

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810188631.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 1 日

[11] 公开号 CN 101469265A

[22] 申请日 2008.12.25

[21] 申请号 200810188631.5

[30] 优先权

[32] 2007.12.25 [33] JP [31] 2007-332578

[32] 2008.11.10 [33] JP [31] 2008-287552

[71] 申请人 财团法人山形县产业技术振兴机构

地址 日本山形县山形市

[72] 发明人 小田敦 堀内贵行 木村昌人

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 蔡晓菡 李平英

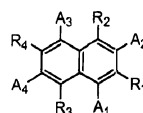
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 4 页

[54] 发明名称

有机电致发光材料及使用该有机电致发光材料的元件

[57] 摘要

本发明涉及有机电致发光材料及使用该有机电致发光材料的元件。在一对电极间具有含有发光层的 1 层或多层有机层的有机 EL 元件中,上述有机层的至少 1 层单独或以混合物的形式含有右述通式(1)所示的化合物,(其中, $R_1 \sim R_4$ 选自氢、烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基中,为相同或各自不同的基团。 $A_1 \sim A_4$ 选自取代或未取代的苯基、5 或 6 元的取代或未取代的杂环基中,为相同或各自不同的基团)。



... (1)

1. 下述化学式 1 所示的通式表示的有机电致发光材料，

[化 1]



其中， $R_1 \sim R_4$ 选自氢、烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基中，为相同或各自不同的基团， $A_1 \sim A_4$ 选自取代或未取代的苯基、5 或 6 元的取代或未取代的杂环基中，为相同或各自不同的基团。

2. 有机电致发光元件，其为在一对电极间具有含有发光层的 1 层或多层有机层的有机电致发光元件，其特征在于，所述有机层的至少 1 层单独或以混合物的形式含有权利要求 1 所述的有机电致发光材料。

3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光元件，其特征在于，所述有机层的至少 1 层为含有作为基质材料的权利要求 1 所述的有机电致发光材料和作为客体材料的荧光或磷光性材料的发光层。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的有机电致发光元件，其特征在于，所述电极为在透明基板上形成透明导电性薄膜而成的。

有机电致发光材料及使用该有机电致发光材料的元件

技术领域

本发明涉及用于得到色纯度优异的蓝色发光的含有新型萘衍生物的有机电致发光材料以及使用该材料的有机电致发光元件（以下称为有机 EL 元件）。

背景技术

有机 EL 元件为以有机化合物为发光材料的自发光型元件，由于可以以高速度发光，适于活动图像的显示，此外元件结构简单，具有可以使显示面板薄型化等特性。由于具有这种优异的特性，有机 EL 元件作为携带电话、车载用显示器在日常生活中日益普及。

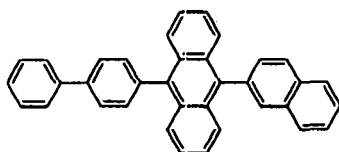
此外，利用与 LED 不同、可以进行面发光，薄型且轻量的特性，作为照明面板光源的技术开发得到发展。

上述有机 EL 元件，通过在基质（ホスト）中掺杂微量的发光色素，实现发光的高效率化。因此，基质材料在得到高效率的有机 EL 元件上是重要的。

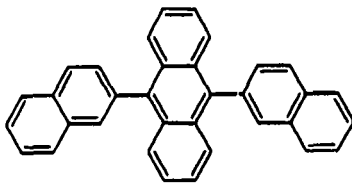
特别是为了得到显色性高的白色发光元件，可以有效地从蓝色发光色素得到蓝色发光的基质材料是必不可少的。

作为以往已知的蓝色发光用基质材料，例如已知下述（化 1）、（化 2）所示的蒽衍生物、下述（化 3）所示的二苯乙烯基亚芳基衍生物、下述（化 4）所示的萘衍生物等（例如参照日本特开平 11-312588 号公报、日本特开 2005-222948 号公报、日本特开平 2-247278 号公报、J.Shi.et al., Applied Physics Letters, 80（17）.p.3201）。

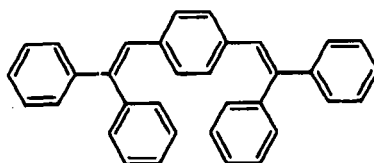
[化 1]



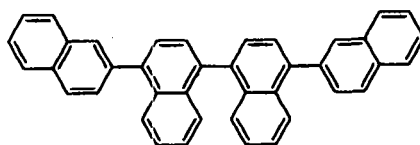
[化 2]



[化 3]



[化 4]



但是，上述日本特开平 11-312588 号公报、日本特开 2005-222948 号公报、日本特开平 2-247278 号公报、J.Shi.et al., Applied Physics Letters, 80 (17) .p.3201 中记载的材料发蓝绿色、淡蓝色的光，作为基质材料使用时，难以得到高显色性的白色发光元件所要求的色纯度高的蓝色发光。

发明内容

本发明是为了解决上述技术问题而提出的，其目的在于，提供可以使色纯度优异的蓝色发光材料发光的新型有机 EL 材料以及使用该有机 EL 材料的有机 EL 元件。

本发明的有机 EL 材料用下述通式 (1) 表示。

[化 5]



上述通式(1)中, R₁~R₄选自氢、烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基中,为相同或各自不同的基团。A₁~A₄选自取代或未取代的苯基、5或6元的取代或未取代的杂环基中,为相同或各自不同的基团。

通过使用这样的化合物作为有机 EL 材料,可以得到作为发光域(発光域)有用,色纯度优异的蓝色发光。

此外,本发明的有机 EL 元件为在一对电极间具有含有发光层的 1 层或多层有机层的有机 EL 元件,其特征在于,上述有机层的至少 1 层单独或以混合物的形式含有上述有机 EL 材料。

通过使用上述本发明的有机 EL 材料,可以构成呈现出色纯度优异的蓝色发光的元件。

上述有机 EL 元件中,优选上述有机层的至少 1 层为含有作为基质材料的上述有机 EL 材料、作为客体材料的荧光或磷光性材料的发光层。

此外,上述电极优选为在透明基板上形成透明导电性薄膜而成的。

如上所述,根据本发明的有机 EL 材料,为了得到色纯度优异的蓝色发光,通过使用该有机 EL 材料,可以提供高显色性的白色发光元件。

因此,本发明的有机 EL 元件,近年期待应用于要求更优异的颜色再现性的 OA 计算机用或壁挂电视机用的平板显示器,进而照明仪器、复印机的光源、液晶显示器或计量仪器类的背光源等利用作为面发光体的特征的光源、显示板、标识灯中。

附图说明

图 1 为 TMN1357 的荧光光谱图。

图 2 为 N20 的荧光光谱图。

图 3 为实施例 2 的有机 EL 元件的层结构的截面示意图。

图 4 为实施例 2 的有机 EL 元件的发光光谱图。

图 5 为比较例 2 的有机 EL 元件的发光光谱图。

图 6 为实施例 3 的有机 EL 元件的发光光谱图。

图 7 为比较例 3 的有机 EL 元件的发光光谱图。

具体实施方式

以下对本发明进行更具体的说明。

本发明的有机 EL 材料为上述通式 (1) 所示的化合物。

该萘衍生物为得到色纯度优异的蓝色发光的新型化合物，若使用该化合物则可以提供高显色性的白色发光元件。

上述通式 (1) 中， $R_1 \sim R_4$ 选自氢、烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基中，为相同或各自不同的基团。此外， $A_1 \sim A_4$ 选自取代或未取代的苯基、5 或 6 元的取代或未取代的杂环基中，为相同或各自不同的基团。

上述取代基中，烷基例如表示甲基、乙基、丙基、丁基等饱和脂肪族烃基，可以为直链状，也可以为支链状。

环烷基例如表示环己基、降冰片基（ノルボルニル基）、金刚烷基等饱和脂环烃基，可以未取代，也可以被取代。

烷氧基例如表示甲氧基等通过醚键的（エーテル結合を介した）饱和脂肪族烃基，可以为直链状的，也可以为支链状的。

环烷氧基例如表示环己基等通过醚键的环状饱和脂肪族烃基，可以未取代，也可以被取代。

芳氧基例如表示苯氧基等通过醚键的芳香族烃基，芳香族烃基可以未取代，也可以被取代。

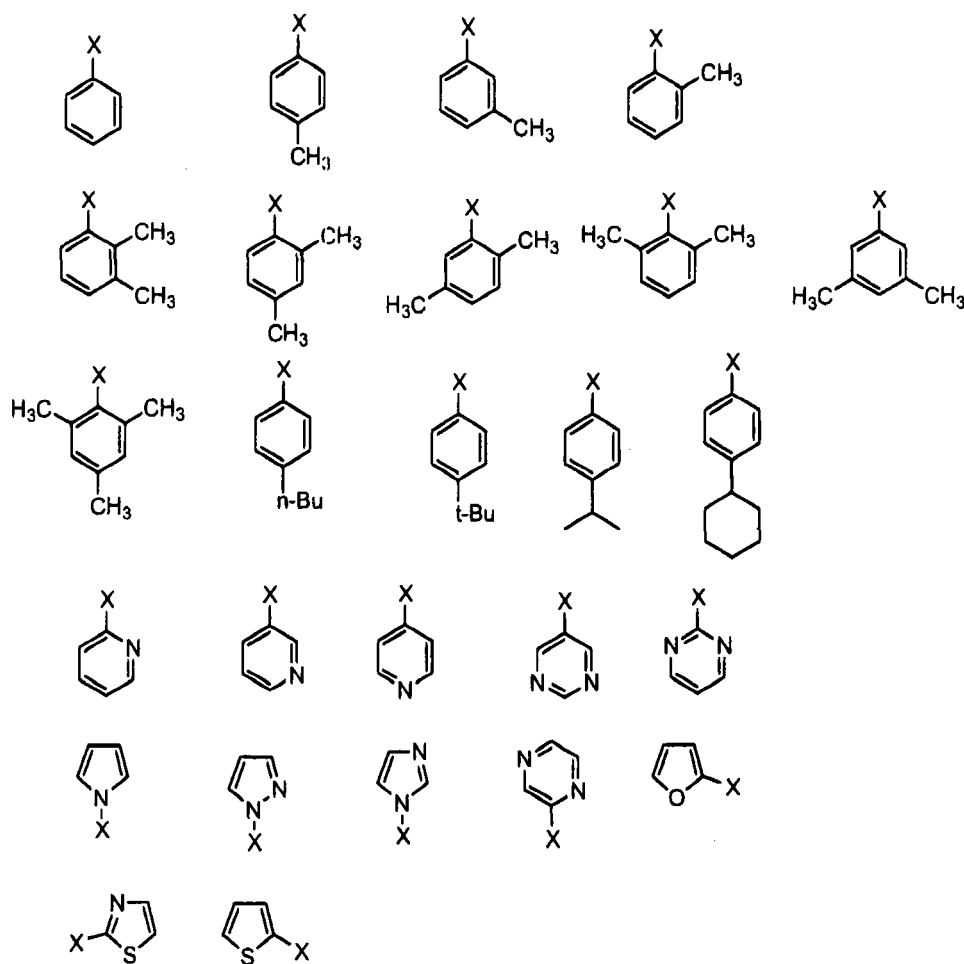
取代的苯基表示被烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基取代的苯基。

杂环基表示除了碳之外还含有氮、硫或氧中的任意一种作为环构成元素的基团。可以举出例如，噁唑、噁二唑、噻唑、噻二唑、呋喃、呋咱、噻吩、吡喃、噻喃、吡咯、吡唑、咪唑啉、咪唑、吡嗪、吡啶、哒嗪、嘧啶、三唑、三嗪等，可以未取代，也可以被取代。

以下，举出上述通式 (1) 所示的化合物中，键合于 $A_1 \sim A_4$ 中任意一个的取代基的具体例子。在下述 (化 6) 所示的取代或未取代的苯基、5 或 6 元的取代或未取代的杂环基中，X 表示与萘环的键合位置、即 $A_1 \sim$

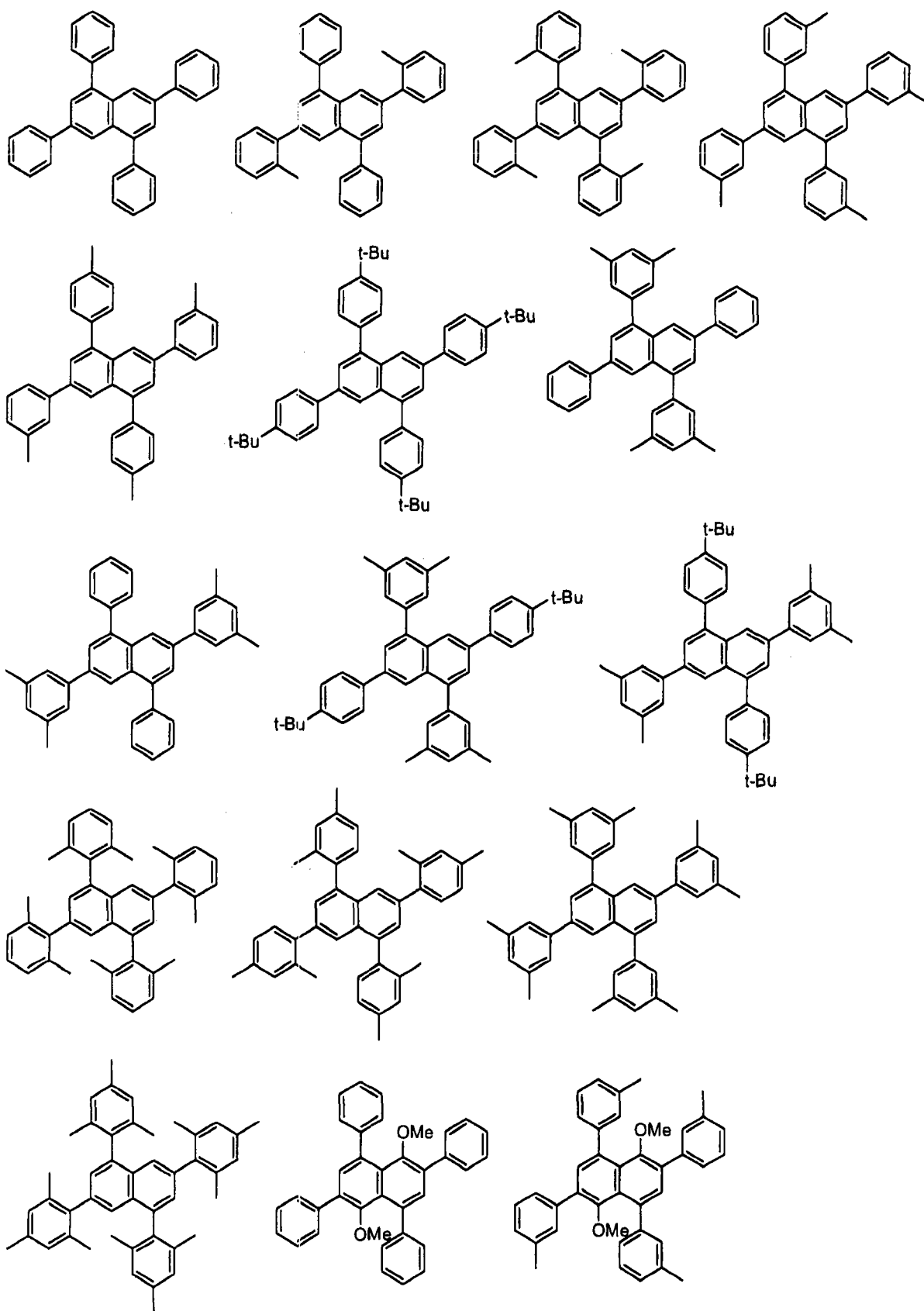
A₄ 中的键合位置。

[化 6]

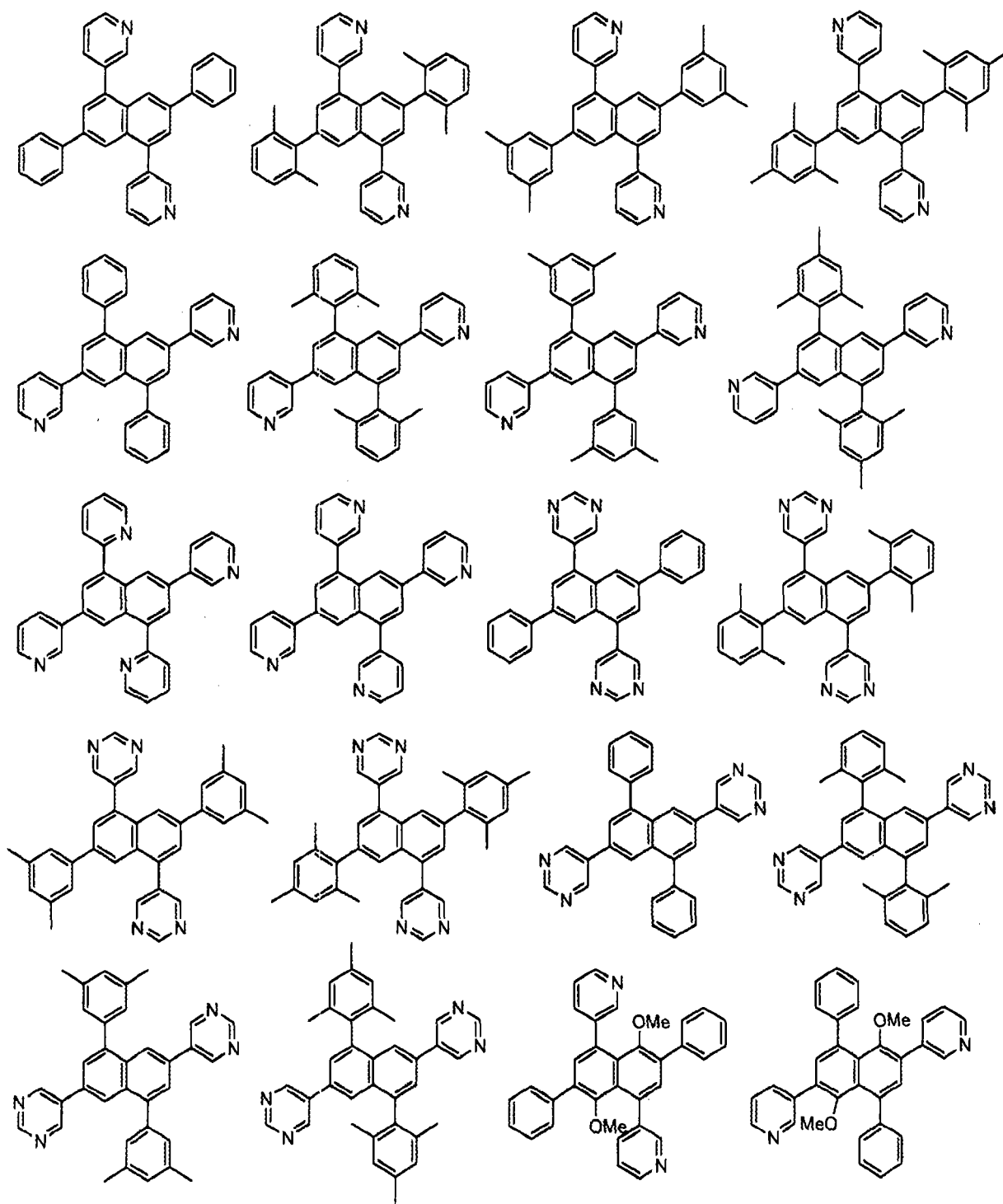


进一步地，以下举出上述通式（1）所示的化合物中的具体化合物的结构。

[化 7]

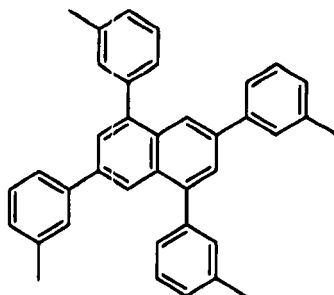


[化 8]



上述（化7）、（化8）所举出的化合物中，特别举出下述（化9）所示的1,3,5,7-四甲基苯基萘（以下简称为TMN1357）作为代表。

[化 9]



上述通式(1)所示的化合物可以通过以往公知的合成反应来合成。

例如,以二氨基取代萘为原料,通过桑德迈尔反应将氨基置换为规定的卤基。对得到的卤二取代物,在过渡金属粉末(优选为铁粉)的存在下溴化卤取代基的间位,得到溴化合物(臭素体)。

然后,通过该溴化合物与对应的偶联剂的使用 Ni、Pd 等过渡金属催化剂进行的偶联反应,合成上述通式(1)所示的萘衍生物。

此时,通过适当选择桑德迈尔反应时的卤基,可以在使用 Ni、Pd 等过渡金属催化剂进行的偶联反应中,合成非对称的上述通式(1)所示的化合物。

对原料不特别限定,除了上述举出的萘的二氨基体(ジアミノ体)之外,还可以使用二卤体(ジハロゲン体)、二羟基体(ジヒドロキシ体)、二烷氧基体(ジアルコキシ体)等。

此外,使用第尔斯-阿尔德反应,也可以合成上述通式(1)所示的化合物。

具有含有上述得到色纯度优异的蓝色发光的有机 EL 材料的层的本发明的有机 EL 元件,为在电极之间层叠 1 层或多层有机层的结构,具体地说,可以举出第 1 电极/发光层/第 2 电极、第 1 电极/空穴输送层/发光层/电子输送层/第 2 电极、第 1 电极/空穴输送层/发光层/第 2 电极、第 1 电极/发光层/电子输送层/第 2 电极等结构。

进一步地,可以形成还含有空穴注入层、空穴输送发光层、电子注入层、电子输送发光层等的公知的叠层结构。

本发明的有机 EL 元件的电极优选为在透明基板上形成透明导电性薄膜而成的电极。

上述基板形成有机 EL 元件的支撑体,基板一侧为发光面时,优选

使用对于可见光具有透光性的透明基板。透光率优选为 80%以上,更优选为 85%以上。进一步优选为 90%以上。

作为上述透明基板,通常使用 BK7、BaK1、F2 等光学玻璃、石英玻璃、无碱玻璃、硼硅酸玻璃、硅铝酸玻璃等玻璃基板,PMMA 等丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、聚醚磺酸酯(ポリエーテルスルホネート)、聚苯乙烯、聚烯烃、环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯等的聚合物基板。

上述基板的厚度通常为 0.1~10mm 左右,但是考虑到机械强度、重量等,优选为 0.3~5mm,更优选为 0.5~2mm。

此外,本发明中,优选在上述基板上设置第 1 电极。该第 1 电极通常为阳极,通过功函数大(4eV 以上)的金属、合金、导电性化合物等构成,优选在上述透明基板上以透明电极的形式形成。

该透明电极通常使用氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌、氧化锌等金属氧化物,特别是从透明性或导电性等方面考虑,优选使用 ITO。

该透明电极的膜厚,为了确保透明性和导电性,优选为 80~400nm,更优选为 100~200nm。

阳极的形成通常通过溅射法、真空蒸镀法等进行,优选以透明导电性薄膜的形式形成。

另一方面,上述阳极为第 1 电极时,与其对置的第 2 电极的阴极通过功函数小(4eV 以下)的金属、合金、导电性化合物构成。可以举出例如,铝、铝-锂合金、镁-银合金等。

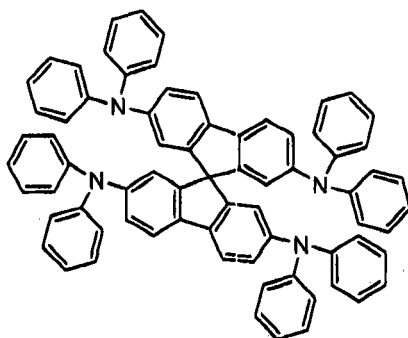
上述阴极的膜厚优选为 10~500nm,更优选为 50~200nm。

上述阳极和阴极可以通过溅射法、离子镀法或蒸镀法等通常使用的方法成膜来形成。

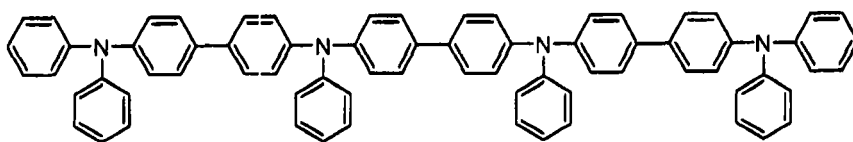
对上述空穴注入层、空穴输送层、空穴输送性发光层中使用的材料不特别限定,可以从公知的材料中适当选择使用。

具体地说,可以举出双(二(对甲苯基)氨基苯基)-1,1-环己烷(通称: TAPc)、Spiro-TPD(化 10)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(通称: TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(通称: α -NPD)、TPTE(化 11)、星型胺类(スターバーストアミン類)(化 12)、苯乙烯基胺类(化 13)等芳基胺衍生物。

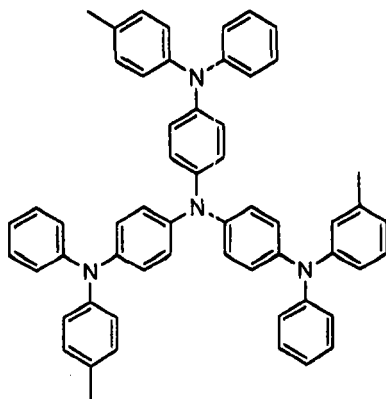
[化 10]



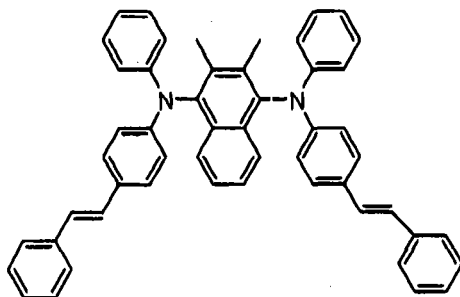
[化 11]



[化 12]

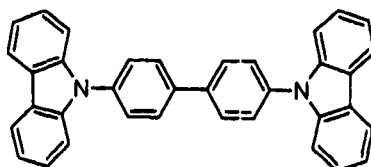


[化 13]

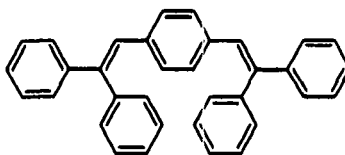


此外,也可以使用双(N-芳基咔唑)(化14)、双(N-烯基咔唑)、双(N-烷基咔唑)等咔唑衍生物,吡啶啉衍生物,(化15)、(化16)、(化17)等苯乙烯基化合物以及其衍生物。

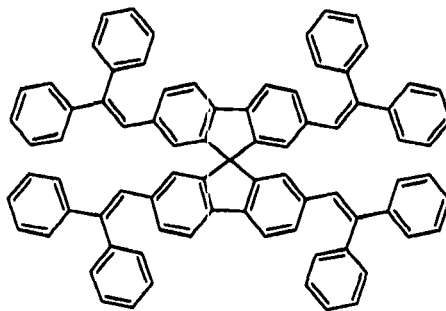
[化 14]



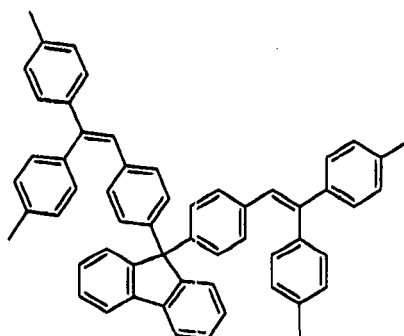
[化 15]



[化 16]

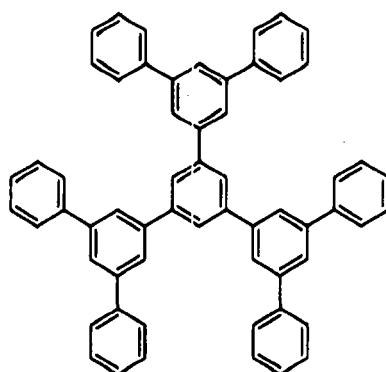


[化 17]

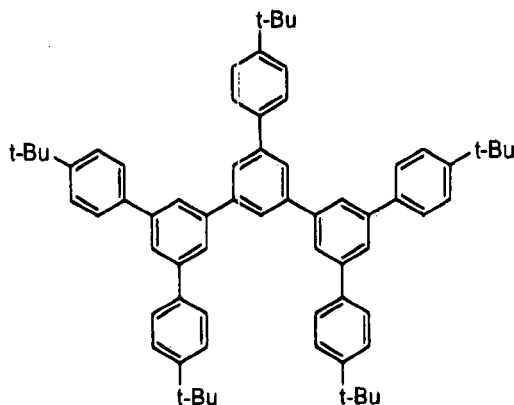


此外,还可以使用蒽、苯并菲(triphenylene)、二萘嵌苯、萘、芘、晕苯、蒎、并四苯、丁省、菲等稠合多环芳香族烃化合物以及它们的衍生物,对三联苯、四联苯、间亚苯基(m-フェニレン)(化18)、(化19)等多环化合物以及它们的衍生物。

[化18]



[化19]



进一步地,作为空穴注入层、空穴输送层、空穴输送性发光层,可以使用将上述有机化合物分散在聚合物、低聚物或树枝状大分子中得到的材料,或聚合物化、低聚物化或树枝状大分子化得到的材料。

此外,也可以使用聚对苯乙炔(ポリパラフェニレンビニレン)、聚芴或其衍生物等所谓的 π 共轭聚合物,以聚(N-乙烯基吡唑)为代表的空穴输送性非共轭聚合物,以聚硅烷类为代表的 σ 共轭聚合物等。进一步地,还可以使用芴低聚物或其衍生物等所谓的共轭类低聚物等。

此外,作为空穴注入层,除了上述材料之外,还可以使用金属酞菁

类以及无金属酞菁类、碳膜、氟烃膜（フッ素カーボン膜）、聚苯乙烯磺酸（PEDOT-PSS）、聚苯胺等导电性聚合物。

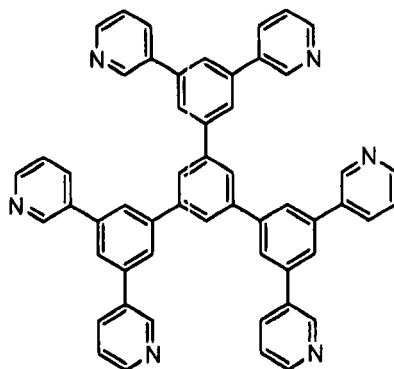
进一步地，可以使四氰基对二次甲基苯醌（テトラシアノキノジメタン）、三硝基芴酮等有机类氧化性掺杂剂，氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铝等无机类氧化性掺杂剂作用于上述有机化合物，形成自由基阳离子，用作空穴注入输送层。对该空穴注入输送层中的氧化性掺杂剂浓度不特别限定，但是优选为 0.1 ~ 99 重量%左右。

此外，对电子注入层、电子输送层、电子输送性发光层中使用的材料不特别限定，可以从公知的材料中适当选择使用。

具体地说，可以举出对三联苯、四联苯、间亚苯基（化 18）、（化 19）等多环化合物以及它们的衍生物，（化 15）、（化 16）、（化 17）等苯乙烯基化合物以及它们的衍生物。

此外，还可以使用蒽、苯并菲、二萘嵌苯、萘、芘、晕苯、蒎、并四苯、丁省、菲等稠合多环芳香族烃化合物以及它们的衍生物，菲咯啉、红菲绕啉、浴铜灵、菲啉、吡啉、喹啉、喹喔啉、吡啉（化 20）、嘧啉、吡咯、吡唑、哒嗪、吡嗪、酞嗪、茶啉、喹唑啉、噌啉、噻唑、噁二唑、噻唑、三嗪、吩嗪、咪唑、苯并噻唑、苯并噻唑、苯并咪唑、三唑、卟啉等稠合杂环化合物以及它们的衍生物。

[化 20]



此外，例如还可以使用羟基喹啉铝络合物（アルミキノリノール錯体）、苯并噻唑锌络合物、苯并噻唑锌络合物、甲亚胺锌络合物、钼络合物、铱络合物、铂络合物等中心金属具有 Al、Zn、Be、Ir、Pt、Tb、Eu 等、配体具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啉、喹啉结构的金属螯合物材料。

还可以使用硅咯(silole)、硅氧烷等有机硅化合物以及它们的衍生物,三芳基硼等有机硼化合物以及它们的衍生物,三芳基氧化磷等五价磷化合物以及它们的衍生物等。

进一步地,作为电子注入层、电子输送层、电子输送性发光层,可以使用将上述有机化合物分散在聚合物、低聚物或树枝状大分子中得到的材料,或聚合物化、低聚物化或树枝状大分子化得到的材料。

此外,也可以使用聚对苯乙炔、聚茛或其衍生物等所谓的 π 共轭聚合物,以聚乙烯基噁二唑为代表的电子输送性非共轭聚合物等。进一步地,还可以使用茛低聚物或其衍生物等所谓的共轭类低聚物等。

作为电子注入层的构成材料,除了上述有机化合物之外,还可以使用Ba、Ca、Li、Cs、Mg、Sr、W等金属单质,氟化镁、氟化钙、氟化锶、氟化钡、氟化锂、氟化铯等金属氟化物,铝锂合金(アルミリチウム合金)等金属合金,氧化镁、氧化锶、氧化铝等金属氧化物,聚甲基丙烯酸甲酯聚苯乙烯磺酸钠等金属的有机络合物。

进一步地,可以使8-羟基喹啉类Cs、Li有机金属络合物等有机类还原性掺杂剂作用于上述有机化合物,形成自由基阴离子,用作电子注入输送层。

此外,还可以将Ba、Ca、Li、Cs、Mg、Sr、W等金属单质,氧化镁、氧化锶、氧化铝等金属氧化物,氟化镁、氟化钙、氟化锶、氟化钡、氟化锂、氟化铯、氯化铯、氯化锶等金属盐,无机类还原性掺杂剂混合或分散,形成自由基阴离子,用作电子注入输送层。

对上述电子注入输送层中的还原性掺杂剂浓度不特别限定,但是优选为0.1~99重量%左右。

此外,本发明的有机EL元件的有机层可以使用双极材料(バイポーラ材料)构成。双极材料指的是可以输送空穴和电子中的任意一种,其本身可以发光的材料。

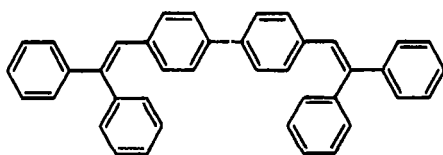
对双极输送层、双极性发光层中使用的材料不特别限定。

可以举出例如,(化15)、(化16)、(化17)等苯乙烯基化合物以及它们的衍生物,对三联苯、四联苯、间亚苯基(化18)、(化19)等多环芳香族化合物以及它们的衍生物,蒽、苯并菲、二萘嵌苯、萘、芘、晕苯、蒎、并四苯、丁省、菲等稠合多环芳香族烃化合物以及它们的衍生物,双(N-芳基吡唑)、双(N-烯基吡唑)、双(N-烷基吡

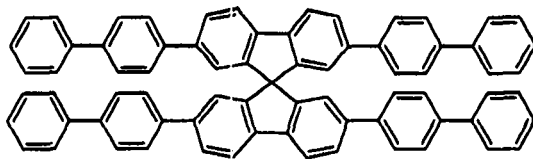
唑)等卟啉衍生物(化14), 噻吩等稠合杂环化合物。

此外, 作为这些衍生物等以外的具体例子, 可以举出 4,4-双(2,2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(DPVBi)(化21)、spiro6(化22)、2,2',7,7'-四(卟啉-9-基)-9,9'-螺-二芴(化23)、4,4'-二(N-卟啉基)-2',3',5',6'-四苯基-对三联苯(化24)、1,3-双(卟啉)-9-基-苯(化25)、3-叔丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽(通称: TBADN)(化26)。

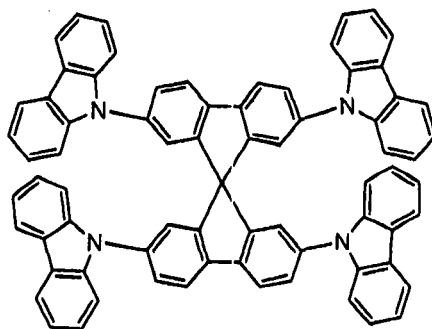
[化 21]



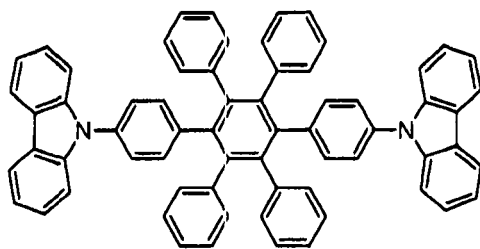
[化 22]



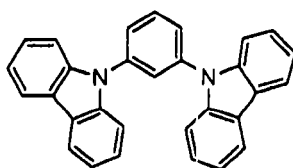
[化 23]



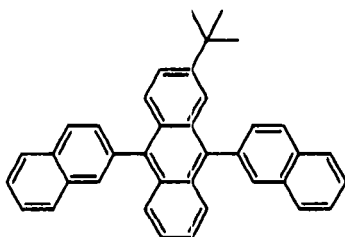
[化 24]



[化 25]



[化 26]



作为双极材料，使用将上述有机化合物分散在聚合物、低聚物或树枝状大分子中得到的材料，或聚合物化、低聚物化或树枝状大分子化得到的材料。

此外，也可以使用聚对苯乙炔、聚茚或其衍生物等所谓的 π 共轭聚合物，以聚乙烯基吡啶为代表的非共轭聚合物等。进一步地，还可以使用茚低聚物或其衍生物等所谓的共轭类低聚物等。

此外，还可以使用具有空穴输送性功能、电子输送性功能的单体在同一分子中存在的聚（乙烯基三芳基胺乙烯基噻二唑）等共聚物、树枝状大分子。

进一步地，可以使用上述氧化性掺杂剂或还原性掺杂剂作用于上述双极材料得到的材料，形成空穴注入层或电子注入层。氧化性掺杂剂特别优选为氧化钼、氧化钒。

上述通式(1)所示的有机 EL 材料可以单独用于发光层中,但是也可以与除此之外的空穴输送材料、发光材料、电子输送材料等一起分散或掺杂,与上述任意一种有机层组合使用。

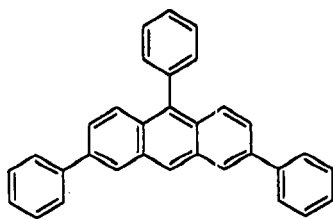
本发明的有机 EL 元件中,特别优选使用上述蓝色发光材料作为客体材料,形成同时含有其它的基质材料的发光层。此时的上述通式(1)所示的有机 EL 材料的浓度优选为 0.1~99 重量%。此外,可以与其它 2 种以上基质材料组合使用。

使用上述通式(1)所示的有机 EL 材料作为发光层的基质材料时,该发光层的客体材料可以为荧光或磷光性发光材料。

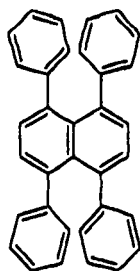
可以举出例如,对三联苯、四联苯等多环化合物以及它们的衍生物,(化 15)、(化 16)、(化 17)等苯乙烯基化合物以及它们的衍生物,四苯基丁二烯衍生物,吡唑啉衍生物,噁二唑衍生物,香豆素衍生物,苯乙烯基胺衍生物(化 13),蒽(化 27)、苯并菲、二萘嵌苯、萘(化 28)、芘、晕苯、蒎、并四苯、丁省、菲等稠合多环芳香族烃化合物以及它们的衍生物。

此外,例如还可以使用羟基喹啉铝络合物、苯并噁唑锌络合物、苯并噻唑锌络合物、甲亚胺锌络合物、钼络合物、钽络合物、铈络合物、铂络合物等中心金属具有 Al、Zn、Be、Ir、Pt、Tb、Eu 等、配体具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、喹啉结构的金属螯合物材料。具体地说,可以举出以 FIrpic(化 29)为代表的金属螯合物以及其衍生物。

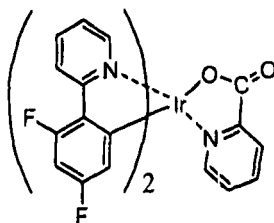
[化 27]



[化 28]



[化 29]



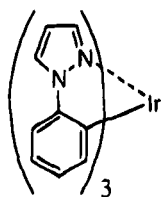
发光层可以通过上述双极材料构成。在通过双极材料形成的层内单独或以混合物的形式含有上述通式(1)所示的有机EL材料,由此可以得到蓝色发光。

该发光层中使用的双极材料可以为其本身发荧光或磷光的材料。双极材料可以含有空穴注入输送层、发光层和电子注入输送层中的任意一种。

此外,可以以上述通式(1)所示的材料为客体材料,基质材料使用荧光或磷光发光性的材料。

作为此时的基质材料,可以举出间亚苯基衍生物(化18)、(化19),二芳基酮等酮化合物及其衍生物,双(N-芳基吡唑)(化14)、双(N-烯基吡唑)、双(N-烷基吡唑)等吡唑衍生物,以Ir(ppz)₃(化30)为代表的铱络合物。

[化 30]



作为上述基质材料，可以使用将上述有机化合物聚合物化、低聚物化或树枝状大分子化得到的材料。

此外，也可以使用聚芴等所谓的 π 共轭聚合物，以聚乙炔基吡啶为代表的非共轭聚合物等。进一步地，还可以使用芴低聚物或其衍生物等所谓的共轭类低聚物等。

上述各有机层的形成可以通过真空蒸镀法、溅射法等干式法，喷墨法、流延法、浸涂法、棒涂法、刮板涂布法、辊涂法、凹槽辊涂布法（グラビアコート法）、胶版印刷法、喷涂法等湿式法进行。优选通过真空蒸镀法形成膜。

此外，上述各层的膜厚，考虑各层之间的适应性或要求的整体层厚等，根据适当状况决定，但是通常优选为 $5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 。

在具有单独或以混合物的形式含有上述通式（1）所示的有机 EL 材料的层的有机 EL 元件中，将通过上述通式（1）所示的有机 EL 材料得到的高色纯度的蓝色发光与绿色和红色发光组合，由此可以得到显色性高的白色发光。

具体地说，作为得到高显色性的白色发光的方法，有在通过上述通式（1）所示的有机 EL 材料进行的蓝色发光中加入绿色发光以及从黄色到橙色发光作为补色的方法，或使含有上述通式（1）所示的材料的各蓝色、绿色、红色发光材料独立地发光的方法等。

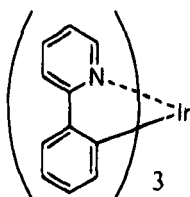
上述绿色发光材料或红色发光材料可以为荧光或磷光性发光材料。

可以举出例如，喹吖啶酮衍生物、方酸菁衍生物、卟啉衍生物、香豆素衍生物、二氰基吡喃衍生物、葱二胺等芳基胺化合物以及它们的衍生物，二萘嵌苯、红荧烯、并四苯、十环烯等稠合多环芳香族烃化合物以及它们的衍生物，吩噻嗪酮、喹喔啉衍生物、吡啶衍生物、芴衍生物。

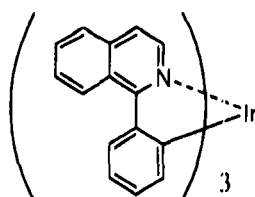
此外，例如可以使用羟基喹啉铝络合物、苯并噻唑锌络合物、苯并噻唑锌络合物、甲亚胺锌络合物、钼络合物、铽络合物、铕络合物、铂

络合物等中心金属具有 Al、Zn、Be、Ir、Pt、Tb、Eu 等、配体具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、喹啉结构的金属螯合物材料。具体地说，可以举出以 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (化 31)、 Irpiq_3 (化 32) 为代表的金属螯合物以及其衍生物。

[化 31]



[化 32]



[实施例]

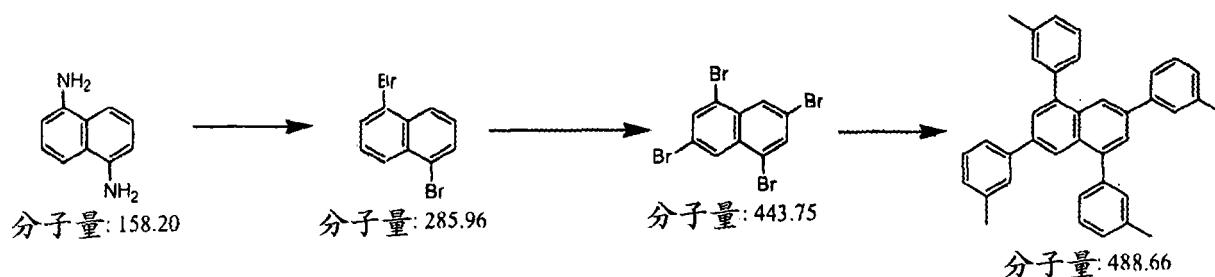
以下基于实施例对本发明进行更具体的说明，但是本发明不被下述实施例所限定。

[实施例 1]

(TMN1357 的合成)

根据下示合成方案合成 TMN1357。

[化 33]



首先,使 1,5-二氨基萘 2.0g (12.6mmol) 悬浮在硫酸水溶液中,在冰冷却下加入亚硝酸钠 2.0g (29.0mmol) 水溶液进行重氮化(四氮化)后,加入脲水溶液,与过量的亚硝酸钠反应。将该溶液在冰冷却下分成数次加入到 CuBr 5.0g (34.9mmol) 的氢溴酸水溶液中,通过桑德迈尔反应进行溴化。

进一步地,在室温反应 2~3 小时,过滤析出的固体,用水、醇洗涤后,进行真空加热干燥。

将得到的黑色固体以正己烷/氯仿混合溶剂为展开溶剂用硅胶柱纯化。

得到的产物通过 MS、 ^1H -NMR 进行分析,结果鉴定为目的物 1,5-二溴萘。收量为 1.32g (收率为 36.6%)。

将上述得到的 1,5-二溴萘 1.32g (4.62mmol) 和铁粉 0.30g (5.37mmol)、四氯化碳加入到反应容器中后,加入溴 1.85g (0.60ml, 11.6mmol) 的四氯化碳溶液并进行搅拌,在 55℃反应 2 小时。

向该反应液中投入硫代硫酸钠水溶液除去未反应的溴,用氯仿萃取。萃取后,进行分液,氯仿层用水洗涤 2 次,回收氯仿,析出的结晶用醇洗涤。

得到的结晶通过 ^1H 以及 ^{13}C -NMR 进行分析,结果鉴定为目的物溴化物。收量为 1.30g (收率为 63.4%)。

加入上述得到的 1,3,5,7-四溴萘 1.2g (2.70mmol) 和 3-甲基苯基硼酸 2.21g (16.2mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.78g (0.675mmol)、THF/甲苯 (1/1) 混合溶剂,进一步加入 2M Na_2CO_3 2.86g (27.0mmol) 水溶液,在氮气氛围气下加热回流 48 小时,进行偶联反应。

将该反应溶液注入到水中,用甲苯萃取。甲苯层用水洗涤 2 次,回收溶剂,以氯仿/正己烷混合溶剂为展开溶剂用硅胶柱纯化。

得到的结晶通过 ^1H -NMR 进行分析,结果鉴定为目的物 TMN1357。收量为 0.91g (收率为 69.0%)。

以下使用将其进一步在 210℃、 $3.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 升华纯化得到的 TMN1357。

将通过上述合成的 TMN1357 以膜厚 300nm 蒸镀在石英玻璃基板上,进行荧光分析。

该荧光光谱如图 1 所示。

[比较例 1]

将上述(化 13)所示的短波长蓝色发光材料(N20)溶解在荧光分析用氯仿中,以浓度 10^{-5}mol/l 的溶液进行荧光分析。

该荧光光谱如图 2 所示。

上述荧光分析的结果,由图 1、2 可知,固体状的 TMN1357 与 N20 的稀溶液相比,在短波长一侧表现出荧光极大波长。

因此认为 TMN1357 作为以 N20 为代表的高色纯度蓝色发光材料用的基质是有用的。

[实施例 2]

以 TMN1357 作为基质材料,通过以下的方法制造具有掺杂有 N20 的发光层,使用上述(化 17)所示的化合物(DTVPF)作为有机 EL 材料的含有图 3 所示层结构的有机 EL 元件。

(第 1 电极)

首先,对形成厚度为 150 nm 的形成图案后的透明导电膜(ITO)的玻璃基板,以利用纯水和表面活性剂进行的超声波洗涤、利用纯水进行的流水洗涤、利用纯水和异丙醇的 1:1 混合溶液进行的超声波洗涤、利用异丙醇进行的煮沸洗涤的顺序进行洗涤处理。将该基板从沸腾中的异丙醇中缓慢拉起,在异丙醇蒸气中干燥,最后进行紫外线臭氧洗涤。

以该基板为阳极 1,配置在真空腔内,真空排气至 $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$,在该真空腔内预先设置分别填充有蒸镀材料的各钼制舟和用于以规定图案成膜的蒸镀用掩模,对上述舟进行通电加热,使蒸镀材料蒸发,由此依次进行各有机层的成膜。

(空穴注入输送层)

作为空穴输送性材料,使用上述(化 19)所示的化合物(DTVPF),与三氧化钼(MoO_3)一起同时对各舟进行通电加热,进行共蒸镀。形成 DTVPF: MoO_3 =67:33 的空穴注入层 2,膜厚为 10 nm。

接着形成仅含有 DTVPF 的空穴输送层 3,膜厚为 56 nm。

(发光层)

形成 TMN1357:N20=94:6 的发光层 4,膜厚为 15 nm。

(电子注入输送层)

形成含有 DTVPF 的电子输送层 5,膜厚为 38 nm。

在其上形成作为电子输送性材料的 DTVPF:Liq=50:50 的电子注入层

6, 膜厚为 10nm。

(第 2 电极)

在将真空腔保持真空的状态下, 更换掩模, 设置阴极蒸镀用掩模, 形成铝 (Al) 层, 膜厚为 100 nm, 作为阴极 7。

使真空腔恢复到大气压, 取出上述蒸镀有各层的基板, 转移到氮气置换的手套箱中, 使用 UV 固化树脂通过其它的玻璃板密封, 得到有机 EL 元件。

若简略说明该元件的层结构则为 ITO (150nm) /DTVPF: MoO₃ (10nm, 67:33) /DTVPF (56nm) /TMN1357:N20 (15nm, 94:6) /DTVPF (38nm) /DTVPF: Liq (10nm, 50:50) /Al (100nm)。

对该有机 EL 元件施加 100A/m² 的直流电流时的发光光谱如图 4 所示。

如图 4 所示, 得到来源于 N20 的纯蓝色发光。

此外, 该发光颜色的色度在 CIE 座标 (1000A/m²) 中, (x, y) = (0.157, 0.043), 为色纯度高的蓝色发光。

[比较例 2]

以上述 (化 26) 所示的化合物 (TBADN) 为基质材料, 与实施例 2 同样地制造具有掺杂有 N20 的发光层的有机 EL 元件。

若简略说明该元件的层结构则为 ITO (150nm) /NS21:MoO₃ (59nm, 90:10) /NS21 (10nm) /TBADN:N20 (30nm, 97:3) /BAIq (5nm) /DPB (16nm) /DPB:Liq (5nm, 74:26) /Al (100nm)。

对该有机 EL 元件施加 100A/m² 的直流电流时的发光光谱如图 5 所示。而且, 为了进行比较, 也一并示出未掺杂 N20 时 (仅 TBADN) 的发光光谱。

如图 5 所示, 使用 TBADN 作为基质材料时, 得不到来源于 N20 的蓝色发光。

此外, 该发光颜色的色度在 CIE 座标 (100A/m²) 中, (x, y) = (0.151, 0.080), 为色纯度低的蓝色发光。

[实施例 3]

以 TMN1357 为基质材料, 与实施例 2 同样地制造具有掺杂有上述 (化 27) 所示的短波长蓝色发光材料 (TPA) 的发光层的有机 EL 元件。

若简略说明该元件的层结构则为 ITO (150nm) /DTVPF:MoO₃

(10nm, 67:33)/DTVPF(56nm)/TMN1357:TPA(20nm, 98:2)/DTVPF(15nm)/DTVPF:Liq(10nm, 50:50)/Al(100nm)。

对该有机EL元件施加 1000A/m^2 的直流电流时的发光光谱如图6所示。

如图6所示,得到来源于TPA的纯蓝色发光。

此外,该发光颜色的色度在CIE座标(1000A/m^2)中, $(x, y) = (0.165, 0.083)$, 为色纯度高的蓝色发光。

[比较例3]

以TBADN为基质材料,与实施例2同样地制造具有掺杂有TPA的发光层的有机EL元件。

若简略说明该元件的层结构则为ITO(150nm)/DTVPF:MoO₃(10nm, 67:33)/DTVPF(56nm)/TBADN:TPA(20nm, 98:2)/DTVPF(15nm)/DTVPF:Liq(10nm, 50:50)/Al(100nm)。

对该有机EL元件施加 1000A/m^2 的直流电流时的发光光谱如图7所示。

如图7所示,未得到来源于TPA的纯蓝色发光。

由上述实施例3、比较例3发现, TMN1357与TBADN相比,作为色纯度高的蓝色发光材料的基质优异。

由上可知,根据本发明的通式(1)所示的有机EL材料,得到色纯度高的蓝色发光,实用性高,期待应用于要求高色纯度的光源或显示装置中。

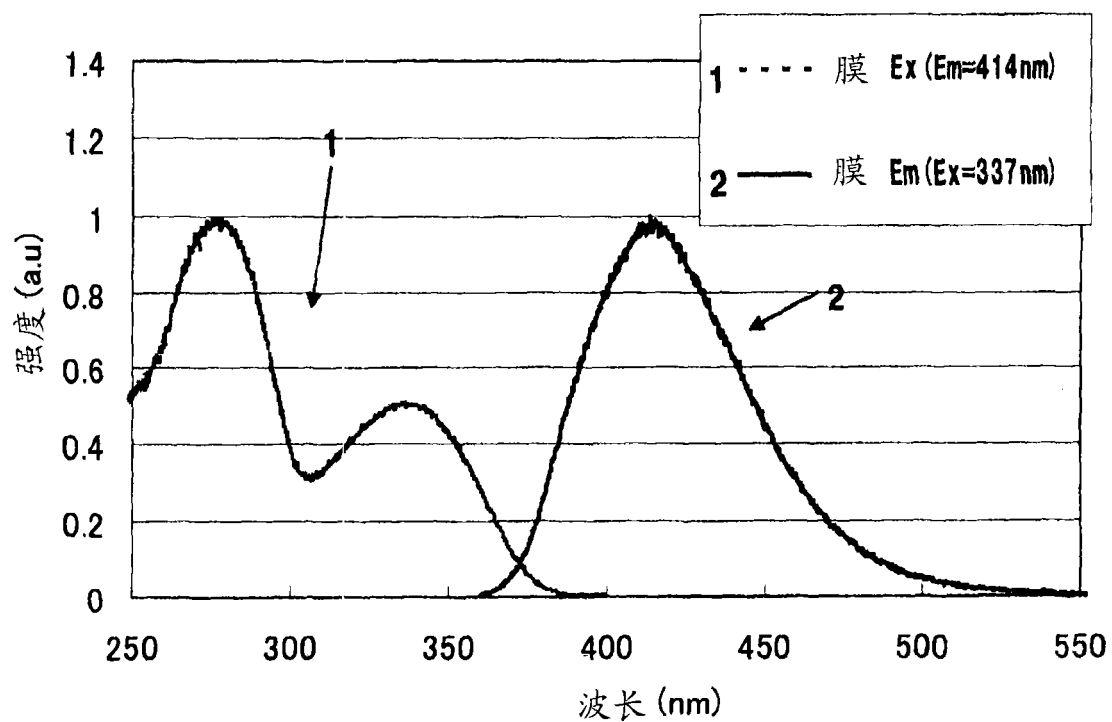


图 1

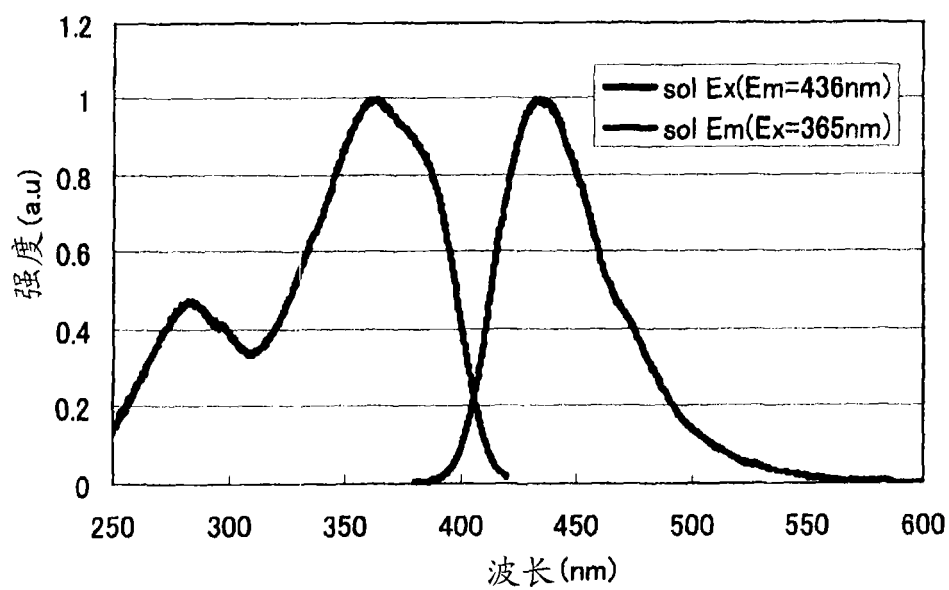


图 2

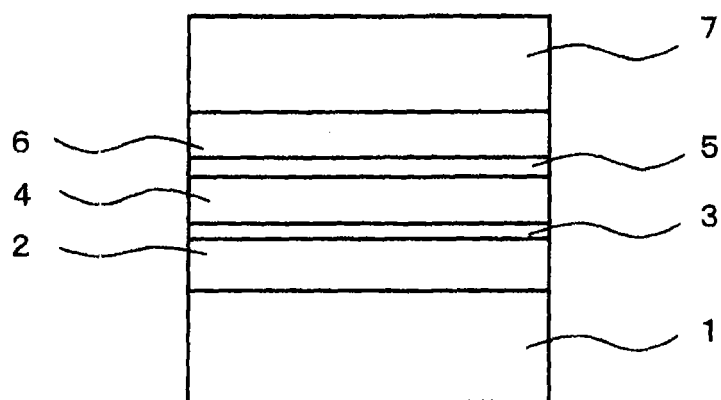


图 3

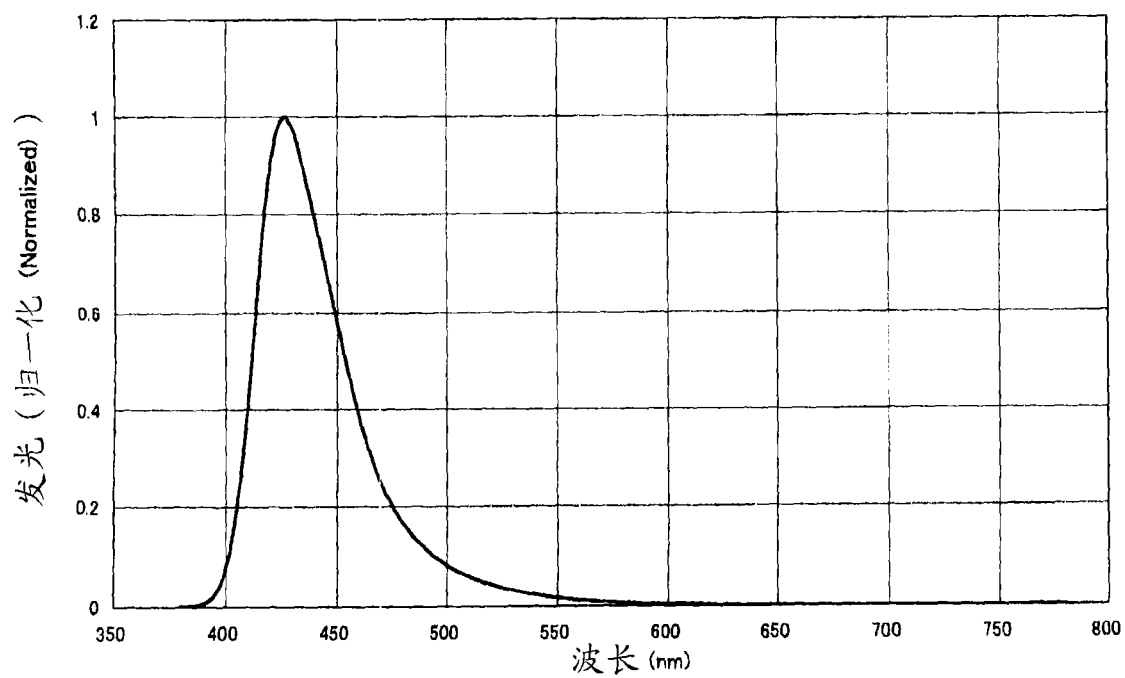


图 4

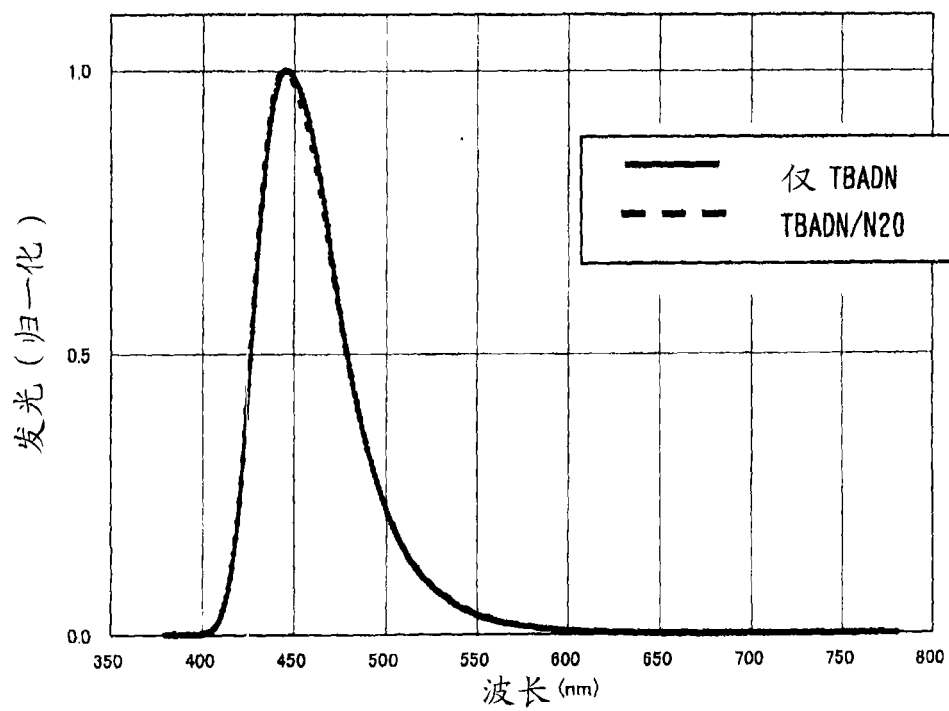


图 5

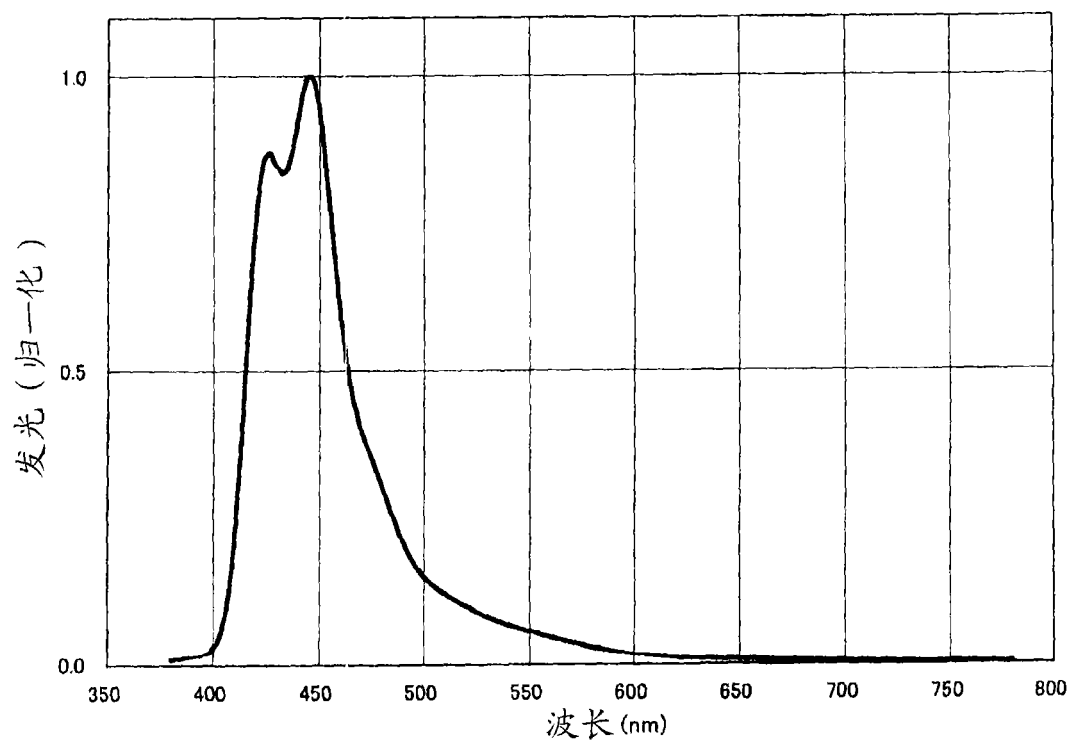


图 6

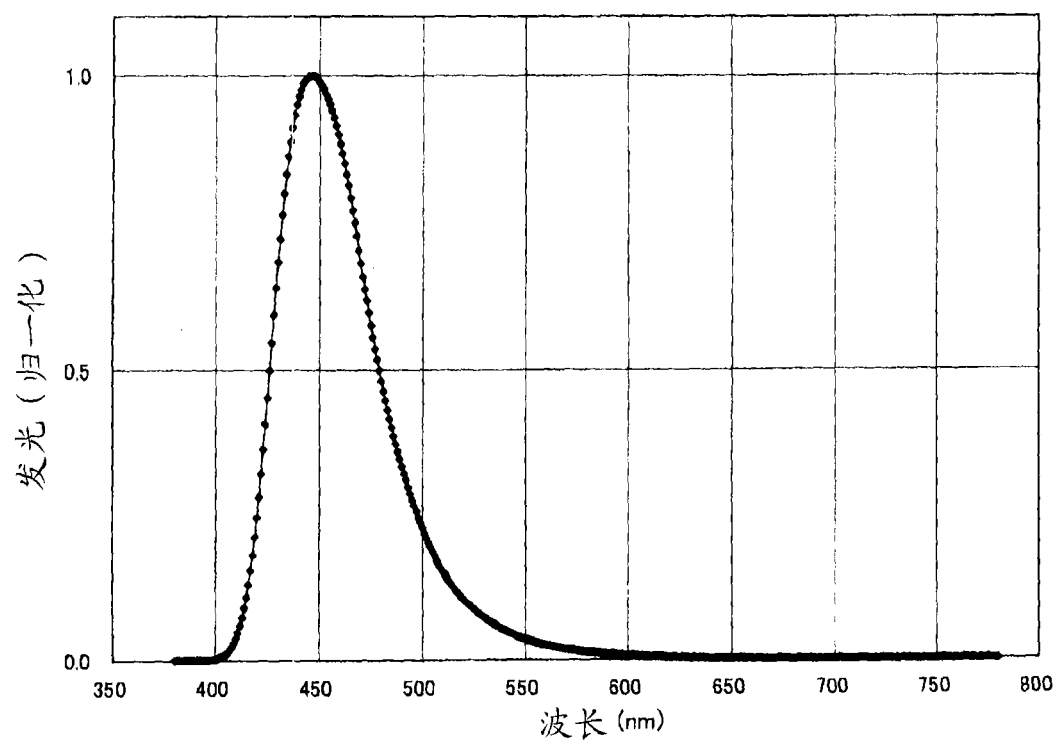


图 7

专利名称(译)	有机电致发光材料及使用该有机电致发光材料的元件		
公开(公告)号	CN101469265A	公开(公告)日	2009-07-01
申请号	CN200810188631.5	申请日	2008-12-25
申请(专利权)人(译)	财团法人山形县产业技术振兴机构		
当前申请(专利权)人(译)	财团法人山形县产业技术振兴机构		
[标]发明人	小田敦 堀内贵行 木村昌人		
发明人	小田敦 堀内贵行 木村昌人		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/54 H01L51/52		
代理人(译)	李平英		
优先权	2008287552 2008-11-10 JP 2007332578 2007-12-25 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光材料及使用该有机电致发光材料的元件。在一对电极间具有含有发光层的1层或多层有机层的有机EL元件中，上述有机层的至少1层单独或以混合物的形式含有右述通式(1)所示的化合物，(其中，R1~R4选自氢、烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基中，为相同或各自不同的基团。A1~A4选自取代或未取代的苯基、5或6元的取代或未取代的杂环基中，为相同或各自不同的基团)。



... (1)