



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101166383 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 19

(21) 申请号 200710162683. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 10. 16

H01L 51/54 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H05B 33/14 (2006. 01)

2006-282598 2006. 10. 17 JP

C09K 11/06 (2006. 01)

2006-282599 2006. 10. 17 JP

2006-307630 2006. 11. 14 JP

2007-148371 2007. 06. 04 JP

(56) 对比文件

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

JP 特表 2002-536492 A, 2002. 10. 29, 全文.

地址 日本东京

JP 特开 2003-40845 A, 2003. 02. 12, 全文.

JP 特开 2000-323276 A, 2000. 11. 24, 全文.

(72) 发明人 藤田彻司

审查员 周庆成

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李贵亮

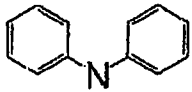
权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 16 页

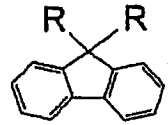
(54) 发明名称

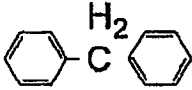
有机 EL 用化合物及有机 EL 装置

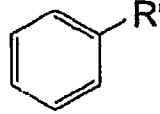
(57) 摘要

作为特别可以实现发光的高效率化、长寿寿命化的发光层而提供一种具有基质材料和发光掺杂剂而成的有机 EL 用化合物,同时还提供一种使用该化合物的有机 EL 装置。其是一种作为在有机 EL 装置中使用的发光材料的有机 EL 用化合物。是由具有确定发光材料的发光色区域的发光分子和下述式 (1) ~ 式 (4) 所示的分子作为构成单元的聚合物分子构成的有机 EL 用

化合物。[化 1]  ... 式 (1) [化

2]  ... 式 (2) (其中, R 表示烷基、芳基

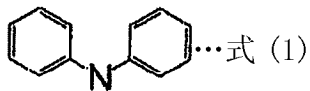
或烷基芳基) [化 3]  ... 式 (3) [化

4]  ... 式 (4) (其中, R' 表示氢、烷基或烷基芳基)。

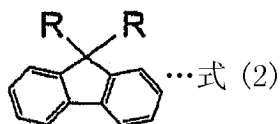
1. 一种有机EL用化合物,其是作为在有机EL装置中使用的发光材料的有机EL用化合物,其中,

所述有机EL用化合物由具有确定所述发光材料的发光色区域的发光分子、和下述式(1)~式(4)所示的分子作为构成单元的聚合物分子构成,

[化1]

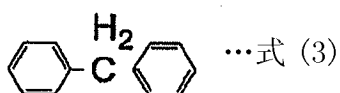


[化2]

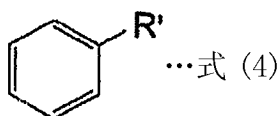


其中,R表示烷基、芳基或烷基芳基,

[化3]



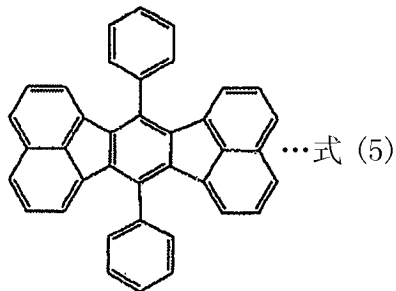
[化4]



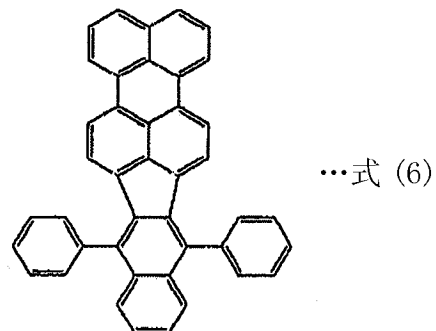
其中,R'表示氢、烷基或烷基芳基,

所述发光分子由从下述式(5)~式(7)所示的分子中选择的一种构成,

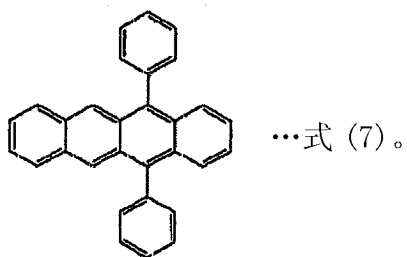
[化5]



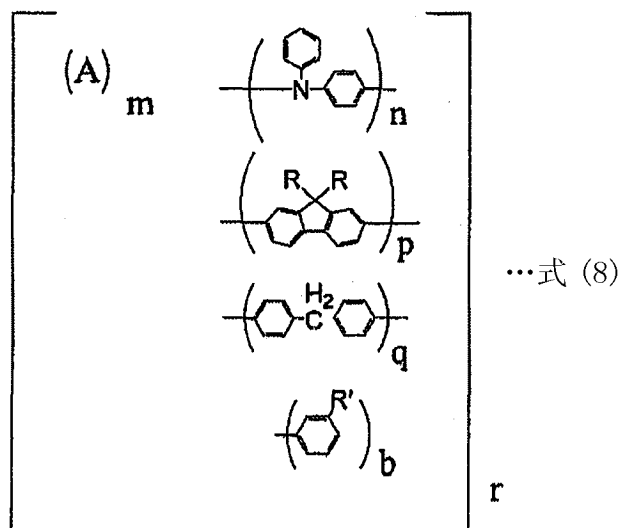
[化6]



[化7]

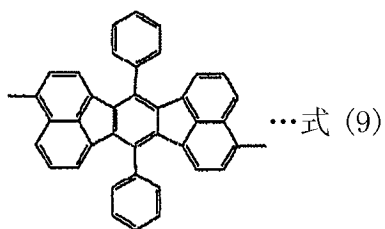


2. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 用化合物, 其中, 所述聚合物分子用下述式 (8) 所示,
[化 8]

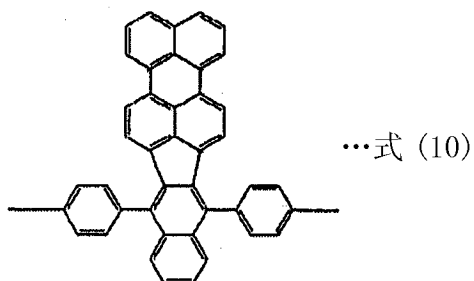


其中, A 表示从下述式 (9) ~ (11) 所示的基中选择的一种, R 表示烷基、芳基或烷基芳基, R' 表示氢、烷基或烷基芳基, 另外, m、n、p 分别表示 1 以上的整数, q、b 表示大于 0 的整数, r 表示 1 以上的整数,

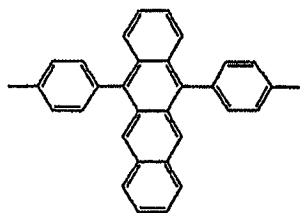
[化 9]



[化 10]



[化 11]



…式 (11)。

3. 根据权利要求 2 所述的有机 EL 用化合物,其特征在于,
在所述式 (8) 所示的寡聚物单元中,
表示作为发光单元的所述 A 所示的单元的数目的整数 m 为 1 或 2。
4. 根据权利要求 2 或 3 所述的有机 EL 用化合物,其特征在于,
在所述式 (8) 所示的寡聚物单元中,表示作为具有空穴陷阱功能的单元的所述式 (1) 所示的单元的数目的整数 n 为 2 以上。
5. 根据权利要求 2 所述的有机 EL 用化合物,其特征在于,
在所述式 (8) 所示的寡聚物单元中,表示所述式 (2) 所示的单元的数目的整数 p 为 1 ~ 4,所述式 (2) 所示的单元是作为用于高分子量化的连结单元发挥功能、并且具有作为电子陷阱的功能的单元。
6. 根据权利要求 2 所述的有机 EL 用化合物,其特征在于,
在所述式 (8) 所示的寡聚物单元的结构中,所述 A 所示的单元和所述式 (1) 所示的单元最低有 1 处直接连结。
7. 一种有机 EL 装置,其是使用了权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的有机 EL 用化合物的有机 EL 装置。
8. 一种有机 EL 装置,其是在发光层中使用了权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的有机 EL 用化合物的有机 EL 装置。
9. 一种有机 EL 装置,其是在发光层中使用了权利要求 1 ~ 6 中任意一项所述的有机 EL 用化合物作为发光掺杂剂材料的有机 EL 装置。
10. 根据权利要求 9 所述的有机 EL 装置,其特征在于,
所述发光层由所述发光掺杂剂材料和基质材料形成而成,
所述发光层中,以下述式 (12) 所示的重量 % 表示的 k 值为 0.5 重量 % 以上、10.0 重量 % 以下的比例含有所述发光掺杂剂和所述基质材料,

$$k = (a / (b + c)) \times 100 \cdots \text{式 (12)}$$
其中,所述式 (12) 中的 a 为在所述发光掺杂剂材料中由所述发光分子构成的单元所占的重量, b 为使用的发光掺杂剂材料的重量, c 为使用的基质材料的重量。
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的有机 EL 装置,其特征在于,
所述发光层由所述发光掺杂剂材料和基质材料形成而成,
所述基质材料为由从茈、芳胺、蒽中选择的至少一种材料构成的均聚物或共聚合聚合物。
12. 根据权利要求 8 ~ 10 中任意一项所述的有机 EL 装置,其特征在于,
在所述发光层与阳极之间至少设置有 1 层空穴注入层或空穴输送层。
13. 根据权利要求 8 ~ 10 中任意一项所述的有机 EL 装置,其特征在于,
所述发光层是利用旋涂法或液滴喷出法来涂敷制作的。

有机 EL 用化合物及有机 EL 装置

技术领域

[0001] 本发明涉及显示器、显示光源等中使用的有机 EL 装置,具体而言,涉及涂敷型有机 EL 装置中优选使用的有机 EL 用化合物和使用其而成的有机 EL 装置。

背景技术

[0002] 近年来,作为替代液晶显示器的自发光型显示器,使用有机电致发光元件(有机 EL 元件)的有机电致发光装置(有机 EL 装置)的开发正在加速。作为这样的有机 EL 装置及其制造方法,例如已知有专利文献 1、专利文献 2、专利文献 3、专利文献 4 之类的技术。

[0003] 但是,以往在有机 EL 装置(有机 EL 装置)中,作为用于实现发光的高效率化、发光色的变化、长寿命化的发光层的材料构成,已知有使用基质材料及发光掺杂剂的技术。这样的技术在用蒸气沉积法分配有机 EL 装置中的有机材料的装置中被特别频繁地使用,但在使用喷墨法(液滴喷出法)或旋涂法成膜的高分子材料的涂敷型有机 EL 装置中不经常使用。

[0004] 在此,以下记载上述的“基质材料及发光掺杂剂”的意思/特征。(1) 基质材料是可以使空穴和电子双方流动的材料。

[0005] (2) 在发光层中不并用发光掺杂剂的有机 EL 装置中,观察到从基质材料的发光,但在并用发光掺杂剂和基质材料的情况下,几乎没有观察到从基质材料的发光,成为主要是发光掺杂剂发光。

[0006] (3) 在并用基质材料和发光掺杂剂的有机 EL 元件中观察到的 EL 发光的光谱是发光掺杂剂中的发光中心的荧光或磷光。在此所述的发光中心是指发光掺杂剂的一部分,是可以发强荧光/磷光的有机分子骨架,是发光的波形大致由此部分确定的部分骨架。

[0007] 专利文献 1:特开 2000-323276 号公报

[0008] 专利文献 2:特表 2002-536492 号公报

[0009] 专利文献 3:特开昭 63-264692 号公报

[0010] 专利文献 4:特开 2003-40845 号公报

[0011] 在所述高分子材料涂敷型的有机 EL 装置中,不经常使用并用基质材料和发光掺杂剂的技术的原因在于如下所述的原因(课题)。

[0012] (1) 在涂敷基质材料和发光掺杂剂的混合溶液时,可见发光掺杂剂析出(bleeding)的现象。这是因为通常如果涂敷/干燥聚合物中低分子材料的混合溶液,则可见在干燥时低分子材料出来到表层或在涂敷膜中发生偏析的现象。

[0013] (2) 捕获(trap)发光掺杂剂材料的空穴、电子的功能低。这在基质为共轭体系聚合物的情况下更显著。在为共轭体系聚合物的情况下,由于空穴和电子优先在基质聚合物分子内流动,所以可以预料到发光掺杂剂难以捕获空穴及电子。

[0014] (3) 发光掺杂剂材料的开发晚。这是因为以下 2 个原因,在高分子涂敷型有机 EL 装置的领域,基质(ホスト)+发光掺杂剂的体系的效果比蒸镀系 EL(低分子 EL)小,所以

材料的开发晚。

发明内容

[0015] 本发明正是鉴于上述情况而提出的,其目的在于,提供一种尤其作为可以实现发光的高效率化、长寿命化的发光层的形成材料而在发光层中起到作为发光掺杂剂功能的有机 EL 用化合物,并且还提供使用该化合物的有机 EL 装置。具体而言,本发明的有机 EL 用化合物及有机 EL 装置提供在利用发光分子确定的发光色区域发光,从而改良发光效率及亮度半衰期寿命的有机 EL 装置。

[0016] 本发明人为了实现上述目的进行了潜心研究,结果得到以下见解。

[0017] 针对上述 (1) 所示的课题,可以采取如下所述的解决对策。• 可以通过高分子量化发光掺杂剂,从而在涂敷 / 干燥时使发光掺杂剂不析出。掺杂剂整体优选为 π 共轭 (除了通常的 π 共轭以外,还包括夹有 N 原子的共轭),而由于在涂敷型有机 EL 中必需对适当的溶剂溶解,所以也可以根据设计不同而以适当的分子量用非共轭体系的连结基进行高分子量化。

[0018] 另外,上述 (2) 所示的课题,可以采取如下所述的解决对策。

[0019] ● 在上述 (1) 的解决对策中进行高分子量化时,作为分子设计的方针,通过在发光掺杂剂内加入可以优先地捕获空穴或电子的官能团来提高掺杂剂的功能。特别是通过在分子内加入具有空穴陷阱功能的官能团来提高作为掺杂剂的功能。

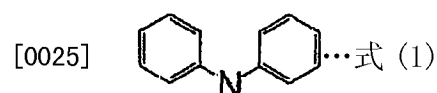
[0020] ● 掺杂剂中的发光中心与具有空穴陷阱功能的官能团优选 π 共轭连结。这是因为,通过使其 π 共轭,可以得到与发光中心直接捕获空穴相同的效果。

[0021] ● 提高空穴陷阱性的标准为基质材料的 IP (电离电势) 值,与基质材料同等以上程度地容易被氧化是必需的。

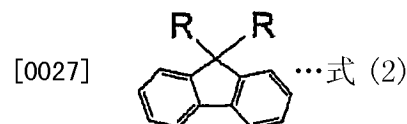
[0022] 接着,本发明人基于这样的见解进而反复进行了研究,结果完成本发明。

[0023] 即,本发明的有机 EL 用化合物是作为在有机 EL 装置中使用的发光材料的有机 EL 用化合物,其中,由具有确定所述发光材料的发光色的发光分子和下述式 (1) ~ 式 (4) 所示的分子作为构成单元的聚合物分子构成。

[0024] [化 1]

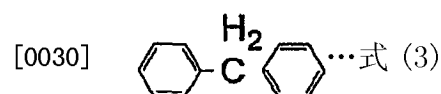


[0026] [化 2]

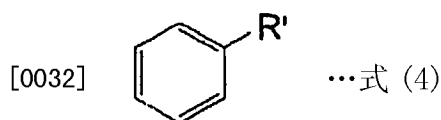


[0028] (其中, R 表示烷基、芳基或烷基芳基)

[0029] [化 3]



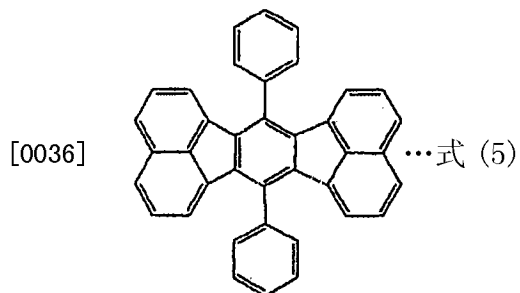
[0031] [化 4]



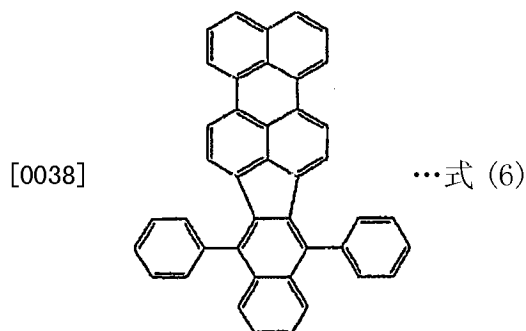
[0033] (其中, R' 表示氢、烷基或烷基芳基)。

[0034] 另外,在所述有机 EL 用化合物中,所述发光分子优选由从下述式 (5) ~ 式 (7) 所示的分子中选择的一种构成。

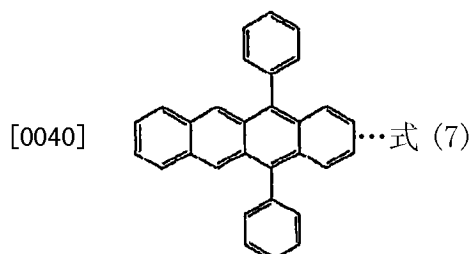
[0035] [化 5]



[0037] [化 6]



[0039] [化 7]



[0041] 在所述聚合物分子中,式 (5) 所示的发光分子在有机 EL 装置中起到进行黄色发光的分子单元的功能,式 (6) 所示的发光分子在有机 EL 装置中起到进行黄色发光的分子单元的功能,式 (7) 所示的发光分子在有机 EL 装置中起到进行绿色发光的分子单元的功能。

[0042] 另外,式 (1) 所示的结构起到空穴陷阱单元的功能,式 (2) 及 (3) 起到作为用于高分子量化的连结单元的功能。进而,式 (2) 所示的结构还起到电子陷阱单元的功能,在发光层中流动的电子的量虽然微小但具有控制的功能。另外,式 (4) 所示的结构为用于不使分子末端成为卤素元素的官能团。

[0043] 由于所述聚合物分子可以进行空穴陷阱 (hole trap),所以通过在有机 EL 装置的发光层中使用该分子,该聚合物分子通过捕获在发光层中流动的空穴,该聚合物分子生成阳离子。这样,该阳离子通过捕获发光层中流动的电子,在该聚合物分子内发生复合,作为发光单元 (发光分子) 的所述式 (5) ~ 式 (7) 等分子单元成为进行 EL 发光。

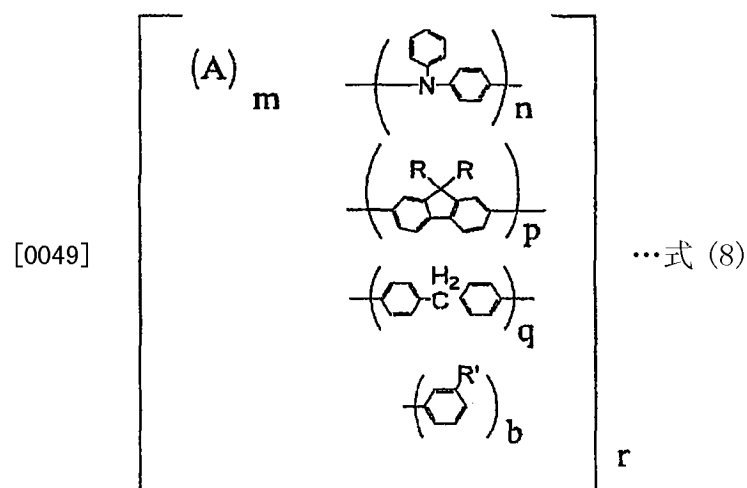
[0044] 在此,所述“复合”是指利用聚合物分子捕获的空穴和电子,发光中心的分子成为激发状态。

[0045] 即,在从所述“激发状态”向“基底状态”的缓和的过程中释放的能量被作为 EL 发光而被观测到。

[0046] 在这样的结构的基础上,通过将该聚合物分子用于有机 EL 装置中,可以得到特别高效率且长寿命的发光即利用发光分子确定的发光色区域的发光。

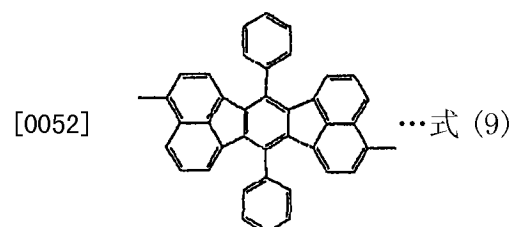
[0047] 另外,在所述有机 EL 用化合物中,聚合物分子优选为下述式 (8) 所示的结构。

[0048] [化 8]

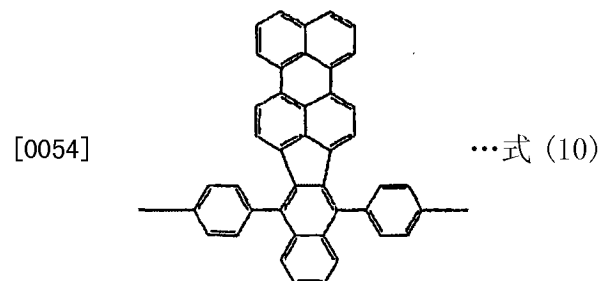


[0050] (其中, A 表示从下述式 (9) ~ (11) 所示的基中选择的一种, R 表示烷基、芳基或烷基芳基, R' 表示氢、烷基或烷基芳基。另外, m、n、p 分别表示 1 以上的整数, q、b 表示 0 以上的整数。r 表示 1 以上的整数。)

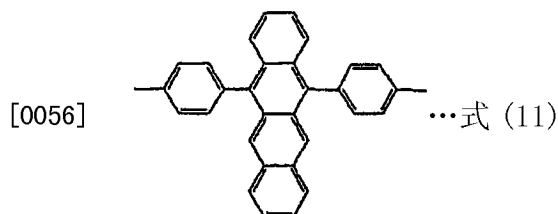
[0051] [化 9]



[0053] [化 10]



[0055] [化 11]



[0057] 如上所述,通过将该聚合物分子用于有机 EL 装置中,可以得到高效率且长寿命的发光。

[0058] 此外,所述式 (8) 中的 r 是表示构成该聚合物分子的寡聚物单元 (是指用式 (7) ~ 式 (9) 及式 (1) ~ 式 (4) 构成的最低单元) 的聚合度的整数。

[0059] 另外,在所述式 (8) 中,优选 $q = 0$,但由于根据涂敷液墨液的溶剂种类不同,而如果没有式 (3) 所示的构成单元,则溶解性会降低,或者根据 r 的值不同而溶解性变差,所以有时也会为 $q = 1 \sim 4$ 的整数。

[0060] 另外,在所述有机 EL 用化合物中,在所述式 (8) 所示的寡聚物单元中,优选表示所述 A 所示的单元的数目的整数 m 为 1 或 2。另外,在掺杂剂分子内发光中心有 2 个以上的情况下,由于出现浓度消光等弊病,所以更优选 $m = 1$ 。

[0061] 这样构成的所述寡聚物在所述式 (8) 中成为 $r = 1$ 。

[0062] 利用如上所述的寡聚物的分子设计,可以得到充分的 EL 发光亮度。

[0063] 另外,在所述有机 EL 用化合物中,在所述式 (8) 所示的寡聚物单元中,优选表示作为具有空穴陷阱功能的单元的所述式 (1) 所示的单元的数目的整数 n 为 2 以上。

[0064] 利用如上所述的寡聚物的分子设计,可以得到充分的 EL 发光亮度。

[0065] 另外,在所述有机 EL 用化合物中,在所述式 (8) 所示的寡聚物单元中,优选表示具有作为用于高分子量化的连结单元的功能同时具有电子陷阱功能的单元的所述式 (2) 所示的单元的数目的整数 p 为 1 ~ 4。

[0066] 利用这样的寡聚物单体的分子设计,可以提高相对溶剂的溶解性。另外,还可以控制电子的流动,可以实现发光效率的最优化。

[0067] 另外,在所述有机 EL 用化合物中,在所述式 (8) 所示的寡聚物单元的结构中,优选所述 A 所示的单元和所述式 (1) 所示的单元最低有 1 处直接连结。这是因为,所述 A 所示的单元与所述式 (1) 所示的单元的结合对荧光波形即 EL 波形有极大的影响。

[0068] 具体而言,作为所述 A 所示的单元使用所述式 (9) 所示的基的情况下,为了得到黄色发光而优选存在 2 处式 (9) 与式 (1) 的直接结合。式 (9) 与式 (1) 的直接结合为 1 的情况下,呈黄绿色,为 0 的情况下,呈蓝绿色。

[0069] 另外,作为所述 A 所示的单元使用所述式 (10) 所示的基的情况下,为了得到黄色发光而优选存在最低 1 处式 (10) 与式 (1) 的直接结合。

[0070] 进而,作为所述 A 所示的单元使用所述式 (11) 所示的基的情况下,为了得到绿色发光而优选存在最低 1 处式 (11) 与式 (1) 的直接结合。

[0071] 利用这样的寡聚物单元的分子设计,可以提高空穴的陷阱性,实现发光效率、亮度半衰期寿命的提高。

[0072] 此外,在所述有机 EL 用化合物中,在所述式 (8) 所示的寡聚物单元的构成中,优选表示作为用于不使分子末端成为卤素的官能团的所述式 (4) 所示的单元的数目的整数 b

为 2。

[0073] 另外,本发明的有机 EL 装置是使用所述有机 EL 用化合物的装置。

[0074] 通过使用所述有机 EL 用化合物,可以得到良好的有机 EL 装置。

[0075] 另外,在所述有机 EL 装置中,优选将所述有机 EL 用化合物用于发光层。

[0076] 通过将所述有机 EL 用化合物用于发光层,可以引导出材料的特性,可以得到发光效率、亮度半衰期寿命特性良好的装置。

[0077] 另外,在所述有机 EL 装置中,优选在发光层中将所述有机 EL 用化合物用作发光掺杂剂材料。

[0078] 在此,所述发光层是指向有机 EL 装置施加电压,电流流动时进行 EL 发光的部位(层)。在为涂敷型有机 EL 流动情况下,构成该发光层的材料通常大多只有 1 种。作为作用,具有除了电子、空穴的注入/输送以外还有 EL 发光的 3 个功能。

[0079] 另外,所述发光掺杂剂是该发光层中使用、以所述 3 个功能中发光功能为主要目的使用的情况下使用的名称。此时,以空穴、电子的注入/输送的功能为主要目的的有机材料也被同时使用,将该材料称为基质材料。

[0080] 通过在发光层中将所述有机 EL 用化合物用作发光掺杂剂材料,可以引导出材料的特性,可以得到具有黄色发光的功能且发光效率、亮度半衰期寿命特性良好的装置。

[0081] 另外,在所述有机 EL 装置中,所述发光层由所述发光掺杂剂材料和基质材料形成而成,

[0082] 优选所述发光层中的所述发光掺杂剂和所述基质材料以下述式(12)所示的重量%表示的 k 值为 0.5 重量%以上、10.0 重量%以下的比例含有。

[0083] $k = (a / (b + c)) \times 100 \cdots$ 式(12)

[0084] (其中,所述式(12)中的 a 为在所述发光掺杂剂材料中由所述式(5)~(7)等发光分子构成的单元所占的重量, b 为使用的发光掺杂剂材料的重量, c 为使用的基质材料的重量。)

[0085] 由于通常发光掺杂剂中的发光部位(在所述发光掺杂剂材料中,所述发光分子)的荧光强度强,所以可以说在装置(元件)中,只要发光掺杂剂能够有效地捕获电子及空穴即可,所述 k 值即使为 0.1 重量%左右,也可以进行 EL 发光。但是,如果太少,则会产生能量移动的不足或者电子及空穴的捕获不足引起基质材料发光等弊病,所以优选所述 k 值的下限值为 0.5 重量%。另外,关于上限值难以规定,只要用于表现发光掺杂剂的发光功能即可,上限值可以为 20 重量%~30 重量%,但如果添加量过多,则浓度消光导致不能得到充分的 EL 发光。因而,作为加上发光效率的可实现的上限值,优选为 10 重量%。

[0086] 另外,在所述有机 EL 装置中,所述发光层由所述发光掺杂剂材料和基质材料形成而成,所述基质材料优选为具有由从茈、芳胺、蒽中选择的至少一种材料骨架的均聚物或共聚合聚合物。

[0087] 作为其性能,所述基质材料优选具有良好地输送空穴和电子的特性。另外,分子轨道中的 HOMO(最高占据分子轨道)和 LUMO(最低未占分子轨道)之间的能隙也优选大于所述聚合物分子中的所述式(5)~(7)等所示的单元(发光分子)。进而,LUMO(最低未占分子轨道)的真空能级也优选高于所述式(8)所示的聚合物。

[0088] 通过满足这样的性能,空穴和电子双方被从基质材料向发光掺杂剂中良好地注

入,从而发光效率、寿命提高。

[0089] 另外,在所述有机 EL 装置中,优选在所述发光层与阳极之间至少设置 1 层空穴注入层或空穴输送层。

[0090] 这样,可以进一步提高空穴向发光层中的注入性,实现发光效率的提高。

[0091] 此外,对于所述 HOMO(最高占据分子轨道)的测定,可以利用理研计器株式会社的光电子分光装置(AC-1)等求得。

[0092] 另外,对于 HOMO(最高占据分子轨道)和 LUMO(最低未占分子轨道)之间的能隙(energy gap),可以使用将要使用的基质材料的薄膜吸收光谱进行测定,通常将在吸收光谱的最长波长下的吸收端用作能隙。进而,对于 LUMO 的真空能级,可以利用所述 HOMO 的真空能级与 HOMO-LUMO 的能隙简单地求得。

[0093] 另外,在所述有机 EL 装置中,所述发光层优选利用旋涂法或液滴喷出法涂敷制作。

[0094] 这样,通过利用旋涂法或液滴喷出法涂敷所述有机 EL 用化合物来制作发光层,该有机 EL 装置成为具有良好的发光效率、亮度半衰期寿命特性的装置。

[0095] 在此,由于所述有机 EL 用化合物是寡聚物或聚合物分子,所以与基质材料的聚合物的互溶性良好。因而,在发光层中,可以使基质材料与发光掺杂剂材料均一地分散。

[0096] 此外,所述有机 EL 用化合物的分子量大,所以在蒸气沉积成膜法中,一部分或全部在蒸镀时分解,损坏得到的有机 EL 装置的特性。

附图说明

[0097] 图 1 是表示合成例 1 的合成方法的图。

[0098] 图 2 是表示合成例 2 的合成方法的图。

[0099] 图 3 是表示合成例 3 的合成方法的图。

[0100] 图 4 是表示合成例 4 的合成方法的图。

[0101] 图 5 是表示合成例 5 的合成方法的图。

[0102] 图 6 是表示合成例 6 的合成方法的图。

[0103] 图 7 是表示合成例 7 的合成方法的图。

[0104] 图 8 是表示合成例 8 的合成方法的图。

[0105] 图 9 是表示合成例 9 的合成方法的图。

[0106] 图 10 是本发明的有机 EL 装置的一个实施方式的概略结构图。

[0107] 图 11 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。

[0108] 图 12 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。

[0109] 图 13 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。

[0110] 图 14 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。

[0111] 图 15 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。

[0112] 图 16 是表示合成例 9 的合成方法的图。

[0113] 图 17 是表示合成例 10 的合成方法的图。

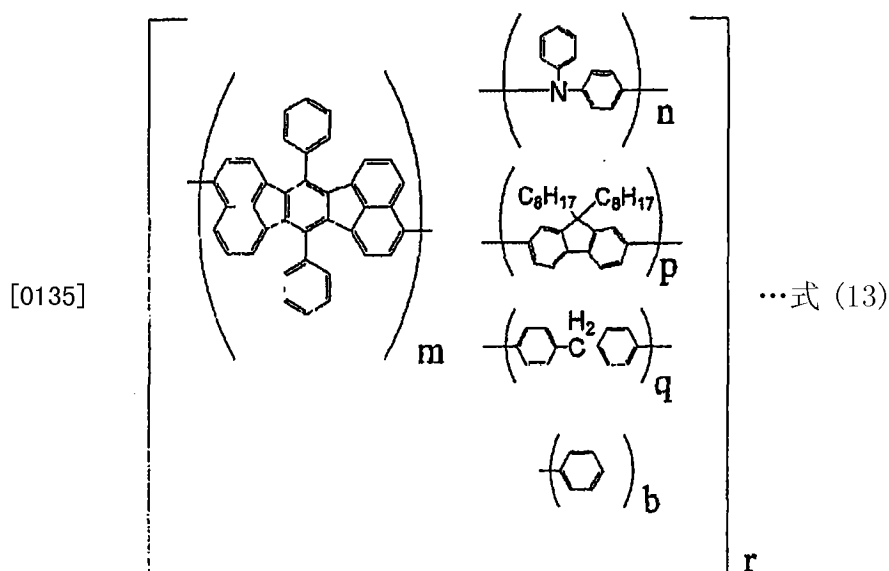
[0114] 图 18 是表示合成例 11 的合成方法的图。

[0115] 图 19 是表示合成例 12 的合成方法的图。

- [0116] 图 20 是表示合成例 13 的合成方法的图。
 [0117] 图 21 是表示合成例 14 的合成方法的图。
 [0118] 图 22 是表示合成例 15 的合成方法的图。
 [0119] 图 23 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。
 [0120] 图 24 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。
 [0121] 图 25 是表示合成例 16 的合成方法的图。
 [0122] 图 26 是表示合成例 17 的合成方法的图。
 [0123] 图 27 是表示合成例 18 的合成方法的图。
 [0124] 图 28 是表示合成例 19 的合成方法的图。
 [0125] 图 29 是表示合成例 20 的合成方法的图。
 [0126] 图 30 是表示合成例 21 的合成方法的图。
 [0127] 图 31 是表示合成例 22 的合成方法的图。
 [0128] 图 32 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。
 [0129] 图 33 是表示使有机 EL 装置发光得到的 EL 波形的曲线图。
 [0130] 图中, 100- 有机 EL 装置, 101- 透光性基板, 102- 阳极 (像素电极), 103- 空穴注入 / 输送层, 104- 发光层, 105- 阴极, 200- 密封材料, 201- 密封基板。

具体实施方式

- [0131] [第 1 实施方式]
 [0132] (有机 EL 用化合物)
 [0133] 作为本发明的有机 EL 用化合物的第 1 实施方式, 利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (13) 所示的聚合物分子。
 [0134] [化 12]



- [0136] (其中, 作为合成反应上的理论值, $m = 1, n = 4, p = 4, q = 0, b = 2, r = 1$, 分子量 $MW = 2857$ 。)
 [0137] <合成例 1>
 [0138] 以图 1 所示的合成方法如下所述地合成 3,10-二溴-7,14-二苯基苊并 [1,2-k] 荧

蒽(フルオランテン)(异构体:3,11-二溴-7,14-二苯基苊并[1,2-k]荧蒽)(中间体)。

[0139] 首先,在大气下,向 300cm³ 的施嫩克(シユレンク)烧瓶中投入 7,14-二苯基苊并[1,2-k]荧蒽 5g。

[0140] 接着,向其中投入作为溶剂的氯仿 50cm³,使其在 60℃下加热溶解。进而,向其中投入作为溶剂的二甲基甲酰胺(DMF)50cm³。冷却至 40℃之后,分 4 次用 3 小时投入 N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)3.9g。投入之后,用 50℃加入 1 小时,然后在室温下搅拌放置 10 小时。

[0141] 反应后,用氯仿/水,用分液漏斗进行清洗、分离。利用硅胶色层法及再沉淀除去杂质。硅胶色层法的展开溶剂以甲苯:己烷=1:3 进行,再沉淀以二氯甲烷/己烷进行。

[0142] 这样,得到黄白色固体 3.2g(收率 48.2%)。

[0143] <合成例 2>

[0144] 以图 2 所示的合成方法如下所述地合成 2-溴-9,9-二正辛基苊基-7-硼酸。

[0145] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二正辛基苊 4g(7.3E-3mol)及已进行钠干燥的 THF100cm³,成为溶液。将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 4.9cm³,放置 1 小时。保持冷却不变,添加硼酸三乙酯 1.1g(7.5E-3mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0146] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。利用再沉淀法进行纯化。使用 THF 和己烷作为溶剂。

[0147] <合成例 3>

[0148] 以图 3 所示的合成方法如下所述地合成 1-(4-溴苊基)-4-苯基硼酸。

[0149] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 4,4'-双溴苯基甲烷 5g(1.5E-2mol)及已进行钠干燥的 THF50cm³,成为溶液。接着,将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 10.2cm³(1.5E-2mol),放置 1 小时。保持冷却状态不变,添加硼酸三乙酯 2.2g(1.5E-2mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0150] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。接着,向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,使用蒸发器(evaporator)除去溶剂。

[0151] 这样,得到透明粘稠体 4g。另外,在该状态下在下一个反应中使用。

[0152] <合成例 4>

[0153] 利用图 4 所示的合成途径(route)合成 EL 材料(EL 材料 1)即本发明中的第 1 实施方式的有机 EL 用化合物。

[0154] 首先,向已经 Ar 置换的 300cm³ 的施嫩克烧瓶中投入前面已合成的(合成例 1)二苯基苊并[1,2-k]荧蒽衍生物 0.5g(7.86E-4mol)、4-溴代二苯基胺 0.78g(3.14E-3mol),接着向其中投入干燥二甲苯 100cm³,加热至 130℃。

[0155] 接着,向其中添加四(tetrakis)三苯基膦钯配位(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)化合物(Pd(PPh₃)₄)0.1g、叔丁氧基钾 0.3g、三叔丁基膦 0.1g,将油浴设定于 140℃,使其反应 5 小时。5 小时之后,将温度冷却至 80℃,向其中加入乙醇 25cm³、碳酸钠的饱和水溶液 50cm³,搅拌 15 分钟。

[0156] 然后,加入 2-溴-9,9-二正辛基苊基-7-硼酸(合成例 2)1.6g(3.14E-3mol)、

四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (tetrakis(triphenylphosphine) palladium) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g, 使其进一步反应 4 小时。4 小时后, 进而加入市售的苯基硼酸 0.19g ($1.57\text{E}-3\text{mol}$), 使其反应 4 小时。反应期间持续流动微量的 Ar, 以防止氧及水的混入。

[0157] 反应后, 在加热下, 用吹泡 (bubbling) 向反应液中送入空气 30 分钟。接着, 将反应液冷却至室温, 然后移至 1 升的分液漏斗中, 进行甲苯萃取, 同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后, 使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。硅胶色层法的展开溶剂使用二甲苯。在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯甲烷 / 甲醇的体系。

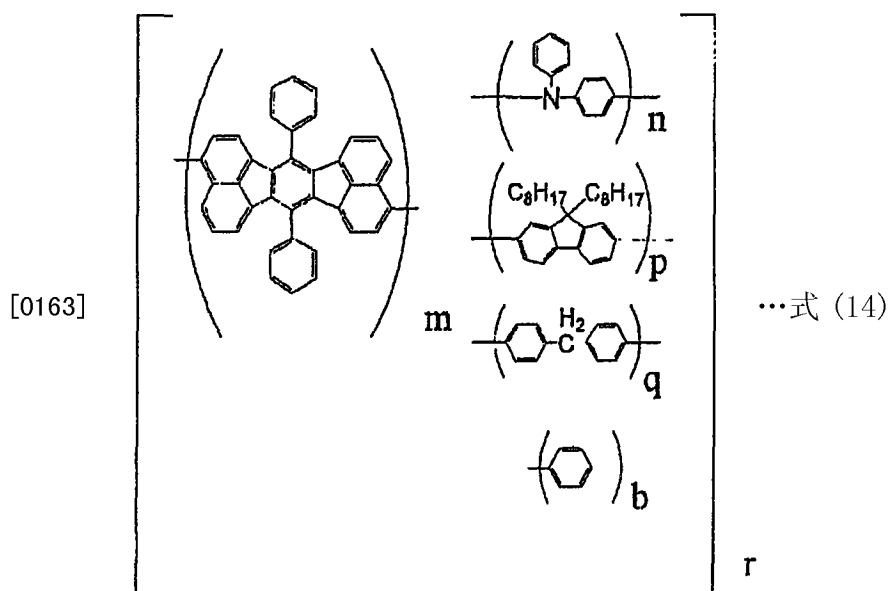
[0158] 这样, 得到红橙色固体 0.6g (收率 27%)。(其中, 以分子量为 2857 计算。)

[0159] [第 2 实施方式]

[0160] (有机 EL 用化合物)

[0161] 作为本发明的有机 EL 用化合物的第 2 实施方式, 利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (14) 所示的聚合物分子。

[0162] [化 13]



[0164] (其中, 作为合成反应上的理论值, $m = 1$, $n = 4$, $p = 4$, $q = 2$, $b = 2$, $r = 1$, 分子量 $\text{MW} = 3190$ 。)

[0165] <合成例 5>

[0166] 利用图 5 所示的合成途径合成所述式 (14) 所示的 EL 材料 (EL 材料 2)。

[0167] 首先, 向已经 Ar 置换的 300cm^3 的施嫩克烧瓶中投入前面已合成的 (合成例 1) 二苯基茚并 [1,2-k] 荧蒹衍生物 0.5g ($7.86\text{E}-4\text{mol}$)、4-溴代二苯基胺 0.78g ($3.14\text{E}-3\text{mol}$), 接着向其中投入干燥二甲苯 100cm^3 , 加热至 130°C 。

[0168] 接着, 向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯 (tetrakis(triphenylphosphine) palladium) 配位化合物 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g、叔丁氧基钾 0.3g、三叔丁基膦 0.1g, 将油浴设定于 140°C , 使其反应 5 小时。5 小时之后, 将温度冷却至 80°C , 向其中加入乙醇 25cm^3 、碳酸钠的饱和水溶液 50cm^3 , 搅拌 15 分钟。

[0169] 然后, 加入 1-(4-溴苄基)-4-苯基硼酸 (合成例 3) 0.46g ($1.57\text{E}-3\text{mol}$)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (tetrakis(triphenylphosphine) palladium)

(Pd(PPh₃)₄) 0.1g, 使其进一步反应 4 小时。4 小时后, 进而加入 2- 溴 -9,9- 二正辛基苄基 -7- 硼酸 (合成例 2) 1.61g (3.14E-3mol)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.1g, 使其反应 4 小时。接着, 加入市售的苯基硼酸 0.19g (1.57E-3mol), 使其反应 5 小时。反应期间持续流动微量的 Ar, 以防止氧及水的混入。

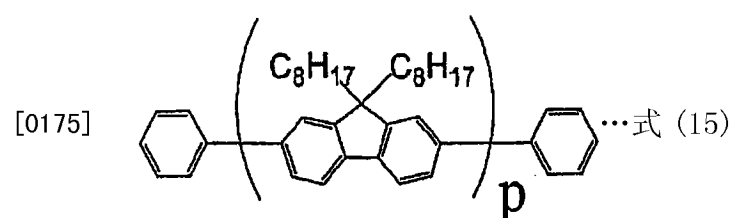
[0170] 反应后, 在加热下, 用吹泡向反应液中送入空气 30 分钟。接着, 将反应液冷却至室温, 然后移至 1 升的分液漏斗中, 进行甲苯萃取, 同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后, 使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。硅胶色层法的展开溶剂使用二甲苯。在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯甲烷 / 甲醇的体系。

[0171] 这样, 得到红色固体 0.6g (收率 24%)。(其中, 以分子量为 3190 计算。)

[0172] 接着, 如下所述地合成、制作 EL 用的基质材料。

[0173] 首先, 作为基质材料 1, 利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (15) 所示的聚合物分子。

[0174] [化 14]



[0176] (其中, 作为合成反应上的理论值, $p = 150$ 。)

[0177] <合成例 6>

[0178] 作为 EL 用基质材料 (基质 1), 利用图 6 所示的合成方法, 如下所述地合成所述式 (15) 所示的聚苄。

[0179] 首先, 向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中计量投入利用前面所示的合成方法合成的 2- 溴 -9,9- 二正辛基苄基 -7- 硼酸 5g (9.7E-3mol)、及市售的苯基硼酸 0.008g (6.6E-5mol)、溴苯基 0.01g (6.6E-5mol)。向其中加蒸馏乙醇 50cm³、蒸馏甲苯 100cm³, 成为溶液。进而, 向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.56g、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm³, 使其在 80℃ 下反应 10 小时。

[0180] 反应后, 将反应液冷却至室温, 移至 1 升的分液漏斗中, 进行甲苯萃取, 同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后, 使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

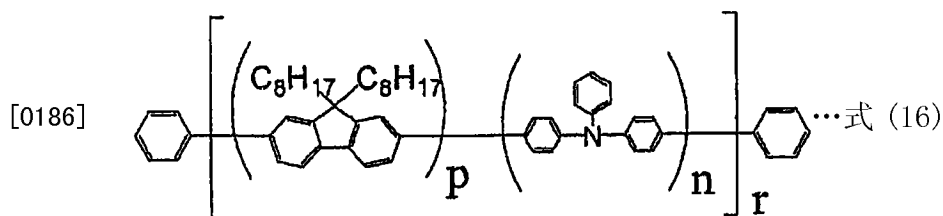
[0181] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯甲烷 / 甲醇的体系。

[0182] 这样, 得到白色固体 2g (作为回收量, 收率 52%)。

[0183] 接着, 如下所述地合成、制作 EL 用的基质材料。

[0184] 首先, 作为基质 2, 利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (16) 所示的聚合物分子。

[0185] [化 15]



[0187] (其中,作为合成反应上的理论值, $p = 3, n = 1, r = 50$ 。)

[0188] <合成例 7>

[0189] 作为 EL 用基质材料 (基质 2), 利用图 7 所示的合成方法, 如下所述地合成所述式 (16) 所示的芴与三苯胺的共聚物。

[0190] 首先, 向已经 Ar 置换的 200cm^3 的施嫩克烧瓶中计量投入利用前面所示的合成方法合成的 2- 溴 -9,9- 二正辛基芴基 -7- 硼酸 5g ($9.7\text{E-}3\text{mol}$)、4- 溴 - 三苯基氨基硼酸 1.2g ($3.2\text{E-}3\text{mol}$) 及市售的苯基硼酸 0.008g ($6.6\text{E-}5\text{mol}$)、溴苯基 0.01g ($6.6\text{E-}5\text{mol}$)。向其中加蒸馏乙醇 50cm^3 、蒸馏甲苯 100cm^3 , 成为溶液。进而, 向其中添加四 (tetraakis) 三苯基膦钯配位化合物 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.56g 、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm^3 , 使其在 80°C 下反应 5 小时。

[0191] 反应后, 将反应液冷却至室温, 移至 1 升的分液漏斗中, 进行甲苯萃取, 同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后, 使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

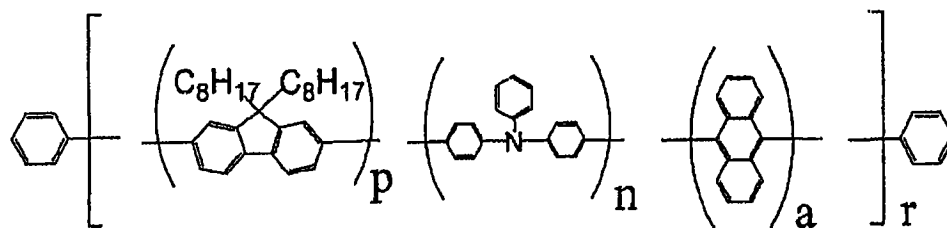
[0192] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯 甲烷 / 甲醇的体系。

[0193] 这样, 得到白色固体 1.5g (作为回收量, 收率 33%)。

[0194] 接着, 作为基质 3, 利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (17) 所示的聚合物分子。

[0195] [化 16]

[0196]



[0197] ...式 (17)

[0198] (其中,作为合成反应上的理论值, $p = 3, n = 1, a = 1, r = 50$ 。)

[0199] <合成例 8>

[0200] 作为 EL 用基质材料 (基质 3), 利用图 8 所示的合成方法、图 9 所示的基质材料的合成方法, 如下所述地合成所述式 (17) 所示的芴与三苯胺、蒽的共聚物。

[0201] (原料合成 :9- 溴蒽 -10 酰基 - 硼酸的合成)

[0202] 首先, 向已经 Ar 置换的 200cm^3 的施嫩克烧瓶中加入 9,10- 二溴蒽 2g ($5.9\text{E-}3\text{mol}$) 及已进行钠干燥的 THF 50cm^3 , 成为分散溶液。接着, 将该溶液冷却至 -70°C 。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷 ($n\text{-ブチルリチウムヘキサン}$) 溶液 4cm^3 ($5.9\text{E-}3\text{mol}$), 放置 1 小时。保持冷却状态不变, 添加硼酸三乙酯 0.87g ($5.9\text{E-}3\text{mol}$), 使其反应 1.5 小时。反应后,

在 5℃ 下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,添加 THF100cm³ 使其完全地溶解,然后用饱和碳酸钠水溶液中中和至 pH 成为 7。

[0203] 接着,用分液漏斗分离有机层 (THF 层)。向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,使用蒸发器除去溶剂,加入己烷,使目的物质析出。利用再沉淀法进行纯化。另外,使用 THF 和己烷作为溶剂。

[0204] 这样,得到淡黄白色 (着色成浅绿色) 固体 1g (收率 56%)。

[0205] (基质材料的合成)

[0206] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中计量投入利用前面所示的合成方法合成的 2- 溴 -9,9- 二正辛基苄基 -7- 硼酸 5g (9.7E-3mol)、4- 溴 - 三苯基氨基硼酸 1.2g (3.2E-3mol) 及市售的苯基硼酸 0.008g (6.6E-5mol)、溴苯基 0.01g (6.6E-5mol)。向其中加蒸馏乙醇 50cm³、蒸馏甲苯 100cm³,成为溶液。进而,向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.7g、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm³,使其在 80℃ 下反应 5 小时。

[0207] 5 小时后,加入苯基硼酸 0.2g (1.65E-3mol),使其进一步反应 1 小时。1 小时后,将反应液冷却至室温,移至 1 升的分液漏斗中,进行甲苯萃取,同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后,使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

[0208] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯甲烷 / 甲醇的体系。

[0209] 这样,得到淡黄白色固体 2.1g (作为回收量,收率 41%)。

[0210] 将这样合成、制作的 EL 材料 1、2 (本发明的有机 EL 用化合物) 作为发光掺杂剂材料,通过如后所述以适当的比混合其与 EL 用基质材料 (基质 1、2、3),可以得到有机 EL 装置中的发光层的形成材料。

[0211] 此外,关于上述的各合成,以下述文献作为参考。

[0212] (合成参考文献)

[0213] Polymers for Advanced Technologies, 15(5), 266-269; 2004 Eur. Pat. Appl., 1298117, 02 Apr 2003

[0214] Helvetica Chimica Acta, 85(7), 2195-2213; 2002

[0215] Organometallics, 20(24), 5162-5170; 2001

[0216] Journal of Organic Chemistry, 69(3), 987-990; 2004

[0217] Journal of Organic Chemistry, 62(3), 530-537; 1997

[0218] Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 22B(3), 225-9; 1983

[0219] (有机 EL 装置)

[0220] 接着,参照图 10 对本发明的有机 EL 装置的一个实施方式进行说明。

[0221] 图 10 中,符号 100 为有机 EL 装置,该有机 EL 装置 100 在透光性基板 101 上具有透过性的阳极 (第 1 电极) 102 和阴极 (第 2 电极) 105,在这些阳极 102 与阴极 105 之间,具备功能层。功能层层叠空穴注入 / 输送层 103 和发光层 104 而构成。由这样的结构构成的有机 EL 装置 100 成为从透光性基板 101 射出在发光层 104 发出的光的底部散发 (bottom emission) 方式。

[0222] 基板 101 在玻璃基板等透明基板上形成由 TFT 元件构成的驱动元件或各种布线等而构成,在这些驱动元件或各种布线上,经由绝缘层或流平性膜形成阳极 102。阳极 102 在每个在基板 101 上形成的像素区域形成图案而形成,而且与由 TFT 元件构成的驱动元件或上述各种布线等连接,所以在本实施方式中,由 ITO 构成。

[0223] 空穴注入 / 输送层 103 是将从阳极 102 注入的空穴输送到发光层 104 的层,由 3,4- 聚亚乙二氧基噻吩 / 磺化聚苯乙烯 (PEDOT/PSS) 形成。另外,发光层 104 利用含有所述本发明的阳极 EL 用化合物而成的发光层的形成材料形成,成为波长范围对应黄色的黄色发光层。在这样的结构的基础上,有机 EL 装置 100 变成整体呈黄色显示。

[0224] 阴极 105 形成覆盖整个像素区域,从发光层 104 侧依次层叠 LiF 层、Ca 层和 Al 层形成。另外,在阴极 105 上,形成用于接合密封用基板 201 的密封材料 200。密封材料 200 由热固化树脂或紫外线固化树脂构成。

[0225] 接着,对这样的结构的有机 EL 装置 100 的制造方法的一例进行说明。该制造方法具备阳极形成工序、基板处理工序(等离子处理工序)、空穴注入 / 输送层形成工序、发光层形成工序、阴极形成工序和密封工序。

[0226] [阳极形成工序]

[0227] 准备由玻璃等构成的透明基板(未图示),利用公知的方法,在该透明基板上形成未图示的薄膜晶体管(TFT)元件或各种布线等。进而,形成层间绝缘层或流平性膜,然后利用溅射法或蒸气沉积法全面成膜铟锡氧化物(ITO),利用光刻法在每个像素使其形成图案,从而得到像素电极(阳极)102。此外,作为像素电极 102,只要是透过性的导电材料即可,除了 ITO 以外,也可以使用铟锌氧化物等形成。

[0228] [基板处理工序]

[0229] 用中性洗涤剂、丙酮、乙醇对形成有上述阳极(像素电极)102 的玻璃基板进行超声波清洗,从煮沸乙醇中提起干燥。接着,在大气压下对该透明电极表面进行氧等离子处理,将基板表面改性成亲水性之后,在大气下将基板固定于旋涂固定器(holder)。

[0230] [空穴注入 / 输送层形成工序]

[0231] 接着,在形成有阳极(像素电极)102 的基板上,作为空穴注入 / 输送层的形成材料,在大气下旋涂 H. C. Starck 公司产品的 PEDOT/PSS(重量比为 1 : 2.5)(BAYTRON(注册商标)P) 的水分散液,然后在氮下以 100℃干燥 30 分钟,形成空穴注入 / 输送层 103。干燥后的膜厚为 50nm。

[0232] [发光层形成工序]

[0233] 作为发光层 104 的形成材料,制作由作为所述实施方式中制作的本发明的阳极 EL 用化合物的 EL 材料 1、2(发光掺杂剂材料)和 EL 用基质材料 1、2、3(基质材料)构成的材料。如以下的表 1 所示,将利用这些 EL 材料 1、2(发光掺杂剂材料)与 EL 用基质材料 1、2、3(基质材料)的组合得到的形成材料作为实施例 1 ~ 实施例 6。另外,为了比较,将只由 EL 用基质材料 1、2、3(基质材料)构成的形成材料作为比较例 1 ~ 3。

[0234] 接着,以适当的比混合所述 EL 材料 1、2(发光掺杂剂材料)与 EL 用基质材料 1、2、3(基质材料),进而使其溶解于溶剂,形成溶液(墨液),用旋涂法,在所述空穴注入 / 输送层 103 的表面,以例如 100nm 的膜厚成膜该溶液,形成发光层 104。此时,在涂敷成膜之后,在氮下进行 30 分钟 100℃干燥。另外,在成膜所述溶液时,空穴注入 / 输送层 103 没有发生

互溶。

[0235] 此外,也可以使用所述溶液,不用旋涂法而用液滴喷出法(喷墨法)成膜。

[0236] [阴极形成工序]

[0237] 在形成发光层 104 之后,用真空电镀装置,使其真空极限度为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Torr,依次层叠 1nm LiF、5nmCa、200nmAl,形成阴极 105。

[0238] [密封工序]

[0239] 最后,在密封工序中,在阴极 105 上的全面涂敷热固化树脂或紫外线固化树脂构成的密封材料 200,形成密封层。进而,在密封层(密封材料 200)上粘附密封基板 201。该密封工序优选在氮、氩、氦等惰性气体气氛中进行。

[0240] 这样,可以得到图 10 所示的阴极 EL 装置 100。

[0241] 在该有机 EL 装置 100 中,使用所述本发明的有机 EL 用化合物形成发光层 104 时,从后述的实验结果可知,发光特性(亮度)及可靠性(亮度半衰期寿命)出色,因而,与以往相比,可以实现发光的高效率化、长寿命化。

[0242] (实施例 1~6、比较例 1~3)

[0243] 对于如上所述形成发光层 104 的材料,使用以下表 1 所示的材料。

[0244] [表 1]

[0245]

	基 质 材料	发 光 材料	色 度 (CIE1931)	亮度 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	必 要 电 压 (v) (100mA/cm ²)	亮 度 半 衰 期 寿 命 (hr) (100mA/cm ²)
实施例 1	基质 1	EL 材料 1	(0.57,0.42)	4400	6.0	80
实施例 2	基质 1	EL 材料 2	(0.59,0.41)	4300	5.9	70
实施例 3	基质 2	EL 材料 1	(0.57,0.42)	4500	6.1	100
实施例 4	基质 2	EL 材料 2	(0.59,0.41)	4400	6.0	100
实施例 5	基质 3	EL 材料 1	(0.57,0.42)	4700	5.8	110
实施例 6	基质 3	EL 材料 2	(0.59,0.41)	4600	5.8	100
比较例 1	基质 1	没有	(0.17,0.14)	500	6.0	20
比较例 2	基质 2	没有	(0.16,0.04)	650	5.8	35
比较例 3	基质 3	没有	(0.15,0.09)	900	5.7	45

[0246] 在此,在实施例 1 中,以 1 : 7.2 的混合比(重量比)使用所述式(13)所示的(EL 材料 1)和所述式(15)所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,利用旋涂法,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0247] 在实施例 2 中,以 1 : 6.5 的混合比(重量比)使用所述式(14)所示的(EL 材料 2)和所述式(15)所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,利用旋涂法,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0248] 在实施例 3 中,以 1 : 7.2 的混合比(重量比)使用所述式(13)所示的(EL 材料 1)和所述式(16)所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0249] 在实施例 4 中,以 1 : 6.5 的混合比(重量比)使用所述式(14)所示的(EL 材料 2)和所述式(16)所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨

液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0250] 在实施例 5 中,以 1 : 7.2 的混合比(重量比)使用所述式(13)所示的(EL 材料 1)和所述式(17)所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,利用旋涂法,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0251] 在实施例 6 中,以 1 : 6.5 的混合比(重量比)使用所述式(14)所示的(EL 材料 2)和所述式(17)所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0252] 另外,在比较例 1 中,只使用所述式(15)所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0253] 另外,在比较例 2 中,只使用所述式(16)所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0254] 另外,在比较例 3 中,只使用所述式(17)所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0255] (装置评价)

[0256] 对于所述各有机 EL 装置,向其发光层 104 施加电压,使其流动直流 100mA/cm² 的电流,从而使其发光。

[0257] 图 11、图 12 表示 EL 波形。其中,图 11 表示实施例 1、实施例 3、实施例 5 的 EL 波形,图 12 表示实施例 2、实施例 4、实施例 6 的 EL 波形。另外,图 13 表示比较例 1 的 EL 波形,图 14 表示比较例 2 的 EL 波形,图 15 表示比较例 3 的 EL 波形。

[0258] 另外,分别测定得到的发光光的色度、亮度及亮度半衰期寿命(相对于初期亮度,直到亮度变为一半的时间),将结果一并记载于上述的表 1。

[0259] 此外,在实施例 1 中,用于得到所述电流的施加电压为 6.0V。

[0260] 同样,在实施例 2 中,施加电压为 5.9V,在实施例 3 中,施加电压为 6.1V,在实施例 4 中,施加电压为 6.0V,在实施例 5 中,施加电压为 5.8V,在实施例 6 中,施加电压为 5.8V,在比较例 1 中,施加电压为 6.0V,在比较例 2 中,施加电压为 5.8V,在比较例 3 中,施加电压为 5.7V。

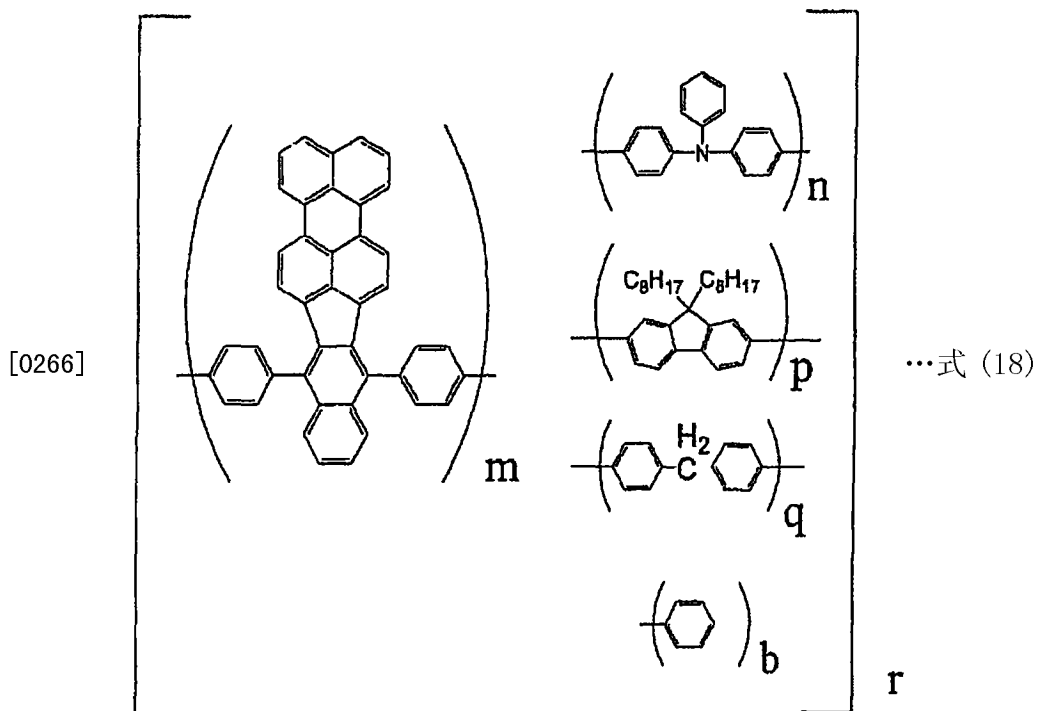
[0261] 从以上的结果可以确认:使用本发明中的第 1 实施方式及第 2 实施方式的有机 EL 用化合物形成发光层 104 而成的有机 EL 装置与比较例品相比,亮度、亮度半衰期寿命均出色,因而,发光特性(亮度)及可靠性(亮度半衰期寿命)出色。

[0262] [第 3 实施方式]

[0263] (有机 EL 用化合物)

[0264] 作为本发明的有机 EL 用化合物的第 3 实施方式,利用基于以下的合成例的合成法制作下述式(18)所示的聚合物分子。

[0265] [化 17]



[0267] (其中,作为合成反应上的理论值, $m = 1$, $n = 2$, $p = 4$, $q = 0$, $b = 2$, $r = 1$, 分子量 $MW = 2722$ 。)

[0268] <合成例 9>

[0269] 利用图 16 所示的合成方法如下所述地合成茚(ペリレン)衍生物(中间体)。

[0270] 首先,向已经 Ar 置换的 500cm^3 的施嫩克烧瓶中投入作为溶剂用已干燥的二甲基甲酰胺(DMF) 150cm^3 ,向其中加入 17.18g ($6.45\text{E}-2\text{mol}$) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、 10.08g ($6.45\text{E}-2\text{mol}$) 2,2'-联二吡啶及环辛二烯 (3cm^3),在 70°C 下加温 0.5 小时。

[0271] 0.5 小时之后,向其中加入 10g ($3.23\text{E}-2\text{mol}$) 5,6-二溴茚烯、 9.23g ($3.23\text{E}-2\text{mol}$) 1,8-二溴萘,使其在 90°C 下反应。

[0272] 使其反应 5 小时之后,将反应液冷却至室温,向其中添加甲醇 50cm^3 和 10% 盐酸水 30cm^3 。过滤沉淀物后回收,然后用充足的水、甲醇清洗。

[0273] 使滤过物溶解于 300cm^3 的氯仿,使用硅胶分离目的物质。在展开溶剂中使用己烷、甲苯。

[0274] 进而,用二氯甲烷、己烷,利用再沉淀进行纯化。

[0275] 这样,得到暗红色固体: 1.5g (收率 16.8%)。另外,确认 MS^+ : 276。

[0276] <合成例 10>

[0277] 用图 17 所示的合成方法如下所述地合成双溴苯基-苯茚并茚(ベンズインデペリレン)。

[0278] 首先,向已经 Ar 置换的 100cm^3 的施嫩克烧瓶中加入 1.29g 前面已合成的茚中间体 ($4.67\text{E}-3\text{mol}$)、 2g ($4.67\text{E}-3\text{mol}$) 1,3-双-4-溴苯基-异苯并呋喃及已蒸馏干燥的二甲苯 50cm^3 ,使其在 130°C 下反应 20 小时。

[0279] 反应后,放置冷却,过滤沉淀出来的目的中间体。用 300cm^3 的加热氯仿清洗滤过物,然后回收目的中间体。

[0280] 这样,得到作为中间体的黄色固体 1.5g(收率 45%)。

[0281] 接着,将 1.5g 所述中间体投入 300cm³ 的烧瓶中,向其中投入醋酸 150cm³,在 130℃ 下加热 1 小时。加热后,将温度降低至 100℃,然后添加 48% HBr 水溶液 20cm³。加热 30 分钟之后,投入水,回收固体成分。

[0282] 用蒸馏水、甲醇充分地清洗固体成分,然后用硅胶色层法及再沉淀法进行目的物质的分离纯化。

[0283] 这样,得到红色固体 0.8g(收率 54%)。另外,确认 MS⁺⁺¹:684。

[0284] <合成例 11>

[0285] 以图 18 所示的合成方法如下所述地合成 2-溴-9,9-二正辛基芴基-7-硼酸。

[0286] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二正辛基芴 4g(7.3E-3mol) 及已进行钠干燥的 THF100cm³,成为溶液。将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 4.9cm³,放置 1 小时。保持冷却不变,添加硼酸三乙酯 1.1g(7.5E-3mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0287] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,加入己烷,使目的物质析出。利用再沉淀法进行纯化。使用 THF 和己烷作为溶剂。

[0288] <合成例 12>

[0289] 以图 19 所示的合成方法如下所述地合成 4-溴-三苯基氨基硼酸。

[0290] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 4,4'-二溴-三苯基胺 4g(9.9E-3mol) 及已进行钠干燥的 THF100cm³,成为溶液。接着,将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 9.9cm³(1.48E-2mol),放置 1 小时。接着,保持冷却状态不变,添加硼酸三乙酯 1.9g(1.3E-2mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0291] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。接着,向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,加入己烷,使目的物质析出。利用再沉淀法进行纯化。另外,使用 THF 和己烷作为溶剂。

[0292] 这样,得到白色(着色成浅绿色)固体 4g(收率 40%)。

[0293] <合成例 13>

[0294] 以图 20 所示的合成方法如下所述地合成 1-(4-溴苄基)-4-苯基硼酸。

[0295] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 4,4'-双溴苯基甲烷 5g(1.5E-2mol) 及已进行钠干燥的 THF50cm³,成为溶液。接着,将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 10.2cm³(1.5E-2mol),放置 1 小时。接着,保持冷却状态不变,添加硼酸三乙酯 2.2g(1.5E-2mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0296] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。接着,向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,使用蒸发器(evaporator)除去溶剂。

[0297] 这样,得到透明粘稠体 4g。另外,在该状态下在下一个反应中使用。

[0298] <合成例 14>

[0299] 利用图 21 所示的合成途径合成所述式 (18) 所示的 EL 材料 (EL 材料 3) 即本发明的有机 EL 用化合物的第 3 实施方式。

[0300] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中投入前面已合成的 (合成例 1) 茚并芘衍生物 0.5g (7.28E-4mol)、4-溴-三苯基氨基硼酸 0.54g (1.46E-3mol),接着向其中投入蒸馏乙醇 50cm³、蒸馏甲苯 100cm³,成为溶液。

[0301] 接着,向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.06g、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm³,用 80℃ 加热。1 小时后,加入 2-溴-9,9-二正辛苄基-7-硼酸 1.5g (2.91E-3mol)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.06g,使其反应 5 小时。

[0302] 接着,加入市售的苯基硼酸 0.18g (1.46E-3mol),使其进一步反应 5 小时。反应后,在加热下,用吹泡 (bubbling) 向反应液中送入空气 30 分钟。接着,将反应液冷却至室温,然后移至 1 升的分液漏斗中,进行甲苯萃取,同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后,使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

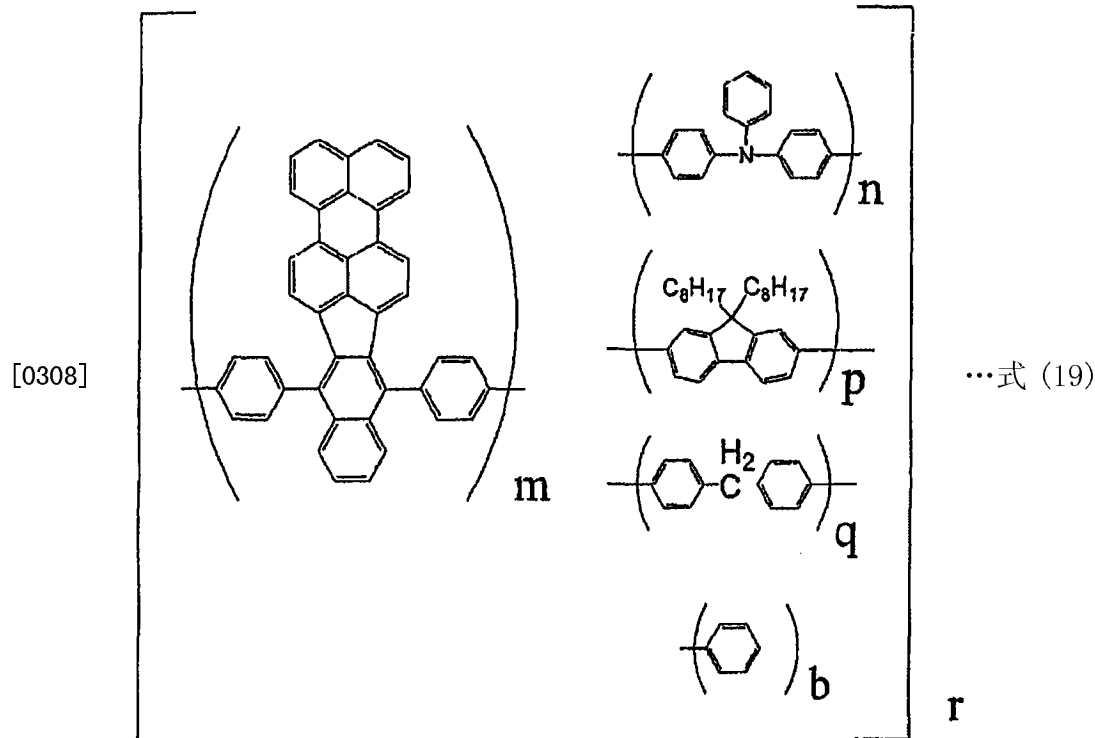
[0303] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷/己烷的体系及使用二氯甲烷/甲醇的体系。

[0304] 这样,得到红色固体 0.5g (收率 25%)。(其中,以分子量为 2722 计算。)

[0305] [第 4 实施方式]

[0306] 作为本发明的有机 EL 用化合物的第 4 实施方式,利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (19) 所示的聚合物分子。

[0307] [化 18]



[0309] (其中,作为合成反应上的理论值, $m = 1$, $n = 2$, $p = 4$, $q = 2$, $b = 2$, $r = 1$, 分子量 $MW = 3054$ 。)

[0310] <合成例 15>

[0311] 利用图 22 所示的合成途径合成所述式 (19) 所示的 EL 材料 (EL 材料 4)。

[0312] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中投入前面已合成的茚并芘衍生物 0.5g (7.28E-4mol)、4- 溴 - 三苯基氨基硼酸 0.54g (1.46E-3mol),接着向其中投入蒸馏乙醇 50cm³、蒸馏甲苯 100cm³,成为溶液。

[0313] 接着,向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.06g、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm³,用 80℃ 加热。1 小时后,加入 1-(4- 溴苄基) -4- 苯基硼酸 0.42g (1.46E-3mol)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.06g,使其反应。2 小时之后,进一步加入 2- 溴 -9,9- 二正辛苄基 -7- 硼酸 1.5g (2.91E-3mol)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.06g,使其反应 5 小时。

[0314] 接着,加入市售的苯基硼酸 0.12g (1.04E-3mol),使其进一步反应 5 小时。反应后,在加热下,用吹泡 (bubbling) 向反应液中送入空气 30 分钟。接着,将反应液冷却至室温,然后移至 1 升的分液漏斗中,进行甲苯萃取,同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后,使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

[0315] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯甲烷 / 甲醇的体系。

[0316] 这样,得到红色固体 0.4g (收率 18%)。(其中,以分子量为 3054 计算。)

[0317] 其中,关于所述各合成,以下述文献作为参考。

[0318] (合成参考文献)

[0319] J. Am. Chem. Soc. 118, 2374-2379 (1996)

[0320] Polymers for Advanced Technologies, 15(5), 266-269 ;2004

[0321] Eur. Pat. Appl., 1298117, 02 Apr 2003

[0322] Helvetica Chimica Acta, 85(7), 2195-2213 ;2002

[0323] Organometallics, 20(24), 5162-5170 ;2001

[0324] Journal of Organic Chemistry, 69(3), 987-990 ;2004

[0325] Journal of Organic Chemistry, 62(3), 530-537 ;1997

[0326] (实施例 7 ~ 12、比较例 1 ~ 3)

[0327] 接着,使用如上所述得到的本发明的有机 EL 用化合物,如下所述地形成图 10 所示的有机 EL 装置 100 的发光层 104。

[0328] 即,对于发光层 104 的形成材料,使用以下表 2 所示的材料。

[0329] [表 2]

[0330]

	基质 材料	发 光 材料	色 度 (CIE1931)	亮度 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	必要电压 (v) (100mA/cm ²)	亮度半衰期寿命 (hr) (100mA/cm ²)
实施例 7	基质 1	EL 材料 3	(0.45, 0.54)	8100	6.1	85
实施例 8	基质 1	EL 材料 4	(0.45, 0.51)	8200	6.1	90
实施例 9	基质 2	EL 材料 3	(0.45, 0.54)	8300	5.9	100
实施例 10	基质 2	EL 材料 4	(0.45, 0.51)	8500	5.9	105
实施例 11	基质 3	EL 材料 3	(0.45, 0.54)	8700	5.8	105
实施例 12	基质 3	EL 材料 4	(0.45, 0.51)	8800	5.8	125
比较例 1	基质 1	没有	(0.17, 0.14)	500	6.0	20
比较例 2	基质 2	没有	(0.16, 0.04)	650	5.8	35
比较例 3	基质 3	没有	(0.15, 0.09)	900	5.7	45

[0331] 在此,在实施例 7 中,以 1 : 8.7 的混合比(重量比)使用所述式(18)所示的(EL 材料 3)和所述式(15)所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,利用旋涂法,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0332] 在实施例 8 中,以 1 : 7.6 的混合比(重量比)使用所述式(19)所示的(EL 材料 4)和所述式(15)所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0333] 在实施例 9 中,以 1 : 8.7 的混合比(重量比)使用所述式(18)所示的(EL 材料 3)和所述式(16)所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0334] 在实施例 10 中,以 1 : 7.6 的混合比(重量比)使用所述式(19)所示的(EL 材料 4)和所述式(16)所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0335] 在实施例 11 中,以 1 : 8.7 的混合比(重量比)使用所述式(18)所示的(EL 材料 3)和所述式(17)所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0336] 在实施例 12 中,以 1 : 7.6 的混合比(重量比)使用所述式(19)所示的(EL 材料 4)和所述式(17)所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0337] 另外,在比较例 1 中,只使用所述式(15)所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0338] 另外,在比较例 2 中,只使用所述式(16)所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0339] 另外,在比较例 3 中,只使用所述式(17)所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0340] (装置评价)

[0341] 对于所述各有机 EL 装置,向其发光层 104 施加电压,使其流动直流 100mA/cm² 的电流,从而使其发光。

[0342] 图 23、图 24 表示 EL 波形。其中,图 23 表示实施例 7、实施例 9、实施例 11 的 EL 波形,图 24 表示实施例 8、实施例 10、实施例 12 的 EL 波形。另外,关于比较例,如上所述,图 13 表示比较例 1 的 EL 波形,图 14 表示比较例 2 的 EL 波形,图 15 表示比较例 3 的 EL 波

形。

[0343] 另外,分别测定得到的发光光的色度、亮度及亮度半衰期寿命(相对于初期亮度,直到亮度变为一半的时间),将结果一并记载于上述的表2。

[0344] 此外,在实施例7中,用于得到所述电流的施加电压为6.1V。

[0345] 同样,在实施例8中,施加电压为6.1V,在实施例9中,施加电压为5.9V,在实施例10中,施加电压为5.9V,在实施例11中,施加电压为5.8V,在实施例12中,施加电压为5.8V。另外,如上所述,在比较例1中,施加电压为6.0V,在比较例2中,施加电压为5.8V,在比较例3中,施加电压为5.7V。

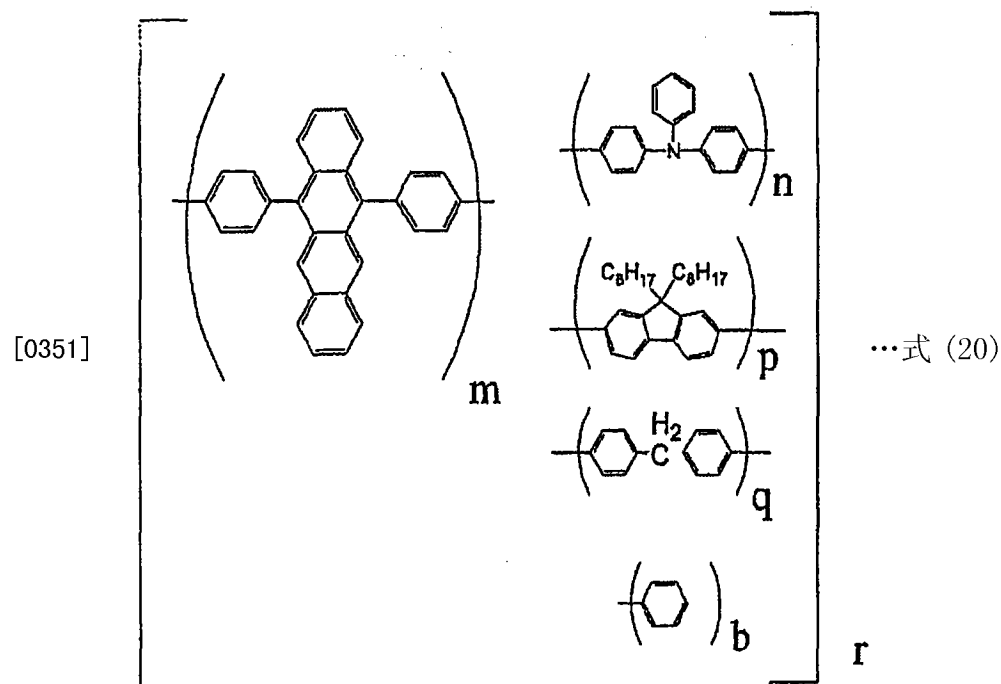
[0346] 从以上的结果可以确认:使用本发明中的第3实施方式及第4实施方式的有机EL用化合物形成发光层104而成的有机EL装置与比较例品相比,亮度、亮度半衰期寿命均出色,因而,发光特性(亮度)及可靠性(亮度半衰期寿命)出色。

[0347] [第5实施方式]

[0348] (有机EL用化合物)

[0349] 作为本发明的有机EL用化合物的第5实施方式,利用基于以下的合成例的合成法制作下述式(20)所示的聚合物分子。

[0350] [化19]



[0352] (其中,作为合成反应上的理论值, $m = 1$, $n = 2$, $p = 4$, $q = 0$, $b = 2$, $r = 1$, 分子量 $MW = 2574$ 。)

[0353] <合成例16>(醇中间体的合成)

[0354] 利用图25所示的合成方法如下所述地合成5,12-双-4-溴苯基-四氢蒽衍生物。

[0355] 首先,向已经Ar置换的500cm³的施嫩克烧瓶中,投入2g(7.7E-3mol)的5,12-四氢蒽醌、作为溶剂用而已使其干燥的四氢呋喃100cm³,冷却至-78℃(用干冰冷却)。另外,计量并向300cm³的施嫩克烧瓶中投入4.6g(1.9E-2mol)的1,4-二溴苯。向其中投入作为溶剂而使其干燥的四氢呋喃100cm³,冷却至-78℃(用干冰冷却)。

[0356] 冷却后,添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 11.3cm³,放置 1 小时。放置后,一边注意不要接触大气,一边用滴液吸移管向四氢萘醌的溶液中添加 Li 液。继续用干冰的冷却并同时使其反应 3 小时,3 小时后在室温下放置一晚,使其反应。反应后,添加甲苯、蒸馏水,用分液漏斗充分地清洗,然后用 5g 的硫酸镁干燥有机层之后,用蒸发器除去溶剂。

[0357] 使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。硅胶色层法的展开溶剂使用甲苯。另外,再沉淀使用二氯甲烷/己烷进行。

[0358] 这样,得到白色固体:3.5g(收率 84%)。

[0359] <合成例 17>

[0360] 用图 26 所示的合成方法如下所述地合成 5,12-双-对溴苯基丁省。

[0361] 首先,在大气下,计量并向 300cm³ 的茄形(ナス)烧瓶中投入醇中间体 3.0g(5.22E-3mol)。计量并向其中投入作为溶剂的醋酸 150cm³。另外,配制氯化锡(II)的盐酸(35%)溶液(氯化锡:盐酸=1:1(重量比)),向前面的醇中间体的醋酸溶液中投入 20cm³。在室温下使其反应 3 小时,添加甲苯,使用分液漏斗,用蒸馏水充分地清洗。充分地清洗之后,用 5g 的硫酸镁干燥有机层之后,用蒸发器除去溶剂。

[0362] 使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。硅胶色层法的展开溶剂使用甲苯与己烷的混合液(甲苯:己烷=1:2)。另外,再沉淀使用二氯甲烷、己烷进行。

[0363] 这样,得到白色固体:2.3g(收率 82%)。

[0364] <合成例 18>

[0365] 以图 27 所示的合成方法如下所述地合成 2-溴-9,9-二正辛基芴基-7-硼酸。

[0366] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二正辛基芴 4g(7.3E-3mol) 及已进行钠干燥的 THF100cm³,成为溶液。将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 4.9cm³,放置 1 小时。保持冷却不变,添加硼酸三乙酯 1.1g(7.5E-3mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0367] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,加入己烷,使目的物质析出。

[0368] 利用再沉淀法进行纯化。使用 THF 和己烷作为溶剂。

[0369] <合成例 19>

[0370] 以图 28 所示的合成方法如下所述地合成 4-溴-三苯基氨基硼酸。

[0371] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入市售的 4,4'-二溴-三苯基胺 4g(9.9E-3mol) 及已进行钠干燥的 THF100cm³,成为溶液。接着,将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 9.9cm³(1.48E-2mol),放置 1 小时。接着,保持冷却状态不变,添加硼酸三乙酯 1.9g(1.3E-2mol),使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0372] 接着,用分液漏斗分离有机层(THF 层)。接着,向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,加入己烷,使目的物质析出。利用再沉淀法进行纯化。另外,使用 THF 和己烷作为溶剂。

[0373] 这样,得到白色(着色成浅绿色)固体 1.4g(收率 40%)。

[0374] <合成例 20>

[0375] 以图 29 所示的合成方法如下所述地合成 1-(4- 溴苄基)-4- 苯基硼酸。

[0376] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中加入 4,4'- 双溴苯基甲烷 5g (1.5E-2mol) 及已进行钠干燥的 THF 50cm³, 成为溶液。接着,将该溶液冷却至 -70℃。向其中添加 1.5mol/l 的正丁基锂己烷溶液 10.2cm³ (1.5E-2mol), 放置 1 小时。接着,保持冷却状态不变,添加硼酸三乙酯 2.2g (1.5E-2mol), 使其反应 1.5 小时。反应后,在 5℃ 下向反应液添加 40% HCl 水溶液 5cm³。1 小时之后,用饱和碳酸钠水溶液中和至 pH 成为 7。

[0377] 接着,用分液漏斗分离有机层 (THF 层)。接着,向分离的 THF 溶液中加入适量硫酸镁,除去水分。用滤纸除去硫酸镁之后,使用蒸发器除去溶剂。

[0378] 这样,得到透明粘稠体 4g。另外,在该状态下在下一个反应中使用。

[0379] < 合成例 21 >

[0380] 利用图 30 所示的合成途径合成所述式 (20) 所示的 EL 材料 (EL 材料 5) 即本发明的有机 EL 用化合物的第 5 实施方式。

[0381] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm³ 的施嫩克烧瓶中投入前面已合成的 (合成例 1) 四氢蒽衍生物 0.5g (9.29E-4mol)、4- 溴 - 三苯基氨基硼酸 0.68g (1.86E-3mol), 接着向其中投入蒸馏乙醇 50cm³、蒸馏甲苯 100cm³, 成为溶液。

[0382] 接着,向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.1g、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm³, 用 80℃ 加热。1 小时后,加入 2- 溴 -9,9- 二正苄基 -7- 硼酸 1.9g (3.72E-3mol)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 (Pd(PPh₃)₄) 0.1g, 使其反应 5 小时。

[0383] 接着,加入市售的苯基硼酸 0.23g (1.86E-3mol), 使其进一步反应 5 小时。反应后,在加热下,用吹泡向反应液中送入空气 30 分钟。接着,将反应液冷却至室温,然后移至 1 升的分液漏斗中,进行甲苯萃取,同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后,使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

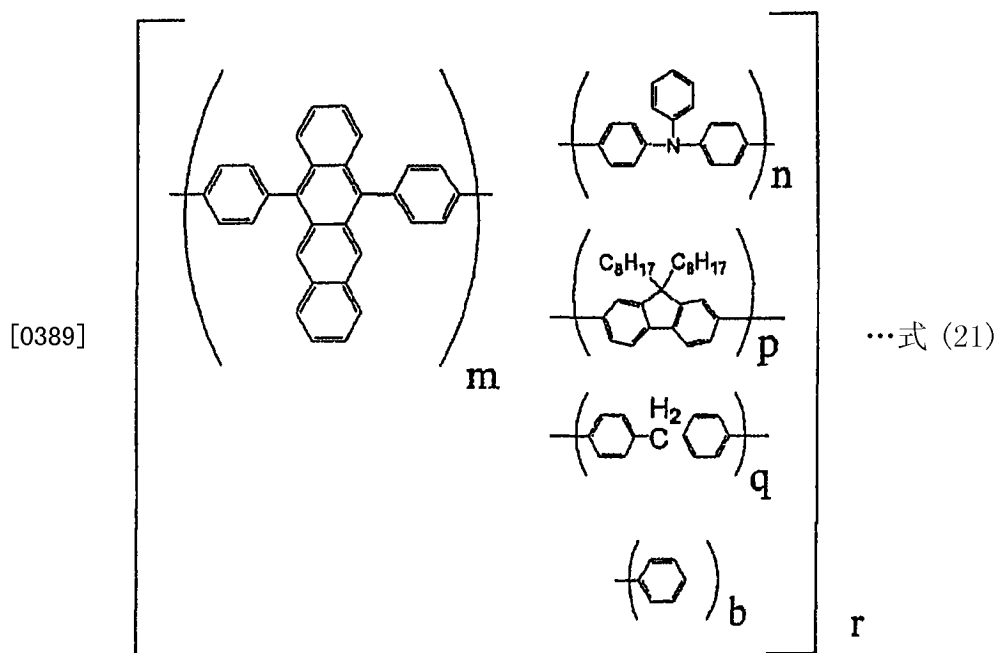
[0384] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷 / 己烷的体系及使用二氯甲烷 / 甲醇的体系。

[0385] 这样,得到黄色固体 0.52g (收率 22%)。(其中,以分子量为 2574 计算。)

[0386] [第 6 实施方式]

[0387] 作为本发明的有机 EL 用化合物的第 6 实施方式,利用基于以下的合成例的合成法制作下述式 (21) 所示的聚合物分子。

[0388] [化 20]



[0390] (其中,作为合成反应上的理论值, $m = 1$, $n = 2$, $p = 4$, $q = 2$, $b = 2$, $r = 1$, 分子量 $MW = 2906$ 。)

[0391] <合成例 22>

[0392] 利用图 31 所示的合成途径合成所述式 (21) 所示的 EL 材料 (EL 材料 6)。

[0393] 首先,向已经 Ar 置换的 200cm^3 的施嫩克烧瓶中投入前面已合成的 (合成例 1) 四氢蒽衍生物 0.5g ($9.29\text{E-}4\text{mol}$)、4-溴-三苯基氨基硼酸 0.68g ($1.86\text{E-}3\text{mol}$),接着向其中投入蒸馏乙醇 50cm^3 、蒸馏甲苯 100cm^3 ,成为溶液。

[0394] 接着,向其中添加四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g 、及碳酸钠的饱和水溶液 30cm^3 ,用 80°C 加热。1 小时后,加入 1-(4-溴苄基)-4-苯基硼酸 0.54g ($1.86\text{E-}3\text{mol}$)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.07g ,使其反应。2 小时后,进一步加入 2-溴-9,9-二正辛苄基-7-硼酸 1.91g ($3.72\text{E-}3\text{mol}$)、四 (tetrakis) 三苯基膦钯配位化合物 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g ,使其反应 5 小时。

[0395] 接着,加入市售的苯基硼酸 0.23g ($1.86\text{E-}3\text{mol}$),使其进一步反应 5 小时。反应后,在加热下,用吹泡向反应液中送入空气 30 分钟。接着,将反应液冷却至室温,然后移至 1 升的分液漏斗中,进行甲苯萃取,同时用蒸馏水充分地进行清洗。用硫酸镁使分液漏斗中的甲苯层充分地干燥之后,使用硅胶色层法及再沉淀进行纯化。

[0396] 在再沉淀纯化中使用的溶剂是使用二氯甲烷/己烷的体系及使用二氯甲烷/甲醇的体系。

[0397] 这样,得到黄色固体 0.54g (收率 20%)。(其中,以分子量为 2906 计算。)

[0398] 其中,关于所述各合成,以下述文献作为参考。

[0399] (合成参考文献)

[0400] Polymers for Advanced Technologies, 15(5), 266-269; 2004

[0401] Eur. Pat. Appl., 1298117, 02 Apr 2003

[0402] Helvetica Chimica Acta, 85(7), 2195-2213; 2002

[0403] Organometallics, 20 (24), 5162-5170 ;2001

[0404] Journal of Organic Chemistry, 69 (3), 987-990 ;2004

[0405] Journal of Organic Chemistry, 62 (3), 530-537 ;1997

[0406] Journal of the American Chemical Society (1963), 85 (11), 1561-4.

[0407] (实施例 13 ~ 18、比较例 1 ~ 3)

[0408] 接着,使用如上所述得到的本发明的有机 EL 用化合物,如下所述地形成图 10 所示的有机 EL 装置 100 的发光层 104。

[0409] 即,对于发光层 104 的形成材料,使用以下表 3 所示的材料。

[0410] [表 3]

[0411]

	基质 材料	发光 材料	色 度 (CIE1931)	亮 度 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	必 要 电 压 (v) (100mA/cm ²)	亮度半衰期寿命 (hr) (100mA/cm ²)
实施例 13	基质 1	EL 材料 5	(0.25, 0.67)	7000	6.3	60
实施例 14	基质 1	EL 材料 6	(0.31, 0.65)	8100	6.3	75
实施例 15	基质 2	EL 材料 5	(0.25, 0.67)	7200	6.1	80
实施例 16	基质 2	EL 材料 6	(0.31, 0.65)	8400	6.1	100
实施例 17	基质 3	EL 材料 5	(0.25, 0.67)	7500	5.8	110
实施例 18	基质 3	EL 材料 6	(0.31, 0.65)	9000	5.8	120
比较例 1	基质 1	没有	(0.17, 0.14)	500	6.0	20
比较例 2	基质 2	没有	(0.16, 0.04)	650	5.8	35
比较例 3	基质 3	没有	(0.15, 0.09)	900	5.7	45

[0412] [0412] 在此,在实施例 13 中,以 1 : 6.35 的混合比 (重量比) 使用所述式 (20) 所示的 (EL 材料 5) 和所述式 (15) 所示的 (基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液 (墨液)。接着,使用该溶液 (墨液),如上所述,利用旋涂法,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0413] 在实施例 14 中,以 1 : 5.51 的混合比 (重量比) 使用所述式 (21) 所示的 (EL 材料 6) 和所述式 (15) 所示的 (基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液 (墨液)。接着,使用该溶液 (墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0414] 在实施例 15 中,以 1 : 6.35 的混合比 (重量比) 使用所述式 (20) 所示的 (EL 材料 5) 和所述式 (16) 所示的 (基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液 (墨液)。接着,使用该溶液 (墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0415] 在实施例 16 中,以 1 : 5.51 的混合比 (重量比) 使用所述式 (21) 所示的 (EL 材料 6) 和所述式 (16) 所示的 (基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液 (墨液)。接着,使用该溶液 (墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0416] 在实施例 17 中,以 1 : 6.35 的混合比 (重量比) 使用所述式 (20) 所示的 (EL 材料 5) 和所述式 (17) 所示的 (基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液 (墨液)。接着,使用该溶液 (墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0417] 在实施例 18 中,以 1 : 5.51 的混合比 (重量比) 使用所述式 (21) 所示的 (EL 材料 6) 和所述式 (17) 所示的 (基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液

(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为实施例品的有机 EL 装置。

[0418] 另外,在比较例 1 中,只使用所述式 (15) 所示的(基质 1),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0419] 另外,在比较例 2 中,只使用所述式 (16) 所示的(基质 2),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0420] 另外,在比较例 3 中,只使用所述式 (17) 所示的(基质 3),使其溶解于氯仿,得到固体成分为 1.5wt% 的溶液(墨液)。接着,使用该溶液(墨液),如上所述,形成发光层 104,得到作为比较例品的有机 EL 装置。

[0421] (装置评价)

[0422] 对于所述各有机 EL 装置,向其发光层 104 施加电压,使其流动直流 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流,从而使其发光。

[0423] 图 32、图 33 表示 EL 波形。其中,图 32 表示实施例 13、实施例 15、实施例 17 的 EL 波形,图 33 表示实施例 14、实施例 16、实施例 18 的 EL 波形。另外,关于比较例,如上所述,图 13 表示比较例 1 的 EL 波形,图 14 表示比较例 2 的 EL 波形,图 15 表示比较例 3 的 EL 波形。

[0424] 另外,分别测定得到的发光光的色度、亮度及亮度半衰期寿命(相对于初期亮度,直到亮度变为一半的时间),将结果一并记载于上述的表 3。

[0425] 此外,在实施例 13 中,用于得到所述电流的施加电压为 6.3V。

[0426] 同样,在实施例 14 中,施加电压为 6.3V,在实施例 15 中,施加电压为 6.1V,在实施例 16 中,施加电压为 6.1V,在实施例 17 中,施加电压为 5.8V,在实施例 18 中,施加电压为 5.8V。另外,如上所述,在比较例 1 中,施加电压为 6.0V,在比较例 2 中,施加电压为 5.8V,在比较例 3 中,施加电压为 5.7V。

[0427] 从以上的结果可以确认:使用本发明中的第 5 实施方式及第 6 实施方式的有机 EL 用化合物形成发光层 104 而成的有机 EL 装置与比较例品相比,亮度、亮度半衰期寿命均出色,因而,发光特性(亮度)及可靠性(亮度半衰期寿命)出色。

[0428] 因而,本发明的有机 EL 装置与以往相比,可以实现发光的高效率化、长寿命化。

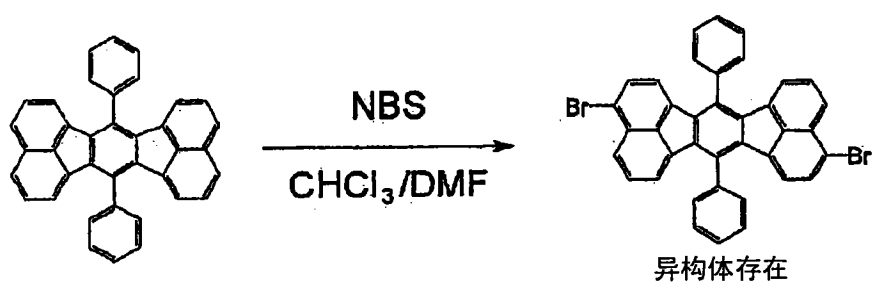


图 1

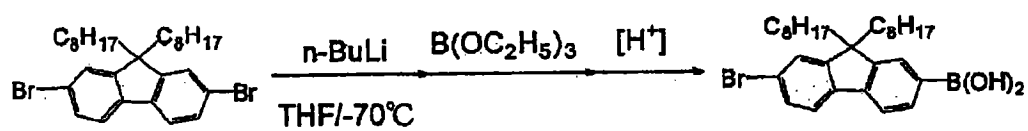


图 2

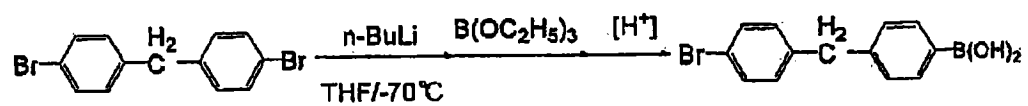


图 3

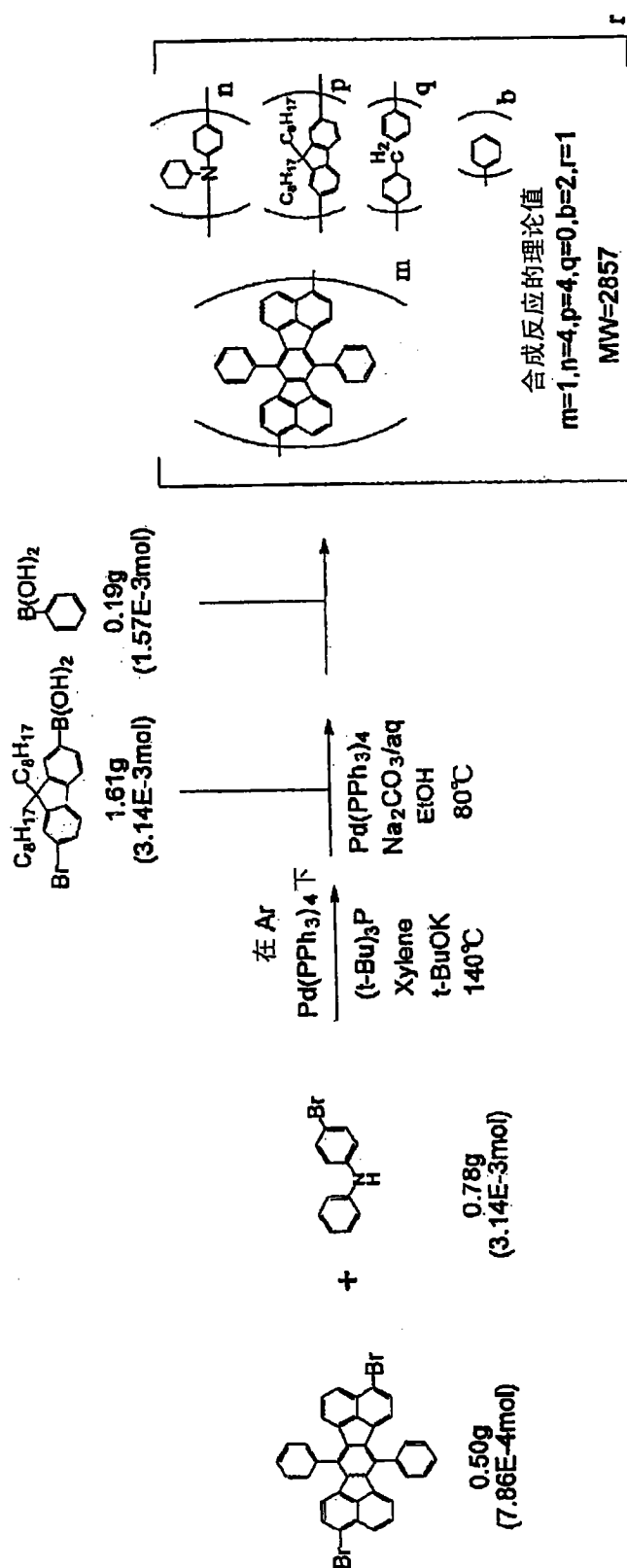


图 4

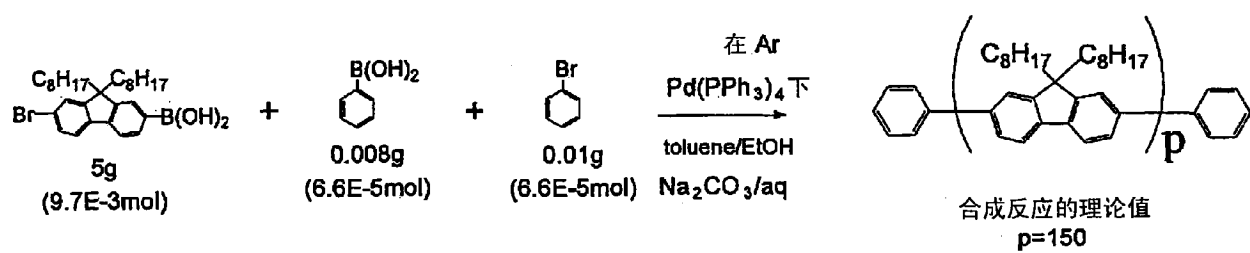


图 6

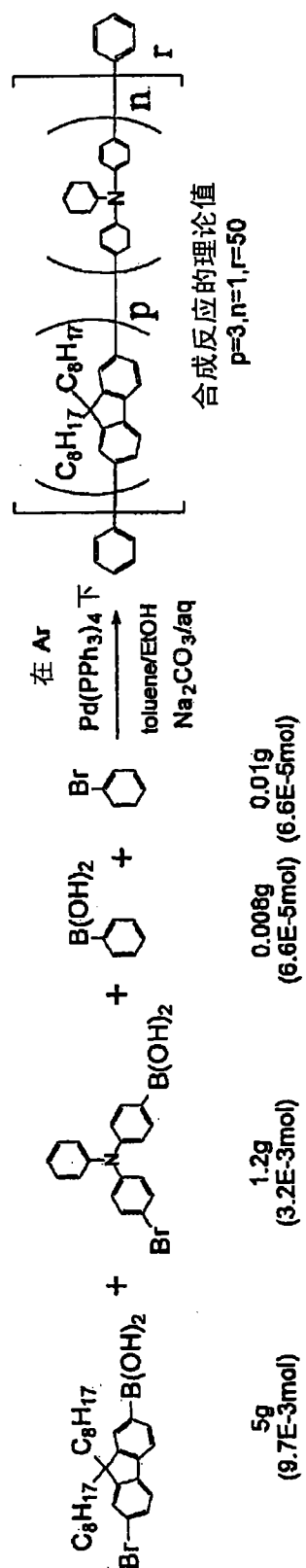


图 7

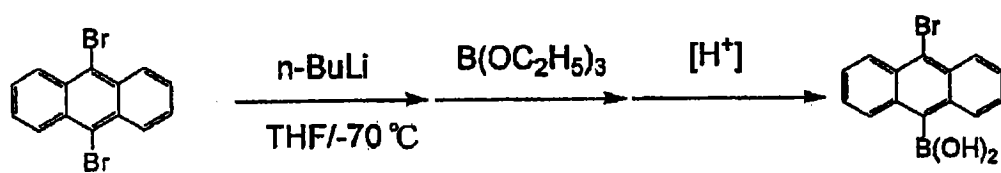
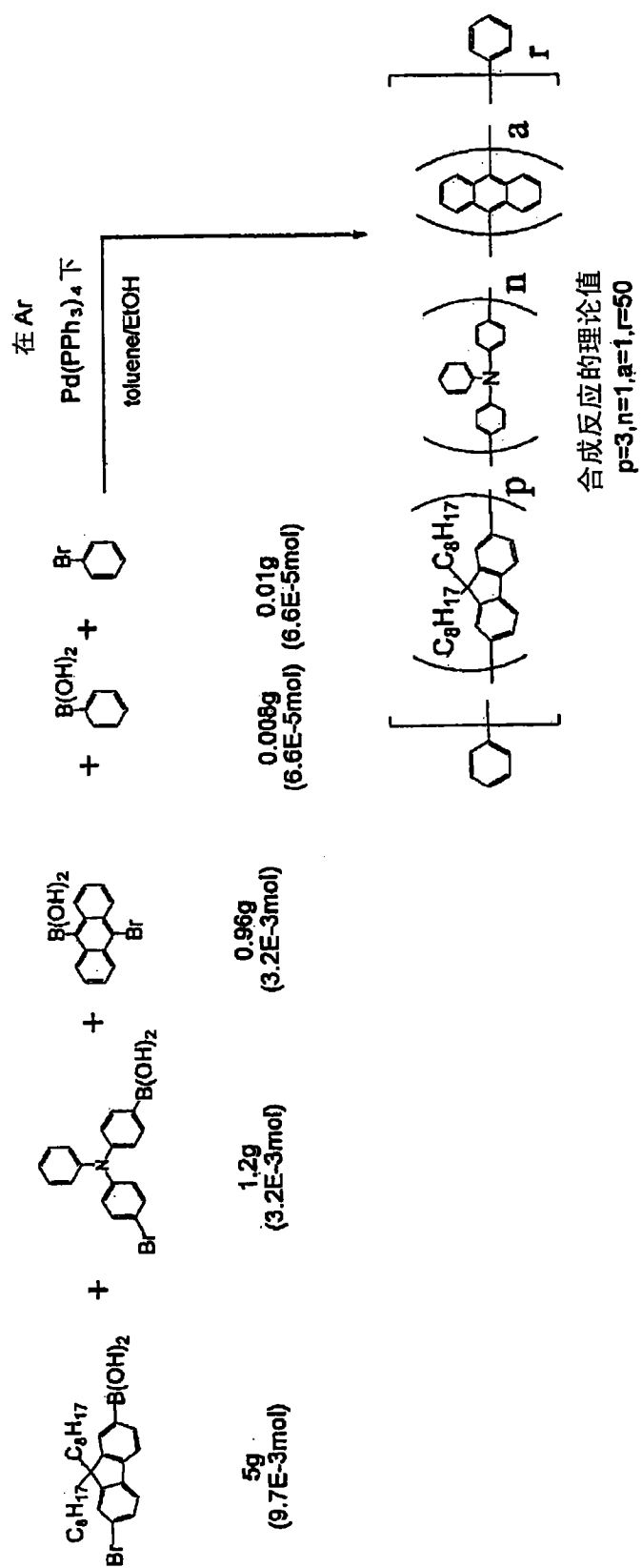


图 8



9
[X]

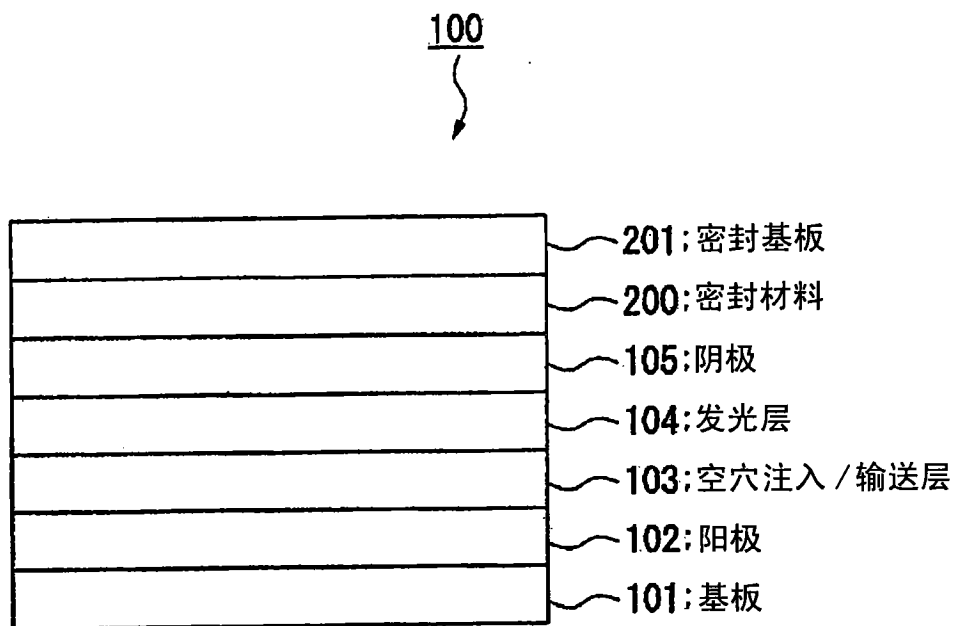


图 10

在实施例 1 中的 EL 波长 (与实施例 3 和 5 相同的波形)

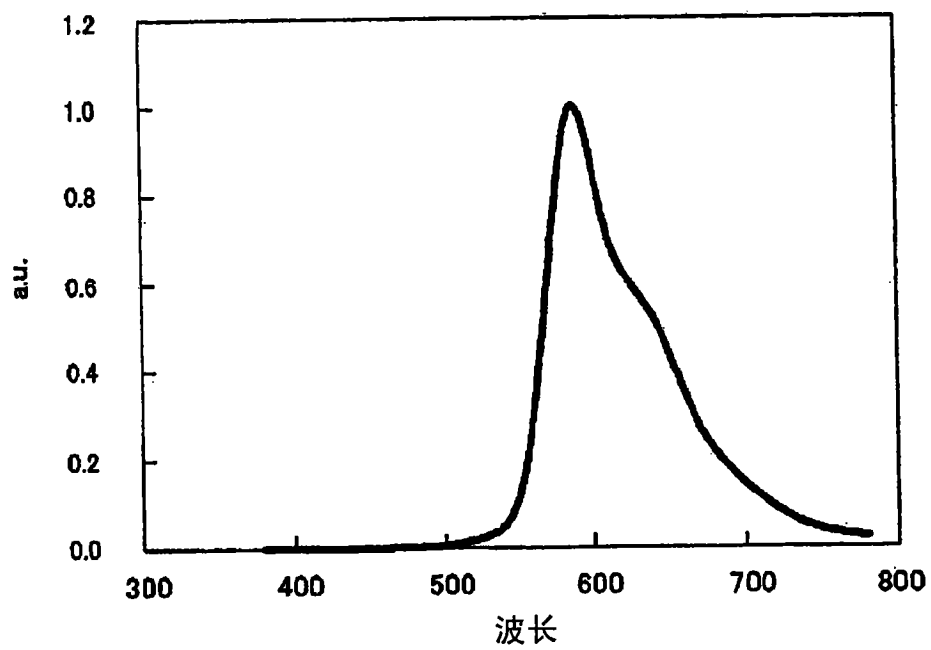


图 11

在实施例 2 中的 EL 波长（与实施例 4 和 6 相同的波形）

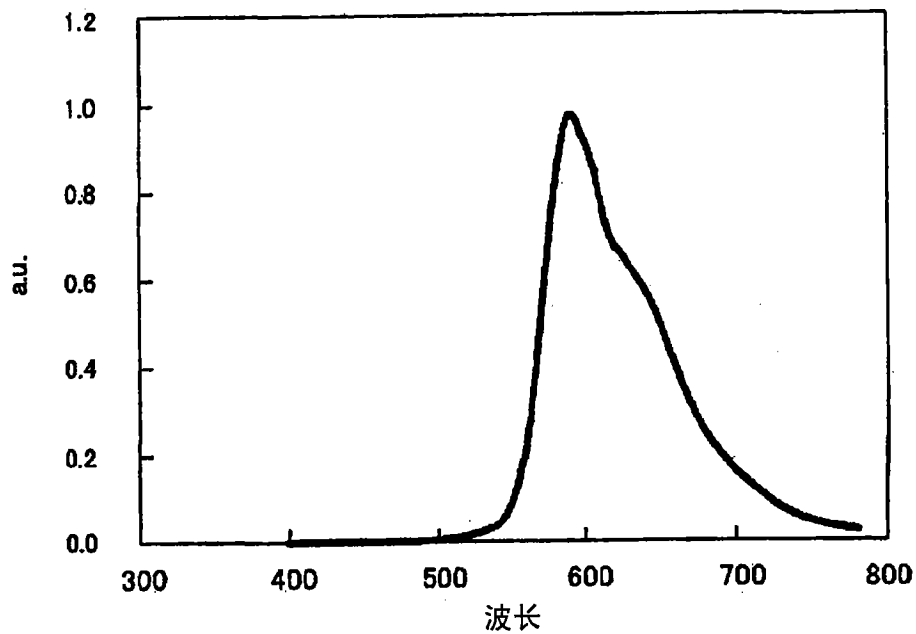


图 12

基质 1 发光波形（比较例 1）

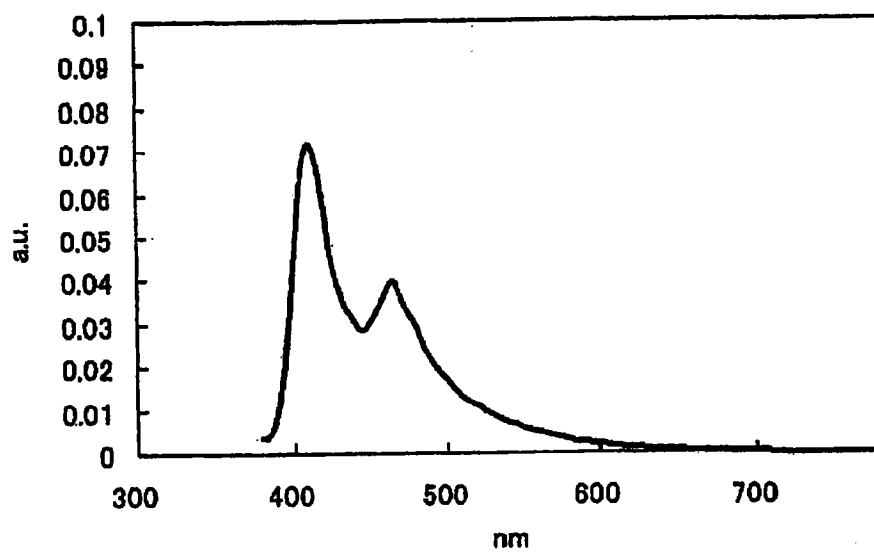


图 13

基质 2 发光波形 (比较例 2)

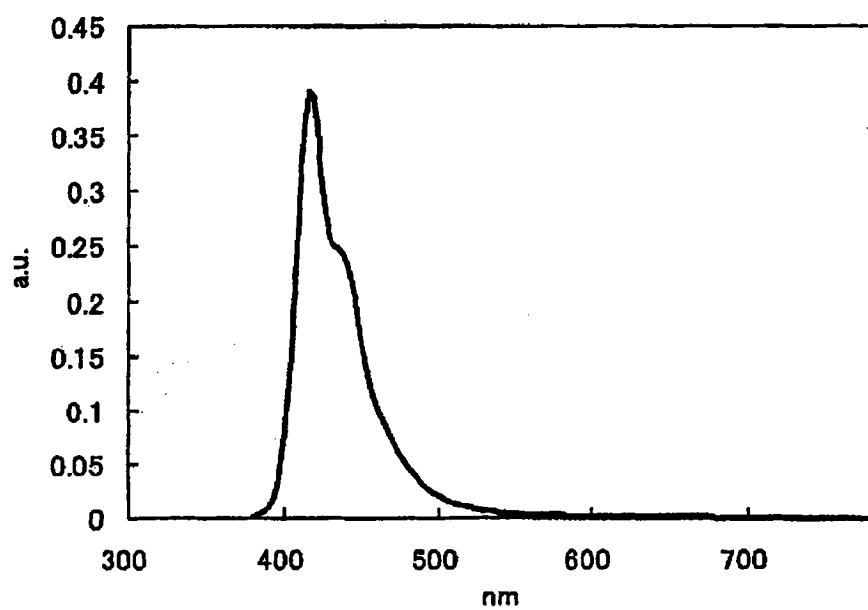


图 14

基质 3 发光波形 (比较例 3)

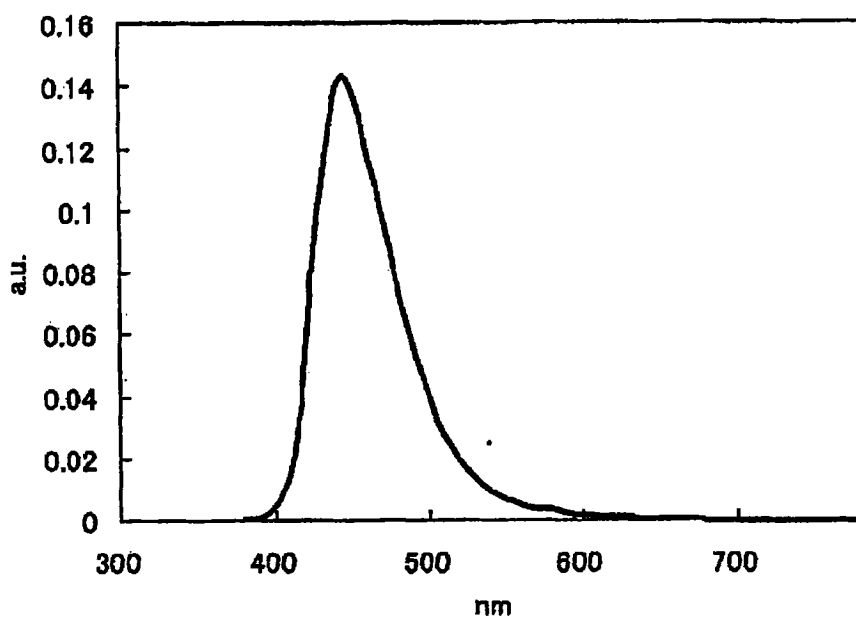


图 15

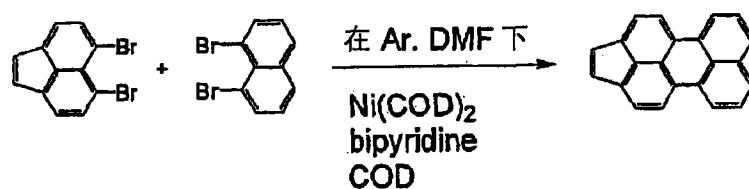


图 16

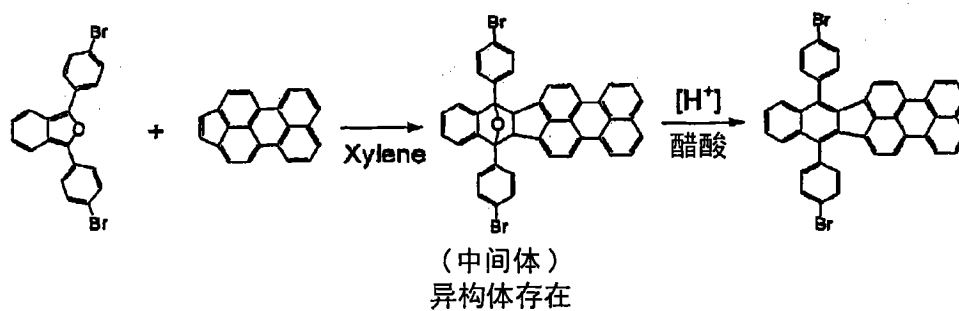


图 17

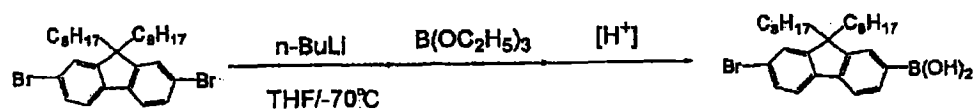


图 18

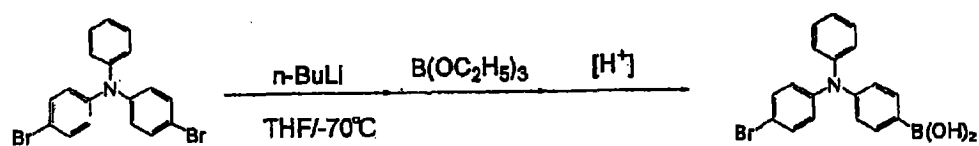


图 19

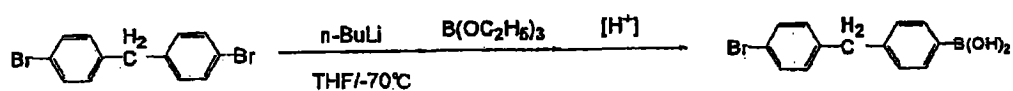


图 20

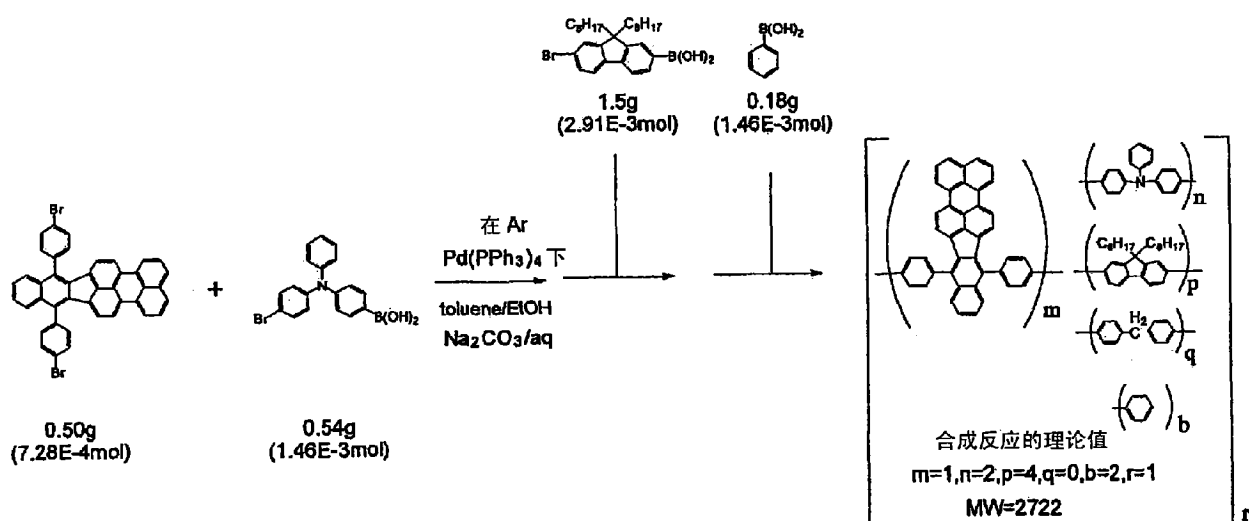


图 21

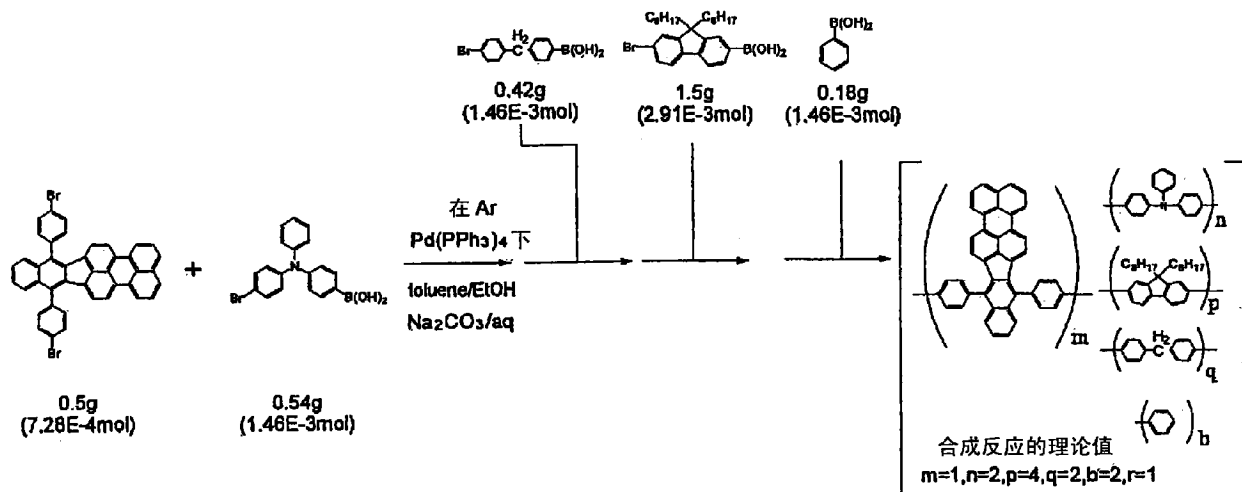


图 22

在实施例 7 中的 EL 波长 (与实施例 9 和 11 相同的波形)

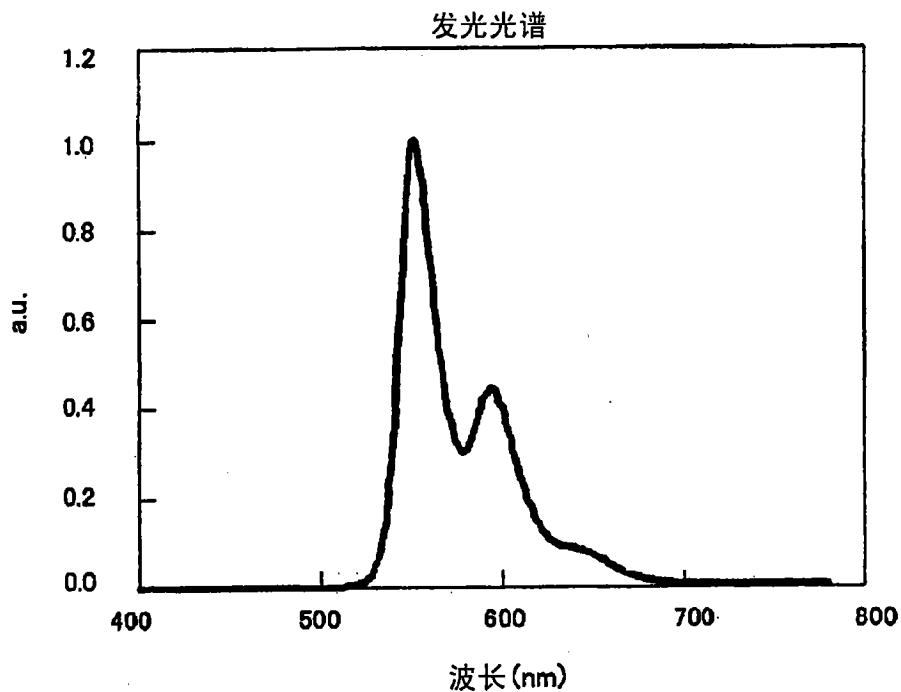


图 23

在实施例 8 中的 EL 波长 (与实施例 10 和 12 相同的波形)

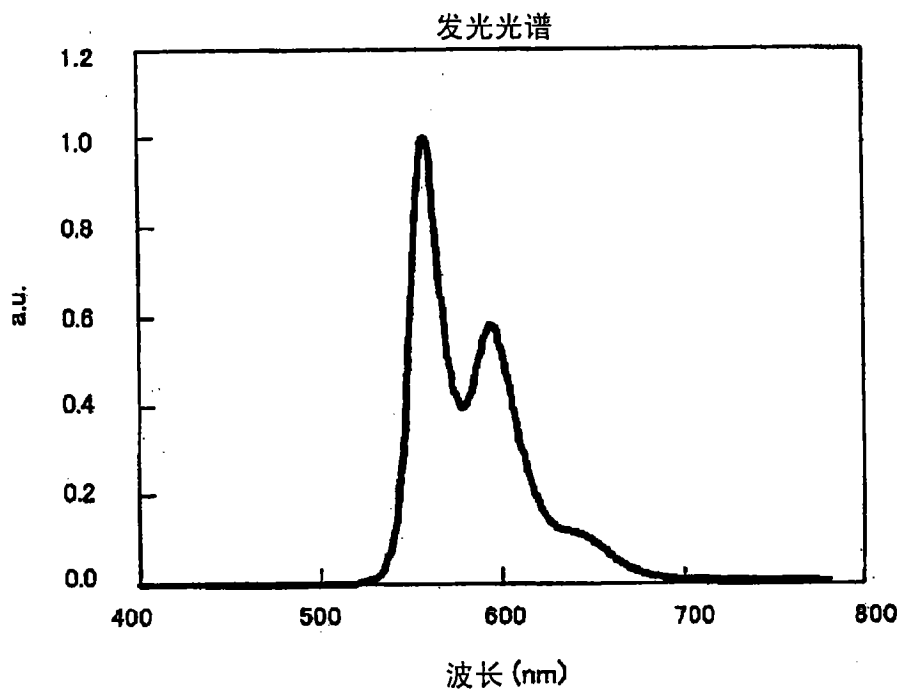


图 24

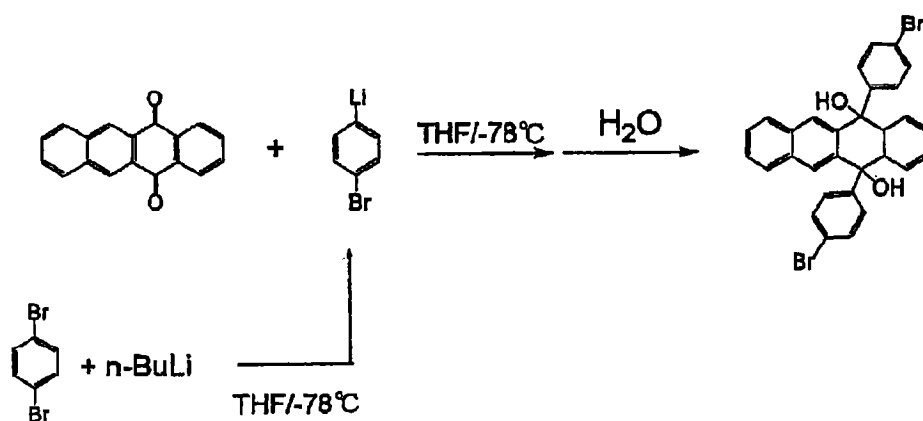


图 25

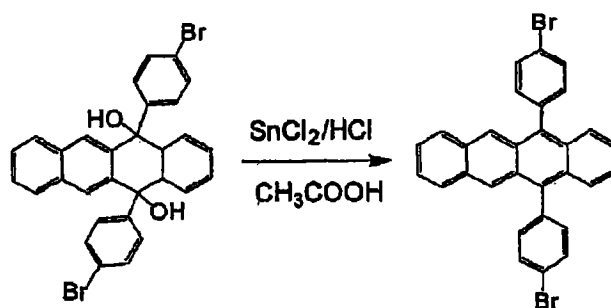


图 26

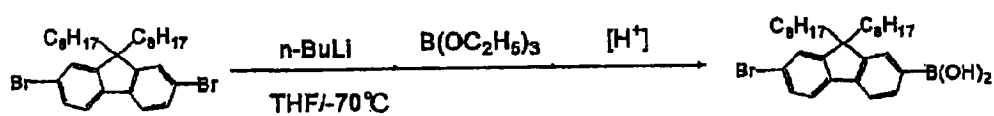


图 27

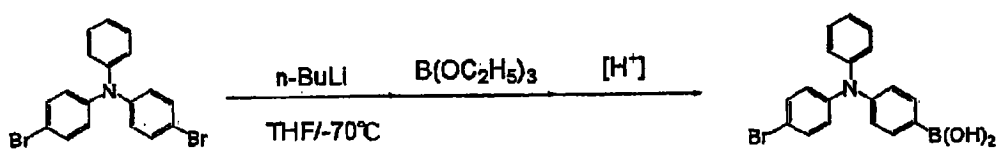


图 28

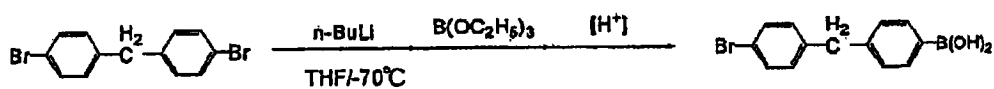


图 29

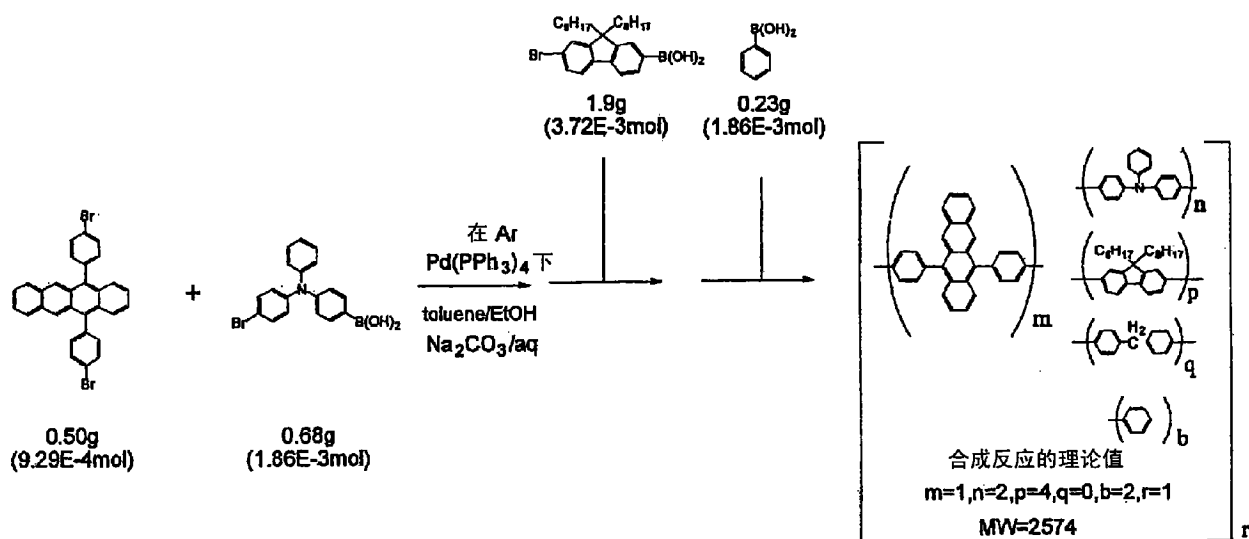


图 30

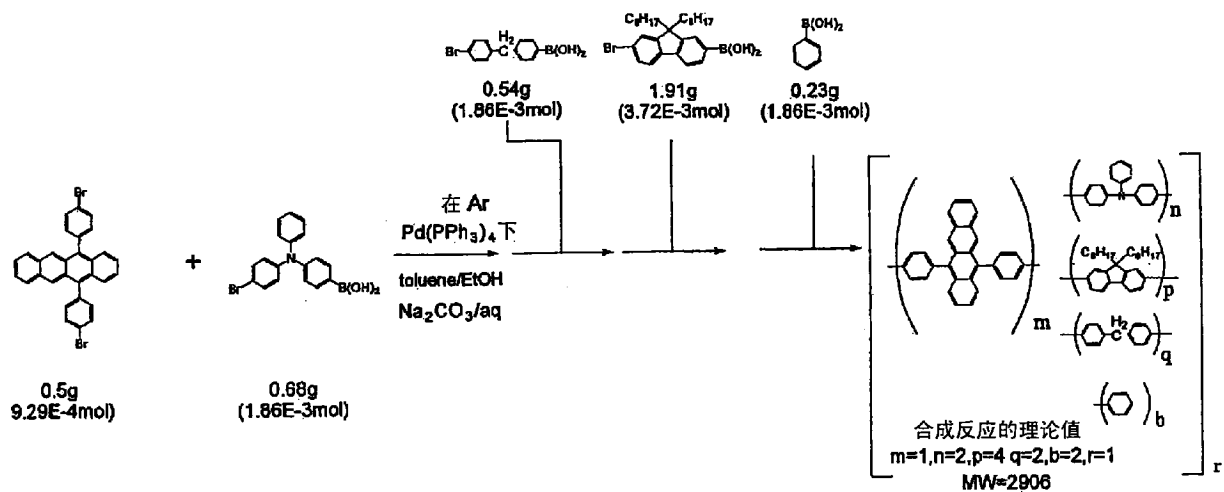


图 31

在实施例 13 中的 EL 波长（与实施例 15 和 17 相同的波形）

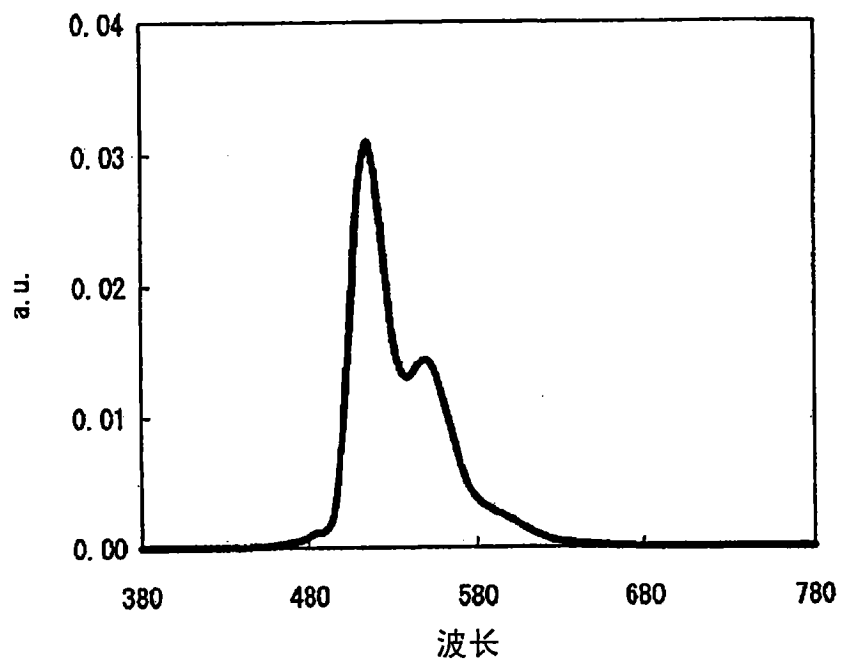


图 32

在实施例 14 中的 EL 波长（与实施例 16 和 18 相同的波形）

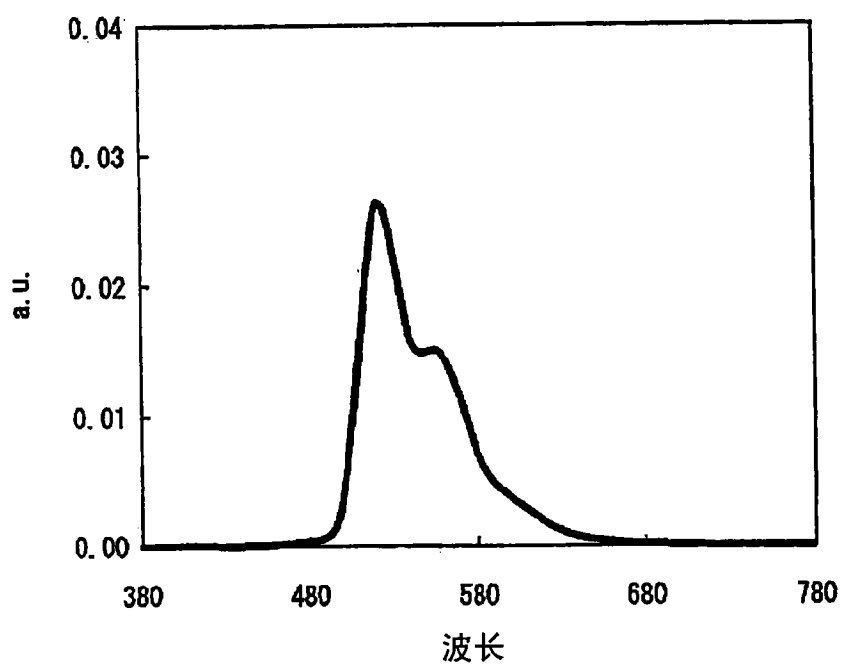


图 33

专利名称(译)	有机EL用化合物及有机EL装置		
公开(公告)号	CN101166383B	公开(公告)日	2011-01-19
申请号	CN200710162683.0	申请日	2007-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
[标]发明人	藤田彻司		
发明人	藤田彻司		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/54		
代理人(译)	李贵亮		
审查员(译)	周庆成		
优先权	2007148371 2007-06-04 JP 2006307630 2006-11-14 JP 2006282598 2006-10-17 JP 2006282599 2006-10-17 JP		
其他公开文献	CN101166383A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

作为特别可以实现发光的高效率化、长寿命化的发光层而提供一种具有基质材料和发光掺杂剂而成的有机EL用化合物，同时还提供一种使用该化合物的有机EL装置。其是一种作为在有机EL装置中使用的发光材料的有机EL用化合物。是由具有确定发光材料的发光色区域的发光分子和下述式(1)～式(4)所示的分子作为构成单元的聚合物分子构成的有机EL用化合物。[化1]...式(1)[化2]...式(2)(其中，R表示烷基、芳基或烷基芳基)[化3]...式(3)[化4]...式(4)(其中，R'表示氢、烷基或烷基芳基)。

