



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103534832 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201280023167. 9

C09K 11/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 11

(30) 优先权数据

110042/2011 2011. 05. 17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/062084 2012. 05. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/157537 JA 2012. 11. 22

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 市桥泰宜 长尾和真 富永刚

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

C07D 401/10 (2006. 01)

权利要求书6页 说明书44页

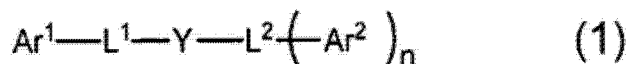
(54) 发明名称

发光元件材料及发光元件

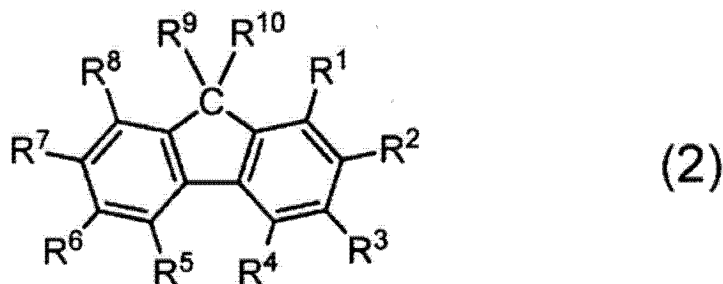
(57) 摘要

本发明提供通过含有具有芴骨架、唑基和包含受电子性氮的芳香族杂环基的特定的化合物的发光元件材料,从而能够实现兼具高发光效率和低驱动电压的有机薄膜发光元件的发光元件材料及使用该发光元件材料的发光元件。

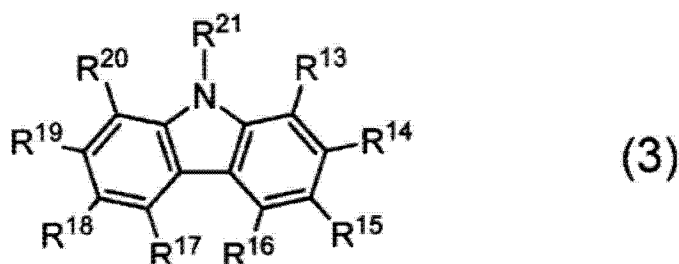
1. 一种发光元件材料,其含有下述通式 (1) 所示的化合物,



式中, Y 为下述通式 (2) 所示的基团; Ar^1 为下述通式 (3) 所示的基团; L^1 为单键、或选自环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基以及取代或未取代的亚杂芳基中的基团; L^2 为选自环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基、以及取代或未取代的亚杂芳基中的基团; Ar^2 为仅由未取代或者被烷基或环烷基取代了的包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团; n 为 1 ~ 5 的整数; n 个 Ar^2 可以分别相同或不同;



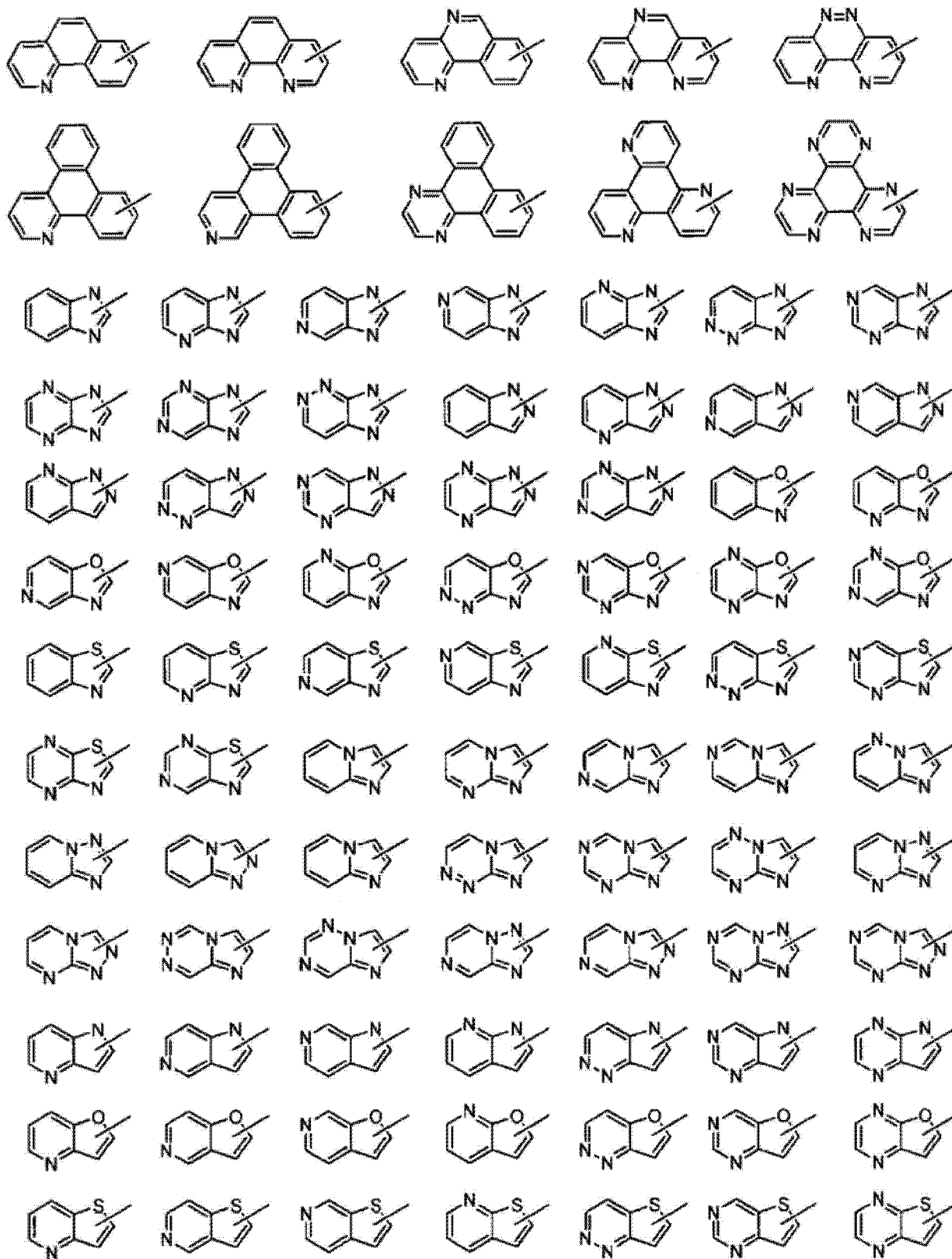
$\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 可以分别相同或不同,是选自氢、烷基、环烷基、杂环基、烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基和 $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 中的基团; R^{11} 和 R^{12} 为选自芳基和杂芳基中的基团; $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 中的相邻的取代基之间可以形成环;其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的任一个用于与 L^1 连接,而且另外的任一个用于与 L^2 连接;

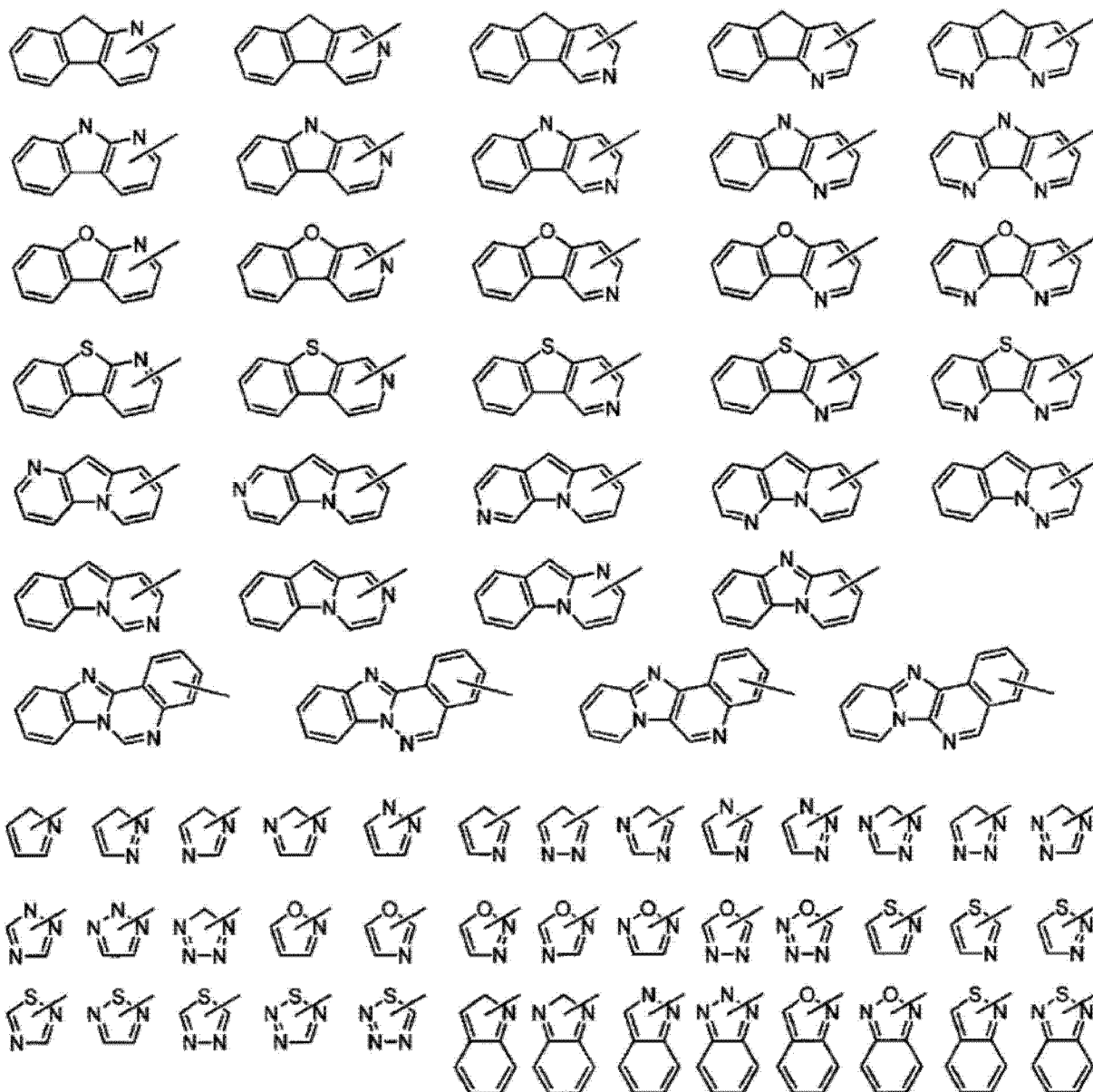


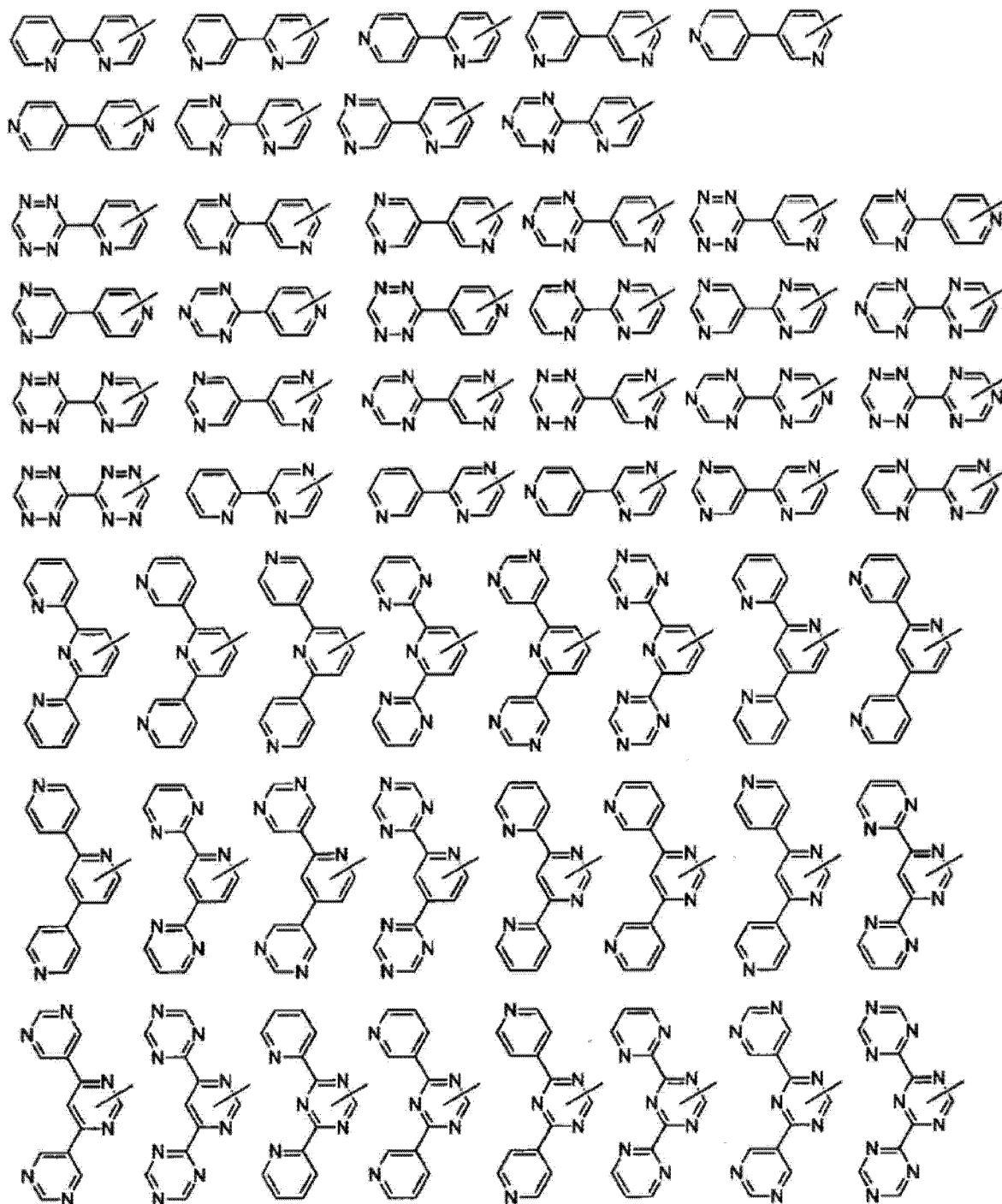
$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 可以分别相同或不同,是选自氢、烷基、环烷基、杂环基、芳基和杂芳基中的基团; $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 中的相邻的取代基之间可以形成环;其中, $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 中的任一个用于与 L^1 连接。

2. 根据权利要求 1 所述的发光元件材料,包含受电子性氮的芳香族杂环基选自吡啶基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、菲咯啉基、咪唑并吡啶基、三嗪基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、联吡啶基和三联吡啶基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光元件材料, Ar^2 选自以下所示的基团;







其中,这些基团可以被烷基或环烷基取代。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的发光元件材料,通式 (2) 中的 R^7 用于与 L^1 连接。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的发光元件材料,通式 (2) 中的 R^2 用于与 L^2 连接。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的发光元件材料,通式 (3) 中的 R^{15} 、 R^{18} 或 R^{21} 用于与 L^1 连接。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的发光元件材料, L^1 为环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 的任一项所述的发光元件材料, L^2 为环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基。

9. 一种发光元件, 是在阳极与阴极之间存在有机层, 并利用电能进行发光的发光元件, 所述有机层中含有权利要求 1 ~ 8 的任一项所述的发光元件材料。

10. 根据权利要求 9 所述的发光元件, 所述有机层包含电子输送层, 电子输送层包含权利要求 1 ~ 8 的任一项所述的发光元件材料。

11. 根据权利要求 10 所述的发光元件, 所述电子输送层进一步包含供电子性化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的发光元件, 所述供电子性化合物为碱金属、含有碱金属的无机盐、碱金属与有机物的配位化合物、碱土金属、含有碱土金属的无机盐、或碱土金属与有机物的配位化合物。

13. 根据权利要求 12 所述的发光元件, 所述供电子性化合物为碱金属与有机物的配位化合物、或碱土金属与有机物的配位化合物。

14. 根据权利要求 9 所述的发光元件, 所述有机层包含发光层, 发光层包含权利要求 1 ~ 8 的任一项所述的发光元件材料。

发光元件材料及发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及可以将电能转换为光的发光元件以及该发光元件所使用的材料。本发明能够用于显示元件、平板显示器、背光源、照明、内饰、标识、广告牌、电子照相机和光信号发生器等领域。

背景技术

[0002] 在从阴极注入的电子与从阳极注入的空穴在被两极夹持的有机荧光体内进行再结合时进行发光这样的有机薄膜发光元件的研究近年来活跃地进行。该发光元件的特征在于,薄型并且能够进行低驱动电压下的高亮度发光,以及通过选择荧光材料而能够多色发光,因此受到关注。コダック社の C. W. Tang 等指出有机薄膜发光元件高亮度地发光以来,大量的研究机构进行了有机薄膜发光元件的研究。

[0003] 此外,有机薄膜发光元件通过在发光层中使用各种荧光材料,从而能够获得多种多样的发光色,因此在显示器等中的实用化研究盛行。在三原色的发光材料中,绿色发光材料的研究最有进展,现在对于红色发光材料和蓝色发光材料,以特性提高为目标而进行了深入研究。

[0004] 有机薄膜发光元件中,发光效率的提高、驱动电压的降低和耐久性的提高是必要的。其中,如果发光效率低,则不能进行需要高亮度的图像的输出,用于输出所期望的亮度的耗电量增多。例如,为了使发光效率提高,开发了将芴作为基本骨架的各种发光材料、电子输送材料(参照专利文献 1~4)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开 2004-91350 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开 2010-215759 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开 2004-277377 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开 2008-208065 号公报

发明内容

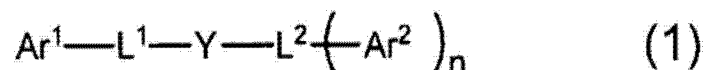
[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 然而,以往公知的材料中,兼具低电压驱动和高发光效率是不充分的。本发明的目的在于,解决上述现有技术的问题,提供能够实现兼具高发光效率 and 低驱动电压的有机薄膜发光元件的发光元件材料以及使用该发光元件材料的发光元件。

[0013] 用于解决问题的方法

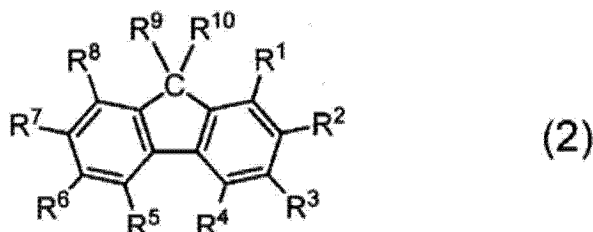
[0014] 本发明是含有下述通式(1)所示的化合物的发光元件材料。

[0015]



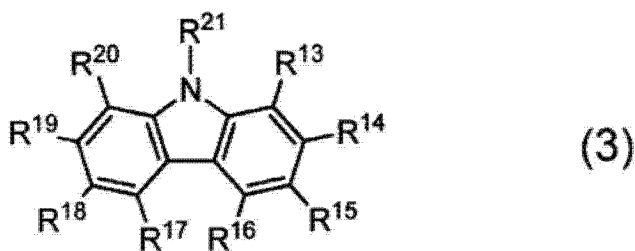
[0016] 式中, Y 为下述通式 (2) 所示的基团; Ar^1 为下述通式 (3) 所示的基团; L^1 为单键、或选自环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基以及取代或未取代的亚杂芳基中的基团; L^2 为选自环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基、以及取代或未取代的亚杂芳基中的基团; Ar^2 为仅由未取代或者被烷基或环烷基取代了的包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团; n 为 1 ~ 5 的整数; n 个 Ar^2 可以相同或不同。

[0017]



[0018] $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 可以分别相同或不同, 是选自氢、烷基、环烷基、杂环基、烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基和 $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 中的基团; R^{11} 和 R^{12} 为选自芳基和杂芳基中的基团; $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 中的相邻的取代基之间可以形成环; 其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的任一个用于与 L^1 连接, 而且另外的任一个用于与 L^2 连接。

[0019]



[0020] $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 可以分别相同或不同, 是选自氢、烷基、环烷基、杂环基、芳基和杂芳基中的基团。 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 中的相邻的取代基之间可以形成环。 其中, $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 中的任一个用于与 L^1 连接。

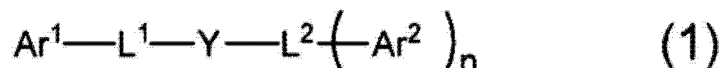
[0021] 发明的效果

[0022] 通过本发明, 可以提供兼具高发光效率 and 低驱动电压的有机薄膜发光元件。

具体实施方式

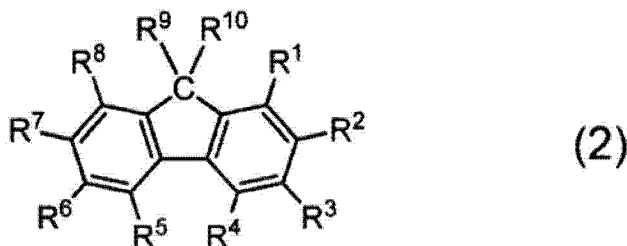
[0023] 对通式 (1) 所示的化合物进行详细地说明。

[0024]



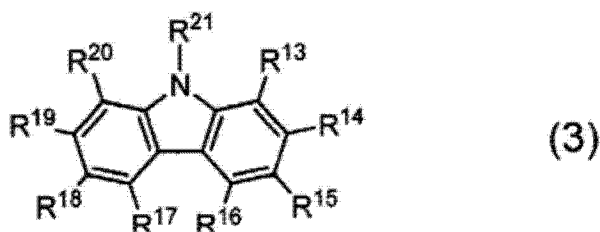
[0025] 式中, Y 为下述通式 (2) 所示的基团, Ar^1 为下述通式 (3) 所示的基团。 L^1 为单键、或选自环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基以及取代或未取代的亚杂芳基中的基团。 L^2 为选自环碳原子数 5 ~ 12 的取代或未取代的亚芳基、以及取代或未取代的亚杂芳基中的基团。 Ar^2 为仅由未取代或者被烷基或环烷基取代了的包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团。 n 为 1 ~ 5 的整数。 n 个 Ar^2 可以相同或不同。

[0026]



[0027] $R^1 \sim R^{10}$ 可以分别相同或不同,是选自氢、烷基、环烷基、杂环基、烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基和 $-P(=O)R^{11}R^{12}$ 中的基团。 R^{11} 和 R^{12} 为选自芳基和杂芳基中的基团。 $R^1 \sim R^{12}$ 中的相邻的取代基之间可以形成环。其中, $R^1 \sim R^8$ 中的任一个用于与 L^1 连接,而且另外的任一个用于与 L^2 连接。这里,所谓 $R^1 \sim R^8$ 中的任一个用于与 L^1 连接,是指通式 (2) 所示的基团在 $R^1 \sim R^8$ 中的任一个位置与 L^1 直接结合。关于 L^2 也同样。

[0028]



[0029] $R^{13} \sim R^{21}$ 可以分别相同或不同,是选自氢、烷基、环烷基、杂环基、芳基和杂芳基中的基团。 $R^{13} \sim R^{21}$ 中的相邻的取代基之间可以形成环。其中, $R^{13} \sim R^{21}$ 中的任一个用于与 L^1 连接。这里,所谓 $R^{13} \sim R^{21}$ 中的任一个用于与 L^1 连接,是指通式 (3) 所示的基团在 $R^{13} \sim R^{21}$ 中的任一个位置与 L^1 直接结合。

[0030] 上述的全部基团中,氢可以为氘。此外,所谓烷基,表示例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等饱和脂肪族烃基,其可以具有取代基也可以不具有取代基。在被取代了的情况下的追加的取代基没有特别限制,可举出例如,烷基、芳基、杂芳基等,这点在以下的记载中也通用。此外,烷基的碳原子数没有特别限定,但从获得的容易性、成本方面出发,优选为 1 以上 20 以下,更优选为 1 以上 8 以下的范围。

[0031] 所谓环烷基,表示例如,环丙基、环己基、降冰片烷基、金刚烷基等饱和脂环式烃基,其可以具有取代基也可以不具有取代基。烷基部分的碳原子数没有特别限定,但优选为 3 以上 20 以下的范围。

[0032] 所谓杂环基,表示例如,吡喃环、哌啶环、环状酰胺等在环内具有碳以外的原子的脂肪族环,其可以具有取代基也可以不具有取代基。杂环基的碳原子数没有特别限定,但优选为 2 以上 20 以下的范围。

[0033] 所谓烯基,表示例如,乙烯基、烯丙基、丁二烯基等包含双键的不饱和脂肪族烃基,其可以具有取代基也可以不具有取代基。烯基的碳原子数没有特别限定,但优选为 2 以上 20 以下的范围。

[0034] 所谓环烯基,表示例如,环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等包含双键的不饱和脂环式烃基,其可以具有取代基也可以不具有取代基。

[0035] 所谓炔基,表示例如,乙炔基等包含三键的不饱和脂肪族烃基,其可以具有取代基也可以不具有取代基。炔基的碳原子数没有特别限定,但优选为 2 以上 20 以下的范围。

[0036] 所谓烷氧基,表示例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基等介由醚键而结合有脂肪族烃基的官能团,该脂肪族烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。烷氧基的碳原子数没有特别限定,但优选为 1 以上 20 以下的范围。

[0037] 所谓烷硫基,为烷氧基的醚键的氧原子被硫原子置换了的基团。烷硫基的烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。烷硫基的碳原子数没有特别限定,但优选为 1 以上 20 以下的范围。

[0038] 所谓芳基醚基,表示例如,苯氧基等介由醚键而结合有芳香族烃基的官能团,芳香族烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。芳基醚基的碳原子数没有特别限定,但优选为 6 以上 40 以下的范围。

[0039] 所谓芳基硫醚基,为芳基醚基的醚键的氧原子被硫原子置换了的基团。芳基醚基中的芳香族烃基可以具有取代基也可以不具有取代基。芳基醚基的碳原子数没有特别限定,但优选为 6 以上 40 以下的范围。

[0040] 所谓芳基,表示例如,苯基、萘基、联苯基、菲基、三联苯基、芘基等芳香族烃基。芳基可以具有取代基也可以不具有取代基。芳基的碳原子数没有特别限定,但优选为 6 以上 40 以下的范围。

[0041] 所谓杂芳基,表示呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡嗪基、嘧啶基、茶啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基等在一个或几个环内具有碳以外的原子的环状芳香族基,其可以为未取代也可以被取代。杂芳基的碳原子数没有特别限定,但优选为 2 以上 30 以下的范围。

[0042] 所谓卤素,表示选自氟、氯、溴和碘中的原子。

[0043] 羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基和氧化膦基可以具有取代基也可以不具有取代基。这里,作为取代基,可举出例如烷基、环烷基、芳基、杂芳基等,这些取代基可以被进一步取代。

[0044] 所谓亚芳基,表示由苯基、萘基、联苯基等芳香族烃基导出的 2 价基团,其可以具有取代基也可以不具有取代基。在通式 (1) 的 L^1 或 L^2 为亚芳基的情况下,环碳原子数优选为 5 以上 12 以下的范围。作为亚芳基,具体而言,可举出 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、4,4'-亚联苯基、4,3'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基、2,5-亚萘基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基等。更优选为 1,4-亚苯基。

[0045] 在相邻的取代基之间形成环的情况下,任意的相邻 2 取代基(例如通式 (2) 的 R^2 和 R^3) 可以互相结合而形成共轭或非共轭的稠环。作为稠环的构成元素,除了碳以外,可以包含选自氮、氧、硫、磷和硅中的原子,此外可以与其它环稠合。

[0046] 所谓亚杂芳基,表示由吡啶基、喹啉基、吡嗪基、茶啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基等在一个或几个环内具有碳以外的原子的芳香族基导出的 2 价基团,其可以具有取代基也可以不具有取代基。亚杂芳基的碳原子数没有特别限定,但优选为 2~30 的范围。

[0047] 所谓包含受电子性氮的芳香族杂环基,表示在杂芳基中,在一个或几个环内具有受电子性的氮原子作为碳以外的原子的环状芳香族基。包含受电子性氮的芳香族杂环基所

包含的受电子性氮的数目没有特别限定,但优选为 1 以上 6 以下的范围。另外,它们可以被烷基或环烷基取代。

[0048] 这里所谓受电子性氮,表示可以在相邻原子之间形成多重键的氮原子。由于氮原子具有高电负性,因此该多重键具有受电子的性质。因此,包含受电子性氮的芳香族杂环具有高电子亲合性。

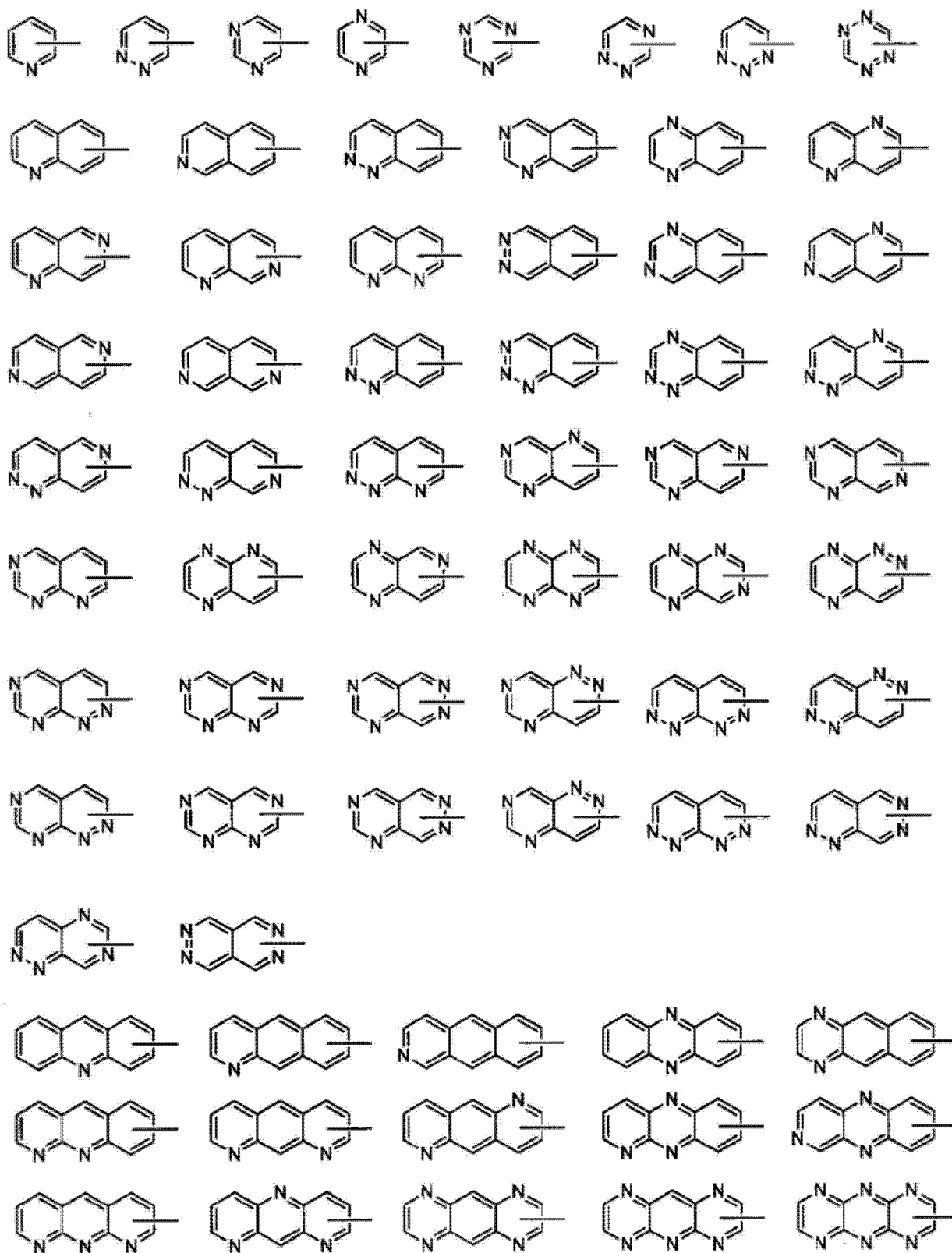
[0049] 作为包含受电子性氮的芳香族杂环基的例子,可举出吡啶基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、菲咯啉基、咪唑并吡啶基、三嗪基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、联吡啶基、三联吡啶基等。包含受电子性氮的芳香族杂环基的碳原子数没有特别限定,但优选为 2 以上 30 以下的范围。包含受电子性氮的芳香族杂环基的连接位置可以为任何部分,例如在吡啶基的情况下,2-吡啶基、3-吡啶基和 4-吡啶基的任一个都可以。

[0050] 通式 (1) 所示的化合物中,Ar² 为仅由未取代或者被烷基或环烷基取代了的包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团,因此包含受电子性氮的芳香族杂环基存在于分子的外侧(端部)。由此,在将通式 (1) 所示的化合物用于电子输送层的情况下,能够更易于接收来自阴极的电子,降低发光元件的驱动电压。此外,向发光层的电子供与增多,电子与空穴的再结合概率提高,因此发光元件的发光效率提高。

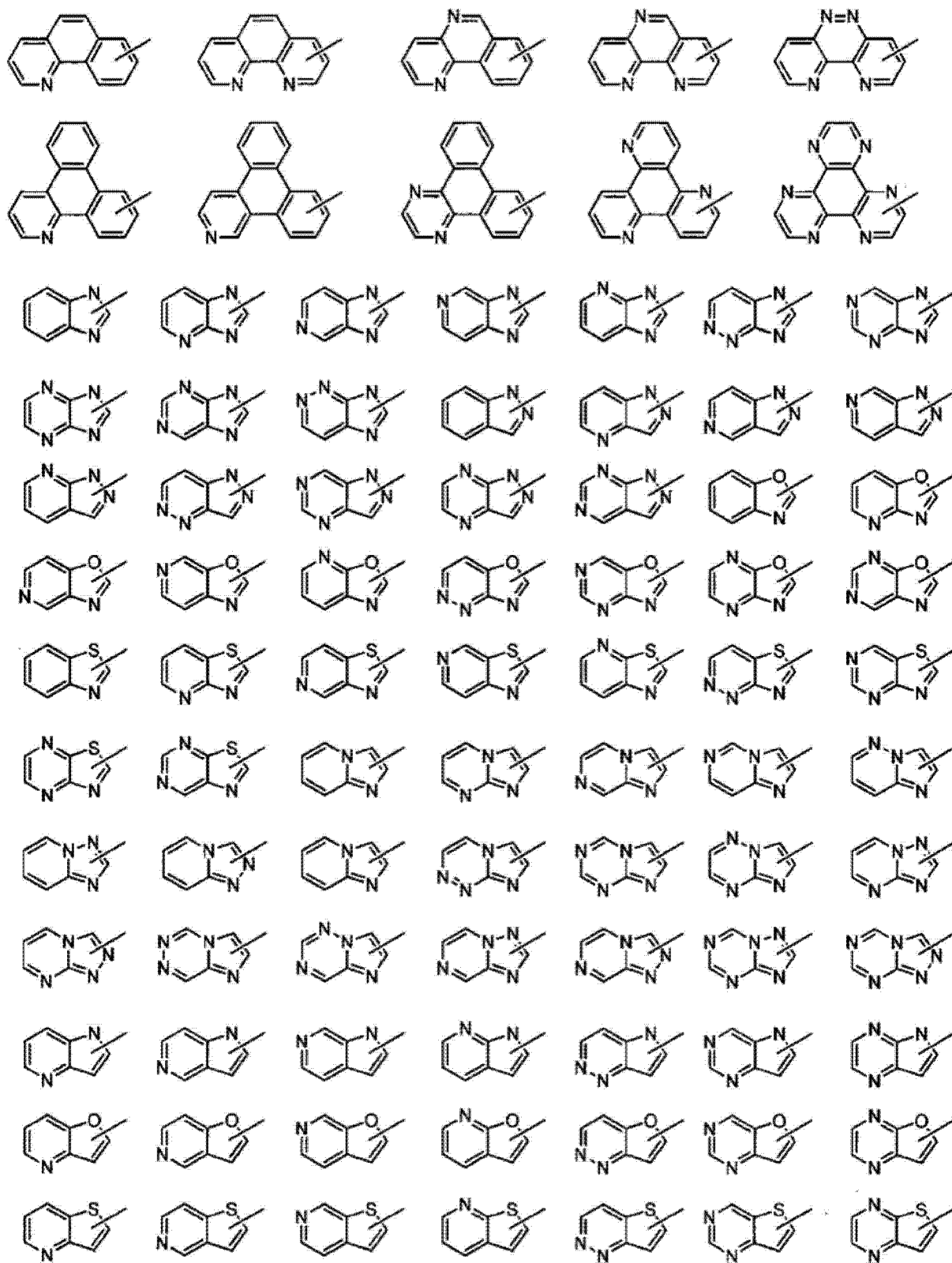
[0051] 另外,所谓 Ar² 为仅由未取代或者被烷基或环烷基取代了的包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团,Ar² 为未取代的芳香族杂环基的情况是理所当然的,但除此以外,还包括 Ar² 为被取代了的芳香族杂环基,且其取代基为选自烷基、环烷基和包含受电子性氮的芳香族杂环基的情况。作为后者的例子,可举出联吡啶基、双(吡啶基)吡啶基(都是具有作为包含受电子性氮的芳香族杂环基的吡啶基作为取代基的吡啶基)等。另外,仅由包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团可以被烷基或环烷基取代,但不被不含受电子性氮的芳香族基取代。在取代基为烷基或环烷基的情况下,这些基团中共轭不扩大,因此对包含受电子性氮的芳香族杂环的高电子亲合性不带来大的影响。另一方面,在包含受电子性氮的芳香族杂环基被芳基等不含受电子性氮的芳香族基取代的情况下,由于共轭扩大至这些取代基,由此包含受电子性氮的芳香族杂环的高电子亲合性受到损害。即,即使仅由包含受电子性氮的芳香族杂环基构成的基团被烷基或环烷基取代,也不损害上述效果,但在被不含受电子性氮的芳香族基取代的情况下,上述的效果受到损害。

[0052] 更具体而言,Ar² 优选选自以下所示的基团。

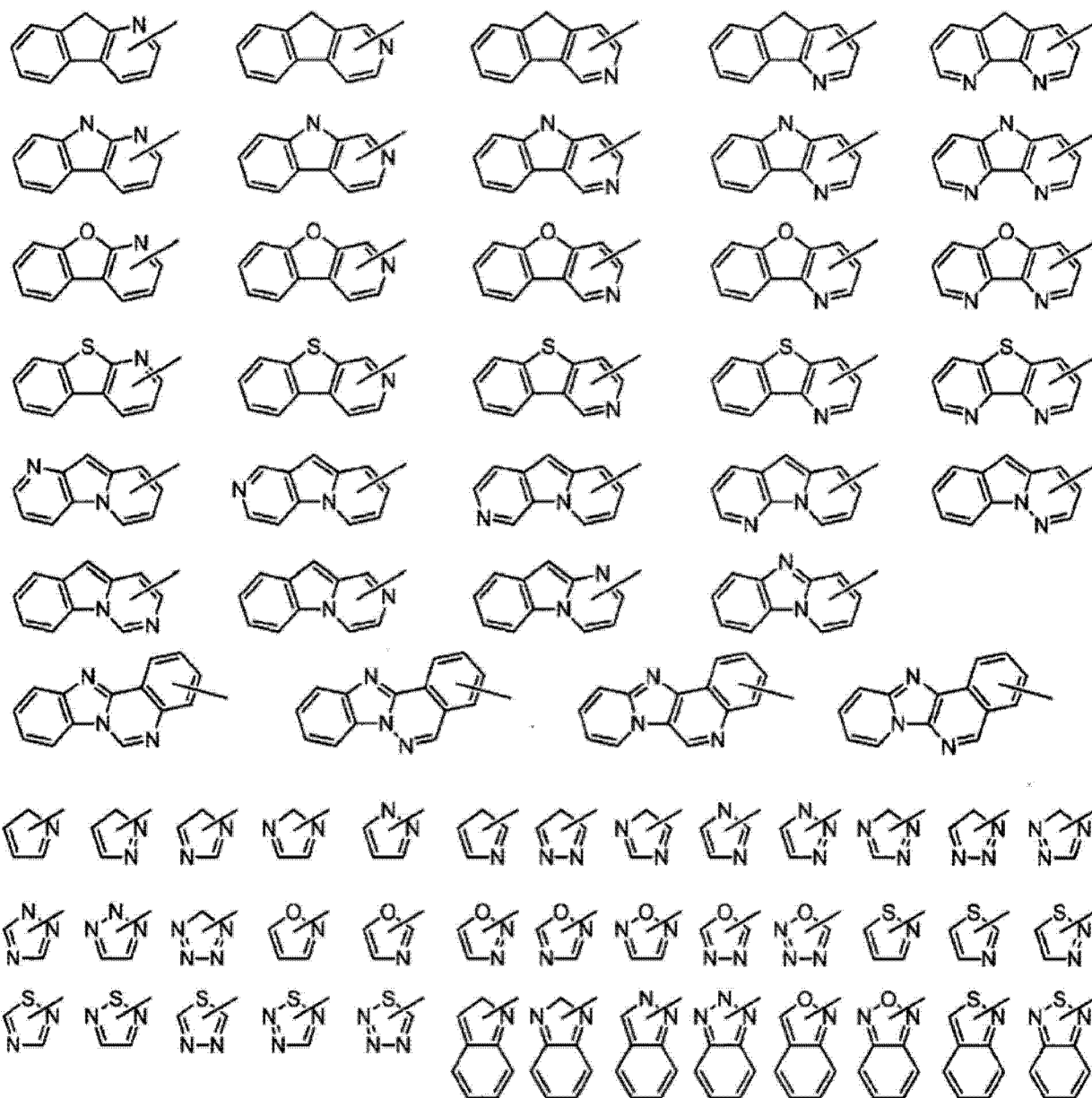
[0053]



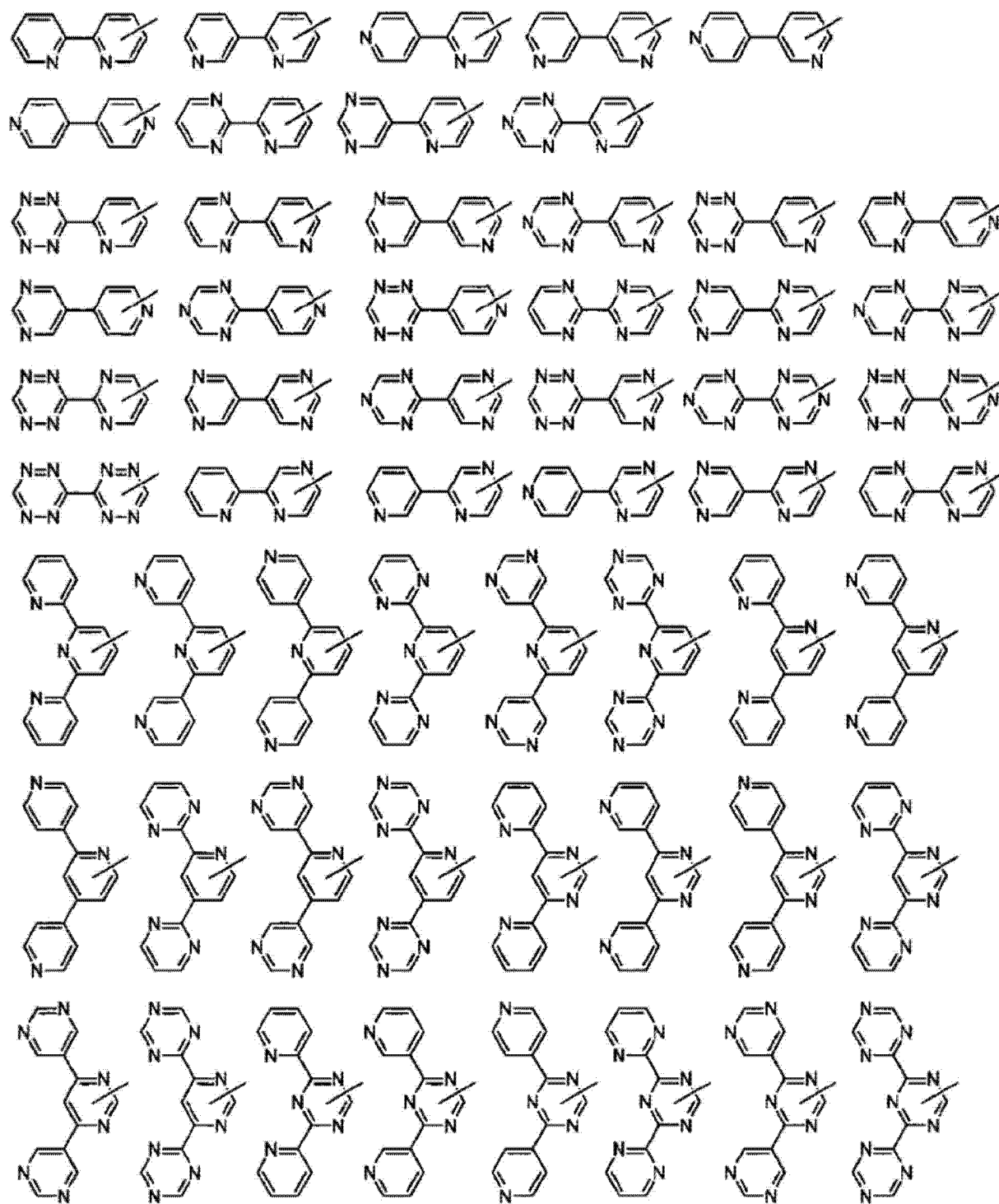
[0054]



[0055]



[0056]



[0057] 上述中,表示 Ar^2 与 L^2 的结合位置的实线贯穿构成各个多元环的环而描绘,这意味着 Ar^2 与 L^2 的结合位置可以为 Ar^2 的多元环的任一位置。例如,在吡啶基的情况下,表示可以为2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基中的任一者,在喹啉基的情况下,表示可以为2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基中的任一者。此外,在联吡啶基等连接有多个环的基团的情况下,从一个环描绘结合,但也可以在其它环结合。

[0058] 此外,以上所例示的基团可以被烷基或环烷基,优选甲基、乙基、丙基、丁基或环己基取代。

[0059] Ar^2 优选为吡啶基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、嘧啶基、菲咯啉基、联吡啶基、三联吡啶基、吡啶基、苯并[d]咪唑基、咪唑并[1,2-a]吡啶基和它们被烷基或环烷基、优选甲基或环己基取代了的基团等。更具体而言,可举出2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-喹啉基、3-喹啉基、6-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-嘧啶基、2-菲咯啉基、1-苯并[d]咪唑基、2-苯并[d]咪唑基、2-咪唑并[1,2-a]吡啶基、3-咪唑并[1,2-a]吡啶基、3-甲基-2-吡啶基、4-甲基-2-吡啶基、5-甲基-2-吡啶基、6-甲基-2-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、5-甲基-3-吡啶基、6-甲基-3-吡啶基、2-甲基-4-吡啶基、3-甲基-4-吡啶基、4-甲基-2-喹啉基等,更优选可举出2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基等。

[0060] 通式(1)所示的化合物通过在分子中具有茈骨架和包含受电子性氮的芳香族杂环,从而兼备茈骨架的高电子输送性和电化学稳定性,与包含受电子性氮的芳香族杂环的高受电子性。由此,通式(1)所示的化合物表现高电子注入输送能力。

[0061] 通式(1)所示的化合物通过在分子中具有1~5个包含受电子性氮的芳香族杂环 Ar^2 ,从而具有高载流子迁移率和良好的载流子平衡。由此,通式(1)所示的化合物可以使发光元件的发光效率提高。此外通式(1)所示的化合物由于具有高耐热性,因此可以使发光元件的耐久性提高。从结晶性降低和取代基的效果显著地表现的观点出发,更优选 Ar^2 的数目为1个或2个的情况,特别优选为1个的情况。在 Ar^2 为2个以上的情况下, Ar^2 可以相同或不同。

[0062] 此外,通式(1)所示的化合物通过在分子中具有茈骨架和咪唑基,从而分子间的堆积被抑制,膜质稳定。此外通过具有具空穴耐性的咪唑基,从而相对于空穴的电化学稳定性提高。由此,通式(1)所示的化合物表现更高的电子注入输送能力。

[0063] 此外,优选通式(2)中的 R^7 用于与 L^1 连接。茈在 R^2 和 R^7 的位置共轭体系易于扩大, R^7 用于与 L^1 连接,从而共轭体系有效率地扩大。由此,通式(1)所示的化合物变得电化学稳定,此外电子输送性提高,因此表现更高的电子注入输送能力。

[0064] 此外,优选通式(2)中的 R^2 用于与 L^2 连接。茈在 R^2 和 R^7 的位置共轭体系易于扩大, R^2 用于与 L^2 连接,从而共轭体系有效率地扩大。由此,通式(1)所示的化合物变得电化学稳定,此外电子输送性提高,因此表现更高的电子注入输送能力。

[0065] 此外,优选通式(3)中的 R^{15} 、 R^{18} 或 R^{21} 用于与 L^1 连接。由于咪唑的 R^{15} 、 R^{18} 和 R^{21} 的位置不耐氧化,因此通过使该位置与连接基结合,从而通式(1)所示的化合物变得电化学稳定,表现更高的电子注入输送能力。

[0066] 另外,例如,所谓 R^7 用于与 L^1 连接,是指通式(2)所示的基团的苯环的 R^7 的位置与连接基 L^1 所示的基团直接结合。

[0067] 此外, L^1 优选为环碳原子数5~12的取代或未取代的亚芳基。由于咪唑基不耐氧化,因此与直接结合于茈骨架相比,介由亚芳基而结合时变得电化学更稳定。由此,与茈骨架的高电子输送性产生协同效果,表现更高的电子注入输送能力。

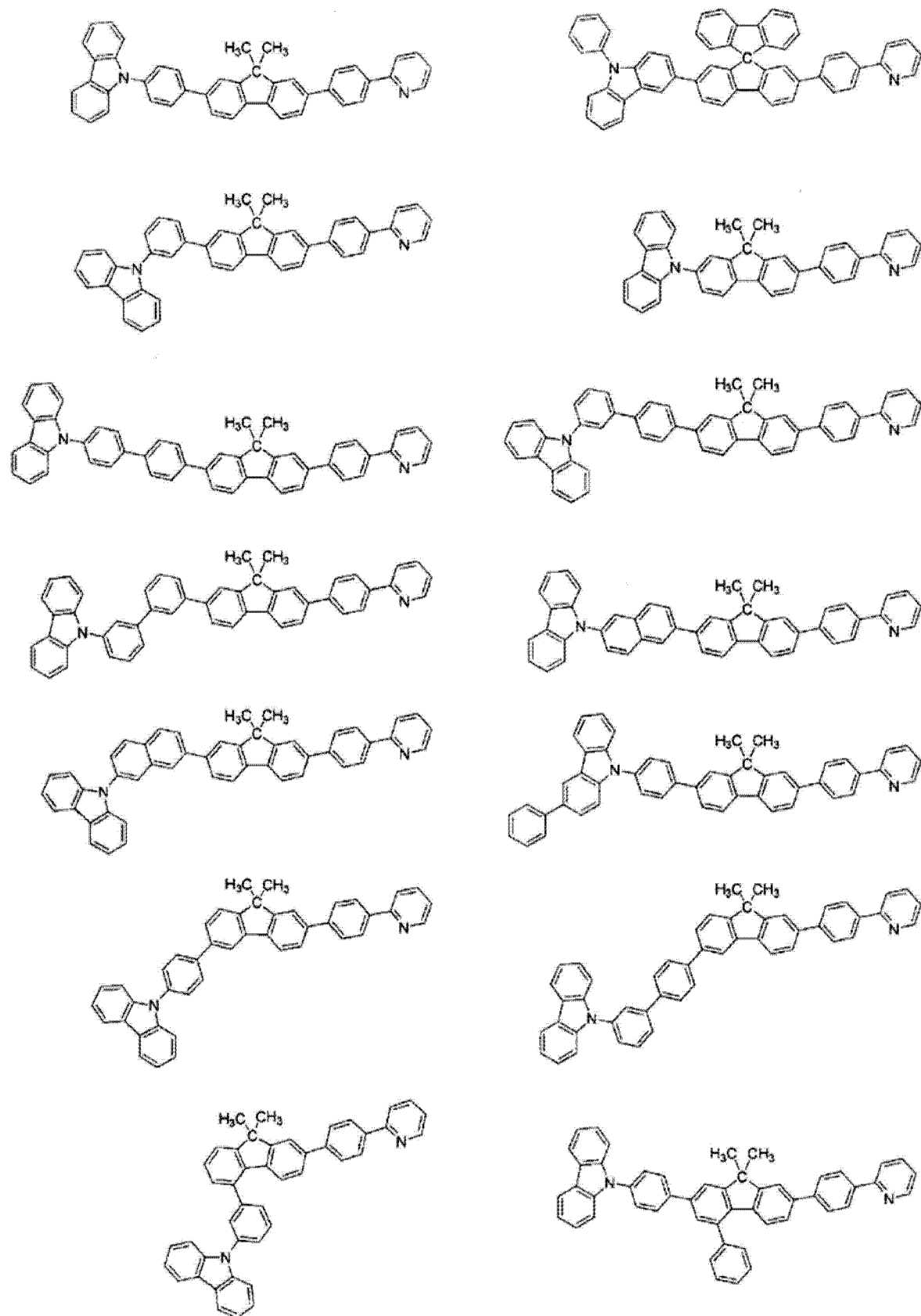
[0068] 此外, L^2 优选为环碳原子数5~12的取代或未取代的亚芳基。由于包含受电子性氮的芳香族杂环不耐氧化,因此与直接结合于茈骨架相比,介由亚芳基而结合时变得电化学更稳定。由此,与茈骨架的高电子输送性产生协同效果,表现更高的电子注入输送能力。

[0069] 通式(1)所示的化合物中,作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{21}$,在上述中优选为选自氢、烷基、环烷基、芳

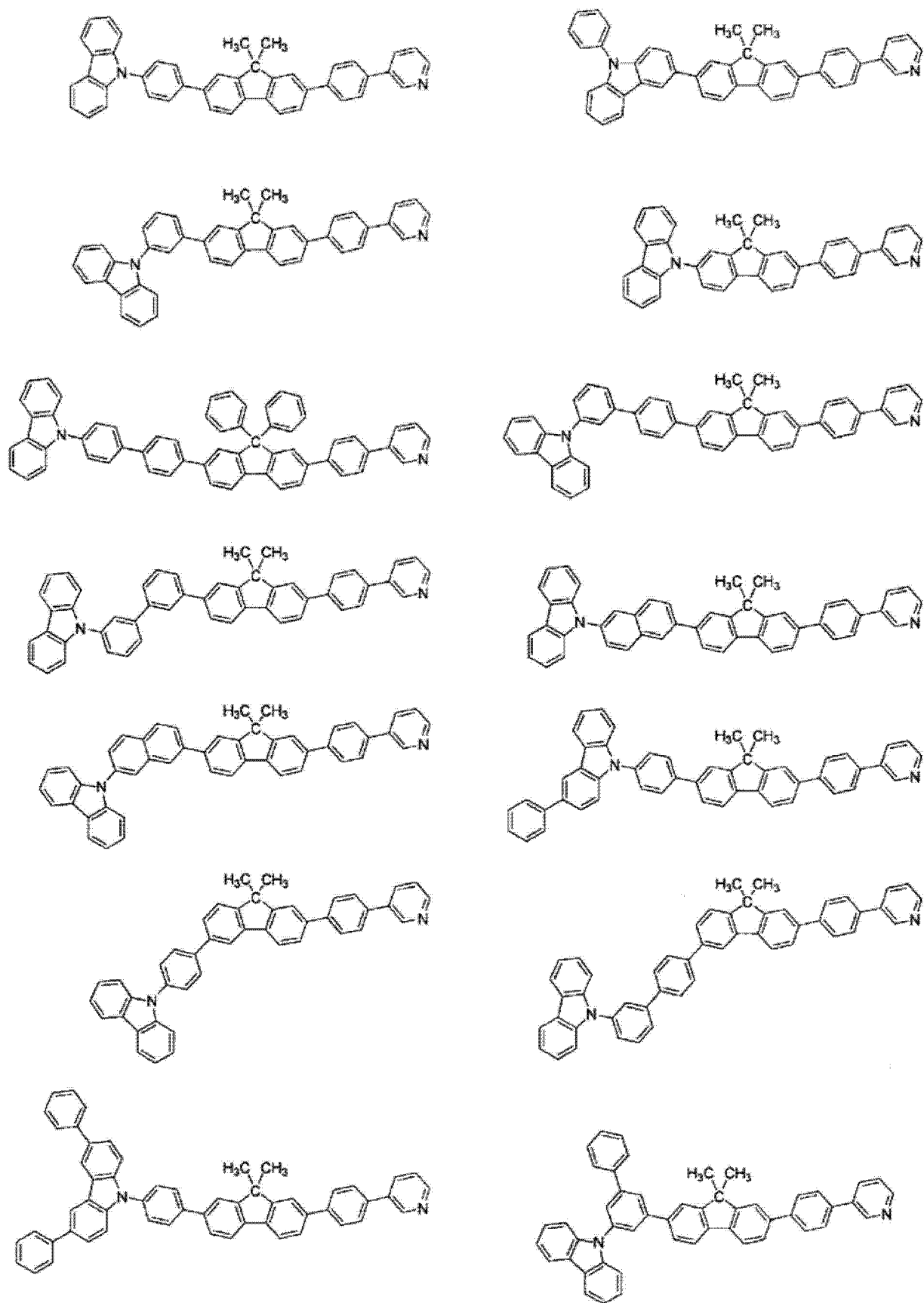
基和杂芳基中的基团。此外,作为 $R^9 \sim R^{10}$,在上述中优选为烷基、环烷基、芳基或杂芳基。作为 R^{21} ,在上述中优选为芳基或杂芳基。

[0070] 作为上述通式 (1) 所表示的化合物,没有特别限定,具体而言可举出以下那样的例子。

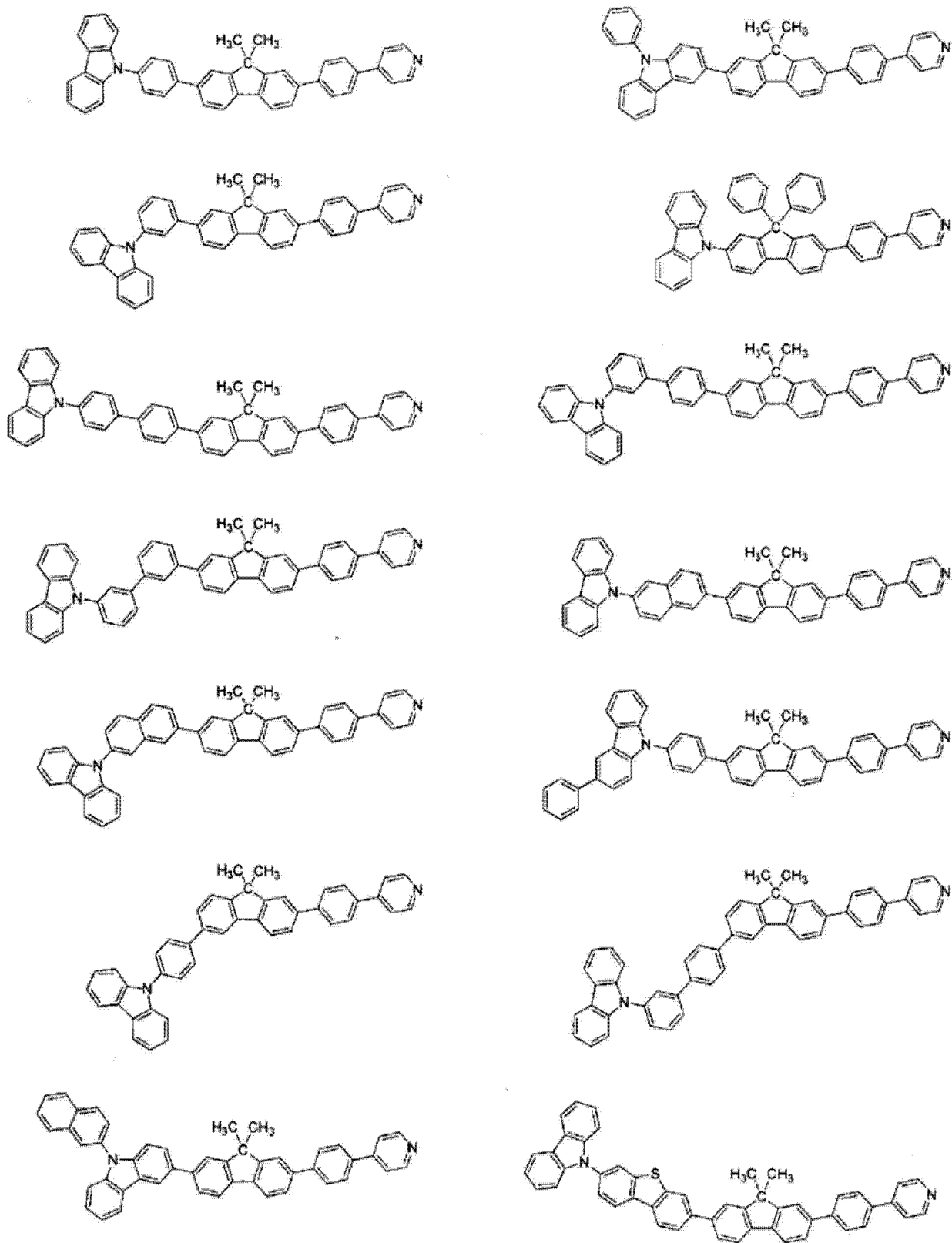
[0071]



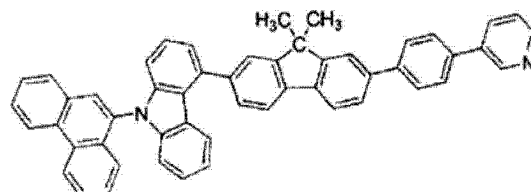
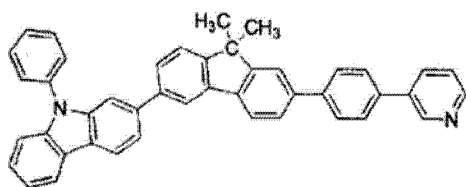
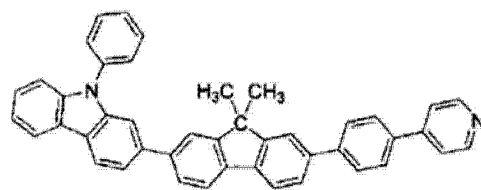
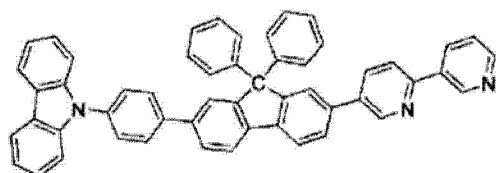
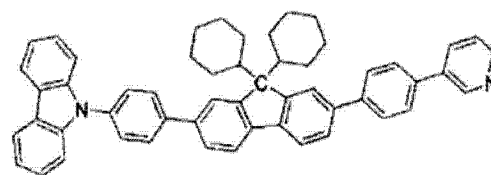
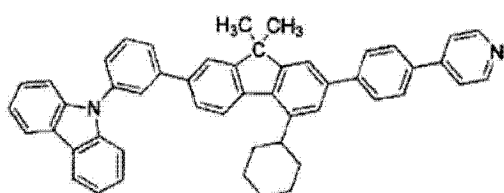
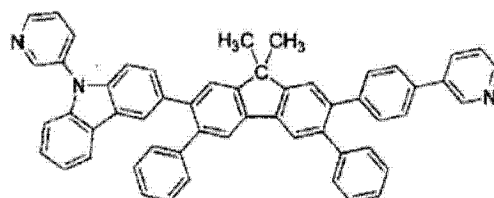
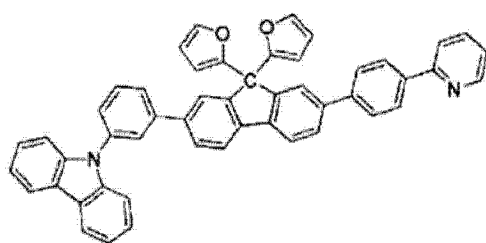
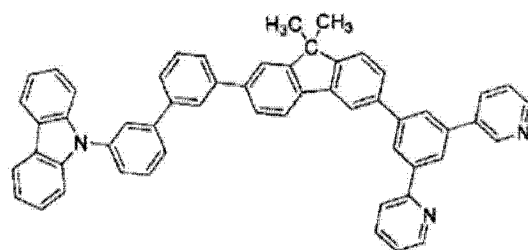
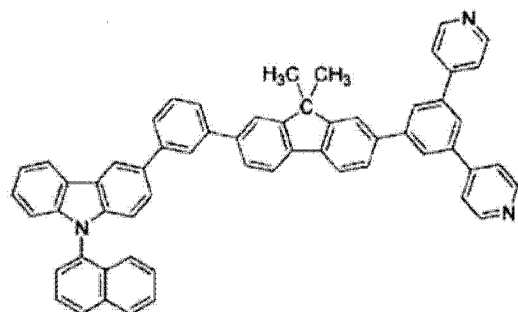
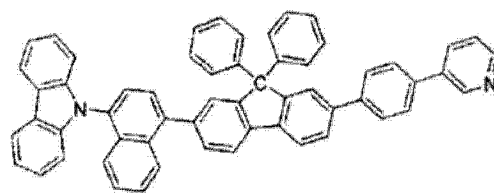
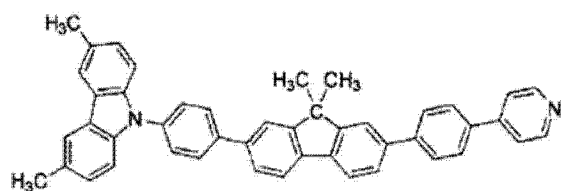
[0072]



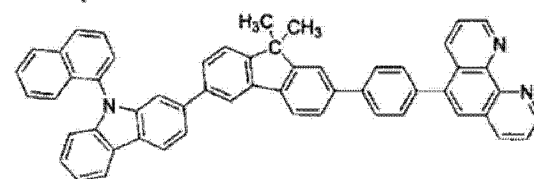
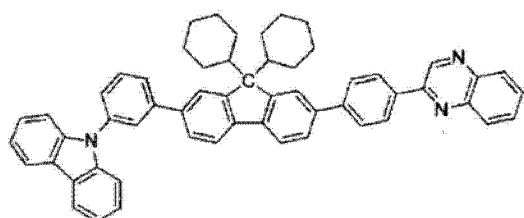
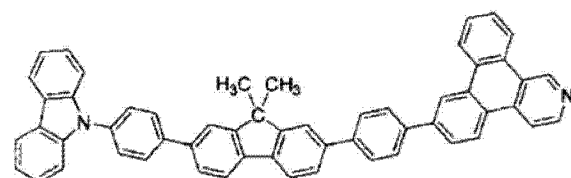
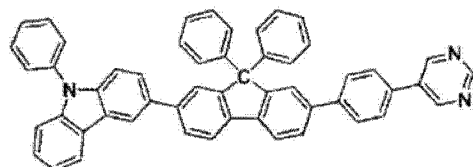
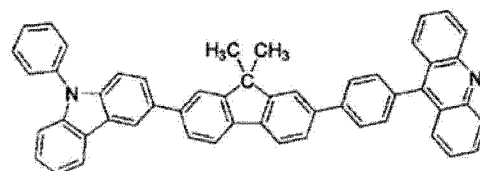
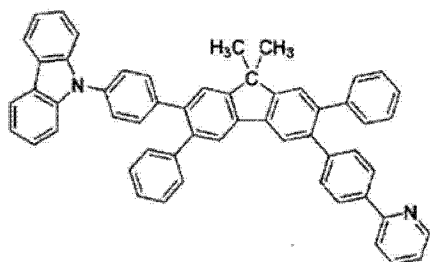
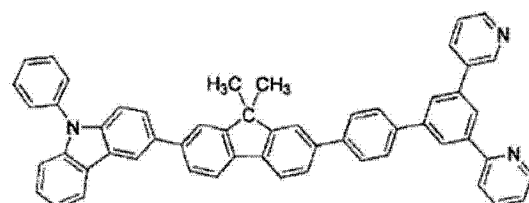
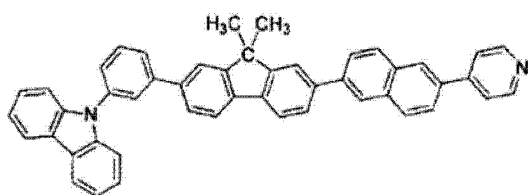
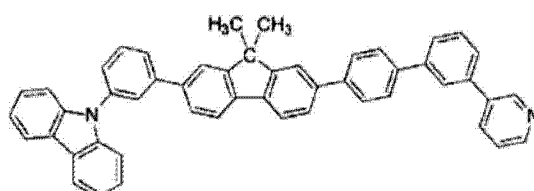
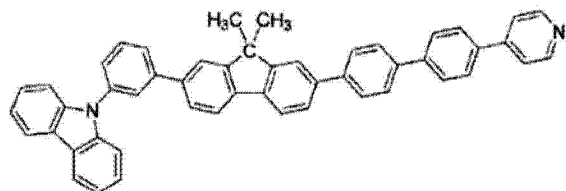
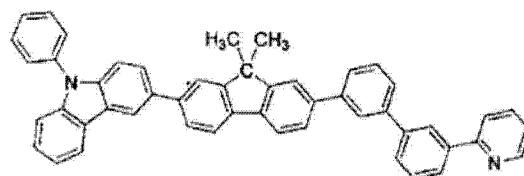
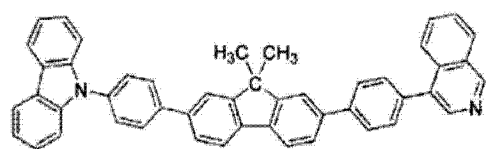
[0073]



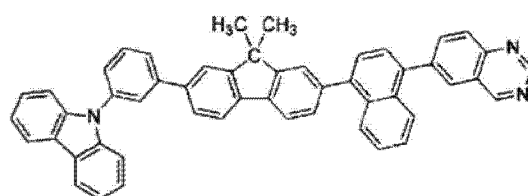
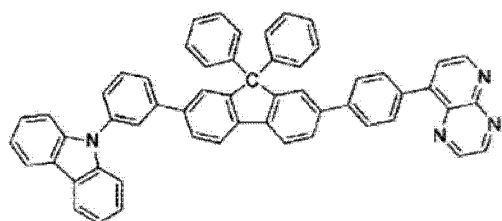
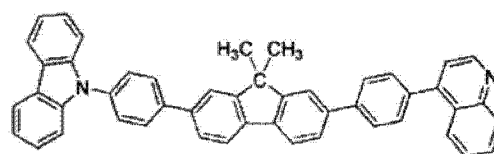
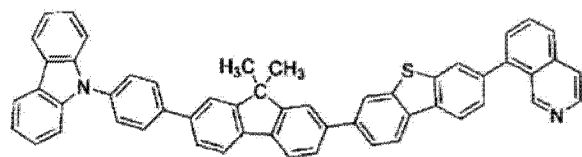
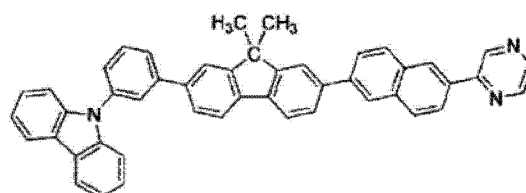
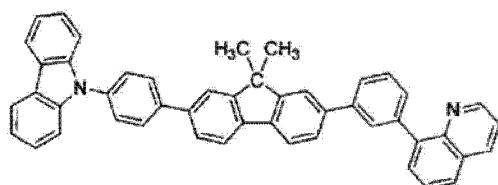
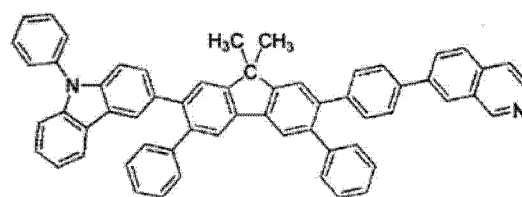
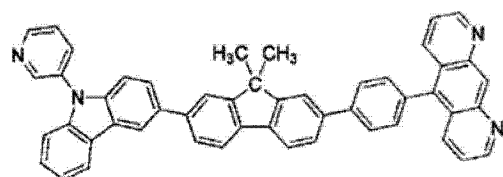
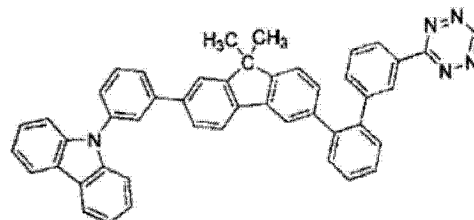
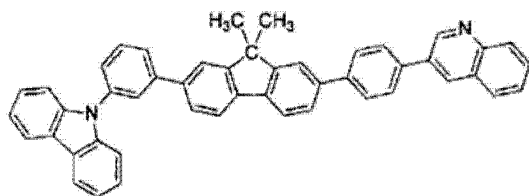
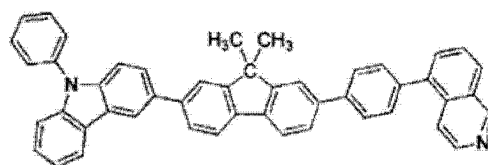
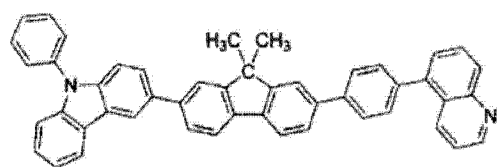
[0074]



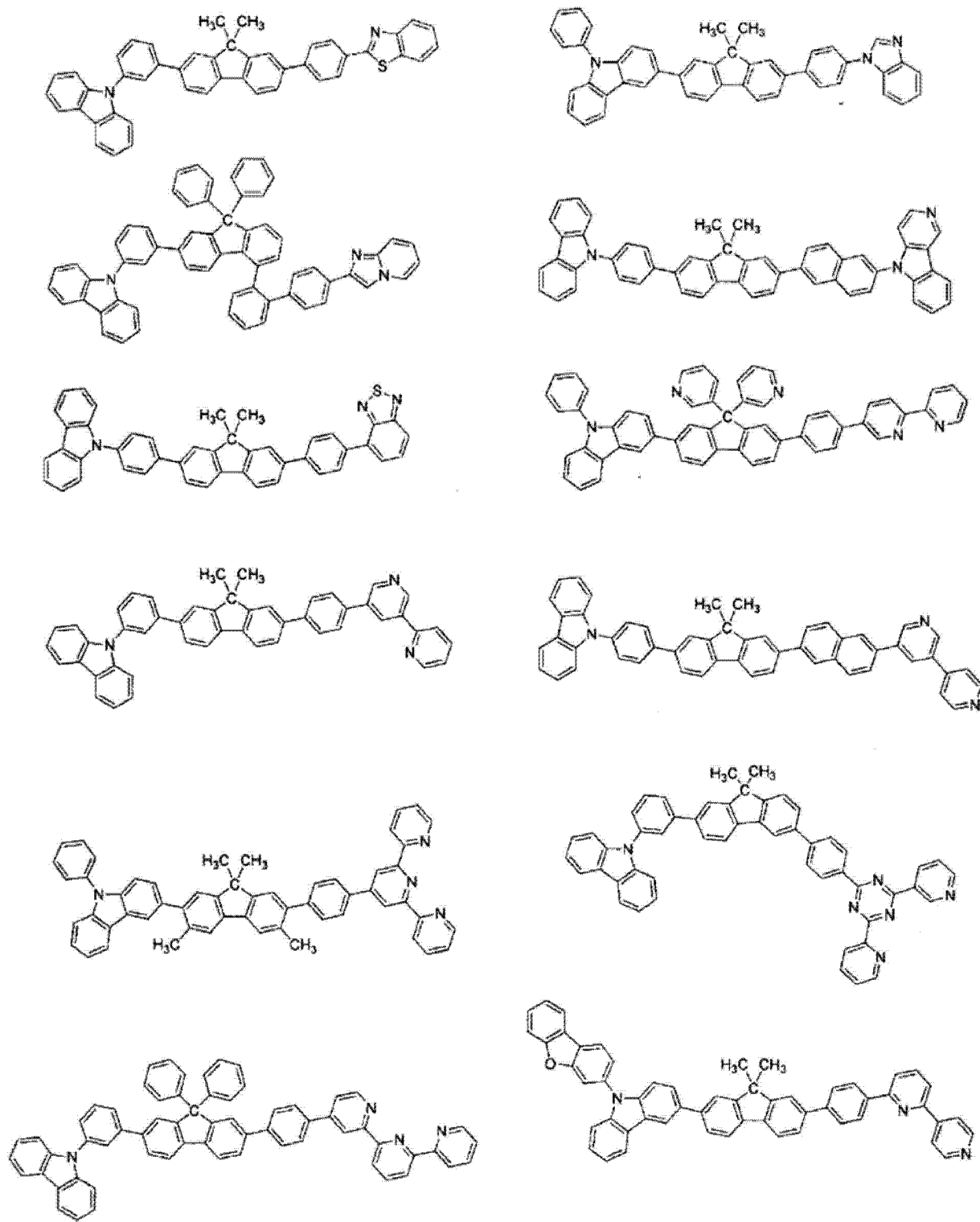
[0075]

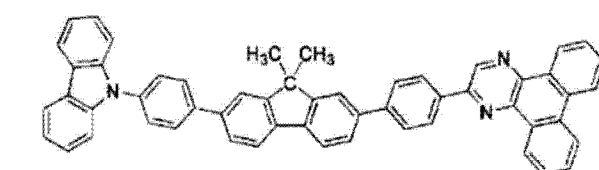
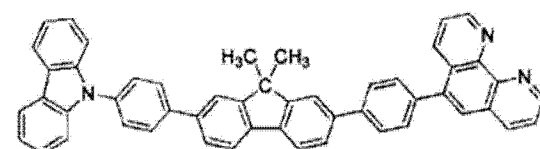
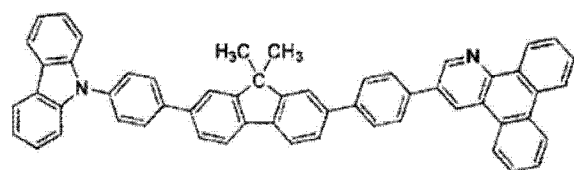
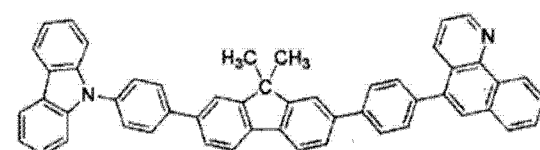
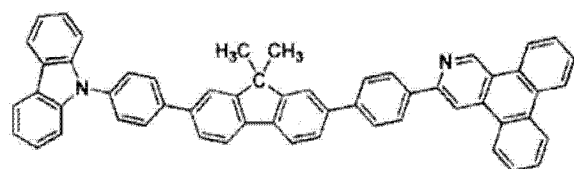
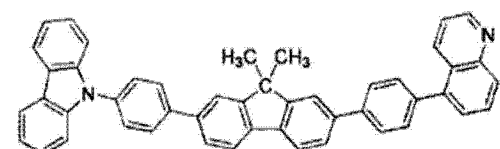
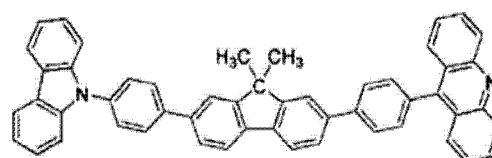
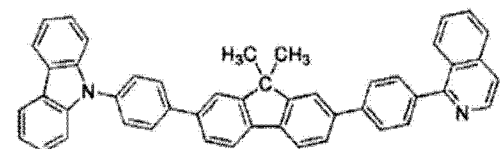
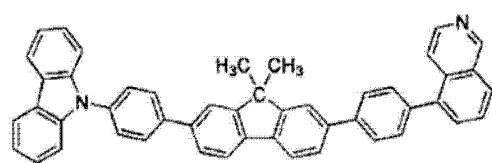
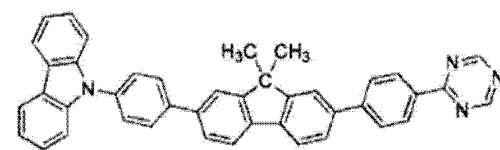
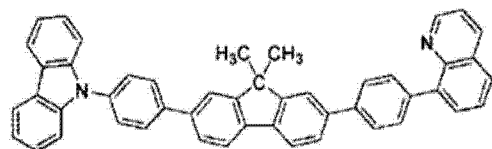
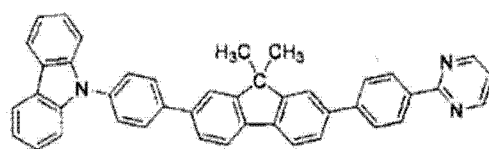
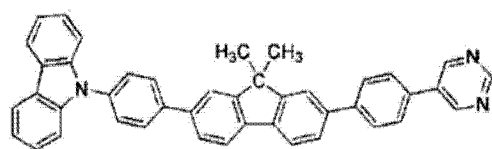


[0076]

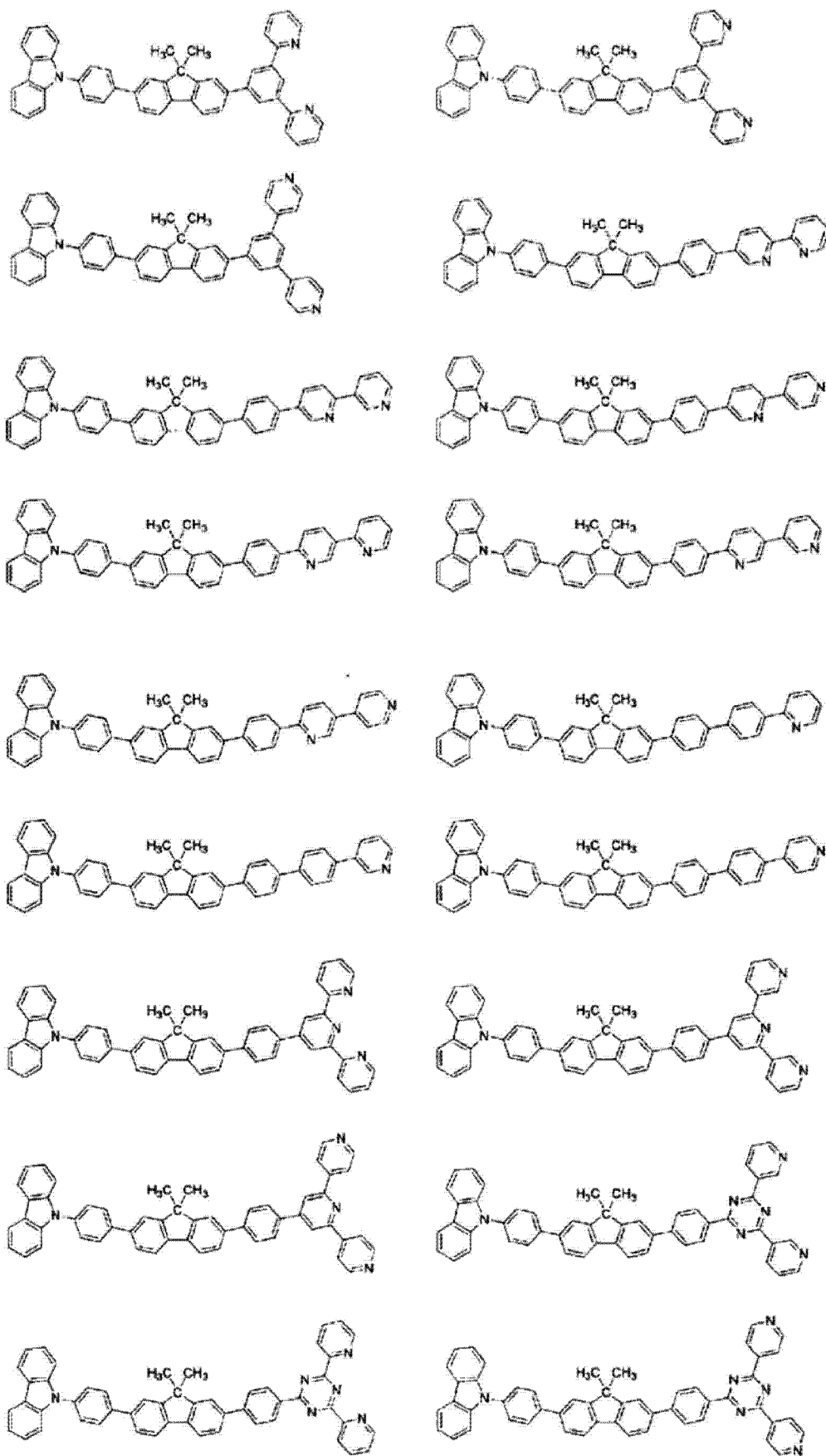


[0077]

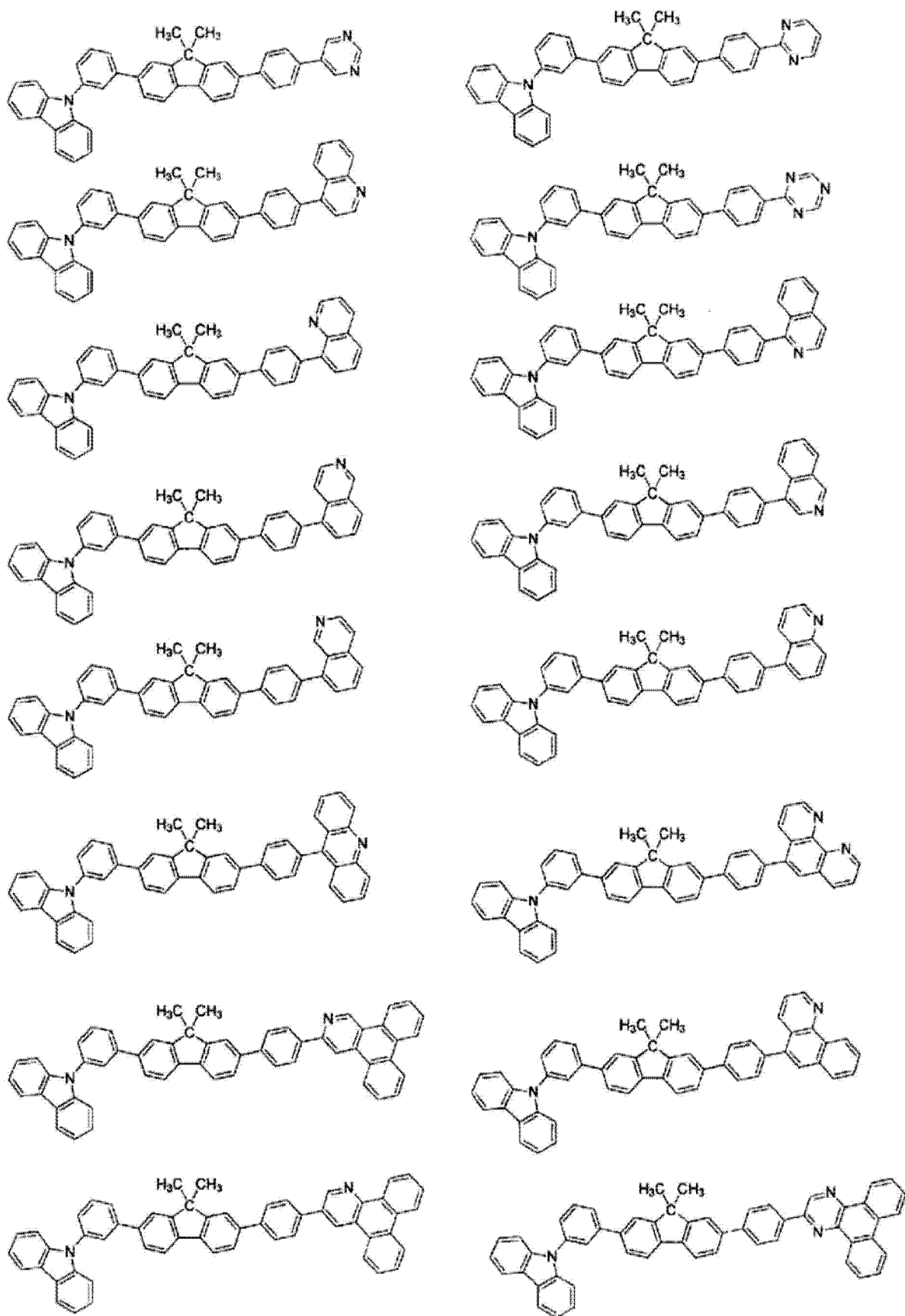




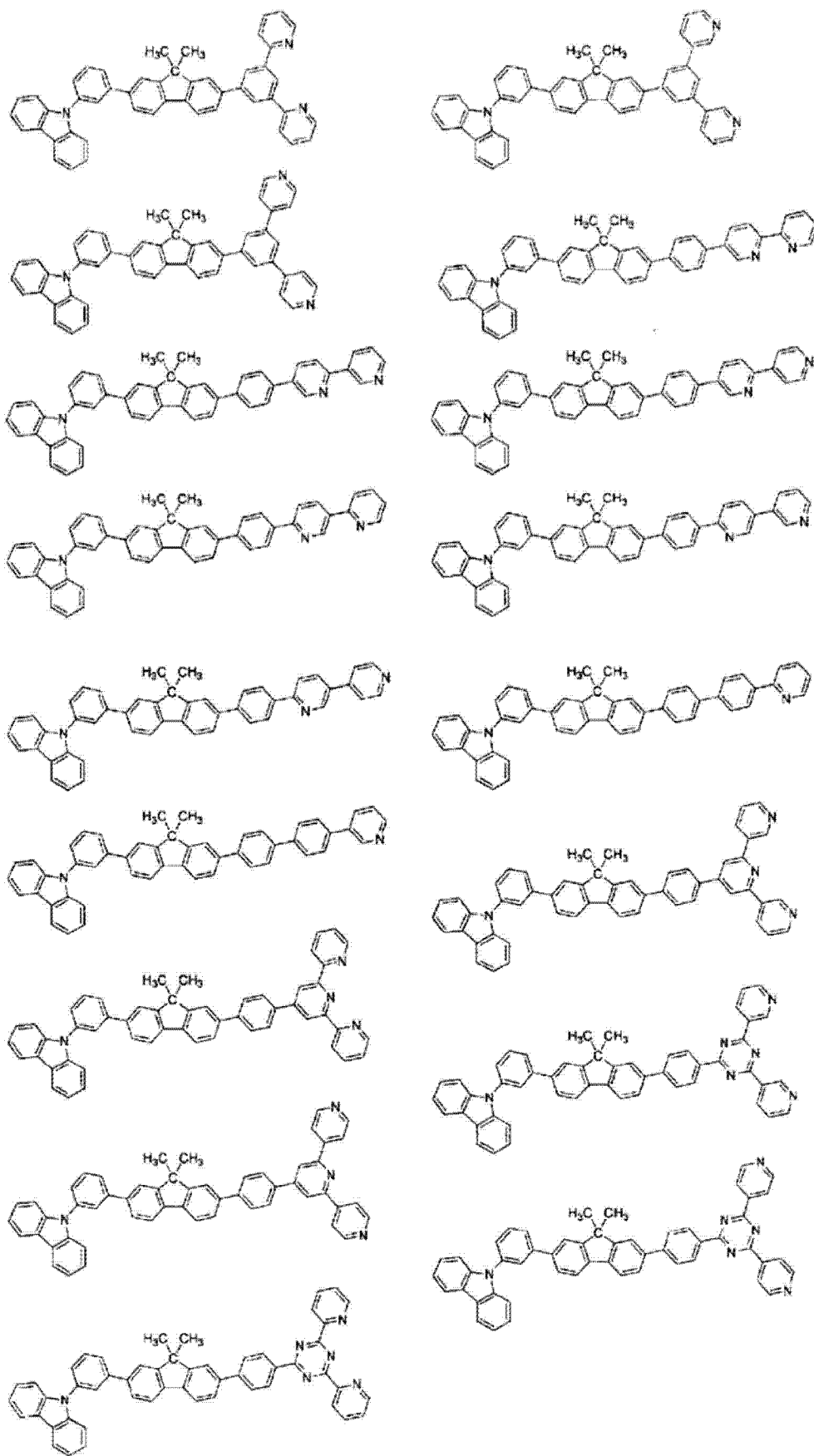
[0079]



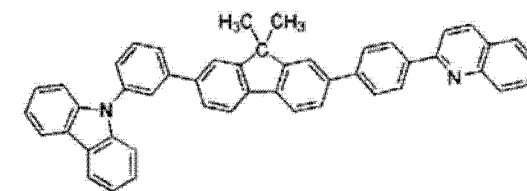
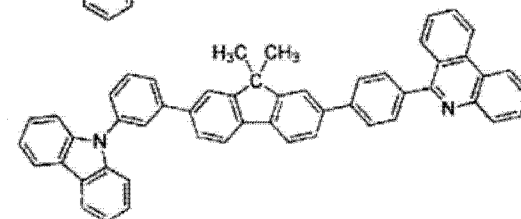
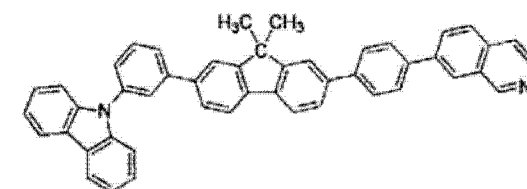
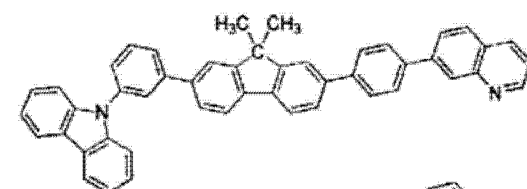
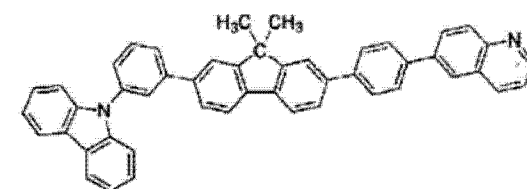
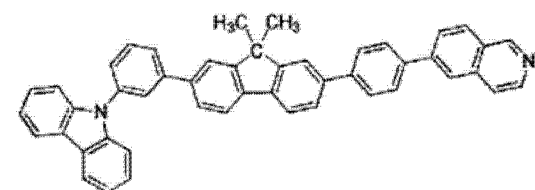
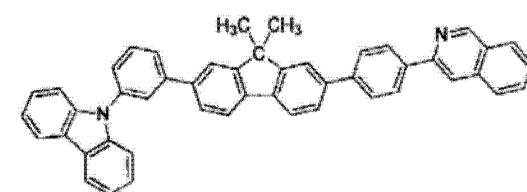
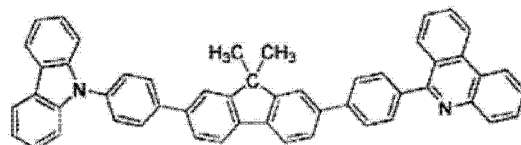
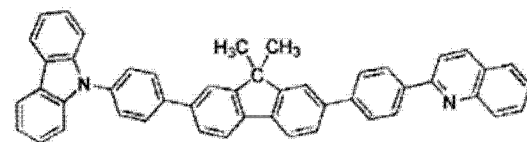
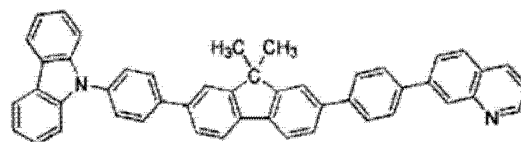
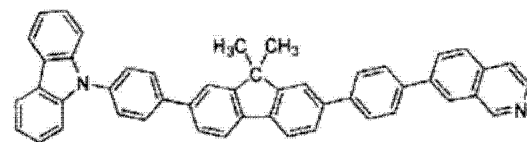
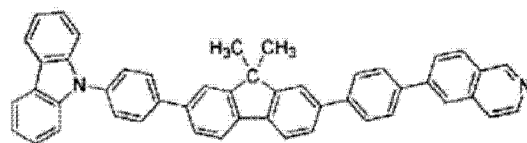
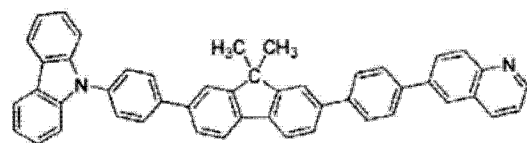
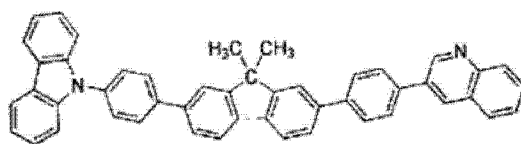
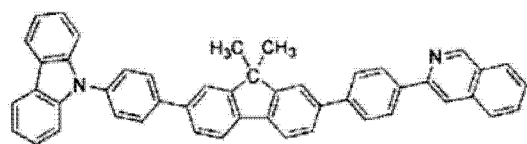
[0080]



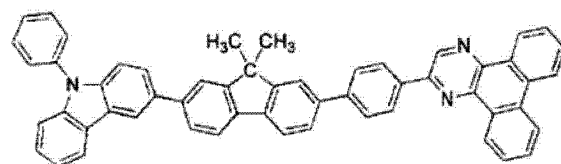
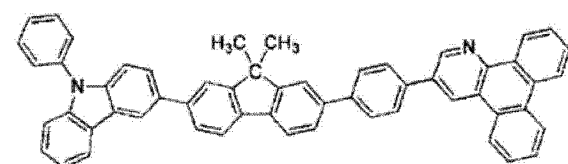
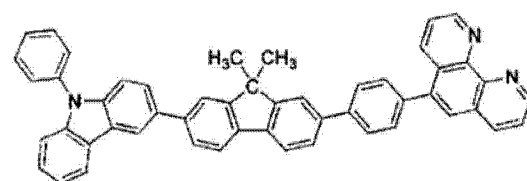
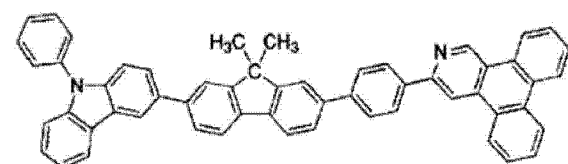
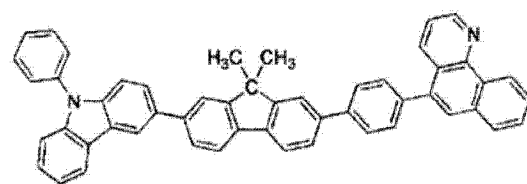
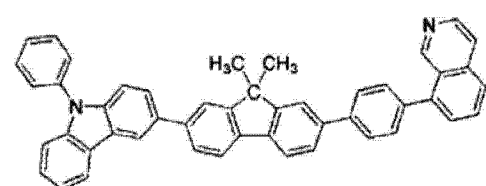
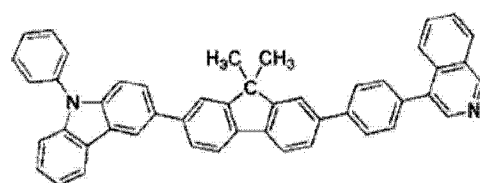
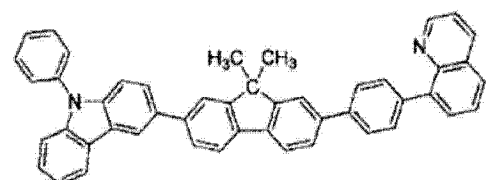
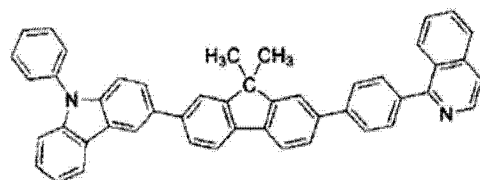
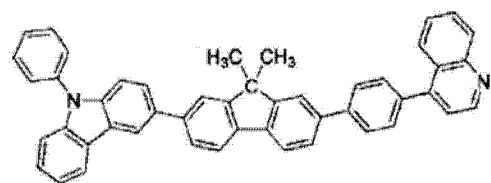
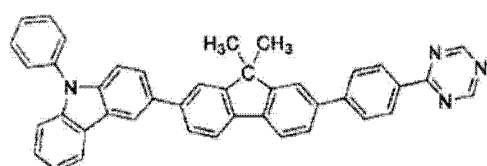
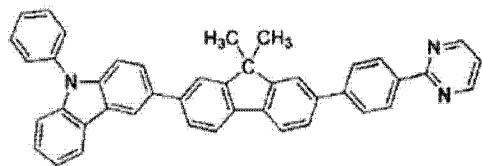
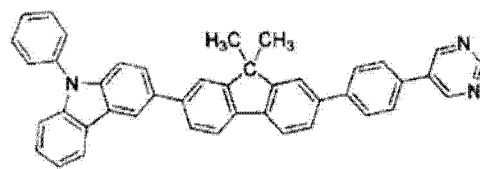
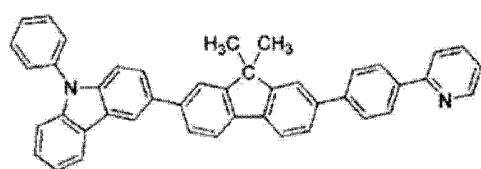
[0081]



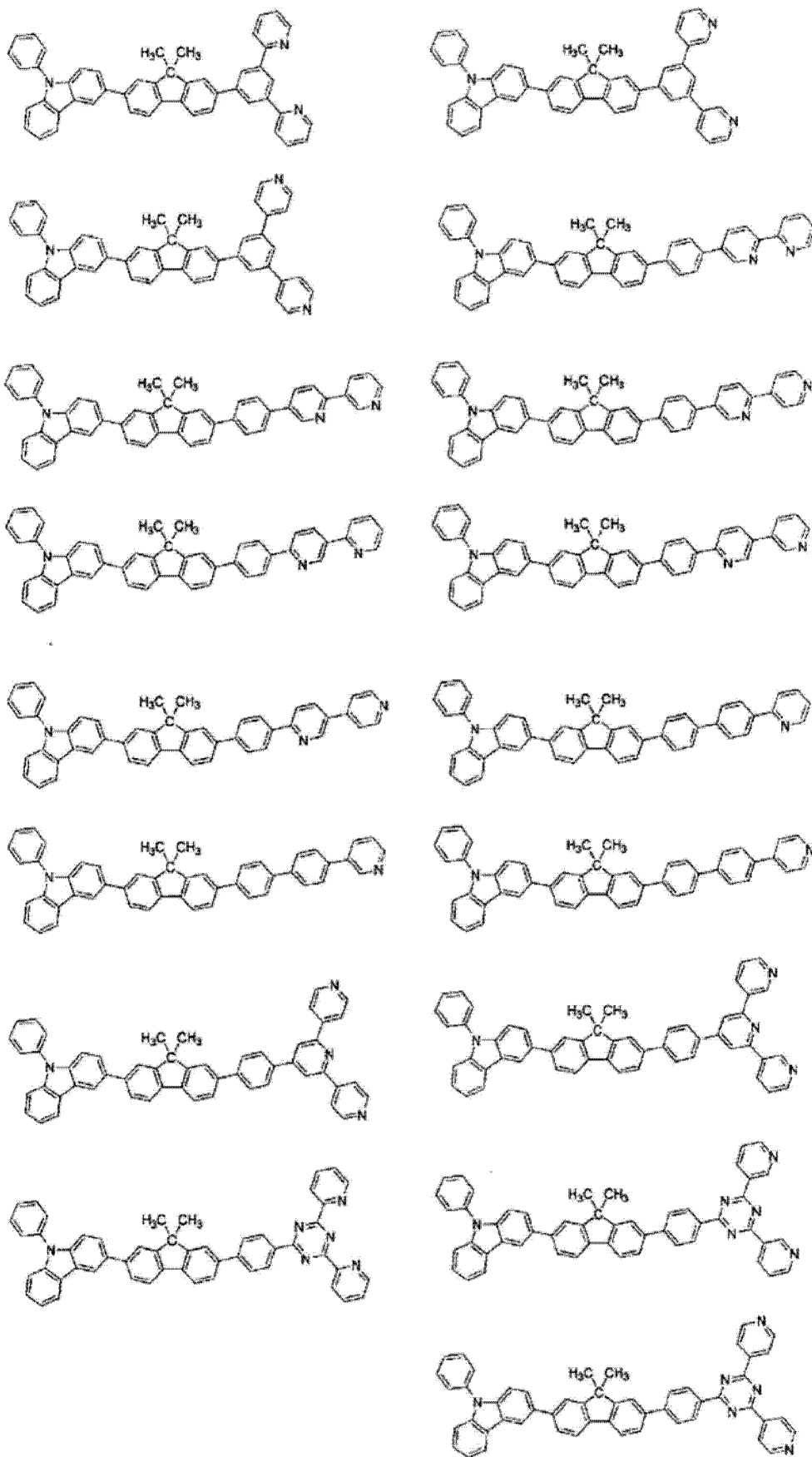
[0082]



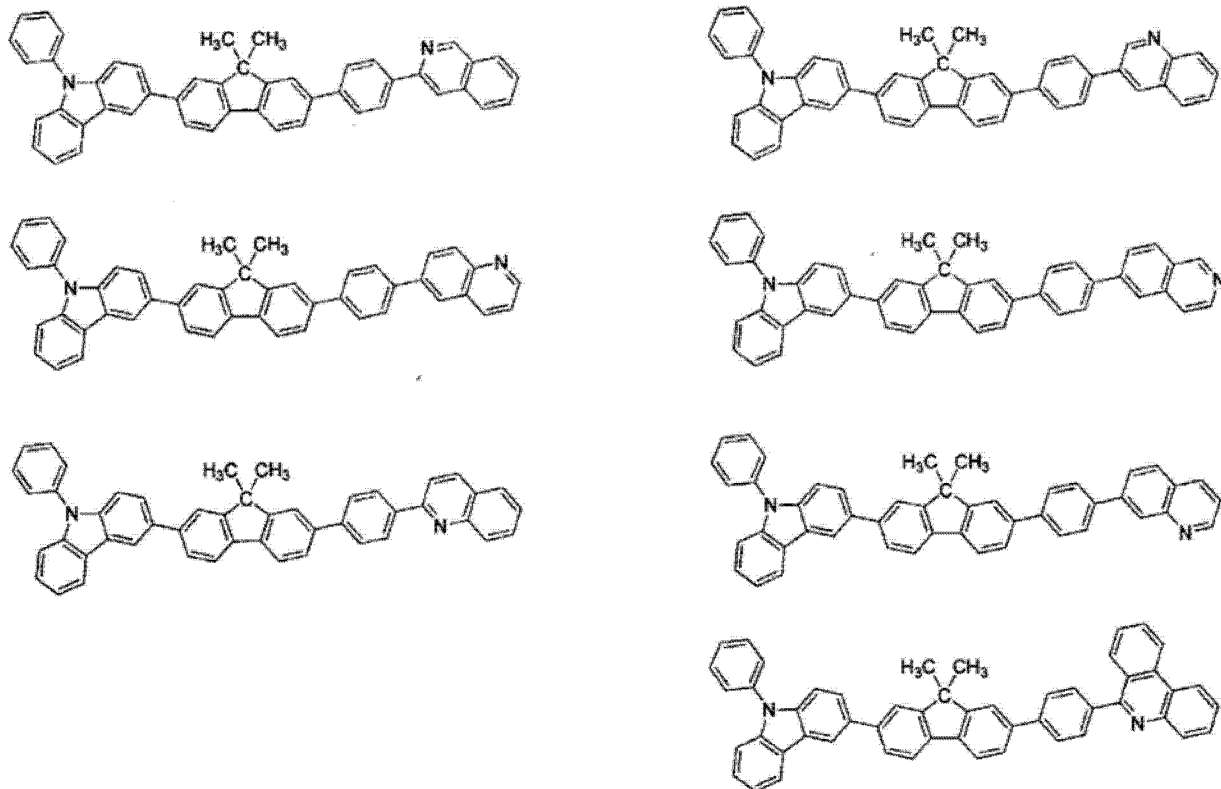
[0083]



[0084]



[0085]



[0086] 通式(1)所示的化合物的合成时,可以使用公知的方法。作为向芴骨架中导入咪唑基的方法,可举出例如,在钯催化剂、镍催化剂下使用卤化芴衍生物与取代或未取代的咪唑硼酸的偶联反应的方法,但不限于此。此外,作为向芴骨架导入包含受电子性氮的芳香族杂环的方法,与上述同样地,可举出例如,在钯催化剂、镍催化剂下使用卤化芴衍生物与包含受电子性氮的芳香族杂环的硼酸的偶联反应的方法,但不限于此。另外,在将咪唑基或包含受电子性氮的芳香族杂环介由亚芳基而向芴骨架导入的情况下,可以使用咪唑基或包含受电子性氮的芳香族杂环取代而成的芳基硼酸。此外,可以代替上述各种硼酸而使用硼酸酯。

[0087] 通式(1)所示的化合物作为发光元件材料使用。这里所谓发光元件材料,表示发光元件的任一层所使用的材料,如后述那样,除了为选自空穴输送层、发光层和电子输送层中的层所使用的材料以外,还包含阴极的保护膜所使用的材料。通过将通式(1)所示的化合物用于发光元件的任一层,可获得高发光效率,并且可获得低驱动电压的发光元件。

[0088] 通式(1)所示的化合物由于具有高电子注入输送能力、发光效率和薄膜稳定性,因此优选用于发光元件的发光层或电子输送层。特别是,由于具有优异的电子注入输送能力,因此优选用于电子输送层。

[0089] 接下来,对发光元件进行详细地说明。发光元件具有阳极和阴极、以及介于这些阳极与阴极之间的有机层。该有机层至少包含发光层,该发光层通过电能而发光。

[0090] 作为有机层,除了仅包含发光层的构成以外,可举出 1) 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层、2) 发光层 / 电子输送层、3) 空穴输送层 / 发光层等叠层构成。此外,上述各层可以分别为单一层、多个层中的任一者。在空穴输送层和电子输送层具有多个层的情况下,有时将与电极相接的一侧的层分别称为空穴注入层和电子注入层,在以下的说明中,只要没有特别提及,则空穴注入材料包含于空穴输送材料中,电子注入材料包含于电子输送材料

中。

[0091] 此外,为了保持发光元件的机械强度,优选在基板上形成发光元件。基板适合使用钠玻璃、无碱玻璃等玻璃基板。玻璃基板的厚度只要为对于保持机械强度而言充分的厚度即可,因此只要为 0.5mm 以上就是充分的。关于玻璃的材质,由于从玻璃的溶出离子少时好,因此优选为无碱玻璃。或者,由于施与了 SiO_2 等阻挡涂层的钠钙玻璃也被市售,因此也可以使用它们。此外,基板为玻璃不是必要的,例如,可以使用塑料基板。

[0092] 发光元件中,关于阳极与阴极,为了进行元件的发光,具有用于供给充分电流的作用。为了取出光,优选阳极与阴极的至少一方为透明或半透明。通常,将基板上所形成的阳极制成透明电极。

[0093] 阳极所使用的材料为可以将空穴高效率地注入至有机层的材料,并且,为了取出光,优选为透明或半透明。作为阳极所使用的材料,可举出氧化锡、氧化铟、氧化锡铟(ITO)、氧化锌铟(IZO)等导电性金属氧化物;金、银、铬等金属;碘化铜、硫化铜等无机导电性化合物;聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性聚合物等。没有特别限定,但特别优选使用 ITO 玻璃、奈塞玻璃。这些电极材料可以单独使用,但也可以将多种材料叠层或混合使用。关于透明电极的电阻,只要可以供给对于元件的发光而言充分的电流即可,因此不受限定,但从元件的消耗电力的观点出发,优选为低电阻。例如,如果是表面电阻为 $300 \Omega/\square$ 以下的 ITO 基板,则能够作为元件电极充分使用,但现在 $10 \Omega/\square$ 左右的基板的供给也成为可能,因此特别优选使用 $20 \Omega/\square$ 以下的低电阻的基板。阳极的厚度可以根据电阻值而任意地选择,但往往在 $100 \sim 300\text{nm}$ 之间使用。

[0094] 阴极所使用的材料,只要为可以将电子高效率地注入至发光层的物质,就没有特别限定。一般而言,优选为铂、金、银、铜、铁、锡、铝、铟等金属、或这些金属与锂、钠、钾、钙、镁等低功函数金属的合金、多层叠层体等。其中,从电阻值、制膜容易性、膜的稳定性、发光效率等方面考虑,优选选自铝、银和镁中的金属。特别是如果阴极由镁和银构成,则向电子输送层和电子注入层的电子注入变容易,能够低电压驱动,因此优选。

[0095] 此外,为了保护阴极,作为优选的例子,可举出将铂、金、银、铜、铁、锡、铝和铟等金属;使用了这些金属的合金;二氧化硅、二氧化钛和氮化硅等无机化合物;聚乙烯醇、聚氯乙烯、烃系高分子化合物等有机高分子化合物等作为保护膜层而叠层于阴极上。此外,通式(1)所示的化合物也可以作为该保护膜层利用。然而,在从阴极侧取出光的元件结构(顶部发光结构)的情况下,保护膜层选自在可见光区域具有透光性的材料。

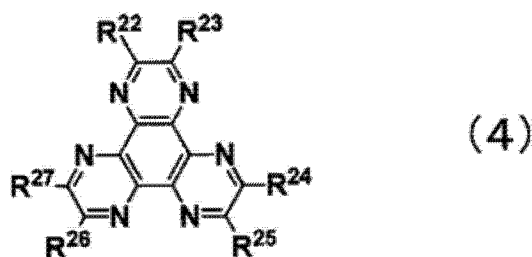
[0096] 这些电极的制作法不特别限制于电阻加热、电子射线束、溅射、离子镀和涂布等。

[0097] 空穴输送层需要在施加了电场的电极间高效率地输送从阳极注入的空穴。因此,优选空穴输送材料的空穴注入效率高,高效率地输送注入的空穴。因此,要求空穴输送材料为具有适当的电离电位,而且空穴迁移率大,此外稳定性优异,在制造时和使用时不易产生成为陷阱的杂质的物质。作为满足这样的条件的物质,没有特别限定,优选为 4,4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯、4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯、4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺等三苯基胺衍生物;双(N-烯丙基吡唑)或双(N-烷基吡唑)等双吡唑衍生物;吡唑啉衍生物;茈系化合物;脲系化合物;苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、噁二唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等杂环化合物;富勒烯衍生物;聚合物体系中,侧链具有上述单体的聚碳酸酯、苯乙烯衍生物;或

聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚乙烯基呋唑和聚硅烷等。

[0098] 此外,作为空穴输送材料,还可以使用 p 型 Si、p 型 SiC 等无机化合物。此外,还可以使用下述通式 (4) 所示的化合物,四氟四氰基醌二甲烷 (4F — TCNQ) 或氧化钼。

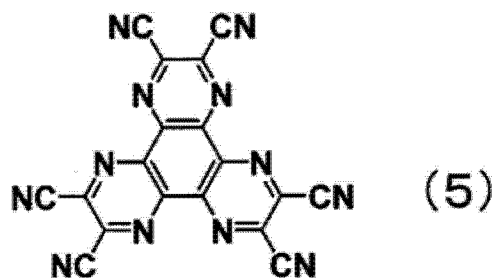
[0099]



[0100] $R^{22} \sim R^{27}$ 可以分别相同或不同,为选自卤素、磺酰基、羰基、硝基、氰基和三氟甲基中的基团。

[0101] 其中,如果化合物 (5) (1, 4, 5, 8, 9, 12 — 六氮杂苯并 [9, 10] 菲六甲腈) 包含于空穴输送层或空穴注入层中,则成为更低电压驱动,因此优选。

[0102]



[0103] 空穴输送层通过将空穴输送材料的一种或二种以上进行叠层或混合的方法、或者使用空穴输送材料与高分子粘合剂的混合物的方法来形成。此外,可以在空穴输送材料中添加氯化铁 (III) 那样的无机盐而形成空穴输送层。

[0104] 发光层可以为单层、多个层中的任一种。发光材料可以为基质材料与掺杂材料的混合物,也可以为单独的基质材料,任一种都可以。即,发光层中,可以仅基质材料或掺杂材料发光,也可以是基质材料与掺杂材料都发光。从高效率地利用电能,获得高色纯度的发光这样的观点出发,发光层优选包含基质材料与掺杂材料的混合物。此外,基质材料与掺杂材料可以分别为一种,也可以为多种的组合,任一种都可以。掺杂材料可以包含于整个基质材料中,也可以部分地包含,任一种都可以。掺杂材料可以与包含基质材料的层叠层,也可以分散于基质材料中,任一种都可以。通过将基质材料与掺杂材料进行混合,从而可以控制发光色。在该情况下,掺杂材料的量如果过多,则引起浓度淬灭现象,因此优选相对于基质材料以 20 重量 % 以下使用,进一步优选为 10 重量 % 以下。作为将基质材料与掺杂材料进行混合的方法,可以为将基质材料与掺杂材料进行共蒸镀的方法,也可以将基质材料与掺杂材料预先混合后进行蒸镀。

[0105] 作为发光材料,具体而言,可以使用蒽、芘等稠环衍生物;以三 (8 — 羟基喹啉) 铝为代表的金属螯合化类喔星 (オキシノイド) 化合物;双苯乙烯基蒽衍生物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物;四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、**噻**二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、**噻**二唑衍生物、噻二唑并吡啶衍

生物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物；聚合物体系中，聚苯撑乙烯撑衍生物、聚对苯撑衍生物、以及聚噻吩衍生物；等，但没有特别限定。

[0106] 通式 (1) 所示的化合物也具有高发光性能，因此优选作为发光材料使用。通式 (1) 所示的化合物由于在紫外～蓝色区域 (300～450nm 区域) 显示强发光，因此可以适合作为蓝色发光材料使用。通式 (1) 所示的化合物可以作为掺杂材料使用，但从薄膜稳定性优异出发，优选作为基质材料使用。此外，通式 (1) 所示的化合物由于具有高发光效率、高三线态能级、双极性 (两电荷输送性) 和薄膜稳定性，因此特别优选作为与磷光性掺杂剂进行组合的基质材料使用。

[0107] 基质材料不需要仅限于一种化合物，可以将多种化合物混合使用。作为基质材料，没有特别限定，但可以使用蔡、蒽、菲、芘、屈、并四苯、苯并 [9, 10] 菲、芘、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳环的化合物、其衍生物；N, N'—二蔡基—N, N'—二苯基—4, 4'—二苯基—1, 1'—二胺等芳香族胺衍生物；以三 (8-羟基喹啉) 铝 (III) 为代表的金属螯合化类噻星化合物；二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物；四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、噻二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、三嗪衍生物；聚合物体系中，聚苯撑乙烯撑衍生物、聚对苯撑衍生物、聚芴衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物等，但没有特别限定。其中，作为发光层进行磷光发光时所使用的基质材料，优选使用金属螯合化类噻星化合物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、三嗪衍生物等。

[0108] 作为掺杂材料，没有特别限定，可举出蔡、蒽、菲、芘、屈、苯并 [9, 10] 菲、芘、荧蒽、芴、茚等具有稠合芳环的化合物、其衍生物 (例如 2- (苯并噻唑-2-基)-9, 10-二苯基蒽、5, 6, 11, 12-四苯基并四苯等)；呋喃、吡咯、噻吩、硅杂环戊二烯 (シロール)、9-硅杂芴、9, 9'-螺二硅杂芴、苯并噻吩、苯并呋喃、吡啶、二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑并吡啶、菲咯啉、吡啶、吡嗪、1, 5-二氮杂蔡、噻吩、吡咯并吡啶、噻吨等具有杂芳环的化合物、其衍生物；硼烷衍生物；二苯乙烯基苯衍生物；4, 4'-双 (2- (4-二苯基氨基苯基) 乙烯基) 联苯、4, 4'-双 (N- (芘-4-基)-N-苯基氨基) 芘等氨基苯乙烯基衍生物；芳香族乙炔衍生物；四苯基丁二烯衍生物；芘衍生物；醛连氮衍生物；甲撑吡咯衍生物；二酮吡咯并 [3, 4-c] 吡咯衍生物；2, 3, 5, 6-1H, 4H-四氢-9- (2'-苯并噻唑基) 噻吩并 [9, 9a, 1-gh] 香豆素等香豆素衍生物；咪唑、噻唑、噻二唑、咪唑、噻唑、噻二唑、三唑等唑衍生物及其金属配位化合物；和以 N, N'—二苯基—N, N'—二 (3-甲基苯基)—4, 4'—二苯基—1, 1'—二胺为代表的芳香族胺衍生物等。

[0109] 此外，作为发光层进行磷光发光时所使用的掺杂材料，优选为包含选自铱 (Ir)、钌 (Ru)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锇 (Os) 和铼 (Re) 中的至少一种金属的金属配位化合物。配体优选具有苯基吡啶骨架或苯基喹啉骨架等含氮芳香族杂环。然而，不限于此，从与所要求的发光色、元件性能和主体化合物的关系出发，选择适当的配位化合物。

[0110] 所谓电子输送层，为从阴极注入电子，进而输送电子的层。对电子输送层期望电子注入效率高，高效率地输送所注入的电子。因此要求电子输送材料为电子亲合力大，而且电子迁移率大，此外稳定性优异，在制造时和使用时不易产生作为陷阱的杂质的物质。特别是

将膜厚叠层得厚的情况下,由于低分子量的化合物进行结晶化等而膜质易于劣化,因此为了保持稳定的膜质,优选分子量 400 以上的化合物。另一方面,在考虑空穴与电子的输送平衡的情况下,如果电子输送层发挥来自阳极的空穴不会再结合而可以高效率地阻止向阴极侧流动的作用,则即使由电子输送能力不那么高的材料构成电子输送层,提高发光效率的效果也与由电子输送能力高的材料构成的情况同等。

[0111] 电子输送材料不需要仅限于一种,可以将多种化合物混合使用。作为电子输送材料,没有特别限定,但可举出萘、蒽、苝等具有稠合芳环的化合物、其衍生物;以 4,4'-双(二苯基乙烯基)联苯为代表的苯乙烯基系芳香环衍生物;苝衍生物;紫环酮衍生物;香豆素衍生物;萘二甲酰亚胺衍生物;蒽醌、联苯醌等醌衍生物;氧化磷衍生物;咪唑衍生物;吡啶衍生物;三(8-羟基喹啉)铝(III)等羟基喹啉配位化合物;羟基苯基咪唑配位化合物等羟基咪唑配位化合物;偶氮甲碱配位化合物;环庚三烯酚酮金属配位化合物;和黄酮醇金属配位化合物。

[0112] 通式(1)所示的化合物由于具有高电子注入输送能力,因此特别适合作为电子输送材料。此外,在电子输送层中进一步包含供电子性化合物的情况下,与供电子性化合物的在薄膜状态下的相容性高,表现更高的电子注入输送能力。通过该混合物层的作用,促进从阴极向发光层输送电子,进一步提高高发光效率 and 低驱动电压的效果。

[0113] 供电子性化合物为,通过电子注入势垒的改善而使从阴极或电子注入层向电子输送层的电子注入变容易,此外使电子输送层的导电性提高的化合物。即在本发明的发光元件中,电子输送层除了通式(1)所示的化合物以外,为了使电子输送能力提高,更优选包含供电子性化合物。

[0114] 作为供电子性化合物的优选例,可举出碱金属、含有碱金属的无机盐、碱金属与有机物的配位化合物、碱土金属、含有碱土金属的无机盐、或碱土金属与有机物的配位化合物等。作为碱金属和碱土金属的优选种类,可举出低功函数且电子输送能力提高的效果大的锂、钠、铯这样的碱金属、镁、钙这样的碱土金属。

[0115] 此外,从真空中的蒸镀容易且操作优异考虑,关于供电子性化合物,与金属单质相比,优选为无机盐、或与有机物的配位化合物的状态。此外,从大气中的操作的容易性、添加浓度的控制的容易性方面考虑,更优选处于金属与有机物的配位化合物的状态。作为无机盐的例子,可举出 Li_2O 、 Li_2O 等氧化物;氮化物; LiF 、 NaF 、 KF 等氟化物; Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等碳酸盐等。此外,作为碱金属或碱土金属的优选例,从原料便宜且合成容易方面出发,可举出锂。此外,作为金属与有机物的配位化合物中的有机物的优选例,可举出羟基喹啉、苯并羟基喹啉、黄酮醇、羟基咪唑并吡啶、羟基苯并咪唑、羟基三唑等。其中,优选为碱金属与有机物的配位化合物,更优选为锂与有机物的配位化合物,特别优选为锂羟基喹啉。

[0116] 此外,如果电子输送层中的供电子性化合物的掺杂比例适当,则从阴极或电子注入层向电子输送层的电子的注入比例增加,阴极与电子注入层间或电子注入层与电子输送层间的能垒减少,低驱动电压化。适合的掺杂浓度根据材料、掺杂区域的膜厚而不同,但优选以使电子输送材料与供电子性化合物的蒸镀速度比为 100:1 ~ 1:100 的范围的方式进行蒸镀而形成电子输送层。蒸镀速度比更优选为 10:1 ~ 1:10,特别优选为 7:3 ~ 3:7。

[0117] 在电子输送层中掺杂供电子性化合物而使电子输送能力提高的方法,在有机层的

膜厚厚的情况下,特别地发挥效果。在电子输送层和发光层的合计膜厚为 50nm 以上的情况下,效果特别大。例如,为了使发光效率提高,虽然有利用干涉效果的方法,但该方法是从发光层直接放射的光与被阴极反射的光的相位进行整合而使光的取出效率提高的方法。最佳条件根据光的发光波长而变化,但有时电子输送层和发光层的合计膜厚为 50nm 以上。此外,在发光为红色等长波长发光的情况下,有时成为电子输送层和发光层的合计膜厚接近 100nm 的厚膜。

[0118] 在掺杂供电子性化合物的情况下,优选电子输送层整体的膜厚越厚则掺杂的浓度也越浓的情况。进行掺杂的可以是电子输送层的一部分或全部,但在电子输送层的一部分进行掺杂的情况下,至少在电子输送层 / 阴极界面设置掺杂区域由于可获得低电压化的效果,因此优选。此外,如果供电子性化合物掺杂至发光层中则带来使发光效率降低的不良影响的情况下,优选在发光层 / 电子输送层界面设置非掺杂区域。

[0119] 构成发光元件的上述各层的形成方法不特别限于电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅射、分子叠层法、涂布法等,从元件特性方面出发,优选为电阻加热蒸镀或电子束蒸镀。

[0120] 有机层整体的厚度与发光物质的电阻值有关,因此无法限定,但优选为 1 ~ 1000nm。发光层、电子输送层和空穴输送层的膜厚分别优选为 1nm 以上 200nm 以下,进一步优选为 5nm 以上 100nm 以下。

[0121] 发光元件具有可以将电能转换为光的功能。这里作为电能,主要使用直流电流,但也能够使用脉冲电流、交流电流。电流值和电压值没有特别限制,但如果考虑元件的消耗电力、寿命,则应该以尽量低的能量获得最大的亮度的方式进行选择。

[0122] 本发明的发光元件适合用作例如,矩阵方式和 / 或分段(segment) 方式的显示器。

[0123] 所谓矩阵方式,为用于显示的像素以格子状、马赛克状等二维地配置,以像素的集合显示文字、图像的方式。像素的形状、尺寸根据用途确定。例如,在个人电脑、监视器、电视的图像和文字显示时,使用一边为 300 μ m 以下的四边形的像素,此外,在显示面板那样的大型显示器的情况下,使用一边为 mm 级的像素。在单色显示的情况下,只要排列同色的像素即可,在彩色显示的情况下,使红、绿和蓝的像素全都显示。在该情况下,典型的像素排列有 δ (delta) 型和条纹型。此外,矩阵的驱动方法可以为逐行驱动(線順次駆動)和有源矩阵中的任一种。关于逐行驱动,虽然显示器的结构简单,但动作特性是有源矩阵更优异,因此需要根据用途分开使用。

[0124] 所谓分段方式,以显示预先确定的信息的方式形成图案,使根据该图案的配置而确定的区域发光的方式。作为分段方式的显示器的例子,可举出数字钟表、温度计中的时刻、温度显示、音频设备、电磁烹调器等的动作状态显示和汽车的面板显示等。上述矩阵显示与分段显示可以在同一面板中共存。

[0125] 本发明的发光元件还优选用作各种设备等的背光源。背光源主要以使不自发光的显示装置的可见性提高的目的来使用,可用于液晶显示装置、钟表、音频装置、汽车面板、显示板和标识等。特别地,在液晶显示装置、其中研究了薄型化的个人电脑用途的背光源中,优选使用本发明的发光元件,与以往的发光元件相比,可以提供薄型且轻量的背光源。

[0126] 实施例

[0127] 以下,举出实施例来说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

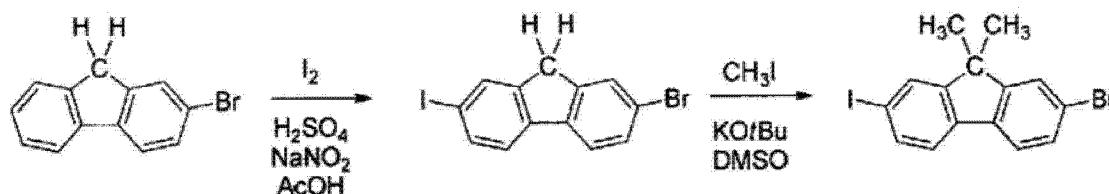
[0128] 合成例 1

[0129] 化合物[1]的合成

[0130] 在由2-溴芴 25.0g、碘 12.2g 和乙酸 680ml 构成的溶液中,在氮气气流下,慢慢地添加硫酸 68mL。在该混合溶液中慢慢地添加亚硝酸钠 7.1g 后,在回流下搅拌 2 小时。将反应混合物冷却至室温后,过滤出析出物。将所得的析出物用乙酸乙酯、水和甲醇分别进行洗涤,进行真空干燥,从而获得 2-溴-7-碘芴 25.9g(收率 68%)。

[0131] 接下来,将叔丁醇钾 19.6g 和二甲亚砜 317mL 的溶液在氮气气流下,冷却至 0℃,添加 2-溴-7-碘芴 25.9g。此外,慢慢地添加碘甲烷 29.7g 后,在室温下将反应混合物搅拌 4 小时。在反应混合物中添加水 317mL,过滤出析出物。将析出物溶解于甲苯中,用硫酸镁干燥后,用二氧化硅垫过滤,蒸发滤液。在所得的固体中添加甲醇 50mL,进行过滤。此外,将固体再溶解于甲苯中,用二氧化硅垫过滤,蒸发滤液。过滤出析出物,进行真空干燥,从而获得 2-溴-7-碘-9,9-二甲基芴 21.5g(收率 77%)。

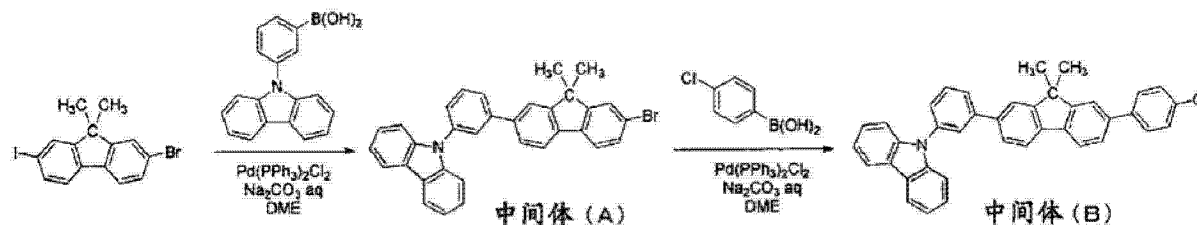
[0132]



[0133] 接下来,将 2-溴-7-碘-9,9-二甲基芴 10.0g、3-(9-呋唑基)苯基硼酸 7.9g、二甲氧基乙烷 125mL 和 1.5M 碳酸钠水溶液 37mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加双(三苯基膦)二氯化钯 176mg,在 60℃加热搅拌 6 小时。将反应混合物冷却至室温后,用甲苯 200mL 进行抽提。将所得的有机层用水 100mL 洗涤 3 次,用硫酸钠干燥后,进行过滤。蒸发滤液,通过硅胶柱色谱进行精制,蒸发溶出液。在所得的固体中,添加甲醇 50mL,进行过滤后,进行真空干燥,从而获得中间体 (A) 10.5g(收率 81%)。

[0134] 接下来,将中间体 (A) 6.0g、4-氯苯基硼酸 2.0g、二甲氧基乙烷 58mL 和 1.5M 碳酸钠水溶液 17mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加双(三苯基膦)二氯化钯 82mg,在回流下加热搅拌 6 小时半。将反应混合物冷却至室温后,用甲苯 750mL 进行抽提。将所得的有机层用水 100mL 洗涤 3 次,用硫酸钠干燥后,进行过滤。蒸发滤液,通过硅胶柱色谱进行精制,蒸发溶出液。在所得的固体中,添加甲醇 20mL,进行过滤后,进行真空干燥,从而获得中间体 (B) 5.7g(收率 89%)。

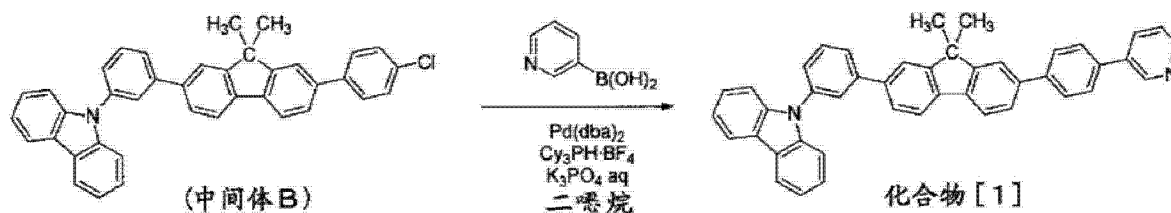
[0135]



[0136] 接下来,将中间体 (B) 3.0g、3-吡啶硼酸 0.74g、双(二亚苄基丙酮)钯 36mg、三环己基膦·四氟硼酸盐 49mg 和 1,4-二噁烷 28mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加 1.27M 磷酸三钾水溶液 7.4mL,在氮气气流下,在回流下加热搅拌 7 小时。将反应混合物冷却至室温后,添加水 28mL,过滤出析出物,用真空干燥机进行干燥。将析出物通过硅胶柱色谱进行

精制,蒸发溶出液。在所得的固体中,添加甲醇 20ml,进行过滤。将固体进行真空干燥后,使用邻二甲苯 65mL 利用再结晶进行精制,从而获得白色结晶 2.2g(收率 67%)。

[0137]



[0138] 所得的白色结晶的 ^1H - NMR 分析结果如下,确认了由上述获得的白色结晶为化合物 [1]。

[0139] 化合物 [1]: ^1H - NMR(CDCl_3 (δ = ppm)) δ 1.60(s, 6H), 7.29(td, 2H), 7.37 - 7.58(m, 6H), 7.63 - 7.78(m, 7H), 7.81 - 7.89(m, 6H), 7.94(dt, 1H), 8.18(d, 2H), 8.62(dd, 1H), 8.93(d, 1H)。

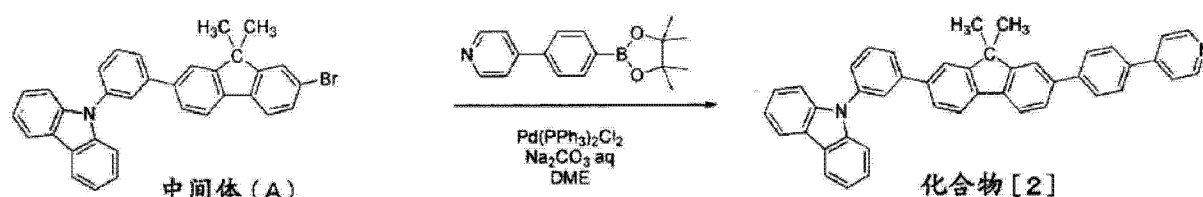
[0140] 另外,化合物 [1] 使用油扩散泵在 1×10^{-3} Pa 的压力下,在约 310°C 进行升华精制后,作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 时的面积 %) 在升华精制前为 99.7%,升华精制后为 99.7%。

[0141] 合成例 2

[0142] 化合物 [2] 的合成

[0143] 将中间体 (A) 2.4g、4-(4-吡啶基)苯基硼酸频哪醇酯 2.1g、二甲氧基乙烷 24mL 和 1.5M 碳酸钠水溶液 7mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加双(三苯基膦)二氯化钯 33mg,在回流下加热搅拌 12 小时半。将反应混合物冷却至室温后,添加水 24mL,过滤析出物,进行真空干燥。将析出物通过硅胶柱色谱进行精制,在溶出液中添加作为清除剂的 QuadraSil(注册商标) 0.5g,在室温搅拌 1 小时后,用二氧化硅垫过滤,将溶剂蒸馏除去。使用邻二甲苯 73mL 进行所得的固体的再结晶,从而获得白色结晶 2.2g(收率 73%)。

[0144]



[0145] 所得的白色结晶的 ^1H - NMR 分析结果如下,确认了由上述获得的白色结晶为化合物 [2]。

[0146] 化合物 [2]: ^1H - NMR(CDCl_3 (δ = ppm)) δ 1.60(s, 6H), 7.31(td, 2H), 7.41 - 7.52(m, 4H), 7.55 - 7.59(m, 3H), 7.64 - 7.89(m, 13H), 8.18(d, 2H), 8.69(dd, 2H)。

[0147] 另外,化合物 [2] 使用油扩散泵在 1×10^{-3} Pa 的压力下,在约 310°C 进行升华精制后,作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 时的面积 %) 在升华精制前为 99.9%,升华精制后为 99.9%。

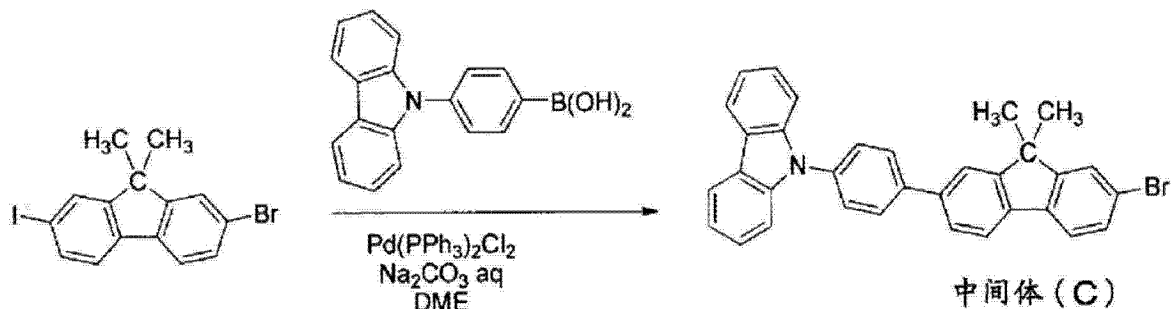
[0148] 合成例 3

[0149] 化合物 [3] 的合成

[0150] 将 2-溴-7-碘-9,9-二甲基芴 11.5g、4-(9-呋唑基)苯基硼酸 9.1g、二

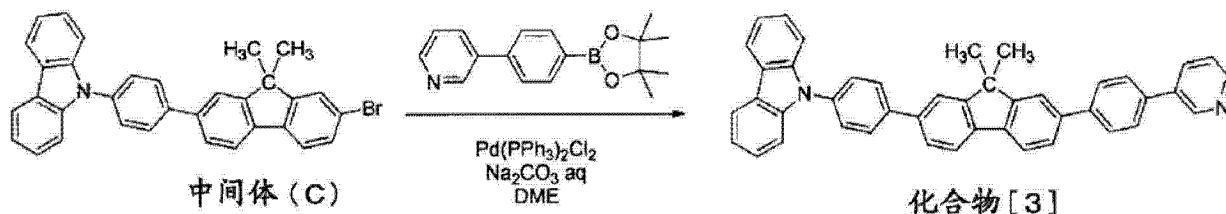
甲氧基乙烷 144mL 和 1.5M 碳酸钠水溶液 42mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加双(三苯基膦)二氯化钯 202mg,在 60℃ 加热搅拌 5.5 小时。将反应混合物冷却至约 40℃ 后,添加水 200mL,过滤出析出物。将析出物用甲醇洗涤,进行过滤,进行真空干燥。将析出物通过硅胶柱色谱进行精制,蒸发溶出液。在所得的固体中,添加甲醇 100mL,进行过滤,进行真空干燥,从而获得中间体 (C) 10.1g (收率 68%)。

[0151]



[0152] 将中间体 (C) 5.1g、4-(3-吡啶基)苯基硼酸频哪醇酯 3.5g、二甲氧基乙烷 49mL、1.5M 碳酸钠水溶液 14mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加双(三苯基膦)二氯化钯 138mg,在回流下加热搅拌 7 小时半。将反应混合物冷却至室温后,过滤出析出物,进行真空干燥。将析出物溶解在 THF 500mL 中,添加活性炭 0.5g 和 QuadraSi1 (注册商标) 0.8g,在室温搅拌 1 小时后,用二氧化硅垫进行过滤。蒸发溶出液。在所得的固体中,添加甲醇 20mL,进行过滤。将固体进行真空干燥后,使用 N,N-二甲基甲酰胺 120mL 进行再结晶。此外,使用 N,N-二甲基甲酰胺 105mL 进行再结晶,从而获得淡黄色结晶 4.3g (收率 75%)。

[0153]



[0154] 所得的淡黄色结晶的 ^1H -NMR 分析结果如下,确认了由上述获得的淡黄色结晶为化合物 [3]。

[0155] 化合物 [3]: ^1H -NMR (CDCl_3 (d = ppm)) δ 1.65 (s, 6H), 7.30 (td, 2H), 7.38 — 7.52 (m, 5H), 7.64 — 7.98 (m, 15H), 8.18 (d, 2H), 8.63 (dd, 1H), 8.94 (d, 1H)。

[0156] 另外,化合物 [3] 使用油扩散泵在 1×10^{-3} Pa 的压力下,在约 320℃ 进行升华精制后,作为发光元件材料使用。HPLC 纯度 (测定波长 254nm 时的面积 %) 在升华精制前为 99.9%,升华精制后为 99.9%。

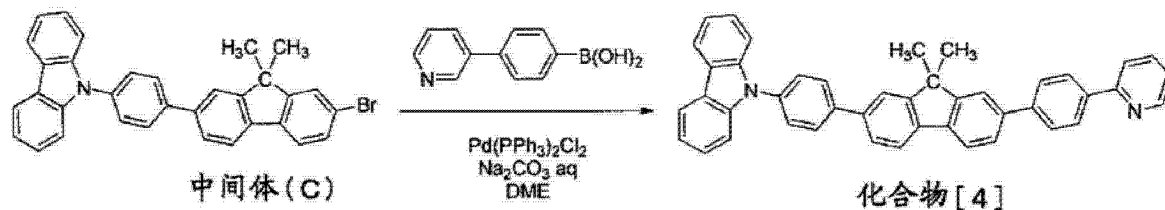
[0157] 合成例 4

[0158] 化合物 [4] 的合成

[0159] 将中间体 (C) 5.1g、4-(2-吡啶基)苯基硼酸 2.2g、二甲氧基乙烷 49mL 和 1.5M 碳酸钠水溶液 14mL 的混合溶液进行氮气置换后,添加双(三苯基膦)二氯化钯 69mg,在回流下加热搅拌 4 小时半。将反应混合物冷却至室温后,添加水 49mL,过滤出析出物,进行真空干燥。将析出物通过硅胶柱色谱进行精制,在溶出液中添加 QuadraSi1 (注册商标) 0.8g,

在室温搅拌 1 小时后,用硅藻土进行过滤。蒸发滤液后,在所得的固体中添加甲醇 20ml,进行过滤。将滤液真空干燥后,使用 N,N-二甲基甲酰胺 54mL 进行再结晶。进而,使用 N,N-二甲基甲酰胺 46mL 进行再结晶,从而获得白色结晶 3.5g(收率 60%)。

[0160]



[0161] 所得的白色结晶的 ^1H -NMR 分析结果如下,确认了由上述获得的白色结晶为化合物[4]。

[0162] 化合物[4]: ^1H -NMR(CDCl_3 (d = ppm)) δ 1.65(s,6H),7.31(td,2H),7.41—7.52(m,4H),7.66—7.93(m,15H),8.12—8.19(m,4H),8.74(dt,1H)。

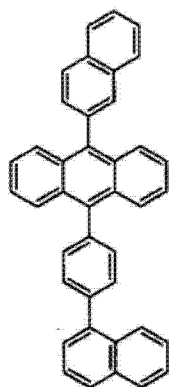
[0163] 另外,化合物[4]使用油扩散泵在 1×10^{-3} Pa 的压力下,在约 320°C 进行升华精制后,作为发光元件材料使用。HPLC 纯度(测定波长 254nm 时的面积%)在升华精制前为 99.8%,升华精制后为 99.8%。

[0164] 实施例 1

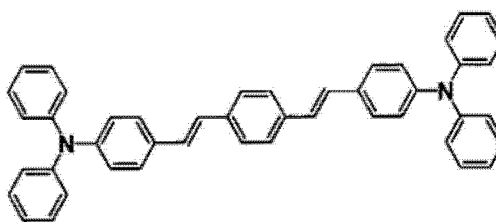
[0165] 将堆积有 ITO 透明导电膜 150nm 的玻璃基板(ジオマテック(株)制,表面电阻 $11 \Omega/\square$,溅射品)切断成 $38 \times 46\text{mm}$ 后,进行蚀刻,将 ITO 透明导电膜形成为规定的电极形状。将所得的基板用“セミコクリーン 56”(商品名,フルウチ化学(株)制)进行超声波洗涤 15 分钟后,用超纯水进行洗涤。将该基板在即将制作元件前进行 1 小时 UV-臭氧处理,设置于真空蒸镀装置内,进行排气直至装置内的真空度为 5×10^{-4} Pa 以下。在 ITO 透明导电膜上,通过电阻加热法,首先作为空穴注入层,蒸镀 10nm 的厚度的酞菁铜,作为空穴输送层,蒸镀 50nm 的厚度的 4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯。接下来,作为发光层,将混合有作为基质材料的化合物(H-1)和作为掺杂材料的化合物(D-1)的层以使掺杂剂浓度为 5 重量%的方式蒸镀成 40nm 的厚度。接下来,作为电子输送层,将混合有化合物[1]与作为供电子性化合物的氟化锂的层以蒸镀速度比 1:1(0.05nm/s:0.05nm/s)蒸镀为 20nm 的厚度并进行叠层。

[0166] 接下来,将氟化锂蒸镀至 0.5nm 的厚度后,将铝蒸镀成 1000nm 的厚度而作为阴极,制作出发光面为 $5 \times 5\text{mm}$ 见方的发光元件。这里所谓膜厚,为水晶振动式膜厚监视器显示值。将该发光元件以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 直流驱动,结果获得驱动电压 4.7V、外量子效率 5.4% 的高效率蓝色发光。

[0167]



(H-1)

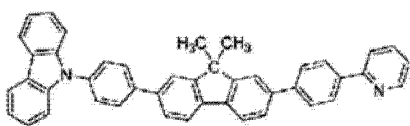


(D-1)

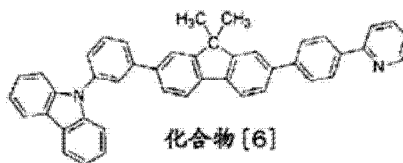
[0168] 实施例 2 ~ 27

[0169] 使用表 1 和表 2 所记载的材料作为基质材料、掺杂材料和电子输送层,除此以外,与实施例 1 同样地操作,制作发光元件。结果示于表 1 和表 2 中。另外,化合物[5]~[19]、2E-1 为下述所示的化合物。

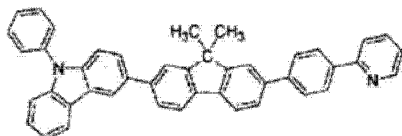
[0170]



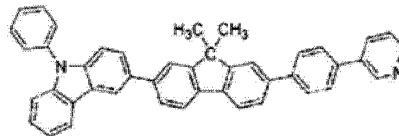
化合物 [5]



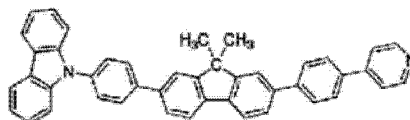
化合物 [6]



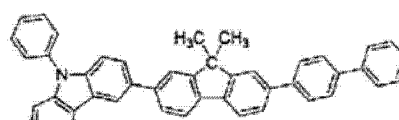
化合物 [7]



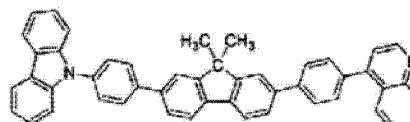
化合物 [8]



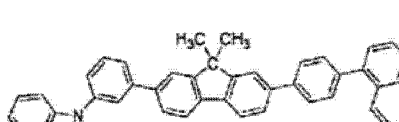
化合物 [9]



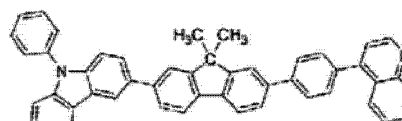
化合物 [10]



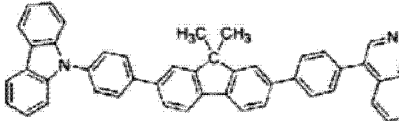
化合物 [11]



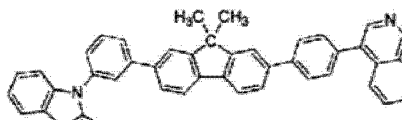
化合物 [12]



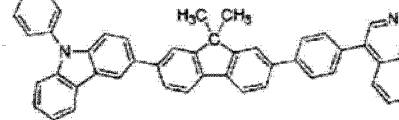
化合物 [13]



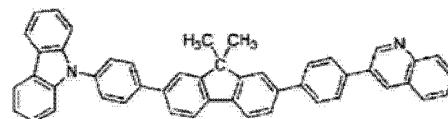
化合物 [14]



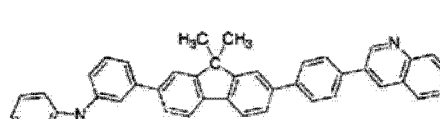
化合物 [15]



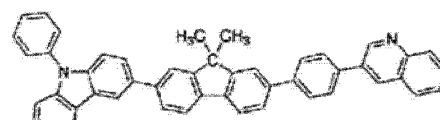
化合物 [16]



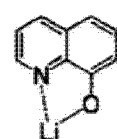
化合物 [17]



化合物 [18]



化合物 [19]



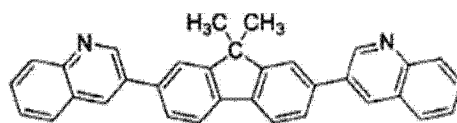
(2E-1)

[0171] 比较例 1 ~ 12

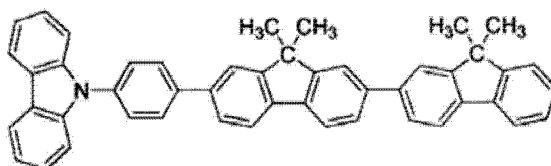
[0172] 使用表 2 所记载的材料作为基质材料、掺杂材料和电子输送层,除此以外,与实施

例 1 同样地操作, 制作发光元件。结果示于表 2 中。另外, 表 1 和表 2 中, 化合物 E-1、E-2、E-3、E-4 为下述所示的化合物。

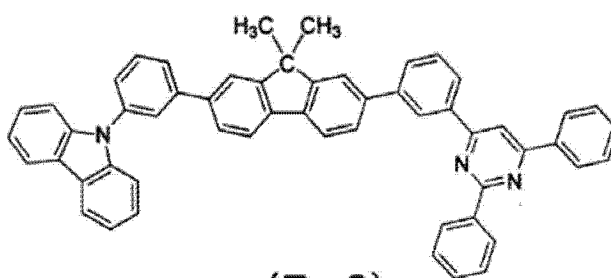
[0173]



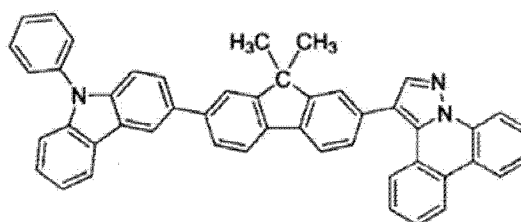
(E-1)



(E-2)



(E-3)



(E-4)

[0174] [表 1]

[0175]

[0176]

	发光材料			电子输送层		阴极	外量子效率 (%)	驱动电压 (V)
	基质材料	掺杂材料	发光色	化合物	供电子性化合物	金属		
实施例 1	H-1	D-1	蓝色	化合物 [1]	氟化锂	Al	5.4	4.7
实施例 2			蓝色	化合物 [1]	无	Al	4.2	5.1
实施例 3			蓝色	化合物 [2]	氟化锂	Al	5.1	4.9
实施例 4			蓝色	化合物 [2]	无	Al	4.0	5.1
实施例 5			蓝色	化合物 [3]	氟化锂	Al	5.1	4.5
实施例 6			蓝色	化合物 [3]	无	Al	4.1	5.2
实施例 7			蓝色	化合物 [4]	氟化锂	Al	5.2	4.6
实施例 8			蓝色	化合物 [4]	无	Al	4.2	5.1
实施例 9			蓝色	化合物 [1]	2E-1	Al	5.9	4.1
实施例 10			蓝色	化合物 [2]	2E-1	Al	5.6	4.3
实施例 11			蓝色	化合物 [3]	2E-1	Al	5.7	4.0
实施例 12			蓝色	化合物 [4]	2E-1	Al	5.8	4.2
实施例 13			蓝色	化合物 [5]	2E-1	Al	5.9	3.9
实施例 14			蓝色	化合物 [6]	2E-1	Al	5.8	4.0
实施例 15			蓝色	化合物 [7]	2E-1	Al	5.8	4.1
实施例 16			蓝色	化合物 [8]	2E-1	Al	5.7	4.0
实施例 17			蓝色	化合物 [9]	2E-1	Al	5.8	4.0
实施例 18			蓝色	化合物 [10]	2E-1	Al	5.9	3.9
实施例 19			蓝色	化合物 [11]	2E-1	Al	5.7	4.1
实施例 20			蓝色	化合物 [12]	2E-1	Al	5.6	4.0

[0177] [表 2]

[0178]

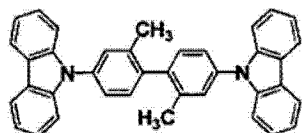
[0179]

	发光材料			电子输送层		阴极	外量子效率 (%)	驱动电压 (V)
	基质材料	掺杂材料	发光色	化合物	供电子性化合物	金属		
实施例 2 1	H-1	D-1	蓝色	化合物[13]	2E-1	Al	5.9	3.9
实施例 2 2			蓝色	化合物[14]	2E-1	Al	5.9	4.1
实施例 2 3			蓝色	化合物[15]	2E-1	Al	5.8	4.2
实施例 2 4			蓝色	化合物[16]	2E-1	Al	5.7	4.0
实施例 2 5			蓝色	化合物[17]	2E-1	Al	5.7	3.9
实施例 2 6			蓝色	化合物[18]	2E-1	Al	5.9	3.9
实施例 2 7			蓝色	化合物[19]	2E-1	Al	5.9	4.0
比较例 1			蓝色	E-1	氟化锂	Al	3.1	6.8
比较例 2			蓝色	E-1	2E-1	Al	4.2	6.2
比较例 3			蓝色	E-1	无	Al	2.8	7.2
比较例 4			蓝色	E-2	氟化锂	Al	3.2	7.0
比较例 5			蓝色	E-2	2E-1	Al	3.9	6.2
比较例 6			蓝色	E-2	无	Al	2.9	7.8
比较例 7			蓝色	E-3	氟化锂	Al	3.0	7.0
比较例 8			蓝色	E-3	2E-1	Al	4.0	6.3
比较例 9			蓝色	E-3	无	Al	2.7	7.7
比较例 10			蓝色	E-4	氟化锂	Al	3.1	6.9
比较例 11			蓝色	E-4	2E-1	Al	3.9	6.3
比较例 12			蓝色	E-4	无	Al	2.7	7.7

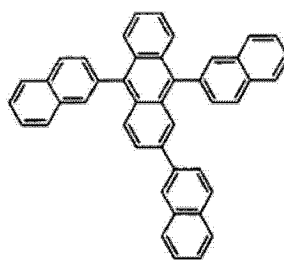
[0180] 实施例 28 ~ 38

[0181] 使用表 3 所记载的材料作为基质材料、掺杂材料和电子输送层,除此以外,与实施例 1 同样地操作,制作发光元件。评价结果示于表 3 中。另外,表 3 中,化合物 H-2 ~ H-8、D-2 ~ D-10 为下述所示的化合物。

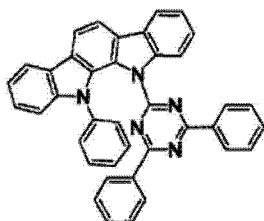
[0182]



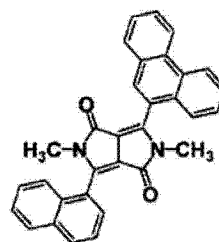
(H-2)



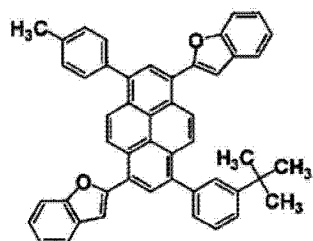
(H-3)



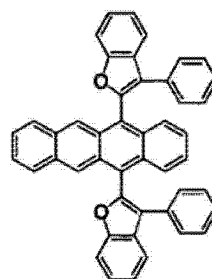
(H-4)



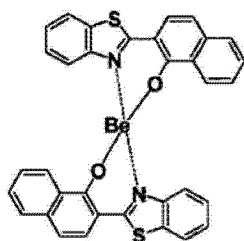
(H-5)



(H-6)

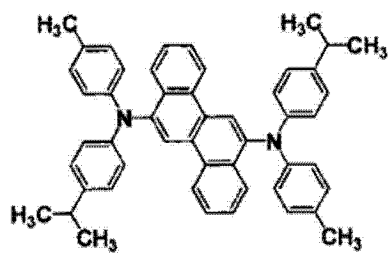


(H-7)

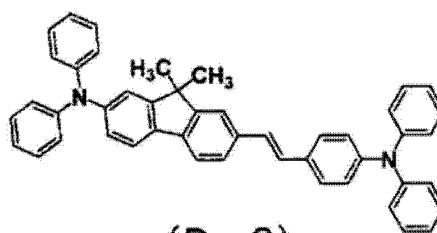


(H-8)

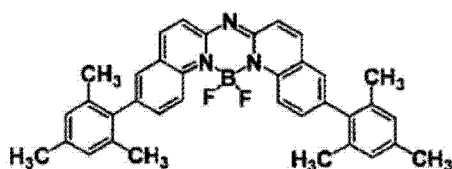
[0183]



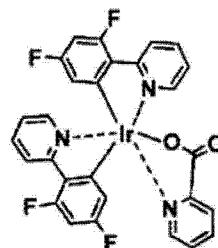
(D-2)



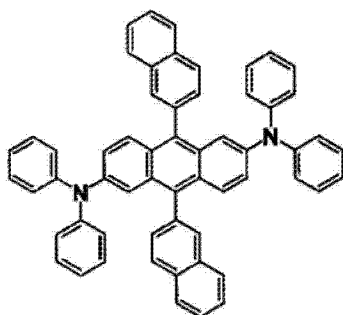
(D-3)



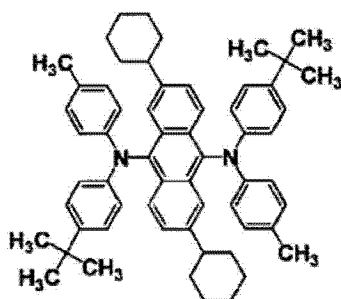
(D-4)



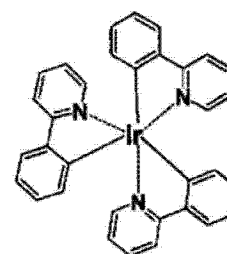
(D-5)



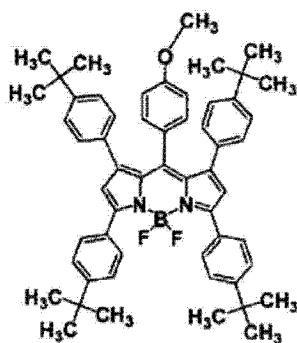
(D-6)



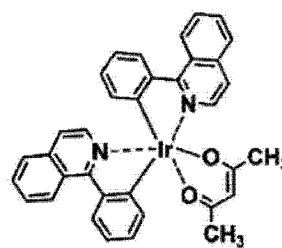
(D-7)



(D-8)



(D-9)



(D-10)

[0184] [表3]

[0185]

[0186]

	发光材料			电子输送层		阴极	外量子效率 (%)	驱动电压 (V)
	基质材料	掺杂材料	发光色	化合物	供电子性化合物	金属		
实施例 28	H-1	D-2	蓝色	化合物[1]	2E-1	Al	5.7	4.3
实施例 29		D-3	蓝色			Al	5.9	4.2
实施例 30		D-4	蓝色			Al	5.6	4.1
实施例 31	H-2	D-5	蓝色			Al	7.4	4.8
实施例 32	H-3	D-6	绿色	化合物[1]	2E-1	Al	7.5	4.3
实施例 33		D-7	绿色			Al	7.4	4.4
实施例 34	H-4	D-8	绿色			Al	12.0	5.2
实施例 35	H-5	D-9	红色	化合物[1]	2E-1	Al	5.1	4.5
实施例 36	H-6		红色			Al	5.9	4.4
实施例 37	H-7		红色			Al	6.1	4.5
实施例 38	H-8	D-10	红色			Al	11.8	5.0

[0187] 实施例 39 ~ 46、比较例 13 ~ 20

[0188] 使用表 4 所记载的材料作为基质材料和掺杂材料以及使用三(8-羟基喹啉)铝(Alq)作为电子输送层,除此以外,与实施例 1 同样地操作,制作发光元件。评价结果示于表 4 中。

[0189] [表 4]

[0190]

[0191]

	发光材料			电子输送层	阴极	外量子效率 (%)	驱动电压 (V)
	基质材料	掺杂材料	发光色	化合物	金属		
实施例39	化合物[1]	D-1	蓝	Alq	Al	5.0	4.8
实施例40	化合物[2]		蓝		Al	4.8	4.9
实施例41	化合物[3]		蓝		Al	4.9	5.0
实施例42	化合物[4]		蓝		Al	5.0	4.7
比较例13	E-1		蓝		Al	3.2	6.5
比较例14	E-2		蓝		Al	3.1	6.9
比较例15	E-3		蓝		Al	2.9	7.0
比较例16	E-4		蓝		Al	3.0	6.8
实施例43	化合物[1]	D-8	绿		Al	5.5	5.0
实施例44	化合物[2]		绿		Al	6.1	5.1
实施例45	化合物[3]		绿		Al	5.8	5.1
实施例46	化合物[4]		绿		Al	6.1	5.2
比较例17	E-1		绿		Al	2.8	7.0
比较例18	E-2		绿		Al	2.9	6.9
比较例19	E-3		绿		Al	2.8	7.1
比较例20	E-4		绿		Al	2.8	6.9

[0192] 产业可利用性

[0193] 本发明提供能够兼具高发光效率 and 低驱动电压的有机薄膜发光元件的发光元件材料以及使用该发光元件材料的发光元件。本发明的发光元件材料可以优选用于发光元件的电子输送层或发光层。

专利名称(译)	发光元件材料及发光元件		
公开(公告)号	CN103534832A	公开(公告)日	2014-01-22
申请号	CN201280023167.9	申请日	2012-05-11
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	市桥泰宜 长尾和真 富永刚		
发明人	市桥泰宜 长尾和真 富永刚		
IPC分类号	H01L51/50 C07D401/10 C09K11/06		
CPC分类号	C07D401/10 C07D401/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/5072 C07D403/10 C07D405/14 C07D409/14 C07D417/10 C07D471/04 C09K2211/1037 C09K2211/1051		
代理人(译)	段承恩 田欣		
优先权	2011110042 2011-05-17 JP		
其他公开文献	CN103534832B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供通过含有具有芴骨架、咔唑基和包含受电子性氮的芳香族杂环基的特定的化合物的发光元件材料，从而能够实现兼具高发光效率和低驱动电压的有机薄膜发光元件的发光元件材料及使用该发光元件材料的发光元件。

