之间、 R^{102} 之间、 R^{106} 之间或 R^{107} 之间可以结合形成环, R^{103} 与 R^{104} 、 R^{108} 与 R^{109} 也可以互相结合形成环。 L^4 表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R 为烷基或可取代的芳基)、亚烷基或者亚芳基。)

[0178] 由下述式 (vii) 表示的螺环茚衍生物。

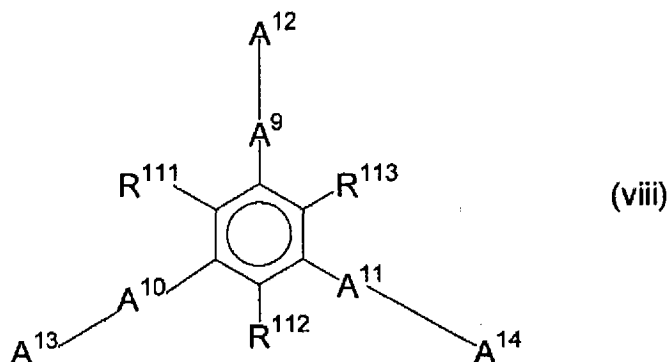
[0179]



[0180] (式中, $A^5 \sim A^8$ 分别独立地为取代或未取代的联苯基或者取代或未取代的萘基。)

[0181] 由下述式 (viii) 表示的含稠环化合物。

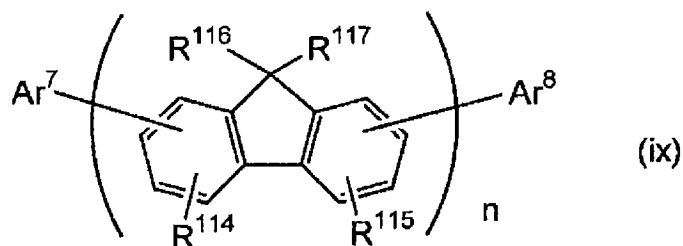
[0182]



[0183] (式中, $A^9 \sim A^{14}$ 与上述相同, $R^{111} \sim R^{113}$ 分别独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 3 ~ 6 的环烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基、碳原子数为 5 ~ 18 的芳氧基、碳原子数为 7 ~ 18 的芳烷氧基、碳原子数为 5 ~ 16 的芳氨基、硝基、氰基、碳原子数为 1 ~ 6 的酯基或卤原子, $A^9 \sim A^{14}$ 中至少一个为具有 3 环以上的稠合芳香族环的基团。)

[0184] 由下述式 (ix) 表示的茚衍生物。

[0185]



[0186] (式中, R^{114} 和 R^{115} 表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代氨基、氰基或卤原子。在不同的苄基上结合的 R^{114} 之间可以相同或不同,在相同的苄基上结合的 R^{114} 和 R^{115} 可以相同或不同。 R^{116} 和 R^{117} 表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基,在不同的苄基上结合的 R^{116} 之间、 R^{117} 之间可以相同或不同,在相同的苄基上结合的 R^{116} 和 R^{117} 可以相同或不同。 Ar^7 和 Ar^8 表示苯环合计为 3 个以上的取代或未取代的稠合多环芳基、或以苯环与杂环合计为 3 个以上的取代或未取代的碳与苄基结合的稠合多环杂环基, Ar^7 和 Ar^8 可以相同或不同。 n 表示 1 至 10 的整数。)

[0187] 在以上的主体材料中,优选为蒽衍生物、进一步优选为单蒽衍生物、特别优选为非对称蒽。

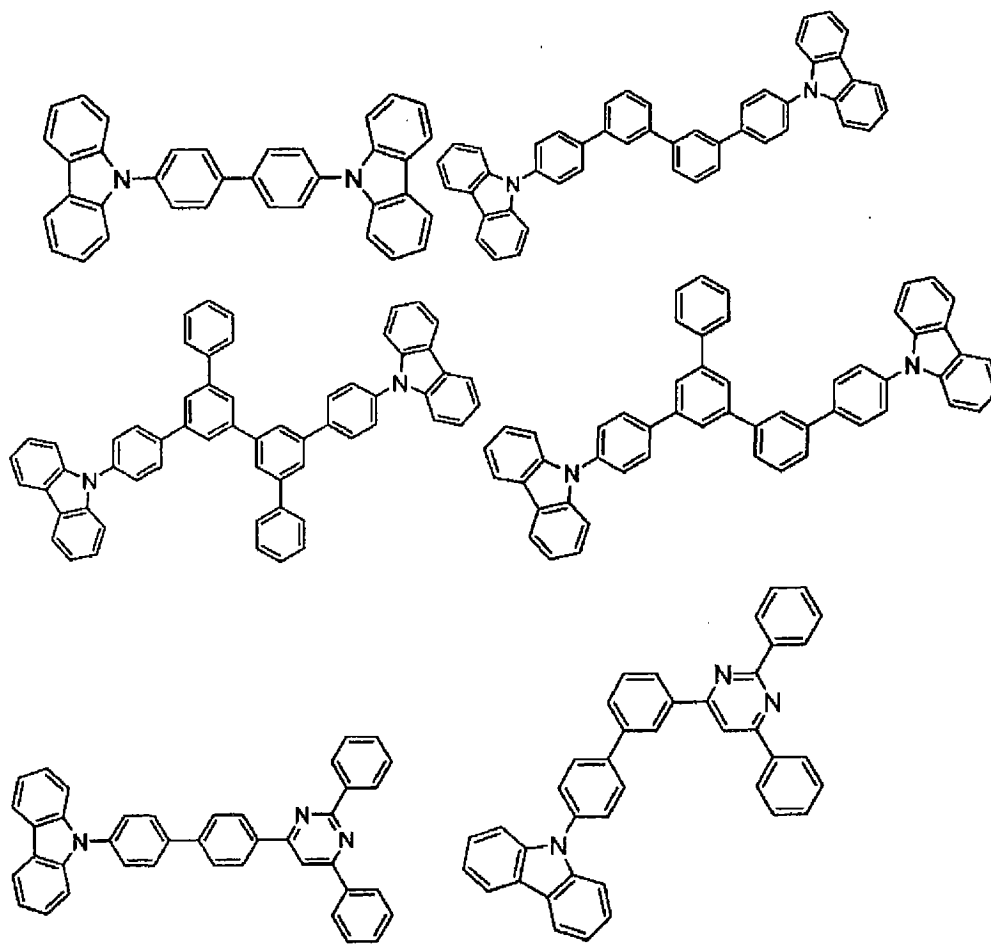
[0188] 另外,作为发光材料,也可以使用磷光发光性的化合物。在使用磷光发光性的化合物时,主体材料优选为含有咔唑环的化合物。作为掺杂物,是可以由三线态激子发光的化合物,只要由三线态激子进行发光,则没有特别限制,优选为含有选自 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 和 Re 中的至少一种金属的金属络合物,优选为卟啉金属络合物或邻位金属化金属络合物。

[0189] 由含有咔唑环的化合物构成的适于磷光发光的主体,是具有以下功能的化合物,所述功能为由该激发态引起向磷光发光性化合物能量移动,结果使磷光发光性化合物发光。作为主体化合物只要是可以使激子能量向在磷光发光性化合物中进行能量移动的化合物即可,没有特别的限制,可以根据目的来进行适宜选择。在咔唑环以外可以具有任意的杂环等。

[0190] 作为这样的主体化合物的具体例子,可以列举:咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基链烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、苄酮衍生物、脞衍生物、二苯乙烯衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺衍生物、苯乙烯基胺衍生物、芳香族二亚甲基(ジメチリデン)类化合物、卟啉类衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、亚苄基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘并茚等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、由以苯并噁唑或苯并噻唑作为配位体的金属络合物代表的各种金属络合物聚硅烷类化合物、聚(N-乙烯基咔唑)衍生物、苯胺类共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等导电性高分子低聚物、聚噻吩衍生物、聚亚苯衍生物、聚苯乙炔(phlyphenylenevinylene)衍生物、聚苄衍生物等高分子化合物等。主体化合物可以单独使用,也可以并用 2 种以上。

[0191] 作为具体例子,可以列举以下的化合物。

[0192]



[0193] 磷光发光性的掺杂物为可以由三线态激子发光的化合物,只要由三线态激子进行发光,则没有特别限制,优选为含有选自 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 和 Re 中的至少一种金属的金属络合物,优选为卟啉金属络合物或邻位金属化金属络合物。作为卟啉金属络合物,优选为卟啉铂络合物。磷光发光性化合物可以单独使用,也可以并用 2 种以上。

[0194] 作为形成邻位金属化金属络合物的配位体可以为各种,但作为优选的配位体,可以列举:2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、2-苯基喹啉衍生物等。这些衍生物可以根据需要具有取代基。特别是氟化合物、引入有三氟甲基的化合物优选作为蓝色系掺杂物。另外作为辅助配位体,可以具有乙酰丙酮化物、苦味酸等上述配位体以外的配位体。

[0195] 作为磷光发光性的掺杂物在发光层中的含量,没有特别的限制,可以根据目的来进行适宜选择,例如为 0.1 ~ 70 质量%,优选为 1 ~ 30 质量%。当磷光发光性化合物的含量不足 0.1 质量%时,发光微弱,不能充分地发挥其含有效果,当超过 70 质量%时,被称为浓度消光的现象变显著,元件性能降低。

[0196] 发光层根据需要可以含有空穴传输材料、电子传输材料、聚合物粘合剂。

[0197] 发光层的膜厚优选为 5 ~ 50nm,更优选为 7 ~ 50nm,最优选为 10 ~ 50nm。不足 5nm 时,存在发光层形成变困难、色度的调节变困难的可能,当超过 50nm 时,驱动电压可能上升。

[0198] (空穴传输层:空穴注入层)

[0199] 空穴传输层是有助于向发光层中的空穴注入、并传输至发光区域的层,空穴迁移率大,离子化能量小,通常为 5.5eV 以下。就这样的空穴传输层而言,优选以更低的电场强度将空穴传输至发光层的材料,另外,如果空穴的迁移率在例如 $10^4 \sim 10^6 \text{V/cm}$ 的电场施加时至少为 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$,则优选。

[0200] 作为空穴传输层的材料的具体例子,可以列举:三唑衍生物(参照美国专利 3,112,197 号说明书等)、噁二唑衍生物(参照美国专利 3,189,447 号说明书等)、咪唑衍生物(参照日本特公昭 37-16096 号公报等)、聚芳基链烷衍生物(参照美国专利 3,615,402 号说明书、美国专利第 3,820,989 号说明书、美国专利第 3,542,544 号说明书、日本特公昭 45-555 号公报、日本特公昭 51-10983 号公报、日本特开昭 51-93224 号公报、日本特开昭 55-17105 号公报、日本特开昭 56-4148 号公报、日本特开昭 55-108667 号公报、日本特开昭 55-156953 号公报、日本特开昭 56-36656 号公报等)、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物(参照美国专利第 3,180,729 号说明书、美国专利第 4,278,746 号说明书、日本特开昭 55-88064 号公报、日本特开昭 55-88065 号公报、日本特开昭 49-105537 号公报、日本特开昭 55-51086 号公报、日本特开昭 56-80051 号公报、日本特开昭 56-88141 号公报、日本特开昭 57-45545 号公报、日本特开昭 54-112637 号公报、日本特开昭 55-74546 号公报等)、苯二胺衍生物(参照美国专利第 3,615,404 号说明书、日本特公昭 51-10105 号公报、日本特公昭 46-3712 号公报、日本特公昭 47-25336 号公报、日本特开昭 54-119925 号公报等)、芳胺衍生物(参照美国专利第 3,567,450 号说明书、美国专利第 3,240,597 号说明书、美国专利第 3,658,520 号说明书、美国专利第 4,232,103 号说明书、美国专利第 4,175,961 号说明书、美国专利第 4,012,376 号说明书、日本特公昭 49-35702 号公报、日本特公昭 39-27577 号公报、日本特开昭 55-144250 号公报、日本特开昭 56-119132 号公报、日本特开昭 56-22437 号公报、西独专利第 1,110,518 号说明书等)、氨基取代查尔酮衍生物(参照美国专利第 3,526,501 号说明书)、噁唑衍生物(美国专利第 3,257,203 号说明书等中公开的化合物)、苯乙烯基蒽衍生物(参照日本特开昭 56-46234 号公报等)、茚酮衍生物(参照日本特开昭 54-110837 号公报等)、腈衍生物(参照美国专利第 3,717,462 号说明书、日本特开昭 54-59143 号公报、日本特开昭 55-52063 号公报、日本特开昭 55-52064 号公报、日本特开昭 55-46760 号公报、日本特开昭 57-11350 号公报、日本特开昭 57-148749 号公报、日本特开平 2-311591 号公报等)、二苯乙烯衍生物(参照日本特开昭 61-210363 号公报、日本特开昭 61-228451 号公报、日本特开昭 61-14642 号公报、日本特开昭 61-72255 号公报、日本特开昭 62-47646 号公报、日本特开昭 62-36674 号公报、日本特开昭 62-10652 号公报、日本特开昭 62-30255 号公报、日本特开昭 60-93455 号公报、日本特开昭 60-94462 号公报、日本特开昭 60-174749 号公报、日本特开昭 60-175052 号公报等)、硅氮烷衍生物(美国专利第 4,950,950 号说明书)、聚硅烷类(日本特开平 2-204996 号公报)、苯胺类共聚物(日本特开平 2-282263 号公报)、导电性高分子低聚物(特别是噻吩低聚物)等。

[0201] 除了空穴传输层之外,为了进一步协助空穴的注入,也可以设置另外的空穴注入层。作为空穴注入层的材料,可以是本发明的有机 EL 用材料单独,也可以与其他的材料混合使用。作为其他的材料,可以使用与空穴传输层同样的材料、由上述式 (IV) 例示的化合物。另外,也可以使用卟啉化合物(日本特开昭 63-295695 号公报等中公开的化合物)、芳香族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物(参照美国专利第 4,127,412 号说明书、日本特开昭

53-27033 号公报、日本特开昭 54-58445 号公报、日本特开昭 55-79450 号公报、日本特开昭 55-144250 号公报、日本特开昭 56-119132 号公报、日本特开昭 61-295558 号公报、日本特开昭 61-98353 号公报、日本特开昭 63-295695 号公报等)。

[0202] 另外,可以列举:美国专利第 5,061,569 号中记载的在分子内具有 2 个稠合芳环的、例如 4,4'-双(N-(1-萘)-N-苯氨基)二苯(NPD);或日本特开平 4-308688 号公报中记载的三苯胺单元连接成 3 个星爆(star burst)型的 4,4',4''-三(N-(3-甲基苯)-N-苯氨基)三苯胺(MTDATA)等。

[0203] 另外,除了芳香族二次甲基类化合物之外,也可以使用 p 型 Si、p 型 SiC 等无机化合物作为空穴注入层的材料。

[0204] 空穴注入层或空穴传输层,例如,可以通过将上述化合物由真空蒸镀法、旋涂法、流延法、LB 法等公知的方法进行薄膜化来形成。作为空穴注入层、空穴传输层的膜厚没有特别的限制,通常为 1nm~5 μm。该空穴注入、传输层如果在空穴传输带区域含有本发明的化合物,则可以通过由上述材料的一种或二种以上构成的一层来构成,或者所述空穴注入、传输层也可以是将由其他种类的化合物构成的空穴注入、传输层进行层叠而成的层。

[0205] 另外,有机半导体层也是空穴传输层的一部分,其是有助于向发光层的空穴注入或电子注入的层,优选为具有 10^{-10} S/cm 以上的导电率的物质。作为这样的有机半导体层的材料,可以使用含噻吩低聚物或日本特开平 8-193191 号公报中公开的含芳胺低聚物等导电性低聚物、含芳胺树枝状高分子等导电性树枝状高分子等。

[0206] (电子注入/传输层)

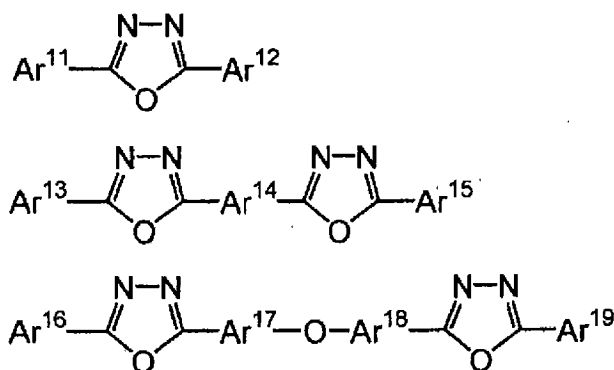
[0207] 其次,电子注入层/传输层是有助于向发光层的电子注入、并且传输至发光区域的层,电子迁移率大。另外,附着改善层是由在该电子注入层中与阴极的附着特别好的材料构成的层。

[0208] 电子传输层在数 nm~数 μm 的膜厚中进行适宜选择,特别是膜厚厚时,为了避免电压上升,在 $10^4 \sim 10^6$ V/cm 的电场施加时电子迁移率优选至少为 10^{-5} cm²/Vs 以上。

[0209] 作为电子注入层中使用的材料,优选为 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、或噻二唑衍生物。作为上述 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物的具体例子,可以使用含有喔星(一般为 8-喹啉或 8-羟基喹啉)的螯合物的金属螯合喔星化合物、例如三(8-喹啉)铝作为电子注入材料。

[0210] 另一方面,作为噻二唑衍生物,可以列举由以下式表示的电子传递化合物。

[0211]



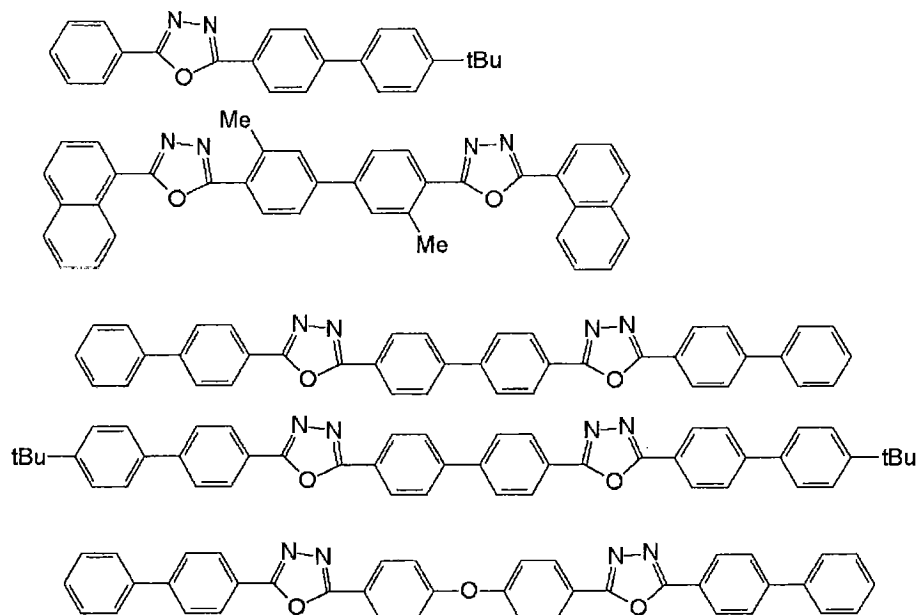
[0212] (式中, Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³、Ar¹⁵、Ar¹⁶、Ar¹⁹ 分别表示取代或未取代的芳基,可以分别相

同或不同。另外, Ar^{14} 、 Ar^{17} 、 Ar^{18} 表示取代或未取代的亚芳基, 可以分别相同或不同)。

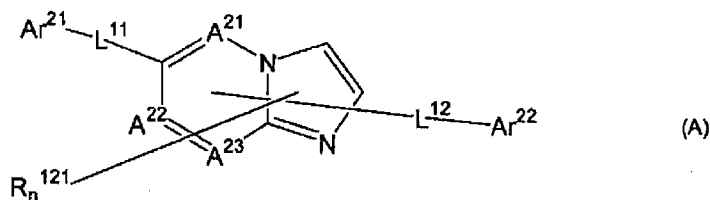
[0213] 在此, 作为芳基, 可以列举: 苯基、联苯基、蒽基、茚基、芘基。另外, 作为亚芳基, 可以列举: 亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基、亚茚基、亚芘基等。另外, 作为取代基, 可以列举: 碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基或氰基等。该电子传递化合物优选为薄膜形成性的物质。

[0214] 作为上述电子传递性化合物的具体例子, 可以列举下述物质。

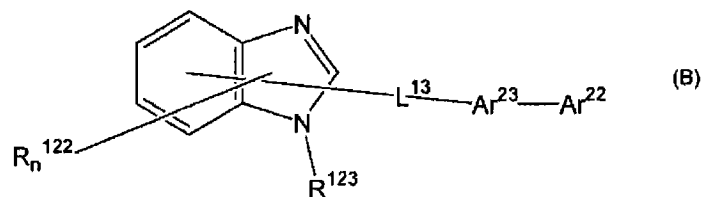
[0215]



[0216] 另外, 作为电子注入层和电子传输层中使用的材料, 也可以使用由下述式 (A) ~ (F) 表示的化合物。



[0217] 由



[0218] 表示的含氮杂环衍生物。(式 (A) 和 (B) 中, $\text{A}^{21} \sim \text{A}^{23}$ 分别独立地为氮原子或碳原子。

[0219] Ar^{21} 为取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 60 的芳基、或者取代或未取代的环碳原子数为 3 ~ 60 的杂芳基, Ar^{22} 为氢原子、取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 60 的芳基、取代或未取代的环碳原子数为 3 ~ 60 的杂芳基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 20 烷基、或者取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基。其中 Ar^{21} 和 Ar^{22} 中的任一个为取代或未取代的环碳原子数为 10 ~ 60 的稠环基、或者取代或未取代的环碳原子数为 3 ~ 60 的单杂

稠环基。

[0220] Ar^{23} 为取代或未取代的碳原子数为 6 ~ 60 的亚芳基、或者取代或未取代的碳原子数为 3 ~ 60 的杂亚芳基。

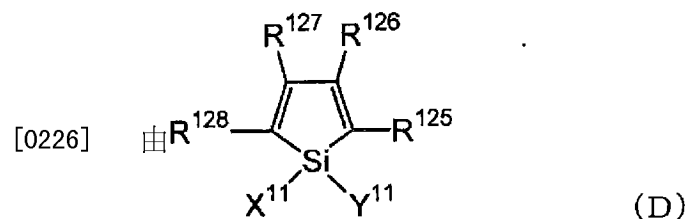
[0221] L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 分别独立地为单键、取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 60 的亚芳基、取代或未取代的环碳原子数为 3 ~ 60 的杂亚芳基、或者取代或未取代的亚芳基。

[0222] R^{121} 和 R^{122} 分别为氢原子、取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 60 的芳基、取代或未取代的环碳原子数为 3 ~ 60 的杂芳基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、或者取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基, n 为 0 ~ 5 的整数。当 n 为 2 以上时, 多个 R^{121} 和 R^{122} 可以相同或不同, 另外, 由相邻接的多个 R^{121} 和 R^{122} 之间结合, 可以形成碳环式脂肪族环或碳环式芳香族环。

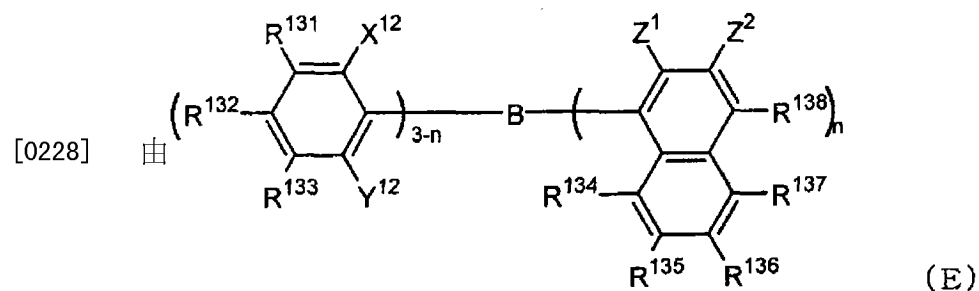
[0223] R^{123} 为氢原子、取代或未取代的环碳原子数为 6 ~ 60 的芳基、取代或未取代的环碳原子数为 3 ~ 60 的杂芳基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、或者取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、或者 $-\text{L}^{11}-\text{Ar}^{21}-\text{Ar}^{22}$ 。

[0224] 由 $\text{HAr}-\text{L}^{14}-\text{Ar}^{24}-\text{Ar}^{25}$ (C)

[0225] 表示的含氮杂环衍生物。(式中, HAr 为可具有取代基的碳原子数为 3 ~ 40 的含氮杂环, L^{14} 为单键、可具有取代基的碳原子数为 6 ~ 60 的亚芳基、可具有取代基的碳原子数为 3 ~ 60 的杂亚芳基、或者可具有取代基的亚芳基, Ar^{24} 为可具有取代基的碳原子数为 6 ~ 60 的 2 价的芳香族烃基, Ar^{25} 为可具有取代基的碳原子数为 6 ~ 60 的芳基、或者可具有取代基的碳原子数为 3 ~ 60 的杂芳基)。

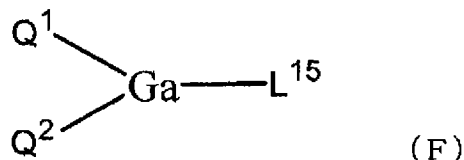


[0227] 表示的硅杂环戊二烯衍生物。(式中, X^{11} 和 Y^{11} 分别独立地为碳原子数 1 ~ 6 的饱和或不饱和的烃基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、羟基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、或者 X^{11} 与 Y^{11} 结合形成饱和或不饱和的环的结构, $\text{R}^{125} \sim \text{R}^{128}$ 分别独立地为氢、卤素原子、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、烷氧基、芳氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、氨基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧羰基、芳氧羰基、偶氮基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧羰氧基、芳氧羰氧基、亚磺酰基、磺酰基、磺胺酰基 (sulfanyl)、甲硅烷基、氨基甲酰基、芳基、杂环基、烯基、炔基、硝基、甲酰基、亚硝基、甲酰氧基、异氰基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基、或者相邻接时取代或未取代的环缩合而成的结构。)



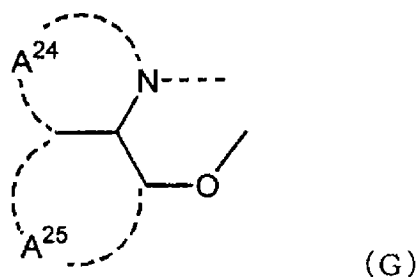
[0229] 表示的硼烷衍生物。(式中, $R^{131} \sim R^{138}$ 和 Z^2 分别独立地表示氢原子、饱和或不饱和的烃基、芳香族基、杂环基、取代氨基、取代硼基、烷氧基或芳氧基, X^{12} 、 Y^{12} 和 Z^1 分别独立地表示饱和或不饱和的烃基、芳香族基、杂环基、取代氨基、烷氧基或芳氧基, Z^1 和 Z^2 的取代基可以互相结合形成稠环, n 表示 1 ~ 3 的整数, 当 n 为 2 以上时, Z^1 可以不同。其中, 不包括以下的情况: n 为 1、且 X^{12} 、 Y^{12} 和 R^{132} 为甲基、 R^{138} 为氢原子或取代硼基的情况; 以及 n 为 3、 Z^1 为甲基的情况。)

[0230]



[0231] [式中, Q^1 和 Q^2 分别独立地为由下述式 (G) 表示的配位体, L^{15} 为卤原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、 $-OR'$ (R' 为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基) 或者 $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 和 Q^4 , 与 Q^1 和 Q^2 相同) 表示的配位体。]

[0232]



[0233] [式中, 环 A^{24} 和 A^{25} 为可具有取代基的互相缩合的 6 元芳环结构。]

[0234] 该金属络合物作为 n 型半导体的性质强, 电子注入能力大。另外, 络合物形成时的生成能量也低, 因此, 形成的金属络合物的金属与配位体之间的结合性也变牢固, 作为发光材料的荧光量子效率也变大。

[0235] 列举形成式 (G) 的配位体的环 A^{24} 和 A^{25} 的取代基的具体例子时, 有: 氯、溴、碘、氟等卤素原子、甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、硬脂基、三氯甲基等取代或未取代的烷基、苯基、萘基、3-甲基苯基、3-甲氧基苯基、3-氟苯基、3-三氯甲基苯基、3-三氟甲基苯基、3-硝基苯基等取代或未取代的芳基、甲氧基、正丁氧基、叔丁氧基、三氯甲氧基、三氟乙氧基、五氟丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基、6-(全氟乙基)己氧基等取代或未取代的烷氧基、苯氧基、对硝基苯氧基、对叔丁基苯氧基、3-氟苯氧基、五氟苯基、3-三氟甲基苯氧基等取代或未取代的芳氧基、甲硫基、乙硫基、叔丁硫基、己硫基、辛硫基、三氟甲硫基等取代或未取代的烷硫基、苯硫基、对硝基苯硫基、对叔丁基苯硫基、3-氟苯硫基、五氟苯硫基、3-三氟甲基苯硫基等取代或未取代的芳硫基、氰基、硝基、氨基、甲基氨基、二乙基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基等单或二取代氨基、双(乙酰氧甲基)氨基、双(乙酰氧乙基)氨基、双(乙酰氧丙基)氨基、双(乙酰氧丁基)氨基等酰氨基、羟基、硅氧基、酰基、氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、二乙基氨基甲酰基、丙基氨基甲酰基、丁基氨基甲酰基、苯基氨基甲酰基等取代或未取代的氨基甲酰基、羧酸基、磺酸基、酰亚胺基、

环戊基、环己基等环烷基、苯基、萘基、联苯基、蒽基、菲基、茚基、芘基等芳基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、吡啶基、喹啉基、吡咯烷基、二噁烷基、呋喃基、吗啉烷基（モルフォリジニル）、哌嗪基、三嗪基（トリアチニル）、咪唑基、呋喃基、噻吩基、噁唑基、噁二唑基、苯并噁唑基、噻唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、三唑基、咪唑基、苯并咪唑基、吡喃基（プラニル）等杂环基等。另外，以上的取代基之间也可以结合来进一步形成 6 元芳环或杂环。

[0236] 本发明的优选形式中，具有在传输电子的区域或阴极与有机层的界面区域上含有还原性掺杂物的元件。在此，还原性掺杂物定义为可以还原电子传输性化合物的物质。因此，只要是具有一定还原性的物质，则可以使用各种物质，例如，可以适宜使用选自碱金属、碱土类金属、稀土类金属、碱金属的氧化物、碱金属的卤化物、碱土类金属的氧化物、碱土类金属的卤化物、稀土类金属的氧化物或稀土类金属的卤化物、碱金属的有机络合物、碱土类金属的有机络合物、稀土类金属的有机络合物中的至少一种物质。

[0237] 另外，更具体而言，作为优选的还原性掺杂物，可以列举：选自 Li（功函数：2.9eV）、Na（功函数：2.36eV）、K（功函数：2.28eV）、Rb（功函数：2.16eV）和 Cs（功函数：1.95eV）中的至少一种碱金属、或选自 Ca（功函数：2.9eV）、Sr（功函数：2.0～2.5eV）和 Ba（功函数：2.52eV）中的至少一种碱土类金属，特别优选功函数为 2.9eV 以下的物质。

[0238] 它们之中，更优选的还原性掺杂物为选自 K、Rb 和 Cs 中的至少一种碱金属，进一步优选为 Rb 和 Cs，最优选为 Cs。

[0239] 这些碱金属，还原能力特别高，通过向电子注入域中添加较少量，就可以实现在有机 EL 元件中的发光亮度的提高和长寿命化。另外，作为功函数为 2.9eV 以下的还原性掺杂物，也优选它们 2 种以上的碱金属的组合，特别优选含有 Cs 的组合，例如 Cs 和 Na、Cs 和 K、Cs 和 Rb、或 Cs 和 Na 和 K 的组合。

[0240] 通过组合含有 Cs，可以有效发挥还原能力，通过向电子注入域中的添加，实现有机 EL 元件中的发光亮度的提高和长寿命化。

[0241] 本发明中，阴极与有机层之间可以进一步设置由绝缘体或半导体构成的电子注入层。此时，可以有效防止电流的泄漏，使电子注入性提高。

[0242] 作为这样的绝缘体，优选使用选自碱金属硫属化合物、碱土类金属硫属化合物、碱金属的卤化物和碱土类金属的卤化物中的至少一种金属化合物。电子注入层如果由这些碱金属硫属化合物等构成，则在可以进一步使电子注入性提高的方面优选。

[0243] 具体而言，作为优选的碱金属硫属化合物，可以列举例如：Li₂O、LiO、Na₂S、Na₂Se 和 NaO。作为优选的碱土类金属硫属化合物，可以列举例如：CaO、BaO、SrO、BeO、BaS 和 CaSe。另外，作为优选的碱金属的卤化物，可以列举例如：LiF、NaF、KF、CsF、LiCl、KCl 和 NaCl 等。另外，作为优选的碱土类金属的卤化物，可以列举例如：CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂ 和 BeF₂ 等氟化物、或氟化物以外的卤化物。

[0244] 另外，作为构成电子传输层的半导体，可以列举：含有 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 和 Zn 中的至少一种元素的氧化物、氮化物或氧氮化物等的单独一种或二种以上的组合。

[0245] 另外，构成电子传输层的无机化合物，优选为微晶或非晶质的绝缘性薄膜。电子传输层如果由这些绝缘性薄膜构成，则由于形成更匀质的薄膜，因此可以使暗斑（dark spot）

等像素缺陷减少。

[0246] 另外,作为这样的无机化合物,可以列举:上述的碱金属硫属化合物、碱土类金属硫属化合物、碱金属的卤化物和碱土类金属的卤化物等。

[0247] (阴极)

[0248] 作为阴极,可以使用功函数小(4eV以下)的金属、合金、电传导性化合物及它们的混合物作为电极物质的阴极。作为这样的电极物质的具体例子,可以列举:钠、钠-钾合金、镁、锂、镁·银合金、铝/氧化铝、铝·锂合金、铟、稀土类金属等。

[0249] 该阴极,可以通过用蒸镀或溅射等方法使这些电极物质形成薄膜来制成。

[0250] 在此,从阴极射出来自发光层的发光时,阴极对于发光的透光率优选为大于10%。

[0251] 另外,作为阴极的片电阻优选为数百 $\Omega/\square$ 以下,膜厚通常为10nm $\sim$ 1 μ m、优选为50 $\sim$ 200nm。

[0252] (绝缘层)

[0253] 由于有机EL元件在超薄膜上施加电场,因此容易产生因泄漏或短路引起的像素缺陷。为了防止该问题,优选在一对电极间插入绝缘性的薄膜层。

[0254] 作为用于绝缘层的材料,可以列举例如:氧化铝、氟化锂、氧化锂、氟化铯、氧化铯、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氟化铷、碳酸铯、氮化铝、氧化钛、氧化硅、氧化锗、氮化硅、氮化硼、氧化钼、氧化钨、氧化钒等。

[0255] 也可以使用它们的混合物或层叠物。

[0256] (有机EL元件的制造例)

[0257] 通过以上例示的材料,形成阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子注入层等,再形成阴极,由此可以制作有机EL元件。另外,也可以按照从阴极到阳极、与上述相反的顺序来制作有机EL元件。

[0258] 以下,记载了在透光性基板上依次设置有阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极的结构有机EL元件的制造例。

[0259] 首先,通过蒸镀或溅射等方法,在适宜的透光性基板上形成由阳极材料构成的薄膜,以便得到1 μ m以下、优选10 $\sim$ 200nm范围的膜厚,由此来制造阳极。

[0260] 接着,在该阳极上设置空穴注入层和空穴传输层。它们的形成,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、流延法、LB法等方法来进行,但从容易得到匀质的膜、且难以产生针孔等方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。

[0261] 通过真空蒸镀法形成空穴注入层和空穴传输层的情况下,该蒸镀条件根据使用的化合物、作为目标的空穴注入层和空穴传输层的结晶结构或复合结构等不同,通常优选在蒸镀源温度50 $\sim$ 450 $^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}$ torr、蒸镀速度0.01 $\sim$ 50nm/秒、基板温度-50 $\sim$ 300 $^{\circ}\text{C}$ 、膜厚1nm $\sim$ 5 μ m的范围内适宜选择。

[0262] 接着,在空穴传输层上设置发光层。发光层的形成,也可以使用所期望的有机发光材料通过真空蒸镀法、溅射法、旋涂法、流延法等方法将有机发光材料薄膜化来形成,但从容易得到匀质的膜、且难以产生针孔等方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。通过真空蒸镀法形成发光层的情况下,该蒸镀条件根据使用的化合物而不同,通常可以从与空穴传输层相同的条件范围中进行选择。

[0263] 然后,在该发光层上设置电子传输层。与空穴传输层、发光层同样,从需要得到匀

质的膜考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。蒸镀条件可以从与空穴传输层、发光层同样的条件范围中进行选择。

[0264] 最后,可以层叠阴极来得到有机 EL 元件。

[0265] 阴极是由金属构成的,可以使用蒸镀法、溅射法。但是,为了保护底层的有机物层免受制膜时的损伤,优选真空蒸镀法。

[0266] 至此记载的有机 EL 元件的制造,优选通过一次抽真空连续进行,从阳极到阴极来制造。

[0267] 另外,本发明的有机 EL 元件的各层的形成方法没有特别的限定,具体可以通过基于真空蒸镀法、分子束蒸镀法(MBE 法)、或使用了将材料溶解于溶剂中得到的溶液的浸渍法、旋涂法、流延法、刮棒涂布法、辊涂法等涂布法的公知方法来形成。

[0268] 本发明的有机 EL 元件的各有机层的膜厚没有特别的限制,但通常膜厚过薄时,容易产生针孔等缺陷,相反过厚时,需要高施加电压,效率变差,因此,通常优选数 nm 至 1 μ m 的范围。

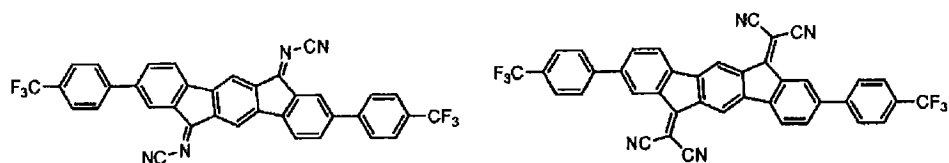
[0269] 有机 EL 元件通过在电极之间施加电压来发光。在有机 EL 元件上施加直流电压的情况下,使阳极为 + 极性、阴极为 - 极性,如果施加 5 ~ 40V 的电压,则可以观测到发光。另外,相反的极性时,即使施加电压也无电流通过,完全不产生发光。另外,施加交流电压的情况下,只有使阳极为 + 极性、阴极为 - 极性时,观测到均匀的发光。施加的交流的波形可以任意。

[0270] 实施例

[0271] 以下,对本发明的有机 EL 元件用材料以及有机 EL 元件,通过实施例进行更加详细的说明,但只要不超过本发明的主旨,则并不限于实施例。

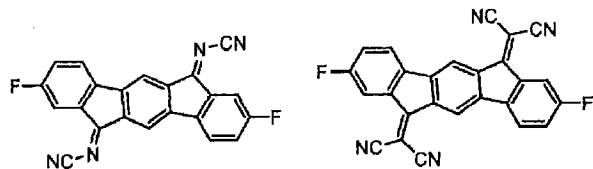
[0272] 另外,以下示出在各实施例中合成或使用的化合物的结构。

[0273]



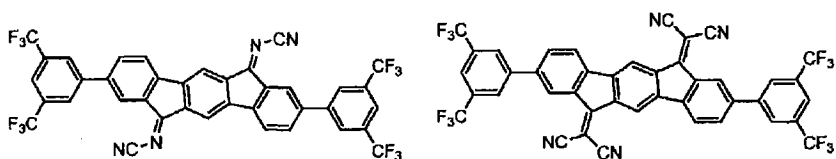
(A-1)

(A-2)



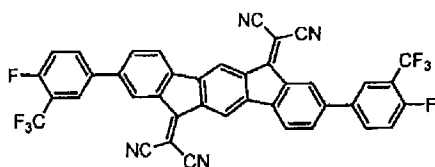
(A-15)

(A-16)



(A-3)

(A-4)

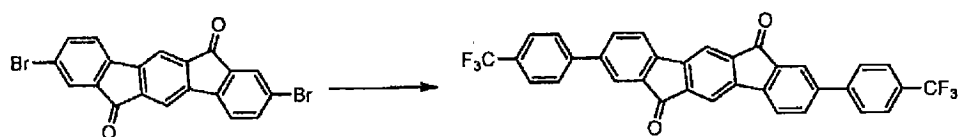


(A-38)

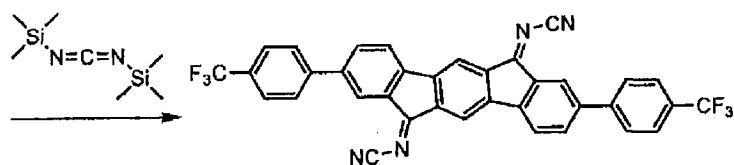
[0274] 实施例 1[式 (A-1) 表示的化合物的合成]

[0275] (A-1) 根据以下的合成路线进行合成。

[0276]



(中间体 A)



(A-1)

[0277] (1) 中间体 A 的合成

[0278] 根据文献 (Organic Letters 7 卷, 19 号, 4229 页) 中记载的合成法, 将合成得到的 3,9-二溴-茚并芴二酮 2.2g 在氩气流下与 4-(三氟甲基)苯基硼酸 2.1g、三(二苄叉丙酮)二钯(0) 0.14g、三叔丁基膦 0.091g、氟化钾 1.9g 以及甲苯 40mL 混合, 进行回流搅拌 8 小时。冷却后, 过滤反应液, 用水、甲醇清洗紫红色固体。所得到的固体通过质谱测定, 在 $M/Z = 570$ 处确认到色谱峰。

[0279] (2) (A-1) 的合成

[0280] 先将合成得到的中间体 A2.0g 在二氯甲烷 100mL 中搅拌,溶解。使烧瓶内成为氩气氛,在食盐-冰浴中将溶液温度冷却至 -10°C 以下。在该溶液中加入四氯化钛 2.7g,之后,滴加双三甲基甲硅烷基碳化二亚胺 8.2g 与二氯甲烷 40mL 的混合液。在滴加结束后,继续冷却 1 小时后,在室温下搅拌 4 小时,再回流搅拌 2 小时。将析出的紫红色固体过滤,用甲醇清洗。

[0281] 再进行本化合物的升华精制,得到 1.4g。

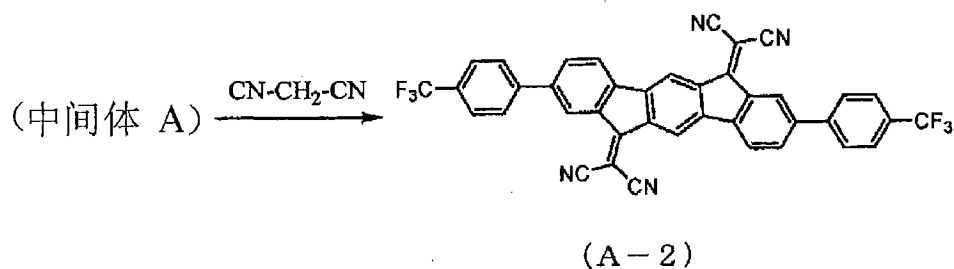
[0282] 测定该化合物的 IR,羰基的吸收消失,在 2183cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 618$ 处确认到色谱峰。

[0283] 使该化合物在乙腈中以 0.01 摩尔/升的浓度溶解,作为支持电解质使用高氯酸四丁基铵 (TBAP),在工作电极中使用玻璃碳 (glassy carbon) 电极,在对电极中使用铂电极,在参照电极中使用银-氯化银电极,通过循环伏安法测定还原电位。扫描速度为 0.1V/s 下 (A-1) 的还原电位为 -0.3V 。

[0284] 作为标准物质同样地测定二茂铁 (以下为 Fc),第一氧化电位为 0.5V ,以该二茂铁的氧化电位作为基准时, (A-1) 的还原电位为 -0.8V (vs Fc^+/Fc)。

[0285] 实施例 2 [式 (A-2) 表示的化合物的合成]

[0286]



[0287] 先加入合成得到的中间体 A1.5g、丙二腈 0.35g、吡啶 80mL,在 90°C 下进行加热搅拌 8 小时。冷却后过滤固体,用水、甲醇清洗后,进行减压干燥。之后,进行升华精制,得到紫色结晶 1.2g。

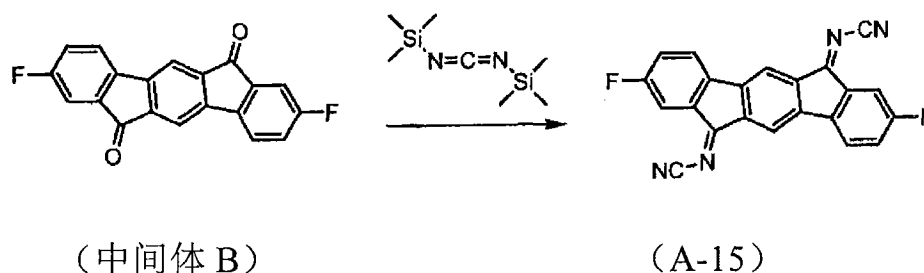
[0288] 测定该化合物的 IR,羰基的吸收消失,在 2222cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 666$ 处确认到色谱峰。

[0289] 与实施例 1 同样通过循环伏安法对该化合物测定还原电位。在以作为标准物质的二茂铁 (以下为 Fc) 的第一氧化电位为基准时, (A-2) 的还原电位为 -0.75V (vs Fc^+/Fc)。

[0290] 实施例 3 [式 (A-15) 表示的化合物的合成]

[0291] 由下述所示的化合物 B 合成 (A-15)。

[0292]



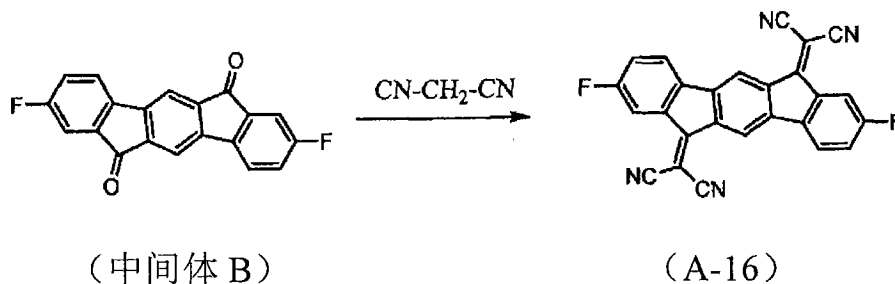
[0293] 在实施例 1 的 (A-1) 的合成中, 将中间体 A 变更为化合物 B 1.1g, 除此以外, 进行同样操作, 得到化合物 (A-15) 的橙色固体 0.8g。

[0294] 测定该化合物的 IR, 结果羰基的吸收消失, 在 2181cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 366$ 处确认到色谱峰。

[0295] 与实施例 1 同样对该化合物的还原电位进行测定, 结果为 $-0.7\text{V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 。

[0296] 实施例 4 [式 (A-16) 表示的化合物的合成]

[0297]



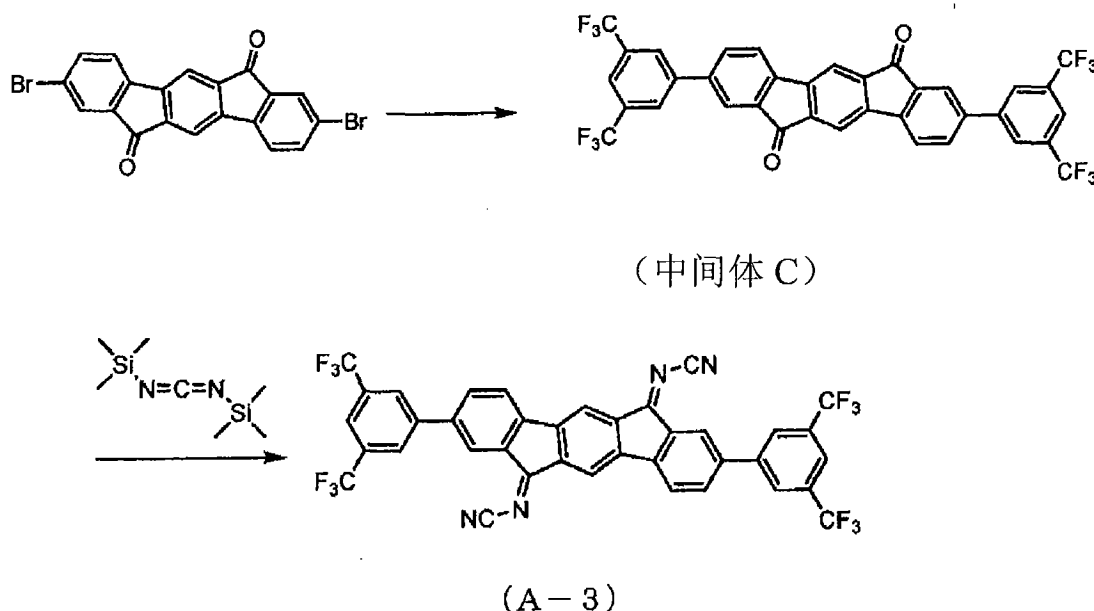
[0298] 在实施例 2 的 (A-2) 的合成中, 将中间体 A 变更为化合物 B 0.8g, 除此以外, 进行同样操作, 得到化合物 (A-16) 的橙色固体 0.6g。

[0299] 测定该化合物的 IR, 结果羰基的吸收消失, 在 2223cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 414$ 处确认到色谱峰。

[0300] 与实施例 1 同样对该化合物的还原电位进行测定, 结果为 $-0.7\text{V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 。

[0301] 实施例 5 [式 (A-3) 表示的化合物的合成]

[0302]



[0303] (1) 中间体 C 的合成

[0304] 将 3,9-二溴-芴并芴二酮 2.4g 在氩气流下与 3,5-双(三氟甲基)苯基硼酸 3.4g、四(三苯基膦)钯 (0) 0.23g、2M 碳酸钠 20mL 以及甲苯 130mL 混合, 进行回流搅拌 12 小时。冷却后, 过滤反应液, 用水、甲醇清洗, 得到中间体 C 的紫红色固体 3.5g。

[0305] 所得到的固体通过质谱测定, 在 $M/Z = 706$ 处确认到色谱峰。

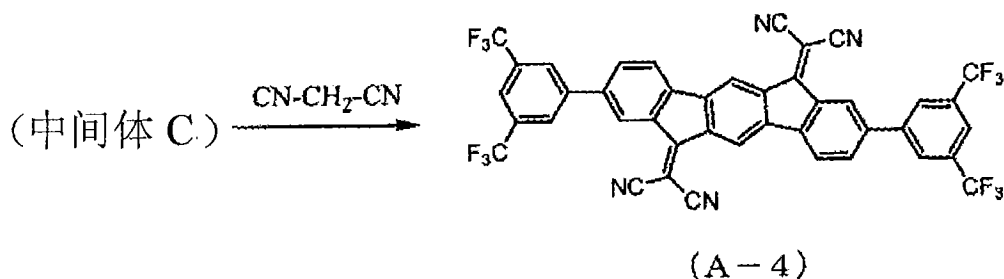
[0306] (2) (A-3) 的合成

[0307] 在实施例 1 的 (A-1) 的合成中,将中间体 A 变更为中间体 C 2.4g,除此以外,进行同样操作,得到 (A-3) 1.5g。测定该化合物的 IR,结果羰基的吸收消失,在 2182cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 754$ 处确认到色谱峰。

[0308] 与实施例 1 同样对该化合物的还原电位进行测定,结果为 $-0.65\text{V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 。

[0309] 实施例 6 [式 (A-4) 表示的化合物的合成]

[0310]



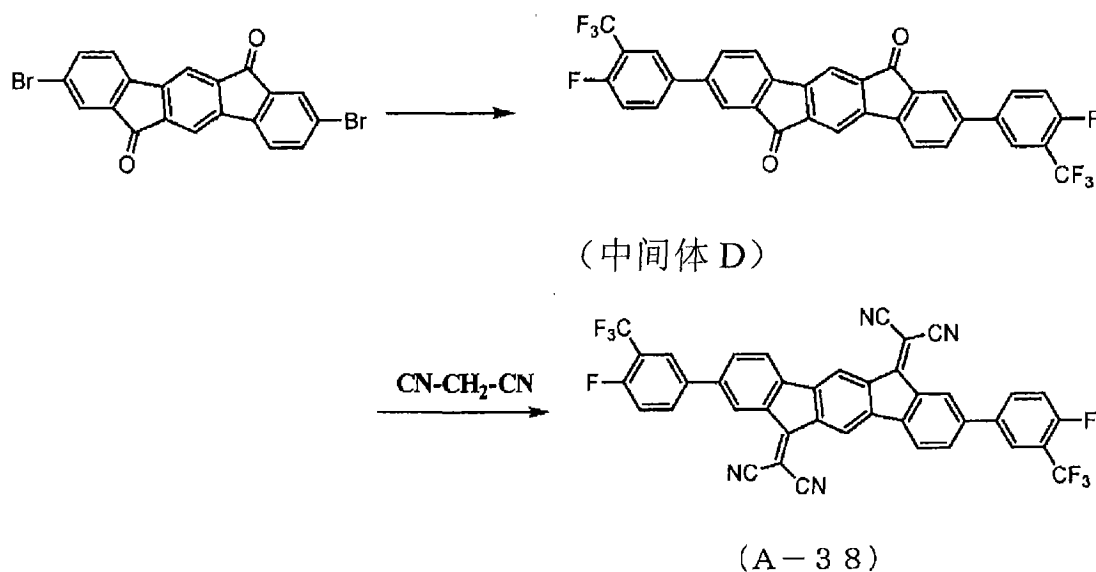
[0311] 在实施例 2 的 (A-2) 的合成中,将中间体 A 变更为化合物 C 1.8g,除此以外,进行同样操作,得到化合物 (A-4) 的橙色固体 1.2g。

[0312] 测定该化合物的 IR,结果羰基的吸收消失,在 2223cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 802$ 处确认到色谱峰。

[0313] 与实施例 1 同样对该化合物的还原电位进行测定,结果为 $-0.6\text{V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 。

[0314] 实施例 7 [式 (A-38) 表示的化合物的合成]

[0315]



[0316] (1) 中间体 D 的合成

[0317] 将 3,9-二溴-茚并芴二酮 3.0g 在氩气流下与 4-氟-3-(三氟甲基)苯基硼酸 3.3g、四(三苯基磷)钼(0) 0.29g、2M 碳酸钠 25mL 以及甲苯 160mL 混合,进行回流搅拌 12 小时。冷却后,过滤反应液,用水、甲醇清洗,得到中间体 D 的紫红色固体 3.7g。所得到的固体通过质谱测定,在 $M/Z = 606$ 处确认到色谱峰。

[0318] (2) (A-38) 的合成

[0319] 加入合成得到的中间体 D 2.7g、丙二腈 0.37g、吡啶 67mL,在 80°C 下进行加热搅拌 7 小时。过滤固体,用水、甲醇清洗后,进行减压干燥。之后,进行升华精制,得到化合物

(A-38) 的紫色结晶 1.7g。

[0320] 测定所得到的化合物的 IR, 结果羰基的吸收消失, 在 2185cm^{-1} 处观测到新的氰基吸收。通过质谱测定在 $M/Z = 702$ 处确认到色谱峰。

[0321] 与实施例 1 同样对该化合物的还原电位进行测定, 结果为 $-0.75\text{V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 。

[0322] [有机 EL 元件]

[0323] 实施例 8

[0324] 将 $25\text{mm} \times 75\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 厚的带 ITO 透明电极的玻璃基板 (ジオマテイク公司制) 在异丙醇中进行超声波清洗 5 分钟, 之后, 进行 UV 臭氧清洗 30 分钟。

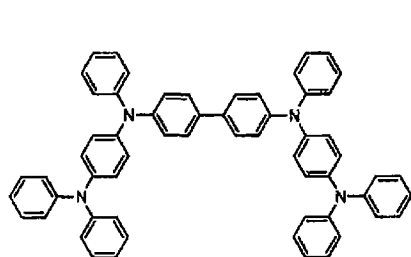
[0325] 将清洗后的带透明电极线的玻璃基板安装在真空蒸镀装置的基板支架上, 首先, 如下地成膜: 在形成透明电极线的一侧的面上覆盖所述透明电极, 以膜厚 60nm、由实施例 2 合成的式 (A-2) 表示的化合物与下述式 (C-1) 表示的化合物为 2 : 98 (摩尔比) 的比进行成膜。该混合膜作为空穴注入层起作用。

[0326] 接着, 在该混合膜上以膜厚 20nm 成膜了由下述式表示的化合物 (HTM-1) 的层。该膜作为空穴传输层起作用。

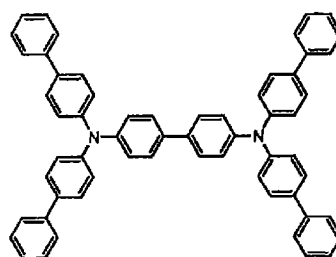
[0327] 再将膜厚 40nm 的 EM1 进行蒸镀成膜。同时作为发光分子将下述具有苯乙烯基的胺化合物 D1 以 EM1 与 D1 的重量比为 40 : 2 的比例进行蒸镀。该膜作为发光层起作用。

[0328] 在该膜上形成膜厚为 10nm 的 Alq 膜。其作为电子注入层起作用。之后, 使作为还原性掺杂物的 Li (Li 源: サエスゲッター公司制) 和 Alq 进行二次蒸镀, 形成 Alq : Li 膜 (膜厚 10nm) 作为电子注入层 (阴极)。在该 Alq : Li 膜上使金属 Al 蒸镀, 形成金属阴极, 形成有机 EL 元件。

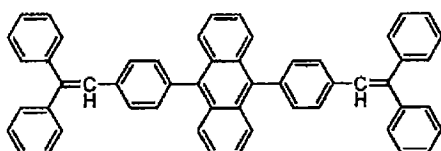
[0329]



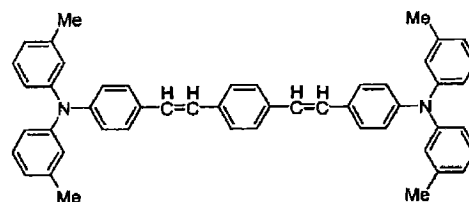
(C-1)



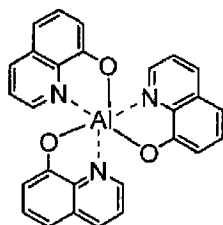
(HTM-1)



(EM1)



(D1)



A1q

[0330] 将电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的驱动电压、和在初期亮度 1000nit 、室温、DC 恒定电流驱动下测定发光的半衰期的结果示于表 1 中。

[0331] 实施例 9

[0332] 在实施例 8 中,在空穴注入层中仅使用由实施例 6 合成的 (A-4),使该膜厚为 10nm ,使作为空穴传输层的 (HTM-1) 的膜厚为 70nm ,除此以外同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。将结果示于表 1 中。

[0333] 实施例 10

[0334] 在实施例 9 中,在空穴注入层中仅使用由实施例 7 合成的 (A-38),除此以外同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。将结果示于表 1 中。

[0335] 实施例 11

[0336] 在实施例 9 中,在空穴注入层中仅使用由实施例 5 合成的 (A-3),除此以外同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。将结果示于表 1 中。

[0337] 实施例 12

[0338] 在实施例 9 中,在空穴注入层中仅使用由实施例 1 合成的 (A-1),除此以外同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。将结果示于表 1 中。

[0339] 实施例 13

[0340] 在实施例 9 中,在空穴注入层中仅使用由实施例 2 合成的 (A-2),除此以外同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。将结果示于表 1 中。

[0341] 比较例 1

[0342] 在实施例 8 中,以式 (C-1) 所示的化合物单独成膜为空穴注入层,除此以外,同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。将结果示于表 1 中。

[0343] 比较例 1 的有机 EL 元件在经过驱动时间 5000 小时时的电压上升为 1V 以上,相对于此,实施例 8 ~ 13 的有机 EL 元件的电压上升均为 0.5V 以下,可以抑制电压上升。

[0344] 比较例 2

[0345] 在实施例 9 中,以化合物 B(2,7- 二氟茚并芴二酮) 单独成膜为空穴注入层,除此以外,同样操作形成有机 EL 元件,进行评价。其结果所得到的有机 EL 元件的泄漏电流大,而且不能得到均匀的发光,认为这是由于化合物 B 的结晶化的影响以及醌结构导致接受体不足等而引起的。

[0346] 表 1

[0347]

	空穴注入层的构成材料	驱动电压 (V)	半衰期 (小时)
实施例 8	式 (A-2) 式 (C-1)	6.2	6600
实施例 9	式 (A-4)	5.8	7600
实施例 10	式 (A-38)	5.8	7400
实施例 11	式 (A-3)	6.2	7500
实施例 12	式 (A-1)	5.9	7400
实施例 13	式 (A-2)	6.1	6800
比较例 1	式 (C-1)	6.6	5000

[0348] 产业上利用的可能性

[0349] 本发明的有机 EL 元件用材料适宜作为有机 EL 元件的构成材料,特别是作为空穴传输层、空穴注入层的材料。另外,也可以作为电子写真感光体的电荷传输材料使用。

[0350] 本发明的有机 EL 元件,可以适宜使用于平面发光体或显示器的背灯等光源、手机、PDA、汽车导航、车的仪表盘等显示部分、照明等。

[0351] 在此引用本说明书中记载的文献内容。

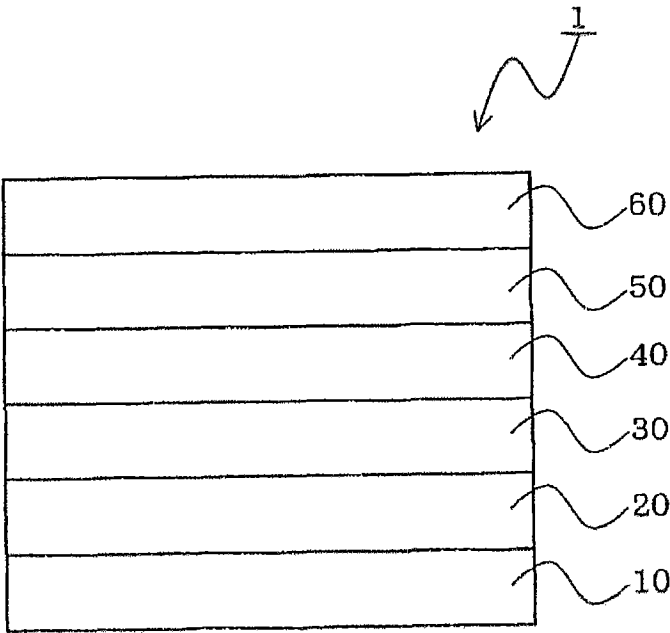


图 1

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN101548408B	公开(公告)日	2011-12-28
申请号	CN200880000794.4	申请日	2008-07-14
[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	森下浩延		
发明人	森下浩延		
IPC分类号	H01L51/50 C07C255/35 C07C261/04 C09K11/06		
CPC分类号	C07C255/35 C09K2211/1014 H01L51/0053 H01L51/0051 C07D403/10 C07D487/04 C07D215/30 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C07C255/34 C09K2211/1007 C07C261/04 C07D401/10 C07D413/10 C07C2103/52 H01L51/5012 C09K11/06 C07D271/06 H01L51/0052 C07C2603/52 C07C211/51 H01L51/0059 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088		
代理人(译)	朱丹		
审查员(译)	张念国		
优先权	2007186912 2007-07-18 JP		
其他公开文献	CN101548408A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光元件用材料，其含有由下式(I)表示的茚并芴二酮衍生物，式(I)中，X1、X2彼此相同或不同，是特定的二价基团中的任一个，R1~R10分别彼此相同或不同，为氢原子、烷基、芳基、杂环、卤原子、氟烷基、烷氧基、芳氧基或氰基，另外，R3~R6或者R7~R10分别可以互相结合形成环。

