

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480002186.9

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C07D 493/06 (2006.01)

C07D 495/06 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 22 日

[11] 公开号 CN 1738887A

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200480002186.9

[30] 优先权

[32] 2003. 1. 17 [33] JP [31] 009304/2003

[32] 2003. 6. 11 [33] JP [31] 166799/2003

[32] 2003. 6. 18 [33] JP [31] 172896/2003

[32] 2003. 6. 26 [33] JP [31] 181925/2003

[32] 2003. 8. 28 [33] JP [31] 305338/2003

[32] 2003. 11. 12 [33] JP [31] 382625/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/000306 2004.1.16

[87] 国际公布 WO2004/065520 日 2004.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.14

[71] 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 池田征明 仓田高明 土田哲平

安达千波矢

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 樊卫民 杨 青

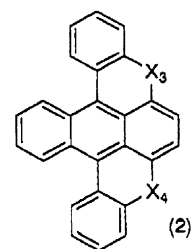
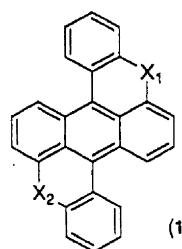
权利要求书 7 页 说明书 92 页 附图 1 页

[54] 发明名称

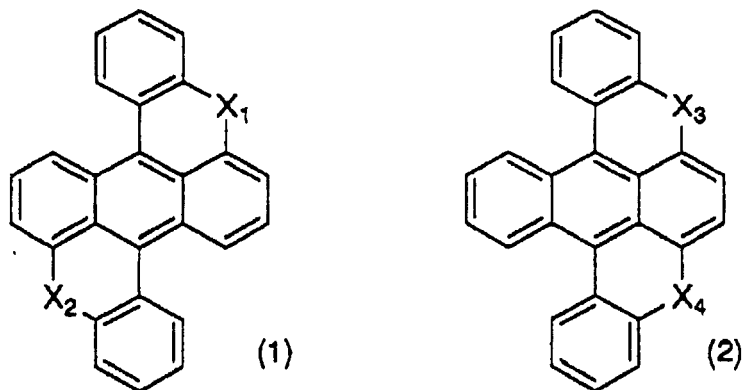
发光元件、其中使用的稠多环类化合物及其制  
造方法

[57] 摘要

在阳极和阴极之间形成含发光层的有机薄膜，  
通过电能发光的发光元件，其特征在于，该元件至  
少含有具下述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合  
物。通过使用本发明的稠多环类化合物，可以提供  
高色纯度且高亮度、高效率的发光元件。

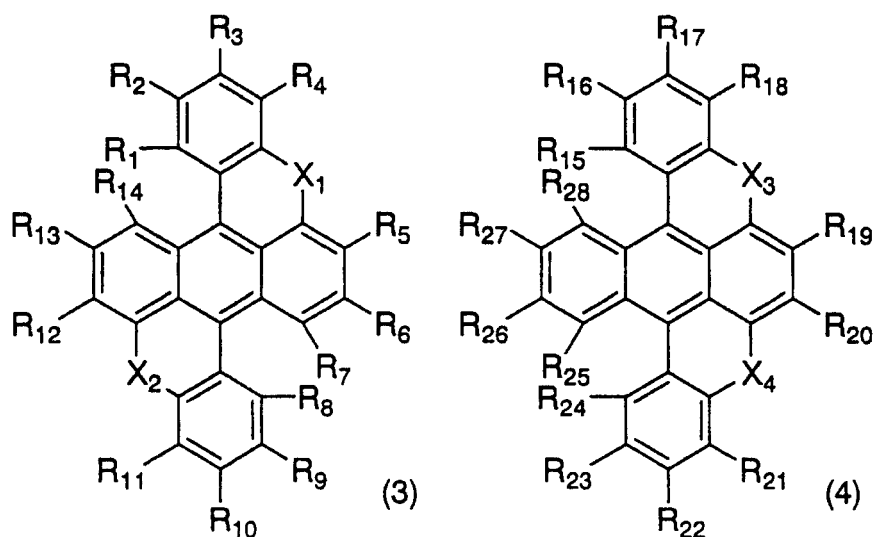


1. 发光元件, 是在阳极和阴极之间形成 1 层或多层有机薄膜, 通过电能发光的元件, 其特征在于, 该有机薄膜含有具有下述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物:



(式中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或  $NR_{29}$ 。  $R_{29}$  表示氢原子、可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基)。

2. 如权利要求 1 所述的发光元件, 其中, 具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物为下述通式(3)或(4)所示的化合物:



(式中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  表示与通式(1)及(2)中一样的含义。另外,  $R_1 \sim R_{28}$  各自独立地表示氢原子或取代基。通式(3)的  $R_1 \sim R_{14}$  和  $R_{29}$  及通式(4)的  $R_{15} \sim R_{29}$  所表示的取代基中邻近的基团之间可以相互连结

而形成可以具有取代基的环)。

3. 如权利要求 2 所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  表示氧原子或硫原子。

5

4. 如权利要求第 2 项或第 3 项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的  $R_1 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 $R_{15} \sim R_{18}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$  的邻近基团之间相互连结而形成可以具有取代基的环。

10

5. 如权利要求第 2 项~第 4 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的  $R_1$  和  $R_2$  及/或  $R_3$  和  $R_4$  及/或  $R_8$  和  $R_9$  及/或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  及/或  $R_{15}$  和  $R_{16}$  及/或  $R_{17}$  和  $R_{18}$  及/或  $R_{21}$  和  $R_{22}$  及/或  $R_{23}$  和  $R_{24}$  相互连结而形成可以具有取代基的芳香环。

15

6. 如权利要求 2 第项~第 5 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的  $R_1 \sim R_{29}$  所表示的取代基为取代或未取代的脂肪族烃残基或取代或未取代的芳香族残基。

20

7. 如权利要求第 2 项~第 6 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)及(4)中的  $R_1 \sim R_{29}$  所表示的取代基为卤原子或含卤原子的芳香族残基或含卤原子的脂肪族烃残基。

8. 如权利要求 7 所述的发光元件, 其中, 卤原子为溴原子或氟原子。

25

9. 如权利要求第 2 项~第 8 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)所表示化合物的  $X_1$  及  $X_2$  各自独立地为氧原子或硫原子;  $R_1$  为 H、F、 $CH_3$ 、Ph 或  $CF_3$ ;  $R_2$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 $OCH_3$ 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh 或  $CF_3$ ;  $R_3$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $OCH_3$ 、

30

OPh、NO<sub>2</sub>、OH、F、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或Ph; R<sub>4</sub>为H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、OCH<sub>3</sub>、OPh、F、Cl、Br、I、CN、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CHO、COOH、COOCH<sub>3</sub>、COOPh、COPh或CF<sub>3</sub>; R<sub>8</sub>为H、F、CH<sub>3</sub>、Ph或CF<sub>3</sub>; R<sub>9</sub>为H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、OCH<sub>3</sub>、OPh、F、Cl、Br、I、CN、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CHO、COOH、COOCH<sub>3</sub>、COOPh、COPh或CF<sub>3</sub>; R<sub>10</sub>为H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、OCH<sub>3</sub>、OPh、NO<sub>2</sub>、OH、F、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或Ph; R<sub>11</sub>为H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、OCH<sub>3</sub>、OPh、F、Cl、Br、I、CN、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CHO、COOH、COOCH<sub>3</sub>、COOPh、COPh或CF<sub>3</sub>; R<sub>5</sub>~R<sub>7</sub>及R<sub>12</sub>~R<sub>14</sub>为H(其中, Ph表示苯基、MPh表示4-甲基苯基、Np表示萘基、Th表示2-噻吩基、Py表示2-吡啶基、Cy表示环己基)。

10. 如权利要求第2项~第9项中任一项所述的发光元件, 其中, 有机薄膜至少具有空穴输送层和发光层的层压结构。

11. 如权利要求第1项~第10项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 以阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层、阴极的顺序层压。

12. 如权利要求第1项~第11项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 在阳极和阴极之间至少层压空穴注入层、空穴输送层及电子输送层。

13. 如权利要求第1项~第12项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物作为发光层中发光材料的主体。

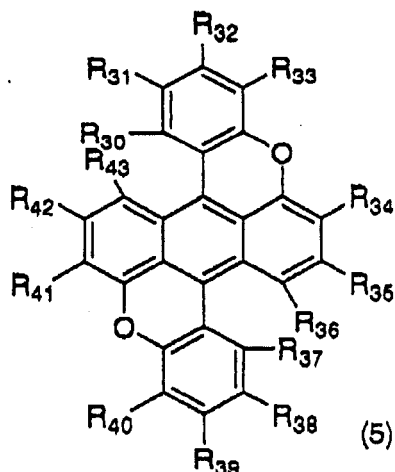
14. 如权利要求第1项~第13项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物作为发光层的掺杂剂。

15. 如权利要求第 1 项~第 14 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 通过并用蓝色至绿色的发光材料而使白色发光。

5           16. 如权利要求第 1 项~第 15 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 在权利要求第 12 项所述的空穴注入层中含有具有上述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物。

10           17. 如权利要求第 1 项~第 16 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 是以矩阵及/或片段方式显示的显示器。

18. 通式(5)所示的稠多环类化合物:



15           (式中,  $R_{30} \sim R_{43}$  各自独立地表示氢原子; 卤原子; 可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子作为取代基的烷基; 可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基, 并且,  $R_{30} \sim R_{43}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基或卤原子;  $R_{30} \sim R_{43}$  中邻近的基团之间可相互连结而形成可以具有取代基的环, 但是, 此时排除  $R_{30}$  和  $R_{31}$  及  $R_{37}$  和  $R_{38}$ 、或  $R_{32}$  和  $R_{33}$  及  $R_{39}$  和  $R_{40}$  连结而形成非取代苯环、且  $R_{30} \sim R_{43}$  中不形成环的基团均为氢原子的情况)。

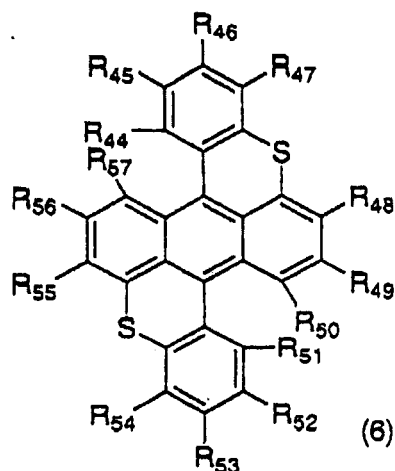
20

19. 如权利要求 18 所述的稠多环类化合物, 其中,  $R_{30} \sim R_{43}$  中 2

个以上为可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基或卤原子。

20. 如权利要求第 18 项或第 19 项所述的稠多环类化合物, 其中, 通式(5)所表示的化合物的取代基各自为,  $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$  为氢原子;  $R_{30}$ 、 $R_{37}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基;  $R_{31}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{40}$  为氢原子、卤原子、芳香族残基、噻吩基、C1~C4 烷基;  $R_{32}$ 、 $R_{39}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基。

21. 通式(6)所示的稠多环类化合物:

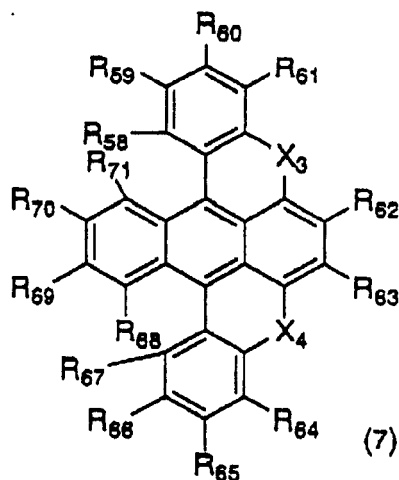


(式中,  $R_{44}$ ~ $R_{57}$  各自独立地表示氢原子; 卤原子; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基, 并且,  $R_{44}$ ~ $R_{57}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基; 或卤原子。另外,  $R_{44}$ ~ $R_{57}$  中邻近的基团之间可相互连结而形成可以具有取代基的环)。

22. 如权利要求 21 所述的稠多环类化合物, 其中,  $R_{44}$ ~ $R_{57}$  中 2 个以上为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基; 或卤原子。

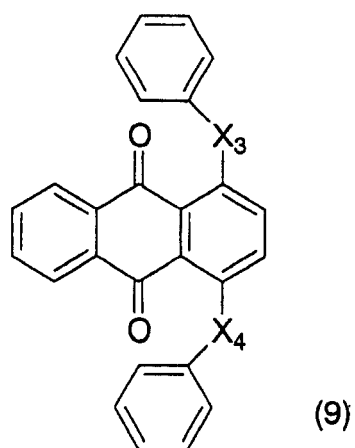
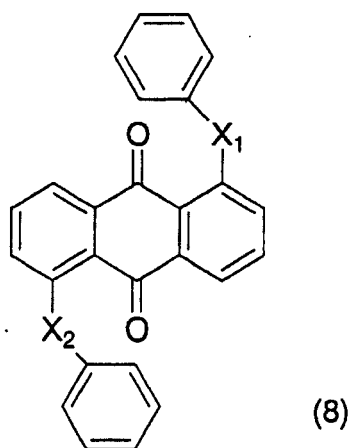
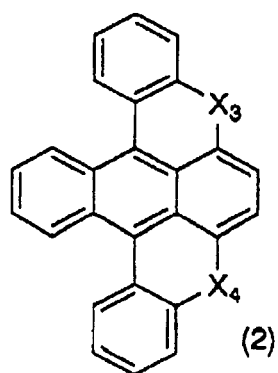
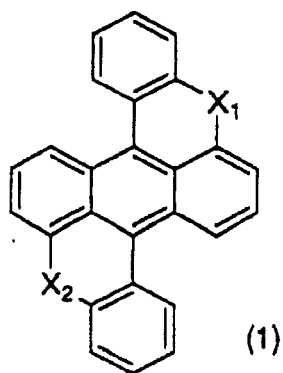
23. 如权利要求第 21 项或第 22 项所述的稠多环类化合物, 其中, 通式(6)所表示的化合物的取代基分别为,  $R_{48}$ 、 $R_{49}$ 、 $R_{50}$ 、 $R_{55}$ 、 $R_{56}$ 、 $R_{57}$  为氢原子;  $R_{44}$ 、 $R_{51}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基;  $R_{45}$ 、 $R_{47}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{54}$  为氢原子、卤原子、芳香族残基、噻吩基、C1~C4 烷基;  $R_{46}$ 、 $R_{53}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基。

24. 通式(7)所示的稠多环类化合物:



(式中,  $X_3$  及  $X_4$  各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或  $NR_{72}$ 。  $R_{72}$  为氢原子、可以具有烷基、烷氧基、芳香族残基、芳香族氧基或卤原子作为取代基的脂肪族烃残基或芳香族残基,  $R_{58}$ ~ $R_{71}$  为氢原子; 卤原子; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基, 并且,  $R_{58}$ ~ $R_{71}$  内至少一个为卤原子; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基。另外,  $R_{58}$ ~ $R_{72}$  的取代基中邻近的基团之间可相互连结而形成可以具有取代基的环)。

25. 具有下述通式(1)及(2)所示基本骨架的稠多环类化合物的制造方法, 其特征在于, 在磺酸类化合物存在下, 将具有下述通式(8)及(9)所示的基本骨架的化合物加以闭环:



(式中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  表示与上述相同的含义)。

- 5            26. 如权利要求 25 所述的制造方法, 其中, 磺酸类化合物为硫酸、可以具有取代基的烷基磺酸、可以具有取代基的芳香族磺酸。



## 发光元件、其中使用的稠多环类化合物及其制造方法

## 5 技术领域

本发明涉及具有有机化合物的薄膜、经通电发光的发光元件、用于该发光元件的稠多环类化合物及其制造方法。该发光元件可利用在显示元件、平板显示器、背光、照明、室内装饰(interior)、标志、广告牌、电子照相机、光信号发生器等领域。

10

## 背景技术

15

现今，使用有机材料的有机电子零件的开发、研究正积极进行中。此类零件，可例举如，作为有机电子器件的有机晶体管、有机半导体激光或有机太阳能电池、有机 EL 元件等。特别是有机 EL 元件可望作为高品质的显示元件且开始实用化。特别积极进行研究及应用开发具有低电力消耗、超薄膜且可以高亮度发光、以及自己发光而提高视认性等特征的下一代显示器或平面光源、发光元件。

20

25

30

利用有机材料的有机 EL 元件的结构，可例举如，于作为阴极的金属电极和作为阳极的透光性透明电极中间，配置相互层压的有机荧光体薄膜(发光层)及空穴输送层的 2 层结构(单异质结构)、及金属电极和透明电极间配置相互层压的电子输送层、发光层及空穴输送层的 3 层结构(双异质结构)等。该空穴输送层具有注入、输送来自阳极的空穴的功能和电子阻断功能，电子输送层具有注入、输送来自阴极的电子的功能。另外，目前亦正开发适当配置空穴注入层、电子注入层或空穴阻止层等的多层结构。该多层结构与上述 2 层或 3 层结构相比，进一步具有将功能分离的结构，其目的是强化易于分别注入空穴或电子的功能或阻断漏出的电子或空穴的功能，经由有效的电子和空穴的再结合而高亮度化、耐久性提高、长寿命化、经由外加电压降低而降低电力消耗等。

利用这些有机材料薄膜的发光元件中，在透明电极的外侧配置有使用玻璃、塑料或适宜材料的基板。通过自金属电极注入的电子和自铟锡氧化物(ITO)这样的透明电极注入的空穴于夹在两极间的有机材料薄膜内的再结合，而产生激发子，该激发子在放射失活的过程中释放光，该光通过透明电极及玻璃基板释放到外部。该元件的特征是薄、在低驱动电压下高亮度发光、通过选择发光材料而多色发光等。

伊士曼柯达(Eastman Kodak)公司的研究小组揭示的有机层压薄膜发光元件的代表性结构为，在 ITO 玻璃基板上依次设置空穴输送性的二胺化合物、作为发光层兼电子输送层的三(8-羟基喹啉)铝络合物、作为阴极的 Mg: Ag(合金)。

为了制造全色显示器，现正研究分别涂布蓝、绿及红的发光元件而作成的显示器。其中以蒸镀低分子化合物的绿色发光材料完成度最高而亮度、耐久性等实用性成为高标准。但是，红色发光材料和蓝色发光材料开发晚，特别是红色发光材料中并无耐久性优越且呈现充分亮度和色纯度特性的材料。另外，为了制造多色显示器，制作了比较高效率的橙色元件，但效率不足且材料也价昂。此外因存在元件劣化等问题，因此目前亦积极开发利用白色发光的元件。但该白色发光材料中亦无耐久性优越且呈现充分亮度和充分色纯度特性的材料。

作为红色发光材料，可例举如，双(二异丙基苯基)二萘嵌苯等的二萘嵌苯类、卟啉类、钼络合物、久洛尼定(julolidine)取代的苯乙烯基化合物(例如参照日本特开 2001-43974 号公报)等。另外，在所谓的掺杂方法中，在主体(host)材料中含有微量的作为掺杂剂的红色荧光化合物，将发光色(发光的波长)变化为期望的颜色。这里，作为主体材料，可例举如以三(8-羟基喹啉)铝络合物为首的羟基喹啉衍生物的金属络合物、双(10-苯并羟基喹啉)铍络合物、二芳基丁二烯衍生物、二苯乙烯衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、二萘嵌苯酮

(perynone)衍生物等。掺杂剂可列举如, 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-4H -吡喃(DCM)、金属酞菁 (MgPc、AlPcCl 等)化合物、方芳基𬭩(Squarilium)化合物、香豆素(coumarin)类化合物(例如参照特开平 10-060427 号公报)、蒽酮紫(violanthrone)化合物、尼罗红(Nile red)、5-氰基吡咯甲撑(cyanopyrromethene)-BF<sub>4</sub> 络合物(如参照特开平 11-176572 号公报)等红色荧光化合物等, 通过将这些掺杂剂掺杂到上述主体材料中而使得发红光。

但是, 用于现有技术的这些发光材料(主体材料及掺杂剂材料)中, 大多为发光效率低而得不到高亮度的物质、即使掺杂也只能得到色纯度不佳且只能类似橙色发光的物质、耐久性低且元件寿命短的物质多而有色纯度和亮度并存的物质少等重大问题。另外, 橙色发光元件的效率目前亦不充分。此外, 作为背光等使用的白色元件目前亦无高亮度下的发光效率高、寿命长、色纯度良好的元件。

另外, 所述的发光元件一般使用于玻璃或高分子基板上配置透明电极作为阳极的元件, 通常于该阳极上形成空穴注入层、空穴输送层等。由于这些 ITO 等透明电极的功函数一般与空穴输送层的差大而能量水平不吻合、ITO 和空穴输送层的密合性欠缺、因此引起空穴输送层的结晶化, 或者因外加电压变高故效率低, 而成为驱动时不稳定的原因。虽然近年来相反, 研究最后形成 ITO 等透明电极以成为上发射(Top Emission)结构 的方法, 但同样存在效率低的问题。

空穴注入层的材料, 如酞菁衍生物揭示于特开昭 57-51781 号公报、特开昭 63-295695 号公报及特开平 8-199161 号公报中。另外可列举如噻吩衍生物(参照特开平 5-94877 号公报)、芳香族胺衍生物(参照特开平 8-269445 号公报)、腈衍生物(参照特开平 4-320483 号公报)等的低分子及聚噻吩、聚苯胺、聚亚噻吩基亚乙烯基(poly thienylene vinylene)、聚苯撑亚乙烯基(polyphenylene vinylene)(参照特开平 4-145192 号公报)等高分子。

但有长时间驱动时的稳定性及寿命、发光亮度、发光效率等问题。为克服这些问题，例如开发成膜性佳、适于批量生产的廉价且具有充分性能的材料为重要课题。特别是使用酞菁衍生物作为空穴注入材料者较佳而广泛使用，但其注入效率不充分，而期望更进一步提高该元件的发光效率。另外，该酞菁衍生物也可作为蓝色颜料使用，但由于会吸收红色发光因此使发光色改变，导致发光效率降低。另外，即使使用其它低分子系的空穴注入材料，由于玻璃化转变点及熔点低，因此存在耐热性差、稳定性差的问题；使用高分子体系时，虽然以湿式制膜法形成薄膜，但由于难以形成具有均匀特性的膜，而有寿命短等问题存在。最近特别是内部量子效率高的磷光器件广受注目，但为了提高效率有必要开发稳定的空穴注入层用材料。

本发明的稠多环类化合物(如参照 E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652; 时田、新井、大冈、西 日本化学会志, 1989, (5), 876; J. Photopolym. Sci, Technol., 11, 41(1998); 时田、新井、户谷、西, 日本化学会志, 1988, (5), 814; 时田、菅、户谷、西 日本化学会志, 1988, (1), 97; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, Vol. 246, 119; R. SCHMIDT, W. DREWS, H.-D. BRAUER, Journal of Photochemistry, 18(1982), 365; Daisuke Goma, Masao Ken, Sumio Tokita, journal of Photopolymer Science and Technology, 14, 2(2001), 239)作为通过照射特定的光或者加热而改变颜色的光致变色材料的研究虽然详细，但对有机电子零件的研究几乎尚未展开，且其衍生物的种类亦有限，因此期望开发新材料。

将具有后述通式(8)或(9)所示基本骨架的化合物闭环，得到含后述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物的方法，可列举如，在无水氯化铝-食盐中熔融闭环的方法(如， E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652)、在无水氯化铝-食盐-氢醌中熔融闭环的方法(如，参照特开平 6-56777 号公报及时田、新井、户谷、西，

日本化学会志, 1988, (5), 814; R. Schmidt, W. Drews, H.-D. BRAUER  
Journal of Photochemistry, 18(1982), 365; Daisuke Goma, Masao Ken,  
Sumio Tokita journal of Photopolymer Science and Technology, 14,  
2(2001), 239)等。但这些方法均能在无溶剂下进行反应, 因此作业性差,  
5 且生成通式(1)或(2)的氯化物等副生成物, 故并非工业上的方法。

## 发明内容

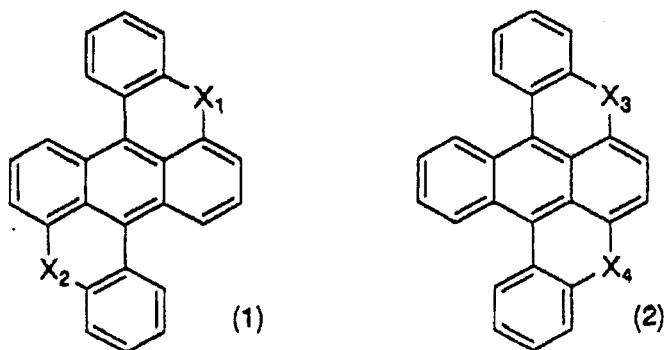
本发明人发现通过以特定的稠多环类化合物作为发光元件用的材料, 特别是作为发光材料使用, 可解决上述问题, 而完成本发明。

10

因此, 本发明提供发光效率高的可以橙色至红色发光的发光元件及白色发光用元件用的发光材料(主体材料及掺杂材料)及可高亮度且高色纯度发光的发光元件, 因此本发明的发光元件为可在低电压下驱动元件, 且发光效率高, 并具有实用的稳定性、寿命。另外, 本发明  
15 提供的新颖稠多环类化合物用于作为有机电子材料, 特别是有机 EL 材料。

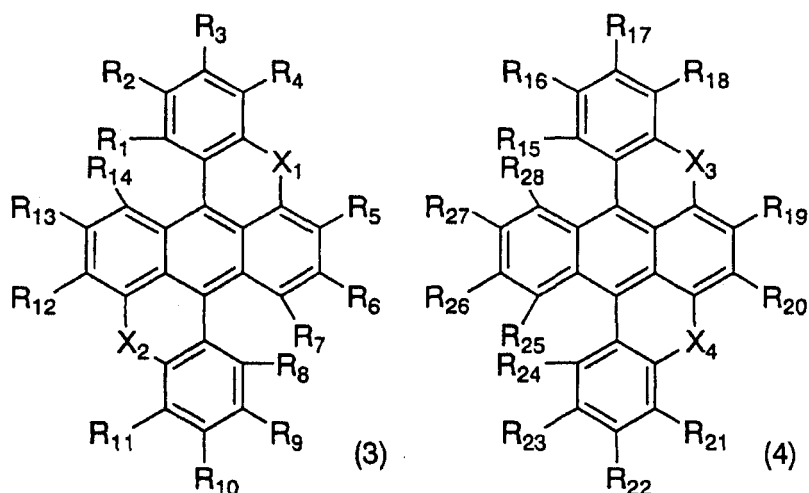
更详细的, 本发明涉及:

1. 发光元件, 是在阳极和阴极之间形成 1 层或多层有机薄膜, 通过电能发光的元件, 其特征在于, 该有机薄膜含有具有下述通式(1)  
20 或(2)所示基本骨架的化合物:



(式中, X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>及 X<sub>4</sub>各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或 NR<sub>29</sub>。R<sub>29</sub>表示氢原子、可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基)。  
25

2. 上述第 1 项所述的发光元件, 其中, 具有通式(1)或(2)所示的基本骨架的化合物为下述通式(3)或(4)所示的化合物:



5 (式中, X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> 及 X<sub>4</sub> 表示与通式(1)及(2)中一样的含意。另外, R<sub>1</sub>~R<sub>28</sub> 各自独立地表示氢原子或取代基。通式(3)的 R<sub>1</sub>~R<sub>14</sub> 和 R<sub>29</sub> 及通式(4)的 R<sub>15</sub>~R<sub>29</sub> 所表示的取代基中邻近的基团之间可以相互连结而形成可以具有取代基的环)。

3. 上述第 2 项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> 及 X<sub>4</sub> 表示氧原子或硫原子。

10 4. 上述第 2 项或第 3 项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的 R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>8</sub>~R<sub>11</sub>、R<sub>15</sub>~R<sub>18</sub>、R<sub>21</sub>~R<sub>24</sub> 的邻近基团之间相互连结而形成可以具有取代基的环。

15 5. 上述第 2 项至第 4 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 及/或 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 及/或 R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 及/或 R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 及/或 R<sub>15</sub> 和 R<sub>16</sub> 及/或 R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 及/或 R<sub>21</sub> 和 R<sub>22</sub> 及/或 R<sub>23</sub> 和 R<sub>24</sub> 相互连结而形成可以具有取代基的芳香环。

6. 上述第 2 项至第 5 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)或(4)中的 R<sub>1</sub>~R<sub>29</sub> 所表示的取代基为取代或未取代的脂肪族烃残基或取代或未取代的芳香族残基。

20 7. 上述第 2 项至第 6 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)及(4)中的 R<sub>1</sub>~R<sub>29</sub> 所表示的取代基为卤原子或含卤原子的芳香族残基或含卤原子的脂肪族烃残基。

8. 上述第 7 项所述的发光元件, 其中, 卤原子为溴原子或氟原

子。

9. 上述第 2 项至第 8 项中任一项所述的发光元件, 其中, 通式(3)所表示化合物的  $X_1$  及  $X_2$  各自独立地为氧原子或硫原子;  $R_1$  为 H、F、 $CH_3$ 、Ph 或  $CF_3$ ;  $R_2$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 $OCH_3$ 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh 或  $CF_3$ ;  $R_3$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $OCH_3$ 、OPh、 $NO_2$ 、OH、F、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$  或 Ph;  $R_4$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 $OCH_3$ 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh 或  $CF_3$ ;  $R_8$  为 H、F、 $CH_3$ 、Ph 或  $CF_3$ ;  $R_9$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 $OCH_3$ 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh 或  $CF_3$ ;  $R_{10}$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $OCH_3$ 、OPh、 $NO_2$ 、OH、F、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$  或 Ph;  $R_{11}$  为 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 $OCH_3$ 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh 或  $CF_3$ ;  $R_5 \sim R_7$  及  $R_{12} \sim R_{14}$  为 H(其中, Ph 为苯基、MPh 为 4-甲基苯基、Np 为萘基、Th 为 2-噻吩基、Py 为 2-吡啶基、Cy 为环己基)。

10. 上述第 2 项至第 9 项中任一项所述的发光元件, 其中, 有机薄膜至少具有空穴输送层和发光层的层压结构。

20 11. 上述第 1 项至第 10 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 按阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层、阴极的顺序层压。

12. 上述第 1 项至第 11 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 阳极和阴极之间至少层压有空穴注入层、空穴输送层及电子输送层。

25 13. 上述第 1 项至第 12 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物作为发光层中发光材料的主体(host)。

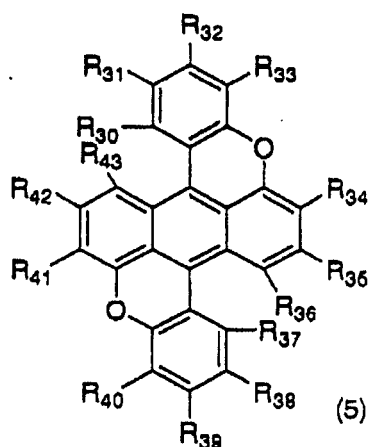
30 14. 上述第 1 项至第 13 项中任一项所述的发光元件, 其特征在于, 含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物作为发光层中的掺杂剂。

15. 上述第 1 项至第 14 项中任一项所述的发光元件，其特征在于，通过并用蓝色~绿色的发光材料而白色发光。

16. 上述第 1 项至第 15 项中任一项所述的发光元件，其特征在于，于上述第 12 项所述的空穴注入层中含有具有上述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物。

17. 上述第 1 项至第 16 项中任一项所述的发光元件，其特征在于，是以矩阵及/或片段方式显示的显示器。

18. 通式(5)所示的稠多环类化合物，



(式中， $R_{30} \sim R_{43}$  各自独立地表示氢原子；卤原子；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子作为取代基的烷基；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基，并且， $R_{30} \sim R_{43}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基、或卤原子，另外， $R_{30} \sim R_{43}$  中邻近的基团之间可相互连结而形成可以具有取代基的环，但是，此时排除  $R_{30}$  和  $R_{31}$  及  $R_{37}$  和  $R_{38}$ 、或  $R_{32}$  和  $R_{33}$  及  $R_{39}$  和  $R_{40}$  连结后形成非取代的苯环，并且， $R_{30} \sim R_{43}$  中不形成环者均为氢原子的情况)。

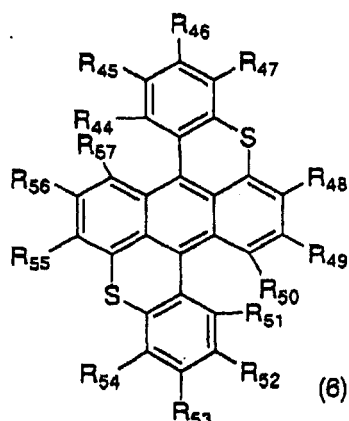
19. 上述第 18 所述的稠多环类化合物，其中， $R_{30} \sim R_{43}$  中 2 个以上为可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基或卤原子。

20. 上述第 18 项或第 19 项中任一项所述的稠多环类化合物，其中，通式(5)所表示的化合物的取代基各自为， $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$  为氢原子； $R_{30}$ 、 $R_{37}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基； $R_{31}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{40}$  为氢原子、卤原子、芳香族残基、噻吩基、C1~C4 烷基； $R_{32}$ 、



$R_{39}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基。

21. 通式(6)所示的稠多环类化合物:

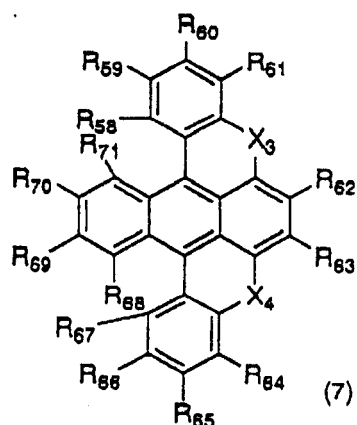


(式中,  $R_{44} \sim R_{57}$  各自独立地表示氢原子; 卤原子; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基, 并且,  $R_{44} \sim R_{57}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基; 或卤原子。另外,  $R_{44} \sim R_{57}$  中邻近的基团之间可相互连结而形成可以具有取代基的环)。

22. 上述第 21 项所述的稠多环类化合物, 其中,  $R_{44} \sim R_{57}$  中 2 个以上为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基; 或卤原子。

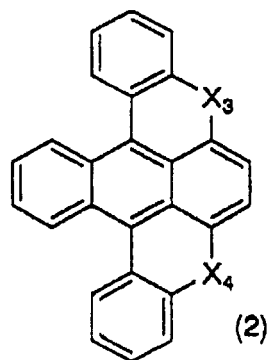
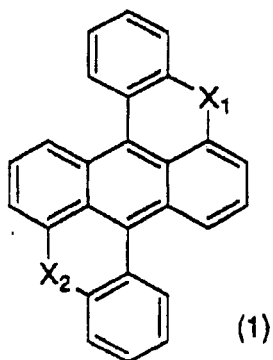
23. 上述第 21 项或第 22 项中任一项所述的稠多环类化合物, 其中, 通式(6)所表示的化合物的取代基各自为,  $R_{48}$ 、 $R_{49}$ 、 $R_{50}$ 、 $R_{55}$ 、 $R_{56}$ 、 $R_{57}$  为氢原子;  $R_{44}$ 、 $R_{51}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基;  $R_{45}$ 、 $R_{47}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{54}$  为氢原子、卤原子、芳香族残基、噻吩基、C1~C4 烷基;  $R_{46}$ 、 $R_{53}$  为氢原子、卤原子、C1~C4 烷基。

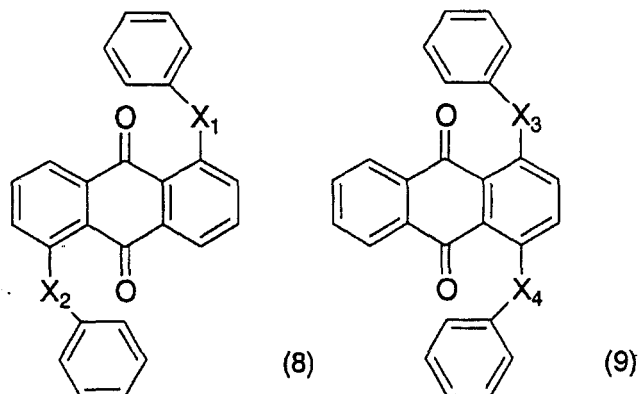
24. 通式(7)所示的稠多环类化合物:



(式中,  $X_3$  及  $X_4$  各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或  $NR_{72}$ 。  $R_{72}$  为氢原子、可以具有烷基、烷氧基、芳香族残基、芳香族氧基或卤原子作为取代基的脂肪族烃残基或芳香族残基,  $R_{58} \sim R_{71}$  为氢原子; 卤原子; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基, 并且,  $R_{58} \sim R_{71}$  中的至少一个为卤原子; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基。另外,  $R_{58} \sim R_{72}$  的取代基其邻近的基团之间可相互连结而形成可以具有取代基的环)。

25. 具有下述通式(1)及(2)所示基本骨架的稠多环类化合物的制造方法, 其特征在于, 在磺酸类化合物的存在下, 将具有下述通式(8)及(9)所示基本骨架的化合物闭环,





(式中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  表示与上述相同的含意)。

26. 上述第 25 项所述的制造方法, 其中, 磺酸类化合物为硫酸、可以具有取代基的烷基磺酸、可以具有取代基的芳香族磺酸。

5

#### 附图说明

图 1 及图 2 为本发明发光元件的层结构例的示意断面图。

#### 实施发明的最佳方式

10

下文详细说明本发明的发光元件、化合物及其制法。

本发明是在阳极和阴极之间形成含空穴输送层及电子输送层等的有机薄膜而通过电能进行发光的元件, 其特征在于, 至少含有具有上述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物。

15

兹说明本发明的具有式(1)及(2)所示基本骨架的化合物。式(1)及(2)中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或  $NR_{29}$ 。  $R_{29}$  表示氢原子、可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基。另外, 具有通式(1)及(2)所示基本骨架的化合物亦可具有取代基, 此外取代基之间亦可结合形成环。具有通式(1)所示基本骨架的化合物, 可例举如, 后述通式(3)所示的化合物, 具有通式(2)所示基本骨架的化合物, 可例举如, 通式(4)所示的化合物。

20

兹详细说明本发明的通式(3)及(4)所示的化合物。通式(3)及(4)中,

$X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及  $X_4$  各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或  $NR_{29}$ ，各自可以相同或不同。其中，优选氧原子、硫原子、或  $NR_{29}$ ，更优选氧原子或硫原子。 $R_{29}$  表示氢原子、可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基。 $R_{29}$  的可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基，同下述  $R_1 \sim R_{28}$  例举的可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基。

$R_1 \sim R_{28}$  各自独立地表示氢原子或取代基。该取代基中邻近的基团之间亦可相互连结而形成可以具有取代基的环。 $R_1 \sim R_{28}$  所表示的取代基并无特定限定，可例举如，可以具有取代基的脂肪族烃残基、可以具有取代基的芳香族残基、氰基、异氰基、氰硫基、异氰硫基、硝基、酰基、卤原子、羟基、取代或非取代的氨基、烷氧基、烷氧基烷基、可以具有取代基的芳香族氧基、羧基、氨基甲酰基、醛基、烷氧羰基、芳香族氧羰基等。其中优选可以具有取代基的脂肪族烃残基、可以具有取代基的芳香族残基、氰基、硝基、酰基、卤原子、羟基、取代或非取代的氨基、烷氧基、可以具有取代基的芳香族氧基等。进一步优选可以具有取代基的脂肪族烃残基、可以具有取代基的芳香族残基、硝基、卤原子、取代或非取代的氨基、烷氧基等，其中更优选可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基及卤原子。最优选可以具有取代基的芳香族残基，该芳香族基中优选可以具有取代基的苯基。更优选  $R_1 \sim R_{28}$  中多个为可以具有取代基的芳香族残基，特别是可以具有取代基的苯基时的化合物。

作为可以具有取代基的脂肪族烃残基，可例举如，可以具有取代基的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族烃残基，优选碳数为 1 至 20。作为饱和或不饱和的直链、支链的脂肪族烃残基，可例举如，甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、烯丙基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正硬脂基、正丁烯基等。作为环状的脂肪族烃残基，可例举如，碳数 3 至 12 的环烷基，例如，环己基、环戊基、金刚烷基、降冰片基等。这些脂肪族烃残基

亦可进一步由上述取代基(排除烷基)取代。优选的该脂肪族羟残基是可以具有取代基的碳数 1~6 的烷基。作为该脂肪族羟残基上的优选取代基,可例举如卤原子,其中优选氯原子、溴原子、氟原子,特别优选氟原子,或可以具有取代基的芳香族基,优选可以具有取代基的苯基等。

可以具有取代基的芳香族残基可例举如,取代或非取代的可以含 1 至 3 个杂原子的 5 至 6 员环的芳香族残基、或该 5 至 6 员环多个、优选 2~5 个作为稠合环连结成的芳香族残基等。杂原子可例举如,氧原子、氮原子、硫原子等,其中优选氮原子。具体可例举如,苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、苯并芘基等芳香族烃残基或吡啶基、吡嗪基(pyrazyl)、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、吡咯基、假吲哚基(indolenyl)、咪唑基、呋唑基、噻吩基、呋喃基等芳香族杂环残基、或这些中具有取代基的苯并喹啉基、蒽醌基、吡喃基、吡啶酮基等。其中优选苯基、萘基、吡啶基、噻吩基等。特别优选苯基、萘基。另外,芳香族氧基等中的“芳香族”与芳香族残基同义。

酰基可例举如,碳数为 1 至 10 的烷基羰基、芳基羰基等,其中优选碳数为 1 至 4 的烷基羰基,具体可例举如,乙酰基、丙酰基等。

卤原子可例举如,氟、氯、溴、碘等原子。其中,优选氟、氯、溴原子,更优选氟、溴原子。作为取代或非取代的氨基,可例举如,氨基、一或二烷基氨基、一或二芳香族氨基等,可例举如,一或二甲基氨基、一或二乙基氨基、一或二丙基氨基、一或二苯基氨基、或苄氨基等的可以具有取代基的一或二(C1 至 C6 烷基)等,该烷基上的取代基可例举如上述脂肪族羟残基上的取代基,优选苯基或卤原子等。

作为烷氧基,可例举如,(C1 至 C10)烷氧基等,其中优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等的(C1~C4)烷氧基。

作为烷氧基烷基，可例举如，(C1 至 C10)烷氧基(C1 至 C10)烷基等。

5 作为芳香族氧基，可例举如，可以含有 1 至 3 个杂原子的 C1 至 C20 的芳香族氧基，例如，苯氧基、萘氧基等的(C6 至 C10)芳香族烃氧基或吡啶氧基、喹啉氧基、噻吩氧基等的含 1 至 2 个杂原子的 5 至 10 员的杂环氧基。作为烷氧羰基，可例举如，(C1 至 C10)烷氧羰基。

10 可以具有取代基的芳香族氧羰基，可例举如，可以由卤原子等取代的苯氧羰基等。

15 可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基中的取代基并无特定限定，可例举如，上述  $R_1 \sim R_{28}$  所列举的基团，其中优选可以具有取代基的脂肪族烃残基，更优选可以具有取代基的 C1~C4 烷基或可以具有取代基的芳香族残基，更优选可以具有取代基的苯基及卤原子。

20 作为这些  $R_1 \sim R_{28}$  及  $R_{29}$  所示的取代基，总结最佳者，可例举如，可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基或卤原子。作为可以具有取代基的脂肪族烃残基，优选非取代的 C1 至 C6 的低级烷基或卤素取代或烷氧基取代的低级烷基。作为可以具有取代基的芳香族残基，优选苯基、联苯基、萘基、吡啶基、噻吩基、呋喃基、或具有至少一个由脂肪族烃残基、芳香族残基及卤原子所组成的组中选择的取代基的这些基团。其中，作为脂肪族烃残基，优选 C1 至 C6 的低级烷基，作为芳香族残基，优选苯基、联苯基、萘基、吡啶基、噻吩基、呋喃基，作为卤原子，优选氟、氯、溴原子。

30 上述取代基的数为 1~14 个，优选 1~6 个，更优选 2~4 个。作为该取代基，在通式(3)中优选  $R_1 \sim R_4$  及  $R_8 \sim R_{11}$ 。在通式(4)中优选  $R_{15} \sim R_{18}$  及  $R_{21} \sim R_{24}$ 。特别是在通式(3)中，优选  $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$ ，在

通式(4)中, 优选  $R_{16}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{23}$ 。

上述通式(3)的  $R_1 \sim R_{14}$  和  $R_{29}$  及通式(4)的  $R_{15} \sim R_{29}$  的取代基, 其中邻近的基团之间亦可相互连结而形成可以具有取代基的环。此时, 在骨架中的这些基团取代的苯环上, 该形成的环被增环成为稠合环等。增环的环包括骨架的苯环, 通常由 2~4 个环构成, 优选 2 至 3 个环构成。通常增环的环优选可以含 1 至 3 个氮原子、氧原子或硫原子等杂原子的 5 至 6 员的烃环或杂环。优选的化合物为苯环或萘环增环的化合物, 更优选苯环增环的化合物。

作为形成环的优选情况, 有通式(3)的  $R_1 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{11}$  的邻近基团之间相互连结而形成环的情况、及通式(4)的  $R_{15} \sim R_{18}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$  的邻近基团之间相互连结而形成环的情况。作为更优选的情况, 有通式(3)的  $R_1$  和  $R_2$  及/或  $R_3$  和  $R_4$  及/或  $R_8$  和  $R_9$  及/或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  相互连结而形成可以具有取代基的芳香环的情况及通式(4)的  $R_{15}$  和  $R_{16}$  及/或  $R_{17}$  和  $R_{18}$  及/或  $R_{21}$  和  $R_{22}$  及/或  $R_{23}$  和  $R_{24}$  相互连结而形成可以具有取代基的芳香环的情况。作为以上所形成的可以具有取代基的环, 可列举如, 苯环或萘环、菲环等芳香族烃环; 环己烷环、环丁烷环、环戊烷环等脂肪族烃环; 吡啶环、喹啉环、吡喃环、氮杂双环己烷环、吲哚环、噻唑环等杂环等。优选苯环、萘环等芳香族烃环, 特别优选苯环。另外, 此处形成的环亦可与邻近的取代基结合而形成环。此时, 邻近的基团不仅可以是直接相邻的碳原子所具有的取代基, 亦可为可以立体结合的取代基。另外, 由上述邻近的取代基所形成的环上亦可具有的取代基并无特定限定, 可列举如, 上述的  $R_1 \sim R_{29}$  中氢以外的基团, 优选卤原子、苯基、烷基(优选  $C_1 \sim C_4$  烷基)、 $C_1 \sim C_4$  烷氧羰基等。

通式(3)中, 优选的是  $R_1 \sim R_{14}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子取代的芳香族残基、或卤原子的化合物, 或  $R_1 \sim R_{14}$  中邻近的基团之间互相连结而形成可以具有取代基的环的化合物。

作为通式(3)的优选取代基组合, 是

$R_1$  和  $R_8$  各自独立地为氢原子、可以由卤原子取代的(C1 至 C6)烷基、可以由(C1~C4)烷基取代的苯基, 优选氢原子;

5

$R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_9$  及  $R_{11}$  各自独立地为氢原子、可以由卤原子取代的(C1 至 C6)烷基、可以由(C1~C4)烷基取代的苯基、萘基、苯氧基、(C1~C4)烷氧基、噻吩基、吡啶基、环己基、卤原子、氰基、一或二(C1~C4)烷基、羧基、醛基、(C1~C4)烷氧羰基、苯羰基或苯氧羰基, 优选氢原子、(C1~C4)烷基、苯基或卤原子;

10

$R_3$  和  $R_{10}$  各自独立地为氢原子、可以由卤原子取代的(C1 至 C6)烷基、可以由(C1~C4)烷基取代的苯基、苯氧基、(C1~C4)烷氧基、硝基、羟基、卤原子, 优选氢原子或苯基;

15

$X_1$  及  $X_2$  为氧原子、硫原子、硒原子或  $NR_{29}$ ,  $R_{29}$  为氢原子、可含卤原子或苯基作为取代基的(C1 至 C6)烷基、可含(C1~C4)烷基或苯基作为取代基的苯基, 优选  $X_1$  及  $X_2$  为氧原子或硫原子,

20

$R_1$ ~ $R_{14}$  的上述以外的基团均为氢原子的情况。

更优选的化合物为  $R_1$ ~ $R_{14}$  中 1 至 4 个、优选 2~4 个、更优选 3 至 4 个为可以具有取代基的苯基、(C1 至 C6)烷基或卤原子, 其它均为氢原子的情况。

25

另外, 作为上述邻近的取代基形成环时的优选化合物, 可列举如, 形成的环为苯环的化合物(苯环增环的化合物), 更优选  $R_1$  和  $R_2$ 、及  $R_8$  和  $R_9$  各自形成苯环的情况、或  $R_3$  和  $R_4$ 、及  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自形成苯环的情况。这时, 与这些取代的骨架的苯环一同形成萘环。该萘环亦可以由卤原子、苯基、联苯基、萘基、噻吩基、C1~C4 烷基等取代基取代。

30



该取代基,  $R_1$  和  $R_2$ 、及  $R_8$  和  $R_9$  各自形成苯环时, 优选作为  $R_4$  或/及  $R_{11}$  取代, 或  $R_3$  和  $R_4$ 、及  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自形成苯环时, 优选作为  $R_2$  或/及  $R_9$  取代。2 个取代基连结 而形成的苯环上可以具有的取代基, 可例举如, 卤原子、C1~C4 烷氧羰基、C1~C4 烷基、苯基等。关于除此以外的基团, 则与上述邻近的取代基不形成环的情况相同。

有关该项用语等的说明, 除了特别提出外, 也适用于其它通式。

通式(4)的优选取代基组合, 基本上同通式(3)的情况, 在上述通式(3)的情况中,  $R_1 \sim R_{14}$  以分别与其对应的  $R_{15}$  至  $R_{28}$  替换读取即可。

下面详细说明本发明的稠多环类化合物(5)。

式(5)中,  $R_{30} \sim R_{43}$  各自独立地为氢原子; 卤原子; 可含芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子作为取代基的烷基; 可含芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基,  $R_{30} \sim R_{43}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基、或卤原子取代的芳香族残基、或卤原子。 $R_{30} \sim R_{43}$  的邻近基团之间亦可互相连结形成具有取代基的环(但是,  $R_{30} \sim R_{43}$  的邻近基团之间形成环时, 排除与环的形成无关的基均为氢原子的情况)。

烷基, 可例举如, 直链、支链或环状的烷基, 优选碳数为 1 至 20。直链或支链的烷基, 可例举如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正硬脂基等。环状的烷基, 可例举如, 碳数为 3 至 12 的环烷基, 例如环己基、环戊基、金刚烷基、降冰片基等。进一步优选的烷基为碳数 1~6 的烷基。这些烷基可以进一步由芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子等取代。

可以具有取代基的芳香族残基, 与  $R_1 \sim R_{29}$  项中所述的相同。卤

原子可例举如，氟、氯、溴、碘等原子，优选氟、氯、溴原子。

5 位阻高的化合物在形成后述的有机薄膜时，具有可得到整洁薄膜的倾向，因而通式(5)的化合物优选某种程度上由多个芳香族残基取代。

上述取代基的数为 1~14 个，优选 1~6 个，更优选 2~4 个。该取代基优选  $R_{30} \sim R_{33}$  及  $R_{37} \sim R_{40}$ ，更优选  $R_{31}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{40}$ 。

10 另外，上述通式(5)中  $R_{30} \sim R_{43}$  中，各自邻近的基团之间亦可相互连结而形成具有取代基的环。形成环时，优选的情况可以例举  $R_{30} \sim R_{33}$ 、 $R_{37} \sim R_{40}$  的邻近基团之间相互连结形成环的情况，更优选  $R_{30}$  和  $R_{31}$  及/或  $R_{32}$  和  $R_{33}$  及/或  $R_{37}$  和  $R_{38}$  及/或  $R_{39}$  和  $R_{40}$  相互连结形成具有取代基的芳香环的情况。此时，所谓邻近的基团，不仅直接相邻的碳原子所  
15 具有的取代基之间可以结合，可以立体结合的取代基之间也可以结合。具有取代基的环的取代基，可例举如，上述可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳香族残基或卤原子。

20 上述可以具有取代基的环(通过取代基连结而形成的可以具有取代基的环)，可例举如通式(3)及(4)项中所述的环，优选苯环、萘环等芳香环。特别优选苯环，该环亦可具有取代基。取代基可例举如，上述的可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基、及卤原子。

25 该化合物为新颖化合物，含卤原子或可以被取代的芳香族残基时，可以观察到熔点及玻璃化转变点( $T_g$  点)上升，耐热性提高，故适合用于有机电子材料，特别是有机 EL 元件用的材料。

下面详细说明本发明的稠多环类化合物(6)。

30

通式(6)中,  $R_{44} \sim R_{57}$  各自为氢原子; 卤原子; 可以由芳香族基、芳香族氧基、烷基或卤原子取代的烷基; 可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷基或卤原子取代的芳香族残基,  $R_{44} \sim R_{57}$  中至少一个为可以由芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷基、或卤原子取代的芳香族残基; 可以由芳香族基、芳香族氧基、烷基或卤原子取代的烷基; 或卤原子。另外,  $R_{44} \sim R_{57}$  的邻近基团之间亦可互相连结形成可以具有取代基的环。

此处, 烷基及芳香族残基, 与  $R_{30} \sim R_{43}$  的取代基的项所述的烷基及芳香族残基相同。可以具有取代基的芳香族残基, 与  $R_1 \sim R_{29}$  的项所述的相同。卤原子可列举如, 氟、氯、溴、碘等原子, 优选氟、氯、溴原子。

该化合物中, 位阻高的化合物, 特别在形成后述的有机薄膜时由于有可以得到整洁薄膜的倾向, 故优选由芳香族残基、优选多个芳香族残基取代。上述通式(6)中取代基的数为 1~14 个, 优选 1~6 个, 更优选 2~4 个。作为该取代基, 优选  $R_{44} \sim R_{47}$  及  $R_{51} \sim R_{54}$ , 特别优选  $R_{45}$ 、 $R_{47}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{54}$ 。

另外, 上述通式(6)的稠多环类化合物中,  $R_{44} \sim R_{57}$  的各自邻近的基团之间也可相互连结形成可以具有取代基的环。优选  $R_{44} \sim R_{47}$ 、 $R_{51} \sim R_{54}$  的邻近的基团之间相互连结形成环的情况, 更优选  $R_{44}$  和  $R_{45}$  及/或  $R_{46}$  和  $R_{47}$  及/或  $R_{51}$  和  $R_{52}$  及/或  $R_{53}$  和  $R_{54}$  相互连结形成可以具有取代基的芳香环的情况。此时, 所谓邻近的基团, 不仅直接相邻的碳原子具有的取代基之间可以结合, 可以立体结合的取代基之间也可以结合。可以具有取代基的环的取代基, 无特定限定, 可列举如, 上述的可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳香族残基或卤原子。

作为上述可以具有取代基的环, 与通式(3)及(4)中所述的相同, 优选苯环、萘环等芳香环, 特别优选苯环, 这些环可进一步具有其它

取代基。该取代基可列举如，上述的可以具有取代基的脂肪族烃残基或可以具有取代基的芳香族残基、及卤原子。

5 该化合物为新颖化合物，由于具有卤原子或可被取代的脂肪族烃残基、可被取代的芳香族残基，可以观察到熔点及  $T_g$  点的上升，耐热性优越。因此适合用于有机电子材料，特别是有机 EL 元件用的材料中。

下面详细说明本发明的稠多环类化合物(7)。

10

通式(7)中， $X_3$  及  $X_4$ 、 $R_{58} \sim R_{71}$  等，基本上适用上述通式(3)及(4)中的  $X_3$  及  $X_4$ 、 $R_1 \sim R_{28}$  项 的说明。此时，将上述  $R_{15} \sim R_{28}$ ，分别以对应的  $R_{58} \sim R_{71}$  替代读取即可。为慎重起见，对优选的说明如下。

15

式(7)中， $X_3$  及  $X_4$  各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或  $NR_{72}$ 。 $R_{72}$  为氢原子；可以由烷基、烷氧基、芳香族基、芳香族氧基或卤原子取代的脂肪族烃残基或芳香族残基。 $R_{58} \sim R_{71}$  为氢原子；卤原子；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子作为取代基的烷基；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基，且， $R_{58} \sim R_{71}$  内至少一个为卤原子；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子作为取代基的烷基；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基。另外， $R_{58} \sim R_{72}$  所示的取代基的邻近的基团之间亦可相互连结形成可以具有取代基的环。这时， $R_{58} \sim R_{71}$  内，未形成该环的取代基、或该形成的环上可以具有的取代基中至少一个为卤原子；可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷氧基或卤原子作为取代基的烷基；或可以具有芳香族残基、芳香族氧基、烷基、烷氧基或卤原子作为取代基的芳香族残基的化合物为优选的新颖化合物。

20

25

30

此处，烷基及芳香族残基，与  $R_{30} \sim R_{43}$  的取代基的项所述的烷基

及芳香族残基相同。可以具有取代基的脂肪族烃残基、可以具有取代基的芳香族残基，与在  $R_1 \sim R_{28}$  中所述的相同。卤原子可例举如，氟、氯、溴、碘等原子，优选氟原子。

5           另外，上述通式(7)中， $R_{58} \sim R_{72}$  中邻近的基团之间亦可相互连结形成可以具有取代基的环。优选  $R_{58} \sim R_{61}$ 、 $R_{64} \sim R_{67}$  的邻近基团之间相互连结形成环的情况，更优选  $R_{58}$  和  $R_{59}$  及/或  $R_{60}$  和  $R_{61}$  及/或  $R_{64}$  和  $R_{65}$  及/或  $R_{66}$  和  $R_{67}$  相互连结形成可以具有取代基的芳香环的情况。这时，所谓邻近的基团，不仅直接相邻的碳原子具有的取代基之间可以结合，而且可以立体结合的取代基之间也可以结合。可以具有取代基的环的取代基，无特定限定，可例举如，上述可以具有取代基的烷基、  
10           可以具有取代基的芳香族残基或卤原子等取代基。

          上述可以具有取代基的环与通式(5)中所举的例子相同。

15           通式(5)至(7)中优选的取代基组合与通式(3)中所述的基本上一致，此时，可分别替换读取为对应的取代基。

          下面说明化合物的制造方法。

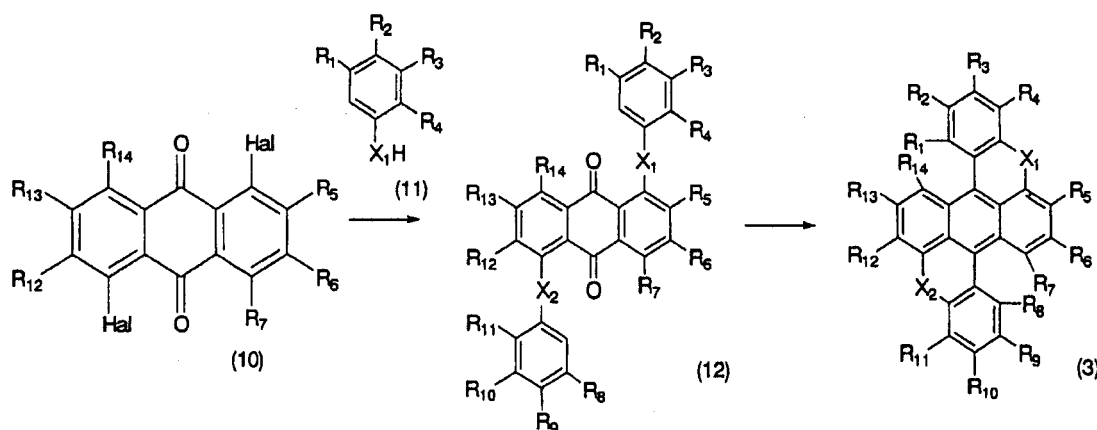
20           上述通式(1)、(2)、(3)及(4)的化合物，可以根据上述 J. Chem. S., (1956), 2652; 日本化学会志, 1989, (5), 876; J. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41(1998); 日本化学会志, 1988, (1), 97; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, Vol. 246, 119 等记载的方法或依照该方法制造。另外，也可以根据后  
25           述本发明的制造方法制造。

          例如，相对于 1,5-二氯蒽醌(通式(3))等二卤化蒽醌衍生物(10)1 质量份，使苯酚或苯硫酚等的衍生物(11)2 质量份与之反应，得到下述通式的中间体(12)。(式(10)、式(11)及式(12)中、 $R_1 \sim R_{14}$  与式(3)中的含  
30           义相同)。

说明用于得到中间体(12)的反应。首先, 为了提高苯酚或苯硫酚等衍生物(11)的反应性, 通过在甲苯中与氢氧化钾反应, 调制苯酚或苯硫酚等的衍生物(11)的钾盐。再使得到的钾盐在例如铜粉存在下, 在例如二甲基甲酰胺(DMF)或 N-甲基吡咯烷酮(NMP)等极性溶剂中与卤化蒽醌衍生物(10)反应, 得到中间体(12)。这时反应温度为 80 ~200 °C、反应时间为约 1 ~约 8 小时。

得到的中间体(12)在氯化铝-氯化钠的熔融盐中, 进行闭环反应即可制造式(3)的化合物。这时反应温度为 110 ~150 °C、反应时间为约 0.5 ~约 6 小时。

(通式(4)的情况下, 使用 1,4-二氯蒽醌等作为二卤化蒽醌衍生物即可用同样的方法制造)。



(上述中, 式(10)、式(11)及式(12)式中, R<sub>1</sub>~R<sub>14</sub> 与式(3)中的含义相同)。

另外, 根据本发明的制造方法制造时, 可以得到作业性好且高纯度的式(1)及(2)的化合物。

下面说明本发明的制造方法。

本发明的制造方法为，将具有上述通式(8)及(9)的基本骨架的化合物，在磺酸类化合物存在下进行闭环，制造含通式(1)及(2)的基本骨架的化合物，故具体例如适用于通式(3)及(4)的化合物的制造。

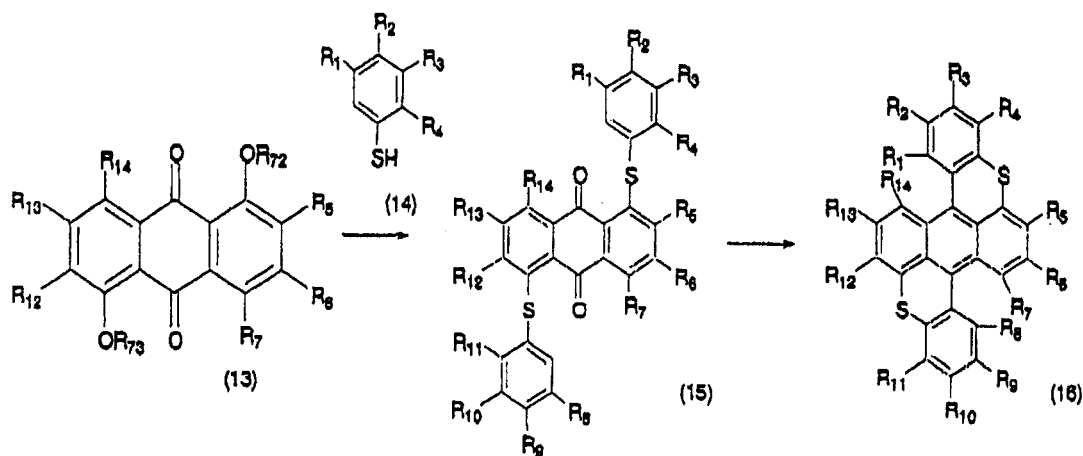
5           可以用于本发明制造方法中的磺酸类化合物，虽然可以使用常温(25℃)下为固体状的物质，但常温下为液体状的物质因操作容易而优选。具体可列举如，硫酸、或甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸等烷基磺酸(优选可以由卤素取代的 C1~C4 烷基磺酸)及苯磺酸、甲苯磺酸等芳基磺酸类(优选可以由 C1~C4 烷基取代的苯磺酸)。优选硫酸、甲磺酸、  
10 苯磺酸、甲苯磺酸。特别优选硫酸、甲磺酸。这些酸可以单独或混合使用。该磺酸的量相对于上述式(1)及(2)的化合物 1 质量份，通常为 0.1~100 质量份，优选 2~30 质量份。

          本发明的制造方法中，也可以使用反应助剂，也可以使用其它反应溶剂。可以使用的反应助剂可列举如，五氧化二磷、氟化氢、  
15 多磷酸、分子筛等促进闭环反应的物质。使用该反应助剂时，相对于磺酸类化合物 1 质量份，通常为 0.001~1 质量份，优选 0.05~0.2 质量份。另外，作为可以使用的反应溶剂，可列举如水、及乙酸、甲酸、磷酸等有机酸；甲醇、乙基溶纤剂等质子性溶剂类；或乙酸酐、二甲  
20 基咪唑啉(DMI)、二甲基甲酰胺(DMF)等非质子性极性溶剂类；或己烷、癸烷、环己烷、萘烷等烃类；及苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族溶剂类。优选水、乙酸、磷酸、甲苯、二甲苯、乙酸酐，更优选乙酸、磷酸、乙酸酐。使用这些反应溶剂时，相对于磺酸类化合物 1 质量份通常为 0.1~100 质量份、优选 0.5~10 质量份。

25           本发明的制造方法中，反应温度通常为-20~250℃，优选 50~200℃、更优选 90~180℃、更优选 110~160℃，反应时间通常为约 0.5~约 6 小时。本反应可以在常压或减压下进行。当反应结束后，根据需要可用水、醇等溶液稀释后，进行过滤以分离目的物。之后再根据需要  
30 用溶剂洗涤，得到目的化合物。根据需要可通过硅胶层析法、重结晶

等纯化而提高纯度。

另外，苯硫酚类化合物的中间体(15)除了上述方法以外，还可以根据下列方法制造。



5

(上述中，式(13)、式(15)及式(16)中，R<sub>1</sub>~R<sub>14</sub> 与式(3)中的含义相同。另外，R<sub>72</sub> 及 R<sub>73</sub> 各自独立地为可以具有取代基的烷基或可以具有取代基的芳香族残基)。

10

该方法为，将通式(13)所示的蒽醌化合物，在碱存在下，与苯硫酚衍生物(14)反应，由此制造通式(15)所示的中间体的方法。

15

上述制造方法中，作为可使用的碱，可列举如，苛性钠、苛性钾、消石灰、氢氧化铯、碳酸钾、碳酸钠等无机碱；三乙胺、吡啶、乙醇钠、二氮杂双环十一碳烯(DBU)、哌嗪、哌啶等的有机碱。优选苛性钠、苛性钾、消石灰、氢氧化铯等无机盐，特别优选苛性钠、苛性钾。这些均可单独或混合使用。这些碱的使用量相对于化合物(13)1 质量份通常为 0.1~100 质量份，优选 0.3~4 质量份。

20

上述制造方法中，也可以使用溶剂。该溶剂具体可列举如，DMI、DMF、NMP 等非质子性极性溶剂类；或己烷、癸烷、环己烷、萘烷等烃类；及苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族溶剂类。优选 DMF、DMI、甲苯。这些溶剂可以单独或混合使用。该溶剂的使用量相对于



化合物(13)1 质量份通常为 1~100 质量份, 优选 5~20 质量份。

上述制造方法中, 反应温度通常为-20~250℃、优选 80~130℃, 反应时间通常为约 0.5~约 6 小时。优选在氮或氩等气氛下进行反应。  
5 反应结束后, 根据需要用水、醇等溶剂稀释后, 进行过滤分离目的物。之后根据需要用溶剂等洗涤, 得到式(15)的中间体。根据需要可用硅胶层析法、重结晶等纯化以提高纯度。

另外, 该具有取代基的通式(3)及(4)化合物, 在制造基本骨架后, 10 可通过取代反应进行制造。可列举如, 根据 J. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41(1998)记载的方法将含式(1)所示基本骨架的化合物进行硝基化, 得到含硝基的化合物, 再进行还原得到含氨基的化合物, 之后进行取代反应可以得到含取代的氨基的化合物, 另外, 制造基本骨架后进行卤化或磺化后, 再进行取代反应亦可得到目的化合物。

15

下面说明本发明中化合物的适宜的具体例。

首先例举下述结构式的物质作为通式(3)所示化合物的适宜具体例。首先, 以下在表 1 中例举  $R_5 \sim R_7$  及  $R_{12} \sim R_{14}$  为氢原子、 $X_1$  及  $X_2$  为氧原子的通式(17)的例子。这里, 苯基表示为 Ph、4-甲基苯基表示为 4MPh、萘基表示为 Np、2-噻吩基表示为 Th、2-吡啶基表示为 Py、环己基表示为 Cy。  
20

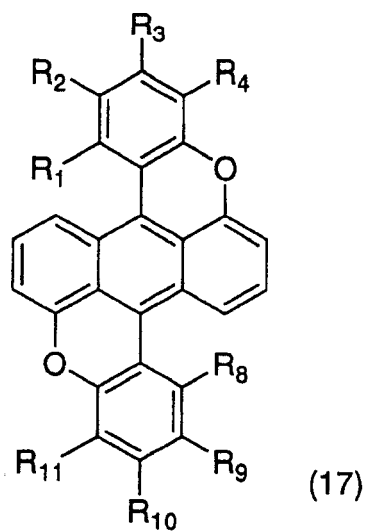
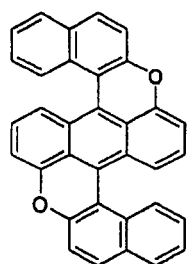


表 1

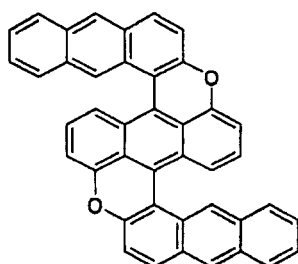
化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
1	H	H	H	H	H	H	H	H
2	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
4	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
5	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
6	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
7	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
8	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
9	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
10	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
11	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
12	H	Np	H	H	H	Np	H	H
13	H	H	H	Np	H	H	H	Np
14	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
15	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
16	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
17	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
18	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
19	H	Th	H	H	H	Th	H	H
20	H	Py	H	H	H	Py	H	H
21	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cy	H	H
22	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ph	H	H
23	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
24	H	Py	H	H	H	H	H	H
25	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
26	H	I	H	H	H	I	H	H
27	H	CN	H	H	H	CN	H	H
28	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
29	H	H	OH	H	H	H	OH	H
30	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
31	H	COOH	H	H	H	H	H	H
32	H	CHO	H	H	H	H	H	H
33	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H

34	H	4MPh	H	H	H	4MPh	H	H
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
36	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
37	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
38	F	F	F	H	F	F	F	H
39	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
40	H	F	H	H	H	F	H	H
41	H	H	H	F	H	H	H	F
42	H	F	H	F	H	F	H	F
43	H	Br	H	H	H	Br	H	H
44	H	Br	H	Br	H	Br	H	Br
45	H	H	H	Br	H	H	H	Br
46	H	I	H	F	H	I	H	F
47	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
48	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
49	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
50	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H

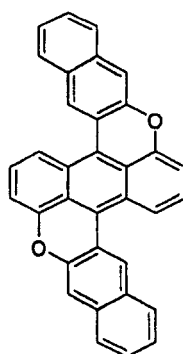
通式(17)(X<sub>1</sub>及X<sub>2</sub>为氧原子)的其它化合物列举如下。



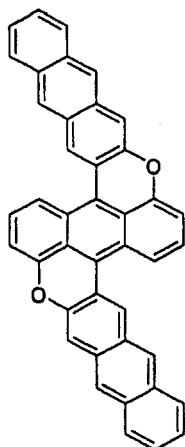
No.51



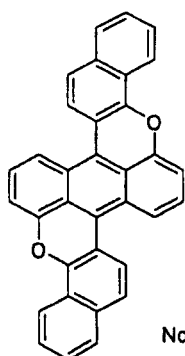
No.52



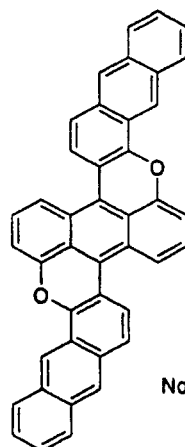
No.53



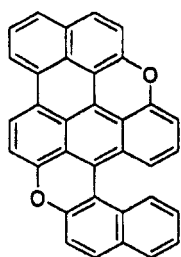
No.54



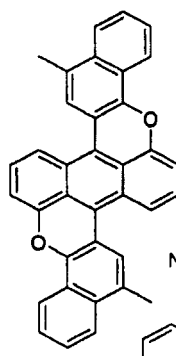
No.55



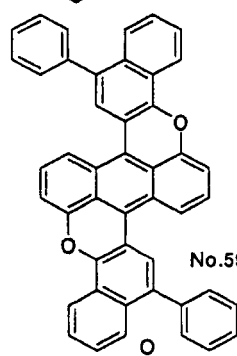
No.56



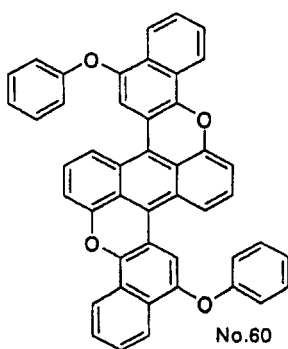
No.57



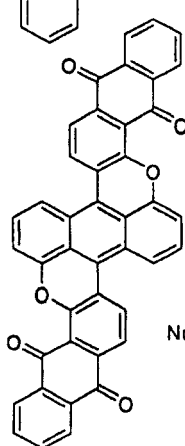
No.58



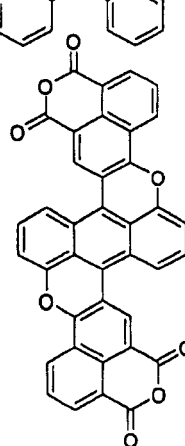
No.59



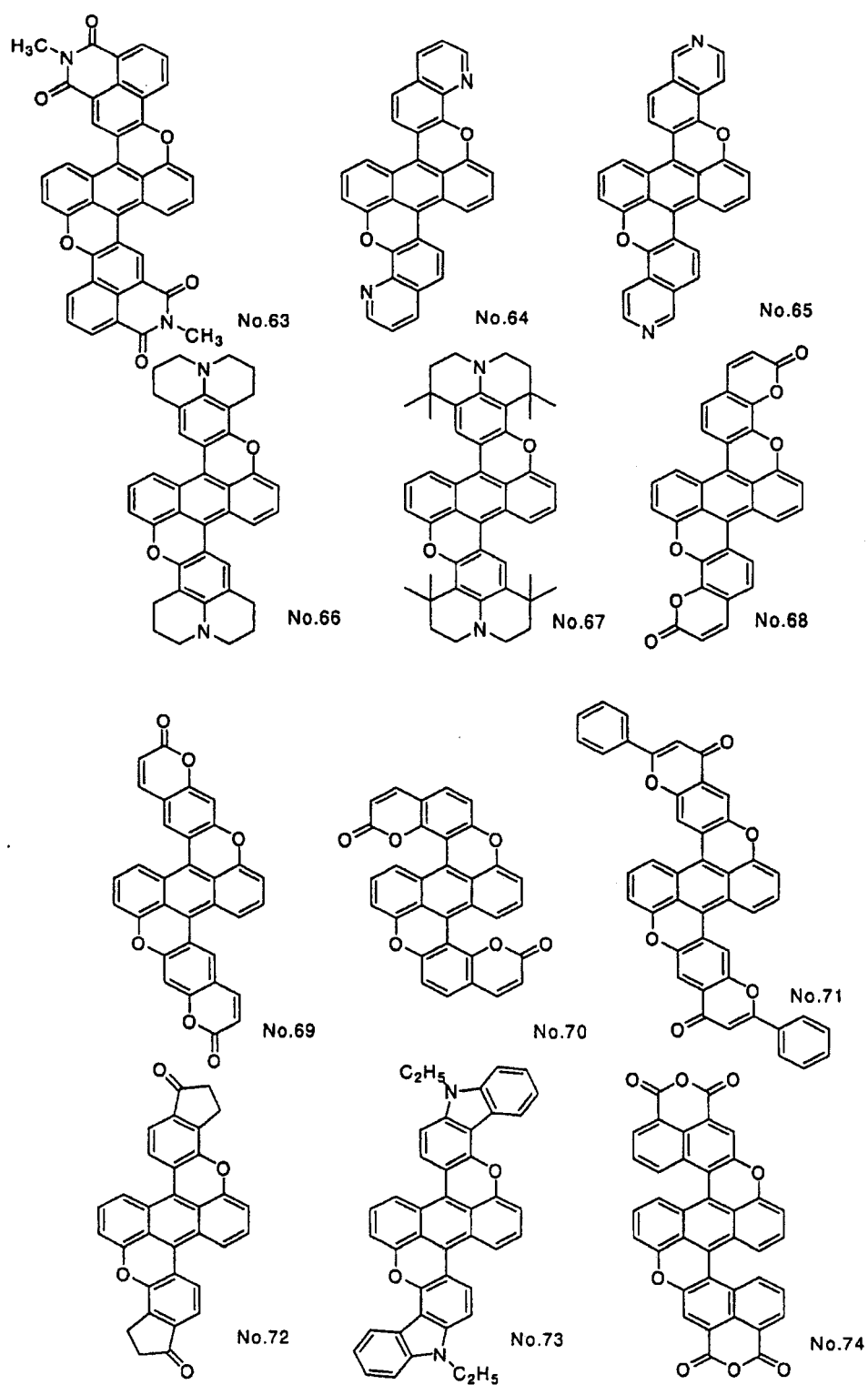
No.60

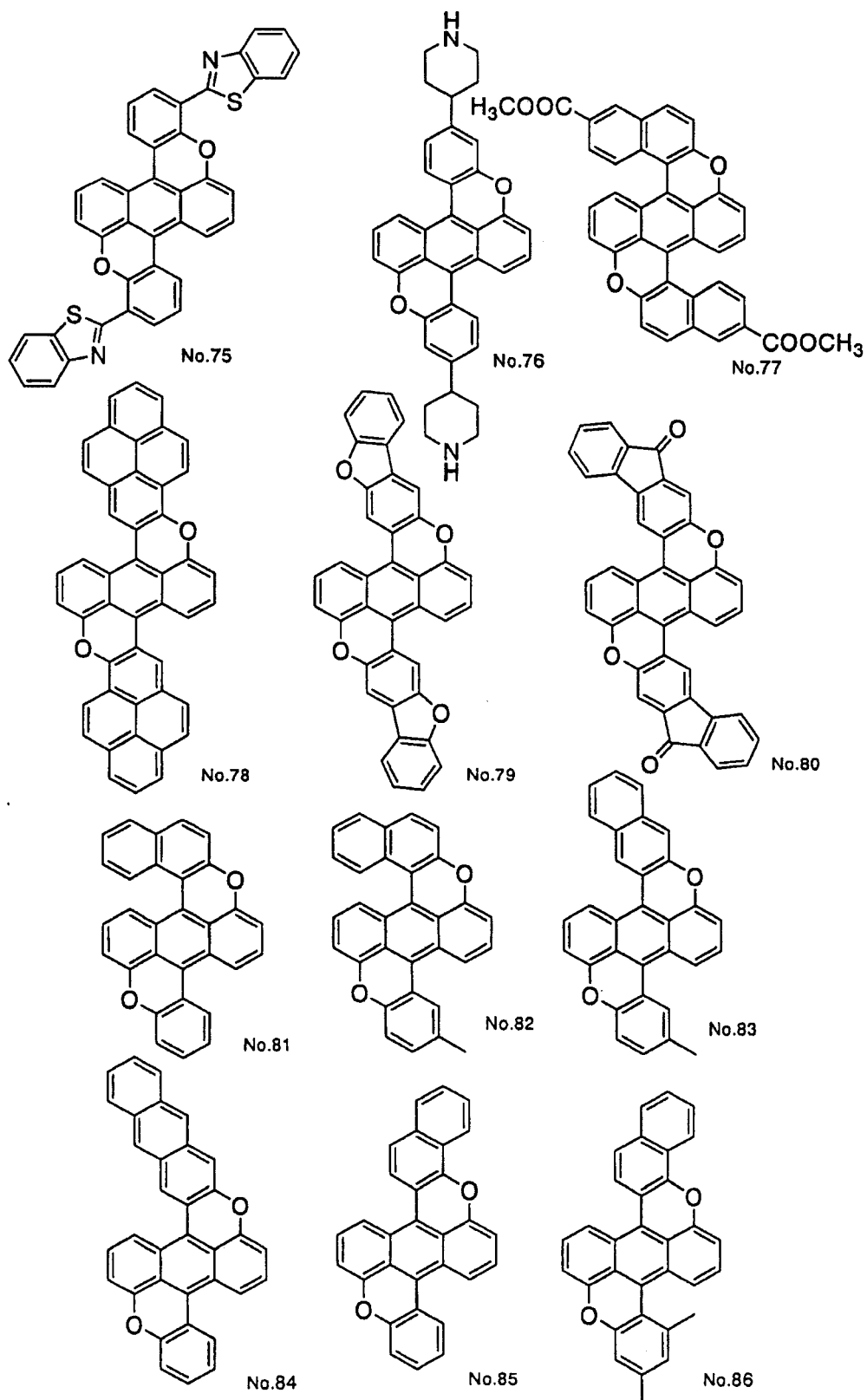


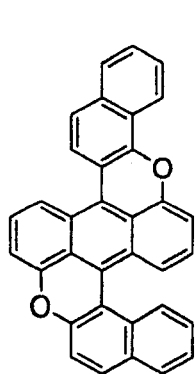
No.61



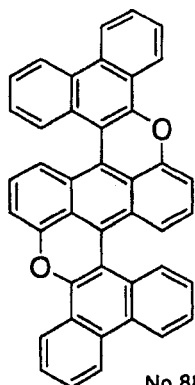
No.62



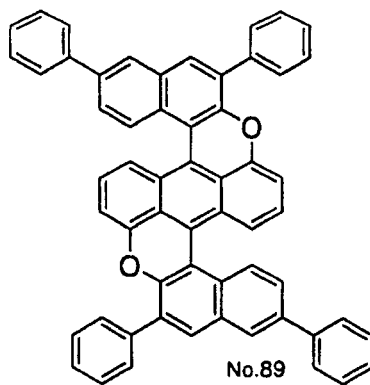




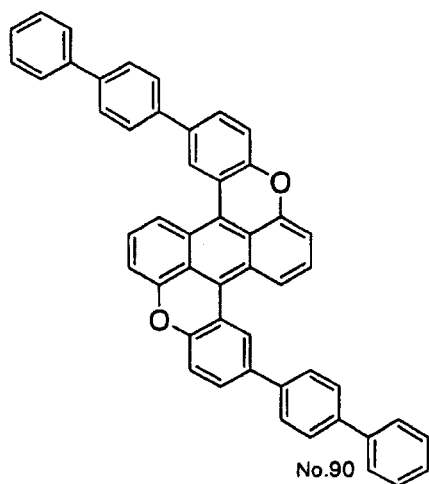
No.87



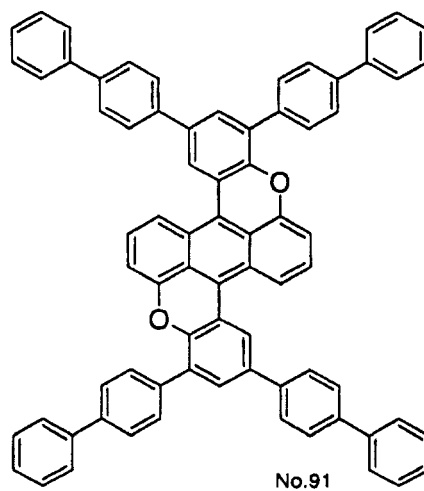
No.88



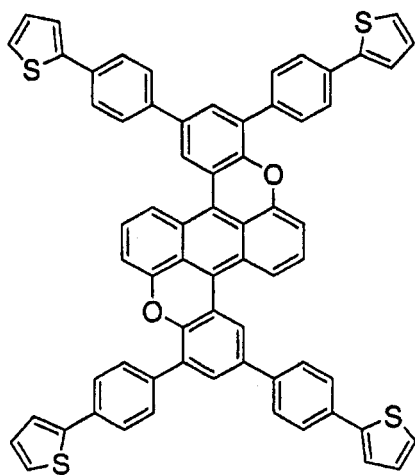
No.89



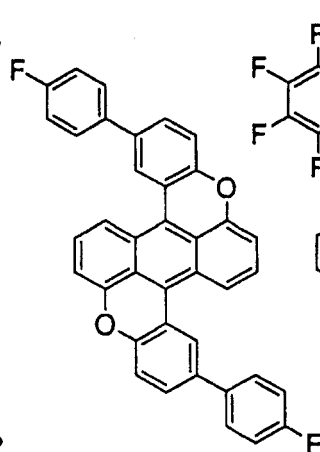
No.90



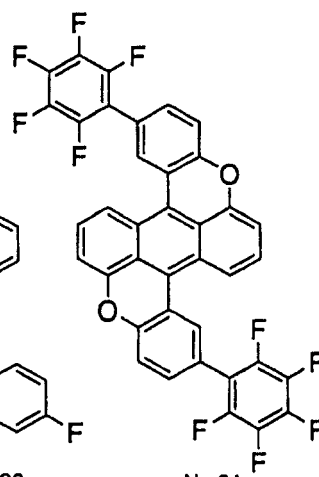
No.91



No.92

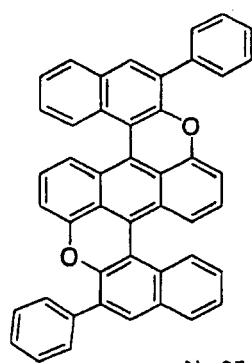


No.93

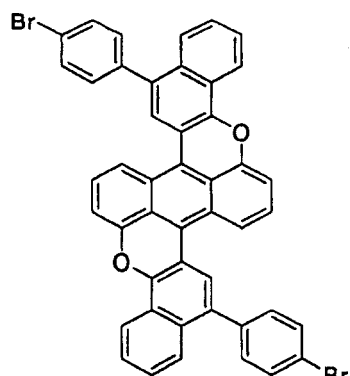


No.94

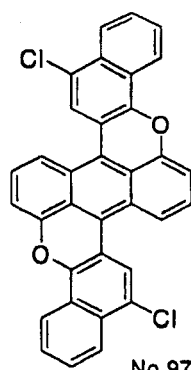




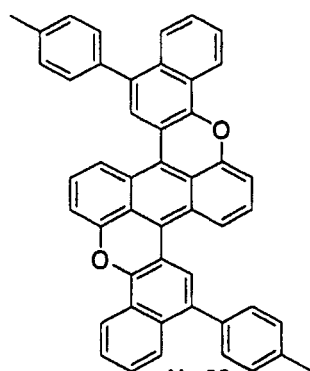
No.95



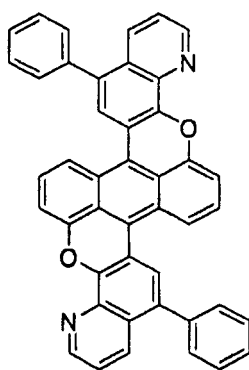
No.96



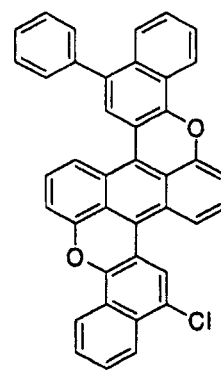
No.97



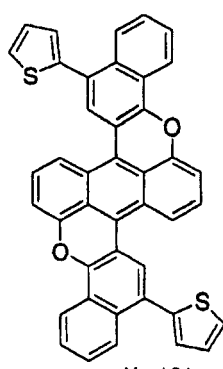
No.98



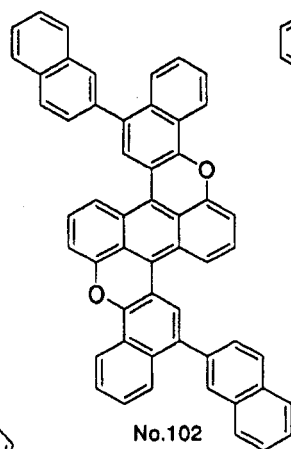
No.99



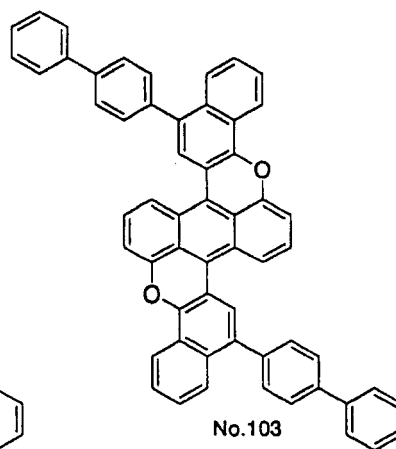
No.100



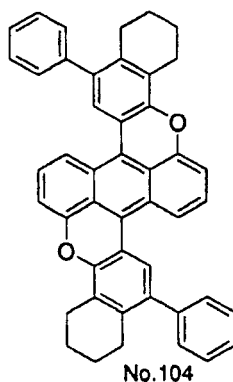
No.101



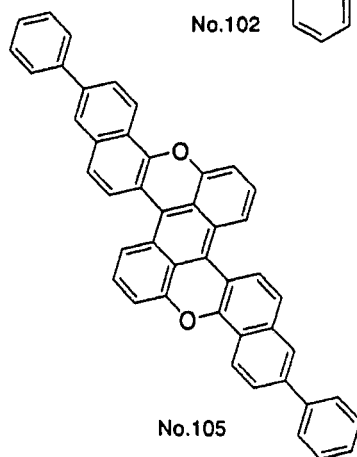
No.102



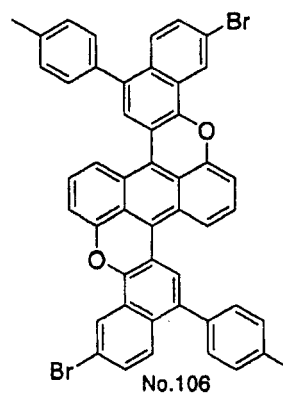
No.103



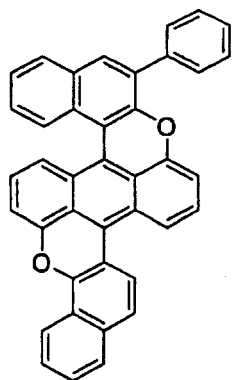
No.104



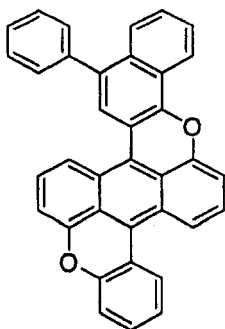
No.105



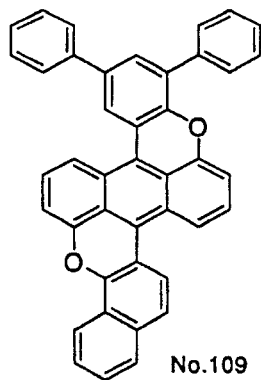
No.106



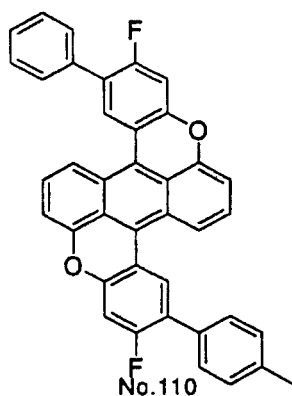
No.107



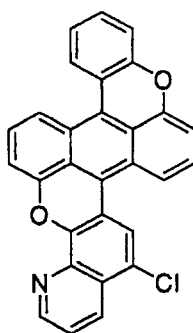
No.108



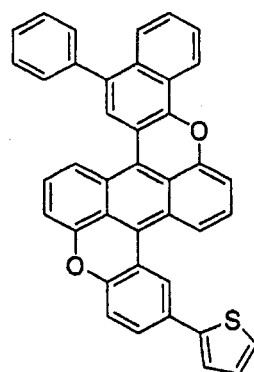
No.109



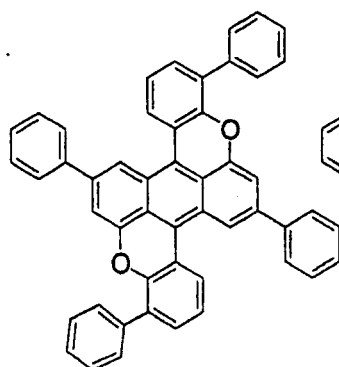
No.110



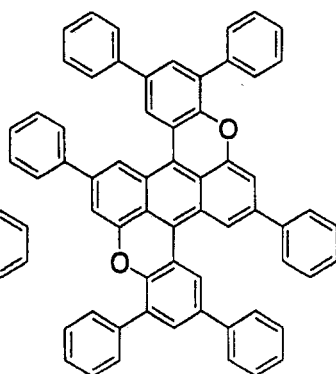
No.111



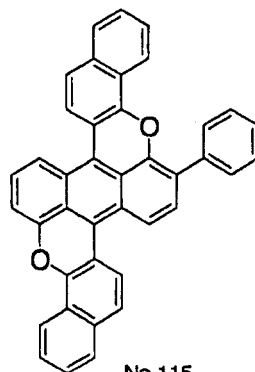
No.112



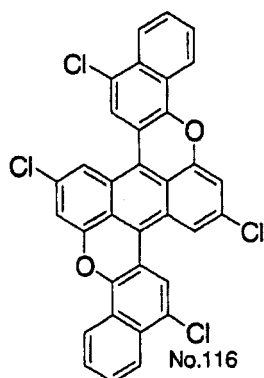
No.113



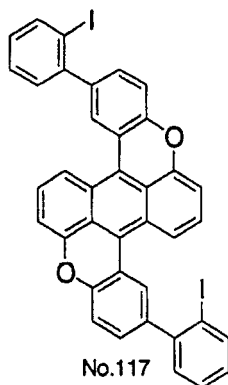
No.114



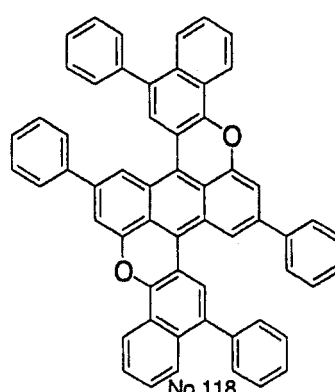
No.115



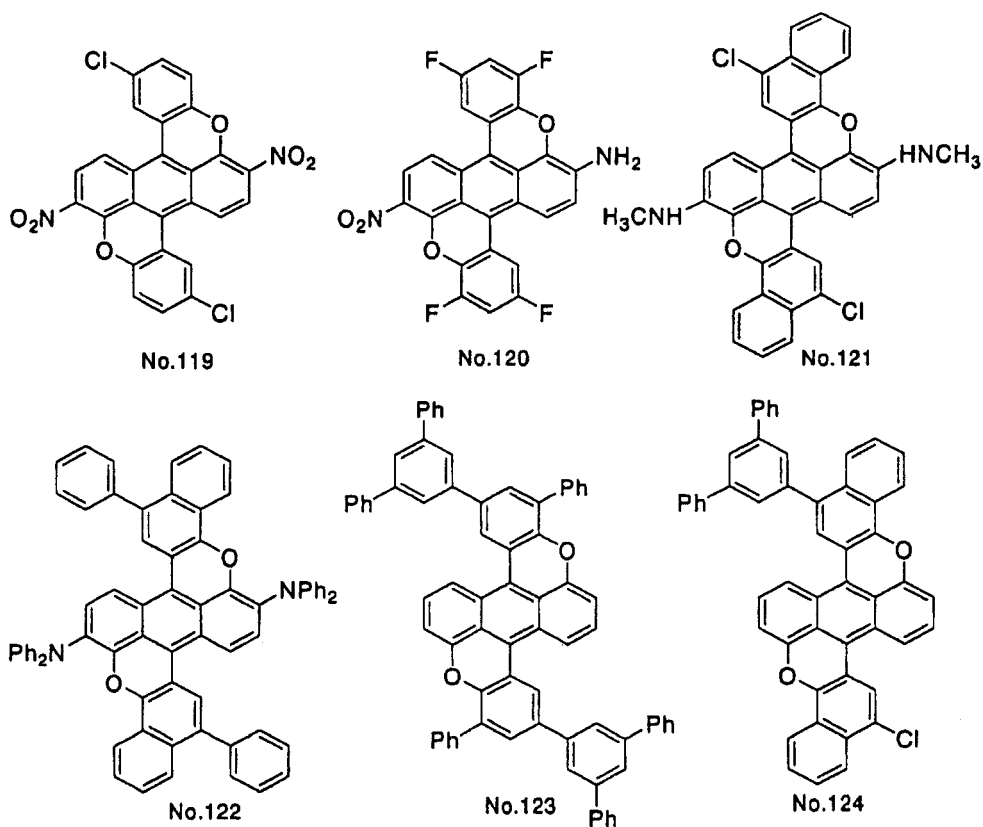
No.116



No.117



No.118



下面在表 2 中例举通式(3)中,  $R_5 \sim R_7$  及  $R_{12} \sim R_{14}$  为氢原子、 $X_1$  及  $X_2$  为硫原子的通式(18)的例子。表 2 中的记号与表 1 同义。

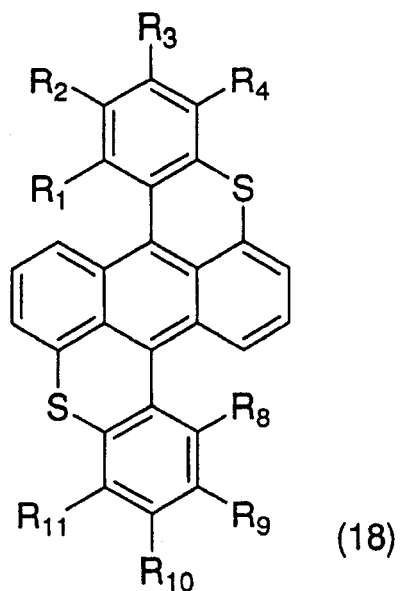
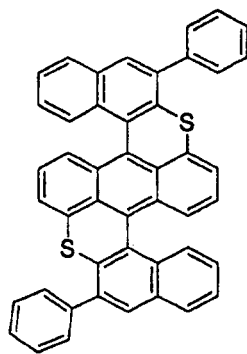


表 2

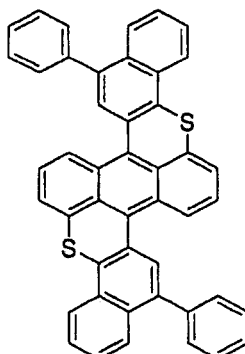
化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
125	H	H	H	H	H	H	H	H
126	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
127	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
128	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
129	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
130	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
131	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
132	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
133	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
134	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
135	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
136	H	Np	H	H	H	Np	H	H
137	H	H	H	Np	H	H	H	Np
138	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
139	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
140	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
141	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
142	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
143	H	Th	H	H	H	Th	H	H
144	H	Py	H	H	H	Py	H	H
145	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cy	H	H
146	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ph	H	H
147	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
148	H	Py	H	H	H	H	H	H
149	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
150	H	I	H	H	H	I	H	H
151	H	CN	H	H	H	CN	H	H
152	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
153	H	H	OH	H	H	H	OH	H
154	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
155	H	COOH	H	H	H	H	H	H
156	H	CHO	H	H	H	H	H	H
157	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H

158	H	4MPh	H	H	H	4MPh	H	H
159	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
160	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
161	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
162	F	F	F	H	F	F	F	H
163	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
164	H	F	H	H	H	F	H	H
165	H	F	H	F	H	F	H	F
166	F	H	F	H	F	H	F	H
167	H	Br	H	H	H	Br	H	H
168	H	H	H	Br	H	H	H	Br
169	H	Br	H	Br	H	Br	H	Br
170	H	Br	H	F	H	Br	H	F
171	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
172	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
173	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
174	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H

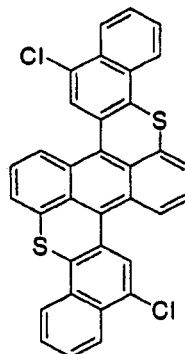
通式(18)(X<sub>1</sub>及X<sub>2</sub>为硫原子)的其它化合物例举如下。



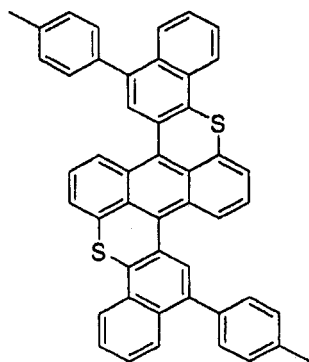
No.175



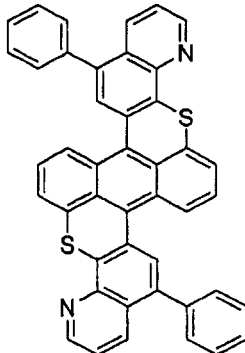
No.176



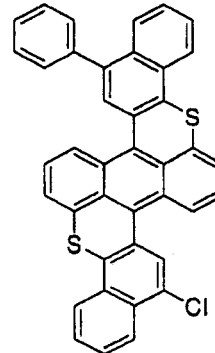
No.177



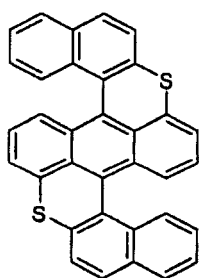
No.178



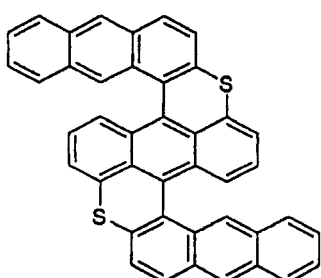
No.179



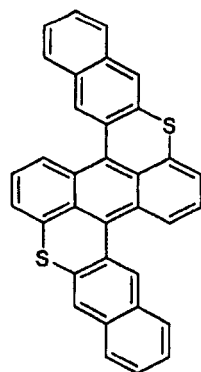
No.180



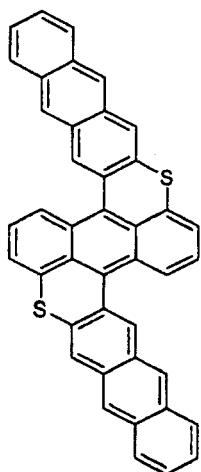
No.181



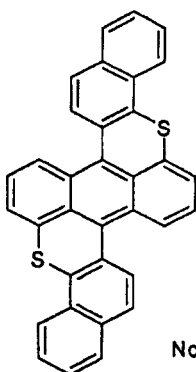
No.182



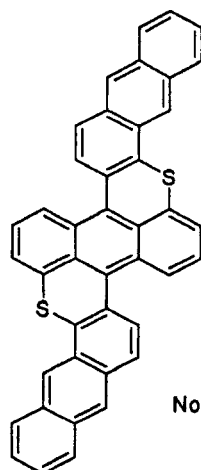
No.183



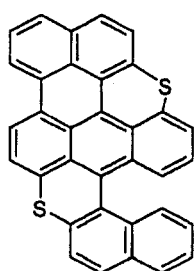
No.184



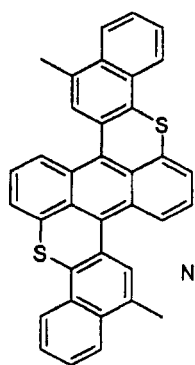
No.185



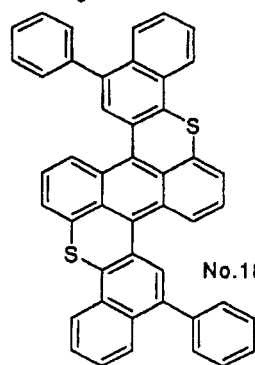
No.186



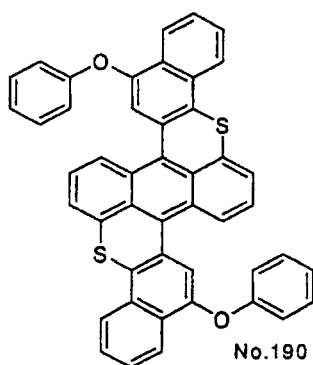
No.187



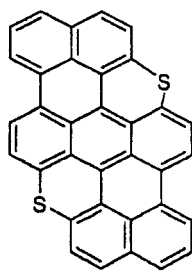
No.188



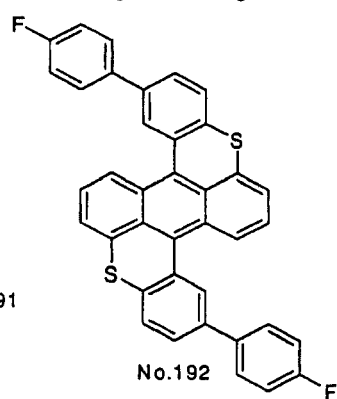
No.189



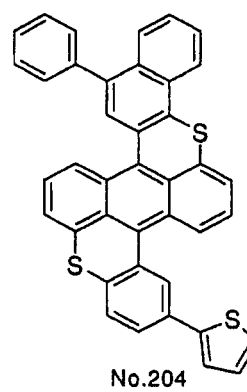
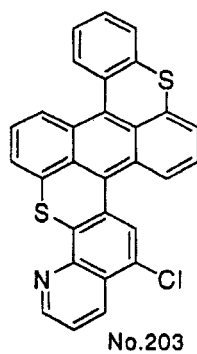
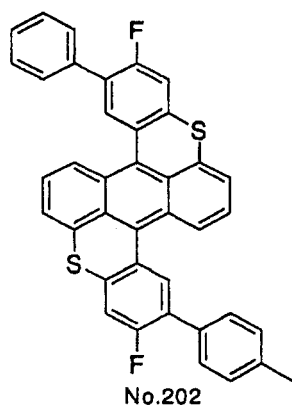
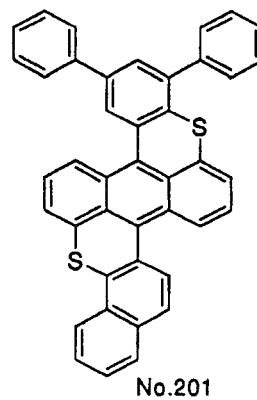
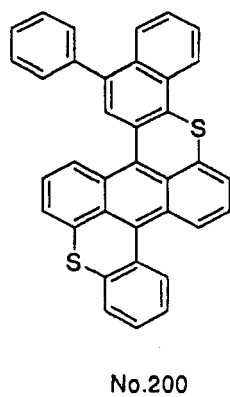
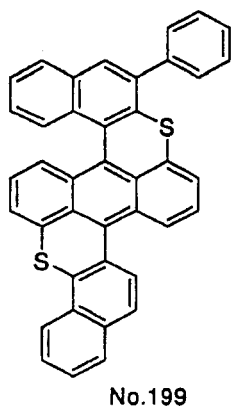
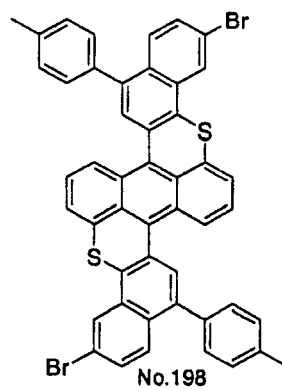
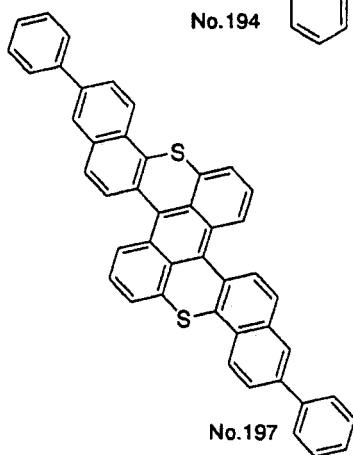
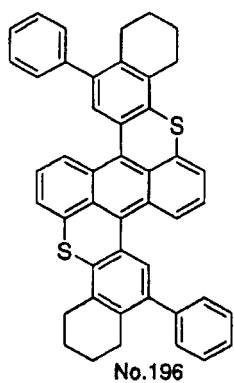
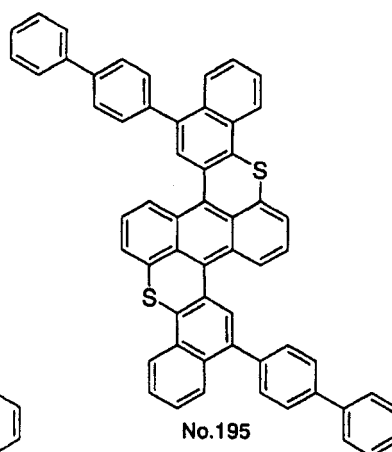
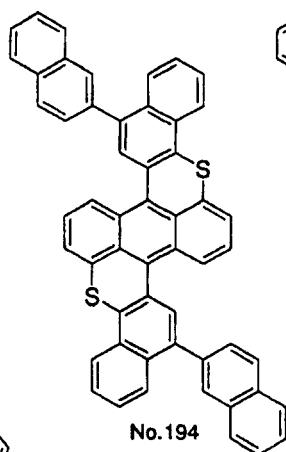
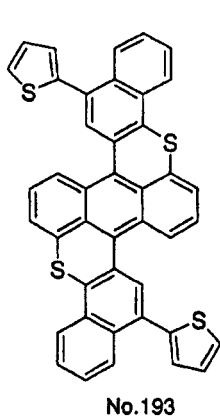
No.190

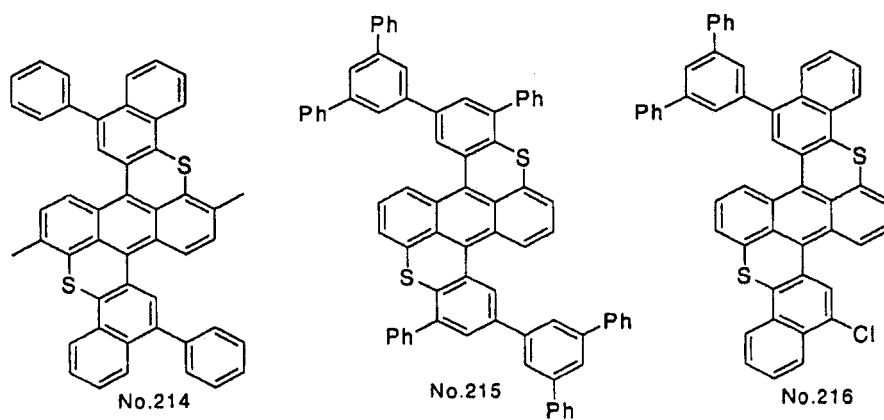
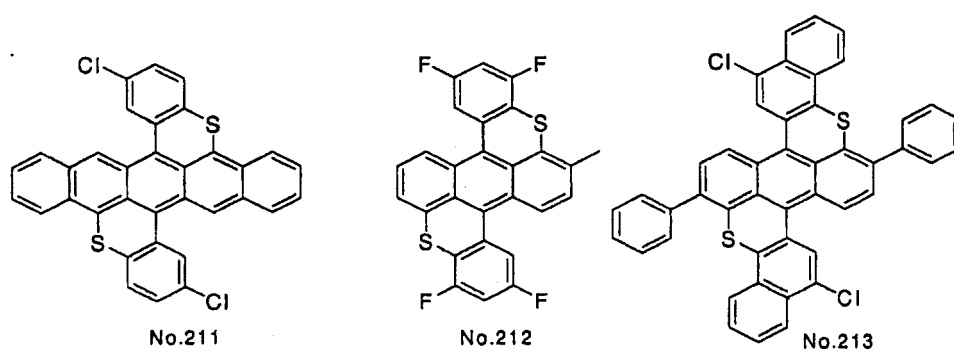
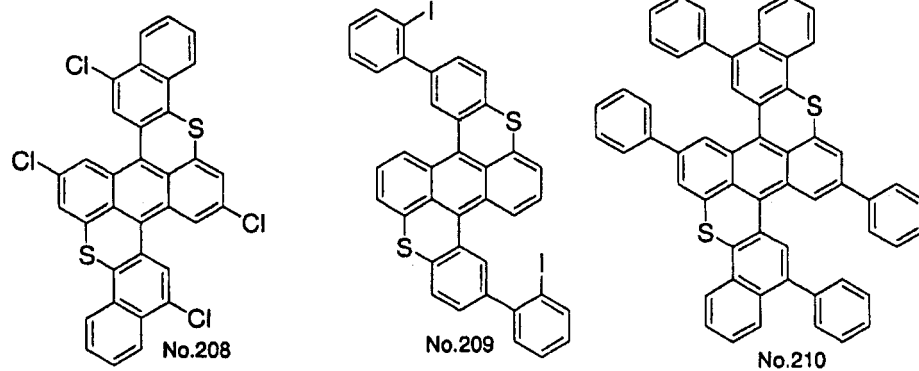
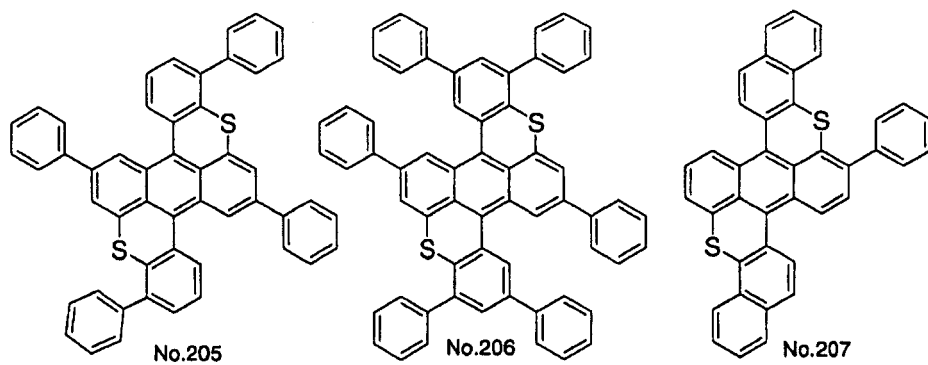


No.191

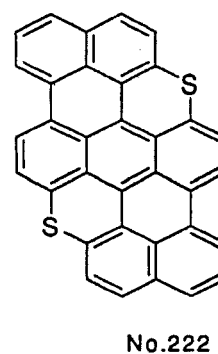
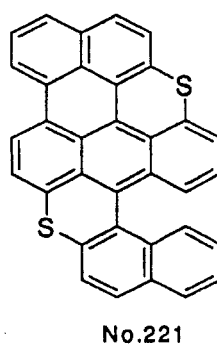
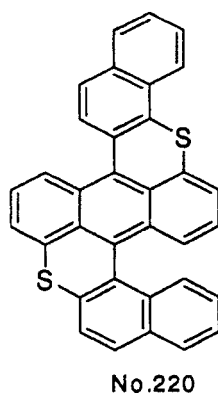
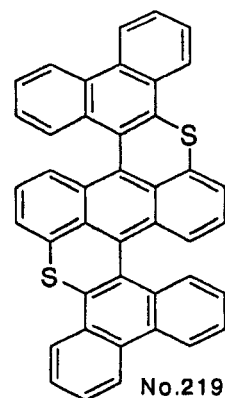
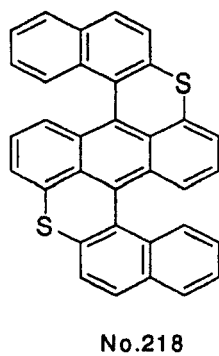
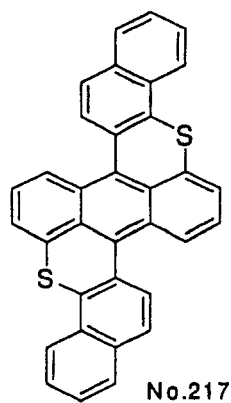


No.192









下面在表 3 中例举通式(3)中,  $R_5 \sim R_7$  及  $R_{12} \sim R_{14}$  为氢原子、 $X_1$  及  $X_2$  为硒原子的通式(19)的例子。表 3 中的记号与表 1 同义。

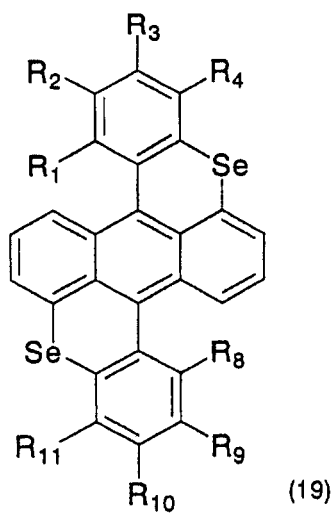


表 3

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
223	H	H	H	H	H	H	H	H
224	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
225	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
226	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
227	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
228	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
229	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
230	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
231	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
232	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
233	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
234	H	Np	H	H	H	Np	H	H
235	H	H	H	Np	H	H	H	Np
236	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
237	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
238	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
239	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
240	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
241	H	Th	H	H	H	Th	H	H
242	H	Py	H	H	H	Py	H	H
243	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cy	H	H
244	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ph	H	H
245	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
246	H	Py	H	H	H	H	H	H
247	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
248	H	I	H	H	H	I	H	H
249	H	CN	H	H	H	CN	H	H
250	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
251	H	H	OH	H	H	H	OH	H
252	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
253	H	COOH	H	H	H	H	H	H
254	H	CHO	H	H	H	H	H	H
255	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H

256	H	4MPH	H	H	H	4MPH	H	H
257	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
258	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
259	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
260	F	F	F	H	F	F	F	H
261	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
262	H	F	H	H	H	F	H	H
263	H	F	H	F	H	F	H	F
264	F	H	F	H	F	H	F	H
265	H	Br	H	H	H	Br	H	H
266	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
267	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
268	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
269	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H

下面在表 4 中例举通式(3)中,  $R_5 \sim R_7$  及  $R_{12} \sim R_{14}$  为氢原子、 $X_1$  及  $X_2$  为  $NR_{29}$  的下述式(20)所示的化合物例子。式(20)中, 通式(3)中存在的 2 个  $NR_{29}$  各自为  $NR_{30}$  和  $NR_{31}$ 。另外, 表中 4MePh 为 4-甲基苯基、4PhPh 为 4-苯基苯基、2PhPh 为 2-苯基苯基、t-Bu 为叔丁基。

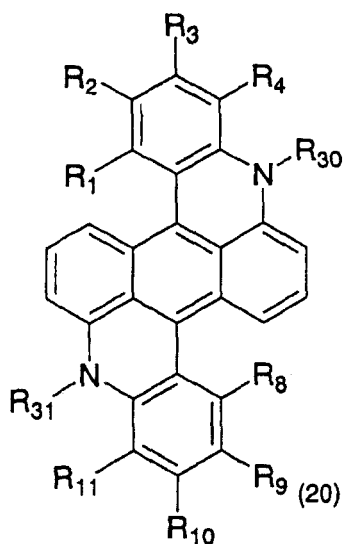
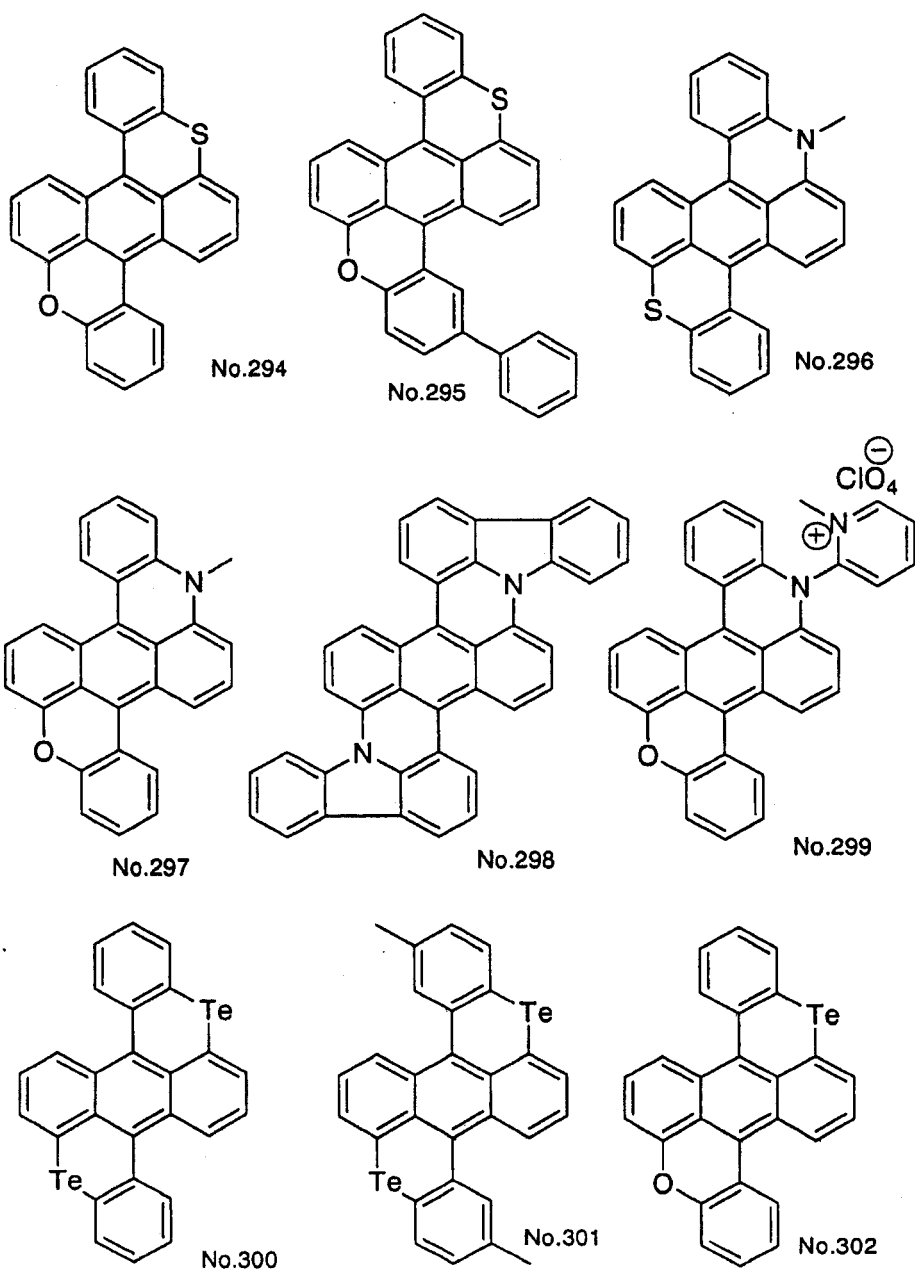


表 4

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>30</sub>	R <sub>31</sub>
270	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
271	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
272	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
273	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
274	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> Br
275	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph
276	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	Ph
277	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	4MePh	4MePh
278	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
279	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	4PhPh	4PhPh
280	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph	2PhPh	2PhPh
281	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H
282	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	CH <sub>3</sub>
283	H	H	H	H	H	H	H	H	t-Bu	t-Bu
284	H	Ph	H	H	H	H	H	H	Ph	H
285	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph	Ph	Ph
286	H	F	H	H	H	F	H	H	Ph	Ph
287	H	F	H	F	H	F	H	F	H	H
288	F	H	F	H	F	H	F	H	Ph	Ph
289	H	Br	H	H	H	Br	H	H	Ph	Ph
290	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	Ph	Ph
291	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Ph
292	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	Ph	Ph
293	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	Ph	Ph

通式(3)的其它化合物例举如下。



下面作为通式(4)所示的化合物的适宜例子，列举下述结构式的化合物。首先，以下在表 5 中例举  $R_{19} \sim R_{20}$  及  $R_{25} \sim R_{28}$  为氢原子、 $X_3$  及  $X_4$  为氧原子的通式(21)的例子。这里，苯基表示为 Ph、4-甲基苯基表示为 4MPh、萘基表示为 Np、2-噻吩基表示为 Th、2-吡啶基表示为 Py、环己基表示为 Cy。

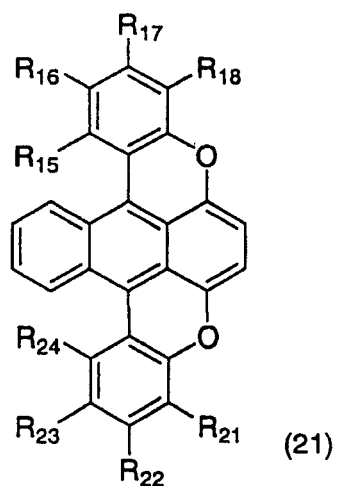
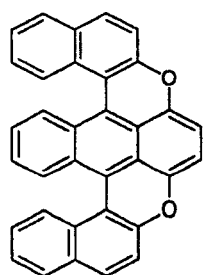


表 5

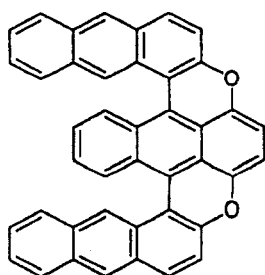
化合物 No.	R <sub>15</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>21</sub>
303	H	H	H	H	H	H	H	H
304	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
305	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
306	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
307	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
308	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
309	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
310	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
311	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
312	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
313	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
314	H	Np	H	H	H	Np	H	H
315	H	H	H	Np	H	H	H	Np
316	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
317	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
318	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
319	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
320	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
321	H	Th	H	H	H	Th	H	H
322	H	Py	H	H	H	Py	H	H
323	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cy	H	H

324	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ph	H	H
325	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
326	H	Py	H	H	H	H	H	H
327	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
328	H	I	H	H	H	I	H	H
329	H	CN	H	H	H	CN	H	H
330	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
331	H	H	OH	H	H	H	OH	H
332	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
333	H	COOH	H	H	H	H	H	H
334	H	CHO	H	H	H	H	H	H
335	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H
336	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
337	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
338	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
339	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
340	F	F	F	H	F	F	F	H
341	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
342	H	F	H	H	H	F	H	H
343	H	F	H	F	H	F	H	F
344	F	H	F	H	F	H	F	H
345	H	Br	H	H	H	Br	H	H
346	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
347	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
348	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
349	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H
350	H	Br	H	Br	H	Br	H	Br
351	H	H	H	Br	H	H	H	Br

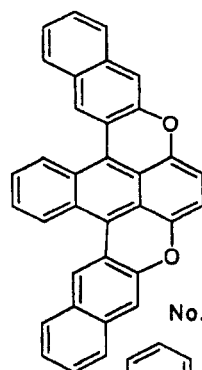
式(21)(X<sub>3</sub>及X<sub>4</sub>为氧原子)的其它化合物列举如下。



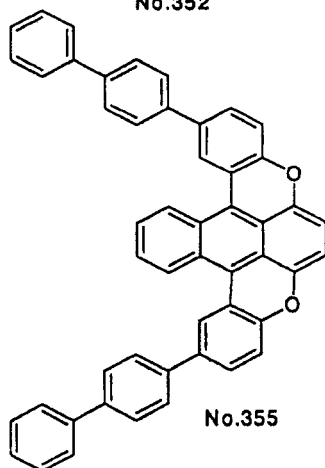
No.352



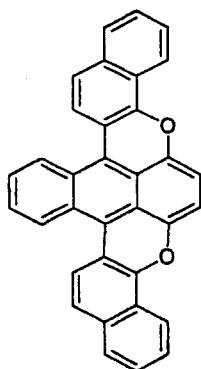
No.353



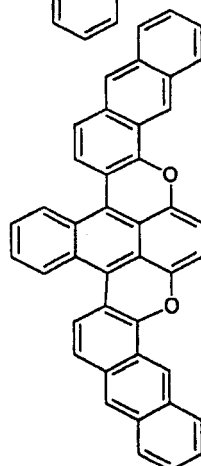
No.354



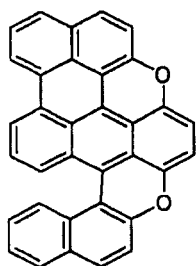
No.355



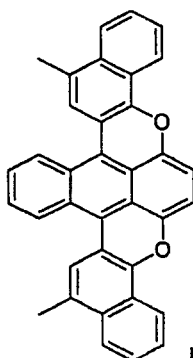
No.356



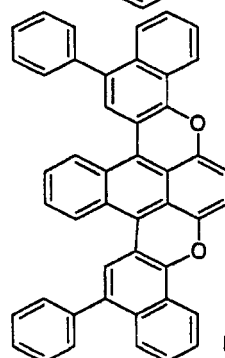
No.357



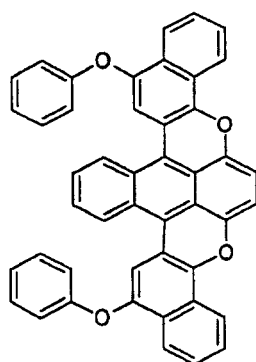
No.358



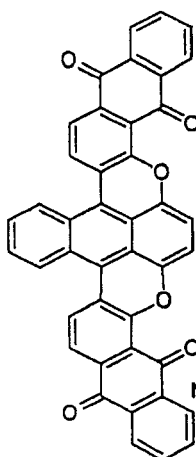
No.359



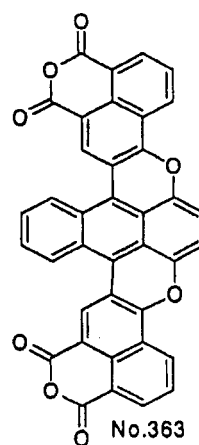
No.360



No.361

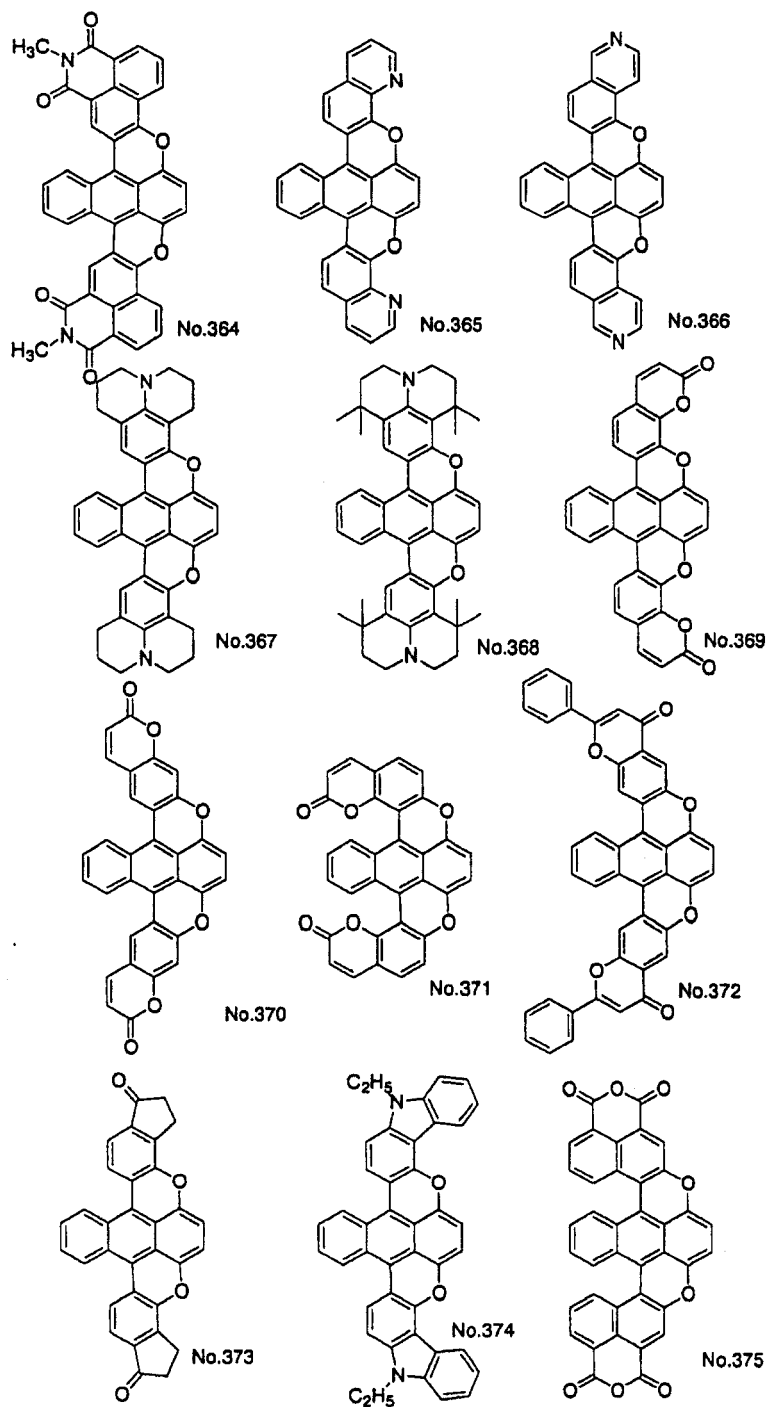


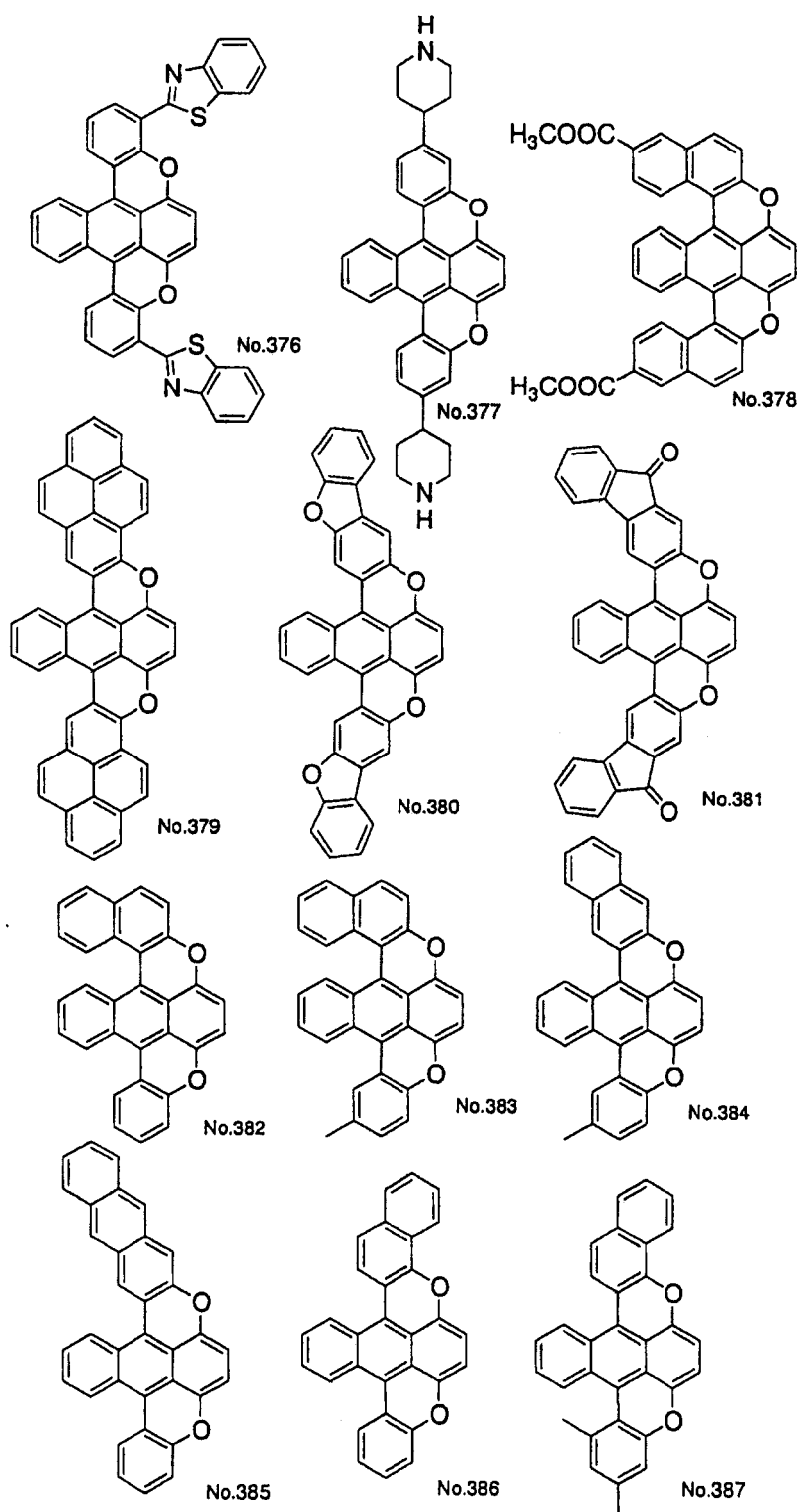
No.362

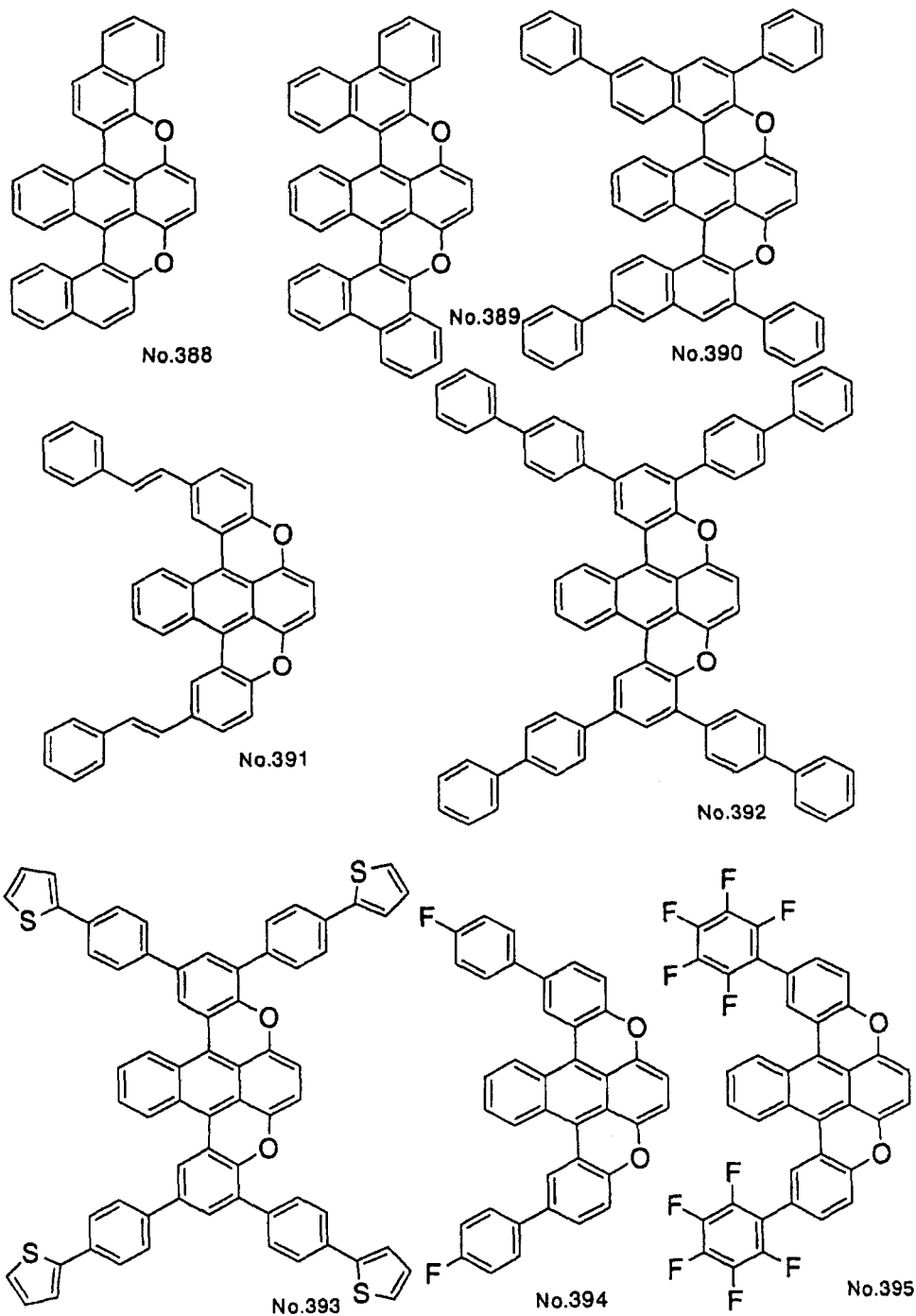


No.363









下面在表 6 中列举通式(4)中,  $R_{19} \sim R_{20}$  及  $R_{25} \sim R_{29}$  为氢原子、 $X_3$  及  $X_4$  为硫原子的通式(22)的例子。表 6 中的记号与表 5 同义。

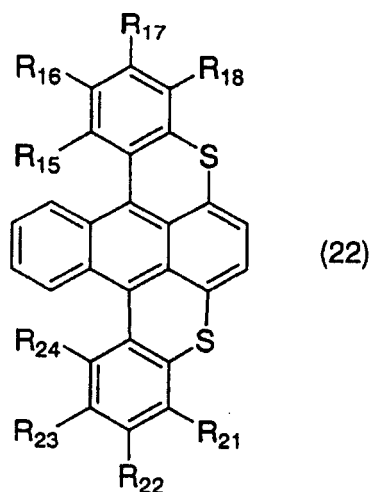
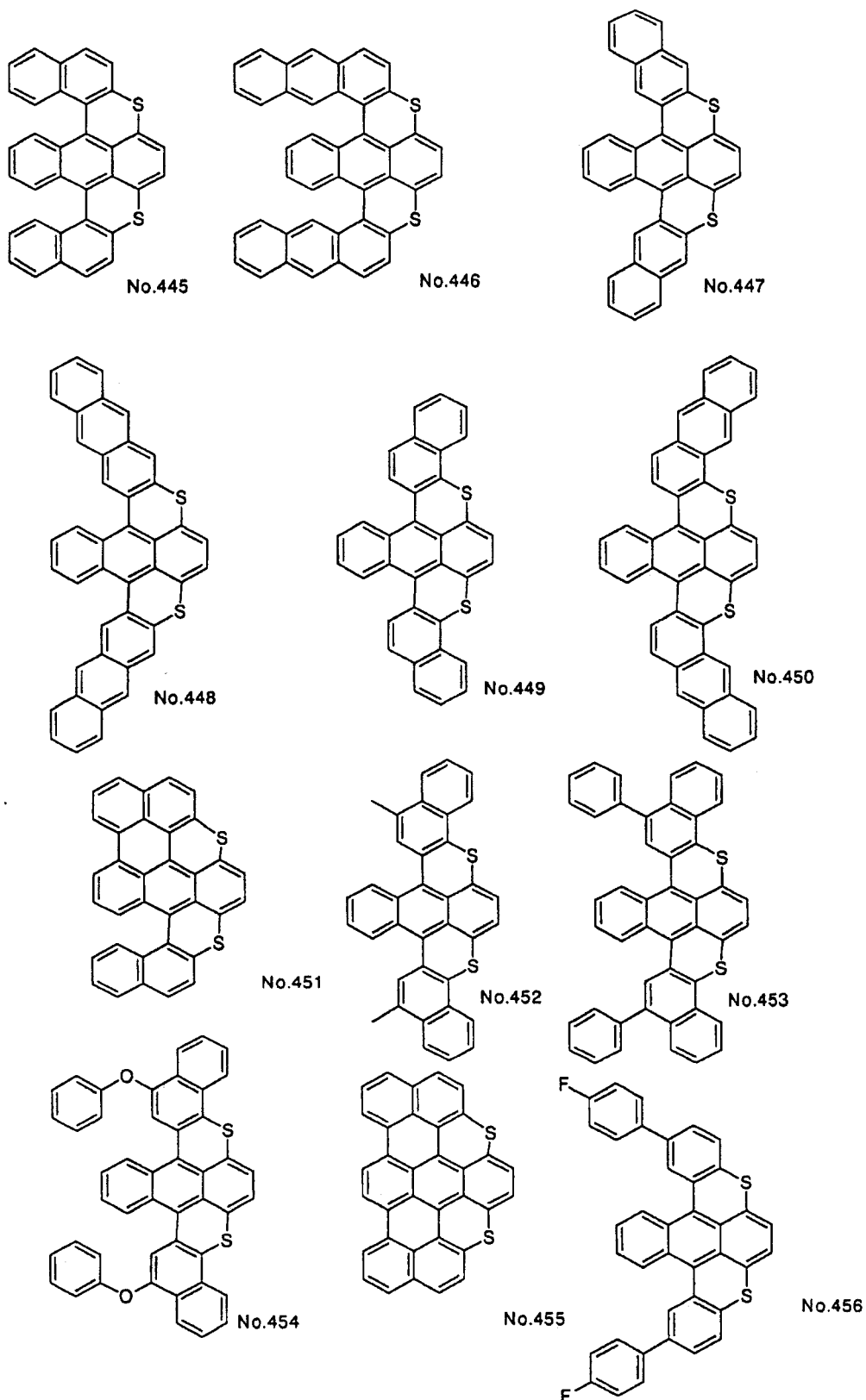


表 6

化合物 No.	R <sub>15</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>21</sub>
396	H	H	H	H	H	H	H	H
397	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
398	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
399	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
400	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
401	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
402	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
403	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
404	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
405	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
406	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
407	H	Np	H	H	H	Np	H	H
408	H	H	H	Np	H	H	H	Np
409	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
410	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
411	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
412	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
413	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
414	H	Th	H	H	H	Th	H	H
415	H	Py	H	H	H	Py	H	H
416	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cy	H	H

417	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ph	H	H
418	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
419	H	Py	H	H	H	H	H	H
420	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
421	H	I	H	H	H	I	H	H
422	H	CN	H	H	H	CN	H	H
423	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
424	H	H	OH	H	H	H	OH	H
425	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
426	H	COOH	H	H	H	H	H	H
427	H	CHO	H	H	H	H	H	H
428	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H
429	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
430	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
431	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
432	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
433	F	F	F	H	F	F	F	H
434	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
435	H	F	H	H	H	F	H	H
436	H	F	H	F	H	F	H	F
437	F	H	F	H	F	H	F	H
438	H	Br	H	H	H	Br	H	H
439	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
440	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
441	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
442	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H
443	H	Br	H	Br	H	Br	H	Br
444	H	H	H	Br	H	H	H	Br

式(22)(X<sub>3</sub>及X<sub>4</sub>为硫原子)的其它化合物列举如下。



下面在表 7 中列举通式(4)中,  $R_{19} \sim R_{20}$  及  $R_{25} \sim R_{28}$  为氢原子、X 为硒原子的通式(23)的例子。表 7 中的记号与表 5 同义。

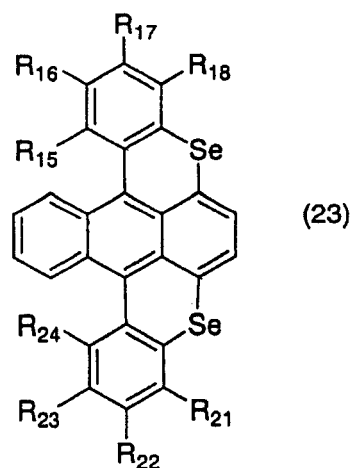


表 7

化合物 No.	R <sub>15</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>21</sub>
457	H	H	H	H	H	H	H	H
458	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
459	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
460	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
461	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
462	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
463	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
464	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
465	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
466	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
467	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
468	H	Np	H	H	H	Np	H	H
469	H	H	H	Np	H	H	H	Np
470	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
471	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
472	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
473	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
474	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
475	H	Th	H	H	H	Th	H	H
476	H	Py	H	H	H	Py	H	H
477	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cy	H	H

478	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Ph	H	H
479	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
480	H	Py	H	H	H	H	H	H
481	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
482	H	I	H	H	H	I	H	H
483	H	CN	H	H	H	CN	H	H
484	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
485	H	H	OH	H	H	H	OH	H
486	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
487	H	COOH	H	H	H	H	H	H
488	H	CHO	H	H	H	H	H	H
489	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H
490	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
491	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
492	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
493	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
494	F	F	F	H	F	F	F	H
495	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
496	H	F	H	H	H	F	H	H
497	H	F	H	F	H	F	H	F
498	F	H	F	H	F	H	F	H
499	H	Br	H	H	H	Br	H	H
500	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
501	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
502	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H
503	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H
504	H	Br	H	Br	H	Br	H	Br

下面例举  $R_{19} \sim R_{20}$  及  $R_{25} \sim R_{28}$  为氢原子、X 为  $NR_{29}$  的通式(4)的例子。将存在的 2 个  $NR_{29}$  设为  $NR_{32}$  和  $NR_{33}$ ，改写为下述式(24)，在表 8 中表示。表中，4MePh 为 4-甲基苯基、4PhPh 为 4-苯基苯基、2PhPh 为 2-苯基苯基、t-Bu 为叔丁基。



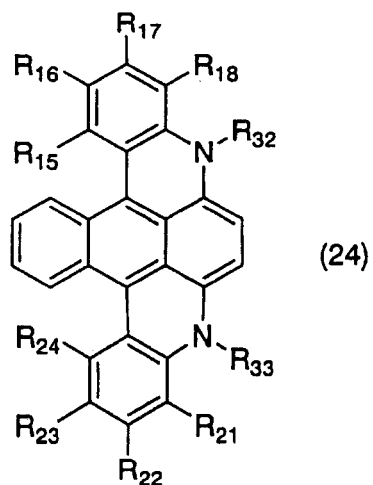
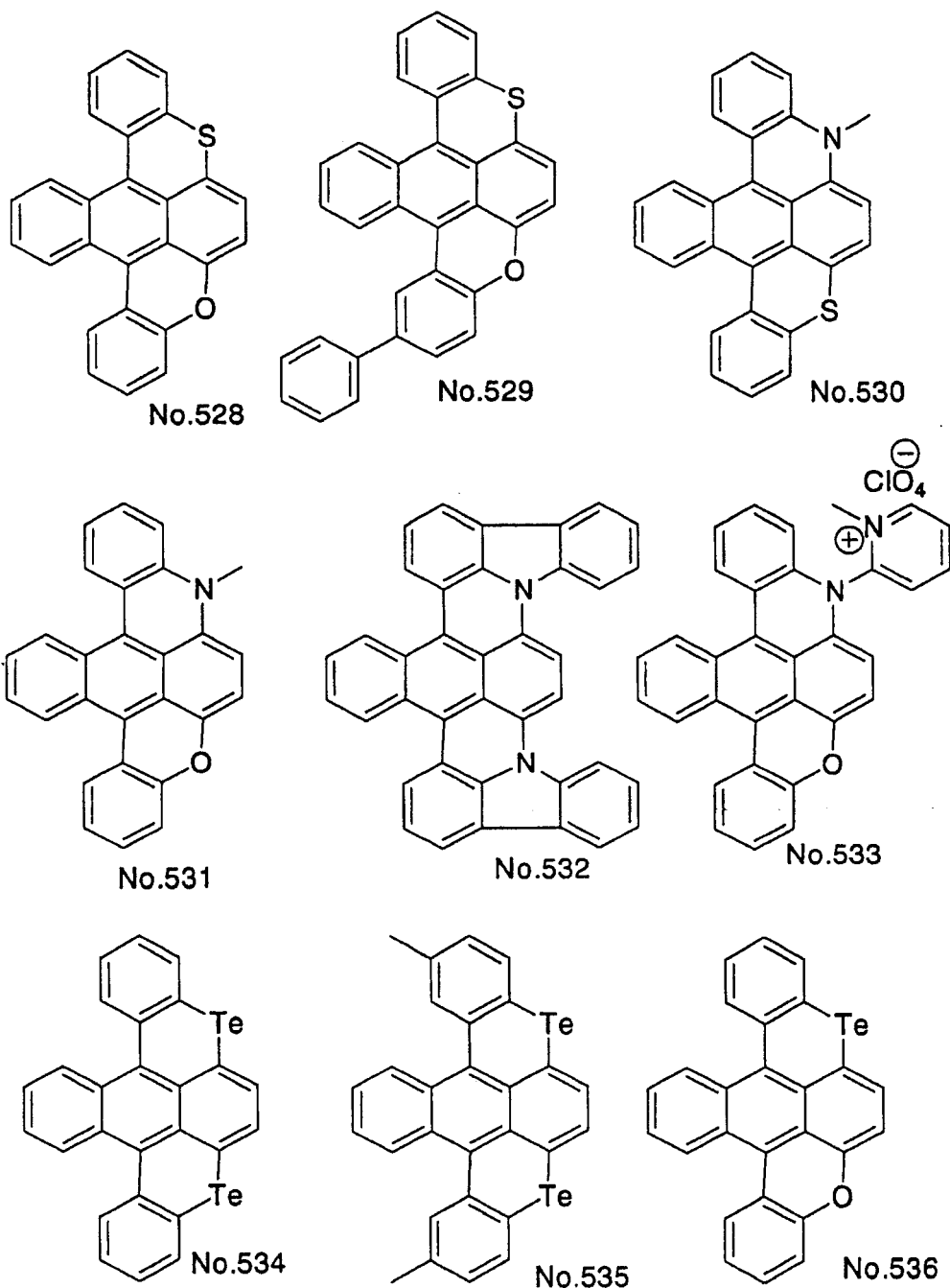


表 8

化合物 No.	R <sub>15</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>32</sub>	R <sub>33</sub>
505	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
506	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
507	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
508	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
509	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> Br
510	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph
511	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	Ph
512	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	4MePh	4MePh
513	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
514	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	4PhPh	4PhPh
515	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph	2PhPh	2PhPh
516	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H
517	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	CH <sub>3</sub>
518	H	H	H	H	H	H	H	H	t-Bu	t-Bu
519	H	Ph	H	H	H	H	H	H	Ph	H
520	H	F	H	H	H	F	H	H	Ph	Ph
521	H	F	H	F	H	F	H	F	H	H
522	F	H	F	H	F	H	F	H	Ph	Ph
523	H	Br	H	H	H	Br	H	H	Ph	Ph
524	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	Ph	Ph
525	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Ph
526	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	Ph	Ph
527	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	Ph	Ph

通式(4)的其它化合物列举如下。



5

下面说明本发明的发光元件。

本发明的发光元件，通过于阳极和阴极的电极间，有机薄膜的 1 层或多层中含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物，以及根据需要的该化合物以外的发光材料(发光性化合物)可以得到。得到的该元

件通过电能发光。使该发光元件的有机薄膜层中含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物(根据情况亦称为该基本骨架化合物)的方法, 无特定限定, 可列举如, 将该基本骨架化合物, 以及根据需要的其它有机化合物一起, 通过真空蒸镀等蒸镀在该电极上或其它有机薄膜上, 形成含该基本骨架化合物的有机薄膜。本发明使用的该基本骨架化合物是通过电能发光的发光性化合物, 作为发光材料的主体使用也可, 或作为掺杂剂使用也可, 另外, 作为后述的空穴注入层用的材料使用也可。作为掺杂剂使用时, 优选空穴输送层、电子输送层或发光层中至少一层含该基本骨架化合物。该基本骨架化合物优选通式(3)或(4)所示的化合物。

本发明的发光元件的优选结构为, 在阳极和阴极的电极间, 由阳极向阴极至少具有空穴输送层及发光层、或空穴注入层及具发光性的空穴输送层、及电子输送层, 其中任何一层均含该基本骨架化合物。另外, 通常阳极形成于用于支撑该元件的基材上。

本发明的发光元件(有机电致发光元件), 因经由氧等气体或水分等容易引起劣化, 因此优选根据需要设置气障层等, 充分遮断它们。例如, 根据需要可使用白金、金、银、铜、铁、锡、铝、铟等金属; 或含这些金属的合金; 以及二氧化硅、二氧化钛、氮化硅、氧化硅、氮氧化硅、氧化锆等无机物; 聚乙烯醇、氯乙烯、烃类高分子、含氟高分子等有机高分子保护元件, 根据需要可使用氧化钡、五氧化二磷、氧化钙等脱水剂或吸气剂与玻璃管或金属管等一起进行密封、或使用层压陶瓷层和聚合物得到的密封膜等进行密封。

下面更详细地说明本发明的发光元件。

本发明的发光元件中, 作为阳极的材料可以使用众所周知的那些, 可列举如, 氧化锡、氧化铟、氧化锡铟(ITO)、氧化锌铟(IZO)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、聚苯胺等导电性聚合物等。一般为了必须使光通过常使用透明电极，但通过不向基板一侧而是向基板上发出光的上发射方式等也可以使用不透明材料。

5           支撑该材料的基板也可使用以往公知的那些，可列举如，钠钙玻璃、无碱玻璃等。为了保持机械强度厚度需足够，0.5mm 以上的厚度即充分。关于玻璃的材质，由玻璃溶出的离子少的材质即可，优选无碱玻璃。也可以使用施加了  $\text{SiO}_2$  等的阻隔涂膜的市售的钠钙玻璃。另外，亦可使用玻璃以外的聚酯、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等由塑料等而得的基板。另外，上发射方式时，也可以使用基板上具有元件驱动电路的硅等半导体的 TFT 基板。

10

电极只要是可供给元件发光充分的电流即可，并无特定限定，从元件的电力消耗的观点来看优选低电阻。如  $300\ \Omega/\square$  以下的 ITO 透明电极，因有作为元件用电极的功能而可使用。现在由于可以提供  $10\ \Omega/\square$  左右的基板，因此优选采用更低电阻品。ITO 的厚度根据电阻值可以任意选择。通常使用 10 至 300nm 之间。例如 ITO 或 IZO 等透明电极的形成方法，无特定限定，可列举通常的电子束法、溅镀法、真空蒸镀法、化学反应法等。

15

20           阴极材料只要是能将电子有效注入到有机物层中的物质即可，并无特定限定。一般可列举，白金、金、银、铜、铁、锡、锌、铝、铟、铬、锂、钠、钾、钙、镁等。为了提高阴极的电子注入效率而提高元件特性，阴极优选使用锂、钠、钾、钙、镁等低功函数金属与铝或银等稳定金属的合金等，或采用该低功函数金属和上述稳定的金属层压的结构。其中，优选使用镁和银的合金或铝和锂的合金等。另外，层压结构的电极中也可以使用氟化锂这样的无机盐，大多使用氟化锂和铝依次层压的结构电极。另外，因不向基板一侧而是向基板上发出光，因此也可以使用在较低温下可以制膜的 ITO 或 IZO 等。

25

30

本发明发光元件的有机薄膜层结构，基本上可列举，a)空穴输送层/电子输送性发光层、b)空穴输送层/发光层/电子输送层、c)空穴输送性发光层/电子输送层、d)空穴输送层/发光层/空穴阻止层/电子输送层、e)空穴输送性发光层/空穴阻止层/电子输送层，以及f)上述a)至e)中分别于电子输送性发光层或电子输送层之后再赋予一层电子注入层的形式、g)上述a)至f)中分别于空穴输送层或空穴输送性发光层之前再赋予一层空穴注入层的形式、h)将上述各层的功能含在一层的单层形式(将用于上述a)至f)的物质混合为一层的形式)等。

关于使用材料，为发光材料时，可采用与主要在高分子材料中见到的双极性发光材料的组合的方法、或将构成上述所示各层的材料依各层顺序增减使用的方法。

本发明的发光元件中，至少在上述任何一层中含有上述该基本骨架化合物。

本发明中称“有机薄膜中含有具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物”时，不仅指该薄膜中含该化合物和其它物质的情况，亦包括该薄膜为由该化合物单独形成的情况。本发明中，有关该基本骨架化合物，在同样主旨的表达中，“有机薄膜中所含”或“有机薄膜中含有”的情况，如果无特别注释，均同上述一样的含意。因此上述表达中上述有机薄膜是指由该化合物单独所构成的情况和上述有机薄膜为该化合物和其它有机化合物，如下述所例示的现有发光元件用的薄膜中所使用的有机化合物等所构成的情况二者。

本发明中该基本骨架化合物是在本发明的发光元件中，作为通常的发光材料或空穴注入层的材料等使用。作为发光材料使用时，可用于主体或掺杂剂的任何一种。作为掺杂剂使用时可以用于任何一层，但通常适宜用于发光层、空穴输送层、电子输送层的一层或二层以上。

空穴输送层可以根据通常的方法，将空穴输送性物质单独或二种类以上的物质，在阳极上单层或多层层压，或根据需要，将二种类以上的物质适当混合后在阳极上单层或多层层压而形成。作为空穴输送性物质，只要是可以形成薄膜，且可以输送由阳极注入的空穴的化合物即可，并无特别限定。通常，可使用众所周知的物质，可列举如，  
5 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等三苯胺类；双(N-烯丙基咔唑)或双(N-烷基咔唑)类；吡唑啉衍生物、二苯乙烯类化合物、腈类化合物、噁二唑衍生物或卟啉衍生物所代表的杂环化合物；聚合物系，可以使用上述的空穴输送性物质如三苯胺类、咔唑类或噁二唑衍生物等  
10 为侧链结合的聚合物，优选使用聚碳酸酯或苯乙烯衍生物、聚乙烯咔唑、聚硅烷等。下面，说明空穴注入层。空穴注入层是指注入来自阳极的空穴时，为了提高阳极和空穴输送材料之间层的相互接合性，并提高空穴的注入特性而配置的层。另外，这些在作为空穴注入层功能范围内可混合使用上述的空穴输送材料等。该材料可例举先前一般使用的酞菁衍生物、噻吩衍生物、胍衍生物、芳香族胺衍生物(例如，  
15 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)-三苯胺(m-MTDATA)等星形胺类)；高分子系可列举如，聚苯撑亚乙烯基、聚亚噻吩基亚乙烯基或聚(乙二氧基噻吩)(PEDOT)等聚噻吩衍生物等材料。另外，本发明的该基本骨架化合物也适用作为空穴注入层。具有通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物，优选例如通式(3)或(4)所示的化合物。通过将该化合物用作空穴注入层，可使发光时的阈值电压降低、电力效率提高。由此而可得到元件的使用电力降低、稳定性提高的发光元件。

25 用于电子输送层的电子输送性材料，于赋予电场的电极间必须有效地输送来自负极的电子，故优选电子注入效率高且可将注入的电子有效输送的材料。因此要求电子亲和力大、且电子迁移率大、稳定性优越、在制造时及使用时不易生成成为阱(trap)的杂质的物质。满足这些条件的物质，本发明中可使用众所周知者，可列举如，三(8-羟基喹啉)铝络合物所代表的羟基喹啉衍生物金属络合物、托酚酮(Tropolone)  
30

金属络合物、二萘嵌苯衍生物、二萘嵌苯酮(perynone)衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、萘二甲酸衍生物、噁二唑衍生物、三唑衍生物、双苯乙烯基衍生物、吡嗪衍生物、菲咯啉衍生物、苯并噁唑衍生物、喹喔啉衍生物、蒽衍生物、咔唑衍生物等。但是，并不局限于此。这些电子输送材料可以单独使用，也可以将不同的电子输送材料层压或混合使用。

电子注入层是指于注入来自阴极的电子时，为了提高阴极和电子输送材料之间层的相互接合性，并提高电子的注入特性而配置的层。用于电子注入层的材料可以使用众所周知的物质，可使用上述阴极材料项中所述的氟化锂或氧化锂等无机盐、掺杂碱金属的有机层或含锂等碱金属的有机金属络合物等。

空穴阻止层是用于防止空穴由阴极侧流出到发光部分以外而发光效率降低的层，可发挥该功能的化合物即可作为空穴阻止性物质，使用时无特别限定。空穴阻止层可通过将该空穴阻止性物质单独或二种以上分别层压，或混合后层压而形成。空穴阻止性物质，优选红菲咯啉(bathophenanthroline)、二甲二苯菲络啉(バソキユプロイン, bathocuproin)等菲络啉衍生物、噻咯(シロール, silole)衍生物、羟基喹啉衍生物金属络合物、噻二唑衍生物、噻唑衍生物等。

发光层根据情况亦可称为具有强发光性的空穴输送层(空穴输送性发光层)或具有强发光性的电子输送层(电子输送性发光层), 通常由发光材料形成。这些可为单独的主体材料、或主体材料和掺杂剂的混合物。主体材料和掺杂剂材料, 可各自为一种类或多种的组合。掺杂剂材料既可以含在主体材料的全体中也可以含在其一部分中。掺杂剂材料既可以被层压也可以被分散。

30 本发明使用的该基本骨架化合物由于具有通过电能发光的性质，  
因此作为发光材料可有效的用于发光层中。即作为发光材料可用于发

光层的形成, 另外, 可含在发光性空穴输送层或发光性电子输送层中。另外, 通过在空穴输送层、电子输送层中将本发明的该基本骨架化合物作为掺杂剂用, 可以得到优越的发光元件。该基本骨架化合物优选上述通式(3)或(4)所示的化合物。

5

为进行鲜明的红色显示, 发光光谱的峰值波长为 580nm 以上 690nm 以下, 更优选在 600nm 以上 670nm 以下的范围内, 半值宽度优选为 100nm 以下。发光光谱优选为单一峰, 但根据情况亦有与其它峰重叠而产生多个极大点、或在峰底产生肩峰的情况。本发明中, 峰值波长定义为相当于发光中心波长的主峰的波长。

10

该基本骨架化合物为, 发光光谱的峰值波长约为 550nm 至 660nm 之间, 可作为橙色至红色的发光材料使用。特别适宜作为掺杂剂, 但也可以作为单独的发光材料使用。作为掺杂剂使用时, 为了得到色纯度进一步提高的红色发光亦可将该基本骨架化合物多种混合后使用。

15

另外, 本发明的发光元件可使用以往已知的一般掺杂剂材料。该基本骨架化合物作为掺杂剂使用时, 可以将其与一般的掺杂剂材料并用(如辅助掺杂剂等)。另外, 该基本骨架化合物在发光元件中作为掺杂剂以外的用途(如空穴注入层、发光层等)使用时, 可将一般的掺杂剂材料单独作为掺杂剂使用。

20

一般的掺杂剂, 具体可例举如, 双(二异丙基苯基)二萘嵌苯四羧酸酰亚胺等二萘嵌苯衍生物、二嵌萘苯酮衍生物、以乙酰丙酮衍生物或苯甲酰丙酮衍生物和菲咯啉衍生物等作为配体的 Eu 络合物等稀土元素类络合物、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对-二甲胺基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)及其类似物、镁酞菁、氯铝酞菁等金属酞菁衍生物、若丹明(rhodamine)化合物、脱氮杂黄素(deazaflavin)衍生物、香豆素衍生物、噁嗪(oxazine)化合物、方芳基鱈(squalilium)化合物、蒽酮紫化合物、尼罗红、5-氰基吡咯甲撑-BF<sub>4</sub> 络合物等吡咯甲撑(pyrromethene)衍生物

25

30



等。另外，可适当使用由铱或白金金属络合物所成的磷光材料的掺杂剂。但是，并不局限于这些。另外，将 2 种类的掺杂剂混合时，使用如红荧烯(rubrene)这样的辅助掺杂剂，来自主体色素的能量有效率的移动、可以得到色纯度提高的红色发光。任何情况下为了得到高亮度特性，优选掺杂量子收率高的物质(可将电能高效率转变为磷光或荧光等发光的物质)。

根据需要，使用的掺杂剂的量如果过多时会产生浓度消光现象，故通常相对于主体材料使用 20 质量%以下。优选 10 质量%以下，更优选 5 质量%以下。作为在发光层中将掺杂剂材料掺杂到主体材料的方法，可以是通过与主体材料的共同蒸镀法而形成的方法，但预先与主体材料混合后同时蒸镀的方法也可以。另外，也可以呈夹心(sandwich)状夹于主体材料中使用。这时，可与一层或二层以上主体材料层压。可以使用的主体材料，可使用如上述的电子输送性材料或空穴输送材料中所举的化合物(发光性化合物)等。优选的例子可举出，三(8-羟基喹啉)铝络合物为代表的羟基喹啉衍生物金属络合物、托酚酮金属络合物、二萘嵌苯衍生物、二萘嵌苯酮(perylene)衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、萘二甲酸衍生物、双苯乙烯基衍生物、吡嗪衍生物、菲络啉衍生物、苯并噁唑衍生物、喹啉衍生物、三苯胺类、双(N-烯丙基咔唑)或双(N-烷基咔唑)类、吡啶衍生物、二苯乙烯类化合物、蒽衍生物、腺类化合物、噻二唑衍生物、咔唑衍生物所代表的杂环化合物等。这些可以单独使用，但是将不同的材料层压或混合使用也可。

用于以上的空穴输送层、发光层、电子输送层、空穴输送性发光层、电子输送性发光层、空穴阻止层的材料均可以单独形成各层，也可以将其溶解或分散在作为高分子粘合剂的聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚苯乙烯磺酸、聚(N-乙烯基咔唑)、聚(甲基)(甲基)丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚砜、聚苯氧化物、聚丁二烯、烃树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚砜、聚酰胺、乙基溶纤剂、乙酸乙烯酯、ABS 树脂、聚氨酯树脂等溶剂可溶性树脂、或酚醛树脂、二甲苯树脂、石

油树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅氧树脂等固化性树脂等中而使用。

5       该基本骨架化合物可以作为发光材料使用，作为发光材料使用时，可列举如下述的元件结构。

10       在一般的导电性基板上，(a)配置空穴输送层，这里将本发明的化合物单独或作为掺杂剂与电子输送性的主体材料(发光材料的主体：以下同)一起层压、(b)配置空穴输送层，这里将本发明的化合物单独或作为掺杂剂与主体材料(空穴输送性、电子输送性或两性的化合物材料)一起层压，于其上形成电子输送层、(c)将本发明的化合物单独或作为掺杂剂与空穴输送性的主体材料一起层压，于其上形成电子输送层；等。当然也可以在这些元件中根据需要配置空穴注入层、电子注入层及空穴阻止层等。

15       该基本骨架化合物作为发光材料使用时，元件结构优选(b)的结构，另外，优选作为掺杂剂与主体材料(空穴输送性、电子输送性或两性的化合物材料)一起层压，作为薄膜的形成方法优选使用真空蒸镀的方法。

20       该基本骨架化合物，可以适合作为空穴注入材料使用。使用该化合物可降低发光时的阈值电压、提高电力效率。由此可获得元件的使用电力降低、稳定性提高的发光元件。

25       作为空穴注入材料使用时，可列举如，如下的元件结构。一般在导电性基板上，将该基本骨架化合物单独作为空穴注入材料层压。如上述，根据需要可将空穴输送层、发光层、电子输送层等的薄膜各自层压而形成有机层。当然根据需要亦可配置电子注入层及空穴阻止层等。另外，通过形成金属等电极可以得到本发明的发光元件。

30

本发明的有机薄膜的形成方法，可例举如，电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅镀、分子叠加法(分子積層法)或在溶剂或树脂等中溶解、分散后涂覆的方法(旋转涂覆、流延(cast)、浸涂等)、LB 法、喷墨法等，并无特定限定，通常，电阻加热蒸镀、电子束蒸镀在特性方面优选。本发明中如果考虑膜的均匀性等，则优选电阻蒸镀法。特别是多数的芳香族取代的衍生物由于存在化合物的位阻，通过真空蒸镀法可以得到整洁的膜。另外，由于该基本骨架化合物在有机溶剂中的溶解性良好，因此可将本发明的化合物溶解于溶剂后，用旋转涂覆法等进行薄膜化。

各层的厚度，由于层的结构或材料的电阻值而无法限定，通常选择在 0.5~5000nm 之间。其中，优选 1~1000nm、更优选 5~500nm。将本发明的化合物单独用于发光层时，膜厚度为 0.5~300nm，优选 1~100nm、更优选 3~30nm。将本发明的化合物作为掺杂剂用于发光层时，膜厚度视成为主体的材料而异，为 0.5~300nm，优选 1~200nm、更优选 3~100nm。这时使用量为主体的 0.01~50 质量%，通常为 0.1~20 质量%，优选约 0.2~约 5 质量%。

用于空穴注入层时的膜厚度为 0.5~300nm，优选 1~100nm、更优选 3~30nm。

本发明中，电能主要指直流电流，但也可以为脉冲(pulse)电流或交流电流。电流值及电压值虽然无特定限定，但考虑元件的电力消耗、寿命优选在尽可能低的能量下得到最大亮度。

该基本骨架化合物，例如通过与先前使用的蓝色至绿色的发光材料并用而可进行白色发光。优选的蓝色至绿色的发光材料，可例举如，蒽类化合物、二苯乙烯类化合物、喹啉类化合物等。并用的方法，可例举如，使使用上述蓝色至绿色或蓝色和绿色的发光材料的发光元件，与使用该基本骨架化合物的红色至橙色的发光元件同时发光的方

法，或将上述蓝色或蓝色和绿色的发光材料与该基本骨架化合物并用的白色发光的发光元件。后者的更佳形式为将上述蓝色至绿色或蓝色和绿色的发光材料作为主体材料，将该基本骨架化合物作为掺杂剂材料使用的方法。此时该基本骨架化合物的量通常为主体材料的 0.01 ~2 质量%，优选 0.1 ~1.0 质量%。通过这些可以平均化各发光材料的劣化程度而延长作为白色发光元件的寿命。

本发明的矩阵，显示用的像素以格子状配置的矩阵，以像素的集合表示文字或画像。用 1 至多个本发明的发光元件形成各自的像素。根据用途决定像素的形状、大小。如显示个人计算机、监视器、电视机的画像及文字时，通常使用一边为  $300\mu\text{m}$  以下的四角形或圆形的像素，在显示面板这样的大型显示器的情况下，使用一边为 mm 数量级的像素。单色显示时，排列相同颜色的像素即可，但彩色显示时，有必要并列红、绿、蓝的像素。该彩色显示，典型地为德尔塔(delta)类型和条纹(stripe)类型。该矩阵的驱动方法为逐线驱动方法(被动类型)或主动类型矩阵均可。逐线驱动方法，虽有结构简单的优点，但考虑动作特性时，主动类型矩阵的方法较优越，因此根据用途分别使用。

本发明的片段方式为，形成图案以显示预先确定的信息，使已确定的领域发光的方法。可例举如，数字钟表或温度计的时刻或温度的显示、声频设备或电磁炉(电磁調理器)等动作状态的显示、汽车面板的显示等。本发明的发光元件可使用于这些的发光面。

上述矩阵显示和片段显示可在同一个面板中共存。

本发明的发光元件也适宜用于背光。这时，既可以用于有色光的发出也可以用于白色光的发出。另外，也适宜用于照明。发出白色光者可如前述那样并用其它先前使用的蓝色至绿色的发光材料，通过各自同时发光而得到白色光。特别是用于背光或照明时，考虑现色性(color rendering)优选蓝色和绿色的发光材料并用，用于直视型的显示时，可

5 仅将蓝色至绿色的发光材料并用。背光主要以提高无自发光的显示装置的视认性为目的，用于液晶显示装置、钟表、声频设备、汽车面板、显示板、标志等。特别是在液晶显示装置中，用于以薄型化为课题的个人计算机的背光，先前方式因是由荧光灯或导光板所构成，因此薄型化困难，但使用本发明发光元件的背光则以薄型、轻量其特征。

10 本发明的发光元件，提供色纯度高的橙色或红色的发光，在低能下也具有充分的亮度。另外，通过并用先前使用的蓝色至绿色的发光材料，可以进行白色发光。

另外，通过使用具有本发明的基本骨架的化合物作为空穴注入层，发光时的阈值电压低，在低电压下即可进行元件驱动，因此可以提供电力效率、发光效率均高的发光元件。

15 另外，含本发明的基本骨架的化合物适宜用于有机电子系统，特别适宜作为有机 EL 用材料。通过本发明的制造方法可得到纯度佳的稠多环类化合物，另外，通过纯化容易提高纯度。另外，在优选方式中，在溶剂中进行反应，故大幅改善作业性。

## 20 实施例

下面，举实施例及比较例更详细说明本发明，但本发明并不局限于这些例子。实施例中，如无特别指定，“份”表示“质量份”、“%”表示“质量%”。

## 25 合成例 1

(表 1 中 No.3 的化合物的合成)

30 (1)在氮气氛下，将 3 份 4-乙基苯酚和 1.3 份氢氧化钾溶解于 60 份甲苯中，进行加热回流。搅拌 5 小时后，冷却，将析出的固体过滤。然后在氮气流下，将析出物和 2 份 1,5-二氯蒽醌及 0.6 份铜粉末溶解于 10 份 DMF 中，加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中，

将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用 2-乙氧基乙醇重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 1.8 份 1,5-双(4-乙基苯氧基)蒽醌中间体。

- 5           (2)将 0.5 份上述(1)中得到的中间体和 6 份无水氯化铝、0.7 份氢醌及 4.8 份氯化钠的混合物，在 180℃下加热搅拌 10 分钟、再于 160℃下加热搅拌 15 分钟。在得到的反应物中加入稀盐酸，将析出的固体过滤后用亚硫酸氢盐-氢氧化钠(5 质量%：7 质量%)水溶液洗涤。将得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.1 份目的化合物(No.3 的化合物)。该化合物的分子量为 414。
- 10

质量分析值：414(用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)

最大吸收( $3.3 \times 10^{-4}$ M, DMF 中)：507nm、542nm

- 15           激发波长为 566nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中)：585nm、609nm

## 合成例 2

(表 2 中 No.125 的化合物的合成)

- 20           (1)在氮气氛下，将 3.3 份苯硫酚和 1.9 份氢氧化钾溶解于 70 份甲苯中，进行加热回流。搅拌 4 小时后，冷却，将析出的固体过滤。然后在氮气流下，将析出物和 3.5 份 1,5-二氯蒽醌及 0.6 份铜粉末溶解于 20 份 DMF 中，加热回流 3 小时。所得反应液投入氢氧化钾水溶液中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用 2-乙氧基乙醇重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 3.1 份的中间体 1,5-双(苯硫基)蒽醌。
- 25

- 30           (2)将 1 份上述(1)中得到的中间体和 12 份无水氯化铝、1.2 份氢醌及 2.4 份氯化钠的混合物，在 130℃下加热搅拌 150 分钟。在得到的反应物中加入稀盐酸，将析出的固体过滤后用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。将得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到

0.1 份目的化合物(No.125 的化合物)。该化合物的分子量为 390。

质量分析值: 390

最大吸收( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中): 536nm

激发波长为 577nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中): 618nm

5

### 合成例 3

根据文献 J. Chem. Soc., (1956), 2652 所记载的方法合成 No.55 的化合物。

10           在配备搅拌器、温度计、回流冷凝器的 50ml 的 4 口烧瓶中, 加入 13.5 份无水氯化铝、2.7 份食盐、1 份实施例 1 的(1)中得到的 1,5-双(1-萘氧基)蒽醌, 在 180℃下加热搅拌 10 分钟, 再于 145℃下加热搅拌 15 分钟。在反应物中加入稀盐酸, 将析出的固体过滤, 用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化, 然后用  
15           甲苯析晶, 得到 0.1 份粉末。该化合物的分子量为 458。根据质量图谱, 检出目的物和氯化物副产物。以 C1 表示目的物中附加 1 分子氯的化合物、C1<sub>2</sub> 表示目的物中附加 2 分子氯的化合物, 在下列质量分析值后的括号中表示 (以下类同)。

质量分析值: 458、492(C1)、526(C1<sub>2</sub>)

20           熔点: 278 至 293℃

### 实施例 1

(根据本发明的制造法合成 No.55 的化合物)

25           (1)在氮气氛下, 将 50 份 1-萘酚和 17 份氢氧化钾溶解于 500 份甲苯中, 进行加热回流。搅拌 4 小时后, 冷却, 将析出的固体过滤。然后在氮气流下, 将得到的析出物和 24 份 1,5-二氯蒽醌及 7.2 份铜粉末溶解于 500 份 DMF 中, 加热回流 5 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中, 将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物, 将得到的固体用 2-乙氧基乙醇重结晶后、过滤、洗涤、干燥, 得到  
30           21 份 1,5-双(1-萘氧基)蒽醌中间体。

(2)在配备搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500ml 的 4 口烧瓶中，加入 84 份硫酸、126 份乙酸、21 份(1)中得到的中间体，在 135℃下加热搅拌 4 小时、反应液投入到 1.2l 冰水中搅拌 30 分钟后，将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 2 份目的化合物(化合物 No.55)。该化合物的分子量为 458。根据质量分析及  $^1\text{H-NMR}$  等确认生成纯度佳的目的物。

质量分析值：458

熔点：331 ~332℃

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 7.10 (d, 2H), 7.40 (dd, 2H), 7.52-7.65 (m, 6H), 7.84 (dd, 2H), 8.18 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 8.52 (dd, 2H)

最大吸收( $3.3 \times 10^{-4}\text{M}$ 、DMF 中): 572nm

激发波长为 587nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-4}\text{M}$ 、DMF 中): 607nm、641nm

#### 合成例 4

(No.51 的化合物的合成)

根据文献 J. Chem. Soc., (1956), 2652 所记载的方法合成 No.51 的化合物。

在配备搅拌器、温度计、回流冷凝器的 50ml 的 4 口烧瓶中，加入 13.5 份无水氯化铝、2.7 份食盐、1 份下列实施例 2 的(1)中得到的 1,5-双(2-萘氧基)蒽醌，在 180℃下加热搅拌 10 分钟、再在 145℃下加热搅拌 15 分钟。在反应物中加入稀盐酸，将析出的固体过滤，用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.1 份粉末。该化合物的分子量为 458。根据质量光谱，检出目的物和副产物氯化物。

质量分析值：458、492(C1)

#### 实施例 2



(根据本发明制造法合成 No.51 的化合物)

(1)在氮气氛下,将 50 份 2-萘酚和 17 份氢氧化钾溶解于 500 份甲苯中,进行加热回流。搅拌 4 小时后,冷却,将析出的固体过滤。然后在氮气流下,将析出物和 24 份 1,5-二氯蒽醌及 7.2 份铜粉末溶解于 500 份 DMF 中,加热回流 5 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中,将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物,将得到的固体用 2-乙氧基乙醇重结晶后、过滤、洗涤、干燥,得到 19 份 1,5-双(2-萘氧基)蒽醌中间体。

(2)在配备搅拌器、温度计、回流冷凝器的 30ml 的 4 口烧瓶中,加入 25 份甲磺酸、1 份(1)中得到的中间体,在 140℃下加热搅拌 5 小时、反应液投入到 200ml 冰水中搅拌 30 分钟后,将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化,然后用甲苯析晶,得到 0.1 份目的化合物。该化合物的分子量为 458。根据质量分析及  $^1\text{H-NMR}$  等确认产生纯度佳的目的物。

质量分析值: 458

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}), 7.09(\text{d}, 2\text{H}), 7.58(\text{d}, 2\text{H}), 7.31(\text{dd}, 2\text{H}), 7.41(\text{dd}, 2\text{H}), 7.51(\text{dd}, 2\text{H}), 7.59(\text{d}, 2\text{H}), 7.72(\text{d}, 2\text{H}), 8.01(\text{d}, 2\text{H}), 8.09(\text{d}, 2\text{H})$

最大吸收( $1.3 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF 中): 566nm

激发波长为 568nm 时的最大发光( $1.3 \times 10^{-5}\text{M}$ 、DMF 中): 606nm

与合成例 3 及合成例 4 相比较,实施例 1 及实施例 2 中得到的化合物为副产物少、纯度较佳的稠多环类化合物,另外,容易通过纯化提高纯度。此外,由于在溶剂中进行反应,故大幅改善作业性,也可以加大反应规模。

### 实施例 3

(表 1 中 No.9 的化合物的合成: 本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

(1)在氮气氛下,将 4.3 份 4-苯基苯酚和 1.5 份氢氧化钾溶解于 80 份甲苯中,进行加热回流。搅拌 5 小时后,冷却,将析出的固体过滤。

然后在氮气流下，将析出物和 2 份 1,5-二氯蒽醌及 0.6 份铜粉末溶解于 10 份 DMF 中，加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用 2-乙氧基乙醇重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 0.6 份 1,5-双(4-苯基苯氧基)蒽醌中间体。

(2)将 0.6 份得到的中间体和 6 份无水氯化铝、0.7 份氢醌及 1.2 份氯化钠的混合物，在 180℃下加热搅拌 10 分钟、再于 160℃下加热搅拌 15 分钟。在得到的反应物中加入稀盐酸，将析出的固体过滤后用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。将得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.1 份目的化合物(No.9 的化合物)。该化合物的分子量为 510。

质量分析值：510(用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定。以下同)

最大吸收( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中)：521nm、558nm

激发波长为 585nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中)：604nm、630nm

#### 实施例 4

(表 1 中 No.10 的化合物的合成：本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

在化合物 No.9 的合成中除了以 2-苯基苯酚替代 4-苯基苯酚以外，同实施例 3 一样进行合成，得到 3 份(1,5-双(2-苯基苯氧基)蒽醌)中间体，再使用 1 份得到的中间体以相同制造法得到 0.1 份目的化合物(No.10 的化合物。该化合物的分子量为 510。

质量分析值：510

最大吸收( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中)：518nm、554nm

激发波长为 581nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-4}$ M、DMF 中)：601nm、624nm

#### 实施例 5

(根据本发明的制造法的 No.39 的化合物的合成：本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

(1)在氮气氛下，将 1 份 2,4-二苯基苯酚和 0.8 份氢氧化钾溶解于 60 份甲苯中，进行加热回流。搅拌 5 小时后，冷却，将析出的固体过滤。然后在氮气流下，将所得析出物和 1 份 1,5-二氯蒽醌及 0.3 份铜粉末溶解于 10 份 DMF 中，加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用甲苯重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 1.3 份中间体。

(2)将 1.2 份得到的中间体加入到 30 份甲磺酸中，在 130℃下加热搅拌 3 小时。反应液投入到 100ml 冰水中搅拌 30 分钟后，将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.5 份目的化合物(No.39 的化合物)。

质量分析：M=662(mw=662)(用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)  
1H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS), 6.90 (d, 2H), 7.33-7.80 (m, 24H), 8.24 (d, 2H), 8.43 (d, 1H)

最大吸收( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中)：553nm

激发波长为 557nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中)：584nm

## 实施例 6

(根据本发明的制造法的 No.40 的化合物的合成：本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

(1)在氮气氛下，将 3.2 份 4-氟苯酚和 1.6 份氢氧化钾溶解于 40 份甲苯中，进行加热回流。搅拌 5 小时后，冷却，将析出的固体过滤。然后在氮气流下，将析出物和 1 份 1,5-二氯蒽醌及 0.5 份铜粉末溶解于 20 份 DMF 中，加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用甲苯重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 2 份中间体。

(2)将 1.5 份得到的中间体加入到 37 份甲磺酸中，在 140℃下加热

搅拌 4 小时。反应液投入到 200ml 冰水中搅拌 30 分钟后，将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.4 份目的化合物(No.40 的化合物)。

质量分析：M=394(mw=394)(用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)  
1H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS), 6.97(d, 2H), 7.01-7.08(m, 2H), 7.15-7.20(m, 2H), 7.42(dd, 2H), 7.90-7.95(m, 2H), 8.09(d, 2H)

最大吸收( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中): 552nm

激发波长为 553nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中): 580nm

#### 实施例 7

(根据本发明的制造法合成 No.97 的化合物: 本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

(1)在氮气氛下，将 5.2 份 4-氯-1-萘酚和 1.5 份氢氧化钾溶解于 50 份甲苯中，进行加热回流。搅拌 5 小时后，冷却，将析出的固体过滤。然后在氮气流下，将析出物和 1 份 1,5-二氯蒽醌及 0.5 份铜粉末溶解于 20 份 DMF 中，加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用甲苯重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 1.9 份中间体。

(2)将 1 份得到的中间体加入到 25 份甲磺酸中，在 150℃下加热搅拌 3 小时。反应液投入到 150ml 冰水中搅拌 30 分钟后，将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.2 份目的化合物(No.97 的化合物)。

最大吸收( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中): 580nm

激发波长为 582nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中): 607nm

#### 实施例 8

(根据本发明的制造法合成 No.43 的化合物: 本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

(1)在氮气氛下，将 13 份 4-溴苯酚和 4 份氢氧化钾溶解于 100 份甲苯中，进行加热回流。搅拌 5 小时后，冷却，将析出的固体过滤。

然后在氮气流下，将析出物和 5 份 1,5-二氯蒽醌及 2 份铜粉末溶解于 100 份 DMF 中，加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物，将得到的固体用甲苯重结晶后、过滤、洗涤、干燥，得到 2 份中间体。

5

(2)将 1 份得到的中间体加入到 25 份甲磺酸中，在 150℃下加热搅拌 2.5 小时。反应液投入到 100ml 冰水中搅拌 30 分钟后，将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.1 份目的化合物(No.43 的化合物)。

10

质量分析：M=516(mw=516)(用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)

最大吸收( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中)：553nm

激发波长为 555nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-5}$ M、DMF 中)：579nm

#### 实施例 9

15

(根据本发明的制造法合成 No.93 的化合物：本发明的化合物中通式(5)所示的化合物的例)

(1)在氮气氛下，将 4.5 份 4-氟-4'-羟基联苯、1.3 份氢氧化钾、1.7 份 1,4-二氯蒽醌溶解于 20 份 DMF 中，在 130℃下加热搅拌 3 小时。反应液投入到水中，将析出的固体过滤、洗涤、干燥，得到 2.6 份 1,4-双(4-(4'-氟苯基)苯氧基蒽醌)。

20

(2)将 2.6 份(1)中得到的 1,4-双(4-(4'-氟苯基)苯氧基蒽醌)加入到 60 份甲磺酸中，在 110℃下加热搅拌 3 小时。反应液投入到 200ml 冰水中搅拌 30 分钟后，将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化，然后用甲苯析晶，得到 0.2 份目的化合物(No.93 的化合物)。根据质量分析及  $^1\text{H-NMR}$  等确认产生纯度佳的目的物。

25

质量分析：M=546(mw=546)(用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 6.99 (d, 2H), 7.16 (dd, 4H), 7.35-7.64 (m, 12H), 8.19 (d, 2H), 8.55-8.36 (s, 2H)

30

## 实施例 10

(通式(15)的衍生物(中间体)及 No.126 的化合物的合成: 本发明的化合物中通式(6)所示的化合物的例)

5 (1)将 10 份 1,5-双(4-溴苯氧基)蒽醌、8 份氢氧化钾、9 份 4-甲基苯硫酚加入到 100 份 DMF 中, 在 110℃下加热搅拌 3 小时。冷却后, 将析出的固体过滤、洗涤、干燥, 得到 6.5 份(1,5-双(4-甲基苯硫基)蒽醌)中间体。

10 (2)将 6.5 份上述中间体和 73 份无水氯化铝、7.3 份氢醌及 15 份氯化钠的混合物, 在 130℃下加热搅拌 150 分钟。反应物中加入水, 将析出的固体过滤, 用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。将得到的固体用硅胶层析法纯化, 然后用甲苯析晶, 得到 1.6 份目的化合物(No.126 的化合物)。

15 质量分析:  $M=418(mw=418)$ (用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)  
 $^1H-NMR(CDCl_3, TMS)$ , 2.40(s, 6H), 7.06(d, 2H), 7.20-7.39(m, 6H), 7.71(d, 2H), 8.12(d, 2H)

最大吸收( $1.0 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 537nm

最大发光( $1.0 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 609nm

## 实施例 11

20 (No.129 的化合物的合成: 本发明的化合物中通式(6)所示的化合物的例)

25 将 10 份 1,5-双(2-甲基苯硫基)蒽醌和 112 份无水氯化铝、11 份氢醌及 24 份氯化钠的混合物, 在 130℃下加热搅拌 150 分钟。在反应物中加入水, 将析出的固体过滤, 用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。将得到的固体用硅胶层析法纯化, 然后用甲苯析晶, 得到 2.4 份目的化合物(No.129 的化合物)。

质量分析:  $M=418(mw=418)$ (用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)  
 $^1H-NMR(CDCl_3, TMS)$ , 2.80(s, 6H), 7.06(s, 2H), 7.19-7.37(m, 6H), 7.70(d, 2H), 8.13(d, 2H)

最大吸收( $1.0 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 537nm

30 最大发光( $1.0 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 610nm

## 实施例 12

(No.133 的化合物的合成: 本发明的化合物中通式(6)所示的化合物的例)

5           将 1 份 1,5-双(4-苯基苯硫基)蒽醌和 12 份无水氯化铝、7.3 份氢醌及 15 份氯化钠的混合物, 在 130℃下加热搅拌 150 分钟。在反应物中加入水, 将析出的固体过滤, 用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。将得到的固体用硅胶层析法纯化, 然后用甲苯析晶, 得到 0.2 份目的化合物(No.133 的化合物)。

10           质量分析:  $M=542(mw=542)$ (用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)  
          最大吸收( $1.1 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 555nm  
          最大发光( $1.1 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 637nm

## 实施例 13

15           (No.134 的化合物的合成: 本发明的化合物中通式(6)所示的化合物的例)

          将 1,5-双(2-苯基苯硫基)蒽醌份和 48 份无水氯化铝、4.8 份氢醌及 9.4 份氯化钠的混合物, 在 130℃下加热搅拌 150 分钟。在反应物中加入水, 将析出的固体过滤, 用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。  
20           将得到的固体用硅胶层析法纯化, 然后用甲苯析晶, 得到 0.9 份目的化合物(No.134 的化合物)。

          质量分析:  $M=542(mw=542)$ (用 Thermoquests 公司 SSQ-7000 测定)

$^1H-NMR(CDCl_3, TMS)$ , 7.30 (m, 2H), 7.41 (m, 4H), 7.49 (m, 6H), 7.67 (m, 6H), 7.90 (d, 2H), 8.21 (d, 2H)

25           最大吸收( $1.0 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 553nm  
          最大发光( $1.0 \times 10^{-5}M$ 、DMF 中): 635nm

## 实施例 14

          (根据本发明的制造法合成 No.311 的化合物: 本发明的化合物中通式(7)所示的化合物的例)

30

(1)在氮气氛下, 将 6 份 4-苯基苯酚和 1.8 份氢氧化钾溶解于 60 份甲苯中, 进行加热回流。搅拌 5 小时后, 冷却, 将析出的固体过滤。然后在氮气流下, 将得到的析出物和 2.5 份 1,4-二氯蒽醌及 0.9 份铜粉末溶解于 20 份 DMF 中, 加热回流 3 小时。反应液投入到氢氧化钾水溶液中, 将析出的固体过滤、洗涤、干燥。然后用甲苯除去无机物, 将得到的固体用 2-乙氧基乙醇重结晶后、过滤、洗涤、干燥, 得到 2 份 1,4-双(4-苯基苯氧基蒽醌)。

(2)将 2 份上述(1)中得到的 1,4-双(4-苯基苯氧基蒽醌)加入到 50 份甲磺酸中, 在 110℃下加热搅拌 3 小时。反应液投入到 200ml 冰水中搅拌 30 分钟后, 将析出的固体过滤、用亚硫酸氢盐-氢氧化钠水溶液洗涤。得到的固体用硅胶层析法纯化, 然后用甲苯析晶, 得到 0.1 份目的化合物(表 5 中 No.311 的化合物)。根据质量分析及  $^1\text{H-NMR}$  等确认产生纯度佳的目的物。

质量分析:  $M=510(mw=510)$ (用 Thermoquest 公司 SSQ-7000 测定)  
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}), 6.74(\text{s}, 2\text{H}), 7.15(\text{d}, 2\text{H}), 7.35-7.53(\text{m}, 10\text{H}), 7.57-7.64(\text{m}, 4\text{H}), 8.18(\text{d}, 2\text{H}), 8.55-8.63(\text{m}, 2\text{H})$

最大吸收( $3.3 \times 10^{-4}\text{M}$ 、DMF 中): 610nm

激发波长为 610nm 时的最大发光( $3.3 \times 10^{-4}\text{M}$ 、DMF 中): 646nm

## 20 实施例 15

(本发明化合物的热分析)

用差示扫描量热计(Differenncial scanning calorimetry: DSC)测定用于本发明元件的化合物的热分析。测定熔点及  $T_g$ (只限于可以测定的物质)。表 9 中表示测定数据。



表 9

化合物编号	Tg 点(°C)	熔点(°C)
1	74	265
2	90	282
9	118	234
10	124	287
40	—	345
41	—	354
43	—	373
51	162	265
55	115	331
93	—	343
95	121	277
96	162	291
99	163	296

5 结果中可以明确知道本发明的化合物，由于导入了卤原子或可以取代的脂肪族烃残基、可以取代的芳香族残基，因此熔点或 Tg 点上升。特别是通式(5)所示的化合物由于导入了卤原子、可以取代的芳香族残基而对热稳定。通式(6)所示的化合物由于导入了可以取代的脂肪族烃残基而对热充分稳定。因此适宜用于有机电子材料、特别是有机 EL 元件用的材料，有望提高耐久性等。

10

#### 实施例 16

(以 No.1 的化合物作为发光层使用的元件的制造及评价)

15 将 ITO 透明导电膜堆积 150nm 的玻璃基板(东京三容真空(株)制、 $14\ \Omega/\square$ 以下)切断成  $25\times 25\text{mm}$ ，进行蚀刻。将得到的基板用中性洗剂以超音波洗涤 10 分钟、用离子交换水超音波洗涤 5 分钟 $\times 2$  次、用丙酮超音波洗涤 5 分钟 $\times 2$  次、然后用异丙醇超音波洗涤 5 分钟 $\times 2$  次，

该基板在元件制造前用 UV-臭氧洗涤 10 分钟、设置在真空蒸镀装置内，排气至装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法，首先将作为空穴注入材料的铜酞菁蒸镀到 10nm 厚度、紧接着将作为空穴输送材料的 N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺( $\alpha$ -NPD)蒸镀到 50nm 厚度，形成空穴输送层。然后将作为发光材料的表 1 中 No.1 的化合物蒸镀到 30nm 厚度，形成发光层，接着将三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 30nm 厚度作为电子输送层。将 Mg-Ag(91: 9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极，制造  $2 \times 2$  mm 见方的发光元件。

该发光元件，在 16V 下得到  $90 \text{ cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。这时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为( $x=0.57$ 、 $y=0.41$ )(以下同)的红橙色。

#### 实施例 17

(以 No.1 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

将同实施例 16 一样进行处理的基板设置在真空蒸镀装置内，排气到装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法，首先将作为空穴输送材料的 N,N'-二苯基- N,N'- $\alpha$ -萘基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺( $\alpha$ -NPD)蒸镀到 50nm 厚度形成空穴输送层。然后使用作为发光材料主体的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)，并使用占主体 2.5%的作为掺杂剂的 No.1 的化合物，共蒸镀到 30nm 厚度，形成发光层。接着将三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 30nm 厚度作为电子输送层。然后将 Mg-Ag(91: 9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极，制造  $2 \times 2$  mm 见方的发光元件。该发光元件在 18V 下得到  $3320 \text{ cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。 $100 \text{ cd/m}^2$  时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.55、0.45)的橙色。(参照图 1)

#### 实施例 18

(以 No.3 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了以 No.3 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂使用, 制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 20V 下得到 432cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.55、0.45)的橙色。

5

#### 实施例 19

(以 No.9 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了以 No.9 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 16V 下得到 3480cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.62、0.37)的红橙色。

10

#### 实施例 20

(以 No.9 的化合物作为发光层使用的元件的制造及评价)

将同实施例 16 一样进行处理的基板设置在真空蒸镀装置内, 排气到装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法, 首先将作为空穴输送材料的 N,N'-二苯基- N,N'- $\alpha$ -萘基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺( $\alpha$ -NPD)蒸镀到 50nm 厚度形成空穴输送层。然后依序将作为发光材料的表 1 中 No.9 的化合物蒸镀到 30nm 厚度、将作为电子输送层的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 30nm 厚度。然后将 Mg-Ag(91:9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极, 制造 2×2mm 见方的发光元件。该发光元件, 在 18V 下得到 98cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。此时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.63、0.36)的红色。

15

20

25

#### 实施例 21

(以 No.55 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.55 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 17V 下得到 1220cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.65、0.35)的红色。

30

### 实施例 22

(以 No.51 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用合成例 4 中得到的 No.51 的化合物替代 No.1 的化合物  
5 作为发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光  
元件。该发光元件, 在 19V 下得到  $1230\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。  
100 $\text{cd/m}^2$  时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.63、0.36)的  
红色。

### 10 实施例 23

(以根据文献的制造方法得到的 No.51 的化合物作为发光层掺杂剂使用的  
元件的制造及评价)

除了使用合成例 4 中得到的 No.51 的化合物相对主体为 1%作为  
发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 22 一样制造发光元件。  
15 该发光元件, 在 16V 下得到  $4030\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。100 $\text{cd/m}^2$   
时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.61、0.37)的红色。

### 实施例 24

(以根据本发明的制造方法得到的 No.51 的化合物作为发光层掺杂剂使  
20 用的元件的制造及评价)

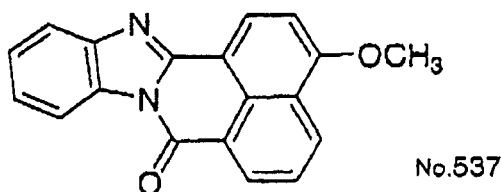
除了使用合成例 2 中得到的 No.51 的化合物相对主体为 1%作为  
发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 23 一样制造发光元件。  
该发光元件, 在 16V 下得到  $4320\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。100 $\text{cd/m}^2$   
25 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.64、0.36)的红色。

比较实施例 23 及实施例 24, 可知根据本发明制造方法合成的化  
合物, 在亮度的提高及发光色的红色化方面较佳。

### 实施例 25

30 (以 No.55 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用下式所示的 No.537 的化合物替代 AlQ3 作为发光材料的主体材料, 使用 No.55 的化合物替代 No.1 的化合物作为掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 15V 下得到  $233\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。这时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.66、0.34)的红色。



#### 实施例 26

(以 No.10 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用表 1 中 No.10 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 18V 下得到  $2400\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。 $100\text{cd/m}^2$  时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.62、0.38)的红橙色。

#### 实施例 27

(以 No.125 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.125 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 19V 下得到  $2810\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。 $100\text{cd/m}^2$  时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.64、0.36)的红橙色。

#### 实施例 28

(以 No.125 的化合物作为发光层使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.125 的化合物替代 No.9 的化合物作为发光层制造发光元件以外, 同实施例 20 一样制造发光元件。该发光元件, 在 17V 下得到  $136\text{cd/m}^2$  无暗斑的均匀发光。 $100\text{cd/m}^2$  时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.63、0.35)的红橙色。

## 实施例 29

(以 No.9 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

在同实施例 16 一样进行处理的基板上, 以电阻加热蒸镀法, 首先将作为空穴输送材料的 N,N'-二苯基-N,N'- $\alpha$ -萘基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺( $\alpha$ -NPD)蒸镀到 50nm 厚度形成空穴输送层。然后使用作为发光材料主体的 4,4'-双(二苯基亚乙烯基)-联苯(DPVBi), 并使用相对主体为 0.42%的 No.9 的化合物作为掺杂剂, 共蒸镀到 30nm 厚度形成发光层、然后将作为电子输送层的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 30nm 厚度。然后将 Mg-Ag(91: 9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极, 制造 2 × 2mm 见方的发光元件。该发光元件, 在 18V 下得到 13500cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。4500cd/m<sup>2</sup> 时的该发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.38、0.35)的白色。

## 实施例 30

15 (以 No.39 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.39 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂使其相对主体为 1%而制造发光元件以外, 同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件, 在 18V 下得到 22400cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.57、0.43)的橙色。

## 实施例 31

(以 No.40 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.40 的化合物替代 No.39 的化合物作为发光材料掺杂剂以外, 同实施例 30 一样制造发光元件。该发光元件, 在 15V 下得到 10200cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.59、0.41)的橙色。

## 实施例 32

30 (以 No.43 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.43 的化合物替代 No.39 的化合物作为发光材料掺杂剂以外，同实施例 30 一样制造发光元件。该发光元件，在 15V 下得到 8000cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.57、0.42)的橙色。

5

### 实施例 33

(以 No.97 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.97 的化合物替代 No.39 的化合物作为发光材料掺杂剂以外，同实施例 30 一样制造发光元件。该发光元件，在 16V 下得到 4420cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.63、0.35)的红色。

10

### 实施例 34

(以 No.126 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.126 的化合物替代 No.39 的化合物作为发光材料掺杂剂使其相对主体为 4 质量%制造发光元件以外，同实施例 30 一样制造发光元件。该发光元件，在 16V 下得到最高亮度 2920cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.65、0.35)的红色。

15

20

### 实施例 35

(以 No.129 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.129 的化合物替代 No.126 的化合物作为发光材料掺杂剂以外，同实施例 34 一样制造本发明的发光元件。该发光元件，在 16V 下得到最高亮度 3320cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.65、0.35)的红色。

25

### 实施例 36

(以 No.133 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.133 的化合物替代 No.126 的化合物作发光材料掺杂

30

剂使其相对主体为 1.5%进行共蒸镀以外，同实施例 34 一样制造本发明的发光元件。该发光元件，在 17V 下得到最高亮度 3160cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.65、0.34)的红色。

5

### 实施例 37

(以 No.134 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.134 的化合物替代 No.126 的化合物作为发光材料掺杂剂使其相对主体为 3%进行共蒸镀以外，同实施例 34 一样制造本发明的发光元件。该发光元件，在 18V 下得到最高亮度 1740cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.66、0.34)的红色。

10

### 实施例 38

(以 No.311 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 No.311 的化合物替代 No.1 的化合物作为发光材料掺杂剂，制造发光元件以外，同实施例 17 一样制造发光元件。该发光元件，在 18V 下得到最高亮度 887cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.65、0.34)的红色。

15

### 实施例 39

(以 No.10 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

将同实施例 16 一样进行处理的基板设置在真空蒸镀装置内，排气到装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$ Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法，将作为空穴输送材料的 N,N'-二萘基- N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺( $\alpha$ -NPD)蒸镀到 50nm 厚度，形成空穴输送层。然后在发光材料中以 4,4'-双(9-咔唑基)-联苯作为主体、以相对主体为 3%的 No.10 的化合物作为掺杂剂，共蒸镀到 30nm 厚度形成发光层。接着将作为电子输送层的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 30nm 厚度。将 Mg-Ag(91:9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极，制造 2×2mm 见方的发光元件。

20

25

30



该发光元件, 在 16V 下得到 2290cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.54、0.44)的黄色。

#### 实施例 40

5 (以 No.10 的化合物作为发光层掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了使用 9,10-双(2-萘基)蒽替代 4,4'-双(9-咔唑基)-联苯作为发光材料主体, 制造发光元件以外, 同实施例 39 一样制造发光元件。该发光元件, 在 15V 下得到 5400cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。这时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.56、0.44)的橙色。

10

#### 实施例 41

(以 No.10 的化合物作为空穴输送性发光层的掺杂剂使用的元件的制造及评价)

15 将同实施例 16 一样进行处理的基板设置在真空蒸镀装置内, 排气到装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$ Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法, 以 N,N'-二苯基- N,N'- $\alpha$ -萘基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺( $\alpha$ -NPD)作为空穴输送性发光层的主体,以相对主体为 3%的 No.10 的化合物作为掺杂剂, 共蒸镀到 50nm 厚度, 形成空穴输送性发光层。接着将作为电子输送层的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 60nm 厚度。然后将 Mg-Ag(91: 9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极, 制造 2×2mm 见方的发光元件。该发光元件, 在 17V 下得到 15400cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发光。100cd/m<sup>2</sup> 时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.55、0.45)的黄橙色。

20

#### 25 实施例 42

(以 No.10 的化合物作为空穴输送性发光层的掺杂剂使用的元件的制造及评价)

除了以相对主体为 50%的 No.10 的化合物作为空穴输送性发光层的掺杂剂, 共蒸镀形成空穴输送性发光层以外, 同实施例 41 一样制造发光元件。该发光元件, 在 16V 下得到 2280cd/m<sup>2</sup> 无暗斑的均匀发

30

光。100cd/m<sup>2</sup>时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.62、0.37)的橙色。

5 确认本发明的化合物具有作为空穴输送性发光层的掺杂剂的功能。

#### 实施例 43

(以 No.1 的化合物作为空穴输送层兼发光层使用的元件的制造及评价)

10 将同实施例 16 一样进行处理的基板设置在真空蒸镀装置内，排气到装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$ Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法，将作为空穴输送兼发光层的表 1 中 No.1 的化合物蒸镀到 40nm 厚度，将作为电子输送层的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 60nm 厚度。然后将 Mg-Ag (91: 9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极，制造 2×2mm 见方的发光元件。该发光元件，在 15V 下得到 546cd/m<sup>2</sup>无暗斑的均匀  
15 发光。100cd/m<sup>2</sup>时的发光色在 XYZ 表色系色度坐标中表示为(0.64、0.35)的红色。

确认本发明的化合物具有作为空穴输送层兼发光层的功能。

#### 20 实施例 44

(以 No.1 的化合物作为空穴注入材料使用的元件的制造及评价)

将同实施例 16 一样进行处理的基板设置在真空蒸镀装置内，排气到装置内的真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$ Pa 以下为止。通过电阻加热蒸镀法，将作为空穴注入材料的 No.1 的化合物蒸镀到 10nm 厚度，然后将作为  
25 空穴输送材料的 N,N'-二萘基- N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺( $\alpha$ -NPD)蒸镀到 50nm 厚度，形成空穴输送层。接着将作为电子输送性发光层的三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)蒸镀到 60nm 厚度。然后将 Mg-Ag(91: 9%)合金蒸镀到 200nm 厚度形成阴极，制造 2×2mm 见方的发光元件。该发光元件，在 14V 下得到 15000cd/m<sup>2</sup>无暗斑的均匀发光。电流效率为 100mA/ cm<sup>2</sup>时示为 3.44cd/A、电流效率为 10mA/cm<sup>2</sup>时示为 1.51lm/  
30

W。另外，发光亮度为 1cd/m<sup>2</sup> 以上时阈值电压为 4.5V。(参照第 2 图)

实施例 45~实施例 50

5 同实施例 44 一样制造发光元件。空穴注入层使用表中所示的化合物替代实施例 44 的 No.1 化合物。结果示于表 9。其中，电流效率(cd/A)为 100mA/cm<sup>2</sup> 时的值，另外，阈值电压(V)表示为发光亮度为 1cd/m<sup>2</sup> 以上时的电压、电力效率(1m/W)为 10mA/cm<sup>2</sup> 时的值。

比较例 1、2

10 同实施例 1 一样制造发光元件。在比较例 1 中空穴注入层使用铜酞菁替代实施例 1 的 No.1 化合物，比较例 2 中没有设置空穴注入层。结果示于表 9。

表 9

实施例	化合物编号	电流效率	阈值电压	电力效率
44	1	3.4	4.5	1.5
45	2	3.4	5.3	1.3
46	9	3.1	5.3	1.3
47	39	3.4	5.0	1.3
48	40	3.2	3.3	1.5
49	126	3.3	4.8	1.4
50	129	3.1	4.8	1.3
比较例	化合物	电流效率	阈值电压	电力效率
1	铜酞菁	3.0	5.5	1.2
2	无	3.0	7.2	1.1

15 根据实施例及比较例，可知通过使用本发明的化合物，可降低阈值电压、提高电力效率。由此可以得到使用电力降低、稳定性提高的发光元件。

[产业上的利用可能性]

5 使用本发明的化合物而得到的发光元件，可赋予色纯度高的橙色或红色的发光，于低能量下也具有充分的亮度。另外，可以提供可以在低电压下进行元件驱动，发光效率高的发光元件。另外，用于本发明的上述化合物可提供成膜性良好、具有实用稳定性及寿命的发光元件。

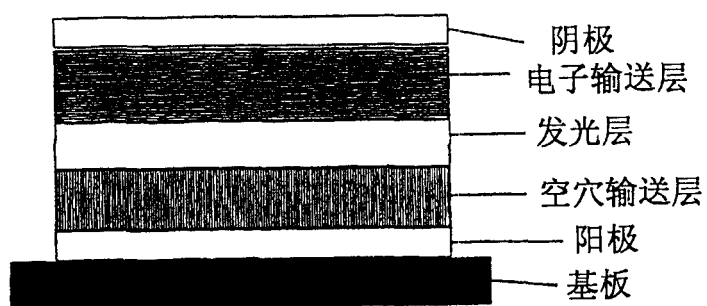


图1

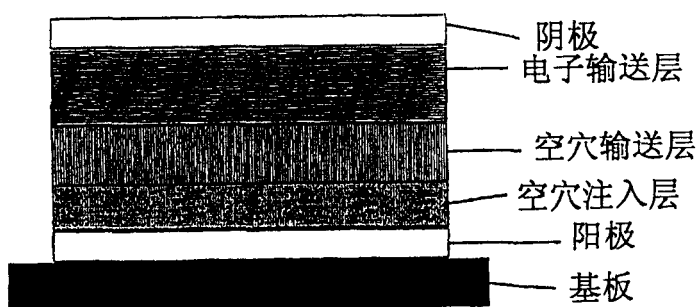


图2

专利名称(译)	发光元件、其中使用的稠多环类化合物及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN1738887A</a>	公开(公告)日	2006-02-22
申请号	CN200480002186.9	申请日	2004-01-16
[标]申请(专利权)人(译)	日本化药有限公司		
申请(专利权)人(译)	日本化药株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日本化药株式会社		
[标]发明人	池田征明 仓田高明 土田哲平 安达千波矢		
发明人	池田征明 仓田高明 土田哲平 安达千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07D493/06 C07D495/06		
代理人(译)	杨青		
优先权	2003181925 2003-06-26 JP 2003009304 2003-01-17 JP 2003172896 2003-06-18 JP 2003166799 2003-06-11 JP 2003382625 2003-11-12 JP 2003305338 2003-08-28 JP		
其他公开文献	CN100366623C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

在阳极和阴极之间形成含发光层的有机薄膜，通过电能发光的发光元件，其特征在于，该元件至少含有具下述通式(1)或(2)所示基本骨架的化合物。通过使用本发明的稠多环类化合物，可以提供高色纯度且高亮度、高效率的发光元件。

