



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102272971 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

---

(21) 申请号 201080004211. 2 *C07D 235/08* (2006. 01)  
(22) 申请日 2010. 01. 19 *C07D 333/18* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C07D 333/54* (2006. 01)  
012636/2009 2009. 01. 23 JP *C07D 471/04* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C07F 5/02* (2006. 01)  
2011. 07. 11 *C09K 11/06* (2006. 01)  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2010/050541 2010. 01. 19  
(87) PCT申请的公布数据  
W02010/084852 JA 2010. 07. 29  
(71) 申请人 东丽株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 杉本和则 富永刚  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 段承恩 田欣  
(51) Int. Cl.  
*H01L 51/50* (2006. 01)  
*C07D 209/14* (2006. 01)  
*C07D 213/22* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 31 页

---

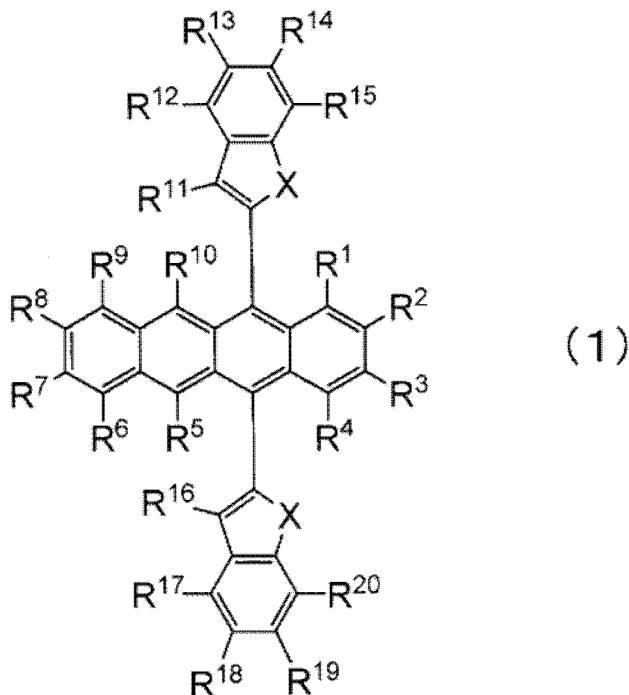
(54) 发明名称

发光元件材料和发光元件

(57) 摘要

本发明提供高发光效率且耐久性优异的发光元件。本发明提供一种发光元件,其是在阳极与阴极之间至少存在发光层、通过电能来发光的元件,其特征在于,该元件包含具有特定结构的并四苯化合物和荧光峰值波长为 500nm ~ 680nm 的有机荧光物质。

1. 一种发光元件材料,其特征在于,含有通式(1)所示的并四苯化合物,



其中,  $R^1 \sim R^{20}$  彼此相同或不同,分别从氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基、氨基或甲硅烷基中选择; $R^{12} \sim R^{15}$  和  $R^{17} \sim R^{20}$  中相邻的取代基彼此可以形成环; $X$  从氧原子、硫原子、 $-NR^{21}-$  中选择; $R^{21}$  从氢、烷基、环烷基、杂环基、芳基或杂芳基中选择。

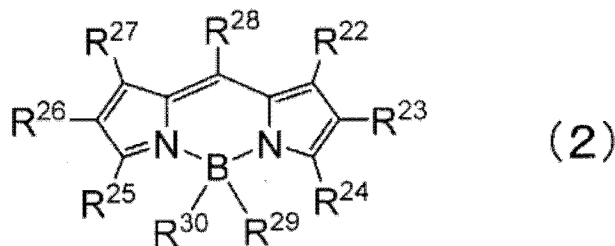
2. 根据权利要求1所述的发光元件材料,其特征在于,所述通式(1)的  $R^{11}$  和  $R^{16}$  是芳基或杂芳基。

3. 根据权利要求1或2所述的发光元件材料,其特征在于,所述通式(1)的  $X$  是氧原子。

4. 一种发光元件,其是在阳极与阴极之间至少存在有机层、通过电能来发光的发光元件,其特征在于,所述阳极与阴极之间的任一层含有权利要求1~3的任一项所述的发光元件材料。

5. 根据权利要求4所述的发光元件,其特征在于,有机层包含通式(1)所示的并四苯化合物和荧光峰值波长为  $500 \sim 680\text{nm}$  的有机荧光物质。

6. 根据权利要求5所述的发光元件,其特征在于,荧光峰值波长为  $500 \sim 680\text{nm}$  的有机荧光物质是通式(2)所示的具有吡咯甲川骨架的化合物,



其中,  $R^{22} \sim R^{30}$  彼此相同或不同,分别从氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、氰基、氨基、甲硅烷基、 $-P(=O)R^{31}R^{32}$ 、或与相邻取代基之间形成的环结构中选择; $R^{31}$  和  $R^{32}$  从芳基和杂芳基中选择; $R^{29}$  和

R<sup>30</sup> 相同或不同,从卤素、氢、烷基、芳基或杂环基中选择。

7. 根据权利要求4~6的任一项所述的发光元件,其特征在于,在有机层与阴极之间还至少存在电子传输层,电子传输层含有包含杂芳环的化合物,所述杂芳环具有吸电子性氮,包含杂芳环的化合物是由选自碳、氢、氮、氧、硅、磷中的一种以上元素构成的。

## 发光元件材料和发光元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为荧光色素和 / 或电荷传输材料有用的并四苯化合物、以及使用该化合物的发光元件,所述发光元件可以用于显示元件、平板显示器、背光源、照明、内饰、标识、广告牌、电子照相机和光信号发生器等领域。

### 背景技术

[0002] 从阴极被注入的电子与从阳极被注入的空穴在两极所夹的有机发光体内再结合时发光的有机薄膜发光元件的研究近年来活跃地进行。该发光元件的特征是,薄型且在低驱动电压下高亮度发光,以及通过选择发光材料可实现多色发光,因而受到关注。关于该研究,自从由 Kodak 公司的 C. W. Tang 等指出有机薄膜发光元件高亮度地发光以来,大量研究机构进行了研究。Kodak 公司的研究组提出的有机薄膜发光元件的代表性构成是在 ITO 玻璃基板上依次设置具有空穴传输性的二胺化合物、作为发光层的三(8-羟基喹啉)铝(III)、以及作为阴极的 Mg:Ag 的构成,在 10V 左右的驱动电压下能够实现 1,000cd/m<sup>2</sup> 的绿色发光(参照非专利文献 1)。此外,有机薄膜发光元件通过发光层使用各种荧光材料,可以获得各种发光色,因此向显示器等的实用化研究盛行。特别是红色、绿色、蓝色的三原色的发光材料的研究最活跃,以提高特性为目标进行了深入研究。

[0003] 有机薄膜发光元件中的最大课题之一是元件的耐久性和发光效率的提高。特别是关于红色发光元件,能够提供耐久性优异、可靠性高的元件的红色发光材料少。虽然公开了例如使用了并四苯化合物(参照专利文献 1~3)的发光元件,但耐久性都不充分。此外,作为获得高效率的发光元件的方法,已知通过在基质材料中掺杂数%的掺杂材料(荧光材料)而形成发光层的方法。要求基质材料具有高的载流子迁移率、均匀的成膜性等,要求掺杂材料具有高的荧光量子产率、均匀的分散性等。例如,作为红色材料,有氨基苯乙烯基化合物(参照专利文献 4)、二酮基吡咯并吡咯衍生物和吡咯甲川化合物(参照专利文献 5)、并四苯衍生物和吡咯甲川化合物(参照专利文献 6、7)、香豆素化合物和二氰基亚甲基吡喃化合物(参照专利文献 8)等,但兼有充分的发光效率和耐久性的材料还没有。

[0004] 专利文献 1:日本特许第 3196230 号

[0005] 专利文献 2:日本特开平 6-228555 号公报

[0006] 专利文献 3:国际公开第 2007/097178 号小册子

[0007] 专利文献 4:日本特开 2002-134276 号公报

[0008] 专利文献 5:日本特开 2003-86379 号公报

[0009] 专利文献 6:国际公开第 2008/047744 号小册子

[0010] 专利文献 7:日本特开 2008-159777 号公报

[0011] 专利文献 8:日本特开平 5-202356 号公报

[0012] 非专利文献 1:Applied Physics Letters(美国)1987年,51卷,12号,第 913-915 页

## 发明内容

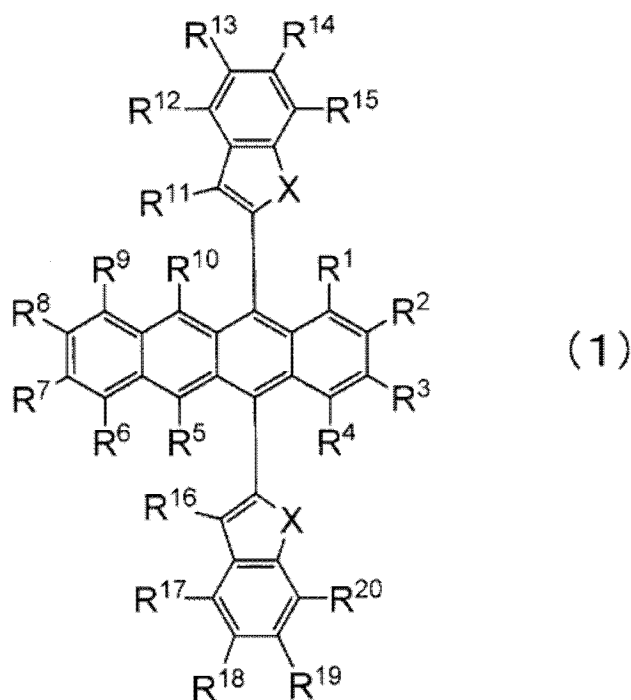
[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 如上所述,在现有的有机薄膜发光元件中,未提供发光效率高且耐久性优异的发光元件。因此本发明的目的是,解决现有技术的问题,提供能够制成发光效率高且耐久性优异的发光元件的发光元件材料、以及使用了该发光元件材料的发光元件。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明的发光元件材料的特征在于,含有通式(1)所示的并四苯化合物。

[0017]



[0018] 此外,本发明的发光元件是在阳极与阴极之间至少存在有机层、通过电能来发光的发光元件,其特征在于,在该阳极与阴极之间的任一层含有上述发光元件材料。

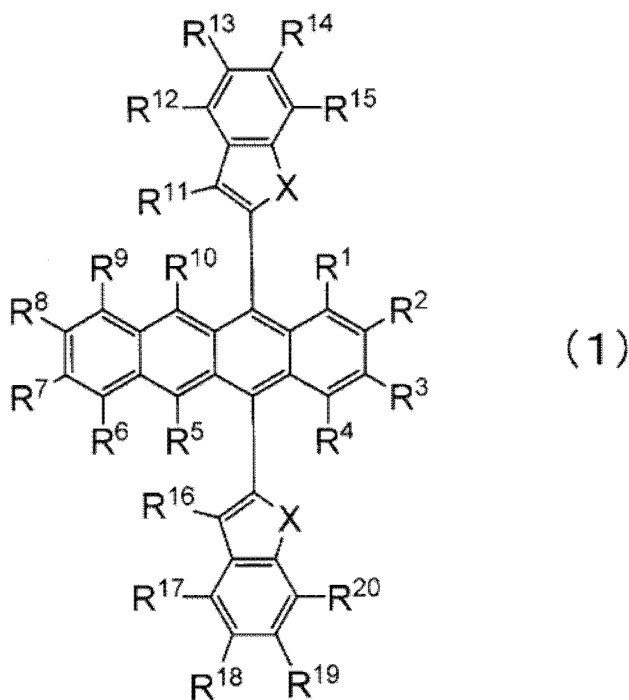
[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,可获得高发光效率且耐久性优异的发光元件。

## 具体实施方式

[0021] 对本发明中的通式(1)所示的并四苯化合物进行详细说明。

[0022]



[0023] ( $R^1 \sim R^{20}$  彼此相同或不同, 分别从氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基、氨基或甲硅烷基中选择。 $R^{12} \sim R^{15}$  和  $R^{17} \sim R^{20}$  中的相邻的取代基彼此可以形成环。X 从氧原子、硫原子、 $-NR^{21}-$  中选择。 $R^{21}$  从氢、烷基、环烷基、杂环基、芳基或杂芳基中选择。)

[0024] 在这些取代基中, 烷基表示例如, 甲基、乙基、丙基、丁基等饱和脂肪族烃基, 其可以无取代也可以被取代。对被取代的情况下的取代基没有特别限制, 可以列举例如, 烷基、芳基、杂芳基等, 这点在以下的记载中也是同样的。此外, 对烷基的碳原子数没有特别的限制, 从获得的容易性、成本方面出发, 通常为 1 ~ 20 的范围。更优选为 1 ~ 8 的范围。

[0025] 此外, 环烷基表示例如, 环丙基、环己基、降冰片基、金刚烷基等饱和脂环式烃基, 其可以无取代也可以被取代。对环烷基的碳原子数没有特别的限制, 通常为 3 ~ 20 的范围。

[0026] 此外, 杂环基表示例如, 包含吡喃环、哌啶环、环状酰胺等环内具有除了碳以外的原子的脂肪族环的基团, 其可以无取代也可以被取代。对杂环基的碳原子数没有特别的限制, 通常为 2 ~ 20 的范围。

[0027] 此外, 链烯基表示例如, 乙烯基、烯丙基、丁二烯基等包含双键的不饱和脂肪族烃基, 其可以无取代也可以被取代。对链烯基的碳原子数没有特别的限制, 通常为 2 ~ 20 的范围。

[0028] 此外, 环烯基表示例如, 环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等包含双键的不饱和脂环式烃基, 其可以无取代也可以被取代。

[0029] 此外, 炔基表示例如, 乙炔基等包含三键的不饱和脂肪族烃基, 其可以无取代也可以被取代。对炔基的碳原子数没有特别的限制, 通常为 2 ~ 20 的范围。

[0030] 此外, 烷氧基表示例如, 甲氧基等通过醚键结合的脂肪族烃基, 脂肪族烃基可以无取代也可以被取代。对烷氧基的碳原子数没有特别的限制, 通常为 1 ~ 20 的范围。

[0031] 此外, 烷硫基是烷氧基的醚键的氧原子被替换成了硫原子的基团。

[0032] 此外, 芳基醚基表示例如, 苯氧基等通过醚键结合的芳香族烃基, 芳香族烃基可以

无取代也可以被取代。对芳基醚基的碳原子数没有特别的限制,通常为 6 ~ 40 的范围。

[0033] 此外,芳基硫醚基是芳基醚基的醚键的氧原子被替换成了硫原子的基团。

[0034] 此外,芳基表示例如,苯基、萘基、联苯基、菲基、三联苯基、芘基、蒽基、芴基等芳香族烃基。芳基可以无取代也可以被取代。对芳基的碳原子数没有特别的限制,通常为 6 ~ 40 的范围。

[0035] 此外,杂芳基表示例如,呋喃基、噻吩基、咪唑基、吡啶基、喹啉基等环内具有除了碳以外的原子的芳香族基,其可以无取代也可以被取代。对杂芳基的碳原子数没有特别的限制,通常为 2 ~ 30 的范围。

[0036] 氨基可以无取代也可以被取代,作为取代基,可列举例如烷基、环烷基、芳基、杂芳基等,这些取代基可以进一步被取代。

[0037] 甲硅烷基表示例如,三甲基甲硅烷基等具有与硅原子的键的官能团,其可以具有取代基也可以不具有取代基。对甲硅烷基的碳原子数没有特别的限制,通常为 3 ~ 20 的范围。此外,硅原子数通常为 1 ~ 6 的范围。

[0038] 与相邻基之间形成的环结构,用上述通式 (1) 进行说明,是指选自  $R^{12} \sim R^{15}$  和  $R^{17} \sim R^{20}$  中的任意 2 个相邻取代基 (例如  $R^{12}$  和  $R^{13}$ ) 互相结合而形成共轭或非共轭的稠环。这些稠环的环内结构可以包含一种以上的氮、氧或硫原子,还可以进一步与其它环稠合,如果构成这些稠环的原子仅是碳原子和氢原子,则可获得优异的耐热性,因此优选。

[0039] 通式 (1) 所示的并四苯化合物的分子中在并四苯骨架的特定结合位置 (5 位和 12 位) 上具有 2 个二环式苯并杂环 (苯并呋喃环、苯并噻吩环和吡啶环)。由此,能够兼有高的载流子迁移率和耐热性,并可以在提高元件的发光效率的同时提高耐久性。

[0040] 如果  $R^{11}$  和  $R^{16}$  是芳基或杂芳基,则并四苯骨架彼此的分子间相互作用被抑制,可以实现高发光效率、同时可以形成稳定的薄膜,因此优选。其中,如果  $R^{11}$  和  $R^{16}$  是碳原子数 4 ~ 14 的芳基或杂芳基,则原料的获得、合成工艺变得容易,能够降低成本,因此更优选。

[0041] 作为碳原子数 4 ~ 14 的芳基、杂芳基,可列举例如苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吡啶基、喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、菲咯啉基。其中,从兼有高发光效率、薄膜稳定性和原料的获得、合成工艺的容易性方面出发,优选苯基、萘基、菲基、芴基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、喹啉基、喹喔啉基。

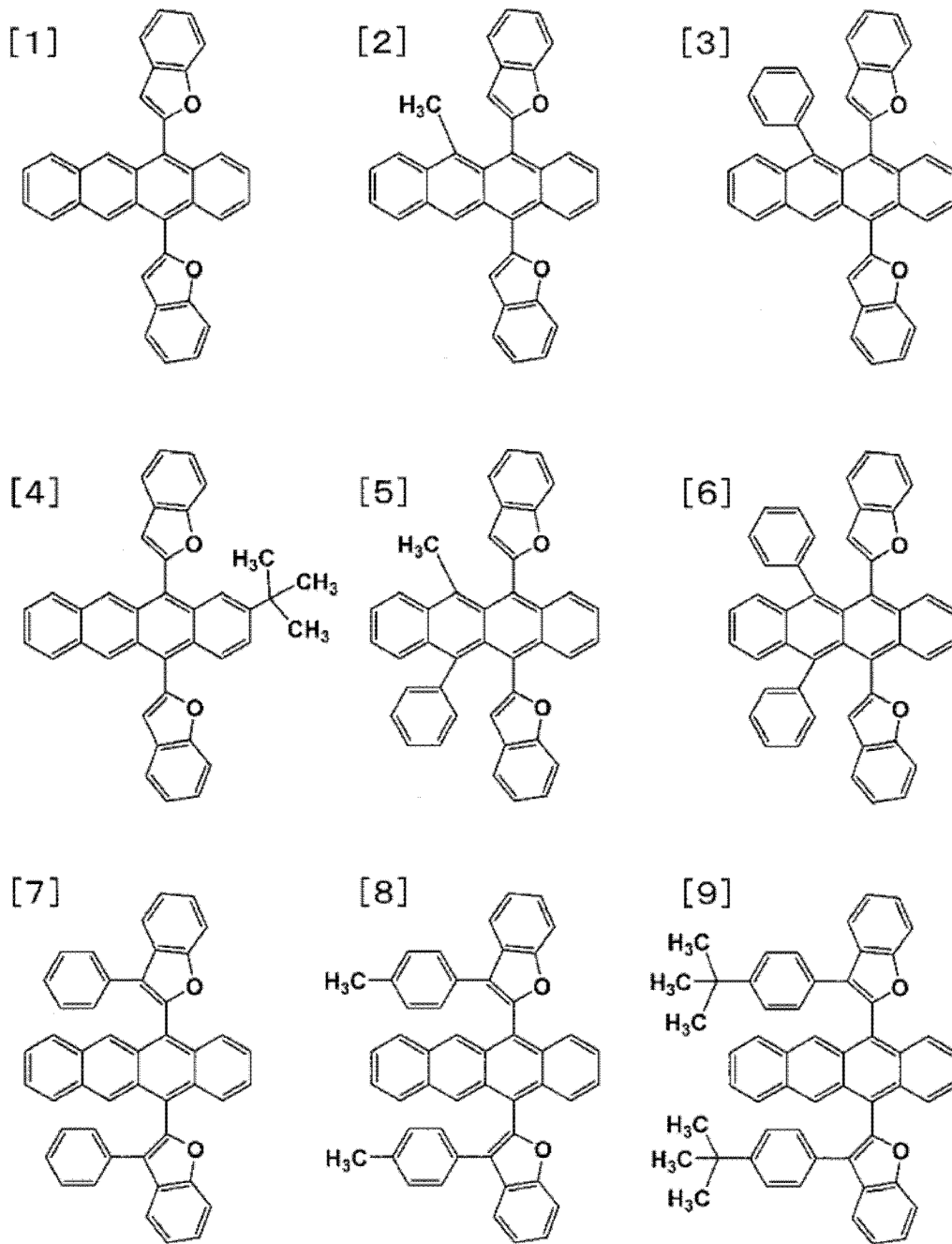
[0042] 另外,上述芳基和杂芳基可以进一步具有取代基。作为该情况下的取代基的例子,优选甲基、乙基、丙基、叔丁基等烷基、甲氧基、乙氧基等烷氧基、苯氧基等芳基醚基、苯基、萘基、联苯基等芳基、吡啶基、喹啉基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基等杂芳基。其中,从原料的获得、合成工艺的容易性方面出发,特别优选甲基、叔丁基、苯基。

[0043] 此外,如果通式 (1) 的 X 是氧原子,则可获得更高的发光效率,因此优选。

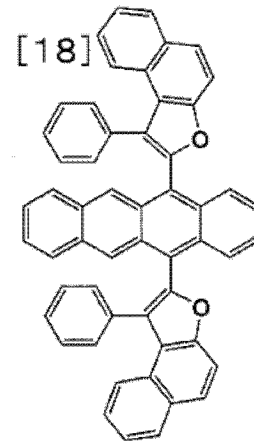
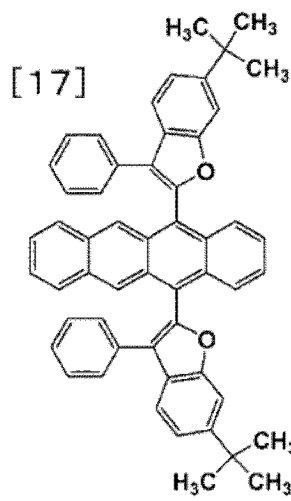
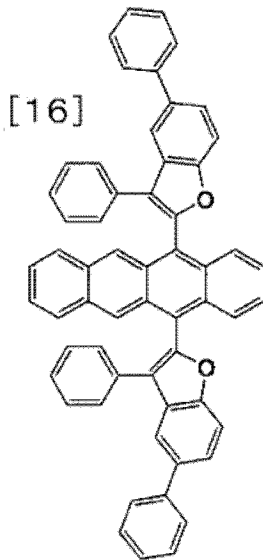
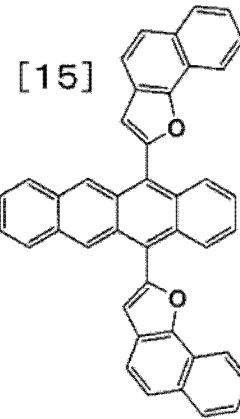
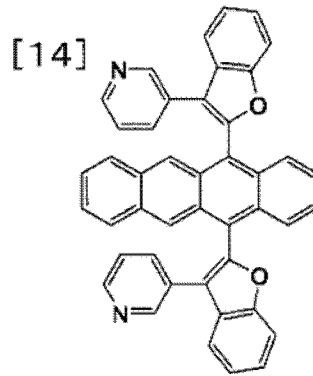
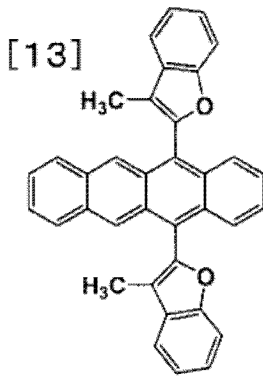
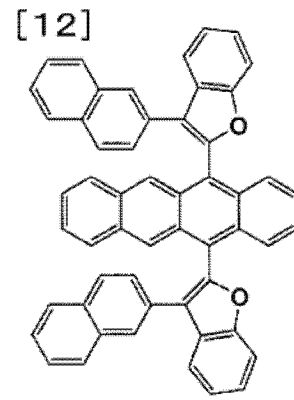
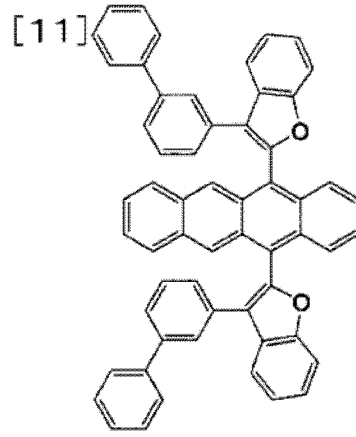
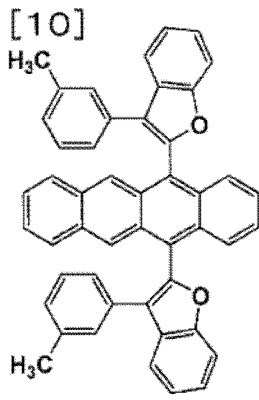
[0044] 通式 (1) 所示的并四苯化合物的合成可以使用公知的方法。作为在并四苯骨架中导入二环式苯并杂环的方法,可列举例如,使用萘醌衍生物与二环式苯并杂环金属试剂进行的偶联反应的方法、使用卤化并四苯衍生物与二环式苯并杂环硼酸在钯和 / 或镍催化剂存在下进行的偶联反应的方法等,但不限于此。

[0045] 作为上述通式 (1) 所示的具有包含二环式苯并杂环的基团的并四苯化合物,具体可以例示以下化合物。

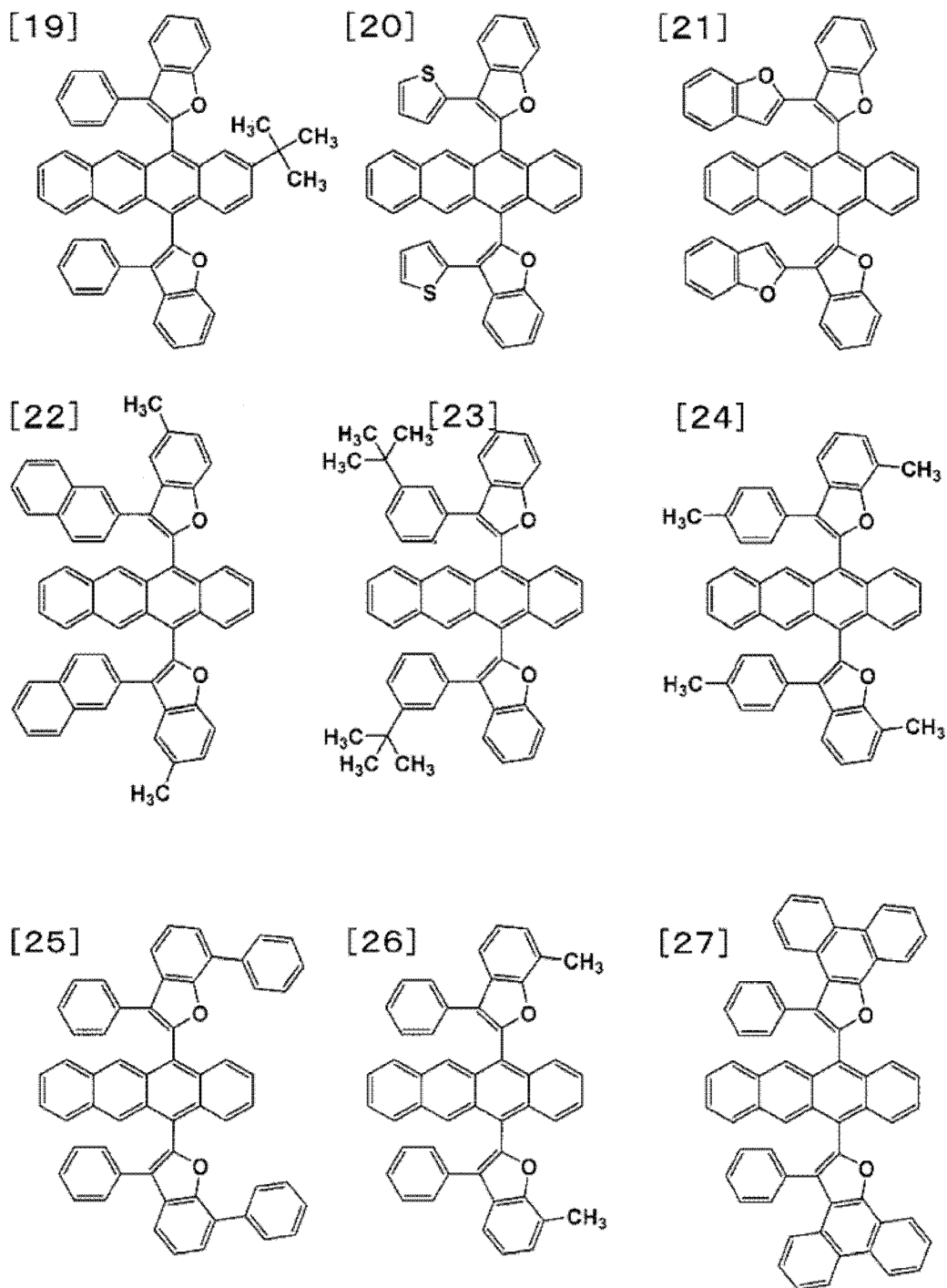
[0046]



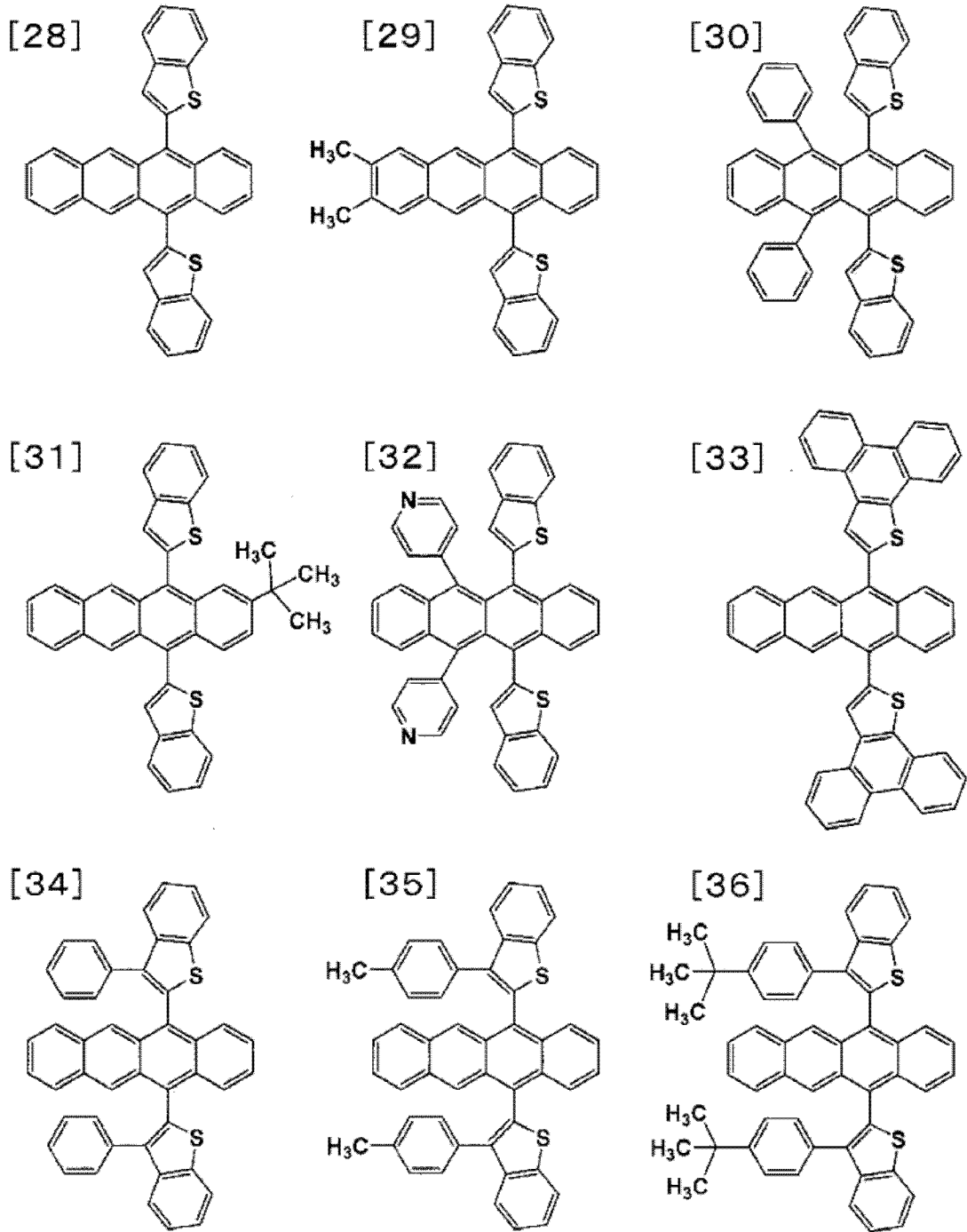
[0047]



[0048]

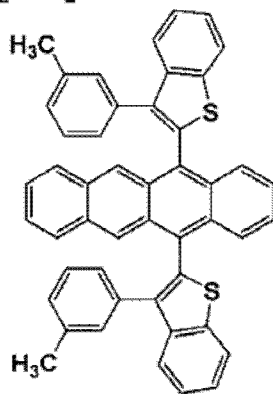


[0049]

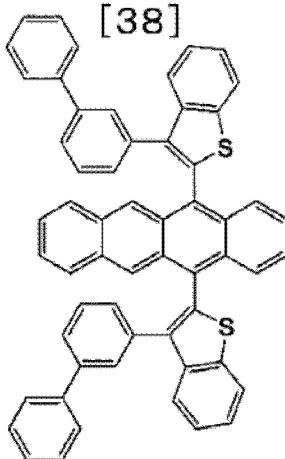


[0050]

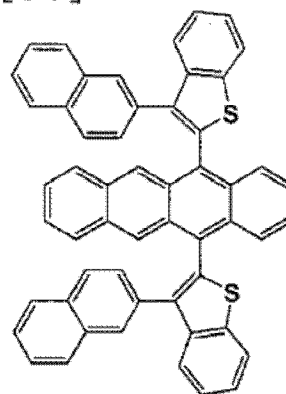
[37]



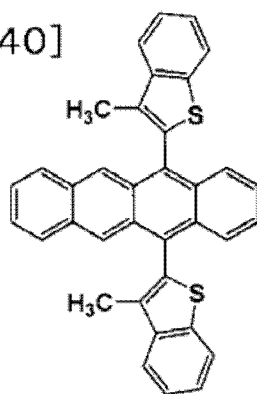
[38]



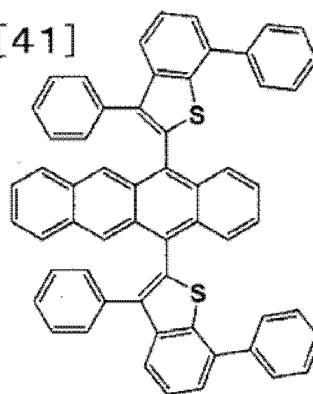
[39]



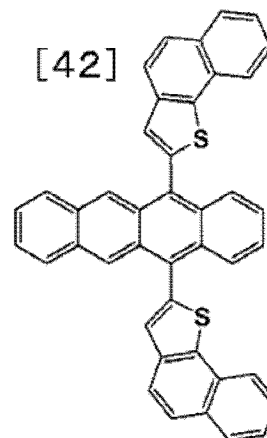
[40]



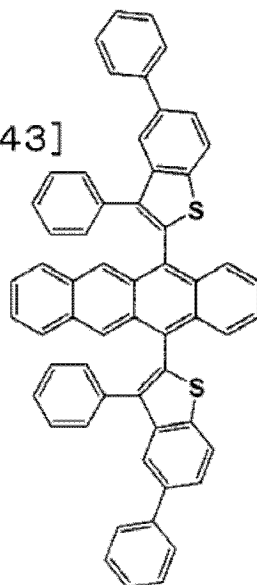
[41]



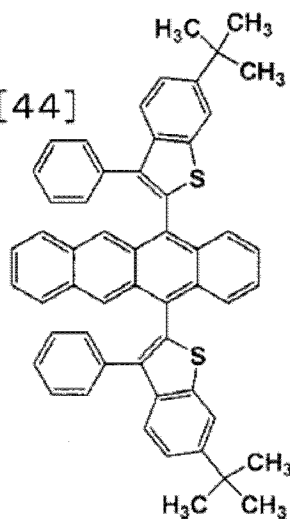
[42]



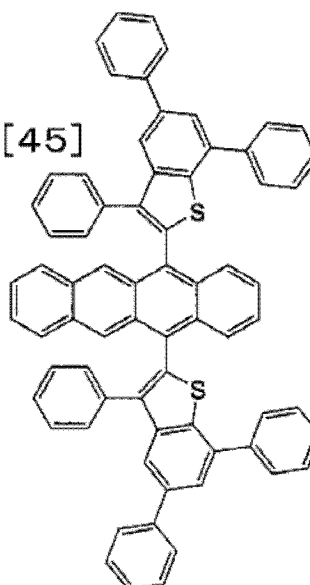
[43]



[44]

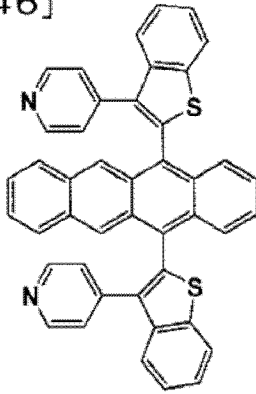


[45]

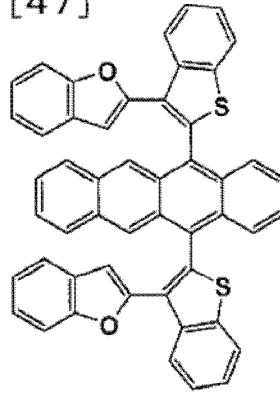


[0051]

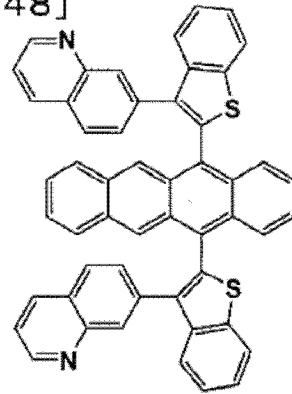
[46]



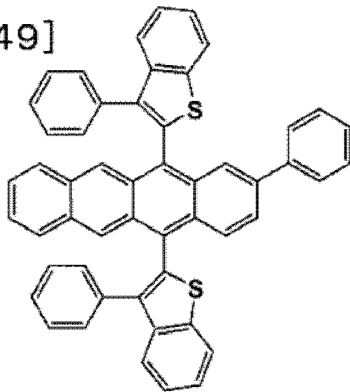
[47]



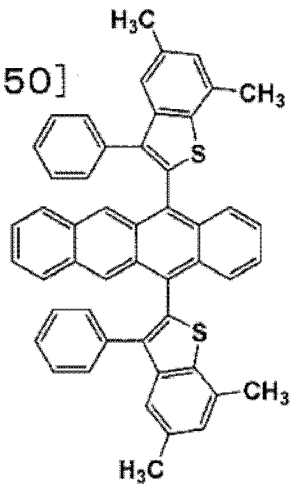
[48]



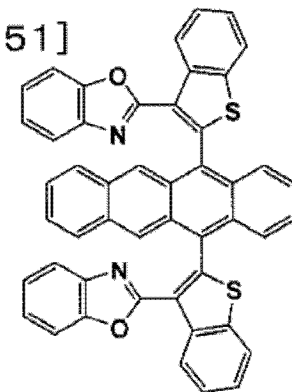
[49]



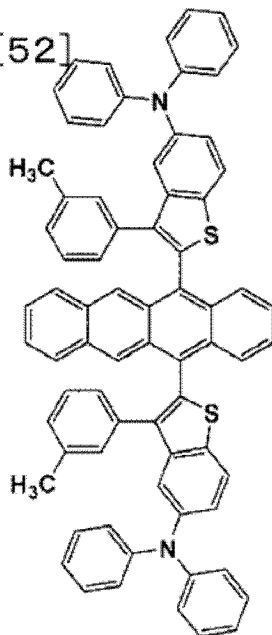
[50]



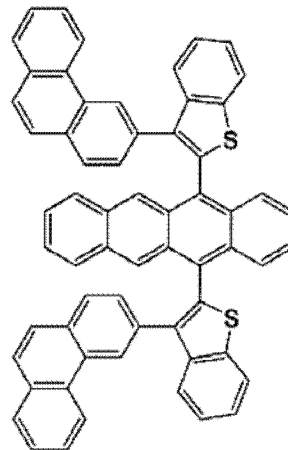
[51]



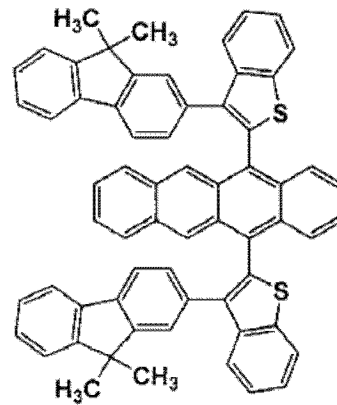
[52]



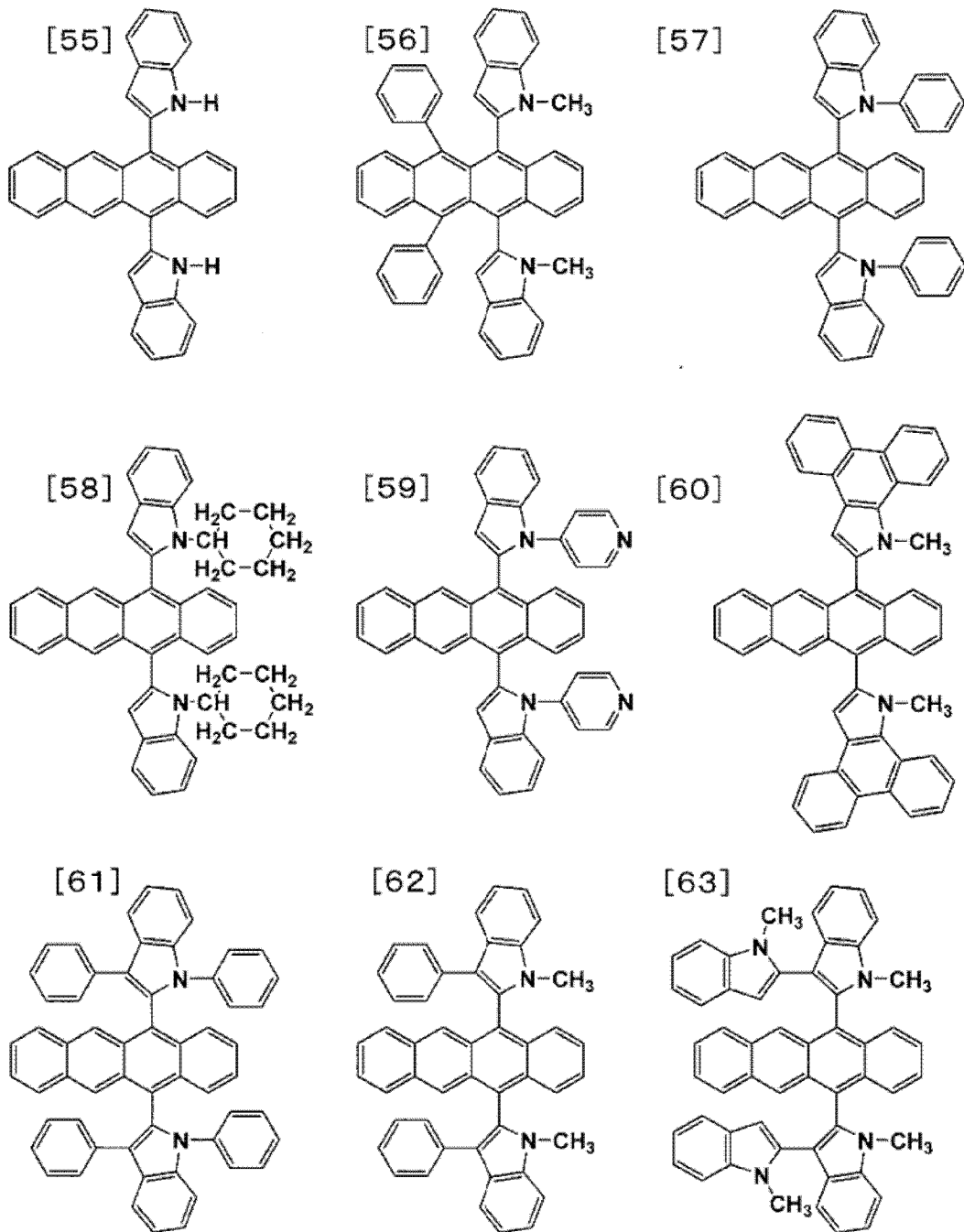
[53]



[54]



[0052]



[0053] 接下来,列举例子对本发明中的发光元件的实施方式进行详细说明。本发明的发光元件至少由阳极和阴极、以及介于这些阳极与阴极之间的包含发光元件材料的有机层构成。

[0054] 本发明所使用的阳极,只要是能够将空穴高效地注入有机层的材料即可,没有特别的限制,优选使用功函数较大的材料,可列举例如,氧化锡、氧化铟、氧化锌铟、氧化锡铟(ITO)等导电性金属氧化物、或金、银、铬等金属、碘化铜、硫化铜等无机导电性物质、聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺等导电性聚合物等。这些电极材料可以单独使用,也可以多种材料叠层或混合使用。

[0055] 阳极的电阻只要能够为发光元件的发光供给充分的电流即可,从发光元件的消耗电力方面出发,优选低电阻。例如,只要是  $300 \Omega / \square$  以下的 ITO 基板就可作为元件电极发挥功能,但现在,也能够提供  $10 \Omega / \square$  左右的基板,因此特别优选使用  $100 \Omega / \square$  以下的低电

阻品。ITO 的厚度可以根据电阻值来任意选择,通常在 100 ~ 300nm 之间使用。

[0056] 此外,为了保持发光元件的机械强度,优选将发光元件形成于基板上。基板优选使用钠玻璃、无碱玻璃等玻璃基板。因为玻璃基板的厚度只要是对于保持机械强度而言充分的厚度即可,所以只要是 0.5mm 以上就足够。关于玻璃的材质,因为最好从玻璃溶出的溶出离子较少,所以优选无碱玻璃,但因为施加了 SiO<sub>2</sub> 等的阻挡涂层的钠钙玻璃也有市售,所以也可以使用。此外,只要阳极稳定地发挥功能,则基板不一定为玻璃,例如也可以在塑料基板上形成阳极。ITO 膜形成方法有电子束法、溅射法和化学反应法等,不特别限制。

[0057] 本发明中使用的阴极所用的材料,只要是能够将电子高效地注入有机层的物质即可,没有特别的限制,一般可列举铂、金、银、铜、铁、锡、锌、铝、镉、铬、锂、钠、钾、铯、钙和镁、以及它们的合金等。为了提高电子注入效率从而提高元件特性,锂、钠、钾、铯、钙、镁、或包含这些低功函数金属的合金是有效的。然而,由于往往这些低功函数金属一般在大气中不稳定,因此作为优选例,可以列举在有机层中掺杂微量的锂和 / 或镁 (真空蒸镀的膜厚计显示为 1nm 以下) 来获得稳定性高的电极的方法。此外,也可以使用氟化锂等无机盐。此外,为了保护电极,作为优选例,可列举将铂、金、银、铜、铁、锡、铝和镉等金属、或使用了这些金属的合金、二氧化硅、二氧化钛和氮化硅等无机物、聚乙烯醇、聚氯乙烯、烃系高分子化合物等有机高分子化合物进行叠层。这些电极的制作法有电阻加热、电子束、溅射、离子镀和涂覆等,只要取得传导即可,不特别限制。

[0058] 本发明的发光元件的有机层由包含通式 (1) 所示的并四苯化合物的发光元件材料形成。发光元件材料相当于自身发光的材料和辅助该发光的材料的一种,是指与发光有关的化合物,具体而言,相当于空穴传输材料、发光材料和电子传输材料等。

[0059] 构成本发明的发光元件的有机层至少由具有发光元件材料的发光层构成。有机层的构成例,除了仅包含发光层的构成以外,还可列举 1) 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层、和 2) 发光层 / 电子传输层、3) 空穴传输层 / 发光层等叠层构成。此外,上述各层分别可以是单一层、多层的任一种。在空穴传输层和电子传输层具有多层的情况下,有时将与电极接触的侧的层分别称为空穴注入层和电子注入层,在以下说明中,空穴注入材料包括在空穴传输材料中,电子注入材料包括在电子传输材料中。

[0060] 空穴传输层通过将一种或将二种以上空穴传输材料叠层或混合的方法、或使用空穴传输材料和高分子粘合剂的混合物的方法来形成。此外,可以在空穴传输材料中添加氯化铁 (III) 等无机盐来形成空穴传输层。空穴传输材料只要是形成制作发光元件所需的薄膜、能够从阳极注入空穴、并且能够传输空穴的化合物即可,没有特别的限制。优选例如,4,4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯、4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯、4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯胺等三苯胺衍生物、双(N-烯丙基吡啶)或双(N-烷基吡啶)等双吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、茈系化合物、脞系化合物、苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、噁二唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等杂环化合物、聚合物系中的侧链具有上述单体的聚碳酸酯、苯乙烯衍生物、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚乙烯基吡啶和聚硅烷等,但只要是形成制作发光元件所需的薄膜、能够从阳极注入空穴、并且能够传输空穴的化合物即可,没有特别的限制。

[0061] 在本发明中,发光层可以是单层、多层中的任一种,都是由以基质材料和必要的掺杂材料为主成分的发光材料形成的。发光材料可以是基质材料与掺杂材料的混合物,也可

以是单独的基质材料,任一种均可。即,在本发明的发光元件中,在各发光层中可以仅基质材料或掺杂材料发光,也可以基质材料和掺杂材料都发光。基质材料和掺杂材料分别可以是一种,也可以是多种的组合,任一种均可。掺杂材料可以包含在全部基质材料中,也可以包含在部分基质材料中,任一种均可。掺杂材料可以被叠层,也可以被分散,任一种均可。如果掺杂材料的量过多则发生浓度猝灭现象,因此优选以相对于基质材料为 20 重量%以下使用,更优选为 10 重量%以下。掺杂方法可以是通过与基质材料的共蒸镀法来形成的方法,也可以是预先与基质材料混合之后同时进行蒸镀的方法。

[0062] 通式 (1) 所示的并四苯化合物也可以作为空穴传输材料和 / 或电子传输材料使用,但由于具有高的发光性能,因此适合作为发光材料使用。此外,本发明的发光元件材料由于在蓝绿~红色区域 (500 ~ 680nm 区域) 显示强的发光,因此可以适合作为蓝绿~红色发光材料使用。此外,在作为基质-掺杂剂系的发光材料使用的情况下,本发明的并四苯化合物也可以作为掺杂材料使用,但从薄膜稳定性优异方面出发,优选作为基质材料使用。如果使用本发明的并四苯化合物作为基质材料,则可以根据组合使用的掺杂剂的种类来获得高发光效率且高色纯度的绿色发光、红色发光。

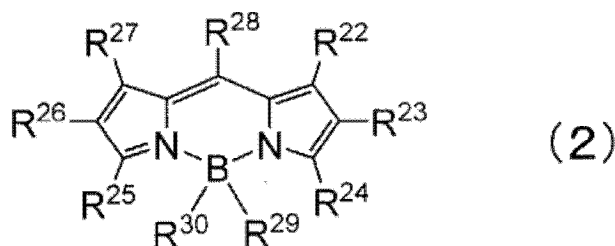
[0063] 本发明中使用的基质材料不必仅限于一种本发明的通式 (1) 所示的并四苯化合物,可以混合使用本发明的多种并四苯化合物、和 / 或将其它一种以上基质材料与本发明的并四苯化合物混合使用。作为可混合的基质材料,优选使用作为发光体的葱、茈等稠环衍生物、N, N' - 二萘基 -N, N' - 二苯基 -4, 4' - 二苯基 -1, 1' - 二胺等芳香族胺衍生物、以三 (8- 羟基喹啉) 铝 (III) 为代表的金属螯合化 8- 羟基喹啉酮 (oxinoid) 化合物、二苯二乙烯基苯 (distyrylbenzene) 衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茛衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮 (perinone) 衍生物、环戊二烯衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、吡咯并吡咯衍生物、聚合物系的聚苯乙炔衍生物、聚对苯撑衍生物、聚茛衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物。

[0064] 对发光材料所含有的掺杂材料没有特别的限制,可以使用并四苯、红荧烯、茈、三萘嵌二苯 (テリレン) 等具有稠合芳香环的化合物及其衍生物、噻吩、咪唑并吡啶、吡嗪、萘啶、喹啉、吡咯并吡啶、噻吨、吡啶并噻二唑、吡啶并吡啶等具有杂芳环的化合物及其衍生物、二苯二乙烯基苯衍生物、氨基苯乙烯基衍生物、醛连氮衍生物、二酮基吡咯并 [3, 4-c] 吡咯衍生物、2, 3, 5, 6-1H, 4H- 四氢 -9-(2'- 苯并噻唑基) 喹啉并 [9, 9a, 1-gh] 香豆素等香豆素衍生物、咪唑、噻唑、噻二唑、咪唑、噁唑、噁二唑、三唑等唑衍生物及其金属络合物、芳香族胺衍生物、双 (二异丙基苯基) 茈四甲酸酐亚胺等萘二甲酰亚胺衍生物、紫环酮衍生物、以乙酰丙酮或苯甲酰丙酮和菲咯啉等为配体的 Eu 络合物等稀土类络合物、4-(二氰基亚甲基)-2- 甲基 -6-( 对二甲基氨基苯乙烯基)-4H- 吡喃等吡喃衍生物、酞菁镁、氯铝酞菁等金属酞菁衍生物、卟啉锌等金属卟啉衍生物、若丹明化合物、脱氮黄素 (deazaflavin) 衍生物、噁嗪化合物、吩噁嗪衍生物、吩噁嗪酮衍生物、喹吖啶酮衍生物、二氰基乙烯基芳烃 (dicyanoethenylarene) 衍生物等,从获得高效率发光方面出发,优选使用在溶液状态下具有高的荧光量子产率的材料。此外,在与通式 (1) 所示的并四苯化合物组合的情况下,优选荧光峰值波长为 500nm ~ 680nm 的有机荧光物质,此外,从能量转移效率的观点出发,更优选荧光峰值波长为 500nm ~ 650nm。

[0065] 在上述有机荧光物质中,通式 (2) 所示的具有吡咯甲川骨架的化合物,由于荧光

量子产率高、荧光光谱的半宽度窄,因此可获得高效率、高色纯度发光,因此特别优选。

[0066]



[0067]  $R^{22} \sim R^{30}$  彼此相同或不同,分别从氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、氰基、氨基、甲硅烷基、 $-P(=O)R^{31}R^{32}$  或与相邻取代基之间形成的环结构中选择。 $R^{31}$  和  $R^{32}$  从芳基和杂芳基中选择。 $R^{29}$  和  $R^{30}$  相同或不同,从卤素、氢、烷基、芳基或杂环基中选择。另外这些取代基的说明与上述说明的取代基相同。

[0068] 上述具有吡咯甲川骨架的化合物,由于与本发明中的并四苯化合物的相容性优异,因此基质材料与掺杂材料之间的能量转移有效地发生。因此,能够获得兼备高发光效率和高耐久性的发光元件。

[0069] 在通式 (2) 所示的吡咯甲川金属络合物中, $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{27}$  是烷基或环烷基的化合物特别优选用于获得蓝绿~绿色发光。其中,更优选碳原子数 1~8 的烷基或碳原子数 3~8 的环烷基。此外, $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{27}$  是芳基的化合物特别优选用于获得红色发光。芳基可以进一步被碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 3~8 的环烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、碳原子数 6~14 的芳基醚基、碳原子数 6~14 的芳基取代。

[0070] 在  $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{27}$  是除了氢以外的取代基的情况下,这些基团可以彼此相同也可以不同,从高色纯度、高发光效率的观点出发,优选  $R^{22} = R^{24}$  且  $R^{25} = R^{27}$ ,或者  $R^{22} = R^{27}$  且  $R^{24} = R^{25}$ 。另外, $R^{22} = R^{24}$  是指  $R^{22}$  与  $R^{24}$  是相同基团。

[0071] 作为上述通式 (2) 所示的吡咯甲川金属络合物,可以列举以下的具体例。

[0072]

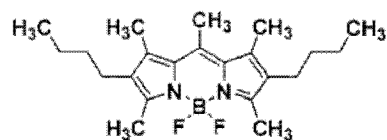
[64]



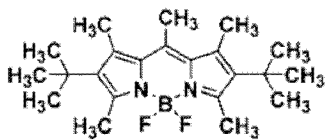
[65]



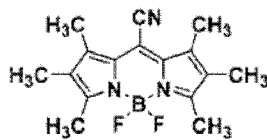
[66]



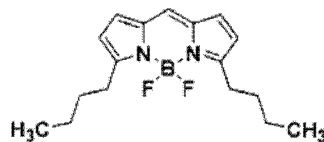
[67]



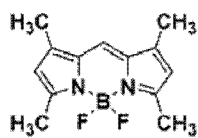
[68]



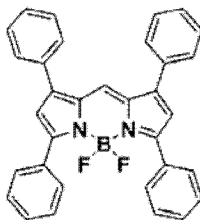
[69]



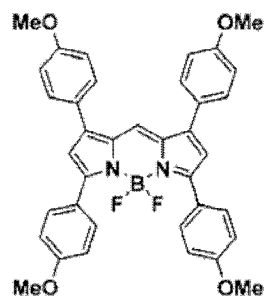
[70]



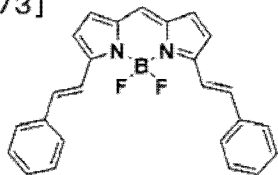
[71]



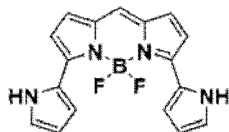
[72]



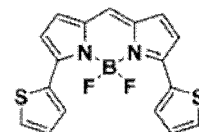
[73]



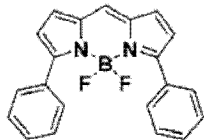
[74]



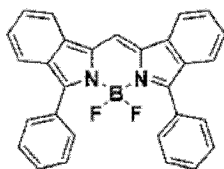
[75]



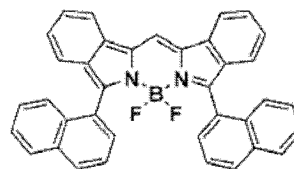
[76]



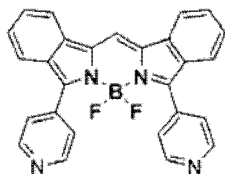
[77]



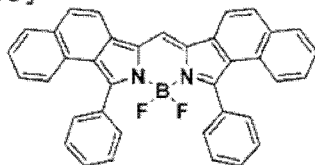
[78]



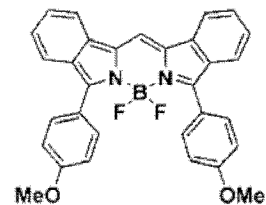
[79]



[80]

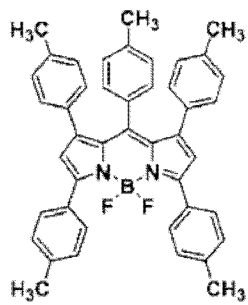


[81]

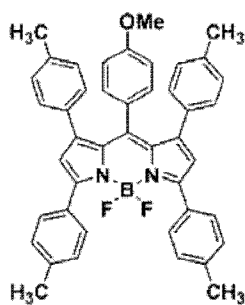


[0073]

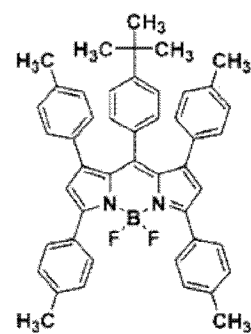
[82]



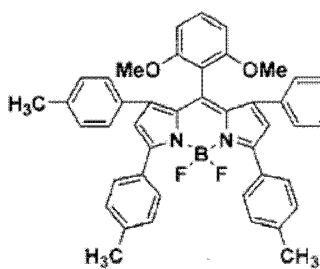
[83]



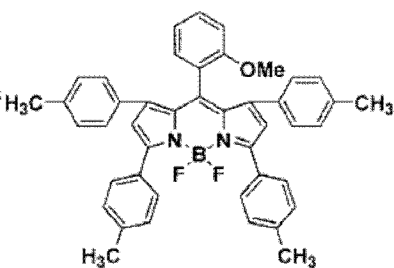
[84]



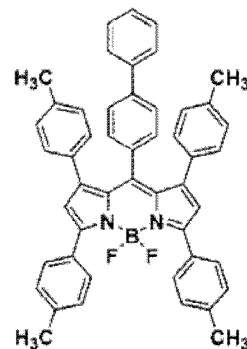
[85]



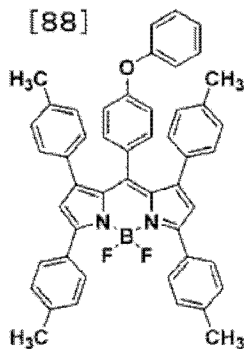
[86]



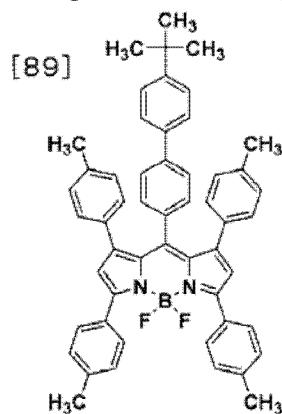
[87]



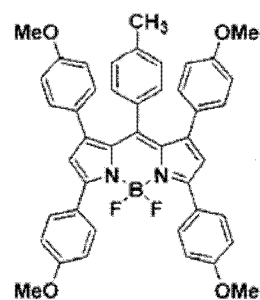
[88]



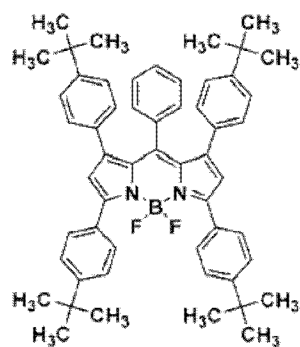
[89]



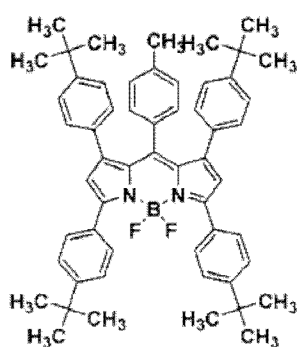
[90]



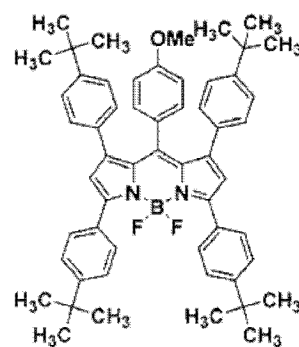
[91]



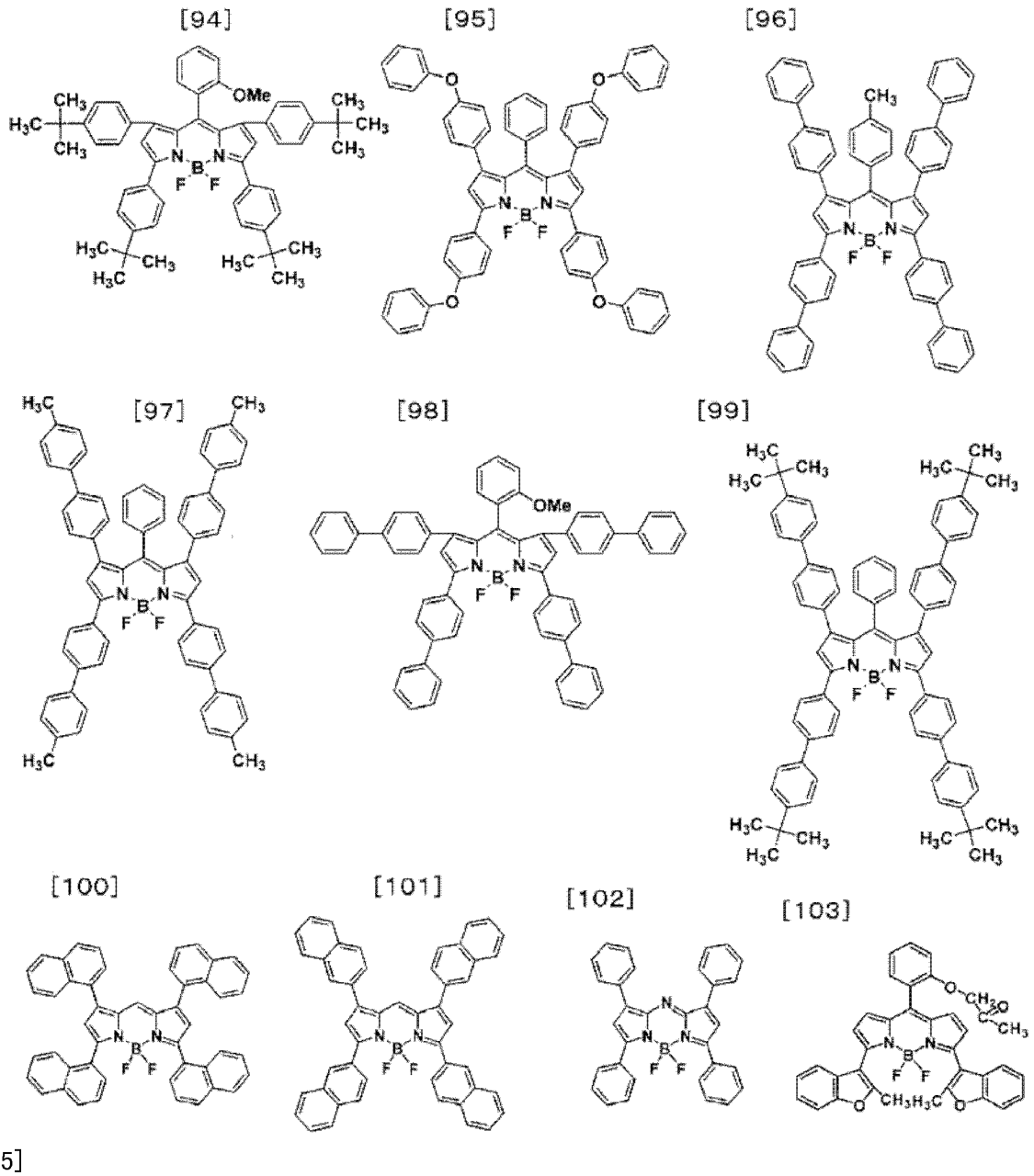
[92]

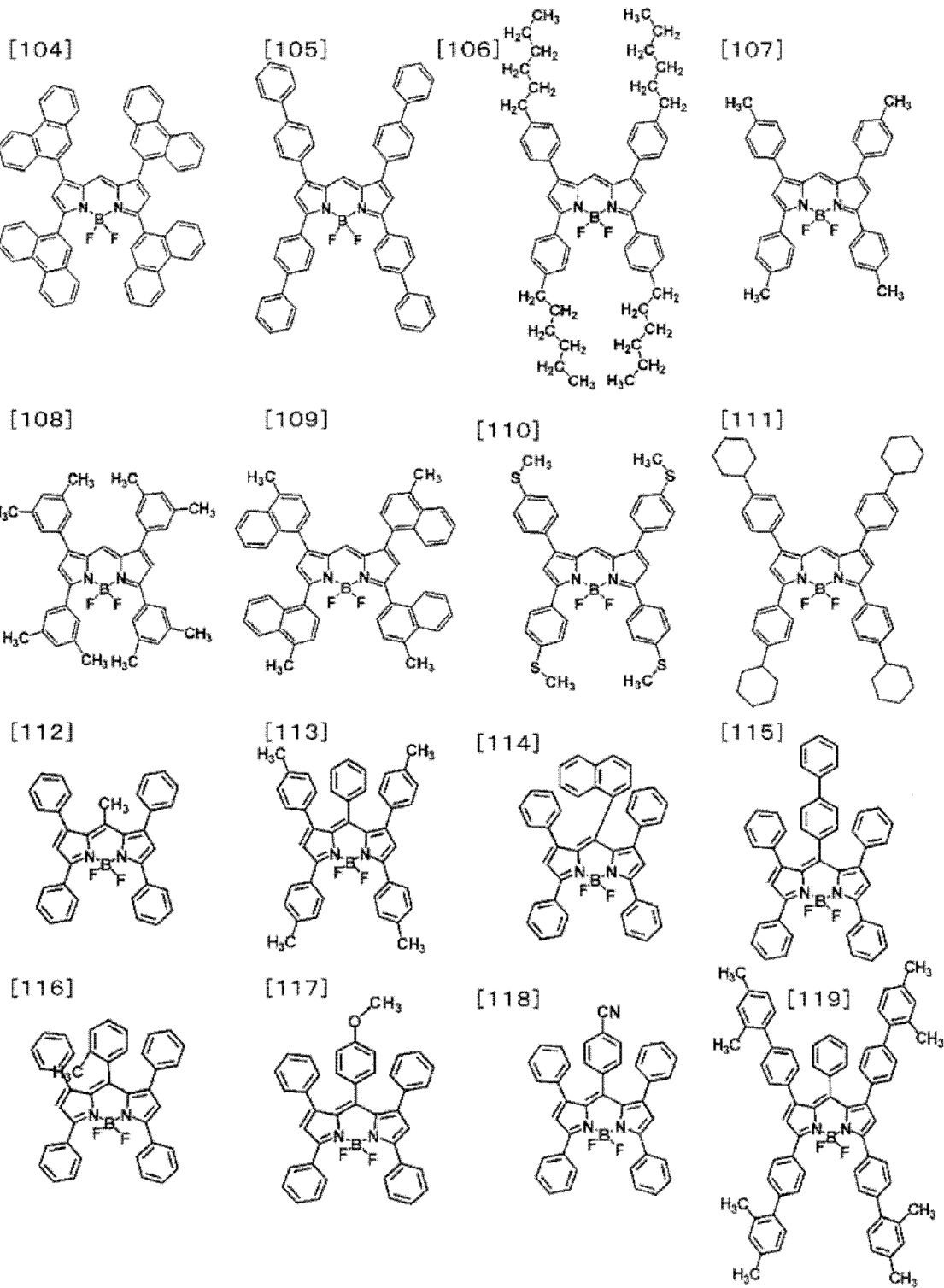


[93]



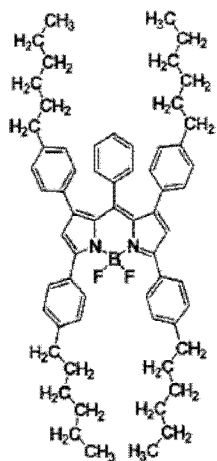
[0074]



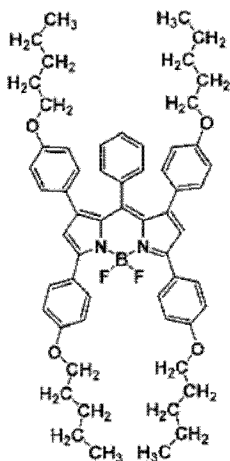


[0076]

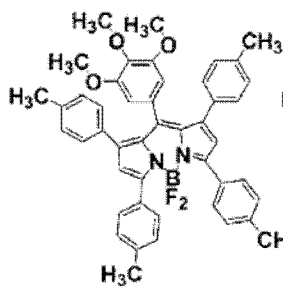
[120]



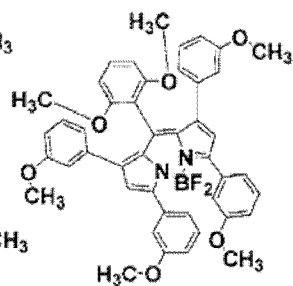
[121]



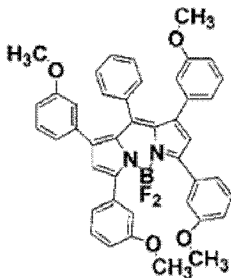
[122]



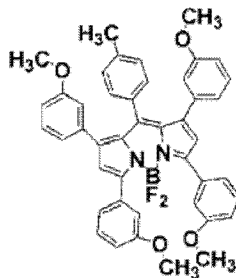
[123]



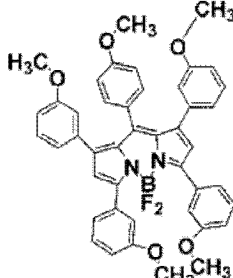
[124]



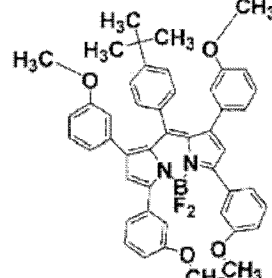
[125]



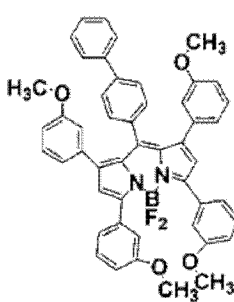
[126]



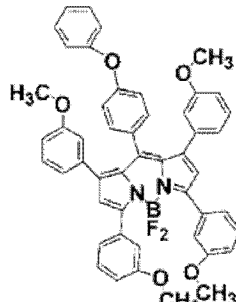
[127]



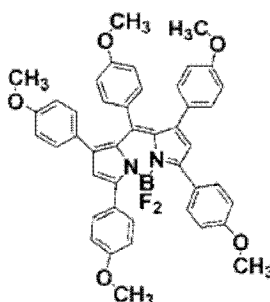
[128]



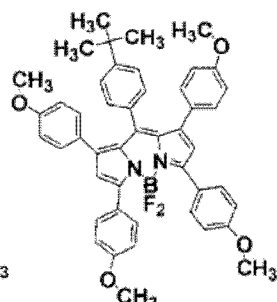
[129]



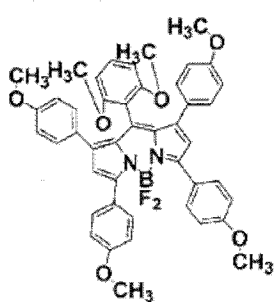
[130]



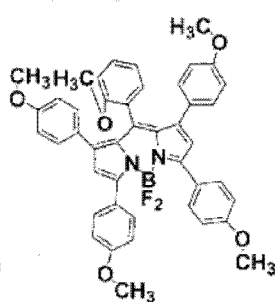
[131]



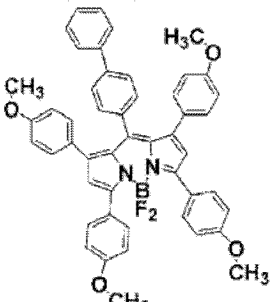
[132]



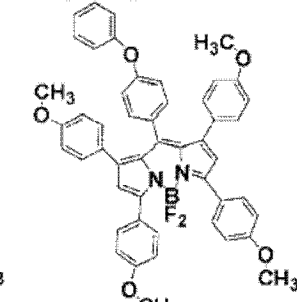
[133]



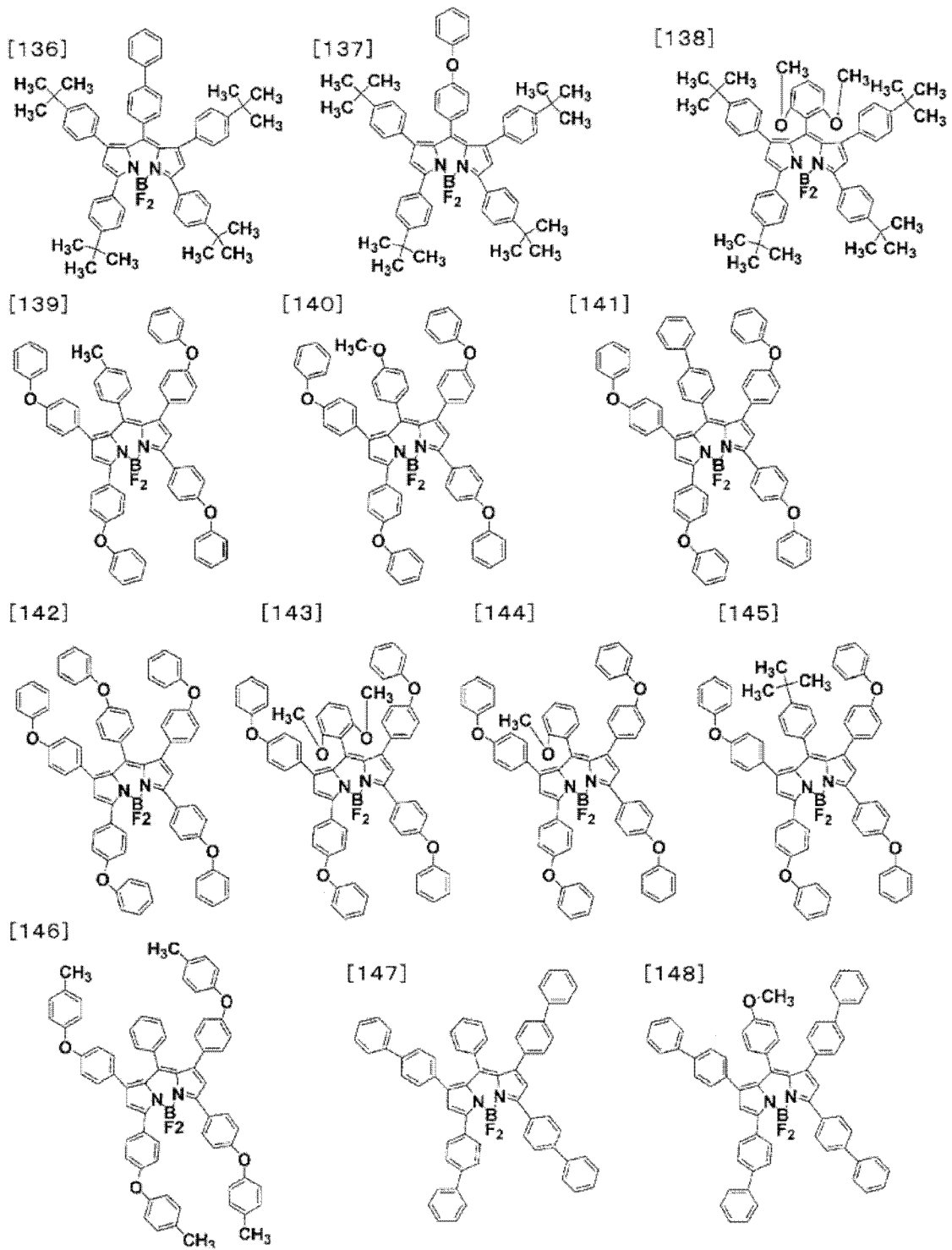
[134]

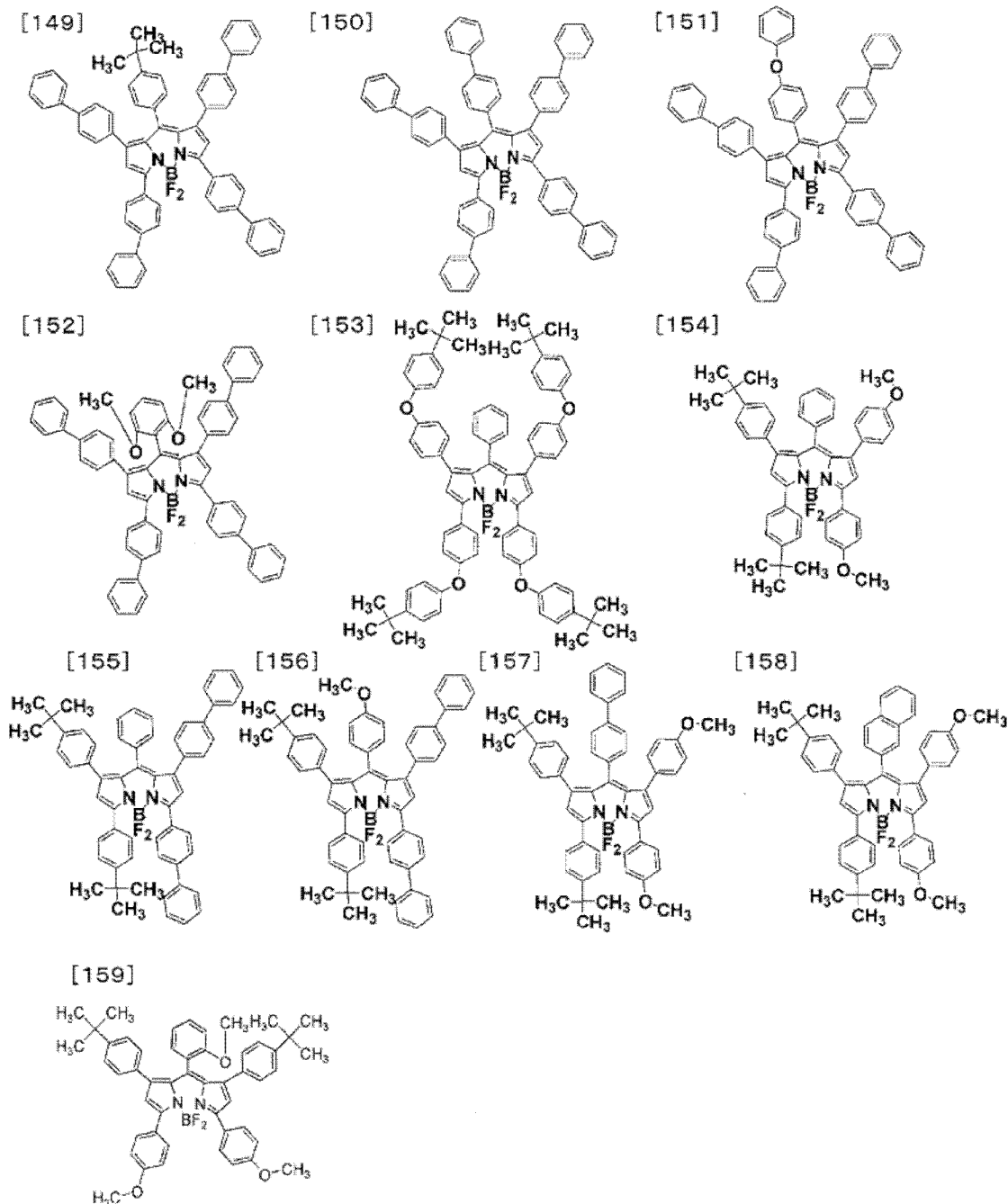


[135]



[0077]





[0079] 作为发光材料所含有的掺杂材料,不必仅限于一种上述具有吡咯甲川骨架的化合物,可以混合使用多种吡咯甲川化合物、和/或将上述掺杂材料的一种以上与吡咯甲川化合物混合使用。

[0080] 在本发明中,电子传输层是指从阴极注入电子、并且传输电子的层。优选电子传输层中电子注入效率高、高效地传输被注入的电子。因此,电子传输层优选由电子亲和力大、且电子迁移率大、并且稳定性优异、制造时和使用不易产生成为阱的杂质的物质来构成。然而,在考虑到空穴与电子的传输平衡的情况下,如果电子传输层主要发挥高效地阻止来自阳极的空穴不经再结合就流向阴极侧的作用,则即使由电子传输能力不那么高的材料构成,提高发光效率的效果也与由电子传输能力高的材料构成的情况是同等的。因此,本发明中的电子传输层也包括作为含义相同的层的可以高效地阻止空穴移动的空穴阻止层。

[0081] 作为电子传输层所使用电子传输材料,可列举萘、蒽等稠合多环芳香族衍生物、以

4,4'-双(二苯基乙烯基)联苯为代表的苯乙烯基系芳香环衍生物、蒽醌或联苯醌等醌衍生物、氧化膦衍生物、三(8-羟基喹啉)铝(III)等羟基喹啉络合物、苯并羟基喹啉络合物、羟基唑络合物、偶氮甲碱(azomethine)络合物、环庚三烯酚酮金属络合物和黄酮醇金属络合物等各种金属络合物,但从降低驱动电压、获得高效率发光的方面出发,优选使用由选自碳、氢、氮、氧、硅、磷中的元素构成、具有包含吸电子性氮的杂芳环结构的化合物。

[0082] 本发明中的吸电子性氮是指与相邻原子之间形成多重键的氮原子。由于氮原子具有高的电负性,因而该多重键具有吸电子的性质。因此,包含吸电子性氮的杂芳环具有高的电子亲和性,电子传输能力优异,通过在电子传输层中使用能够降低发光元件的驱动电压。包含吸电子性氮的杂芳环可列举例如,吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、喹啉环、喹喔啉环、萘啶环、嘧啶并嘧啶环、苯并喹啉环、菲咯啉环、咪唑环、噁唑环、噁二唑环、三唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、菲并咪唑环等。

[0083] 作为具有这些杂芳环结构的化合物,可列举例如,苯并咪唑衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、吡嗪衍生物、菲咯啉衍生物、喹喔啉衍生物、喹啉衍生物、苯并喹啉衍生物、联吡啶或三联吡啶等低聚吡啶衍生物、喹喔啉衍生物和萘啶衍生物等作为优选的化合物。其中,从电子传输能力的观点出发,优选使用三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯等咪唑衍生物、1,3-双[(4-叔丁基苯基)1,3,4-噁二唑基]苯等噁二唑衍生物、N-萘基-2,5-二苯基-1,3,4-三唑等三唑衍生物、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉或1,3-双(1,10-菲咯啉-9-基)苯等菲咯啉衍生物、2,2'-双(苯并[h]喹啉-2-基)-9,9'-螺二苈等苯并喹啉衍生物、2,5-双(6'-(2',2"-联吡啶基))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯(silole)等联吡啶衍生物、1,3-双(4'-(2,2':6'2"-三联吡啶基))苯等三联吡啶衍生物、双(1-萘基)-4-(1,8-萘啶-2-基)苯基氧化膦等萘啶衍生物。

[0084] 上述电子传输材料可以单独使用,也可以将上述电子传输材料的2种以上混合使用、和/或将一种以上其它电子传输材料与上述电子传输材料混合使用。此外,也可以与碱金属、碱土类金属等金属混合使用。对电子传输层的电离电位没有特别的限制,优选为5.8~8.0eV,更优选为6.0~7.5eV。

[0085] 构成发光元件的上述各层的形成方法有电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅射、分子叠层法、涂覆法、喷墨法、印刷法、激光诱导热转印法等,不特别限制,从元件特性方面出发,通常优选电阻加热蒸镀或电子束蒸镀。

[0086] 由于层的厚度取决于发光物质的电阻值,因此不能限定,从1~1000nm之间选择。发光层、电子传输层、空穴传输层的膜厚分别优选为1nm~200nm,更优选为5nm~100nm。

[0087] 本发明的发光元件是能够将电能转换成光的发光元件。这里,电能主要是指直流电流,也可以使用脉冲电流、交流电流。对电流值和电压值没有特别限制,但如果考虑元件的消耗电力、寿命,则应该以尽量低的能量获得最大的亮度。

[0088] 本发明的发光元件适合用作例如以矩阵和/或段码方式显示的显示器。

[0089] 本发明中的矩阵方式是指用于显示的像素以格子状、马赛克状等二维配置的方式,以像素的集合显示文字和/或图像。像素的形状、尺寸根据用途来确定。例如,个人电脑、监视器、电视的图像和文字显示通常使用一边为300 $\mu$ m以下的四边形的像素,此外,在显示面板等大型显示器的情况下,使用一边为mm数量级的像素。在单色显示的情况下,只

要排列同色的像素即可,在彩色显示的情况下,排列红、绿、蓝的像素使其显示。在该情况下,典型地有三角型和长条形。此外,作为该矩阵的驱动方法,可以是逐行驱动方法、有源矩阵的任一种。逐行驱动具有结构简单的优势,但如果考虑到运行特性,则有时有源矩阵优异,因此需要根据用途不同而分别使用。

[0090] 本发明中的段码方式(类型)是指形成图案以显示预先确定的信息,使被确定的区域发光。可列举例如,数字钟表或温度计中的时刻或温度显示、音频设备或电磁烹调器等的运行状态显示、以及汽车的面板显示等。此外,上述矩阵显示与段码显示也可以在同一面板中共存。

[0091] 本发明的发光元件也优选作为各种设备等的背光源使用。背光源主要是用于提高不会自发光的显示装置的可视性,在液晶显示装置、钟表、音频装置、汽车面板、显示板和标识等中被使用。特别是作为液晶显示装置、尤其是薄型化成为课题的个人电脑用途的背光源,如果认为现有的背光源由于由荧光灯、导光板制成而被认为薄型化困难,那么使用了本发明中的发光元件的背光源则具有薄型且轻量的特征。

[0092] 实施例

[0093] 以下,列举实施例说明本发明,但本发明不限于这些实施例。另外,下述各实施例中出现的化合物的编号是指上述记载的化合物的编号。

[0094] 合成例 1

[0095] 化合物 [7] 的合成

[0096] 将苯甲酰甲基溴 9.5g、苯酚 6.8g、碳酸钾 13.3g 溶解在丙酮 192mL 中,在氮气气流下,一边使其加热回流一边搅拌 3 小时。冷却到室温之后,加入水 200mL,用二氯甲烷 150mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。将所得的反应粗生成物通过硅胶柱色谱纯化,真空干燥之后,获得了黄色液体 9.7g(收率 86%)。所得的液体的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的黄色液体是 2-苯氧基-1-苯基乙酮。

[0097]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(\text{d} = \text{ppm}))$  :5.27(s, 2H), 6.87-7.01(m, 2H), 7.19-7.33(m, 2H), 7.47-7.65(m, 4H), 7.96-8.03(m, 2H)。

[0098] 将 2-苯氧基-1-苯基乙酮 9.7g 溶解在二氯甲烷 200mL 中,在氮气气流下,滴加甲磺酸 22.0g,然后一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入水 200mL,用二氯甲烷 250mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。所得的反应粗生成物通过硅胶柱色谱纯化,真空干燥之后,获得了淡黄色液体 6.9g(收率 78%)。所得的液体的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的淡黄色液体是 3-苯基苯并呋喃。

[0099]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(\text{d} = \text{ppm}))$  :7.22-7.79(m, 8H), 7.82(s, 1H), 7.84-7.88(m, 1H)。

[0100] 将 3-苯基苯并呋喃 6.0g 溶解在无水乙醚 124mL 中,在氮气气流下,在  $0^\circ\text{C}$  下滴加正丁基锂(1.6M 己烷溶液) 23.2mL,在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时。接着,滴加 5,12-萘并萘醌 2.9g 的无水乙醚溶液 20mL,在室温下搅拌 1 小时,然后再一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入 0.1M 盐酸水溶液 50mL,在室温下搅拌 1 小时,用甲苯 250mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。将所得的反应粗生成物真空干燥之后,获得了橙红色液体 6.8g(收率 94%)。

[0101] 将上述反应粗生成物 6.8g 溶解在四氢呋喃 210mL 中,在室温下滴加氯化锡(II)二水合物 4.7g 的 35% 盐酸溶液 50mL,然后一边使其加热回流一边搅拌 9 小时。冷却到室温之后,滤取析出来的粉末,用甲醇 50mL 洗涤。将所得的粉末在丙酮 30mL 中一边使其加热回流一边搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。接着,将所得的粉末在环戊基甲基醚 25mL 中在 60°C 下搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。将所得的粉末真空干燥之后,获得了橙色粉末 3.8g(收率 59%)。所得的粉末的 <sup>1</sup>H-NMR 分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [7]。

[0102] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>(d = ppm)) :7.06-8.29(m, 26H), 8.50(s, 2H)。

[0103] 另外,该化合物 [7] 在使用油扩散泵在 1×10<sup>-3</sup>Pa 的压力下、在约 230°C 下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.0%,在升华纯化后为 99.4%。

[0104] 合成例 2

[0105] 化合物 [1] 的合成

[0106] 使苯并呋喃 5.0g 溶解在无水乙醚 169mL 中,在氮气气流下,在 0°C 下滴加正丁基锂(1.6M 己烷溶液)31.7mL,在 0°C 下搅拌 1 小时。接着,滴加 5,12-萘并萘醌 3.9g 的无水乙醚溶液 30mL,在室温下搅拌 1 小时,然后再一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,再一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入 0.1M 盐酸水溶液 70mL,在室温下搅拌 1 小时,用甲苯 300mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。将所得的反应粗生成物真空干燥之后,获得了橙红色液体 6.7g(收率 90%)。

[0107] 将上述反应粗生成物 6.7g 溶解在四氢呋喃 210mL 中,在室温下滴加氯化锡(II)二水合物 6.1g 的 35% 盐酸溶液 60mL,然后一边使其加热回流一边搅拌 9 小时。冷却到室温之后,滤取析出来的粉末,用甲醇 50mL 洗涤。将所得的粉末在丙酮 30mL 中一边使其加热回流一边搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。接着,将所得的粉末在环戊基甲基醚 30mL 中在 60°C 下搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。将所得的粉末真空干燥之后,获得了橙色粉末 3.4g(收率 55%)。所得的粉末的 <sup>1</sup>H-NMR 分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [1]。

[0108] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>(d = ppm)) :6.72(s, 2H), 7.10-7.91(m, 16H), 8.31(s, 2H)。

[0109] 另外,该化合物 [1] 在使用油扩散泵在 1×10<sup>-3</sup>Pa 的压力下、在约 220°C 下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.2%,在升华纯化后为 99.5%。

[0110] 合成例 3

[0111] 化合物 [16] 的合成

[0112] 将苯甲酰甲基溴 9.5g、4-羟基联苯 8.1g、碳酸钾 13.3g 溶解在丙酮 192mL 中,在氮气气流下一边使其加热回流一边搅拌 3 小时。冷却到室温之后,加入水 200mL,用二氯甲烷 150mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。所得的反应粗生成物通过硅胶柱色谱纯化,真空干燥之后,获得了黄色液体 12.4g(收率 90%)。所得的液体的 <sup>1</sup>H-NMR 分析结果如下,确认了上述所得的黄色液体是 2-(联苯-4-基-氧)-1-苯基乙酮。

[0113]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  ( $d = \text{ppm}$ )) : 5.20 (s, 2H), 6.83-7.02 (m, 2H), 7.22-7.48 (m, 10H), 7.86-8.01 (m, 2H)。

[0114] 将 2-(联苯-4-基-氧)-1-苯基乙酮 12.4g 溶解在二氯甲烷 250mL 中,在氮气气流下,滴加甲磺酸 20.7g,然后一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入水 250mL,用二氯甲烷 300mL 萃取。将有机层用水 120ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。将所得的反应粗生成物通过硅胶柱色谱纯化,真空干燥之后,获得了淡黄色液体 9.3g (收率 80%)。所得的液体的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的淡黄色液体是 3,5-二苯基苯并呋喃。

[0115]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  ( $d = \text{ppm}$ )) : 7.22-7.48 (m, 12H), 7.50 (s, 1H), 7.71 (s, 1H)。

[0116] 使 3,5-二苯基苯并呋喃 9.3g 溶解在无水乙醚 138mL 中,在氮气气流下,在  $0^\circ\text{C}$  下滴加正丁基锂 (1.6M 己烷溶液) 25.8mL,在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时。接着,滴加 5,12-萘并萘醌 3.2g 的无水乙醚溶液 25mL,在室温下搅拌 1 小时,然后再一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入 0.1M 盐酸水溶液 55mL,在室温下搅拌 1 小时,用甲苯 250mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。将所得的反应粗生成物真空干燥之后,获得了橙红色液体 9.5g (收率 96%)。

[0117] 将上述反应粗生成物 9.5g 溶解在四氢呋喃 238mL 中,在室温下滴加氯化锡 (II) 二水合物 5.4g 的 35% 盐酸溶液 60mL,然后一边使其加热回流一边搅拌 9 小时。冷却到室温之后,滤取析出来的粉末,用甲醇 70mL 洗涤。将所得的粉末在丙酮 40mL 中一边使其加热回流一边搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。接着,将所得的粉末在环戊基甲基醚 35mL 中在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。将所得的粉末真空干燥之后,获得了橙色粉末 5.4g (收率 60%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [16]。

[0118]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  ( $d = \text{ppm}$ )) : 7.22-7.91 (m, 34H), 8.31 (s, 2H)。

[0119] 另外,该化合物 [16] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $280^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度 (测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.4%,在升华纯化后为 99.6%。

[0120] 合成例 4

[0121] 化合物 [18] 的合成

[0122] 将苯甲酰甲基溴 9.5g、2-羟基萘 6.9g、碳酸钾 13.3g 溶解在丙酮 192mL 中,在氮气气流下,一边使其加热回流一边搅拌 3 小时。冷却到室温之后,加入水 200mL,用二氯甲烷 150mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。所得的反应粗生成物通过硅胶柱色谱纯化,真空干燥之后,获得了黄色液体 10.6g (收率 85%)。所得的液体的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的黄色液体是 2-(萘-2-基-氧)-1-苯基乙酮。

[0123]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  ( $d = \text{ppm}$ )) : 5.30 (s, 2H), 6.97-7.86 (m, 12H)。

[0124] 将 2-(萘-2-基-氧)-1-苯基乙酮 10.6g 溶解在二氯甲烷 200mL 中,在氮气气流下,滴加甲磺酸 19.4g,然后一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入水 200mL,用二氯甲烷 250mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。所得的反应粗生成物通过硅胶柱色谱纯化,真空干燥之后,获得了淡

黄色液体 4.7g(收率 48%)。所得的液体的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的淡黄色液体是 1-苯基-萘并[2,1-b]呋喃。

[0125]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$ :7.22-7.48(m,9H),7.51(s,1H),7.67(d,2H)。

[0126] 使 1-苯基-萘并[2,1-b]呋喃 4.7g 溶解在无水乙醚 77mL 中,在氮气气流下,在  $0^\circ\text{C}$  下滴加正丁基锂(1.6M 己烷溶液)14.4mL,在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时。接着,滴加 5,12-萘并萘醌 1.8g 的无水乙醚溶液 10mL,在室温下搅拌 1 小时,然后再一边使其加热回流一边搅拌 1 小时。冷却到室温之后,加入 0.1M 盐酸水溶液 30mL,在室温下搅拌 1 小时,用甲苯 200mL 萃取。将有机层用水 100ml 洗涤 2 次,用硫酸镁干燥,然后用旋转蒸发器蒸馏除去溶剂。将所得的反应粗生成物真空干燥之后,获得了红橙色液体 4.6g(收率 88%)。

[0127] 将上述反应粗生成物 4.6g 溶解在四氢呋喃 123mL 中,在室温下滴加氯化锡(II)二水合物 2.8g 的 35% 盐酸溶液 25mL,然后一边使其加热回流一边搅拌 9 小时。冷却到室温之后,滤取析出来的粉末,用甲醇 40mL 洗涤。将所得的粉末在丙酮 25mL 中一边使其加热回流一边搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。接着,将所得的粉末在环戊基甲基醚 20mL 中在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时,冷却到室温之后,滤取析出来的粉末。将所得的粉末真空干燥之后,获得了橙色粉末 2.5g(收率 57%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [18]。

[0128]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$ :7.19-8.03(m,30H),8.36(s,2H)。

[0129] 另外,该化合物 [18] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $270^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.0%,在升华纯化后为 99.2%。

[0130] 合成例 5

[0131] 化合物 [6] 的合成

[0132] 除了使用 6,11-二苯基-5,12-萘并萘醌代替 5,12-萘并萘醌以外,采用与合成例 2 同样的方法合成,获得了橙色粉末 5.5g(收率 46%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [6]。

[0133]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$ :6.72(s,2H),7.11-7.91(m,26H)。

[0134] 另外,该化合物 [6] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $290^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.2%,在升华纯化后为 99.5%。

[0135] 合成例 6

[0136] 化合物 [21] 的合成

[0137] 除了使用 3-(2-苯并呋喃基)苯并呋喃代替 3-苯基苯并呋喃以外,采用与合成例 1 同样的方法合成,获得了橙色粉末 4.1g(收率 56%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [21]。

[0138]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$ :6.85-8.25(m,26H),8.48(s,2H)。

[0139] 另外,该化合物 [21] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $260^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.0%,在升华纯化后为 99.2%。

[0140] 合成例 7

[0141] 化合物 [22] 的合成

[0142] 除了使用 3-(2-萘基)-5-甲基苯并呋喃代替 3-苯基苯并呋喃以外,采用与合成例 1 同样的方法合成,获得了橙色粉末 3.7g(收率 48%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [22]。

[0143]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$  :2.35(s,6H),6.98-8.25(m,28H),8.48(s,2H)。

[0144] 另外,该化合物 [22] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $290^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.1%,在升华纯化后为 99.3%。

[0145] 合成例 8

[0146] 化合物 [43] 的合成

[0147] 除了使用 3-苯基-5-苯基苯并噻吩代替 3-苯基苯并呋喃以外,采用与合成例 1 同样的方法合成,获得了橙色粉末 4.5g(收率 54%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [43]。

[0148]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$  :7.32-8.01(m,34H),8.45(s,2H)。

[0149] 另外,该化合物 [43] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $290^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.2%,在升华纯化后为 99.3%。

[0150] 合成例 9

[0151] 化合物 [62] 的合成

[0152] 除了使用 N-甲基-3-苯基吡啶代替 3-苯基苯并呋喃以外,采用与合成例 1 同样的方法合成,获得了橙色粉末 3.5g(收率 52%)。所得的粉末的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了上述所得的橙色粉末是化合物 [62]。

[0153]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(d = \text{ppm}))$  :3.60(s,6H),6.81-8.05(m,26H),8.41(s,2H)。

[0154] 另外,该化合物 [62] 在使用油扩散泵在  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的压力下、在约  $240^\circ\text{C}$  下进行升华纯化之后再作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 下的面积%) 在升华纯化前为 99.0%,在升华纯化后为 99.1%。

[0155] 合成例 10

[0156] 化合物 [94] 的合成

[0157] 按照日本特开 2005-53900 号公报记载的方法合成。将 2-(2-甲氧基苯甲酰)-3,5-双(4-叔丁基苯基)吡咯 4.7g、2,4-双(4-叔丁基苯基)吡咯 3.3g 溶解在 1,2-二氯乙烷 30mL 中,加入磷酸氯 1.5g,使其在加热回流下反应 12 小时。冷却到室温之后,加入二异丙基乙基胺 5.2g、三氟化硼乙醚络合物 5.6g,搅拌 6 小时。加入 50mL 的水,添加二氯甲烷,然后萃取有机层,浓缩。将粗生成物用硅胶色谱纯化,获得了化合物 [94]4.5g。

[0158] 合成例 11

[0159] 化合物 [93] 的合成

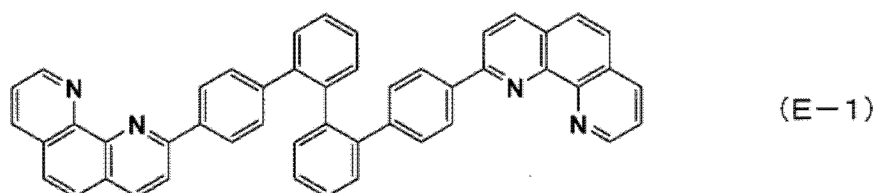
[0160] 按照日本特开 2005-53900 号公报记载的方法合成。将 2-(4-甲氧基苯甲酰)-3,5-双(4-叔丁基苯基)吡咯 4.7g、2,4-双(4-叔丁基苯基)吡咯 3.3g 溶解在 1,2-二氯乙烷 30mL 中,加入磷酸氯 1.5g,使其在加热回流下反应 12 小时。冷却到室温之后,加入二异丙基乙基胺 5.2g、三氟化硼乙醚络合物 5.6g,搅拌 6 小时。加入 50mL 的水,添加二氯甲烷,

然后萃取有机层,浓缩。将粗生成物用硅胶色谱纯化,获得了化合物 [93]5.0g。

[0161] 实施例 1

[0162] 使用了化合物 [7] 和化合物 [94] 的发光元件如下制作。在  $30 \times 40\text{mm}$  的玻璃基板 (旭硝子 (株) 制,  $15 \Omega / \square$ , 电子束蒸镀品) 上,在玻璃基板中央部分以  $150\text{nm}$  的厚度形成  $30 \times 13\text{mm}$  大小的 ITO 导电膜作为阳极。将形成有阳极的基板用“セミコクリン 56”(商品名,フルウチ化学 (株) 制) 超声波洗涤 15 分钟,然后用超纯水洗涤。将该基板在即将制作元件之前进行 UV-臭氧处理 1 小时,设置在真空蒸镀装置内,进行排气直到装置内的真空度变为  $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$  以下。通过电阻加热法进行蒸镀,首先,作为空穴注入材料,蒸镀酞菁铜  $10\text{nm}$ ,作为空穴传输材料,蒸镀 4,4'-双 (N-(1-萘基)-N-苯基氨基) 联苯  $50\text{nm}$ 。接下来,作为发光材料,将作为基质材料的化合物 [7]、作为掺杂材料的化合物 [94] ( $1.0 \times 10^{-6}$  摩尔/L 二氯甲烷溶液状态下的荧光峰值波长:  $612\text{nm}$ ) 以掺杂浓度为 0.5 重量%蒸镀成  $40\text{nm}$  的厚度。接下来,作为电子传输材料,将下述所示的 E-1 叠层成  $35\text{nm}$  的厚度。接下来,蒸镀氟化锂  $0.5\text{nm}$ ,然后蒸镀铝  $1000\text{nm}$  作为阴极,制作出  $5 \times 5\text{mm}$  见方的元件。这里所谓的膜厚是水晶振动式膜厚监测器显示值。由该发光元件可获得发光效率  $4.5\text{lm/W}$  的高效率红色发光。将该发光元件以  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  直流驱动,结果亮度半衰期为 3,500 小时。

[0163]



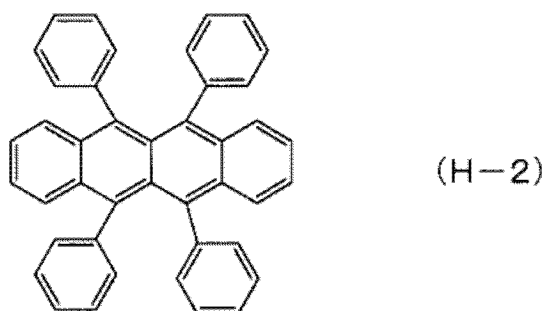
[0164] 比较例 1

[0165] 除了使用 1,4-二酮基-2,5-双 (3,5-二甲基苄基)-3,6-双 (4-甲基苄基) 吡咯并 [3,4-c] 吡咯 (以下记为 H-1) 作为基质材料以外,与实施例 1 同样地操作,制作出发光元件。由该元件可获得发光效率  $2.5\text{lm/W}$  的红色发光。将该发光元件以  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  直流驱动,结果亮度半衰期为 600 小时。另外, H-1 使用了按照 EP 公开公报 0133156 号的实施例合成的物质。

[0166] 比较例 2

[0167] 除了使用下述所示的 H-2 作为基质材料以外,与实施例 1 同样操作,制作出发光元件。由该元件可获得发光效率  $2.2\text{lm/W}$  的粉红色发光。将该发光元件以  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  直流驱动,结果亮度半衰期为 400 小时。另外, H-2 使用了市售品 (东京化成工业株式会社制)。

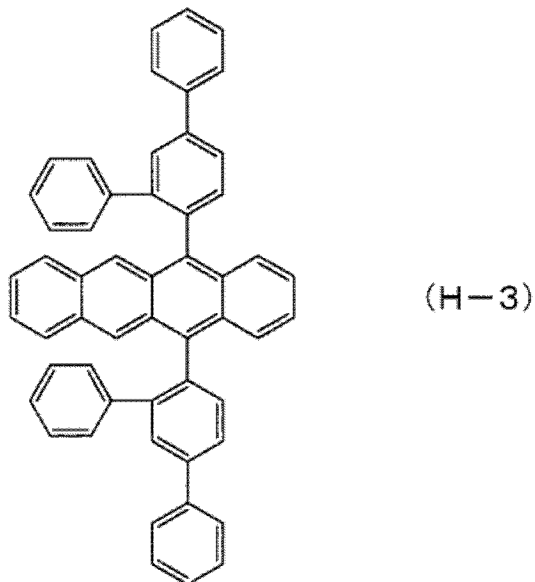
[0168]



[0169] 比较例 3

[0170] 除了使用下述所示的H-3作为基质材料以外,与实施例1同样地操作,制作出发光元件。由该元件可获得发光效率3.0lm/W的粉红色发光。将该发光元件以40mA/cm<sup>2</sup>直流驱动,结果亮度半衰期为900小时。另外,H-3使用了按照国际公开第2007/097178号小册子的制造例1所合成的物质。

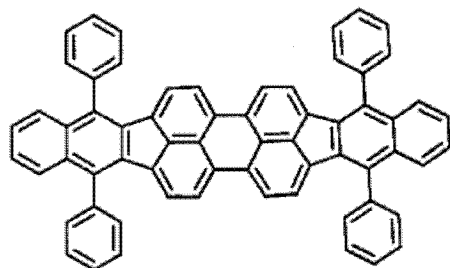
[0171]



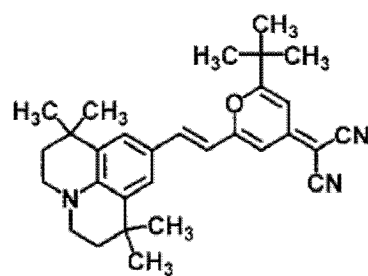
[0172] 实施例2~19

[0173] 除了使用表1所示的材料作为基质材料、掺杂材料、电子传输材料以外,与实施例1同样地操作,制作出发光元件。另外,实施例15的化合物[64]使用了市售品(Pyrromethene546;美国Exciton公司制)。

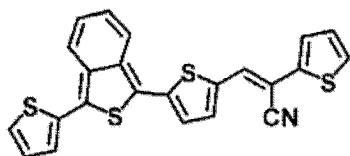
[0174]



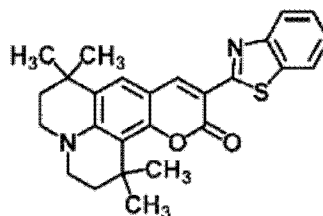
(D-1)



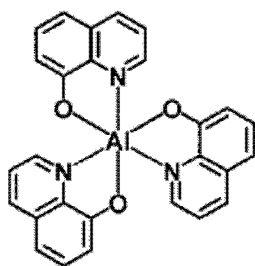
(D-2)



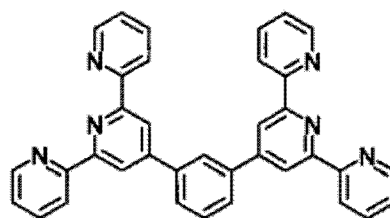
(D-3)



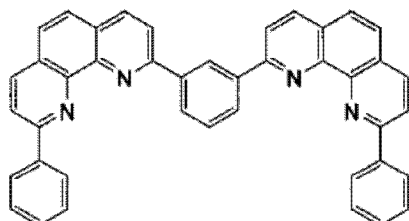
(D-4)



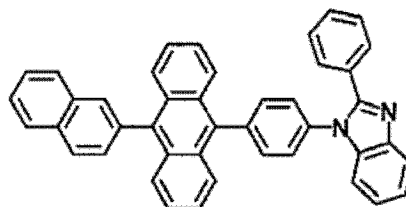
(E-2)



(E-3)



(E-4)



(E-5)

[0175] 比较例 4、5

[0176] 除了使用表 1 所示的材料作为基质材料、掺杂材料、电子传输材料以外，与实施例 1 同样地操作，制作出发光元件。

[0177] 表 1

[0178]

	发光层		电子传输材料	发光色	发光效率 (lm/W)	亮度 半衰期 (小时)
	基质材料	掺杂材料 (稀溶液中的 荧光峰值波长)				
实施例 1	化合物[7]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	4.5	3500
比较例 1	H-1	化合物[94](612nm)	E-1	红色	2.5	600
比较例 2	H-2	化合物[94](612nm)	E-1	红色	2.2	400
比较例 3	H-3	化合物[94](612nm)	E-1	红色	3.0	900
实施例 2	化合物[1]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	3.2	2000
实施例 3	化合物[6]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	3.5	2500
实施例 4	化合物[21]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	4.2	3200
实施例 5	化合物[43]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	3.8	3000
实施例 6	化合物[62]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	3.5	2800
实施例 7	化合物[16]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	4.4	3400
实施例 8	化合物[18]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	4.2	3400
实施例 9	化合物[22]	化合物[94](612nm)	E-1	红色	4.3	3300
实施例 10	化合物[7]	化合物[93](606nm)	E-1	红色	4.3	3300
实施例 11	化合物[7]	D-1 (602nm)	E-1	红色	3.1	1800
实施例 12	化合物[7]	D-2 (602nm)	E-1	红色	2.7	1400
实施例 13	化合物[7]	D-3 (655nm)	E-1	红色	2.2	1600
实施例 14	化合物[7]	D-4 (506nm)	E-1	绿色	3.0	1200
比较例 4	H-2	D-1 (602nm)	E-1	红色	2.0	300
比较例 5	H-3	D-1 (602nm)	E-1	红色	2.5	700
实施例 15	化合物[7]	化合物[64](524nm)	E-1	绿色	3.3	2600
实施例 16	化合物[7]	化合物[94](612nm)	E-2	红色	2.0	3000
实施例 17	化合物[7]	化合物[94](612nm)	E-3	红色	3.0	3500
实施例 18	化合物[7]	化合物[94](612nm)	E-4	红色	5.0	4000
实施例 19	化合物[7]	化合物[94](612nm)	E-5	红色	4.6	3400

[0179] 产业可利用性

[0180] 本发明的发光元件材料可以用于发光元件等,能够提供薄膜稳定性优异的发光元件材料。根据本发明,可获得发光效率高、色纯度和耐久性优异的发光元件。本发明的发光元件可以用于显示元件、平板显示器、背光源、照明、内饰、标识、广告牌、电子照相机和光信号发生器等领域。

专利名称(译)	发光元件材料和发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">CN102272971A</a>	公开(公告)日	2011-12-07
申请号	CN201080004211.2	申请日	2010-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	杉本和则 富永刚		
发明人	杉本和则 富永刚		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/14 C07D213/22 C07D235/08 C07D333/18 C07D333/54 C07D471/04 C07F5/02 C09K11/06		
CPC分类号	C07D409/14 H01L51/0068 H01L51/008 C07D235/08 C07D401/14 H01L51/0056 C09K2211/1088 C09K2211/1007 H01L51/0064 H01L51/0067 C09K2211/1092 C07D333/54 C07D409/10 C07D407/10 C09K11/06 C07D213/22 H01L51/5012 C07D403/06 C09K2211/1011 C07D471/04 C09K2211/1029 C07D407/14 H01L51/0081 C07D413/14 C07D333/18 H01L51/0054 H05B33/10 C07D209/14 H01L51/0065		
代理人(译)	段承恩 田欣		
优先权	2009012636 2009-01-23 JP		
其他公开文献	CN102272971B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供高发光效率且耐久性优异的发光元件。本发明提供一种发光元件，其是在阳极与阴极之间至少存在发光层、通过电能来发光的元件，其特征在于，该元件包含具有特定结构的并四苯化合物和荧光峰值波长为500nm~680nm的有机荧光物质。

