



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03153303.5

[43] 公开日 2004 年 4 月 7 日

[11] 公开号 CN 1487778A

[22] 申请日 2003.8.8 [21] 申请号 03153303.5

[30] 优先权

[32] 2002.8.28 [33] JP [31] 2002-248378

[71] 申请人 富士通株式会社

地址 日本神奈川县川崎市

[72] 发明人 外山弥 佐藤博之 松浦东

成泽俊明

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

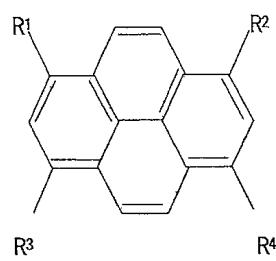
代理人 高龙鑫 楼仙英

权利要求书 9 页 说明书 31 页 附图 7 页

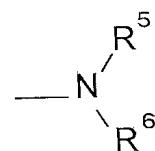
[54] 发明名称 1, 3, 6, 8 - 四取代的芘化合物，  
使用该化合物的有机电致发光元件  
和有机电致发光显示器

## [57] 摘要

本发明在于提供一种具有优异发光效率、发光亮度和绿光色纯度的有机 EL 元件。该有机 EL 元件包含插入在正极和负极之间的有机薄膜层，该有机薄膜层包括下式(1)所示 1, 3, 6, 8 - 四取代的芘化合物作为发光材料：[见式(1)] 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup>可以相同或不同，并且代表下式(2)所示的基团：[见式(2)] 其中 R<sup>5</sup>和 R<sup>6</sup>可以相同或不同，并且代表氢原子或取代基。



式 (1)

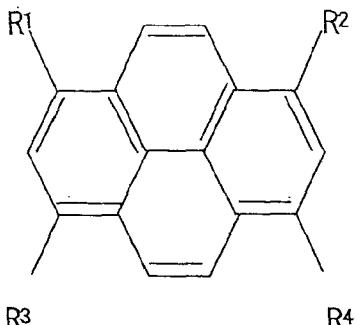


式 (2)

## 1. 一种有机 EL 元件，包括：

正极和负极之间的有机薄膜层，该有机薄膜层包含下式（1）所示  
5 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料：

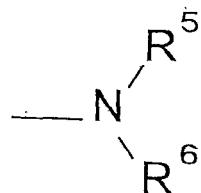
10



式 (1)

其中 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 可以相同或不同，并且为下式（2）所示的基团：

15



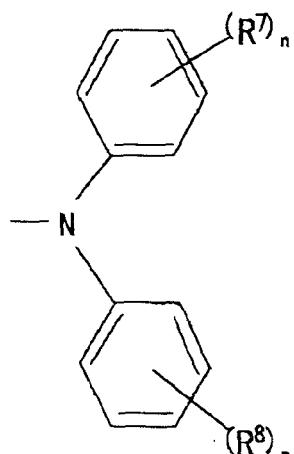
式 (2)

其中 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 可以相同或不同，并且代表氢原子或取代的基团。

20

2. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件，其特征在于，R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 是下式（3）所示的基团，1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物是 1, 3, 6, 8-四 (N,N'-二苯基氨基) 茴：

25

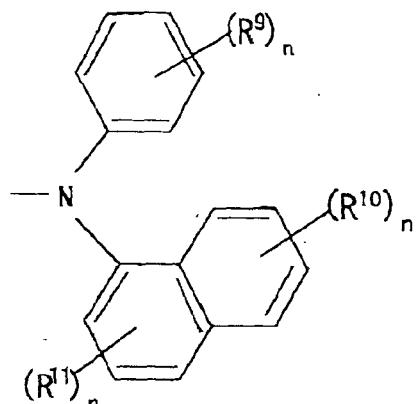


30

式 (3)

其中 R<sup>7</sup>和 R<sup>8</sup>可以相同或不同，并且分别代表至少一个氢原子，至少一个烷基基团或至少一个芳基基团；字母“n”代表 1 或大于 1 的整数。

3. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件，其特征在于，R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup>是下式（4）所示的基团，1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物是 1, 3, 6, 8-四[N-(1-5 萍基)-N-苯基氨基]茈：



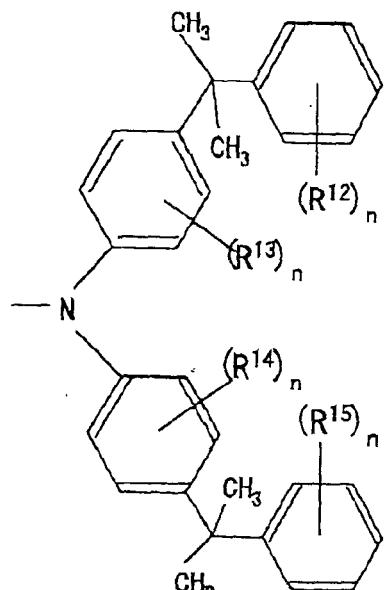
式 (4)

10

其中 R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 可以相同或不同，并且分别代表至少一个氢原子，至少一个烷基基团，或至少一个芳基基团；字母“n”代表 1 或大于 1 的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件，其特征在于，R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup>是下式（5）所示的基团，1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物是 1, 3, 6, 8-四[4, 4'-双(α, α-二甲基苄基)二苯基氨基]茈：

20



25

30

式 (5)

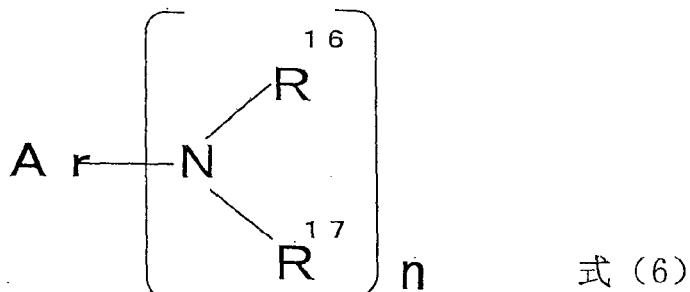
其中  $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  和  $R^{15}$  可以相同或不同，并且分别代表至少一个氢原子，至少一个烷基基团，或至少一个芳基基团；字母“n”代表 1 或大于 1 的整数。

5. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的有机薄膜层包括含有 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料的发光和电子迁移层。

6. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的有机薄膜层包括空穴迁移层和电子迁移层之间的发光层，该发光层包含 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料。

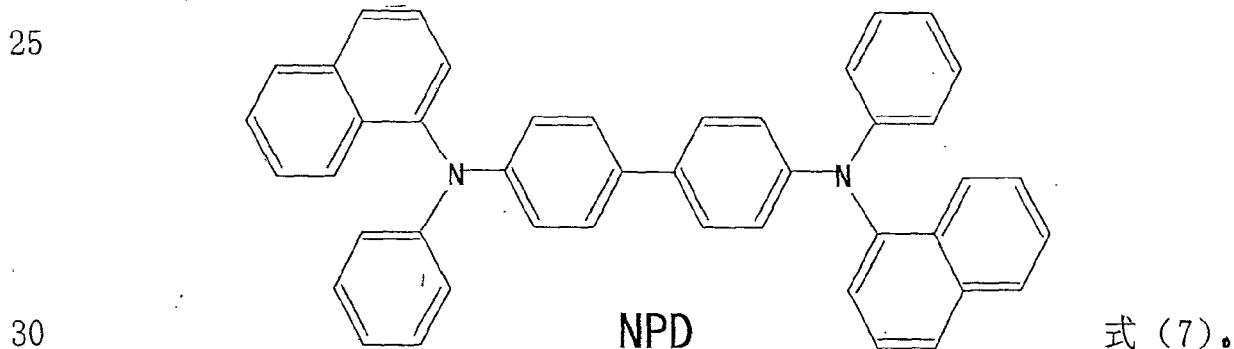
10 7. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的发光层由式（1）所示的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物构成。

8. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的发光层包括下式（6）所示的芳香族胺衍生物：



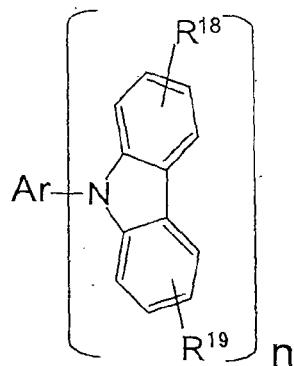
其中“n”是 2 或 3，“Ar”代表选自二价芳香族基团、三价芳香族基团、二价杂环芳香族基团和三价杂环芳香族基团，并且  $R^{16}$  和  $R^{17}$  可以相同或不同，表示单价芳香族基团和杂环芳香族基团中的一种。

9. 按照权利要求 8 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的芳香族胺衍生物选自下式（7）所示的 N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺 (NPD) 和其衍生物：



10. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的发光层包括下式（8）所表示的咔唑衍生物：

5

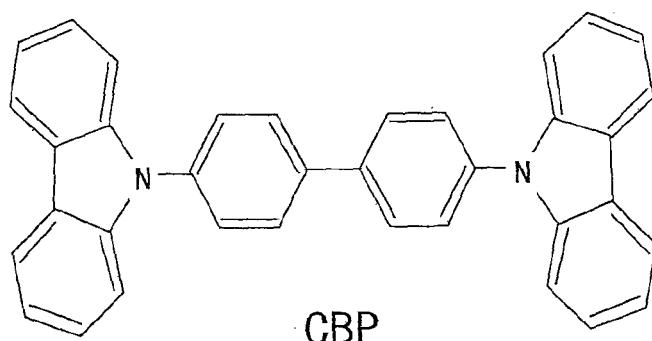


式 (8)

10 其中“Ar”表示选自带有芳环的二价基团、带有芳环的三价基团、带有杂环芳环的二价基团和带有杂环芳环的三价基团；R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>各自独立代表氢原子、卤素原子、取代的或未取代的烷基基团、取代的或未取代的芳烷基基团、取代的或未取代的链烯基基团、取代的或未取代的芳基基团、取代的或未取代的氨基基团、取代的或未取代的酰基基团、取代的或未取代的烷氧基羰基基团、取代的或未取代的羧基基团、取代的或未取代的烷氧基基团、取代的或未取代的烷基磺酰基基团、取代的或未取代的羟基基团、取代的或未取代的酰胺基团、取代的或未取代的芳氧基基团、取代的或未取代的芳烃环或者取代的或未取代的芳香族杂环基团；并且“n”是整数 2 或 3。

15 20 11. 根据权利要求 10 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的咔唑衍生物选自下式（9）所示的 4, 4'-双(9-咔唑基)-联苯 (CBP) 和其衍生物：

25

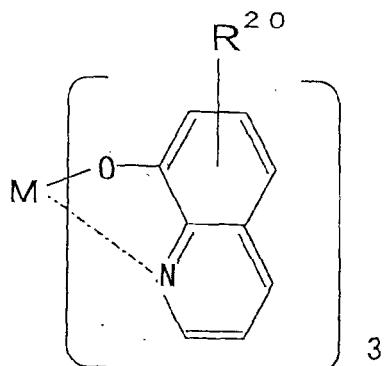


30

式 (9)。

12. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的发光层包括下式（10）所示的喔星配合物：

5



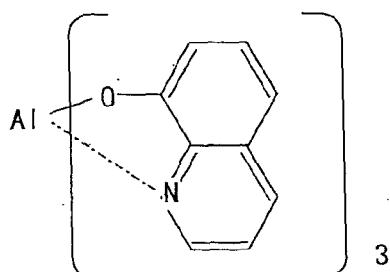
10

式 (10)

其中“M”代表金属原子，且 R<sup>20</sup> 表示氢原子、卤素原子、烷基基团、芳烷基基团、链烯基基团、芳基基团、氰基基团、氨基基团、酰基基团、烷氨基羧基基团、羧基基团、烷氨基基团、烷基磺酰基基团、羟基基团、酰胺基团、芳氨基基团、芳烃环或芳香族杂环基团，它们可以进一步被 15 取代基所取代。

13. 根据权利要求 12 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的喔星配合物是下式（11）所示的铝喔啉配合物 (Alq)：

20



Alq

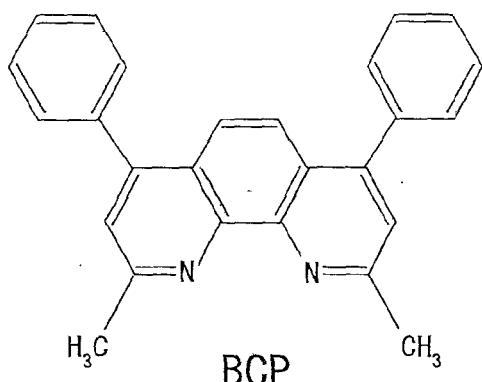
式 (11)。

25

14. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的电子迁移层包括下式(12)所示的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)作为电子迁移材料：

30

5

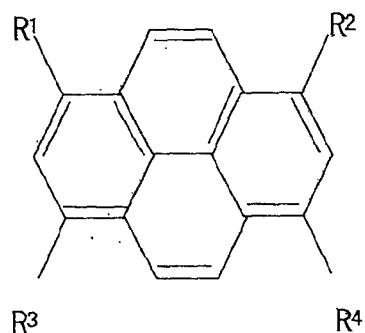


式(12)。

15. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件，其特征在于，所述的有机  
EL 元件发射绿光。

16. 一种由下式(1)所示的 1,3,6,8-四取代的茋化合物:

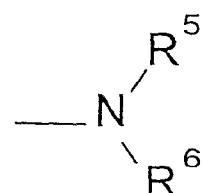
15



式(1)

其中  $R^1$  至  $R^4$  可以相同或不同，并且代表下式（2）所示的基团：

25

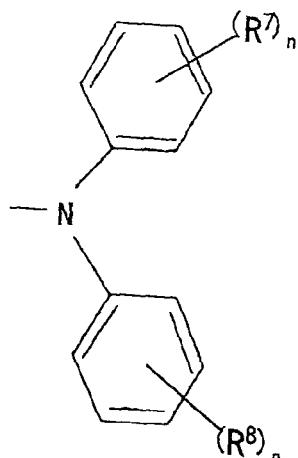


式(2)

其中  $R^5$  和  $R^6$  可以相同或不同，并且代表氢原子或取代基。

17. 根据权利要求 16 所述的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，其特征在于， $R^1$  至  $R^4$  是下式 (3) 所表示的基团，并且 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物是 1, 3, 6, 8-四 (N, N-二苯基氨基) 茴:

5



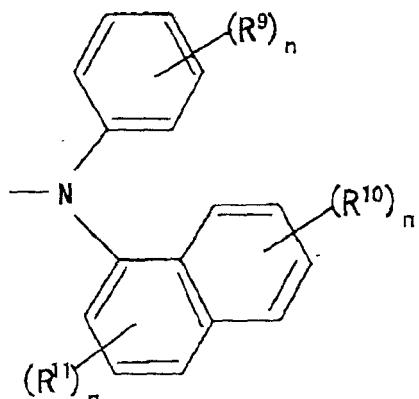
式 (3)

10 其中  $R^7$  和  $R^8$  可以相同或不同，并且分别代表至少一个氢原子，至少一个烷基基团，或至少一个芳基基团；字母“n”代表 1 或大于 1 的整数。

18. 根据权利要求 16 所述的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，其特征在于， $R^1$  至  $R^4$  是下式 (4) 所表示的基团，并且 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物是 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]茈：

15

20



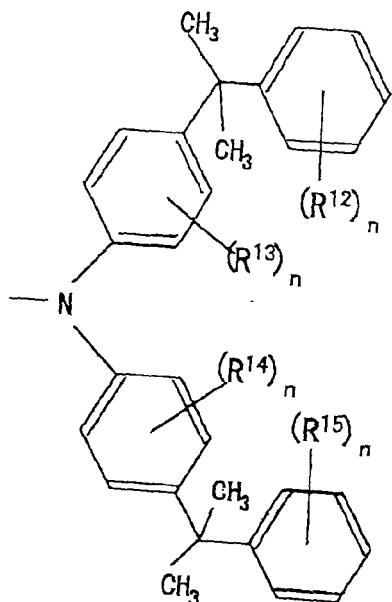
式 (4)

其中  $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以相同或不同，并且分别代表至少一个氢原子，至少一个烷基基团，或至少一个芳基基团；字母“n”代表 1 或大于 1 的整数。

19. 根据权利要求 16 所述的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，其特征在于， $R^1$  至  $R^4$  是下式 (5) 所表示的基团，并且 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物是 1, 3, 6, 8-四[4, 4'-双(α, α-二甲基苄基)二苯基氨基]茈：

30

5



10

式 (5)

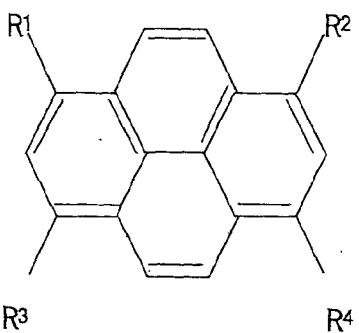
其中  $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  和  $R^{15}$  可以相同或不同，并且分别代表至少一个氢原子，至少一个烷基基团，或至少一个芳基基团；字母“n”代表 1 或大于 1 的整数。

15 20. 根据权利要求 16 所述的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，在有机 EL 元件中用作发光材料。

21. 一种有机 EL 显示器，包括有机 EL 元件，其中该有机 EL 元件包括：

正极和负极之间的有机薄膜层，该有机薄膜层包含下式 (1) 所示  
20 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料：

25



式 (1)

其中  $R^1$  至  $R^4$  可以相同或不同，并且代表下式 (2) 所示的基团：

30



式 (2)

其中 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 可以相同或不同，并且代表氢原子或取代基。

22. 根据权利要求 21 所述的有机 EL 显示器，其特征在于，所述的有机显示器是无源矩阵板和有源矩阵板中的一种。

1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，使用该化合物的  
有机电致发光元件和有机电致发光显示器

5

### 相关申请的交叉参考

本申请以申请日为 2002 年 8 月 28 日，申请号为 No. 2002-248378 的日本在先申请为基础，并且要求其优先权，上述全部内容于此并入以供参考。

10      **发明背景**

#### 发明领域

本发明涉及一种适于在有机电致发光(EL)元件中用作发光材料的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，包括该 1, 3, 6, 8-四取代茈化合物的有机 EL 元件，以及包括该有机 EL 元件的有机 EL 显示器。

15      **相关技术描述**

有机 EL 元件具有如自发光、快速响应等特点，而有望应用于平板显示器中。包含具有空穴迁移性能(空穴迁移层)的有机薄膜和具有电子迁移性能(电子迁移层)的有机薄膜的两层(多层)有机 EL 元件已有报道(C. W. Tang 和 S. A. VanSlyke, Applied Physics Letter, 51 卷, 20 913(1987))，而且，作为在 10 伏低电压或更低电压下发光的大面积发光元件，有机 EL 元件近来引起了人们的注意。层压型有机 EL 元件具有正极/空穴迁移层/发光层/电子迁移层/负极这样的基本结构，其中在两层类型中可以将空穴迁移层或电子迁移层的功能溶入发光层的功能。

近来，人们预计有机 EL 元件很快将应用于全色显示器。在全色显示器中，必须具有能分布于显示板上，能发出蓝(B)、绿(G)和红(R)三原色光的像素。对此有三种制作方法，也就是，(a) 提供蓝(B)、绿(G)和红(R)三种类型的有机 EL 元件；(b) 通过滤色器分离有机 EL 元件发出的白光(该白光是蓝(B)、绿(G)、红(R)的混合光)；和(c) 通过使用荧光的颜色转换层将有机 EL 元件发出的蓝光转变为绿(G)光和红(R)光。

另一方面，为了得到具有高发光效率的有机EL元件，人们提出了将少量具有高荧光的色素分子作为客体材料加入作为主要材料的主体材料中以形成具有高发光效率的发光层(C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, Journal of Applied Physics, vol. 65, 3610(1989))。

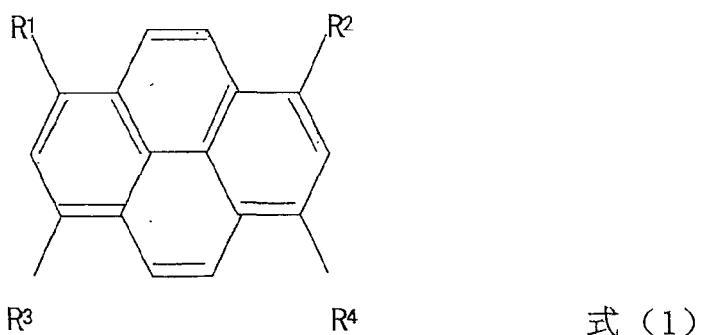
相关技术没有提供具有高发光效率的有机 EL 元件。因此，制作新的高性能有机 EL 元件成为需求。

发明概述

因此本发明的目的是提供一种适于在有机 EL 元件中用作发光材料的  
1, 3, 6, 8-四取代茈化合物，一种具有极好的发光效率、发光亮度和绿  
光色纯度的有机 EL 元件，和一种使用该有机 EL 元件的高效有机 EL 显示  
器。

本发明特定的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物适于在有机 EL 元件中用作发绿光的发光材料，并且使用该 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料的有机 EL 元件和有机 EL 显示器具有极好的发光效率、发光亮度和绿光色纯度，并且与相关技术相比，具有更高的效率和更好的性能。

本发明的有机EL元件包括位于正极和负极之间的有机薄膜层。在有机EL元件中，有机薄膜层包括由下式（1）表示的1,3,6,8-四取代的茋化合物作为发光材料：



其中  $R^1$  至  $R^4$  可以相同或不同，分别代表下式（2）的基团：

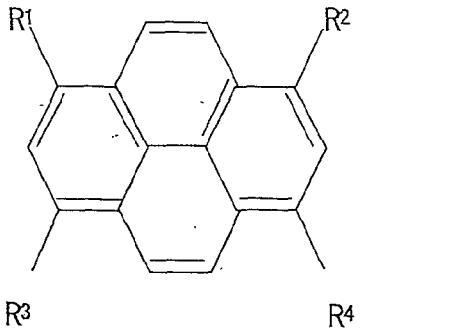


其中  $R^5$  和  $R^6$  可以相同或不同，分别代表氢原子或取代基。

由于本发明的有机 EL 元件包含 1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物作为发光材料，因而它具有极好的发光效率、发光亮度和绿光色纯度。

本发明的 1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物由下式（1）表示：

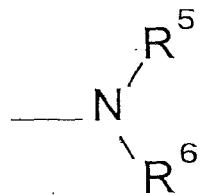
5



式 (1)

10

其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup>可以相同或不同，分别代表下式（2）的基团：



式 (2)

15

其中 R<sup>5</sup>和 R<sup>6</sup>可以相同或不同，分别代表氢原子或取代的基团。

当本发明 1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物在有机 EL 元件中用作发光材料时，它表现出优异的发光效率、发光亮度和绿光色纯度。

20

本发明的有机 EL 显示器使用本发明的有机 EL 元件。由于本发明的有机 EL 显示器使用了本发明的有机 EL 元件，因而它具有极好的发光效率、发光亮度和绿光色纯度。

### 附图简述

图 1 是描述本发明有机 EL 元件层结构实例的横断面示意图。

图 2 是描述无源矩阵法有机 EL 显示器（无源矩阵板）结构实例的示意图。

25

图 3 是描述图 2 所示无源矩阵法有机 EL 显示器（无源矩阵板）中电路实例的示意图。

图 4 是描述有源矩阵法有机 EL 显示器（有源矩阵板）结构实例的示意图。

30

图 5 是描述图 4 所示有源矩阵法有机 EL 显示器（有源矩阵板）中电路实例的示意图。

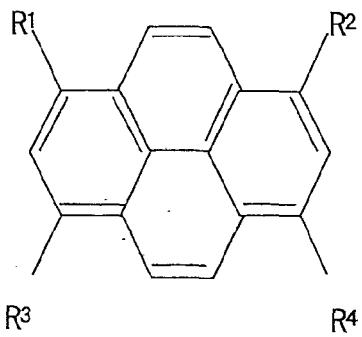
图 6 是描述所合成 1, 3, 6, 8-四[N-(1-甲基苯基)-N-苯基氨基]芘的 IR 光谱实例的图。

图 7 是描述所合成 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘的 IR 光谱实例的图。

## 5 优选实施方案的描述

### <1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物>

本发明 1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物由下式 (1) 表示：

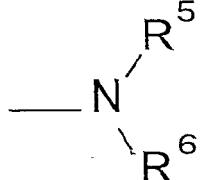


式 (1)

10

15

在式 (1) 中, R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 可以相同或不同, 并且分别代表下式 (2) 的基团:



式 (2)

在式 (2) 中, R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 可以相同或不同, 并且分别代表氢原子或取代基。R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 不键合成环。

20

对取代基并无特别限制, 可以根据目的来进行选择。取代基的实例包括烷基基团、芳基基团等等。它们可以进一步被取代基所取代。对进一步取代上述取代基的取代基并无特别限制。该取代基的实例可以选自现有技术已知的任何取代基。

25

对烷基基团并无特别限制, 可以根据目的来进行选择。烷基基团的实例包括具有 1 至 10 个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团。烷基基团的特例有甲基、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、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等等。

30

对芳基基团并无特别限制, 可以根据目的来进行选择。芳基基团的

实例包括具有单环芳环的基团，四个或四个以下芳环键合在一起形成的基团，和具有五个或五个以下稠合芳环并且包含的碳、氧、氮和硫原子总数为 50 或 50 以下的基团。

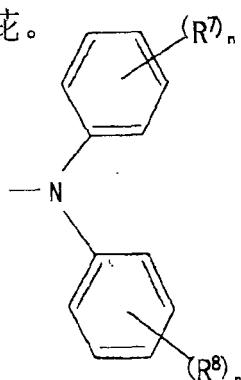
对单环芳环并无特别限制。具有单环芳环的基团可以根据目的来选择，  
5 实例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、异丙苯基、苯乙烯基、2, 4, 6-三甲苯基、肉桂基、苯乙基、二苯甲基等等。它们可以被取代基所取代。

对四个或四个以下芳环键合在一起形成的基团并无特别限制，可以根据目的来进行选择。四个或四个以下芳环键合在一起形成的基团实例包括萘基、蒽基、菲基、茚基、薁基(azulenyl)、苯并蒽基等等。它们  
10 可以被取代基所取代。

对具有五个或五个以下稠合芳环并且包含的碳、氧、氮和硫原子总数为 50 或 50 以下的基团并无特别限制，可以根据目的来进行选择。上述基团的实例包括吡咯基、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  
15 硫基、吲哚基、喹啉基(quinolinyl)、花基、腺嘌呤基等等。它们可以被取代基所取代。

式 (1) 中 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup> (式(2) 所表示) 优选为下式 (3) 、式 (4) 和式 (5) 之一所表示的基团。

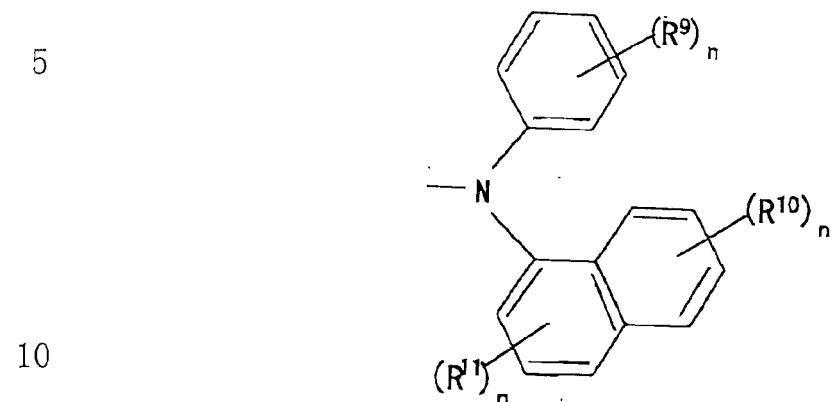
当式 (1) 中的 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup> (它们分别由式(2) 所表示) 为式 (3) 所示的基团时，1, 3, 6, 8-四取代的花化合物是 1, 3, 6, 8-四 (N, N-二苯基氨基)  
20 花。当 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup> 是式 (4) 所示的基团时，1, 3, 6, 8-四取代的花化合物是 1, 3, 6, 8-四 [N- (1-萘基) -N-苯基氨基] 花。当 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup> 是式 (5) 所表示的基团时，1, 3, 6, 8-四取代的花化合物是 1, 3, 6, 8-四 [4, 4'-双 (α, α'-  
25 二甲基苄基) 二苯基氨基] 花。



式 (3)

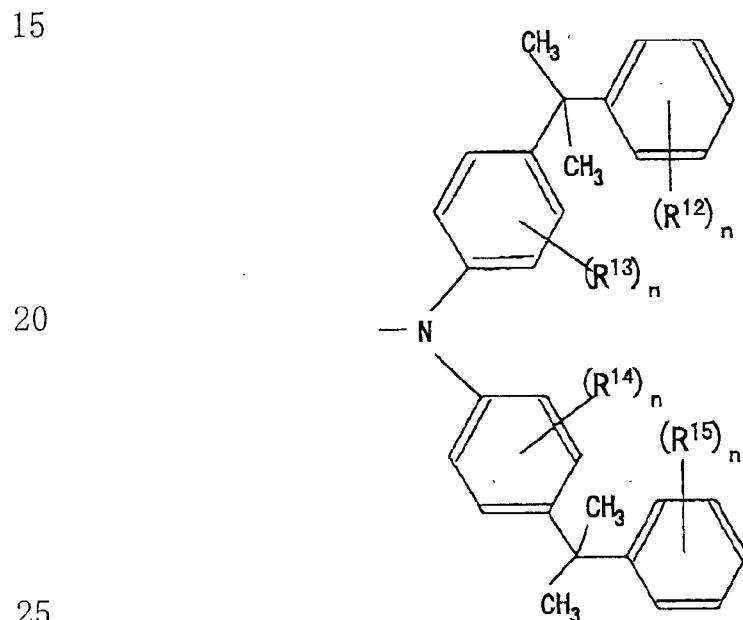
30

式(3)中, R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>可以相同或不同, 并且分别代表至少一个氢原子, 至少一个烷基基团, 或至少一个芳基基团。烷基基团和芳基基团可以是上面提及的任何基团。字母“n”代表1或大于1的整数。



式(4)

在式(4)中, R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>和R<sup>11</sup>可以相同或不同, 并且分别代表至少一个氢原子, 至少一个烷基基团, 或至少一个芳基基团。烷基基团和芳基基团可以是上述任何基团。字母“n”代表1或大于1的整数。



式(5)

式(5)中, R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>15</sup>可以相同或不同, 并且分别代表至少一个氢原子, 至少一个烷基基团, 或至少一个芳基基团。烷基基团和芳基基团可以是上面提到的任何基团。字母“n”代表1或大于1的整数。

30 对于本发明1,3,6,8-四取代的茋化合物的制造方法并无特别限制。

该方法可以根据目的来适当选择。以下给出该方法的一个实例：首先，通过茈和卤素的反应合成 1, 3, 6, 8-四卤代的茈。如 Annalen der Chemie, 531 卷, 81 页所述，通过向溶解于溶剂的茈中加入单一卤素物质可以进行卤代反应。卤素的实例包括氯、溴、碘及类似物。这些卤素在下一阶段的反应中是有用的。它们当中，为了易于进行卤代反应优选氯和溴。  
接下来，加热 1, 3, 6, 8-四卤代的茈和相应于预定化合物的仲胺，并且使它们在催化剂和碱的存在下反应，从而获得本发明 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物。催化剂可以是铜或铜化合物，例如铜粉、氯化亚铜和硫酸铜，或可以使用钯化合物或类似物。碱为碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠或醇钠  
10 例如叔丁氧基钠。

当 1, 3, 6, 8-四 [N-(1-甲基苯基)-N-苯基氨基] 茜由上述常规技术制造时，首先通过茈和溴的反应获得 1, 3, 6, 8-四溴茈。接下来，按照如 Tetrahedron Letters, 39 卷, 2367 页(1998) 中所述的由芳基卤化物合成三芳基胺的常规方法，使 1, 3, 6, 8-四溴茈进行二芳基胺化。加入 4 当量的 3-甲基二苯基胺、4 当量的叔丁氧基钠、0.1 当量的乙酸钯和 0.4 当量的三(叔丁基)膦，并且使它们与 1, 3, 6, 8-四溴茈在用作溶剂的邻二甲苯中于 130°C 下反应 3 小时。冷却之后用水洗涤反应液几次，蒸馏掉邻二甲苯，用甲醇洗涤剩余油状物，从 THF-甲醇中重结晶出粗产物。然后通过真空升华提纯粗产物从而得到预定的 1, 3, 6, 8-四 (N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基) 茜。  
20

本发明 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物可以用于各种领域，并且特别适于用作有机 EL 元件中的发光材料。当本发明的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物在有机 EL 元件中用作发光材料时，能发射绿光。

#### <有机 EL 元件>

25 本发明的有机 EL 元件包括插入于正极和负极之间的有机薄膜层。该有机薄膜层包含本发明的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物。也就是说，本发明的有机 EL 元件包含由前述式 (1) 表示的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料。

如上所述，式 (1) 中 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> (式 (2) 所示基团) 优选由式 (3)、式  
30 (4) 和式 (5) 中任一个所示的基团。

在本发明中，1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为发光材料包含在有机薄膜层中，并且它也可以包含在有机薄膜层的发光层、发光和电子迁移层、发光和空穴迁移层等等中。当1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物包含在发光层中时，该发光层可以是仅包含1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物的薄膜，  
5 或者是除1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物之外还含有其它材料的薄膜。

在本发明中，优选的是，有机薄膜层中的发光层、发光和电子迁移层、发光和空穴迁移层等等包括作为客体材料的本发明的1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物，而且除客体材料外还包括主体材料，该主体材料的发射波长接近于客体材料的光吸收波长。主体材料优选包含在发光层中，并  
10 且也可以包含在空穴迁移层、电子迁移层等等中。

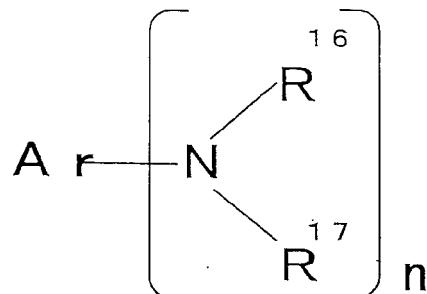
前述客体材料和主体材料结合使用的时候，如果产生有机EL发光，则首先激发主体材料。由于主体材料的发射波长和客体材料(1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物)的吸收波长(330-500nm)重叠，激发能有效地从主体材料传输到客体材料，主体材料返回到基态而不发光，而只有迁移到  
15 激发态的客体材料以绿光的形式释放出激发能，因此，发光效率、发光亮度和绿光色纯度极好。

通常，如果只有一种发光分子以高浓度存在于薄膜中或多种分子以高浓度包含于薄膜中，则发光分子彼此间如此靠近以至于发生互相作用，于是出现了所谓的“浓集猝灭”作用，导致了发光效率下降。不过，当客体材料和主体材料一起使用时，作为客体化合物的1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物以相对较低的浓度分散在主体化合物中。因此，有效的抑制了该“浓集猝灭”作用，于是获得极好的发光效率。因此两种材料结合使用是有利的。而且，通过将客体材料与主体材料一起用于发光层，由于主体材料通常具有优异的成膜性能，因而结合物具有优异的成膜性能并且同时保持了发光性能。  
20  
25

对主体材料并无特别限制，可以根据目的来适当选择。发射波长优选接近于客体材料的光吸收波长。主体材料的实例包括通过下式(6)表示的芳香族胺衍生物、通过式(8)表示的咔唑衍生物、通过式(10)表示的喔星(oxine)配合物、通过式(21)表示的1, 3, 6, 8-四苯基茈化合物、通过式(14)表示的4, 4'-(2, 2'-二苯基乙烯基)-1, 1'-联苯(DPVBi)  
30

(主发射波长=470nm)、通过式(15)表示的对-联六苯(*p*-sexiphenyl)(主发射波长=400nm)和通过式(16)表示的9,9'-联蒽(bianthryl)(主发射波长=460nm)。

5



式(6)

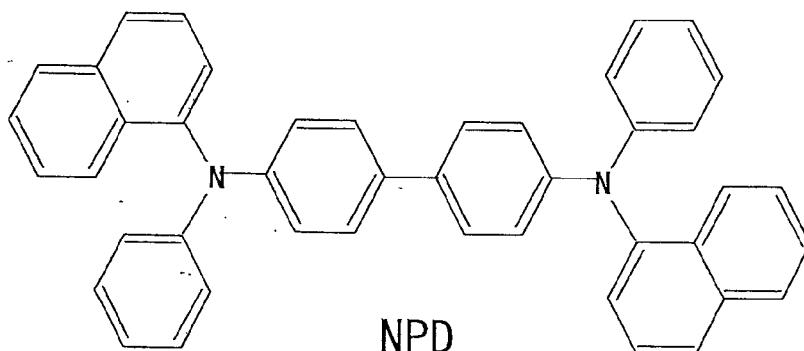
10

在式(6)中，“n”表示整数2或3，*Ar*代表二价或三价芳族基团和二价或三价杂环芳族基团，*R*<sup>16</sup>和*R*<sup>17</sup>可以相同或不同并且表示单价芳族基团或杂环芳族基团。对该芳族基团或杂环芳族基团并无特别限制，它们可以根据目的来选择。

15

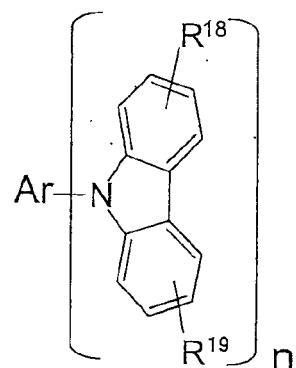
式(6)所示的芳族胺衍生物当中，优选下式(7)所示的N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(NPD)(主发射波长=430nm)及其衍生物。

20



式(7)

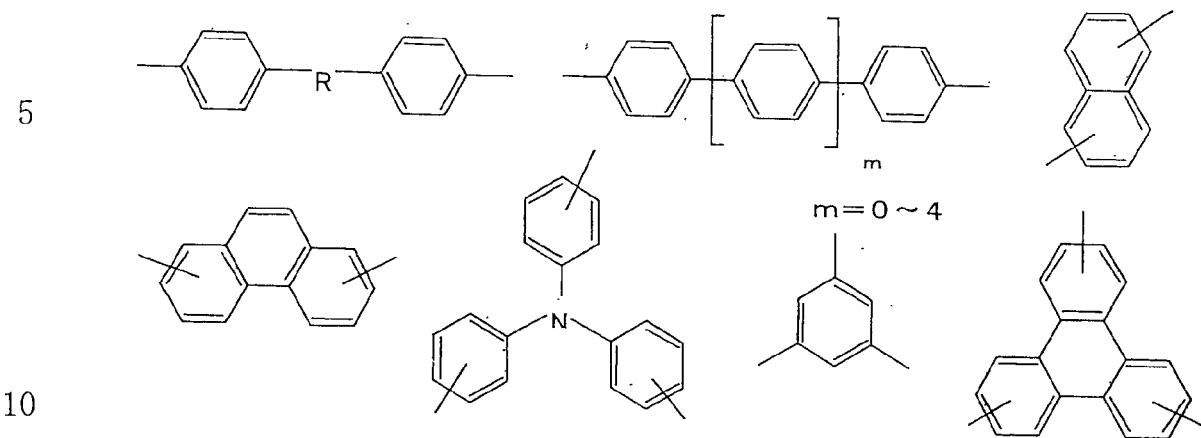
25



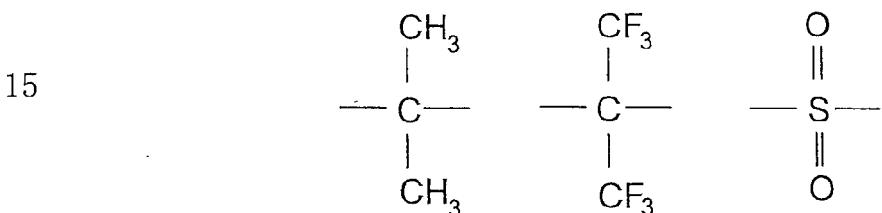
30

式(8)

在式(8)中, Ar 是包含以下所列芳环的二价或三价基团, 或包含杂环芳环的二价或三价基团:



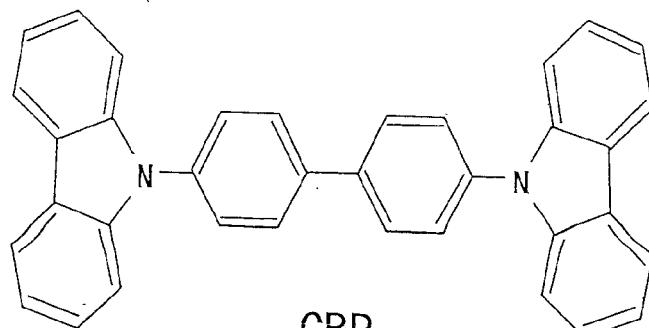
它们可以被非共轭基团所取代。R 是例如下式所表示的连接基,



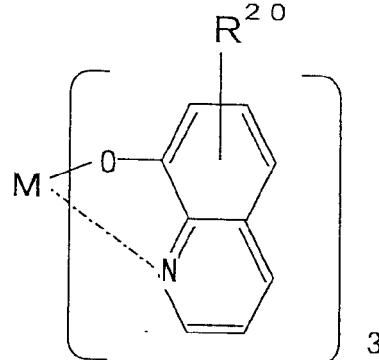
在式(8)中,  $\text{R}^{18}$  和  $\text{R}^{19}$  分别代表氢原子、卤素原子、烷基基团、芳  
20 烷基基团、链烯基基团、芳基基团、氰基基团、氨基基团、酰基基团、  
烷氧基羰基基团、羧基基团、烷氧基基团、烷基磺酰基基团、羟基基团、  
酰胺基团、芳氧基基团、芳烃环或芳香族杂环基团。它们可以进一步被  
取代基所取代。

在式(8)中, “n” 优选是整数 2 或 3。

式(8)所示的芳香族胺衍生物当中, 因为特别优异的发光效率、发  
光亮度和色纯度, 优选这样的化合物及其衍生物, 其中 Ar 是芳香族基团  
且该芳香族基团中苯环以单键连接,  $\text{R}^{18}$  和  $\text{R}^{19}$  是氢原子并且  $n=2$ , 也即下  
式(9)所示的 4,4'-双(9-咔唑基)-联苯(CBP) (主发射波长 = 380nm)。



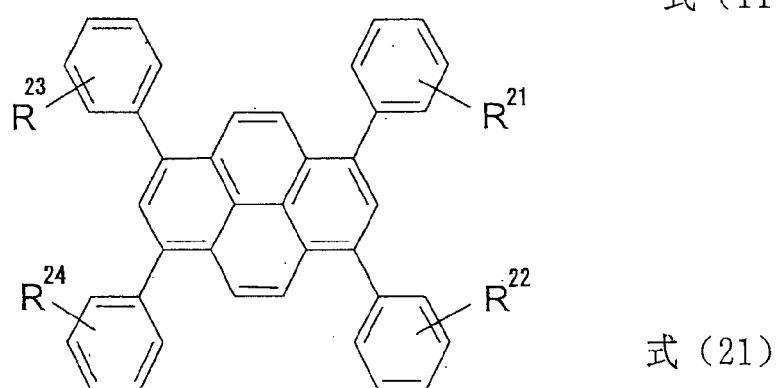
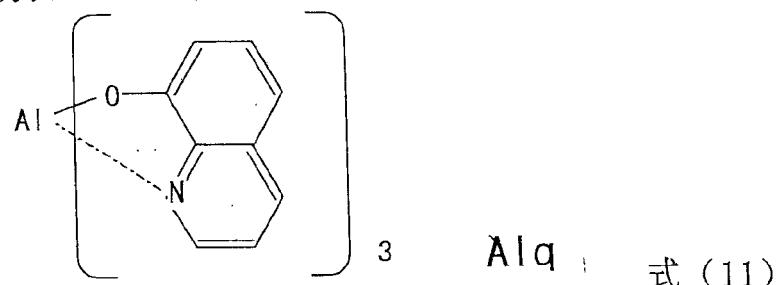
式 (9)



式 (10)

其中“M”表示金属原子，R<sup>20</sup>表示氢原子、卤素原子、烷基基团、芳烷基基团、链烯基基团、芳基基团、氰基基团、氨基基团、酰基基团、15 烷氧基羰基基团、羧基基团、烷氧基基团、烷基磺酰基基团、羟基基团、酰胺基团、芳氧基基团、芳烃环或芳香族杂环基团。它们可以进一步被取代基所取代。

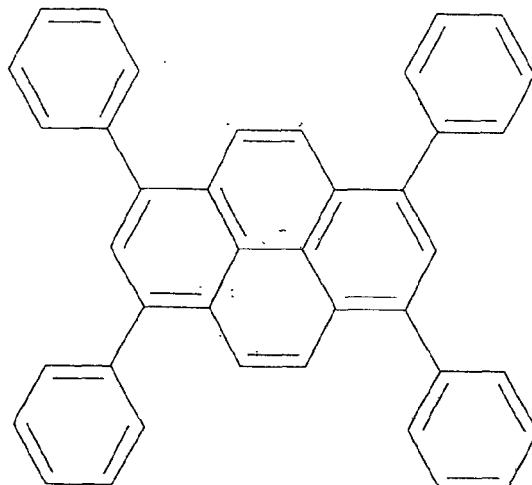
在式 (10) 所示的喔星配合物中，优选下式 (11) 所示的铝喹啉配合物 (Alq) (主发射波长=530nm)。



其中 R<sup>21</sup> 至 R<sup>24</sup> 可以相同或不同，并且分别代表氢原子或取代基。该取代基例如可以是烷基基团、环烷基基团或芳基基团，并且它们可以进一步被取代基所取代。

在式(21)所示的 1, 3, 6, 8-四苯基芘类中，考虑到优异的发光效率、  
5 发光亮度和色纯度，优选 R<sup>21</sup> 至 R<sup>24</sup> 是氢原子，即式(13)所示的 1, 3, 6, 8-  
四苯基芘（主发射波长=440nm）。

10

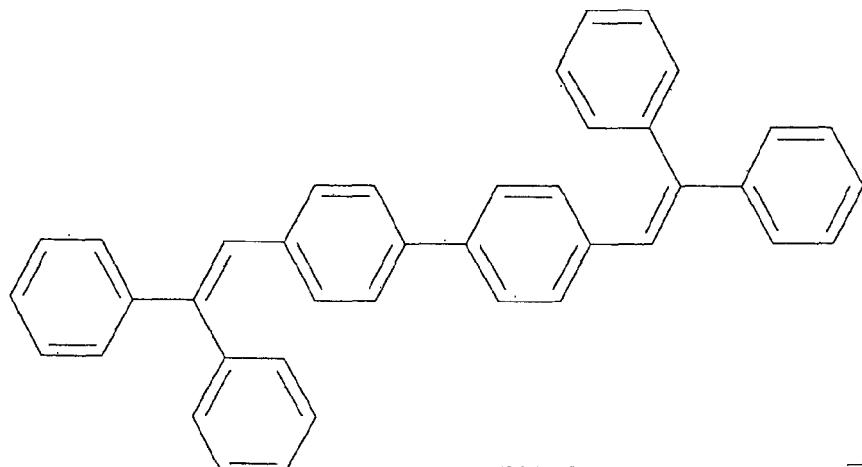


15

1, 3, 6, 8-四苯基芘

式(13)

20

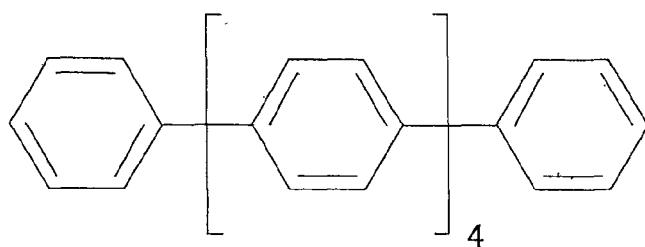


25

DPVBi

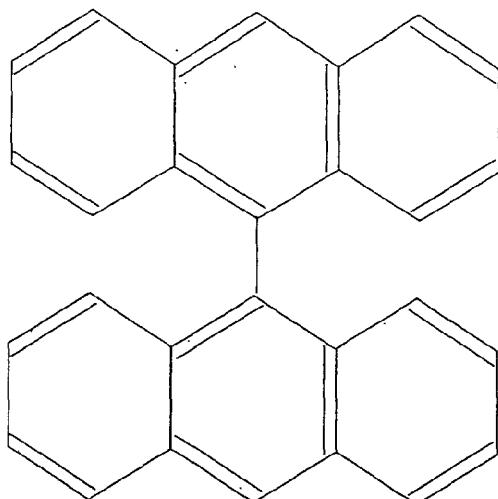
式(14)

30



对六联苯

式(15)



5

9, 9'-二苯基

式 (16)

10 在包含式(1)所示1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物的层中，该1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物的量以质量百分比计，优选为0.1%至50%，更优选0.5%至20%。

15 若质量百分比含量小于0.1%，则发光效率、发光亮度和色纯度可能不足。若其质量百分含量大于50%，则色纯度变差。相反，若其量落入优选范围，则发光效率、发光亮度和色纯度极好。

在施加电场时，只要本发明有机EL元件中的发光层能够从前述正极、空穴注入层、前述空穴迁移层等中注射空穴，并且从前述负极、电子注入层、前述电子迁移层等中注射电子；提供空穴和电子重组的部位；并且具有使发光1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物（发光材料，发光分子）借助20在重组时产生的重组能量而发绿光的功能，则发光层可以包含一种除1, 3, 6, 8-四取代的芘化合物之外的发光材料，只要它不会影响绿光的发射。

前述发光层可以根据任何已知方法来制成。这些方法实例包括汽相沉积法、湿式成膜法、分子束取向生长(molecular beam epitaxy method)25(MBE)法、簇离子束法(cluster ion beam method)、分子层合法(molecule laminating method)、Langmuir-Brodgett(LB)法、印刷法(printing method)、转移法(transfer method)等等。

其中，考虑到不使用有机溶剂和不出现废液处理问题，以及能够廉价、容易和有效地生产出发光层，因此优选汽相沉积法。当形成单层结构时，例如形成空穴迁移和发光和电子迁移层，也可以优选湿式成膜法。

对汽相沉积法并无特别限制，可以根据目的来适当选择已知的方法。汽相沉积法的实例包括真空汽相沉积、电阻加热汽相沉积、化学汽相沉积、物理汽相沉积法等等。化学汽相沉积法的实例包括等离子 CVD、激光 CVD、热 CVD、气体源 CVD 等等。发光层可以通过例如 1, 3, 6, 8-四取代的 5 芴化合物的真空气相沉积来形成。当发光层包含主体材料和 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物时，可以通过真空气相沉积使主体材料和 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物同时进行沉积而形成发光层。从无需共沉积的观点来看，当不含主体材料时更易于制成发光层。

对前述湿式成膜法并无特别限制，可以根据目的来适当选择已知的方法。10 湿式成膜法的实例包括喷墨法(ink-jet method)、旋涂法、捏合涂敷法、棒涂法、刮涂法、流延法(casting method)、浸渍涂敷法、幕涂法等等。

在前述湿式成膜方法中，可以使用（施涂或类似方法）发光层的材料与树脂组分一起溶解和分散于其中的溶液。树脂组分的实例包括聚乙15 烯基咔唑、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、烃类树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、醋酸乙烯酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂（ABS）、聚氨酯、蜜胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅氧烷树脂等等。

当由湿式成膜方法制备发光层时，可以通过例如涂敷并且干燥20 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物和树脂材料（如果需要的话）溶解在溶剂中的溶液（涂敷溶液）来形成发光层。若发光层还包含除 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物外的主体材料，则可以通过涂敷并且干燥 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物、主体材料和树脂（如果需要的话）溶解在溶剂中的溶液（涂敷溶液）来实施湿式成膜方法。

25 前述发光层的厚度优选为 1 纳米至 50 纳米，更优选 3 纳米至 20 纳米。

如果发光层的厚度是 1 纳米至 50 纳米，则有机 EL 元件发出的光的发光效率、发光亮度和色纯度是足够的。如果厚度是 3 纳米至 20 纳米，这些效果更加显著。

30 本发明的有机 EL 元件包括有机薄膜层，该有机薄膜层包含位于正极

和负极之间的发光层。本发明的有机 EL 元件根据目的也可以包括其它层例如保护层或类似物。

有机薄膜层包含前述发光层，并且如果需要的话，也可以包含空穴注入层、空穴迁移层、空穴阻挡层或电子迁移层。

5        -正极-

对正极并无特别限制，可以根据目的来适当选择。特别的是，当有机薄膜层仅包含发光层时，优选正极向发光层提供空穴（载体）。当有机薄膜层除发光层外还包括空穴迁移层时，优选正极向空穴迁移层提供空穴（载体）。当有机薄膜层还包含空穴注入层时，优选正极向空穴注入层提供空穴（载体）。

对正极材料并无特别限制，可以根据目的来适当选择。材料的实例包括金属、合金、金属氧化物、导电化合物、它们的混合物等等。其中，具有 4eV 或更大功函数的材料是优选的。

正极材料的特例包括导电性金属氧化物，如氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡（ITO）或类似物；金属如金、银、铬、镍或类似物；这些金属和导电金属氧化物的混合物或多层结构；无机导电物质例如碘化铜和硫化铜，有机导电材料如聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯，以及它们与 ITO 的多层结构，等等。它们可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。其中，考虑到生产能力、高导电率和透明性，优选导电金属氧化物，特别优选 ITO。

对正极的厚度并无特别限制，可以根据材料等来选择。厚度优选 1 纳米至 5000 纳米，更优选 20 纳米至 200 纳米。

正极通常在诸如玻璃、碱石灰玻璃、无碱玻璃、透明树脂等基质上形成。

当使用上述玻璃作为基质时，考虑到它们能减少从玻璃迁移的离子，优选无碱玻璃或碱石灰玻璃。

对基质的厚度并无特别限制，只要它具有足够的机械强度。然而，如果使用玻璃作为基质，通常厚度大于或等于 0.2 毫米，优选大于或等于 0.7 毫米。

30        通过已知方法可以简便地制成正极，这些方法例如汽相沉积法、湿

式成膜法、电子束法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法（MBE）、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）、分子层合法、Langmuir-brodgett (LB) 法、印刷法、转移法和通过化学反应方法（溶胶凝胶法或类似方法）施涂 ITO 分散体的方法。

5 通过洗涤正极和实施其它处理，可以降低有机 EL 元件的驱动电压，还可以提高发光效率。若正极材料是 ITO，其它处理的实例包括 UV 臭氧处理和等离子体加工以及类似方法。

#### -负极-

对负极并无特别限制，可以根据目的来适当选择。优选的是阳极向10 有机薄膜层提供空穴（载体），特别当有机薄膜层仅包含发光层时向发光层提供空穴（载体），或当有机薄膜层除发光层外还包括电子迁移层时优选向该电子迁移层提供电子。当有机薄膜层和负极之间有电子注入层时，优选负极向该电子注入层提供电子。

15 对负极的材料并无特别限制。可以根据负极与邻近该负极的层或分子（例如电子迁移层和发光层）之间的粘合性能，并且根据电离电势和稳定性来适当选择该材料。材料的实例包括金属、合金、金属氧化物、导电化合物、它们的混合物等等。

负极材料的具体实例包括碱金属（例如 Li、Na、K、Cs），碱土金属（例如 Mg、Ca），金，银，铅，铝，钠-钾合金或其混合物，锂-铝合金20 或其混合物，镁-银合金或其混合物，稀土金属例如镧和镱，以及它们的合金。

它们可以单独使用或者两种或多种结合使用。其中，优选功函数（work function）小于或等于 4eV 的材料。更优选铝、锂-铝合金或其混合物，或者镁-银合金或其混合物。

25 对负极的厚度并无特别限制，可以根据负极的材料来选择。厚度优选为 1 纳米至 10000 纳米，更优选 20 纳米至 200 纳米。

通过已知方法可以简便地制成负极，这些方法例如汽相沉积法、湿式成膜法、电子束法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法（MBE）、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）、30 分子层合法、Langmuir-brodgett (LB) 法、印刷法、转移法等等。

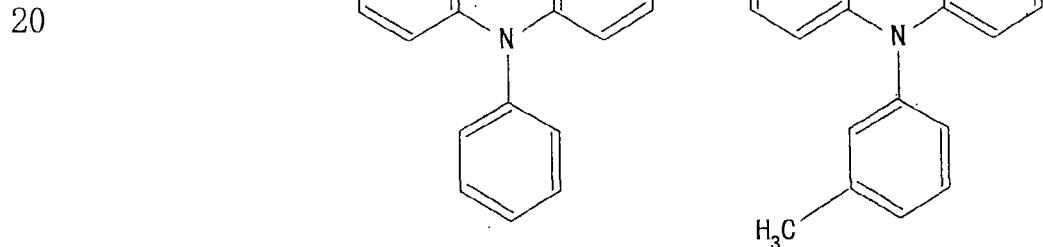
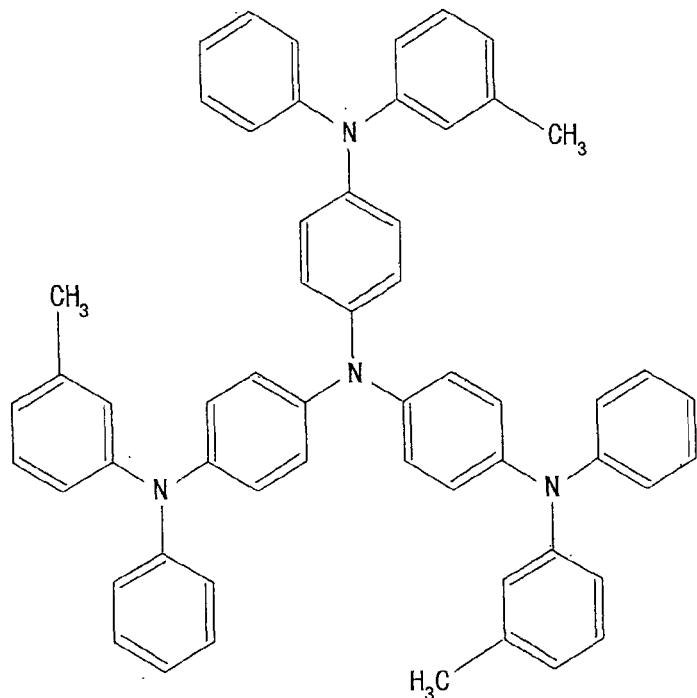
当这些材料的两种或多种一起用作负极材料时，所述两种或多种材料可以同时汽相沉积，从而形成合金电极，或者将预先制备的合金汽相沉积，以便形成合金电极。

正极和负极的电阻优选较低的值，并且优选的是它们不超过几百欧姆/平方。

#### -空穴注入层-

对空穴注入层并无特别限制，可以根据目的来进行选择。优选的是，例如，当施加电场时，空穴注入层具有注入来自正极的空穴的功能。

对空穴注入层的材料并无特别限制，可以根据目的来方便地选择，  
10 例如下式所示的星芒状胺(starburst amine) (4, 4', 4''-三[3-甲基苯基  
(苯基)氨基]三苯胺:m-MTDATA)、酞菁铜或聚苯胺。



25 对空穴注入层的厚度并无特别限制，它可以根据目的来选择。厚度优选为 1 纳米至 100 纳米，更优选 5 纳米至 50 纳米。

通过已知方法可以简便地制成空穴注入层，例如汽相沉积法、湿式成膜法、电子束法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法(MBE)、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)、  
30 分子层合法、Langmuir-brodgett(LB)法、印刷法、转移法等等。

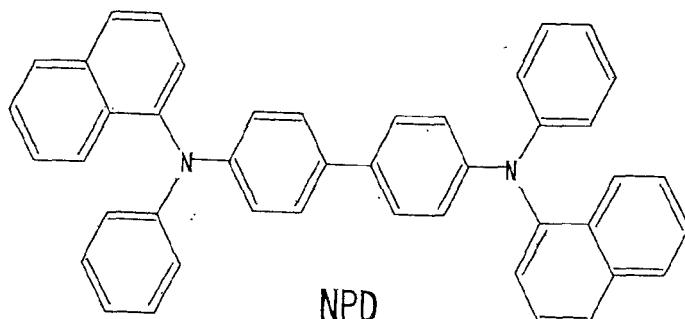
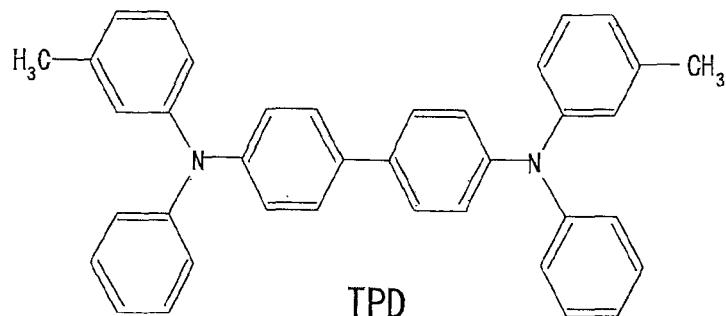
-空穴迁移层-

对空穴迁移层并无特别限制，可以根据目的来选择。优选的空穴迁移层实例是当施加电场时具有从正极传送空穴的功能的层。

对空穴迁移层的材料并无特别限制，可以根据目的来方便地选择。

5 材料实例包括芳香族胺化合物，咔唑，咪唑，三唑，噁唑，噁二唑，多芳基链烷烃，吡唑啉，吡唑啉酮，苯二胺，芳基胺，胺取代的查耳酮，苯乙烯基蒽，芴酮，茋，茋，硅氮烷，苯乙烯基胺，芳香族二甲叉基(dimethylidene)化合物，紫菜碱化合物；导电的低聚物和聚合物例如聚硅烷(polysilane)化合物、聚(N-乙烯基咔唑)、苯胺共聚物、噻吩低聚物和聚合物、聚噻吩和碳膜。如果空穴迁移层的材料与发光层的材料混合而形成膜，则形成了空穴迁移和发光层。

10 这些材料可以单独使用，或者两种或多种材料可以结合使用。其中，优选芳香族胺化合物。芳香族胺化合物的特例包括下式所表示的 TPD  
 (N,N'-二苯基-N,N'-(双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺)) 和下式表示的 NPD (N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺)，它们是更优选的。  
 15



30 对空穴迁移层的厚度并无特别限制，可以根据目的来选择。厚度通

常是 1 纳米至 500 纳米，更优选 10 纳米至 100 纳米。

空穴迁移层可以通过适合的已知方法制成，这些方法例如汽相沉积法、湿式成膜法、电子束法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法（MBE）、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）、分子层合法、Langmuir-brodgett (LB) 法、印刷法、转移法等等。

#### -空穴阻挡层-

对空穴阻挡层并无特别限制，可以根据目的来进行选择。空穴阻挡层优选具有阻隔来自正极的空穴注入的功能。

对空穴阻挡层的材料并无特别限制，可以根据目的来适当选择。

如果前述有机 EL 元件包括空穴阻挡层，则从正极一侧传送的空穴被该空穴阻挡层阻挡，而从负极传送的电子通过该空穴阻挡层而输送到前述发光层中。因此，在该发光层中电子和空穴有效地进行重组，于是可以防止空穴和电子在除发光层之外的有机薄膜层中发生重组。因而，有效获得了作为目标发光材料的 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物所发出的光。

就色纯度而言这是非常有利的。

空穴阻挡层优选布置在发光层和电子迁移层之间。

对空穴阻挡层的厚度并无特别限制，可以根据目的而适当选择。厚度通常是大约 1 纳米至 500 纳米，更优选 10 纳米至 50 纳米。

空穴阻挡层可以是单层结构，也可以是多层结构。

空穴阻挡层可以通过已知方法简便地制成，这些方法例如汽相沉积法、湿式成膜法、电子束法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法（MBE）、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）、分子层合法、Langmuir-brodgett (LB) 法、印刷法、转移法等等。

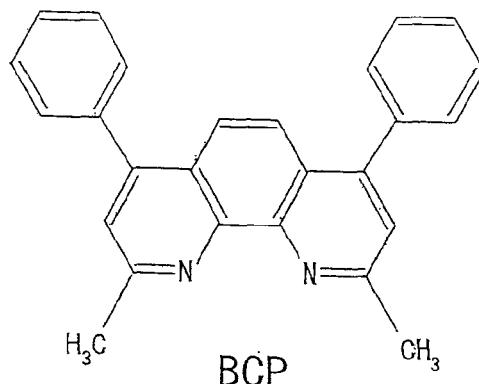
#### -电子迁移层-

对电子迁移层并无特别限制，可以根据目的来适当选择。电子迁移层的实例优选具有从负极传送电子的功能的层，或阻隔来自正极的空穴注入的层。

对电子迁移层的材料并无特别限制，可以根据目的来选择。材料实例包括喹啉衍生物例如前述的铝喹啉配合物 (Alq) 或类似物，噁二唑衍生物，三唑衍生物，菲咯啉衍生物，苝衍生物，吡啶衍生物，嘧啶衍生

物，喹喔啉衍生物，二苯基酮衍生物，硝基取代的芴衍生物等等。如果电子迁移层材料与发光层材料混合而形成膜，则可以制成电子迁移和发光层。如果再混合空穴迁移层材料而形成膜，则可以制成电子迁移与空穴迁移和发光层。在该情形下，可以使用诸如聚乙烯基咔唑或聚碳酸酯等聚合物。

10



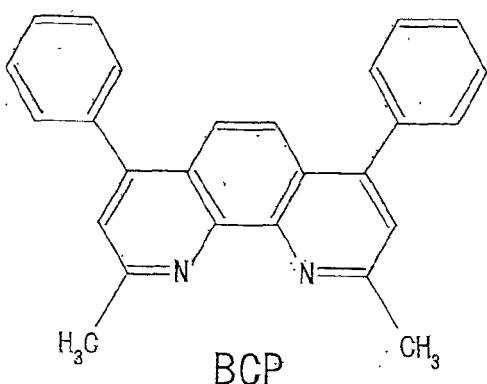
式 (12)

对电子迁移层的厚度并无特别限制，可以根据目的来适当选择。厚度通常是大约 1 纳米至 500 纳米，优选 10 纳米至 50 纳米。

15 电子迁移层可以是单层结构，也可以是多层结构。

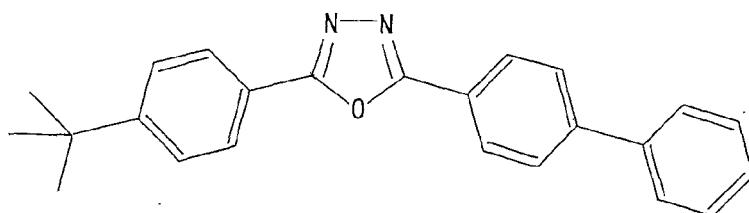
在该情形下，优选的是，用于邻近发光层的电子迁移层的电子迁移材料具有比 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物更短的光吸收波长边界，如此使得它限定有机 EL 元件中的发光区域为发光层并且防止从电子迁移层产生所不希望的发光。具有比 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物更短的光吸收波长边界的电子迁移材料实例包括菲咯啉衍生物、噁二唑衍生物和三唑衍生物。以下所示化合物是优选的例子。

25

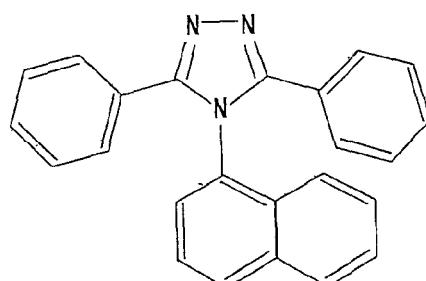


30

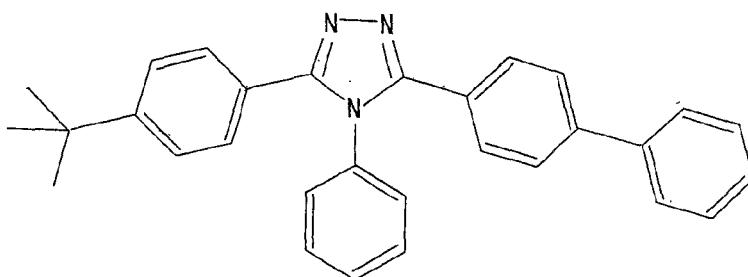
式 (12)



2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑



3-苯基-4-(1-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑



20 3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4'-联苯基)-1,2,4-三唑

电子迁移层可以通过已知方法简便地制成，这些方法例如汽相沉积法、湿式成膜法、电子束法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法（MBE）、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）、分子层合法、Langmuir-brodgett (LB) 法、印刷法、转移法等等。

25 -其它层-

本发明有机 EL 元件可以具有其它层，可以根据目的来适当选择。其它层的例子包括保护层等等。

对前述保护层并无特别限制，可以根据目的而适当选择。优选的保护层实例是能够防止促使有机 EL 元件恶化的分子或物质例如湿气和氧等 30 渗入有机 EL 元件的层。

前述保护层材料的实例包括金属例如 In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti 和 Ni，金属氧化物例如 MgO、SiO 和 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>，氮化物例如 SiN 和 SiN<sub>x</sub>，金属氟化物例如 MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>，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，聚氯三氟乙烯，聚二氯二氟乙烯，氯三氟乙烯和二氯二氟乙烯的共聚物，通过使包括四氟乙烯和至少一种共聚单体的单体混合物共聚合而获得的共聚物，在共聚物主链上具有环状结构的含氟共聚物，吸水率大于或等于 1% 的吸水材料，和吸水率小于或等于 0.1% 的防潮材料。

保护层可以通过适合的已知方法来制成，这些方法例如汽相沉积法、湿式成膜法、喷镀法、反应喷镀法、分子束取向生长法（MBE）、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）、印刷法和转移法。

对本发明有机 EL 元件的结构并无特别限制，可以根据目的来进行选择。该结构实例包括下述(1)至(13)：

(1) 正极 / 空穴注入层 / 空穴迁移层 / 发光层 / 电子迁移层 / 电子注入层 / 负极，(2) 正极 / 空穴注入层 / 空穴迁移层 / 发光层 / 电子迁移层 / 负极，(3) 正极 / 空穴迁移层 / 发光层 / 电子迁移层 / 电子注入层 / 负极，(4) 正极 / 空穴迁移层 / 发光层 / 电子迁移层 / 负极，(5) 正极 / 空穴注入层 / 空穴迁移层 / 发光和电子迁移层 / 电子注入层 / 负极，(6) 正极 / 空穴注入层 / 空穴迁移层 / 发光和电子迁移层 / 负极，(7) 正极 / 空穴迁移层 / 发光和电子迁移层 / 电子注入层 / 负极，(8) 正极 / 空穴迁移层 / 发光和电子迁移层 / 负极，(9) 正极 / 空穴注入层 / 空穴迁移和发光层 / 电子迁移层 / 电子注入层 / 负极，(10) 正极 / 空穴注入层 / 空穴迁移和发光层 / 电子迁移层 / 负极，(11) 正极 / 空穴迁移和发光层 / 电子迁移层 / 电子注入层 / 负极，(12) 正极 / 空穴迁移和发光层 / 电子迁移层 / 负极，(13) 正极 / 空穴迁移和发光和电子迁移层 / 负极，等等。

当有机 EL 元件具有空穴阻挡层时，其中第(1)至(13)种层结构的发光层和电子迁移层之间插有空穴阻挡层的这种层结构也是合适的。

这些层结构中，第(4)种结构正极 / 空穴迁移层 / 发光层 / 电子迁移

层 / 负极示于图 1 中。有机 EL 元件 10 具有包括形成于玻璃基底 12 上的正极 14 (例如 ITO 电极)、空穴迁移层 16、发光层 18、电子迁移层 20 和负极 22 (例如 Al-Li 电极) 的层结构，它们中每一层按照这一顺序排列。正极 14 (例如 ITO 电极) 和负极 22 (例如 Al-Li 电极) 通过电源彼此连接。能够发绿光的有机薄膜层 24 由空穴迁移层 16、发光层 18 和电子迁移层 20 而形成。

本发明有机 EL 元件的发光峰值波长优选为 490 纳米至 540 纳米。

考虑到本发明有机 EL 元件的发光效率，优选的是它在小于或等于 10V 电压时发绿光，更优选它在小于或等于 7V 电压时发绿光，进一步优选它在小于或等于 5V 电压时发绿光。

优选的是，使用 10V 电压时，本发明有机 EL 元件的发光亮度为 100cd/m<sup>2</sup> 或更大，更优选其为 500 cd/m<sup>2</sup> 或更大，进一步优选其为 1000 cd/m<sup>2</sup> 或更大。

本发明的有机 EL 元件特别适合用在各种领域例如计算机、安装在车辆上的显示设备、室外显示设备、家用器械、工业装置、家用电子设备、与交通相关的显示设备、时钟显示器设备、日历显示器设备、荧光屏和语音机器中，并且尤其适用于如下所述的本发明有机 EL 显示器。

#### 〈有机 EL 显示器〉

对本发明的有机 EL 显示器并无特别限制。本发明的有机 EL 显示器除了使用本发明的有机 EL 元件之外还可以从已知结构中选择。

该有机 EL 显示器可以是绿光单色型、多色型或全色型。

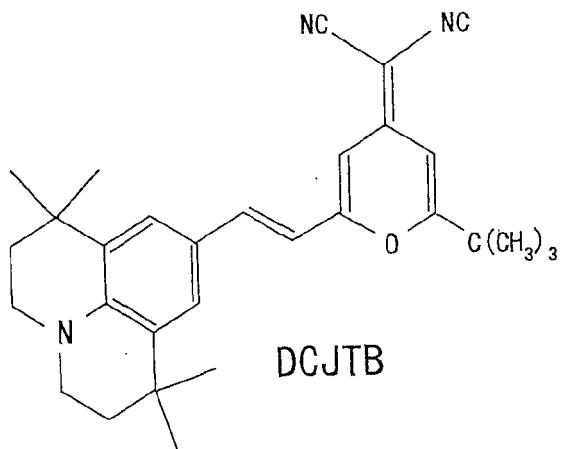
正如 *Monthly Display*(日本 Techno Times Co. Ltd. 出版) 2000 年 9 月，33-37 页所公开的，有机 EL 显示器可以制成全色型显示器，也就是说，(a) 三色发光方法，其中分别发出三原色 (蓝 (B)、绿 (G) 和红 (R)) 光的三种类型有机 EL 元件分布在基板上；(b) 白色光方法，其中从发白光的有机 EL 元件发出的白光通过滤色器分离为三原色；以及 (c) 颜色转换法，其中从发蓝光的有机 EL 元件中发出的蓝光经由荧光颜料层而转变为红 (R) 光和绿 (G) 光。在本发明中，因为本发明的有机 EL 元件发绿光，所以可以使用三色发光方法和颜色转换法，特别适用三色发光方法。

借由三色发光法制造全色型有机 EL 显示器时，除了用于发射绿光的

本发明有机 EL 元件之外，还需要用于发射红光的有机 EL 元件和用于发射蓝光的有机 EL 元件。

对用于发射红光的有机 EL 元件并无特别限制，可以选自现有技术已知的元件。典型的层状结构是 ITO(正极) / NPD / 如下所示的 DCJTB 1%  
5 铝喹啉配合物(Alq) / Alq / Al-Li(负极)。DCJTB 是 4-二氰基亚甲基  
-6-cp-久洛尼定苯乙烯基(julolidinostyryl)-2-叔丁基-4H-吡喃。Alq  
如前所述。

10



15

4-二氰基亚甲基-6-cp-久洛尼定苯乙烯基(julolidinostyryl)-2-叔丁基-4H-吡喃

对用于发射蓝光的有机 EL 元件并无特别限制，可以从现有技术已知的元件中选择。适宜的层状结构实例包括 ITO(正极) / NPD / DPVBi / Alq  
20 / Al-Li(负极)。

对有机 EL 显示器的具体模式并无特别限制，可以根据目的来选择。具体模式的适宜例子包括在 Nikkei Electronics(由 Nikkei Business Publications Inc. of Japan 出版), No. 765, 2000 年 3 月 13 日, 55-62 页中公开的无源矩阵板和有源矩阵板。

25 前述无源矩阵板例如具有如图 2 所示彼此平行布置在玻璃基底 12 上的条带形正极 14 (例如 ITO 电极)。在阳极 14 上，用于发射绿光的条带形有机薄膜层 24、用于发射蓝光的有机薄膜层 26 和用于发射红光的有机薄膜层 28 依次平行布置并且基本上垂直于正极 14。每一有机薄膜层上具有同样形状的负极 22。

30 在前述无源矩阵板上，包括多个正极 14 的正极线 30 和包括多个负

极 22 的负极线 32, 例如, 基本上成直角相交从而制成如图 3 所示的电路。每一个用于发射绿光、发射蓝光和发射红光的有机薄膜层 24、26 和 28 被安置在各自的交叉点上, 发挥着像素的作用, 而多个有机 EL 元件 34 与各个像素相对应。在该无源矩阵板上, 当通过恒流电源向正极线 30 中的任一个正极 14 和负极线 32 中的任一个负极 22 施加电流时, 电流被施加到处于交叉点的有机 EL 薄膜层上, 从而在该位置的有机 EL 薄膜层将会发光。通过控制每一像素单元的光发射, 可以容易地形成彩色图像。

在有源矩阵板上, 例如, 如图 4 所示, 将扫描线、数据线和电源线布置在玻璃基底 12 上的网格图案中。与扫描线等等相连从而形成网格图案的 TFT 电路 40 被安置在各个方格中, 并且安置在各个方格中的正极 14 (例如 ITO 电极) 能被 TFT 电路 40 驱动。在阳极 14 上, 用于发射绿光的条带形有机薄膜层 24、用于发射蓝光的有机薄膜层 26 和用于发射红光的有机薄膜层 28 依次彼此平行布置。负极 22 也如此布置以便于覆盖每一个用于发射绿光的有机薄膜层 24、用于发射蓝光的有机薄膜层 26 和用于发射红光的有机薄膜层 28。用于发射绿光的有机薄膜层 24、用于发射蓝光的有机薄膜层 26 和用于发射红光的有机薄膜层 28 各自都包括空穴迁移层 16、发光层 18 和电子迁移层 20。

在前述有源矩阵板上, 如图 5 所示, 多个扫描线 46 彼此平行布置, 与彼此平行的多个数据线 42 和多个电源线 44 基本上成直角相交, 从而形成网格, 并且切换器 TFT48 和驱动器 TFT50 连接至各个网格从而形成电路。如果从驱动电路 38 施加电流, 则可以为每个网格驱动切换器 TFT48 和驱动器 TFT50。在每一个网格中, 用于发射蓝光、发射绿光和发射红光的有机薄膜元件 24、26 和 28 起到像素的作用。在该有源矩阵板中, 如果从驱动电路 38 向水平方向布置的扫描线 46 和垂直方向布置的数据线 42 中之一施加电流, 则安置在交叉点的切换器 TFT48 被驱动, 结果驱动了驱动器 TFT50, 于是在该位置的有机 EL 元件 52 通过来自于电源线 44 的电流而发光。通过控制该像素单元的光发射, 可以容易地形成彩色图像。

本发明的有机 EL 显示器可以方便地用于各种领域, 例如计算机、安装在车辆上的显示设备、室外显示设备、家用器械、工业装置、家用电器

子设备、与交通相关的显示设备、时钟显示器设备、日历显示器设备、荧光屏和语音机器。

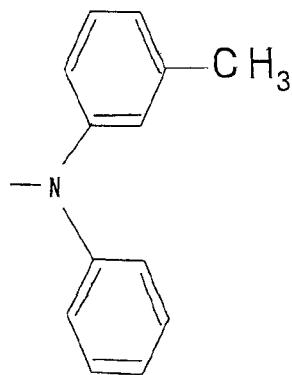
以下，将描述本发明的特定实施例，但是不应理解为本发明受限于这些实施例。

### 5 (实施例 1)

#### 1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘的合成

基于 *Annalen der Chemie*, 第 531 卷, 第 81 页中所述的方法, 通过芘和溴的反应合成出 1, 3, 6, 8-四溴芘。然后使 1, 3, 6, 8-四溴芘进行二芳基胺化。如 *Tetrahedron Letters*, 第 39 卷第 2367 页(1998) 中所述, 按照由芳基卤代物合成三芳基胺的常规方法来实施二芳基胺化。具体而言, 4 当量的 3-甲基二苯基胺、4 当量的叔丁氧基钠、0.1% 当量的乙酸钯和 0.4% 当量的三(叔丁基)膦与 1, 3, 6, 8-四溴芘在用作溶剂的邻二甲苯中于 130°C 下反应 3 小时。反应完成之后, 冷却产物, 用水洗涤用于反应的溶液几次, 并且蒸馏掉邻二甲苯。用甲醇洗涤剩余油状物, 用 THF-甲醇对油状物进行重结晶而获得粗反应产物。通过真空升华提纯粗反应产物, 从而得到 1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘。

1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘是一种式 (1) 的化合物, 其中 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 是下式所表示的基团:



以下列出由此合成的 1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘的质谱分析、元素分析和 IR 分析结果。

#### 〈质谱〉

使用分子式 C<sub>68</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>, 并且碳的原子量为 12, 氢的原子量为 1, 氮的原子量为 14, 计算出的分子量为 926。

质谱中分子量峰值为 926 和 927。

〈元素分析〉

使用分子式  $C_{68}H_{54}N_4$ ;

计算值: C: 88.09%, H: 5.87%, N: 6.04%

5 实验值: C: 88.40%, H: 5.94%, N: 6.12%

〈IR 分析〉

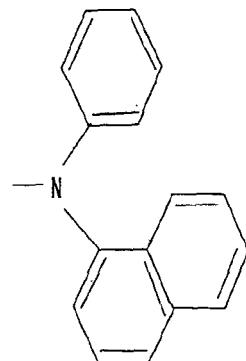
由 KBr 压片法得到所合成的 1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘的 IR 光谱, 如图 6 所示。

(实施例 2)

10 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘的合成

按照实施例 1 的方法合成 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘, 但用(1-萘基)-N-苯基胺代替 3-甲基二苯基胺。1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘是一种式(1)的化合物, 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>4</sup>是下式所表示的基团:

15



20

以下列出由此合成的 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘的质谱分析、元素分析和 IR 分析结果。

〈质谱〉

25 使用分子式  $C_{80}H_{54}N_4$ , 并且碳的原子量为 12, 氢的原子量为 1, 氮的原子量为 14, 计算出的分子量为 1070。

质谱中分子量峰值在 1070 和 1071 处。

〈元素分析〉

使用分子式  $C_{80}H_{54}N_4$ ;

30 计算值: C: 89.69%, H: 5.08%, N: 5.23%

实验值: C: 90.09%, H: 5.28%, N: 5.07%

<IR 分析>

由 KBr 压片法得到所合成的 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘的 IR 光谱, 如图 7 所示。

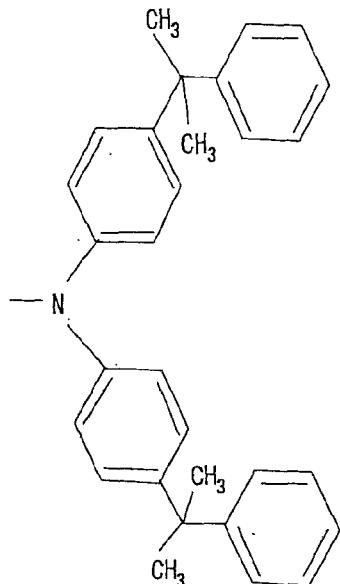
5 (实施例 3)

1, 3, 6, 8-四[4, 4'-双(α, α-二甲基苄基)二苯基氨基]芘的合成

按照实施例 1 的方法合成 1, 3, 6, 8-四[4, 4'-双(α, α-二甲基苄基)二苯基氨基]芘, 只是用 4, 4'-双(α, α-二甲基苄基)二苯基胺代替 3-甲基二苯基胺。1, 3, 6, 8-四[4, 4'-双(α, α-二甲基苄基)二苯基氨基]芘是 10 一种式 (1) 的化合物, 其中 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 是下式所表示的基团:

15

20



(实施例 4)

有机 EL 元件的制造

使用实施例 1 合成的 1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘 25 作为发光层的发光材料, 按照如下方法制造叠层型有机 EL 元件。其上形成有 ITO 电极作为正极的玻璃基底用水、丙酮和异丙醇进行超声波清洗, 然后进行 UV 臭氧处理。其后, 采用真空汽相沉淀设备 (真空度=1×10<sup>-6</sup> 托(1.3×10<sup>-4</sup> 帕), 基底温度=室温), 在 ITO 电极上涂覆 N, N'-二萘基-N, N'-二苯基-[1, 1'-联苯]-4, 4'-二胺 (NPD) 达到 50 纳米的厚度, 将其作为空 30 穴迁移层。接下来, 在 N, N'-二萘基-N, N'-二苯基-[1, 1'-联苯]-4, 4'-二

胺 (NPD) 构成的空穴迁移层上通过沉积而覆盖 1, 3, 6, 8-四 (N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基) 菲构成的发光层达到 20 纳米的厚度，在发光层上通过沉积而覆盖作为第一电子迁移层的 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (BCP) 达到 10 纳米的厚度。之后，在第一电子迁移层上通过沉积而覆盖作为第二电子迁移层的铝喹啉配合物 (Alq) 达到 20 纳米的厚度，并且通过汽相沉积在铝喹啉配合物 (Alq) 构成的第二电子迁移层上提供 Al-Li 合金 (Li 含量=0.5%质量) 作为负极并达到 50 纳米的厚度。以这种方式制造出有机 EL 元件。

如果向由此制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极 (正极) 和 Al-Li 合金 (负极) 施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光发射，并且施加电压为 10V 时观测到发光亮度为  $1920 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度绿光发射。

#### (实施例 5)

##### 有机 EL 元件的制造

按照实施例 4 的方法制造有机 EL 元件，但通过同时进行 1, 3, 6, 8-四 (N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基) 菲和 N, N'-二萘基-N, N'-二苯基-[1, 1'-联苯]-4, 4'-二胺 (NPD) 的汽相沉积而形成发光层，如此使得每分子 (一摩尔) 1, 3, 6, 8-四 (N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基) 菲对应 99 分子 NPD (99 摩尔)。

如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极 (正极) 和 Al-Li 合金 (负极) 施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光发射，并且施加电压为 10V 时观测到发光亮度为  $2850 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度绿光发射。

#### (实施例 6)

##### 有机 EL 元件的制造

按照实施例 5 的方法制造有机 EL 元件，但是用 4, 4'-双(9-咔唑基)-联苯 (CBP) 代替 N, N'-二萘基-N, N'-二苯基-[1, 1'-联苯]-4, 4'-二胺 (NPD) 作为用于发光层的材料。

如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极 (正极) 和 Al-Li 合金 (负极) 施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光

发射，并且施加电压为 10V 时观测到发光亮度为  $2600 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度绿光发射。

### (实施例 7)

#### 有机 EL 元件的制造

5 按照实施例 4 的方法制造有机 EL 元件，但是用实施例 2 合成的  
1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘代替实施例 1 合成的 1, 3, 6, 8-  
四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘。

如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极(正极)和 Al-Li 合金(负  
10 极)施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光  
发射，并且施加电压为 10V 时观测到发光亮度为  $2010 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度  
绿光发射。

### (实施例 8)

#### 有机 EL 元件的制造

按照实施例 5 的方法制造有机 EL 元件，但是用实施例 2 合成的  
15 1, 3, 6, 8-四[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]芘代替实施例 1 合成的 1, 3, 6, 8-  
四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)芘。

如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极(正极)和 Al-Li 合金(负  
极)施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光  
发射，并且施加电压为 10V 时观测到发光亮度为  $2900 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度  
20 绿光发射。

### (实施例 9)

#### 有机 EL 元件的制造

按照实施例 7 的方法制造有机 EL 元件，但是使用 1, 3, 6, 8-四[N-(1-  
萘基)-N-苯基氨基]芘来形成空穴迁移和发光层(厚度：50 纳米)，而不  
25 是形成空穴迁移层和发光层，并且第一和第二电子迁移层的厚度各自增  
加 10 纳米，从而分别达到 20 纳米和 30 纳米。

如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极(正极)和 Al-Li 合金(负  
极)施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光  
发射，并且施加的电压为 10V 时观测到发光亮度为  $1800 \text{ cd/m}^2$  的高色纯  
30 度绿光发射。

**(实施例 10)****有机 EL 元件的制造**

按照实施例 5 的方法制造有机 EL 元件，但是用实施例 3 合成的 1, 3, 6, 8-四[4, 4'-双( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)二苯基氨基]茈代替实施例 1 合成的 1, 3, 6, 8-四(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)茈。

如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极(正极)和 Al-Li 合金(负极)施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光发射，并且施加的电压为 10V 时观测到发光亮度为  $3000 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度绿光发射。

**10 (实施例 11)****有机 EL 元件的制造**

按照实施例 5 的方法制造有机 EL 元件，但是用铝喹啉配合物(Alq)代替 N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-[1, 1'-联苯]-4, 4'-二胺(NPD)作为发光层的材料，并且省略 BCP 构成的第一电子迁移层。

15 如果向所制造的有机 EL 元件中的 ITO 电极(正极)和 Al-Li 合金(负极)施加电压，在 5V 或 5V 以上电压时，在该有机 EL 元件中观测到绿光发射，并且施加的电压为 10V 时观测到发光亮度为  $2620 \text{ cd/m}^2$  的高色纯度绿光发射。

本发明解决了相关技术存在的问题，并且提供了 1, 3, 6, 8-四取代的茈化合物作为有机 EL 元件中发射绿光的材料，提供了具有优异发光效率、发光亮度和绿光色纯度的有机 EL 元件，和使用该有机 EL 元件的高性能有机 EL 显示器。

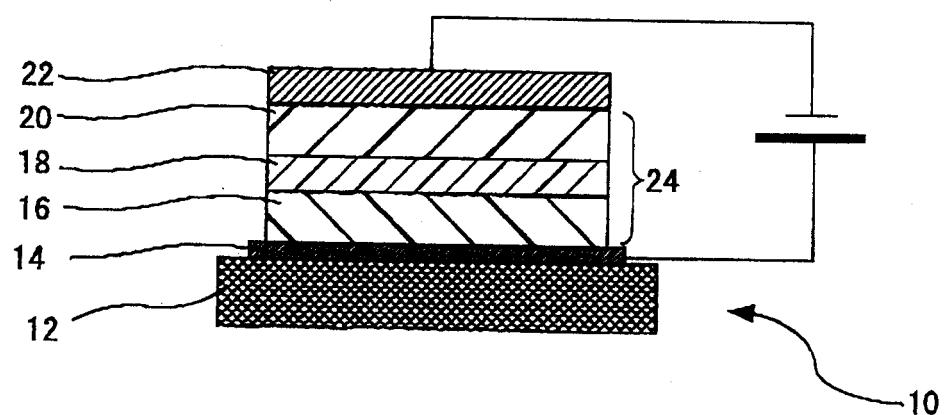


图 1

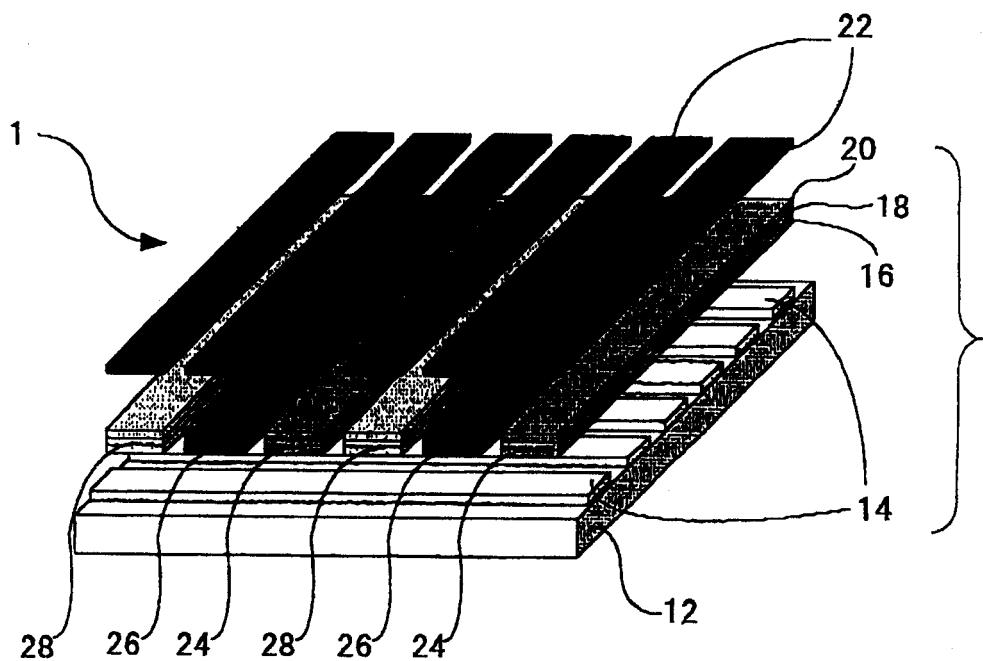


图 2

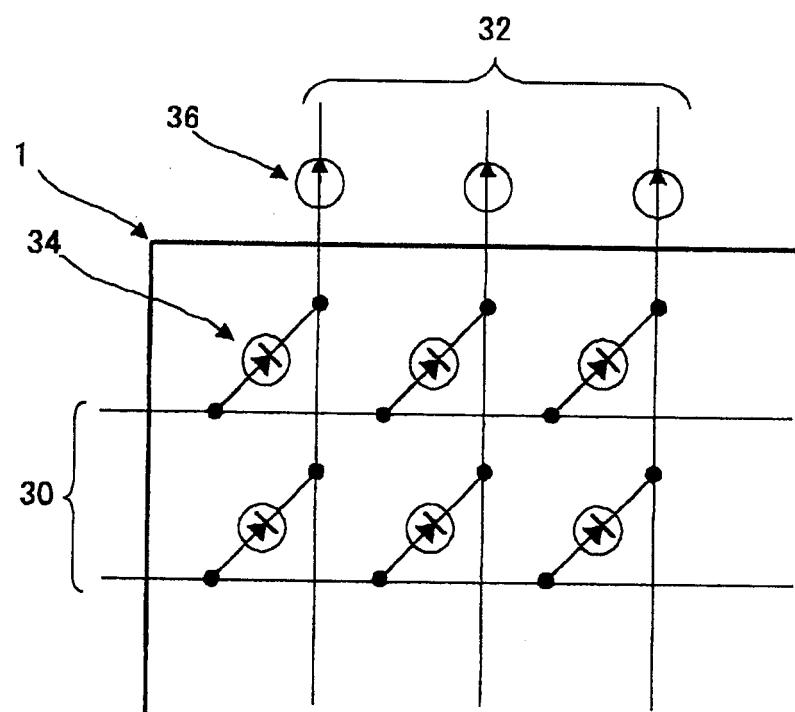


图 3

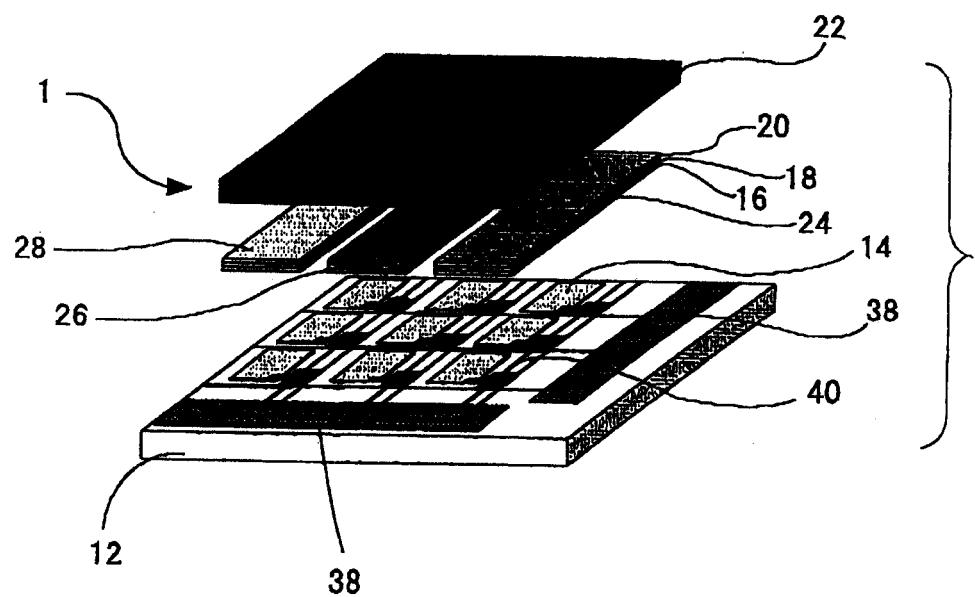


图 4

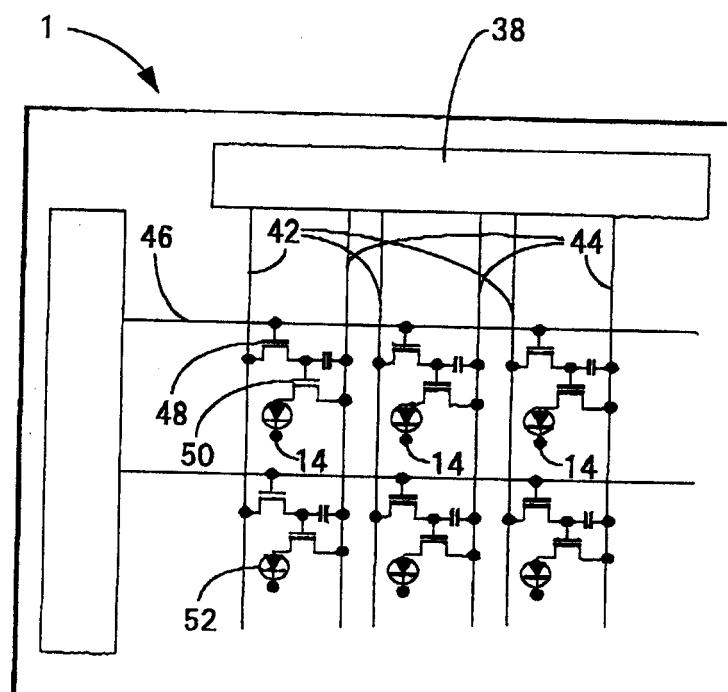


图 5

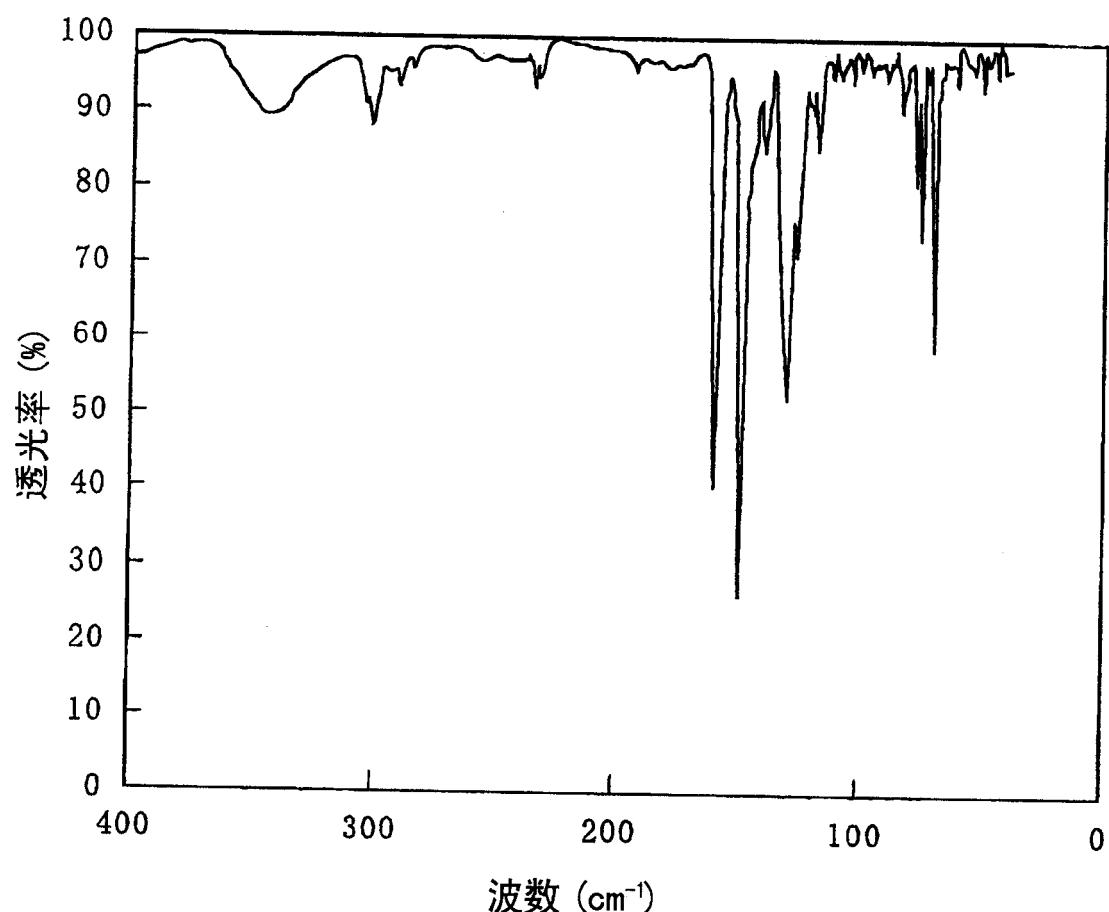


图 6

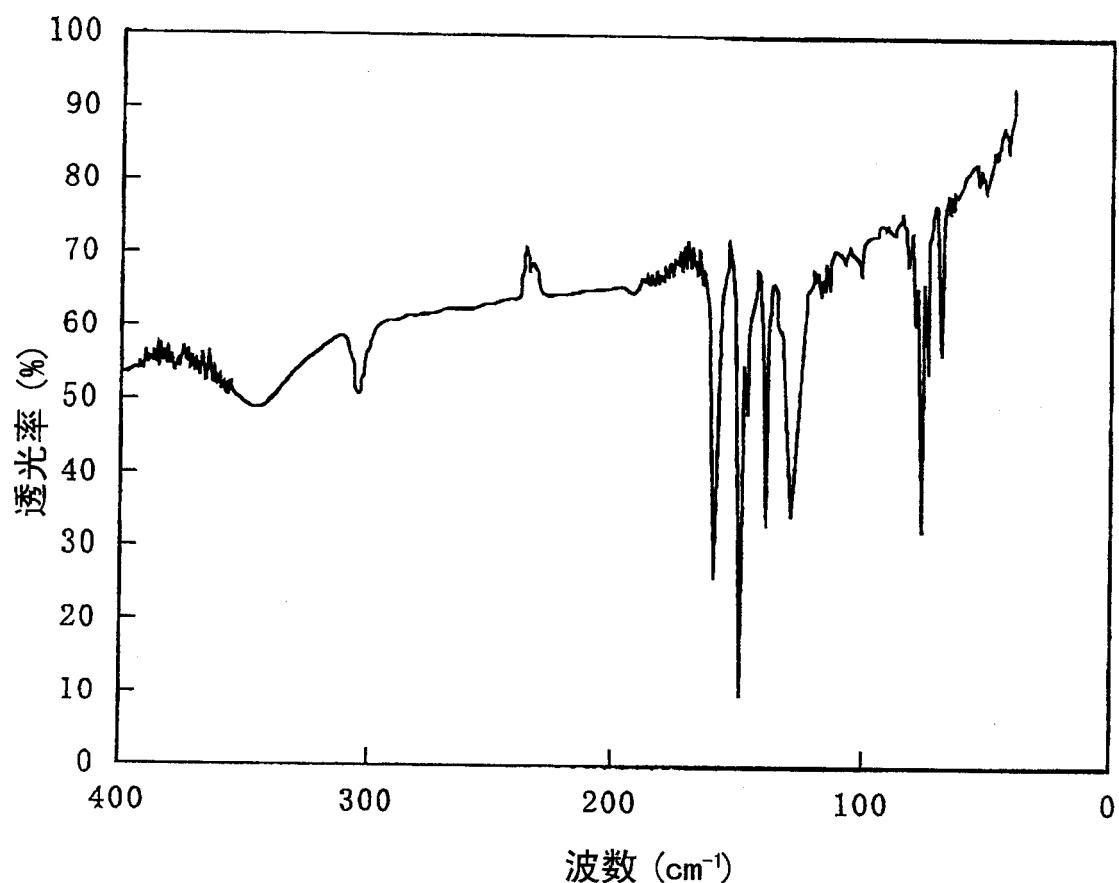


图 7

专利名称(译)	1 , 3 , 6 , 8 - 四取代的茈化合物，使用该化合物的有机电致发光元件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">CN1487778A</a>	公开(公告)日	2004-04-07
申请号	CN03153303.5	申请日	2003-08-08
[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 佐藤博之 松浦东 成泽俊明		
发明人	外山弥 佐藤博之 松浦东 成泽俊明		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 C07C2103/50 C09K2211/1029 C09K2211/1003 H01L51/006 H01L51/007 H01L51/0055 H01L51/005 C07C211/61 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0071 C09K2211/1014 H01L51/0081 C07C2603/50		
优先权	2002248378 2002-08-28 JP		
其他公开文献	CN1321104C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

**摘要(译)**

本发明在于提供一种具有优异发光效率、发光亮度和绿光色纯度的有机EL元件。该有机EL元件包含插入在正极和负极之间的有机薄膜层，该有机薄膜层包括下式(1)所示1 , 3 , 6 , 8 - 四取代的茈化合物作为发光材料：[见式(1)]其中R1至R4可以相同或不同，并且代表下式(2)所示的基团：[见式(2)]其中R5和R6可以相同或不同，并且代表氢原子或取代基。

