

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105706.4

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338172C

[22] 申请日 2003.12.11

[21] 申请号 200380105706.4

[30] 优先权

[32] 2002.12.12 [33] JP [31] 360134/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/015874 2003.12.11

[87] 国际公布 WO2004/053019 日 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.10

[73] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 岩隈俊裕 富田诚司 荒金崇士

[56] 参考文献

EP1246510A1 2002.10.2

JP63293550A 1988.11.30

JP2 - 108058A 1990.4.19

JP2001160488A 2001.6.12

JP5411736A 1979.1.29

审查员 旭 昀

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 41 页

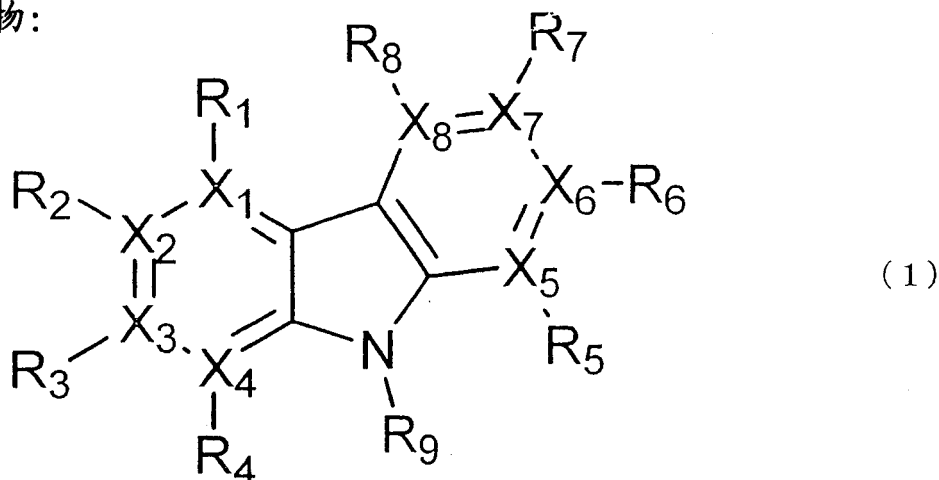
[54] 发明名称

有机电致发光器件材料和使用它的有机电致
发光器件

[57] 摘要

本发明公开了由具有特定含氮稠环结构的化合物组成的有机电致发光(EL)器件材料。还公开了其中一个或多个有机薄膜层插入阴极和阳极之间并且有机薄膜层的至少一层含有该有机 EL 器件材料的有机 EL 器件。该有机 EL 器件材料可以形成利用磷光发射并且具有高发光效率的长使用寿命有机 EL 器件。该有机 EL 器件使用该有机 EL 器件材料制造。

1、用于有机电致发光器件的材料，它包括用下列通式(1)表示的化合物：



其中 $X_1 - X_8$ 各自表示碳原子或氮原子，条件是 $X_1 - X_8$ 的至少一个表示氮原子并且 X_1 和 X_5 均为碳原子；

$R_1 - R_8$ ，当连接于碳原子时，各自表示 $-L$ 或 $-L-Y$ 并且它们的相邻对可以彼此连接形成环；

$R_1 - R_8$ ，当连接于氮原子时，各自表示非共价电子对；

R_9 表示 $-L$ 或 $-L-Y$ ；

L 表示氢原子，具有 6-40 个碳原子的取代或未取代的芳基，具有 2-40 个碳原子的取代或未取代杂环基团，具有 1-20 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷基，具有 6-40 个碳原子的取代或未取代环烷基，具有 2-40 个碳原子的取代或未取代氨基，具有 1-40 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷氧基，卤素原子，硝基，具有 6-40 个碳原子的取代或未取代亚芳基，具有 2-40 个碳原子的取代或未取代二价杂环基团，具有 1-20 个碳原子的直链或支化取代或未取代亚烷基，或者具有 6-40 个碳原子的取代或未取代亚环烷基；和

Y 表示氢原子，具有 6-40 个碳原子的取代或未取代芳基，具有 2-40 个碳原子的取代或未取代杂环基团，具有 1-20 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷基，具有 6-40 个碳原子的取代或未取代环烷基，具有 2-40 个碳原子的取代或未取代氨基，具有 1-40 个碳原子

的取代或未取代直链或支化烷氧基，卤素原子或硝基。

2、根据权利要求1的用于有机电致发光器件的材料，其中 $X_1 - X_8$ 中的1-3个各自表示氮原子，其它的各自表示碳原子。

3、根据权利要求1的用于有机电致发光器件的材料，其中在 $X_1 - X_8$ 中的 X_3 和 X_6 的至少一个表示氮原子，其它的各自表示碳原子。

4、根据权利要求1的用于有机电致发光器件的材料，其中 $R_1 - R_8$ 的至少一个表示 β -咔啉基。

5、根据权利要求1的用于有机电致发光器件的材料，其中 L 和 Y 的至少一个表示 β -咔啉基。

6、根据权利要求1的用于有机电致发光器件的材料，其中三线态的能隙是 2.5 - 3.3 eV。

7、根据权利要求1的用于有机电致发光器件的材料，其中单线态的能隙是 2.8 - 3.8 eV。

8、包括阴极、阳极和夹在该阴极和阳极之间并且包括至少一层的有机薄膜层的有机电致发光器件，其中在有机薄膜层中的至少一层含有在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

9、包括阴极、阳极和夹在该阴极和阳极之间并且包括至少一层的有机薄膜层的有机电致发光器件，其中发光层含有在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

10、包括阴极、阳极和夹在该阴极和阳极之间并且包括至少一层的有机薄膜层的有机电致发光器件，其中电子传输层和电子注入层的至少一层含有在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

11、包括阴极、阳极和夹在该阴极和阳极之间并且包括至少一层的有机薄膜层的有机电致发光器件，其中空穴传输层和空穴注入层的至少一层含有在权利要求1中所述的用于有机电致发光器件的材料。

12、根据权利要求8-11的任一项的有机电致发光器件，其中用于有机电致发光器件的材料是有机主体材料。

13、根据权利要求8-11的任一项的有机电致发光器件，它包括夹在电极的至少一个和有机薄膜层之间的无机化合物层。

14、根据权利要求 8-11 的任一项的有机电致发光器件，其中有机薄膜层含有发磷光的化合物。

15、根据权利要求 8-11 的任一项的有机电致发光器件，它发射蓝光。

有机电致发光器件材料和使用它的有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及有机电致发光（“电致发光的”和“电致发光”在下文被称为“EL”）器件材料和使用它的有机 EL 器件。更具体地说，本发明涉及利用磷光发射，表现了高的电流效率和具有长使用寿命的用于有机 EL 器件的材料和使用该材料的有机 EL 器件。

背景技术

有机 EL 器件是利用荧光物质通过当施加电场时由阳极注入的空穴和由阴极注入的电子的再结合能发射光的原理的自发发光器件。因为在低电压下驱动(layer type)的有机 EL 器件已被 Eastman Kodak Company 的 C. W. Tang 所报道(C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 第 51 卷, 第 913 页, 1987), 所以对使用有机材料作为构成材料的有机 EL 器件已经进行了许多研究。Tang 等人采用使用三(8-羟基喹啉)铝用于发光层和使用三苯基二胺衍生物用于空穴传输层的层压结构。该层压结构的优点是能够增加空穴注入到发光层的效率, 能够提高形成通过阻挡和再结合由阴极注入的电子所形成的激发粒子的效率, 以及能够封闭在发光层内形成的激发粒子。作为有机 EL 器件的结构, 具有空穴传输(注入)层和电子传输和发光层的双层结构以及具有空穴传输(注入)层, 发光层和电子传输(注入)层的三层结构是众所周知的。为了在层压件类器件中提高注入空穴和电子的再结合效率, 已经研究了器件的结构和形成器件的方法。

作为有机 EL 器件的发光材料, 螯合物比如三(8-羟基喹啉根)铝, 香豆素衍生物, 四苯基丁二烯衍生物, 双苯乙烯基亚芳基衍生物和噻二唑衍生物是已知的。据报道, 在从蓝光到红光的可见区内的光可以通过使用这些发光材料来获得, 并且预计了表现彩色图象的器件的开

发(例如参考日本专利申请公开 Nos. Heisei 8(1996)-239655, Heisei 7(1995)-138561 和 Heisei 3(1991)-200289)。

最近有人提出,在有机 EL 器件的发光层中将有机磷光材料与发光材料结合使用(例如, D.F. O' Brien, M. A. Baldo 等人, "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices", Applied Physics Letters, 第 74 卷, No. 3, 第 442-444 页, 1999 年 1 月 18 日; 和 M. A. Baldo 等人, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Applied Physics Letters, 第 75 卷, No. 1, 第 4-6 页, 1999 年 7 月 5 日)。

如上所述,通过使用在有机 EL 器件的发光层中激发成单线态或三线态的有机磷光材料获得了巨大的发光效率。据认为,当电子和空穴在有机 EL 器件中再结合时,由于自旋的多重性的差别,单线态激发体和三线态激发体以 1:3 的相对量形成。因此,预期通过使用发磷光的材料可以获得比单独利用荧光的器件高 3-4 倍的发光效率。

利用发磷光的有机 EL 器件仍然在研究中,并且还研究了表现了巨大的发光效率和具有长使用寿命的有机 EL 器件。作为此类研究之一,在日本专利申请公开 No. 2002-100476 中披露了在发光层中含有磷光发射化合物并以 10% 的外量子效率发射青绿色光的器件。然而,在日本专利申请公开 No. 2002-100476 的说明书中既没有提到发光效率,也没有提到器件的亮度,并且还不知该器件是否具有有效用于实际应用的性能。因此,需要表现了对于实际应用来说充分的发光效率和使用寿命的利用磷光发射的有机 EL 器件。

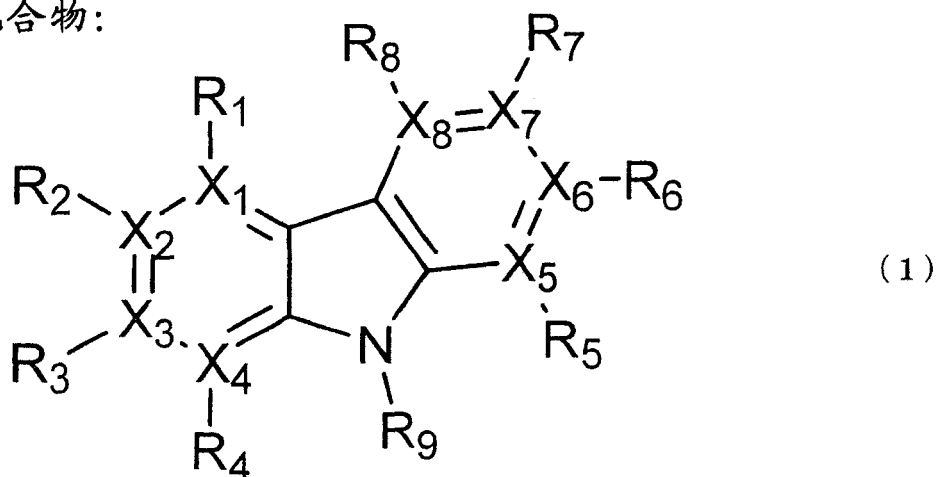
本发明的公开

本发明的目的是克服上述问题,并且目的是提供利用磷光发射,表现高电流效率和具有长使用寿命的有机 EL 器件。

作为本发明人为了实现以上目的而进行的广泛研究的结果,结果发现,利用磷光发射,表现高电流效率和具有长使用寿命的有机 EL

器件可以通过使用具有含氮原子的特定稠合环状结构的化合物来获得。基于该认识，完成了本发明。

本发明提供了用于有机 EL 器件的材料，它包括用下列通式 (1) 表示的化合物：

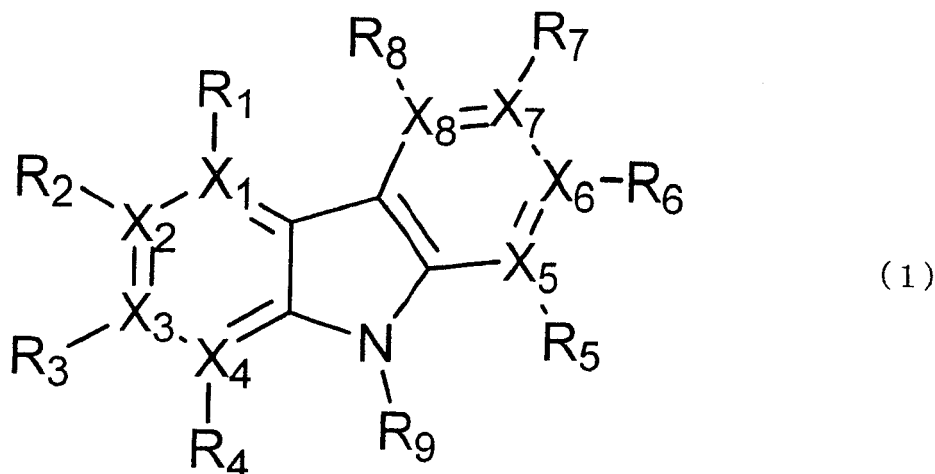


其中 $X_1 - X_8$ 各自表示碳原子或氮原子， $X_1 - X_8$ 的至少一个表示氮原子；当 $X_1 - X_8$ 的任何一个表示碳原子时，分别连接于表示碳原子的 $X_1 - X_8$ 的 $R_1 - R_8$ 各自表示键接于该碳原子的取代基；用 $R_1 - R_8$ 表示的相邻取代基可以形成环；当 $X_1 - X_8$ 的任何一个表示氮原子时，分别连接于表示氮原子的 $X_1 - X_8$ 的 $R_1 - R_8$ 各自表示非共价电子对；和 R_9 表示取代基。

本发明还提供了包括阴极、阳极和夹在该阴极和阳极之间并且包括至少一层的有机薄膜层的有机 EL 器件，其中在有机薄膜层中的所述至少一层中含有用于上述有机 EL 器件的材料。优选的是，发光层，电子传输层和/或电子注入层或空穴传输层和/或空穴注入层含有以上用于有机 EL 器件的材料。

实施本发明的最优选实施方案

用于本发明的有机电致发光器件的材料包括用以下通式 (1) 表示的化合物：



在以上通式(1)中, $X_1 - X_8$ 各自表示碳原子或氮原子, 和 $X_1 - X_8$ 的至少一个表示氮原子。当 $X_1 - X_8$ 的任何一个表示碳原子时, 分别连接于表示碳原子的 $X_1 - X_8$ 的 $R_1 - R_8$ 各自表示键接于该碳原子的取代基。用 $R_1 - R_8$ 表示的相邻取代基可以形成环。当 $X_1 - X_8$ 的任何一个表示氮原子时, 分别连接于表示氮原子的 $X_1 - X_8$ 的 $R_1 - R_8$ 各自表示非共价电子对。 R_9 表示取代基。

用 $R_1 - R_9$ 表示的取代基可以各自表示-L 或-L-Y, 其中 L 直接连接于 $X_1 - X_8$ (在 $R_1 - R_8$ 的情况下) 或连接于 N (在 R_9 的情况下)。

L 表示氢原子, 具有 6-40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 具有 2-40 个碳原子的取代或未取代杂环基团, 具有 1-20 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷基, 具有 6-40 个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有 2-40 个碳原子的取代或未取代氨基, 具有 1-40 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷氧基, 卤素原子, 硝基, 具有 6-40 个碳原子的取代或未取代亚芳基, 具有 2-40 个碳原子的取代或未取代二价杂环基团, 具有 1-20 个碳原子的直链或支化取代或未取代亚烷基, 或者具有 6-40 个碳原子的取代或未取代亚环烷基。

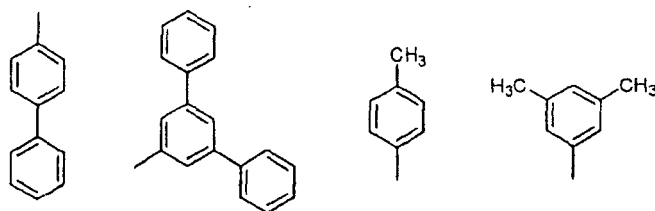
Y 表示氢原子, 具有 6-40 个碳原子的取代或未取代芳基, 具有 2-40 个碳原子的取代或未取代杂环基团, 具有 1-20 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷基, 具有 6-40 个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有 2-40 个碳原子的取代或未取代氨基, 具有 1-40 个碳原子的取代或未取代直链或支化烷氧基, 卤素原子或硝基。

用 L 表示的芳基的实例包括苯基, 1-萘基, 2-萘基, 1-蒎基, 2-

蒎基, 9-蒎基, 1-菲基, 2-菲基, 3-菲基, 4-菲基, 9-菲基, 1-并四苯基, 2-并四苯基, 9-并四苯基, 1-芘基, 2-芘基, 4-芘基, 2-联苯基, 3-联苯基, 4-联苯基, 对-三联苯-4-基, 对-三联苯-3-基, 对-三联苯-2-基, 间-三联苯-4-基, 间-三联苯-3-基, 间-三联苯-2-基, 邻-甲苯基, 间-甲苯基, 对-甲苯基, 对-叔丁基苯基, 对-(2-苯基丙基)苯基, 3-甲基-2-萘基, 4-甲基-1-萘基, 4-甲基-1-蒎基, 4'-甲基联苯基, 4''-叔丁基-对-三联苯-4-基, 苄基和全氟芳基。

用 L 表示的烷基的实例包括甲基, 三氟甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 羟甲基, 1-羟乙基, 2-羟乙基, 2-羟基异丁基, 1,2-二羟基乙基, 1,3-二羟基异丙基, 2,3-二羟基-叔丁基, 1,2,3-三羟基丙基, 氟甲基, 1-氟乙基, 2-氟乙基, 2-氟异丁基, 1,2-二氟乙基, 1,3-二氟异丙基, 2,3-二氟-叔丁基, 1,2,3-三氟丙基, 溴甲基, 1-溴乙基, 2-溴乙基, 2-溴异丁基, 1,2-二溴乙基, 1,3-二溴异丙基, 2,3-二溴叔丁基, 1,2,3-三溴丙基, 碘甲基, 1-碘乙基, 2-碘乙基, 2-碘异丁基, 1,2-二碘乙基, 1,3-二碘异丙基, 2,3-二碘-叔丁基, 1,2,3-三碘丙基, 氨基甲基, 1-氨基乙基, 2-氨基乙基, 2-氨基异丁基, 1,2-二氨基乙基, 1,3-二氨基异丙基, 2,3-二氨基-叔丁基, 1,2,3-三氨基丙基, 氰基甲基, 1-氰基乙基, 2-氰基乙基, 2-氰基异丁基, 1,2-二氰基乙基, 1,3-二氰基异丙基, 2,3-二氰基-叔丁基, 1,2,3-三氰基丙基, 硝基甲基, 1-硝基乙基, 2-硝基乙基, 2-硝基异丁基, 1,2-二硝基乙基, 1,3-二硝基异丙基, 2,3-二硝基-叔丁基和 1,2,3-三硝基丙基。

对于取代芳基, 当例如具有 6 个碳原子的苯基被取代基比如苯基和甲基取代时, 取代芳基的实例包括具有下列结构式的基团:



用 L 表示的环烷基的实例包括环戊基, 环己基, 4-甲基环己基,

金刚烷基和降冰片基。

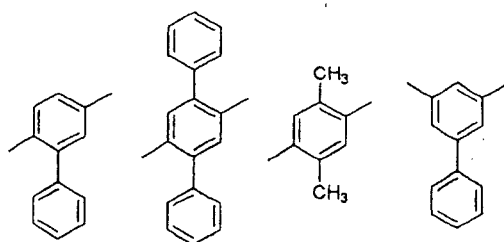
用 L 表示的氨基的实例包括二甲基氨基, 甲基乙基氨基, 二苯基氨基, 二异丙基氨基, 双-二苯基氨基, 卟啉基, 二乙基氨基, 二甲苯基氨基, 吡啶基, 哌啶基和吡咯烷基。

用 L 表示的烷氧基用 $-OY^1$ 来代表。用 Y^1 表示的基团的实例包括甲基, 三氟甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 羟甲基, 1-羟基乙基, 2-羟基乙基, 2-羟基异丁基, 1, 2-二羟基乙基, 1, 3-二羟基-异丙基, 2, 3-二羟基-叔丁基, 1, 2, 3-三羟基丙基, 氯甲基, 1-氯乙基, 2-氯乙基, 2-氯异丁基, 1, 2-二氯乙基, 1, 3-二氯异丙基, 2, 3-二氯-叔丁基, 1, 2, 3-三氯丙基, 溴甲基, 1-溴乙基, 2-溴乙基, 2-溴异丁基, 1, 2-二溴乙基, 1, 3-二溴异丙基, 2, 3-二溴-叔丁基, 1, 2, 3-三溴丙基, 碘甲基, 1-碘乙基, 2-碘乙基, 2-碘异丁基, 1, 2-二碘乙基, 1, 3-二碘异丙基, 2, 3-二碘-叔丁基, 1, 2, 3-三碘丙基, 氨基甲基, 1-氨基乙基, 2-氨基乙基, 2-氨基异丁基, 1, 2-二氨基乙基, 1, 3-二氨基异丙基, 2, 3-二氨基-叔丁基, 1, 2, 3-三氨基丙基, 氰基甲基, 1-氰基乙基, 2-氰基乙基, 2-氰基异丁基, 1, 2-二氰基乙基, 1, 3-二氰基异丙基, 2, 3-二氰基-叔丁基, 1, 2, 3-三氰基丙基, 硝基甲基, 1-硝基乙基, 2-硝基乙基, 2-硝基异丁基, 1, 2-二硝基乙基, 1, 3-二硝基异丙基, 2, 3-二硝基-叔丁基和 1, 2, 3-三硝基丙基。

用 L 表示的卤素原子的实例包括氟原子, 氯原子, 溴原子和碘原子。

用 L 表示的亚芳基的实例包括由以上作为用 L 表示的芳基的实例所述的基团衍生的二价基团。

对于取代芳基, 当例如具有 6 个碳原子的苯基被取代基比如苯基和甲基取代时, 取代芳基的实例包括具有下列结构式的基团:



用 L 表示的具有 2-40 个碳原子的取代或未取代二价杂环基团的实例包括由以上作为用 L 表示的杂环基团的实例所述的基团衍生的二价基团。

用 L 表示的亚烷基的实例包括由以上作为用 L 表示的烷基的实例所述的基团衍生的二价基团。

用 L 表示的亚环烷基的实例包括由以上作为用 L 表示的环烷基的实例所述的基团衍生的二价基团。

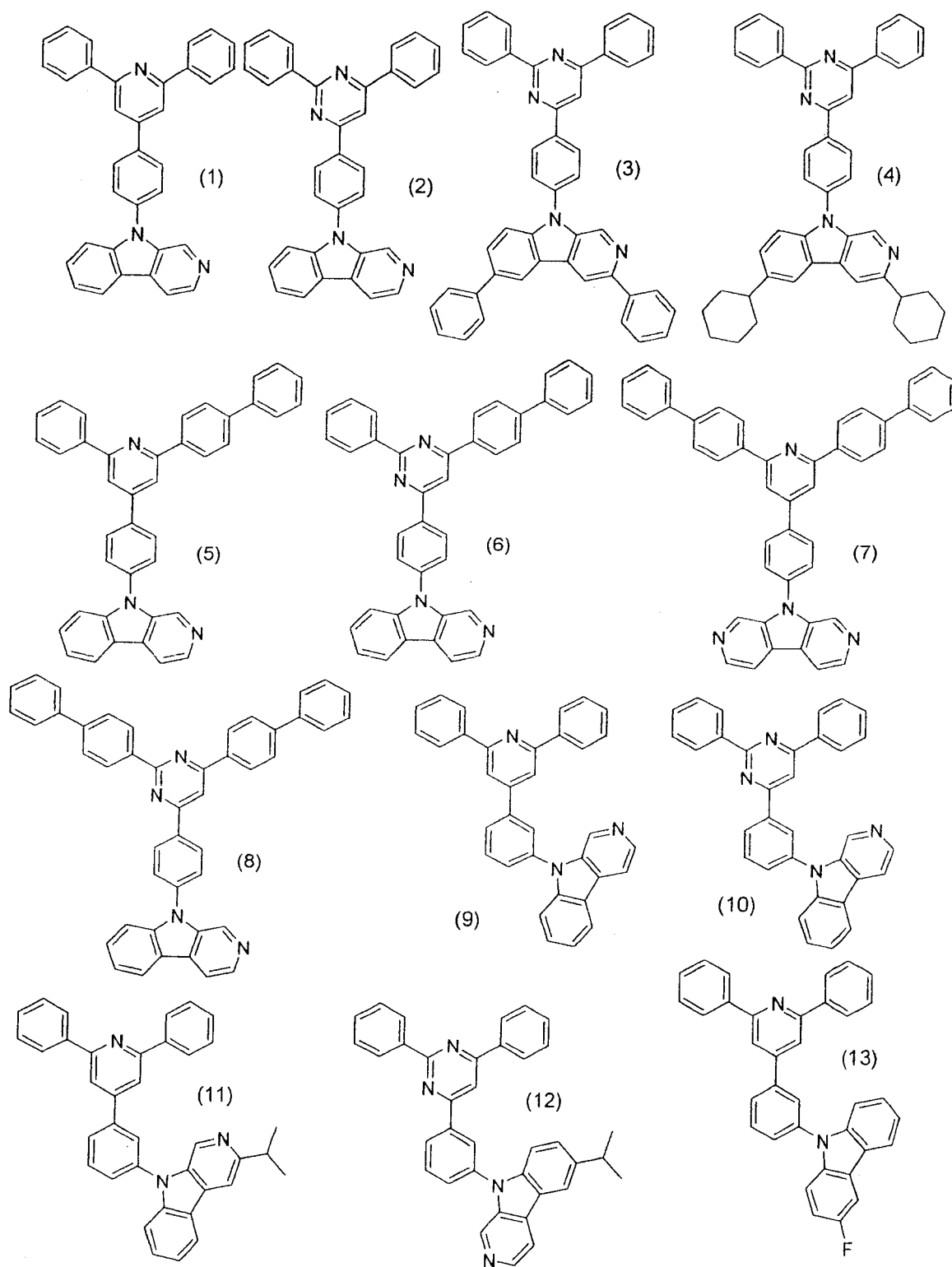
用 Y 表示的芳基，杂环基团，烷基，环烷基，氨基，烷氧基和卤素基团的实例包括以上作为用 L 表示的相应基团的实例所述的基团。

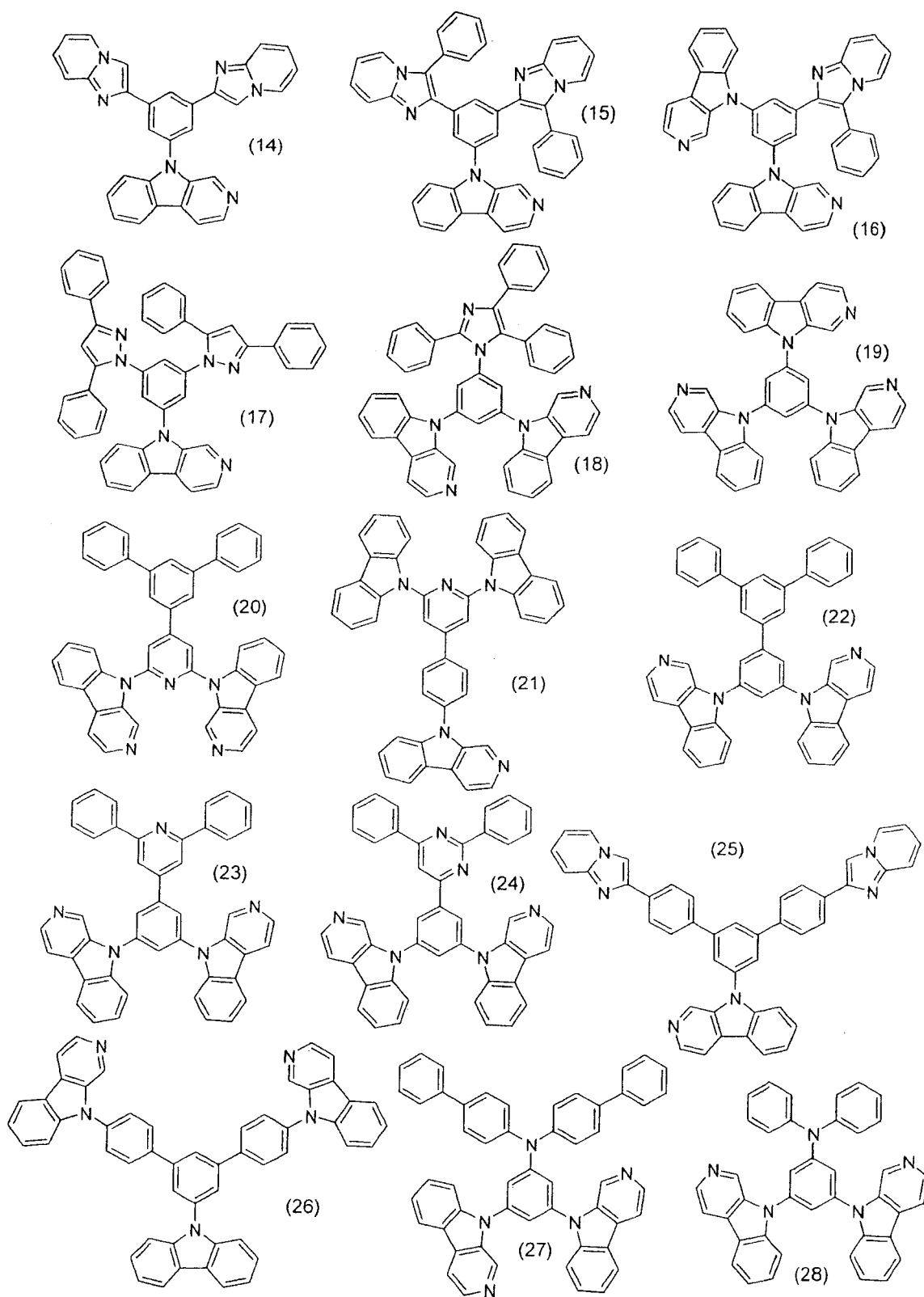
优选的是，在通式 (1) 中， $X_1 - X_8$ 中的 1-3 个各自表示氮原子，其它的各自表示碳原子。更优选的是， X_3 和/或 X_6 表示氮原子，其它的各自表示碳原子。

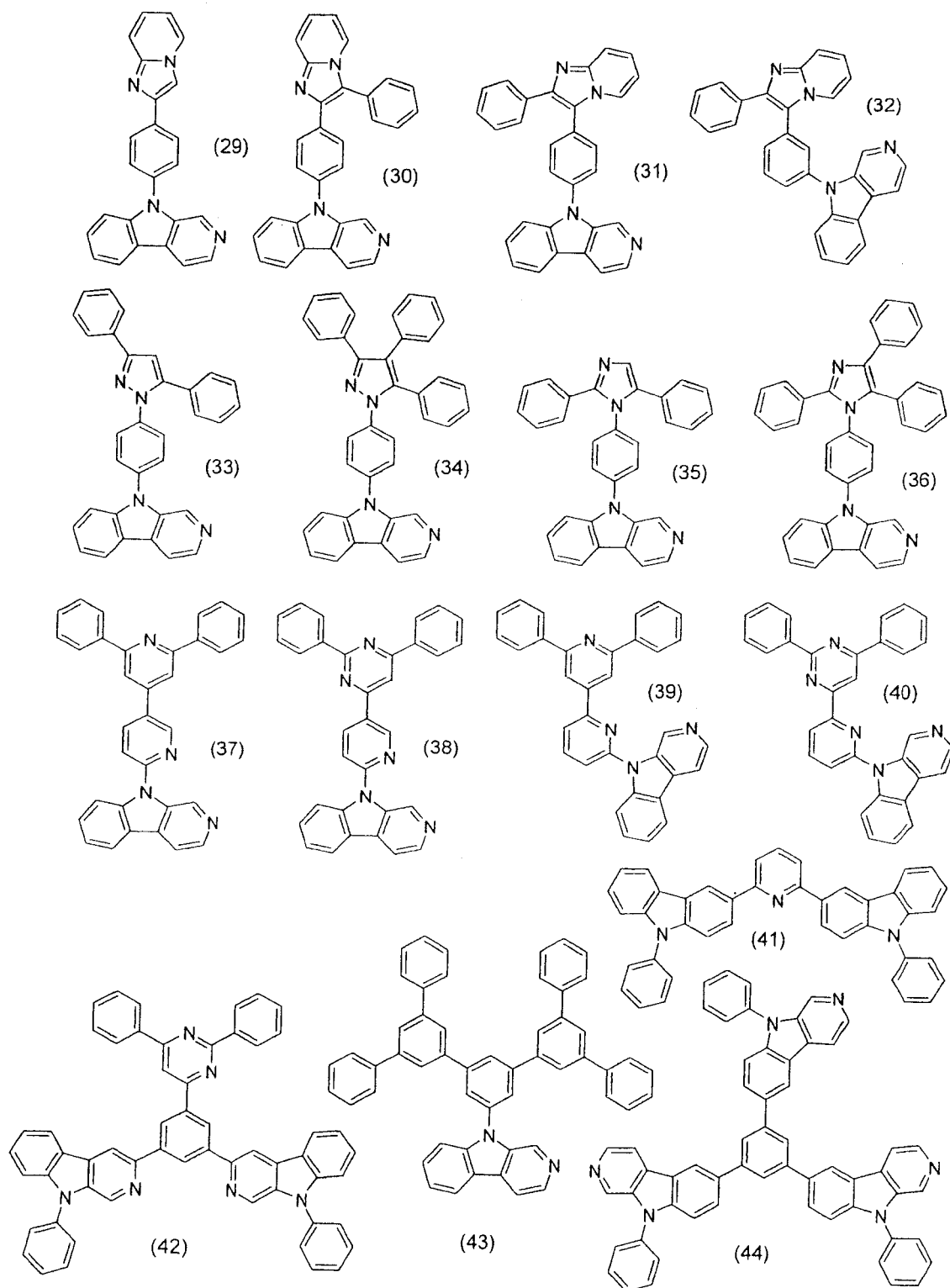
还更优选的是， $R_1 - R_8$ 的至少一个表示 β -咔啉基。换句话说，L 和/或 Y 表示 β -咔啉基。

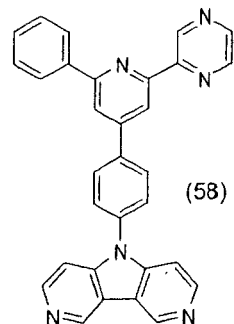
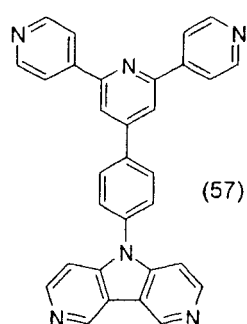
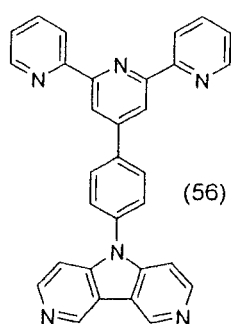
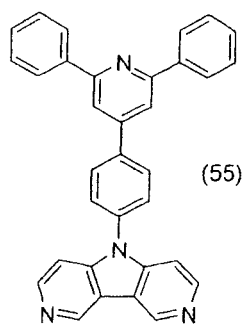
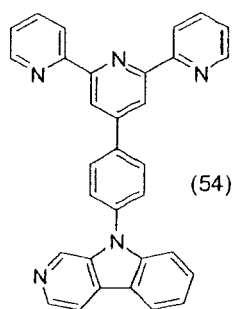
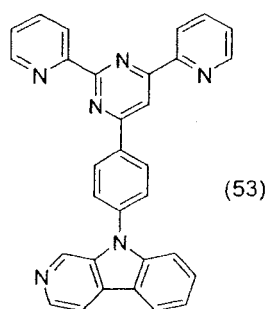
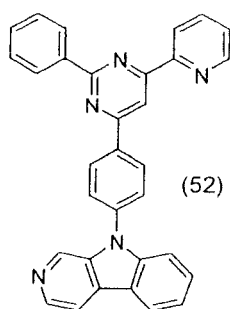
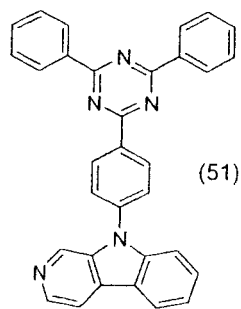
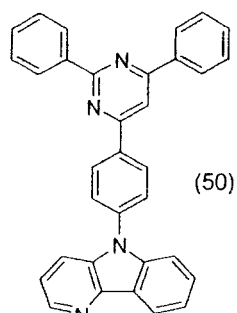
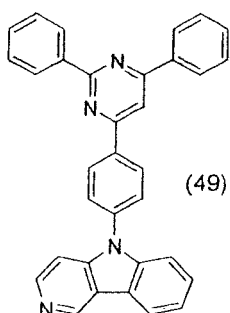
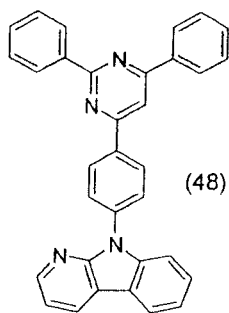
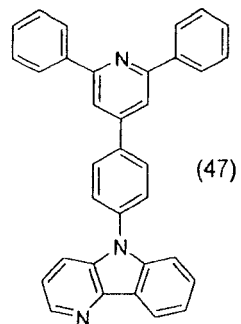
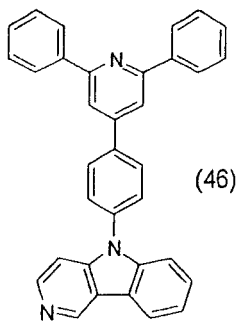
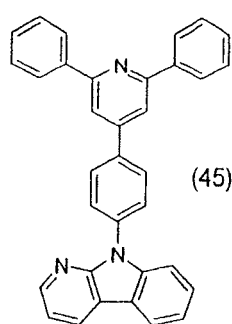
在用 $X_1 - X_8$ 表示的原子上和在用 $R_1 - R_9$ 表示的取代基中取代氢原子的基团的实例包括卤素原子比如氟原子，氯原子和溴原子，氰基，甲硅烷基，氨基，芳基，芳氧基，杂环基团，烷基，烷氧基，芳烷基和环烷基。

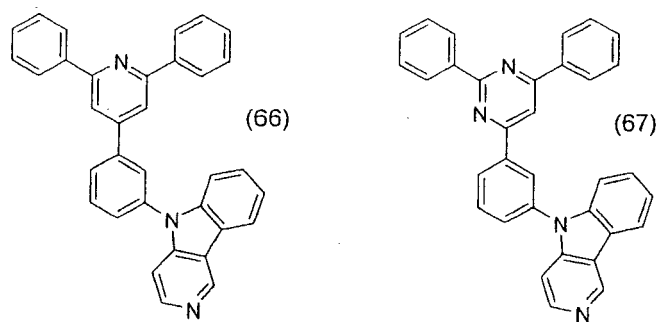
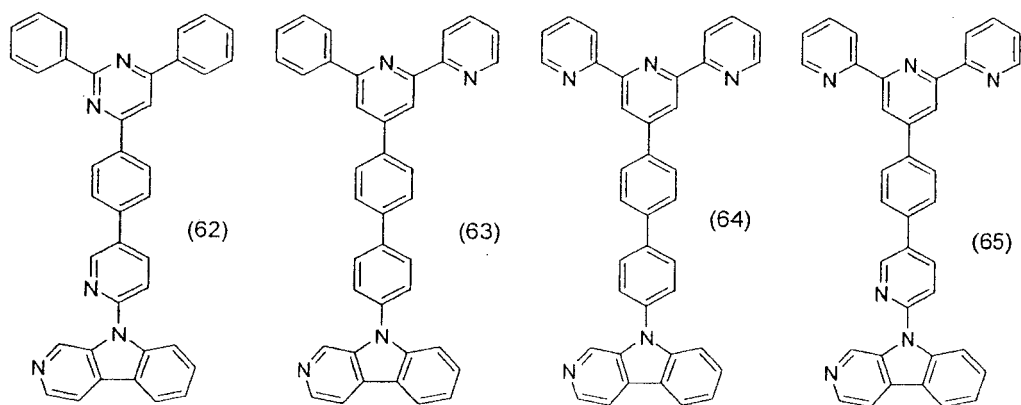
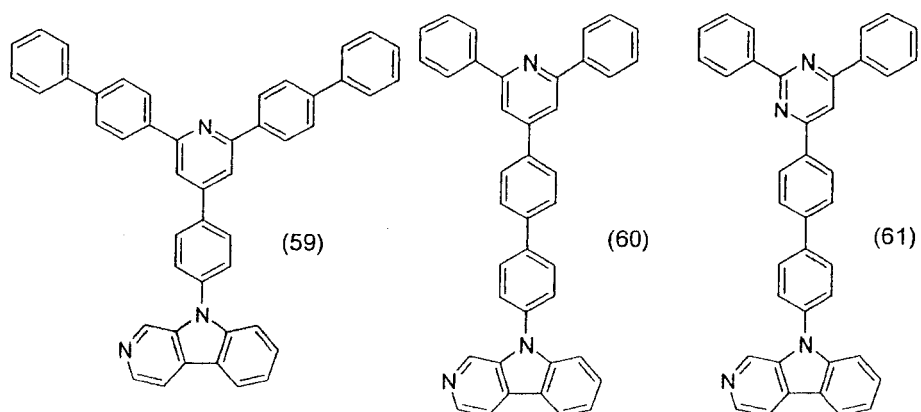
在以下示出了在本发明的有机 EL 器件的材料中包含的用通式 (1) 表示的化合物的实例。然而，本发明的材料不限于作为实例示出的这些化合物。

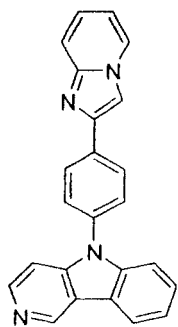




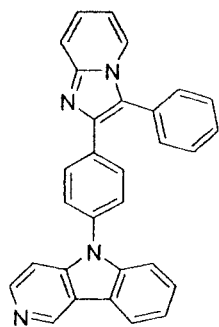




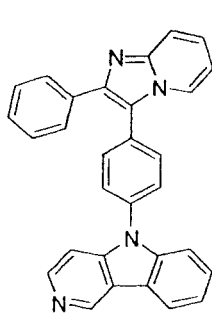




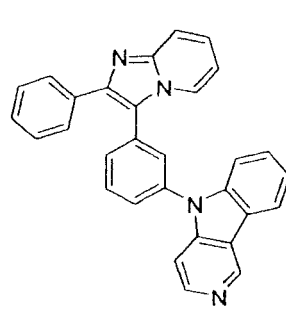
(68)



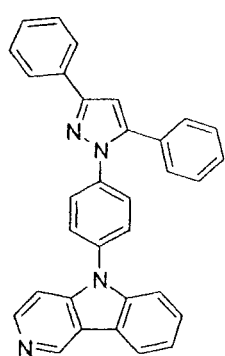
(69)



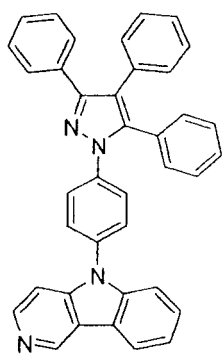
(70)



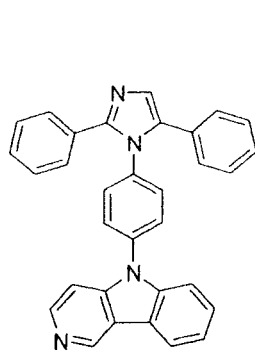
(71)



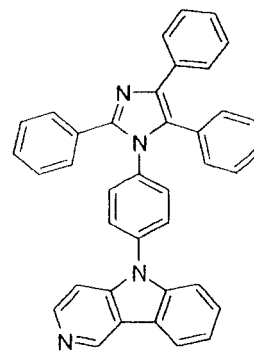
(72)



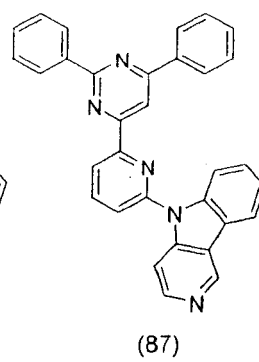
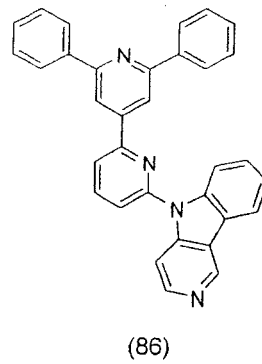
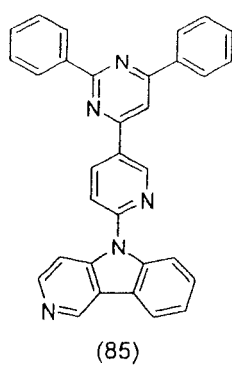
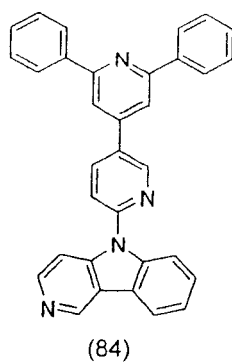
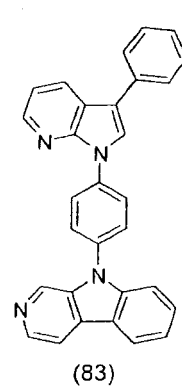
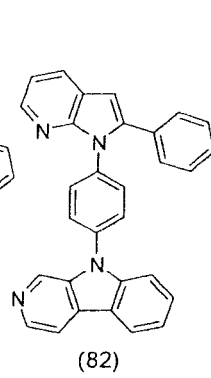
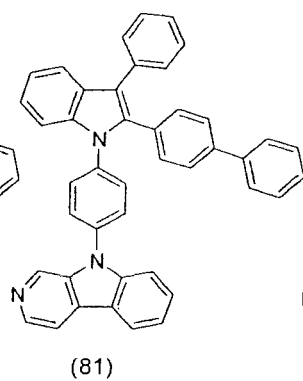
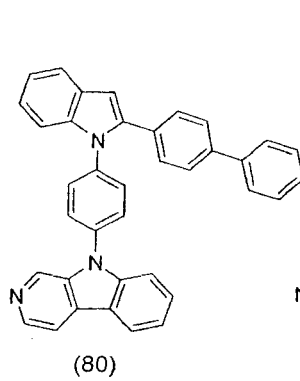
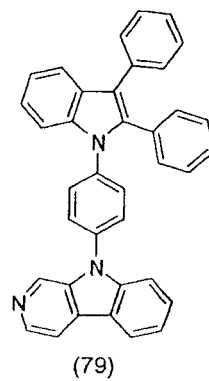
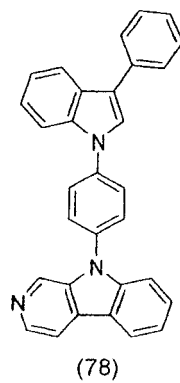
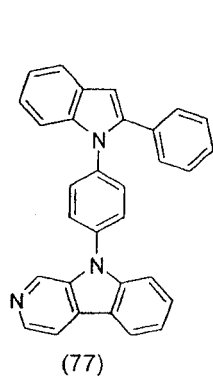
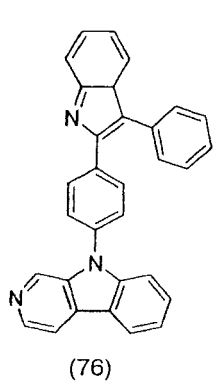
(73)

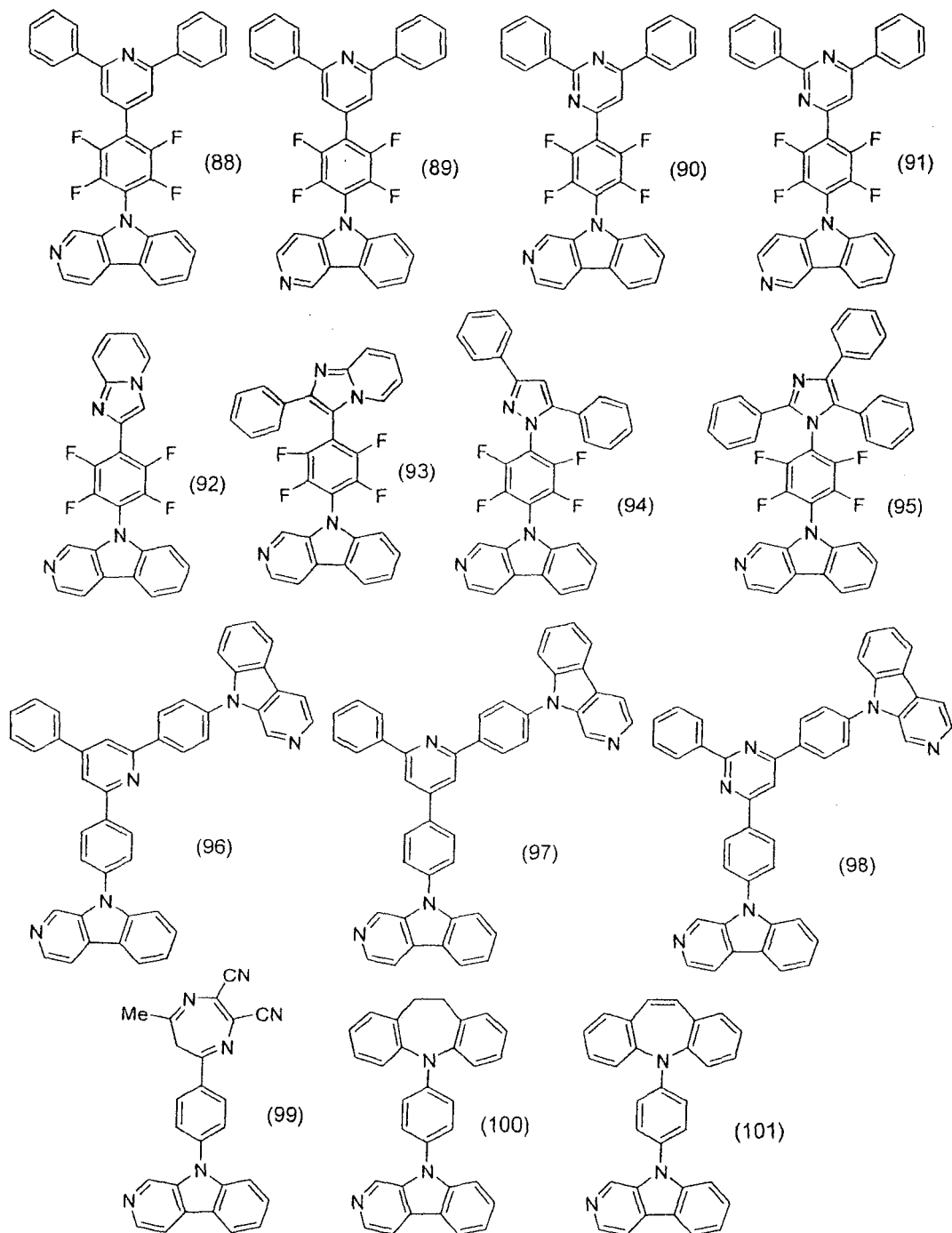


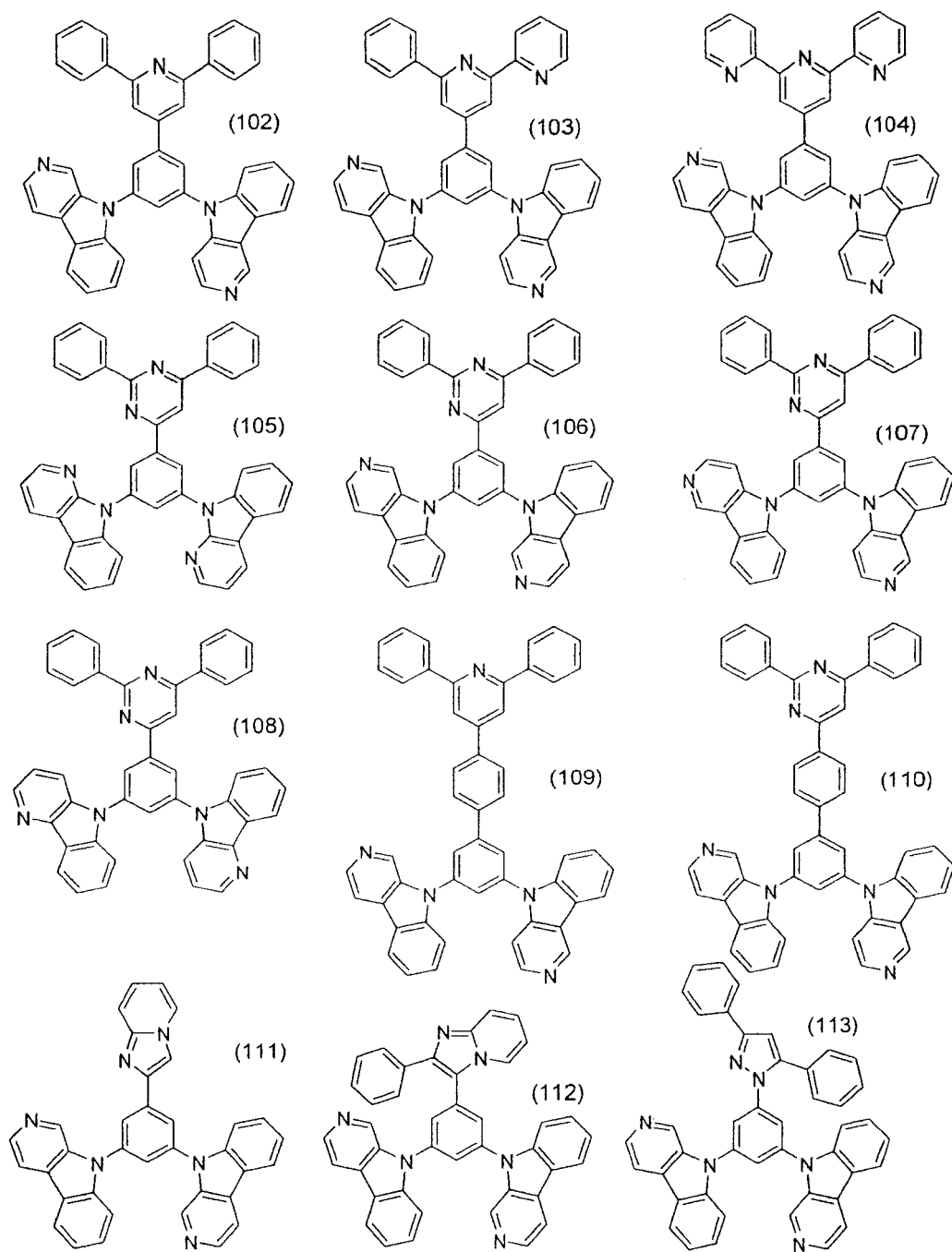
(74)

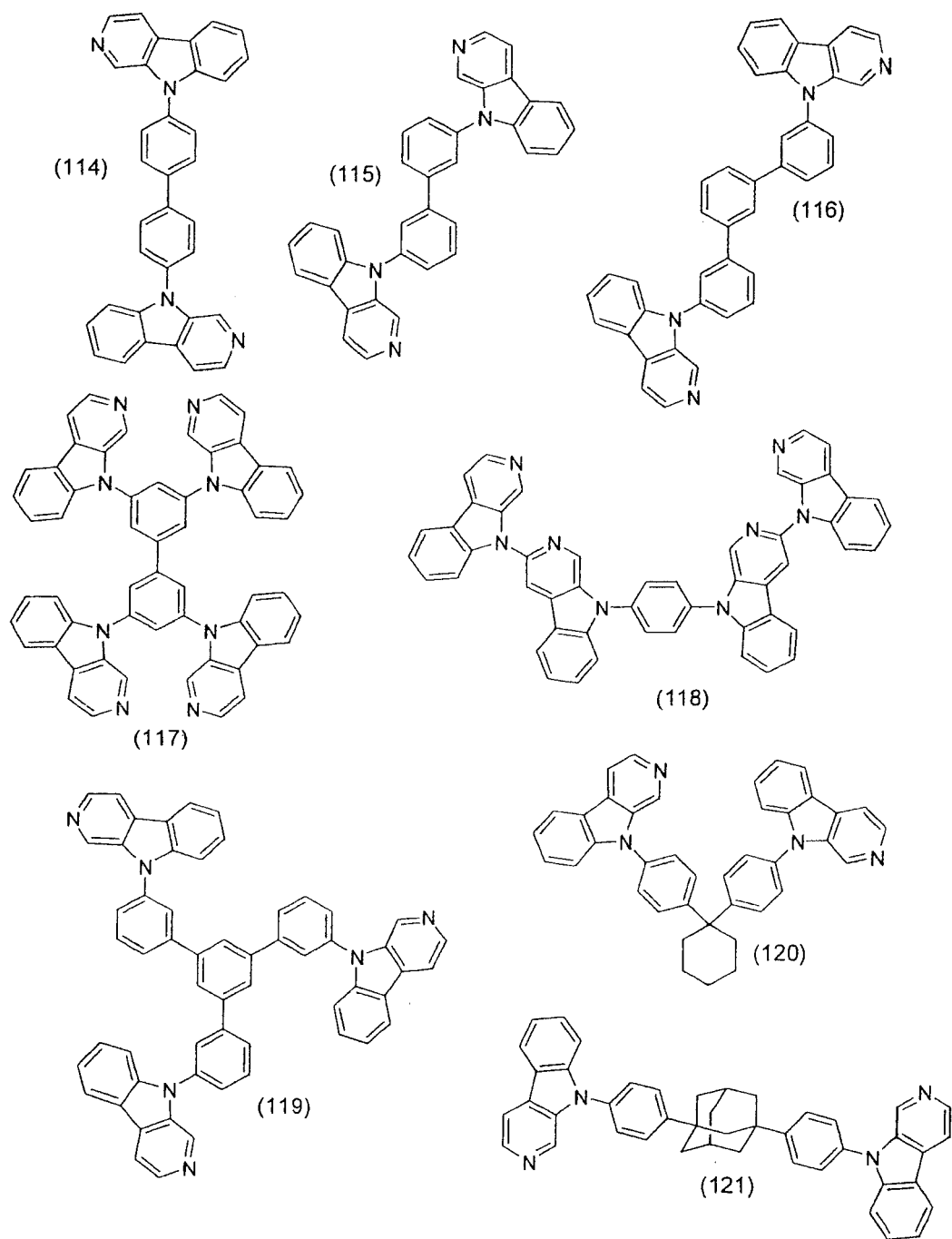


(75)









优选的是，用于本发明的有机 EL 器件的材料，包括用通式 (1) 表示的化合物具有 2.5 - 3.3eV 和更优选 2.6 - 3.2eV 的三线态的能隙。

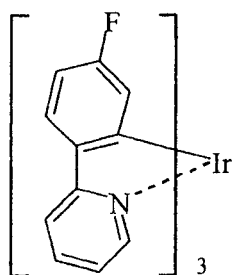
优选的是，用于本发明的有机 EL 器件的材料包括用通式 (1) 表示的化合物具有 2.8 - 3.8eV 和更优选 2.9 - 3.6eV 的三线态的能隙。

有机 EL 器件包括阴极，阳极和夹在该阴极和阳极之间并且包括至少一层的有机薄膜层，以及在有机薄膜层中的至少一层含有包括用上述通式 (1) 表示的材料的用于有机 EL 器件的材料。

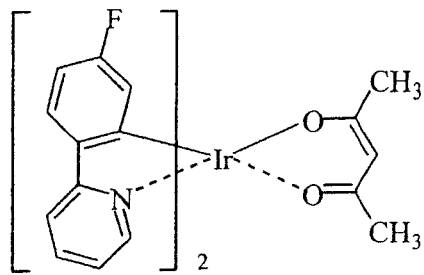
优选的是，在本发明的有机 EL 器件中的发光层，电子传输层和/或电子注入层或空穴传输层和/或空穴注入层含有包括用上述通式 (1) 表示的材料的用于有机 EL 器件的材料。

优选的是，在本发明的有机 EL 器件中的有机薄膜层含有发磷光的化合物。作为发磷光的化合物，激发成等于或高于三线态的通过多重态激发发光的金属配合物是优选的。金属配合物的实例包括下列化合物：

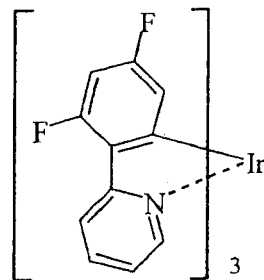
(K-1)



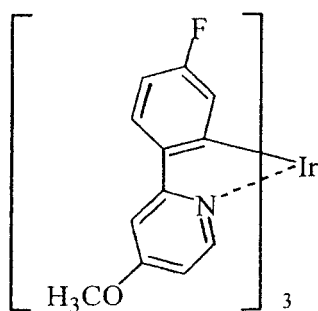
(K-2)



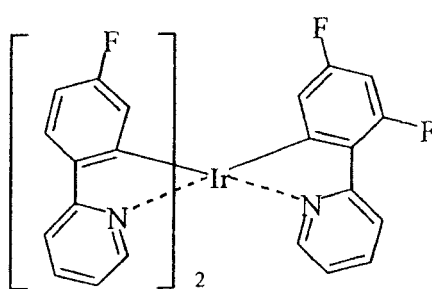
(K-3)



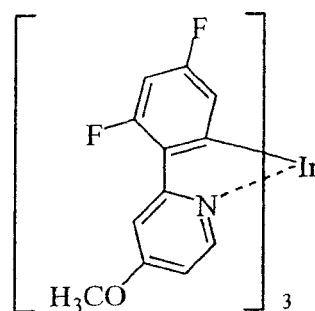
(K-4)



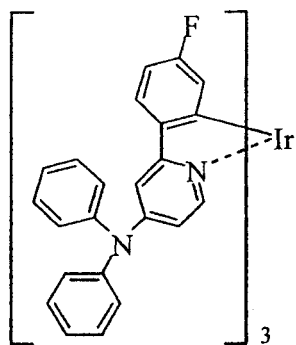
(K-5)



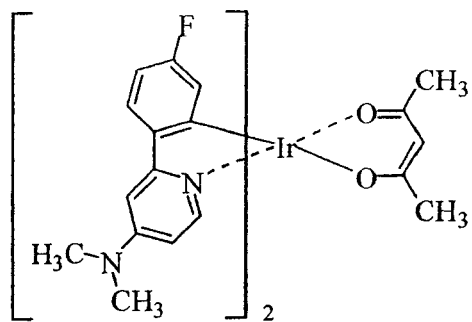
(K-6)



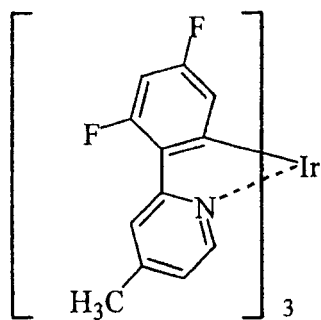
(K-7)



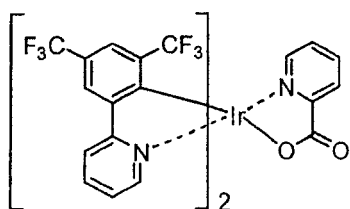
(K-8)



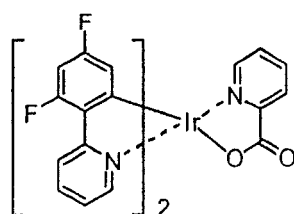
(K-9)



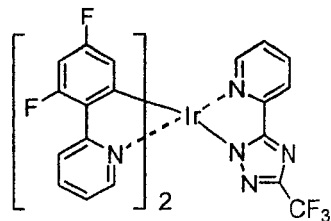
(K-10)



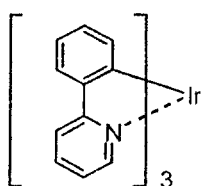
(K-11)



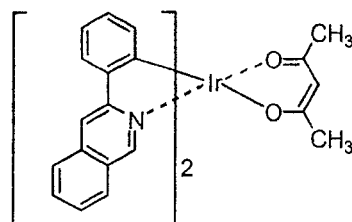
(K-12)



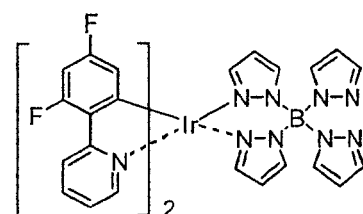
(K-13)



(K-14)



(K-15)



优选的是，该用于有机 EL 器件的材料是有机 EL 器件的主体材料。主体材料是能够注入空穴和电子并具有传输空穴和电子以及通过空穴和电子的再结合发荧光的材料。

在本发明中用通式 (1) 表示的化合物还可以用作磷光器件的有机主体材料，因为单线态的能隙高达 2.8 - 3.8 eV 和三线态的能隙高达 2.5 - 3.3 eV。

磷光器件是包括具有比由其它物质发射的那些更强的强度的基于从三线态的能级至基础单线态的能级的转变来发光的物质的有机器件，它们的实例包括磷光物质比如含有选自周期表的 7-11 族中的至少一种金属的有机金属配合物，并且在使用所谓的磷光的电场下发光。

在有机 EL 器件的发光层中，一般，单线态激发物和三线态激发物作为混合物包含在所形成的激发分子，并且据说三线态激发物以使得单线态激发物的量与三线态激发物的量的比率是 1:3 的更大的量形成。在使用荧光的普通有机 EL 器件中，助于发光的激发物是单线态激发物，而三线态激发物不发光。因此，三线态激发物最终作为热被消耗，而光由以较少的量形成的单线态激发物所发射。因此，在这些有机 EL 器件中，传递给三线态激发物的能量导致了由空穴和电子的再结

合所产生的能量的巨大损失。

相反，据认为，通过使用本发明的材料用于磷光器件，可以获得比使用荧光的器件高三倍的发光效率，因为三线态激发物能够用于发光。还认为，当本发明的化合物用于磷光器件的发光层时，获得了能态高于在该层中包含的包括选自周期表的 7-11 族中的金属的磷光有机金属配合物的激发三线态水平的激发三线态水平；提供了具有更稳定的形式的薄膜；玻璃化转变温度更高 (T_g : 80-160°C)；空穴和/或电子被有效传输；该化合物是电化学和化学稳定的；以及在制备和使用过程中抑制了可以起陷阱作用或引起发光损失的杂质的形成。

本发明的有机 EL 器件包括如上所述的阴极，阳极和包括至少一层并且夹在阴极和阳极之间的有机薄膜层。当有机薄膜层包括单层时，发光层在阳极和阴极之间形成。发光层含有发光材料和可以进一步含有用于传输由阳极注入的空穴到发光材料中的空穴注入材料或用于传输从阴极注入的电子到发光材料中的电子注入材料。优选的是，发光材料表现了非常优异的量子产率，具有巨大的传输空穴和电子的能力和形成了均匀的薄层。多层类有机 EL 器件的实例包括含有具有多层结构比如（阳极/空穴注入层/发光层/阴极），（阳极/发光层/电子注入层/阴极）和（阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极）的层压件的有机 EL 器件。

对于发光层，除了包含用本发明的通式 (1) 表示的化合物的材料以外，如果必要，可以结合使用普通主体材料，发光材料，掺杂材料，空穴传输材料和电子传输材料以及这些材料的结合物。通过使用用于有机 EL 器件的多层结构，能够防止由于骤冷导致的亮度和使用寿命的降低，以及可以用其它掺杂材料改进发光的亮度和发光的效率。通过结合使用有助于磷光的发光的其它掺杂材料，与普通器件的那些相比，可以改进发光的亮度和发光的效率。

在本发明的有机 EL 器件中，空穴传输层，发光层和电子传输层可以各自具有多层结构。当空穴传输层具有多层结构时，空穴由电极注入的层被称为空穴注入层，以及接受来自空穴注入层的空穴和将该空

穴传输到发光层的层被称为空穴传输层。类似地，当电子传输层具有多层结构时，电子由电极注入的层被称为电子注入层，以及接受来自电子注入层的电子和将该电子传输到发光层的层被称为电子传输层。根据各种性能比如材料的能级，耐热性和与有机薄膜层和金属电极的粘合力来选择这些层。

在本发明的有机 EL 器件中，电子传输层和空穴传输层可以含有用于本发明的有机 EL 器件的材料，它包括用通式 (1) 表示的化合物。空穴注入层、电子注入层和空穴阻隔层可以含有用于本发明的有机 EL 器件的材料。本发明的发磷光化合物和用于有机 EL 器件的材料可以一起作为混合物使用。

可以与用通式 (1) 表示的化合物结合用于有机薄膜层的发光材料和主体材料的实例包括蒽，萘，菲，芘，并四苯，晕苯，蒎，荧光素，花，酞花 (phthaloperylene)，萘花 (naphthaloperylene)，perylene，酞吡啶酮 (phthaloperynone)，naphthaloperynone，二苯基丁二烯，四苯基丁二烯，香豆素，噻二唑，醛连氮，双苯并噻唑啉，双苯乙烯，吡嗪，环戊二烯，喹啉的金属配合物，氨基喹啉的金属配合物，苯并喹啉的金属配合物，亚胺，二苯基乙烯，乙烯基蒽，二氨基蒽，二氨基吡啶，吡喃，噻喃，多次甲基，melocyanine，与咪唑螯合的 oxinoid，喹吖啶酮，红荧烯，芪型衍生物和荧光颜料。然而，发光材料和主体材料不限于上述化合物。

作为空穴注入材料，具有传输空穴的能力，表现了优异的接受由阳极注入的空穴的效果和优异的将空穴注入到发光层或发光材料的效果，防止了在发光层中形成的激发物传输到电子注入层或电子注入材料和具有优异的形成薄膜的能力的化合物是优选的。空穴注入化合物的实例包括酞菁衍生物，萘酞菁 (naphthalocyanine) 衍生物，卟啉衍生物，噻唑类，噻二唑类，三唑类，咪唑类，咪唑酮类，咪唑硫酮类，吡唑啉类，吡唑酮类，四氢咪唑类，噻唑类，噻二唑类，脒类，酰脒类，聚芳基链烷烃，芪，丁二烯，联苯胺类的三苯基胺，苯乙烯胺类的三苯基胺，二胺类的三苯基胺，以上化合物的衍生物和大分子材料

比如聚乙烯基吡唑类，聚硅烷类和导电大分子。然而，空穴注入材料不限于这些材料。

在这些空穴注入材料中，更有效的空穴注入材料是芳族叔胺衍生物和酞菁衍生物。芳族叔胺衍生物的实例包括三苯基胺，三甲苯基胺，甲苯基二苯基胺，N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺，N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-苯基-4,4'-二胺，N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺，N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺，N,N'-(甲基苯基)-N,N'-(4-正丁基苯基)-菲-9,10-二胺，N,N-双(4-二-4-甲基氨基苯基)-4-苯基-环己烷和具有这些芳族叔胺的骨架结构的低聚物和聚合物。然而，芳族叔胺不限于这些化合物。酞菁(Pc)衍生物的实例包括酞菁衍生物和萘酞菁(naphthalocyanine)衍生物比如 H₂Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (H₂O)AlPc, (H₂O)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc 和 GaPc-O-GaPc。然而，酞菁衍生物不限于这些化合物。

作为电子注入材料，具有传输电子的能力，表现了优异的接受从阳极注入的电子的效果和优异的将电子注入到发光层或发光材料的效果，防止将在发光层中形成的激发物传输到空穴注入层和具有优异的形成薄层的能力的化合物是优选的。电子注入化合物的实例包括蒽酮，蒽醌二甲烷(anthraquinodimethane)，二苯酚合苯醌(diphenoquinone)，噻喃二氧化物，噻唑类，噻二唑类，三唑类，咪唑类，茈四羧酸，喹啉，芴叉基甲烷，蒽醌二甲烷，蒽酮，和这些化合物的衍生物。然而，电子注入材料不限于这些化合物。

在这些电子注入材料中，更有效的电子注入材料是金属配合物和具有氮原子的五元衍生物。金属配合物的实例包括 8-羟基喹啉锂，双(8-羟基-喹啉)锌，双(8-羟基喹啉)铜，双(8-羟基喹啉)锰，三(8-羟基喹啉)铝，三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝，三(8-羟基喹啉)-镓，双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍，双(10-羟基苯并[h]喹啉)锌，双(2-甲基-8-喹啉)氯镓，双(2-甲基-8-喹啉)-(邻甲酚)镓，双(2-甲基-8-喹啉)-(1-

萘酚)铝和双(2-甲基-8-喹啉)(2-萘酚)-镓。然而,电子注入材料不限于这些化合物。

作为具有氮原子的五元衍生物,噁唑类,噻唑类,噁二唑类,噻二唑类,三唑类和这些化合物的衍生物是优选的。具有氮原子的五元衍生物的实例包括2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噁唑,二甲基POPPOP,2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑,2,5-双(1-苯基)-1,3,4-恶二唑,2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-恶二唑,2,5-双(1-萘基)-1,3,4-恶二唑,1,4-双[2-(5-苯基恶二唑基)]苯,1,4-双[2-(5-苯基恶二唑基)-4-叔丁基苯],2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-噻二唑,2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑,1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯,2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-噻唑,2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻唑和1,4-双[2-(5-苯基三唑基)]苯。然而,具有氮原子的五元衍生物不限于这些化合物。

电荷注入的性能可以通过将电子接受化合物加入到空穴注入材料和将电子给体化合物加入到电子注入材料中来改进。

作为用于本发明的有机EL器件的阳极的导电材料,具有高于4eV的功函数的材料是适合的,以及使用碳,铝,钒,铁,钴,镍,钨,银,金,铂,钇,这些金属的合金,金属氧化物比如用于ITO基片和NESA基片的锡氧化物类和氧化铟以及有机导电树脂比如聚噻吩和聚吡咯。作为用于阴极的导电材料,具有小于4eV的功函数的材料是适合的,以及使用镁,钙,锡,铅,钛,钇,锂,钆,钕,铝和这些金属的合金。然而,用于阴极的导电材料不限于这些材料。合金的典型实例包括镁/银,镁/铟,和锂/铝。然而,该合金不限于这些合金。合金的组成通过汽化源的温度,气氛和真空度来控制,并且选择适合的组成。如果需要,用具有两层或多层的结构形成阳极和阴极。

本发明的有机EL器件可以包括在电极的至少一个和以上有机薄膜层之间的无机化合物。用于无机化合物层的无机化合物的实例包括各种类型的氧化物,氮化物和氮氧化物比如碱金属氧化物,碱土金属氧化物,稀土氧化物,碱金属卤化物,碱土金属卤化物,稀土卤化物,

SiO_x , AlO_x , SiN_x , SiON , AlON , GeO_x , LiO_x , LiON , TiO_x , TiON , TaO_x , TaON , TaN_x 和 C。尤其, 作为接触阳极的组分, SiO_x , AlO_x , SiN_x , SiON , AlON , GeO_x 和 C 是优选的, 因为形成了稳定的注入界面层。作为接触阴极的组分, LiF , MgF_2 , CaF_2 , MgF_2 和 NaF 是优选的。

在本发明的有机 EL 器件中, 优选的是, 至少一个表面在由器件发射的光的波长区域内是充分透明的, 使得有效地获得发光。优选的是, 基片也是透明的。

对于透明电极来说, 设定蒸汽沉积或溅射的条件, 使得使用以上导电材料确保获得规定的透明性。优选的是, 发光表面的电极具有等于或高于 10% 的透光率。基片不是特别限制的, 只要该基片具有机械和热强度并且是透明的。基片的实例包括玻璃基片和树脂的透明薄膜。树脂的透明薄膜的实例包括聚乙烯, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯-乙醇共聚物, 聚丙烯, 聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚氯乙烯, 聚乙烯醇, 聚乙烯醇缩丁醛, 尼龙, 聚醚醚酮, 聚砒类, 聚醚砒类, 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物, 聚氯乙烯, 四氟乙烯-乙烯共聚物, 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物, 聚氯三氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚酯, 聚碳酸酯, 聚氨酯, 聚酰亚胺, 聚醚酰亚胺, 聚酰亚胺和聚丙烯的薄膜。

在本发明的有机 EL 器件中, 可以在设备的表面上形成保护层, 或者整个器件用硅油或树脂覆盖, 使得在温度、湿度和大气的影晌下的稳定性被改进。

为了形成本发明的有机 EL 器件的各层, 可以进行任何成膜的干法比如真空蒸汽沉积, 溅射, 等离子体电镀和离子电镀以及成膜的湿法比如旋转涂布, 浸渍和流涂。各薄膜的厚度不是特别限制的。然而必要的是, 薄膜的厚度可以设定在适合的值。当厚度过大时, 必需施加较高的电压以便获得相同的光输出, 以及电流效率降低。当厚度过小时, 形成了针孔, 即使当施加电场时, 也不能获得充分的发光。一般, 5nm 到 10 μm 的厚度是适合的和 10nm 到 0.2 μm 的厚度是优选的。

当使用成膜的湿法时, 将形成各层的材料溶解或悬浮在适合的溶

剂比如乙醇，氯仿，四氢呋喃和二噁烷中，以及由所得溶液或悬浮液形成薄膜。可以使用以上溶剂的任何一种。对于任何的这些层，可以使用适合的树脂和添加剂来改进成膜性能和防止在薄膜中形成针孔。可以使用的树脂的实例包括绝缘树脂比如聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚芳族化合物，聚酯，聚酰胺，聚氨酯，聚砜类，聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸甲酯，纤维素和由这些树脂衍生的共聚物树脂；光导树脂比如聚-N-乙烯基吡唑和聚硅烷；以及导电树脂比如聚噻吩和聚吡咯。添加剂的实例包括抗氧化剂，紫外线吸收剂和增塑剂。

如上所述，通过使用用通式(1)表示的化合物用于本发明的有机 EL 器件的有机薄膜层，可以获得发射具有高色纯度的蓝光的有机 EL 器件。该有机 EL 器件可以有利地用于电子摄影的光敏元件，平面发光元件比如壁式电视的平板显示器，复印机，打印机和液晶显示器的后灯，仪器的光源，显示板，标志灯和附件。

以下更具体地参考实施例来描述本发明。然而，本发明不限于实施例。

实施例

根据下列方法测定三线态能隙和单线态能量。

(1) 三线态能量的测定

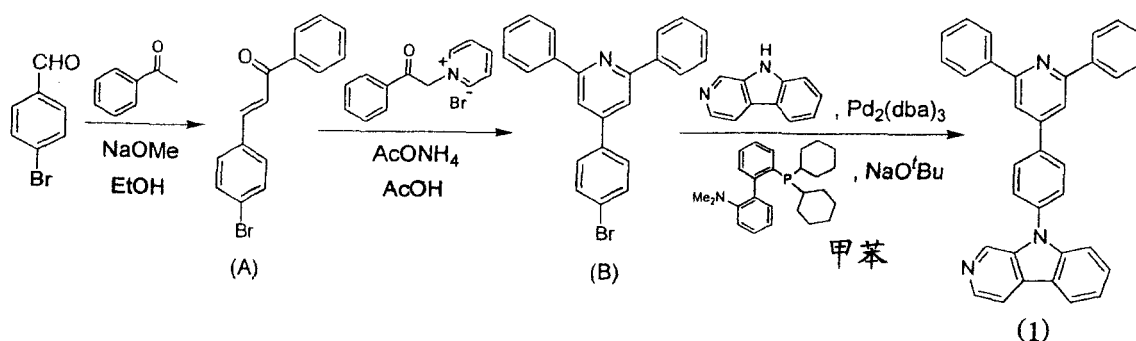
测定最低激发三线态能级 T1。测定样品的磷光光谱(10 μ mol/L EPA 溶液(二乙醚:异戊烷:乙醇 = 5:5:5, 体积比); 77K; 石英池; 由 SPEX Company 制造的 FLUOROLOG II)。在磷光光谱的短波长侧的增长线上做切线，获得了在切线和横坐标的交叉点的波长(发光端)。将所得波长转化为能量。

(2) 单线态能量的测定

测定激发单线态能量。使用样品的甲苯溶液(10⁻⁵mol/L)，通过由 HITACHI Co. Ltd. 制造的用于吸收紫外线和可见光的光谱计获得吸收光谱。到在磷光光谱的长波长侧的增长线上做切线，获得了在切线和横坐标的交叉点的波长(发光端)。将所得波长转化为能量。

合成实施例 1 (化合物 (1) 的合成)

在以下示出了化合物 (1) 的合成路线:



(1) 中间产物 (A) 的合成

将 15.0g (81mmol) 的 4-溴苯甲醛和 9.7g (81mmol) 的乙酰苯溶解在 300ml 的乙醇中。向所得溶液添加 16.6ml (81mmol) 的甲醇钠在甲醇中的 28% 溶液, 再将所得混合物在室温下搅拌 9 小时。在反应结束之后, 通过过滤分离所形成的晶体和用乙醇洗涤, 获得了 19.6g (收率: 84%) 的中间产物 (A)。

(2) 中间产物 (B) 的合成

将 9.0g (31mmol) 的中间产物 (A), 8.7g (31mmol) 的溴化 1-苯甲酰甲基吡啶鎓和 19.3g (250mmol) 的乙酸铵悬浮在 27ml 的乙酸中, 再将所得悬浮液在回流条件下加热 12 小时。将反应流体冷却到室温。将甲苯和水加入到流体中, 所得混合流体被分离为两层。有机层连续用氢氧化钠的 10% 水溶液和氯化钠的饱和水溶液洗涤, 再用无水硫酸钠干燥。在通过减压蒸馏除去有机溶剂之后, 将 27ml 的乙醇加入到残留物中。通过过滤分离所形成的晶体, 用乙醇洗涤, 从而获得了 10.6g (收率: 88%) 的中间产物 (B)。

(3) 化合物 (1) 的合成

将 3.0g (8mmol) 的中间产物 (B), 1.4g (8mmol) 的 β -咔啉, 0.18g

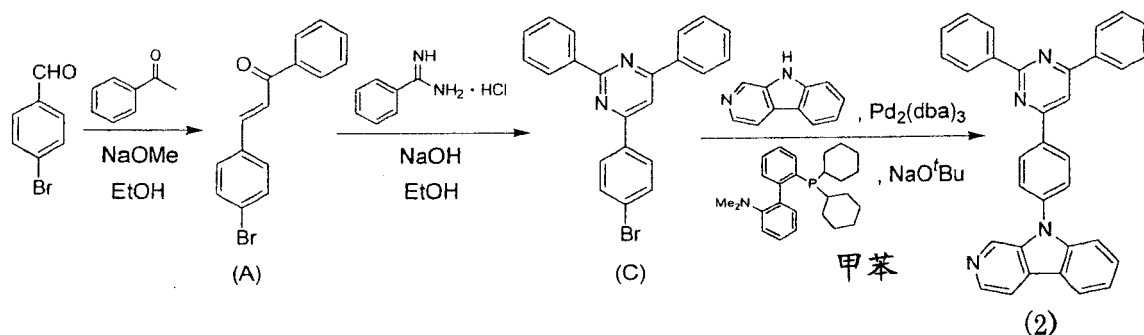
(0.2mmol)的三(二苄叉基丙酮)二钯, 0.23g (0.6mmol)的 2-二环己基磷基-2'-(N,N-二甲基氨基)联苯和 1.0g (11mmol)的叔丁醇钠悬浮在 15ml 的甲苯中, 再将所得悬浮液在氩气氛围下在回流条件下加热 20 小时。将反应流体冷却到室温。将二氯甲烷和水加入到该流体中, 所得混合物被分离为两层。有机层用水洗涤, 再用无水硫酸钠干燥。在通过减压蒸馏除去有机层之后, 所得残留物根据硅胶柱色谱法提纯, 获得了 1.7g (收率: 46%) 的晶体。

根据 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 和场解吸质谱法 (FD-MS) 确定, 所得晶体是目标化合物。根据 FD-MS 的测量结果在以下示出。

FD-MS $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_3$ 的计算值 = 473; 实测值: $m/z=473 (\text{M}^+, 100)$

合成实施例 2 (化合物 (2) 的合成)

在以下示出了化合物 (2) 的合成路线。



(1) 中间产物 (C) 的合成

将 10.0g (35mmol) 的中间产物 (A) 和 5.5g (35mmol) 的苄肼盐酸盐悬浮在 75ml 的乙醇中。向所得悬浮液添加 2.8g (70mmol) 的氢氧化钠, 再将所得混合物在回流条件下加热 18 小时。将反应流体冷却到室温。向冷却流体添加 50ml 的水, 再将所得混合物搅拌 1 小时。通过过滤分离所形成的晶体, 用乙醇洗涤, 从而获得了 8.2g (收率: 61%) 的中间产物 (C)。

(2) 化合物 (2) 的合成

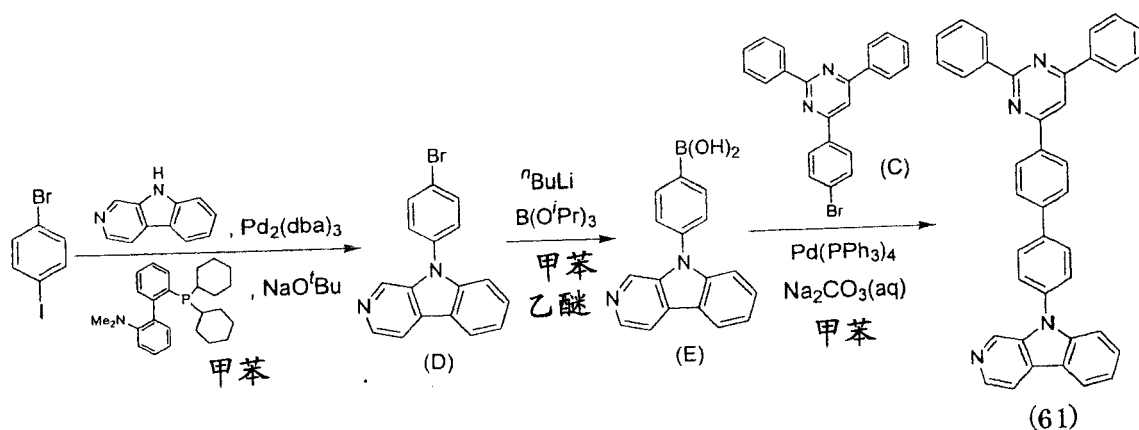
按照与在合成实施例 1 中进行的那些相同的工序, 不同的是使用中间产物 (C) 代替中间产物 (B), 获得了 1.8g (收率: 45%) 的晶体。

根据 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 和 FD-MS 确定, 所得晶体是目标化合物。根据 FD-MS 的测量结果在以下示出。

FD-MS $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_4$ 的计算值 = 474; 实测值: $m/z=474 (\text{M}^+, 100)$

合成实施例 3 (化合物 (61) 的合成)

化合物 (61) 的合成路线在以下示出:



(1) 中间产物 (D) 的合成

将 25.4g (90mmol) 的 4-溴碘苯, 10.1g (60mmol) 的 β -咔啉, 0.55g (0.6mmol) 的三(二苄叉基丙酮)二钯, 0.71g (1.8mmol) 的 2-二环己基磷基-2'-(N,N-二甲基氨基)联苯和 8.1g (84mmol) 的叔丁醇钠悬浮在 60ml 的甲苯中, 再将所得悬浮液在氩气氛围下在回流条件下加热 20 小时。将反应流体冷却到室温。将水加入到该流体中, 所得混合物被分离为两层。有机层用水洗涤, 再用无水硫酸钠干燥。在通过减压蒸馏除去有机层之后, 所得残留物根据硅胶柱色谱法提纯, 获得了 11.4g (收率: 59%) 的晶体。

(2) 中间产物 (E) 的合成

将 8.1g (25mmol) 的中间产物 (D) 溶解在 50ml 的甲苯和 50ml 的

醚中。在氩气氛围下，将 21ml (32mmol) 的正丁基锂 (1.6M) 的己烷溶液加入到在 -40℃ 下的所得溶液中，再将所得溶液在 -40℃ 到 0℃ 下搅拌 1 小时。在将反应溶液冷却到 -70℃ 之后，滴加通过用 25ml 的醚稀释 17ml (74mmol) 的硼酸三异丙基酯获得的溶液，将温度升高到室温，再将该溶液搅拌 6 小时。向所得反应溶液滴加 70ml 的 5% 盐酸，并将所得溶液在室温下搅拌 45 小时。反应溶液被分离为两个液体层，有机层用氯化钠的饱和水溶液洗涤和用无水硫酸钠干燥。通过减压蒸馏除去有机溶剂，直至有机溶剂的量降低到初始量的大约 1/5。通过过滤分离所形成的晶体，再连续用甲苯和正己烷的混合溶剂及正己烷洗涤，获得了 3.2g (收率: 45%) 的中间产物 (E)。

(3) 化合物 (61) 的合成

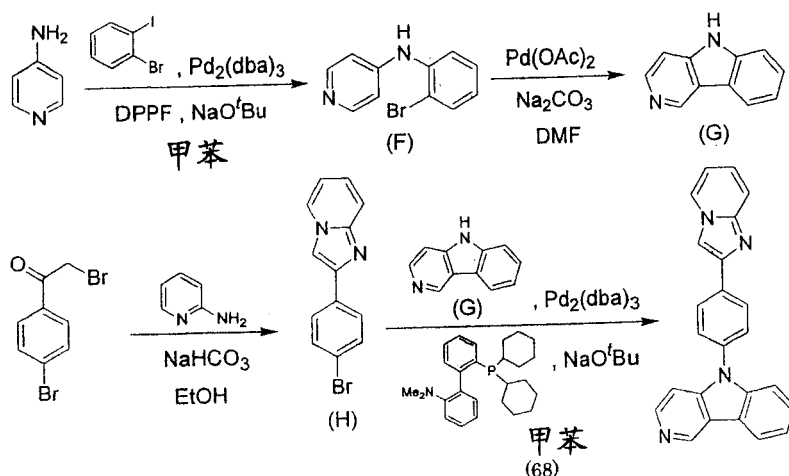
将 2.7g (6.9mmol) 的中间产物 (C)，2.0g (6.9mmol) 的中间产物 (E) 和 0.16g (0.14mmol) 的四-(三苯基膦) 钯悬浮在 21ml 的 1,2-二甲氧基乙烷中。向所得悬浮液添加通过将 2.2g (21mmol) 的碳酸钠溶解到 11ml 的水中获得的溶液，再将所得混合物在回流条件下加热 9 小时。在将反应流体分离为两层之后，有机层用氯化钠的饱和溶液洗涤，再用无水硫酸钠干燥。通过减压蒸馏去除有机溶剂，再将 12ml 的乙酸乙酯加入到残留物中。通过过滤分离所形成的晶体，用乙酸乙酯洗涤，获得了 2.7g (收率: 72%) 的晶体。

根据 90MHz ^1H -NMR 和 FD-MS 确定，所得晶体是目标化合物。根据 FD-MS 的测量结果在以下示出。

FD-MS $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4$ 的计算值 = 550; 实测值: $m/z=550 (\text{M}^+, 100)$

合成实施例 4 (化合物(68)的合成)

化合物(68)的合成路线在以下示出:



(1) 中间产物 (F) 的合成

将 7.9 g (84mmol) 的 4-氨基吡啶, 25.0 g (88mmol) 的 2-溴碘苯, 1.5 g (1.6mmol) 的三(二苄叉基丙酮)二钯, 1.8 g (3.2mmol) 的 1,1'-双-(二苄基膦基)二茂铁和 11.3 g (118mmol) 的叔丁醇钠悬浮在 210ml 的甲苯中, 再将所得悬浮液在氩气氛围下在回流条件下加热 19 小时。将反应溶液冷却到室温。在添加水之后, 反应溶液被分离为两层, 以及用水洗涤有机层, 再用无水硫酸钠干燥。通过减压蒸馏除去有机溶剂, 再将 50ml 的乙醇加入到该残留物中。所形成的晶体通过过滤来分离, 再用乙醇洗涤, 获得了 20.5 g (收率: 98%) 的中间产物 (F)。

(2) 中间产物 (G) 的合成

将 10.0 g (40mmol) 的中间产物 (F), 0.90 g (4.0mmol) 的乙酸钯和 5.9 g (56mmol) 的碳酸钠悬浮在 80ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 再将所得悬浮液在回流条件下加热 18 小时。将反应流体冷却到室温。在添加乙酸乙酯和水之后, 反应流体被分离为两层, 有机层接连用水和氯化钠的饱和溶液洗涤, 再用无水硫酸钠干燥。通过减压蒸馏去除有机溶剂, 残留物从甲苯中再结晶出来。所得晶体通过过滤分离, 用甲苯洗涤, 获得了 4.4 g (收率: 66%) 的中间产物 (G)。

(3) 中间产物 (H) 的合成

将 15.0g (54mmol) 的 2,4'-二溴-乙酰苯和 5.2g (55mmol) 的 2-氨基吡啶悬浮在 100ml 的乙醇中。在添加 7.0g (83mmol) 的碳酸氢钠之后, 将所得悬浮液在回流条件下加热 9 小时。在将反应流体冷却到室温之后, 通过过滤分离所形成的晶体, 连续用水和乙醇洗涤, 获得了 12.5g (收率: 85%) 的中间产物 (H)。

(4) 化合物 (68) 的合成

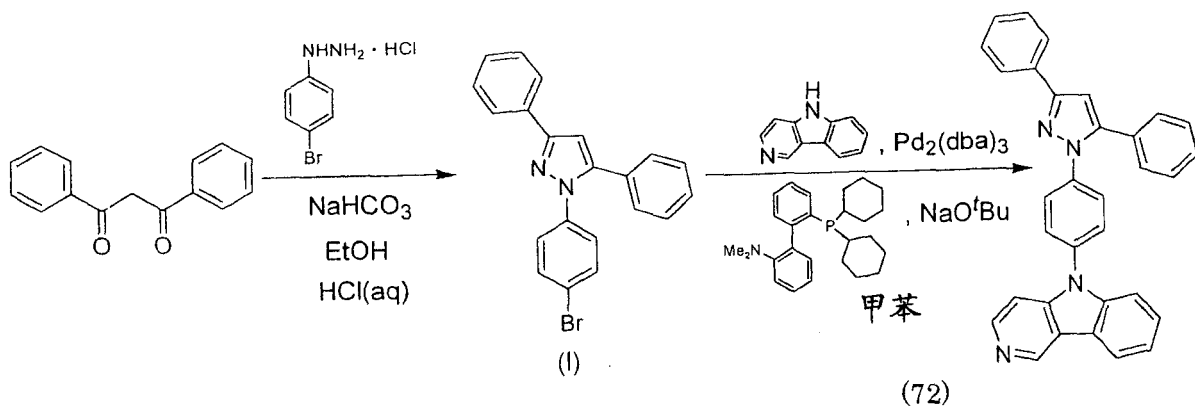
按照与在上述合成实施例 1 (3) 中进行的那些相同的工序, 不同的是使用合成的中间产物 (H) 代替中间产物 (B) 和使用中间产物 (G) 代替 β -咔啉, 获得了 1.8g (收率: 49%)。

根据 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 和 FD-MS 确定, 所得晶体是目标化合物。根据 FD-MS 的测量结果在以下示出。

FD-MS $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_4$ 的计算值 = 360; 实测值: $m/z=360 (\text{M}^+, 100)$

合成实施例 5 (化合物 (72) 的合成)

在以下示出了化合物 (72) 的合成路线:



(1) 中间产物 (I) 的合成

将 5.0g (22mmol) 的 4-溴苯基肼盐酸盐和 1.9g (22mmol) 的碳酸氢钠悬浮在 100ml 的乙醇中。在将所得悬浮液搅拌 1 小时之后, 添加 2ml (23mmol) 的浓盐酸, 再将所得混合物在回流条件下加热 8 小时。然后, 添加 2ml (23mmol) 的浓盐酸, 再将所得混合物在回流条件下加热

12 小时。在将反应流体冷却到室温之后，添加 2.3ml (23mmol) 的氢氧化钠的 30% 水溶液和 50ml 的水，再将所得混合物搅拌 1 小时。通过过滤分离所形成的晶体，用乙醇洗涤，获得了 7.6g (收率：定量) 的中间产物 (I)。

(2) 化合物 (72) 的合成

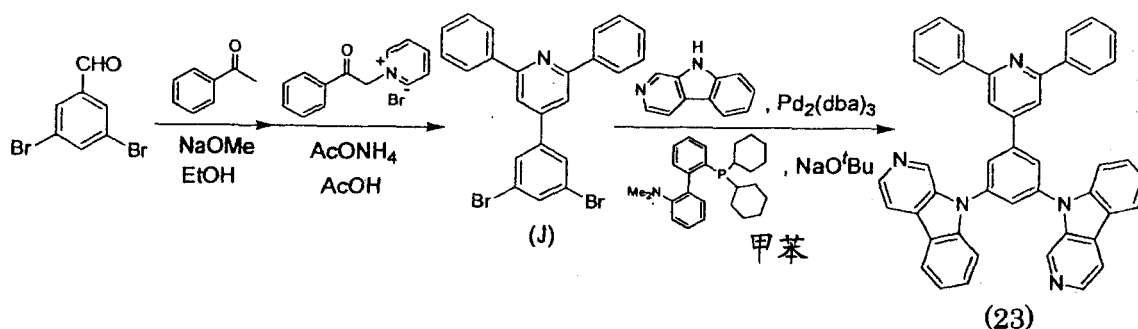
按照与在上述合成实施例 1 (3) 中进行的那些相同的工序，不同的是使用中间产物 (I) 代替中间产物 (B)，获得了 1.8g (收率：46%) 的晶体。

根据 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 和 FD-MS 确定，所得晶体是目标化合物。根据 FD-MS 的测量结果在以下示出。

FD-MS $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$ 的计算值 = 462；实测值： $m/z=462 (\text{M}^+, 100)$

合成实施例 6 (化合物 (23) 的合成)

化合物 (23) 的合成路线在以下示出：



按照与在合成实施例 1 (1) 和 (2) 中进行的那些相同的工序合成中间产物 (J)，不同的是使用 3,5-二溴苯甲醛代替在合成实施例 1 (1) 中使用的 4-溴苯甲醛。将 2.5mg (5mmol) 的中间产物 (J)，

1.0g (6mmol) 的 β -咔啉, 0.18 (0.2mmol) 的三(二苄叉基丙酮)-二钯, 0.23g (0.6mmol) 的 2-环己基膦基-2'-(N,N-二甲基氨基)联苯和 1.0g (11mmol) 的叔丁醇钠悬浮到 15ml 的甲苯中, 再将所得悬浮液在回流条件下在氩气氛围下加热 20 小时。在将反应流体冷却到室温之后, 将二氯甲烷和水加入到反应流体中。所得流体被分离为两层, 有机层用水洗涤和用无水硫酸钠干燥。在通过减压蒸馏除去有机溶剂之后, 将蒸馏的残留物悬浮在 15ml 的甲苯中。向所得悬浮液添加 0.18g (0.2mmol) 的三(二苄叉基丙酮)二钯, 0.23g (0.6mmol) 的 2-二环己基膦基-2'-(N,N-二甲基氨基)-联苯和 1.0g (11mmol) 的叔丁醇钠, 再将所得混合物在回流条件下在氩气氛围下加热 20 小时。在将反应流体冷却到室温之后, 添加二氯甲烷和水。所得流体被分离为两层, 有机层用水洗涤和用无水硫酸钠干燥。在通过减压蒸馏除去有机溶剂之后, 根据硅胶柱色谱法提纯该残留物, 获得了 1.7g (收率: 53%) 的晶体。

根据 90MHz ^1H -NMR 和 FD-MS 确定, 所得晶体是目标化合物。根据 FD-MS 的测量结果在以下示出。

FD-MS $\text{C}_{45}\text{H}_{20}\text{N}_4$ 的计算值 = 639; 实测值: $m/z=639 (\text{M}^+, 100)$

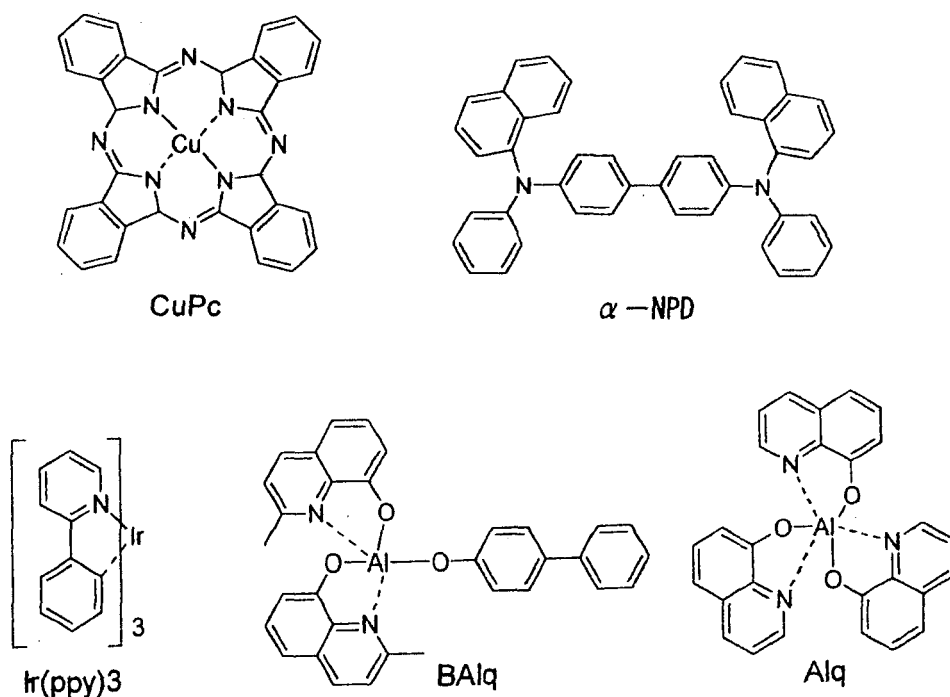
实施例 1 (有机 EL 器件的制备)

通过在异丙醇中应用超声波 5 分钟, 然后通过接触由紫外线灯产生的臭氧 30 分钟来清洗具有 ITO 透明电极的 25mm $\times$ 75mm $\times$ 0.7mm 厚的玻璃基片 (由 GEOMATEC Company 制造)。将已经清洗的具有透明电极的玻璃基片固定于真空蒸汽沉积装置的基片座。在具有透明电极的一侧的清洗过的基片的表面上, 以使得所形成的薄膜覆盖透明电极的方式形成具有 10nm 的厚度的酞菁铜的薄膜 (下文称之为“CuPc 薄膜”)。所形成的 CuPc 薄膜起空穴注入层的作用。在所形成的 CuPc 薄膜上, 形成了具有 30nm 的厚度的以下所示的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯的薄膜 (下文称之为“ α -NPD 薄膜”)。所形成的 α -NPD 薄膜起空穴传输层的作用。在所形成的 α -NPD 薄膜上, 通过蒸汽沉积使用化合物 (1) 作为主体材料形成具有 30nm 的厚度的以上制备的化合

物(1)的薄膜,再形成发光层。同时,添加以下所示的三(2-苯基吡啶)铱(下文称为“ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ”)作为发磷光的 Ir 金属配合物。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 在发光层中的含量是 5wt%。该薄膜起发光层的作用。在以上形成的薄膜上,形成了具有 10nm 的厚度的以下所示的(1,1'-双酚-4-根)双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝的薄膜(下文称之为“BAIq 薄膜”)。BAIq 薄膜起空穴阻隔层的作用。在该薄膜上,形成具有 40nm 的厚度的以下所示的 8-羟基喹啉的铝配合物的薄膜(下文称之为“Alq 薄膜”)。Alq 薄膜起电子注入层的作用。然后,蒸汽沉积属于碱金属卤化物的 LiF,形成具有 0.2nm 的厚度的薄膜。在所形成的薄膜上,蒸汽沉积铝,形成具有 150nm 的厚度的薄膜。Al/LiF 薄膜起阴极的作用。以上述方式制备有机 EL 器件。

分别根据以上在(1)和(2)中所述的方法测定在发光层中使用的主体的三线态能量和单线态能量。结果在表 1 中示出。

通过通入电流来检验以上制备的器件。在 5.2V 的电压和 $0.26\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下发出 $99\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度的绿光。色度坐标是 (0.32, 0.62), 以及电流效率是 $38.6\text{cd}/\text{A}$ 。这些结果在表 1 中示出。

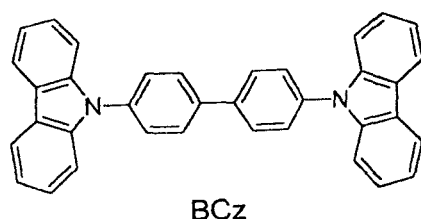


实施例 2 和 3

按照与在实施例 1 中进行的那些相同的工序制备有机 EL 器件，不同的是使用在表 1 中所示的化合物代替化合物 (1)，以及根据与在实施例 1 中进行的那些相同的方法测定三线态能量，单线态能量，电压，电流密度，亮度，电流效率和色度。结果在表 1 中示出。

对比例 1

按照与在实施例 1 中进行的那些相同的工序制备有机 EL 器件，不同的是使用在以下所示的化合物 (BCz) 代替化合物 (1)，以及根据与在实施例 1 中进行的那些相同的方法测定三线态能量，单线态能量，电压，电流密度，亮度，电流效率和色度。结果在表 1 中示出。



对比例 2

按照与在实施例 1 中进行的那些相同的工序制备有机 EL 器件，不同的是使用在以下所示的化合物 (A-10) (它描述在美国专利申请公开 No. 2002-28329 的说明书中) 代替化合物 (1)，以及根据与在实施例 1 中进行的那些相同的方法测定性能。结果在表 1 中示出。

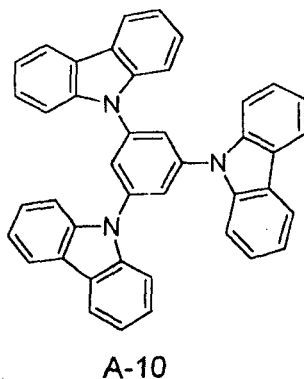


表 1-1

	发光层的 主体材料	三线态能 量 (eV)	单线态能 量 (eV)	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)
实施例 1	(1)	2.8	3.4	5.2	0.26
实施例 2	(61)	2.6	3.3	5.5	0.24
实施例 3	(68)	2.7	3.5	5.6	0.27
对比例 1	(BCz)	2.8	3.6	5.4	0.31
对比例 2	(A-10)	3.1	3.7	5.9	0.32

表 1-2

	亮 度 (cd/m ²)	电 流 效 率 (cd/A)	色 度 坐 标 (x, y)	发光的颜色
实施例 1	99	38.6	(0.32, 0.62)	绿色
实施例 2	102	42.8	(0.32, 0.61)	绿色
实施例 3	100	37.2	(0.32, 0.61)	绿色
对比例 1	101	32.6	(0.32, 0.61)	绿色
对比例 2	100	31.8	(0.32, 0.61)	绿色

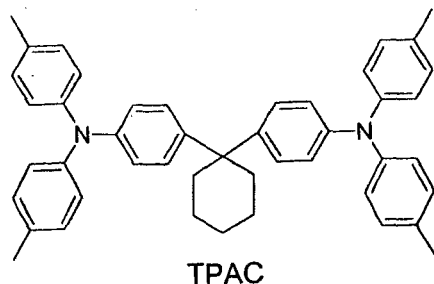
如在表 1 中所示, 使用本发明的有机 EL 器件的材料的有机 EL 器件发射绿光, 比其中使用普通化合物 (分别 BCz 和 A-10) 的对比例 1 和 2 的器件的那些具有更高的效率。因为本发明的有机 EL 器件的材料具有高能隙, 所以具有高能隙的发光分子可以混入到发光层和用于发光。

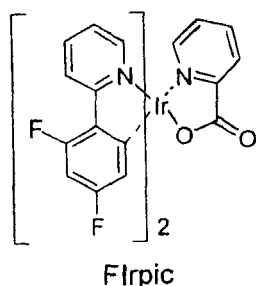
实施例 4

通过在异丙醇中应用超声波 5 分钟, 然后通过接触由紫外线灯产生的臭氧 30 分钟来清洗具有 ITO 透明电极的 $25\text{mm} \times 75\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 厚的玻璃基片 (由 GEOMATEC Company 制造)。将已经清洗的具有透明电极的玻璃基片固定于真空蒸汽沉积装置的基片座。在具有透明电极的一侧的清洗过的基片的表面上, 以使得所形成的薄膜覆盖透明电极的方式形成具有 10nm 的厚度的 CuPc 薄膜。所形成的 CuPc 薄膜起空穴注入层的作用。在所形成的 CuPc 薄膜上, 形成了具有 30nm 的厚度的以下所示的 1,1'-双[4-N,N-二(对甲苯基)-氨基苯基]环己烷的薄膜 (下文称之为“TPAC 薄膜”)。所形成的 TPAC 薄膜起空穴传输层的作用。在所形成的 TPAC 薄膜上, 通过蒸汽沉积形成具有 30nm 的厚度的以上制备的化合物 (1) 的薄膜, 再形成发光层。同时, 添加以下所示的双[4,6-二氟苯基]吡啶根-N,C²]甲基吡啶铱 (下文称之为“FIrpic”) 作为发磷光的 Ir 金属配合物。FIrpic 在发光层中的含量是 7wt%。该薄膜起发光层的作用。在以上形成的薄膜上, 形成了具有 30nm 的厚度的 Alq 薄膜。Alq 薄膜起电子注入层的作用。然后, 蒸汽沉积属于碱金属卤化物的 LiF, 形成具有 0.2nm 的厚度的薄膜。在所形成的薄膜上, 蒸汽沉积铝, 形成具有 150nm 的厚度的薄膜。Al/LiF 薄膜起阴极的作用。以上述方式制备有机 EL 器件。

分别根据以上在 (1) 和 (2) 中所述的方法测定在发光层中使用的主体材料的三线态能量和单线态能量。结果在表 2 中示出。

通过通入电流来检验以上制备的器件。在 6.4V 的电压和 $0.65\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下发出 $101\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度的蓝光。色度坐标是 (0.17, 0.39), 以及电流效率是 $15.6\text{cd}/\text{A}$ 。





实施例 5 和 6

按照与在实施例 4 中进行的那些相同的工序制备有机 EL 器件，不同的是使用在表 2 中所示的化合物代替化合物 (1)，以及根据与在实施例 2 中进行的那些相同的方法测定三线态能量，单线态能量，电压，电流密度，亮度，电流效率和色度。结果在表 2 中示出。

对比例 3

按照与在实施例 4 中进行的那些相同的工序制备有机 EL 器件，不同的是使用在以上所示的化合物 (BCz) 代替化合物 (1)，以及根据与在实施例 4 中进行的那些相同的方法测定三线态能量，单线态能量，电压，电流密度，亮度，电流效率和色度。结果在表 2 中示出。

对比实施例 4

按照与在对比实施例 3 中进行的那些相同的工序制备有机 EL 器件，只是使用在以上所示的化合物 (α -NPD) 代替 TPAC 用于空穴传输层和使用以上所示的化合物 (BA1q) 代替化合物 (A1q) 用于电子注入层。根据相同的方法测定三线态能量，单线态能量，电压，电流密度，亮度，电流效率和色度。结果在表 2 中示出。

表 2-1

	发光层的 主体材料	三线态能 量 (eV)	单线态能 量 (eV)	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)
实施例 4	(1)	2.8	3.4	6.4	0.65
实施例 5	(2)	2.8	3.4	6.8	0.57
实施例 6	(3)	2.7	3.2	6.9	0.73
对比例 3	(BCz)	2.8	3.6	7.8	1.70
对比例 4	(BCz)	2.8	3.6	7.6	1.09

表 2-2

	亮 度 (cd/m ²)	电 流 效 率 (cd/A)	色 度 坐 标 (x, y)	发光的颜色
实施例 4	101	15.6	(0.17, 0.39)	蓝色
实施例 5	103	18.2	(0.18, 0.39)	蓝色
实施例 6	97	13.3	(0.18, 0.39)	蓝色
对比例 3	98	5.8	(0.16, 0.37)	蓝色
对比例 4	99	9.2	(0.17, 0.37)	蓝色

如在表 2 中所示, 使用本发明的有机 EL 器件的材料的有机 EL 器件可以在较低的电压下取代和发射蓝光, 比其中使用普通化合物(BCz)的对比例 3 和 4 的器件的那些具有更高的效率。因为本发明的有机 EL 器件的材料具有高能隙, 所以具有高能隙的发光分子可以混入到发光层和用于发光。

工业应用性

如在以上具体叙述的那样, 当使用包括用通式 (1^o) 表示的化合物

的本发明的有机 EL 器件的材料时,可以获得通过利用蓝光发射在低电压下以更高的电流效率发光的有机 EL 器件。因此,本发明的有机 EL 器件可非常有效地用于诸如各种电子仪器的光源之类的应用。

专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN100338172C	公开(公告)日	2007-09-19
申请号	CN200380105706.4	申请日	2003-12-11
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	岩隈俊裕 富田诚司 荒金崇士		
发明人	岩隈俊裕 富田诚司 荒金崇士		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/185 C07D471/14 H01L51/0081 C07D209/86 C09K2211/1044 H01L51/0085 H01L51/0059 C07D519/00 H01L51/0078 H01L51/5048 C07D471/04 H05B33/14 H01L51/0071 H01L51/006 H01L51/5016 C09K11/06 C09K2211/1029 H01L51/0067		
优先权	2002360134 2002-12-12 JP		
其他公开文献	CN1723258A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了由具有特定含氮稠环结构的化合物组成的有机电致发光(EL)器件材料。还公开了其中一个或多个有机薄膜层插入阴极和阳极之间并且有机薄膜层的至少一层含有该有机EL器件材料的有机EL器件。该有机EL器件材料可以形成利用磷光发射并且具有高发光效率的长使用寿命有机EL器件。该有机EL器件使用该有机EL器件材料制造。

