



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104428916 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201380035572. 7

C07D 471/04(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 03

C09K 11/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

2012-151040 2012. 07. 05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/068242 2013. 07. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/007287 JA 2014. 01. 09

(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 田中大作 池田武史

新井猛 池田笃 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)

权利要求书4页 说明书43页

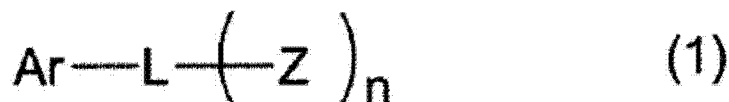
(54) 发明名称

发光元件材料及发光元件

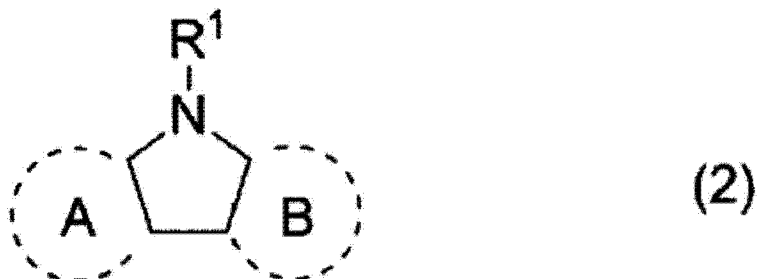
(57) 摘要

本发明的目的是提供发光效率、驱动电压、耐久寿命全部被改善了的有机薄膜发光元件,本发明的发光元件材料的特征在于,具有包含荧蒽骨架的特定的化合物。

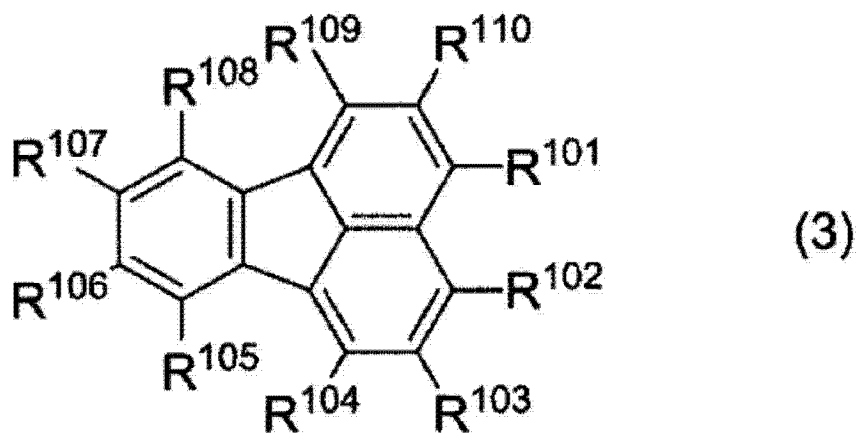
1. 一种发光元件材料,其特征在于,具有下述通式 (1) 所示的化合物,



式中,Z 由下述通式 (2) 表示,Ar 由下述通式 (3) 表示,L 为单键、取代或未取代的亚芳基、或者取代或未取代的杂亚芳基,n 为 1 或 2,当 n 为 2 时 2 个 Z 可以相同也可以不同,

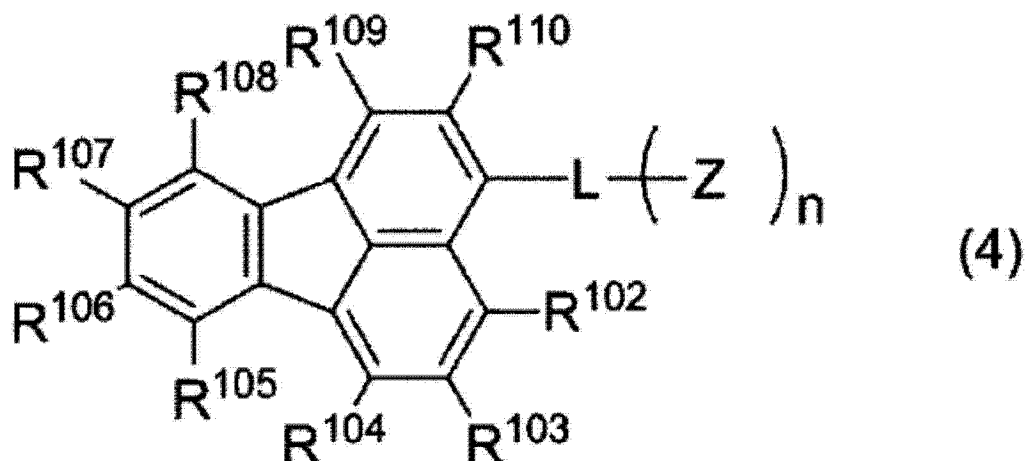


式中,环 A 和环 B 各自表示取代或未取代的苯环、取代或未取代的稠合芳香族烃环、取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环,其中,构成环 A 和环 B 的至少 1 个原子为受电子性氮,环 A 和环 B 被取代了的情况下的取代基、以及 R¹ 各自选自烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基和  $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^2\text{R}^3$ , R¹ 可以为氢, R² 和 R³ 为芳基或杂芳基,此外 R² 和 R³ 可以缩合而形成环,其中,在 R¹、环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接,当 n 为 2 时 2 个 Z 与 L 连接的位置分别可以相同也可以不同,



式中, R¹⁰¹ ~ R¹¹⁰ 分别可以相同也可以不同,选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基和氨基甲酰基, R¹⁰¹ ~ R¹¹⁰ 中相邻的取代基彼此可以形成环,其中,不形成苯环,此外,在 R¹⁰¹ ~ R¹¹⁰ 中的任一个位置与 L 连接。

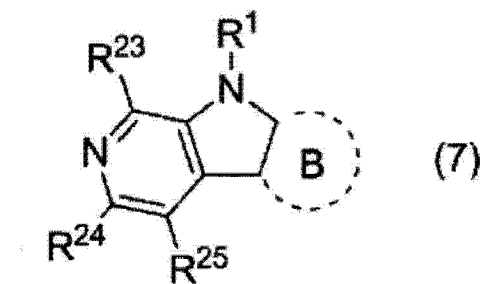
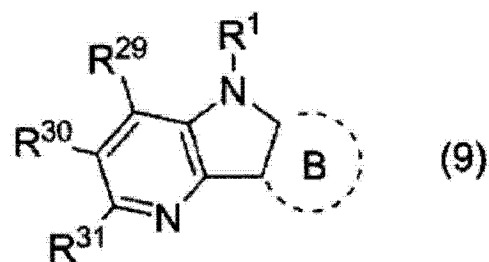
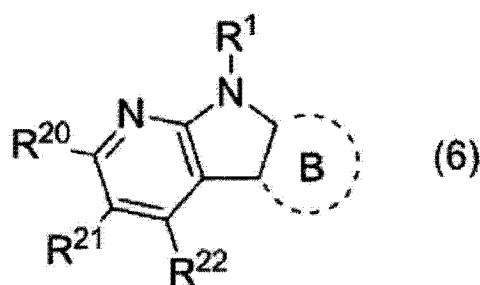
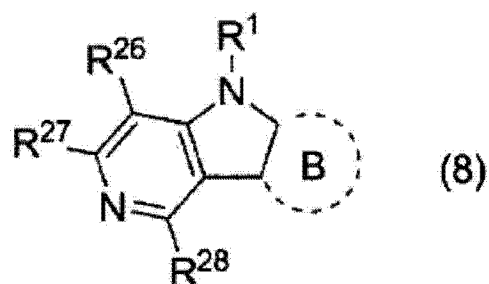
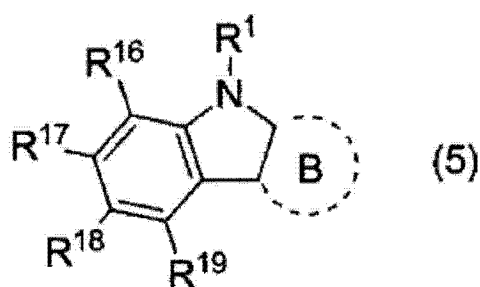
2. 根据权利要求 1 所述的发光元件材料,所述通式 (1) 所示的化合物为下述通式 (4) 所示的化合物,



式中,  $R^{102} \sim R^{110}$  分别可以相同也可以不同, 选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基和氨基甲酰基,  $R^{102} \sim R^{110}$  中相邻的取代基彼此可以形成环, 其中, 不形成苯环, L、Z 和 n 与所述通式 (1) 同样。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光元件材料, n 为 1。

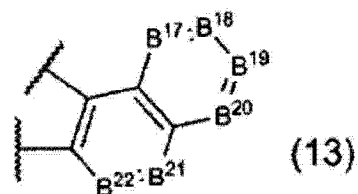
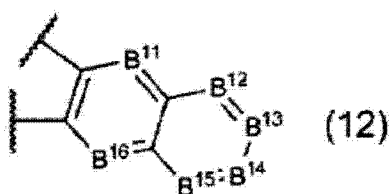
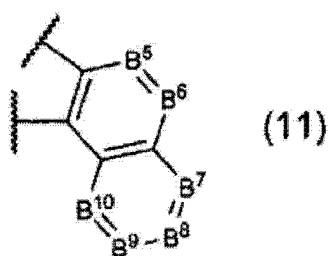
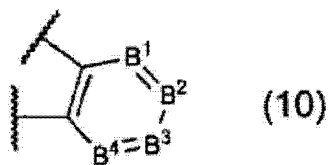
4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的发光元件材料, Z 为下述通式 (5) ~ (9) 的任一通式所示的基团,



式中, 环 B 表示取代或未取代的苯环、取代或未取代的稠合芳香族烃环、取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环, 其中, 在通式 (5) 的情况下, 环 B

为取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环,并且,构成环B的至少1个原子为受电子性氮,环B被取代了的情况下的取代基以及 $R^1$ 与所述通式(2)同样, $R^{16} \sim R^{31}$ 各自选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基、氨基甲酰基和 $-P(=O)R^2R^3$ ,其中,在通式(5)的情况下,在 $R^1$ 、 $R^{16} \sim R^{19}$ 、环B中的任一位置与L连接,在通式(6)的情况下,在 $R^1$ 、 $R^{20} \sim R^{22}$ 、环B中的任一位置与L连接,在通式(7)的情况下,在 $R^1$ 、 $R^{23} \sim R^{25}$ 、环B中的任一位置与L连接,在通式(8)的情况下,在 $R^1$ 、 $R^{26} \sim R^{28}$ 、环B中的任一位置与L连接,在通式(9)的情况下,在 $R^1$ 、 $R^{29} \sim R^{31}$ 、环B中的任一位置与L连接,当n为2时2个Z可以相同也可以不同。

5. 根据权利要求4所述的发光元件材料,环B为下述通式(10)~(13)的任一通式所示的结构,



式中, $B^1 \sim B^{22}$ 表示 $C-R^{32}$ 或N,其中,在Z为通式(5)所示的基团的情况下,环B所包含的 $B^k$ 的至少1个为受电子性氮,其中 $k = 1 \sim 22$ , $B^1 \sim B^{22}$ 被取代了的情况下的取代基与所述通式(2)同样, $R^{32}$ 各自选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基、氨基甲酰基和 $-P(=O)R^2R^3$ 。

6. 根据权利要求1~4的任一项所述的发光元件材料,在Z由通式(2)表示的情况下,在环A和环B中的任一位置与L连接,在Z由通式(5)表示的情况下,Z在 $R^{16} \sim R^{19}$ 、环B中的任一位置与L连接,在Z由通式(6)表示的情况下,Z在 $R^{20} \sim R^{22}$ 、环B中的任一位置与L连接,在Z由通式(7)表示的情况下,Z在 $R^{23} \sim R^{25}$ 、环B中的任一位置与L连接,在Z由通式(8)表示的情况下,Z在 $R^{26} \sim R^{28}$ 、环B中的任一位置与L连接,在Z由通式(9)表示的情况下,Z在 $R^{29} \sim R^{31}$ 、环B中的任一位置与L连接。

7. 一种发光元件,其特征在于,是在阳极与阴极之间存在有机层,通过电能进行发光的发光元件,所述有机层中含权利要求1~6的任一项所述的发光元件材料。

8. 根据权利要求7所述的发光元件,所述有机层包含电子输送层,所述权利要求1~6的任一项所述的发光元件材料包含于所述电子输送层。

9. 根据权利要求8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。

10. 根据权利要求9所述的发光元件,其特征在于,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。

11. 根据权利要求 10 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。

12. 根据权利要求 7 ~ 11 的任一项所述的发光元件,在阳极与阴极之间进一步包含空穴输送层,所述空穴输送层含有具有卟啉骨架的材料。

13. 根据权利要求 12 所述的发光元件,所述具有卟啉骨架的材料为卟啉多聚体。

## 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使用于该发光元件的材料。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] 近年来活跃地进行着由阴极注入的电子与由阳极注入的空穴在被两极夹着的有机荧光体内再结合时发光这样的有机薄膜发光元件的研究。该发光元件的特征在于,薄型并且能够实现低驱动电压下的高亮度发光,能够通过选择荧光材料来进行多色发光,因此备受关注。

[0003] 该研究由コダック社の C. W. Tang 等人揭示出有机薄膜元件高亮度地发光而一直以来进行了大量实用化研究,有机薄膜发光元件在便携电话的主显示器等中采用等实用化平稳进展。然而,技术上的课题仍然多,其中兼顾元件的高效率化和长寿命化是大的课题之一。

[0004] 对于有机薄膜发光元件,需要满足发光效率的提高、驱动电压的降低、耐久性的提高。其中,兼顾发光效率和耐久寿命成为大的课题。例如,为了提高发光效率以及耐久寿命,开发了具有荧蒽骨架、含氮杂环的材料(例如,参照专利文献 1~3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:国际公开第 2010/114264 号

[0008] 专利文献 2:国际公开第 2007/100010 号

[0009] 专利文献 3:国际公开第 2004/053019 号

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

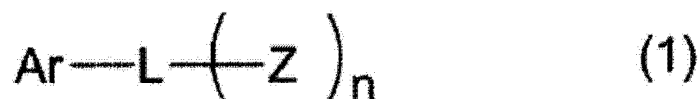
[0011] 然而,在以往的技术中,充分地降低元件的驱动电压是困难的,此外即使可以降低驱动电压,元件的发光效率、耐久寿命也不充分。这样,高发光效率、低驱动电压、以及耐久寿命也兼顾的技术仍未发现。

[0012] 本发明的目的在于解决这样的现有技术的问题,提供发光效率、驱动电压、耐久寿命全部改善了有机薄膜发光元件。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明为一种发光元件材料,其特征在于,具有下述通式(1)所示的化合物。

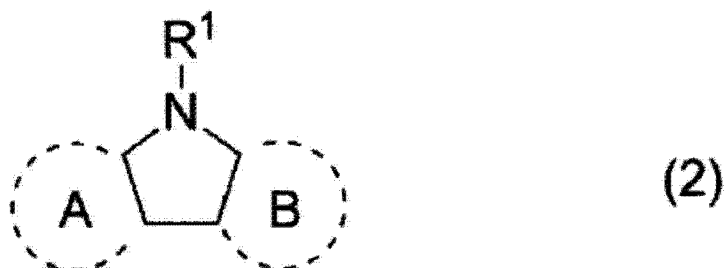
[0015]



[0016] 式中,Z 由下述通式(2)表示,Ar 由下述通式(3)表示。L 为单键、取代或未取代

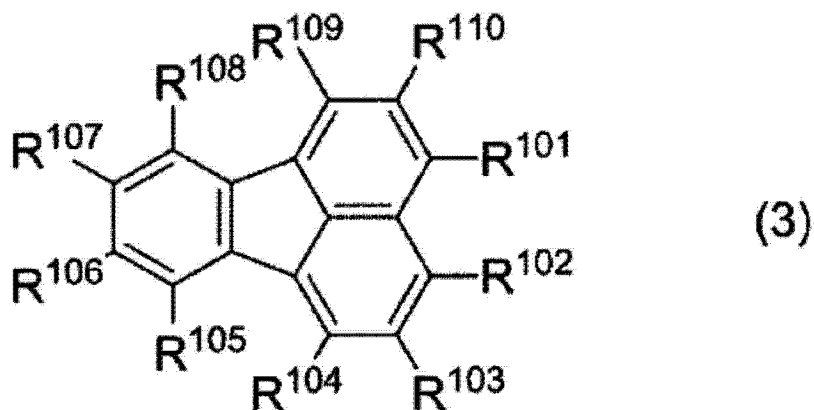
的亚芳基、或者取代或未取代的杂亚芳基。 $n$  为 1 或 2。当  $n$  为 2 时 2 个  $Z$  可以相同也可以不同。

[0017]



[0018] 式中, 环 A 和环 B 各自表示取代或未取代的苯环、取代或未取代的稠合芳香族烃环、取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环。其中, 构成环 A 和环 B 的至少 1 个原子为受电子性氮。环 A 和环 B 被取代了的情况下的取代基、以及  $R^1$  各自选自烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基、氨基甲酰基和  $-P(=O)R^2R^3$ 。 $R^1$  可以为氢。 $R^2$  和  $R^3$  为芳基或杂芳基。此外  $R^2$  和  $R^3$  可以缩合而形成环。其中, 在  $R^1$ 、环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接。当  $n$  为 2 时 2 个  $Z$  与 L 连接的位置分别可以相同也可以不同。)

[0019]



[0020] 式中,  $R^{101} \sim R^{110}$  分别可以相同也可以不同, 选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基和氨基甲酰基。 $R^{101} \sim R^{110}$  中相邻的取代基彼此可以形成环。其中, 不形成苯环。此外, 在  $R^{101} \sim R^{110}$  中的任一个位置与 L 连接。

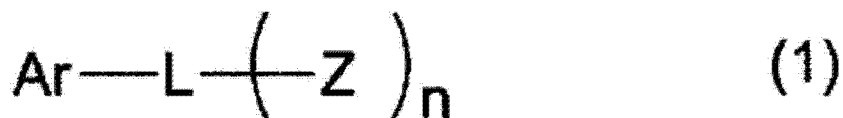
[0021] 发明的效果

[0022] 通过本发明, 可以提供兼顾了发光效率、驱动电压、耐久寿命的有机薄膜发光元件。

### 具体实施方式

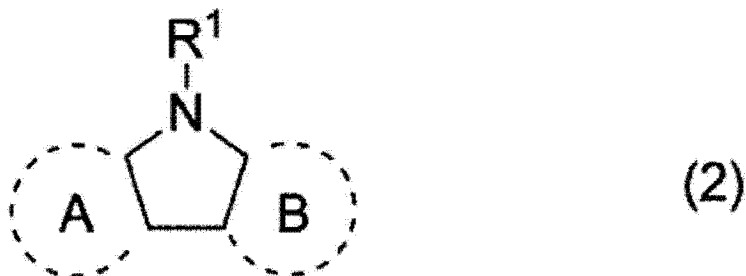
[0023] 对通式 (1) 所示的化合物进行详细地说明。

[0024]



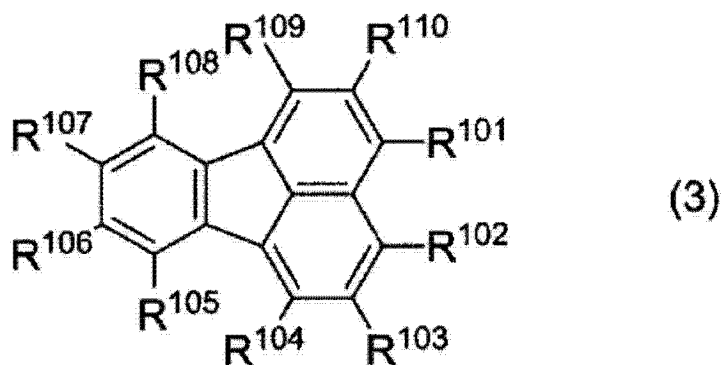
[0025] 式中, Z 由下述通式 (2) 表示, Ar 由下述通式 (3) 表示。L 为单键、取代或未取代的亚芳基、或者取代或未取代的杂亚芳基。n 为 1 或 2。在 n 为 2 时 2 个 Z 可以相同也可以不同。

[0026]



[0027] 式中, 环 A 和环 B 各自表示取代或未取代的苯环、取代或未取代的稠合芳香族烃环、取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环。其中, 构成环 A 和环 B 的至少 1 个原子为受电子性氮。环 A 和环 B 被取代了的情况下的取代基、以及 R¹ 各自选自烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基、氨基甲酰基和  $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^2\text{R}^3$ 。R¹ 可以为氢。R² 和 R³ 为芳基或杂芳基。此外 R² 和 R³ 可以缩合而形成环。其中, 在 R¹、环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接。n 为 2 时, 2 个 Z 与 L 连接的位置分别可以相同也可以不同。

[0028]



[0029] 式中, R¹⁰¹ ~ R¹¹⁰ 分别可以相同也可以不同, 选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基和氨基甲酰基。R¹⁰¹ ~ R¹¹⁰ 中相邻的取代基彼此可以形成环。其中, 不形成苯环。此外, 在 R¹⁰¹ ~ R¹¹⁰ 中的任一个位置与 L 连接。

[0030] 上述全部基团中, 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, 它们可以具有取代基也可以不具有取代基。被取代了的情况下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, 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,它们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,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、环状酰胺等环内具有碳以外的原子的脂肪族环,它们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,优选为 2 以上 20 以下的范围。

[0033] 所谓链烯基,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,它们可以具有取代基也可以不具有取代基。链烯基的碳原子数没有特别限定,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,它们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,它们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,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,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置换成硫原子的基团。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,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,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置换成硫原子的基团。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,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、茈基、荧蒽基等芳香族烃基。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,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、蔡啶基、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、吡啶基等在环内具有一个或多个除了碳以外的原子的环状芳香族基,它们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,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、氧基羰基、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,这些取代基可以进一步被取代。

[0044] 所谓亚芳基,表示由苯基、萘基、联苯基等芳香族烃基衍生的 2 价或 3 价的基团,它们可以具有取代基也可以不具有取代基。在通式 (1) 的 L 为亚芳基的情况下,核碳原子数优选为 6 以上 30 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、1, 3- 亚苯基。

[0045] 所谓杂亚芳基, 表示由吡啶基、喹啉基、嘧啶基、吡嗪基、蔡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基等在环内具有一个或多个除了碳以外的原子的芳香族基衍生的 2 价或 3 价的基团, 它们可以具有取代基也可以不具有取代基。杂亚芳基的碳原子数没有特别限定, 优选为 2 ~ 30 的范围。

[0046] 所谓稠合芳香族烃环, 可举出例如, 萘环、蒽环、蒽环、菲环、芘环、~~蒹~~环、并四苯环、苯并 [9, 10] 菲环、二氢萘环、晕苯环、芴环、荧蒽环、并四苯环、并五苯环、茈环、戊芬环、苝环、皮蒽环、二苯并 [cd, jk] 芘 (アンスラアントレン) 环等。此外, 上述稠合芳香族烃环可以具有取代基。

[0047] 所谓单环芳香族杂环, 可举出呋喃环、噻吩环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、~~噁~~二唑环、三唑环、咪唑环、吡唑环、噻唑环等。此外, 上述单环芳香族杂环可以具有取代基。

[0048] 所谓稠合芳香族杂环, 可举出例如, 喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环、苯并咪唑环、吲哚环、苯并咪唑环、苯并噻唑环、苯并~~噁~~唑环、喹喔啉环、喹唑啉环、酞嗪环、咪唑环、咪唑环、二氮杂咪唑环 (表示构成咪唑环的烃环的碳原子的一个进一步被氮原子置换了的环) 等。此外, 上述稠合芳香族杂环可以具有取代基。

[0049] 在上述通式 (1) 所示的化合物中, L 为单键、取代或未取代的亚芳基、或者取代或未取代的杂亚芳基。上述通式 (2) 所示的 Z 在 R<sup>1</sup>、环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接。上述通式 (2) 所示的 Z 优选在环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接。

[0050] 在 R<sup>1</sup>、环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接是指如下情况。首先, 所谓在 R<sup>1</sup> 的位置与 L 连接, 是指 R<sup>1</sup> 所连接的氮原子与 L 直接结合。此外, 所谓在环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接, 是指例如如果环 A 为苯环, 则构成该苯环的碳原子的任一个与 L 直接结合。

[0051] L 没有特别限定, 优选为单键或者取代或未取代的亚芳基。通过 L 为单键或者取代或未取代的亚芳基, 从而共轭扩大, 表现高载流子迁移率和高受电子性。其结果是能够实现发光元件的低电压驱动, 可以提高发光效率。

[0052] L 没有特别限定, 优选为取代或未取代的亚芳基。通过 L 为取代或未取代的亚芳基, 从而共轭进一步扩大, 表现高载流子迁移率和高受电子性。其结果是能够实现发光元件的低电压驱动, 可以提高发光效率。此外, 可以降低结晶性、提高玻璃化转变温度, 由于膜的稳定性提高, 因此在用于发光元件的情况下, 能够提高寿命。

[0053] 本发明的发光元件材料中, n 为 1 或 2。即, 通式 (1) 所示的化合物具有 1 个或 2 个由 Z 所示的基团, 由此, 结晶性降低, 玻璃化转变温度提高, 因此膜的稳定性提高。n 优选为 1。通过 n 为 1, 升华性、蒸镀稳定性提高。

[0054] 本发明的发光元件材料具有荧蒽骨架。荧蒽骨架具有 5  $\pi$  电子系的 5 元环结构。5  $\pi$  电子系的 5 元环结构中, 如果 1 个电子进入 (被还原), 则成为 6  $\pi$  电子系, 发生芳香族稳定化 (休克尔规则)。因此, 5  $\pi$  电子系的 5 元环结构显示高电子亲和性, 本发明的荧蒽骨架也具备高电子亲和性。一般而言作为有名的缩环芳香族骨架的蒽、芘不具有 5  $\pi$  电子系的 5 元环结构, 因此没有由还原带来的芳香族稳定化所引起的电子亲和性的增大, 这些现象为具有 5  $\pi$  电子系的 5 元环结构的骨架特有的性质。因此在将本发明的发光元件材料

用于发光元件的情况下,例如用于电子输送层的情况下,可以显示从电极的良好的电子注入性,降低发光元件的驱动电压。其结果是可以提高发光元件的发光效率。此外,也有助于发光元件的长寿命化。

[0055] 此外,荧蒽骨架具有高平面性,分子彼此好地重叠,因此具有高电荷输送性。因此在将本发明的发光元件材料用于构成发光元件的任一层的的情况下,可以高效地输送由阴极产生的电子、由阳极产生的空穴,因此可以降低元件的驱动电压。其结果是可以提高发光元件的发光效率。此外,也有助于发光元件的长寿命化。

[0056] 此外,荧蒽骨架对电荷的稳定性高,可以顺利地重复进行利用电子的还原、利用空穴的氧化。在将本发明的发光元件材料用于发光元件的情况下,能够提高寿命。

[0057] 上述通式(2)所示的Z中,构成环A和环B的至少1个原子为受电子性氮。这里,所谓受电子性氮,表示在与相邻原子之间形成多重键的氮原子。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,具有受电子性氮的Z具有高电子亲和性。因此在将本发明的发光元件材料用于发光层、电子输送层的情况下,可以显示从电极的良好的电子注入性,降低发光元件的驱动电压。其结果是可以提高发光元件的发光效率。此外,也有助于发光元件的长寿命化。

[0058] 在Z所示的基团中,构成环A和环B的受电子性氮优选为1个。Z所示的基团中,如果构成环A和环B的受电子性氮为1个,则在用于电子输送层的情况下,可以兼顾从电极的电子注入性和向发光层的电子注入性,因此可以降低发光元件的驱动电压。其结果是可以提高发光元件的发光效率。另一方面,如果受电子性氮成为2个以上,则有时在发光元件中向发光层的电子注入性有时变差,驱动电压变高,发光效率降低。

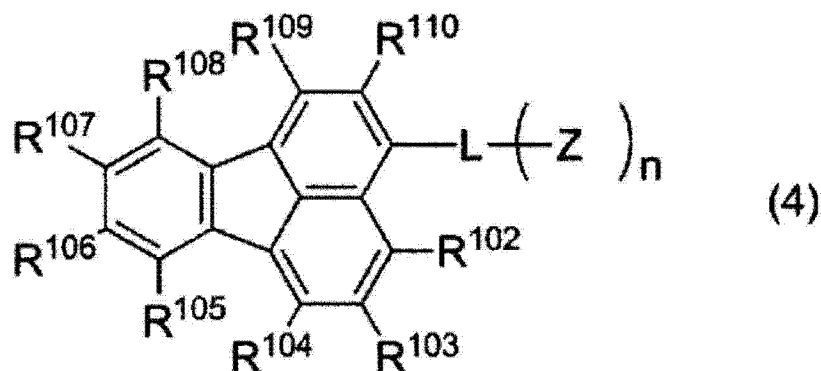
[0059] 此外,Z所示的基团具有给电子性氮。这里,所谓给电子性氮,表示与相邻原子之间的结合全部为单键的氮原子。Z所示的基团中, $R^1$ 所结合的氮原子相当于给电子性氮。给电子性氮对空穴的稳定性高,可以顺利地反复进行利用空穴的氧化。由此在将本发明的发光元件材料用于空穴输送层的情况下,能够提高寿命。

[0060] 此外,本发明的发光元件材料通过具有Z的基团,从而升华性、蒸镀稳定性和结晶性降低、由高玻璃化转变温度带来的膜的稳定性提高。由此,在将本发明的通式(1)所示的化合物用于发光元件的情况下,能够提高寿命。

[0061] 由以上可知,本发明的发光元件材料通过在分子中具有荧蒽骨架和Z所示的基团,从而兼具高电子注入输送性、电化学稳定性、良好的升华性、良好的蒸镀稳定性、良好的膜质、高玻璃化转变温度。通过这些,在将本发明的发光元件材料用于构成发光元件的任一层的的情况下,能够实现兼顾高发光效率、低驱动电压和耐久寿命的有机薄膜发光元件。

[0062] 通式(1)所示的化合物优选为下述通式(4)所示的化合物。通式(4)所示的化合物为荧蒽骨架的3位被含有Z的取代基取代了的化合物。在荧蒽衍生物中,如果3位被芳香族性的取代基取代,则荧蒽骨架的电子状态大幅变化,共轭有效率地扩张,因此电荷输送性提高。其结果是可以使发光元件以更电压驱动,可以使发光效率进一步提高。进一步,由于共轭扩大,因此对电荷的稳定性也提高。其结果是在将本发明的通式(4)所示的化合物用于发光元件的情况下,能够进一步提高寿命。

[0063]



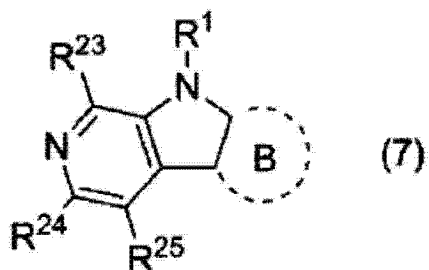
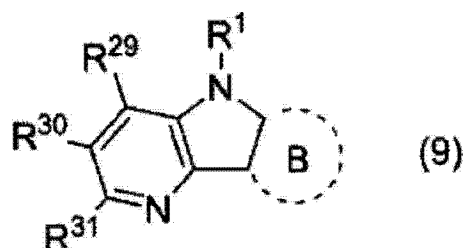
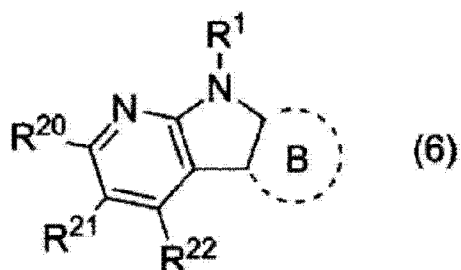
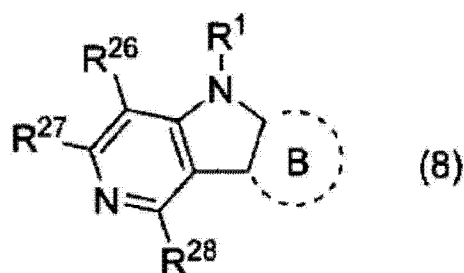
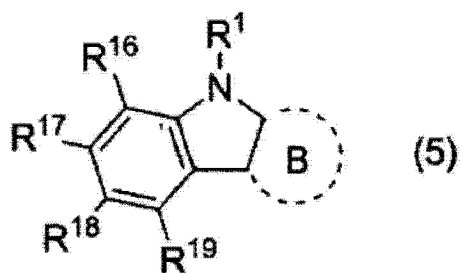
[0064] 通式(4)中的 $R^{102} \sim R^{110}$ 分别可以相同也可以不同,选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基和氨基甲酰基。 $R^{102} \sim R^{110}$ 中相邻的取代基彼此可以形成环。其中,不形成苯环。L、Z和n与上述通式(1)同样。

[0065] 关于通式(4)中的 $R^{102} \sim R^{110}$ ,在上述之中优选选自氢、烷基、环烷基、芳基、杂芳基和卤素。通过 $R^{102} \sim R^{110}$ 选自氢、烷基、环烷基、芳基、杂芳基和卤素,从而玻璃化转变温度变高,薄膜稳定性进一步提高。此外,由于是即使在高温下也不易分解的取代基,因此耐热性进一步提高。进一步,如果为芳基、杂芳基,则共轭扩大,因此电化学变得更稳定,且电荷输送性提高。

[0066] n优选为1。通过n为1,从而升华性、蒸镀稳定性进一步提高。

[0067] Z优选为下述通式(5)~(9)的任一通式所示的基团。如果Z为下述通式(5)~(9)的任一通式所示的基团,则可以表现高电子迁移率和高受电子性,进一步降低发光元件的驱动电压。其结果是可以提高发光元件的发光效率。此外,也有助于发光元件的进一步寿命化。

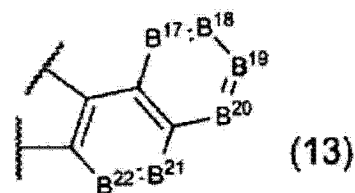
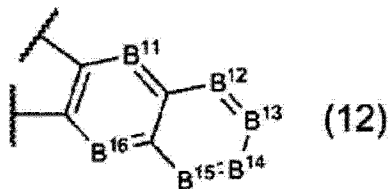
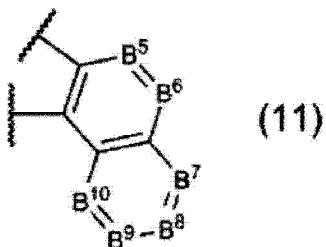
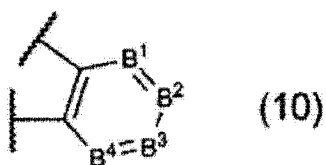
[0068]



[0069] 式中, 环 B 表示取代或未取代的苯环、取代或未取代的稠合芳香族烃环、取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环。其中, 在通式 (5) 的情况下, 环 B 为取代或未取代的单环芳香族杂环、或者取代或未取代的稠合芳香族杂环, 并且, 构成环 B 的至少 1 个原子为受电子性氮。环 B 被取代了的情况下的取代基、以及  $R^1$  与上述通式 (2) 同样。 $R^{16} \sim R^{31}$  各自选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、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、氧基羰基、氨基甲酰基和  $-P(=O)R^2R^3$ 。然而, 在通式 (5) 的情况下, 在  $R^1, R^{16} \sim R^{19}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在通式 (6) 的情况下, 在  $R^1, R^{20} \sim R^{22}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在通式 (7) 的情况下, 在  $R^1, R^{23} \sim R^{25}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在通式 (8) 的情况下, 在  $R^1, R^{26} \sim R^{28}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在通式 (9) 的情况下, 在  $R^1, R^{29} \sim R^{31}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接。

[0070] 环 B 优选为下述通式 (10) ~ (13) 的任一通式所示的结构。如果环 B 为下述通式 (10) ~ (13) 的任一通式所示的结构, 则表现高载流子迁移率和高受电子性。其结果是能够实现发光元件的进一步低电压驱动, 可以进一步提高发光效率。此外, 升华性、蒸镀稳定性和由结晶性的降低、高玻璃化转变温度带来的膜的稳定性进一步提高。

[0071]



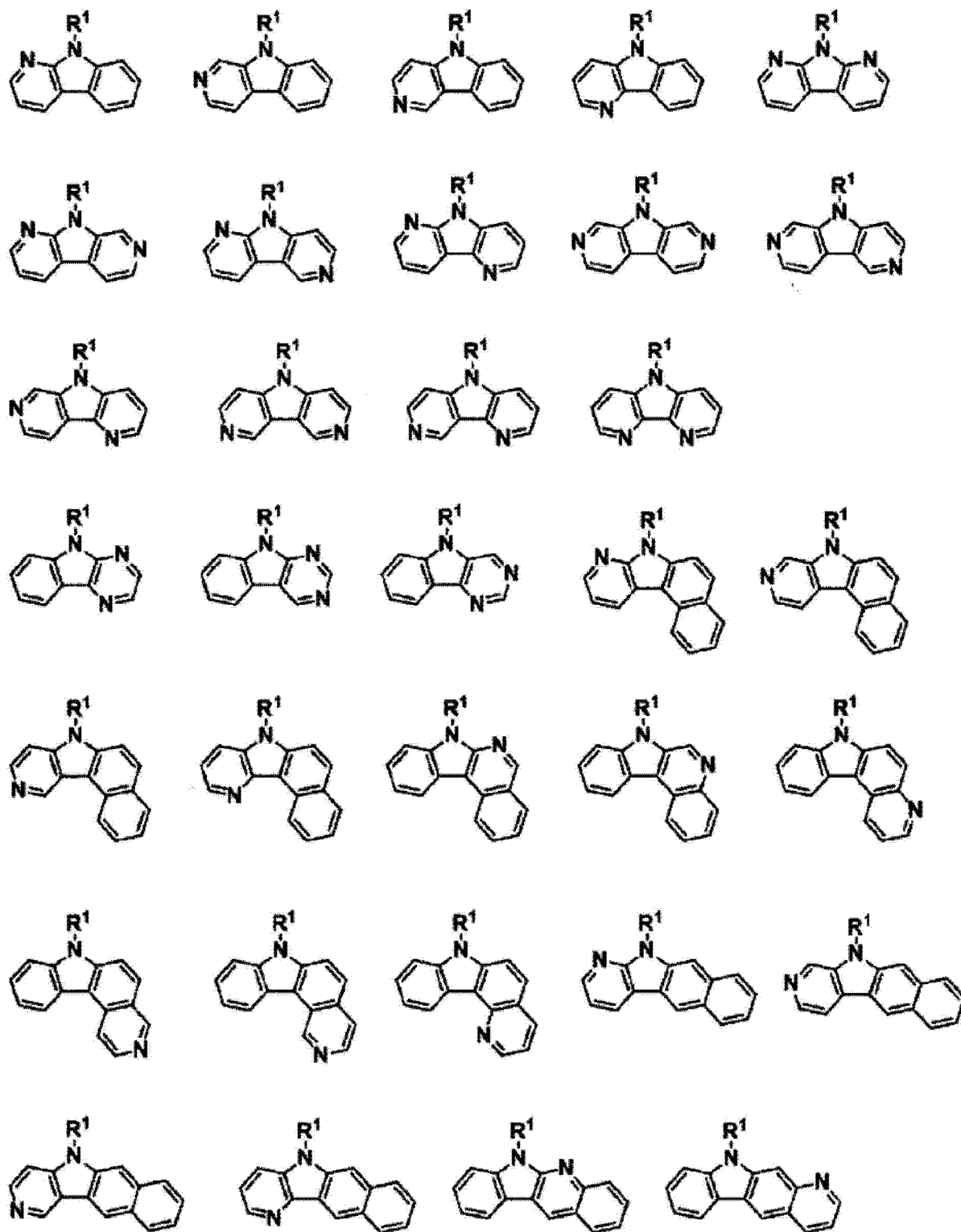
[0072] 式中,  $B^1 \sim B^{22}$  表示  $C-R^{32}$  或 N。其中, 在 Z 为通式 (5) 所示的基团的情况下, 环 B 所包含的  $B^k$  ( $k = 1 \sim 22$ ) 的至少 1 个为受电子性氮。 $B^1 \sim B^{22}$  被取代了的情况下的取代基与上述通式 (2) 同样。 $R^{32}$  各自选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基和  $-P(=O)R^2R^3$ 。

[0073] 环 B 没有特别限定, 更优选为通式 (11) ~ (13) 的任一通式所示的结构。通过环 B 为通式 (11) ~ (13) 的任一通式所示的结构, 从而共轭进一步扩大, 表现高载流子迁移率和高受电子性。其结果是能够实现发光元件的进一步低电压驱动, 可以进一步提高发光效率。

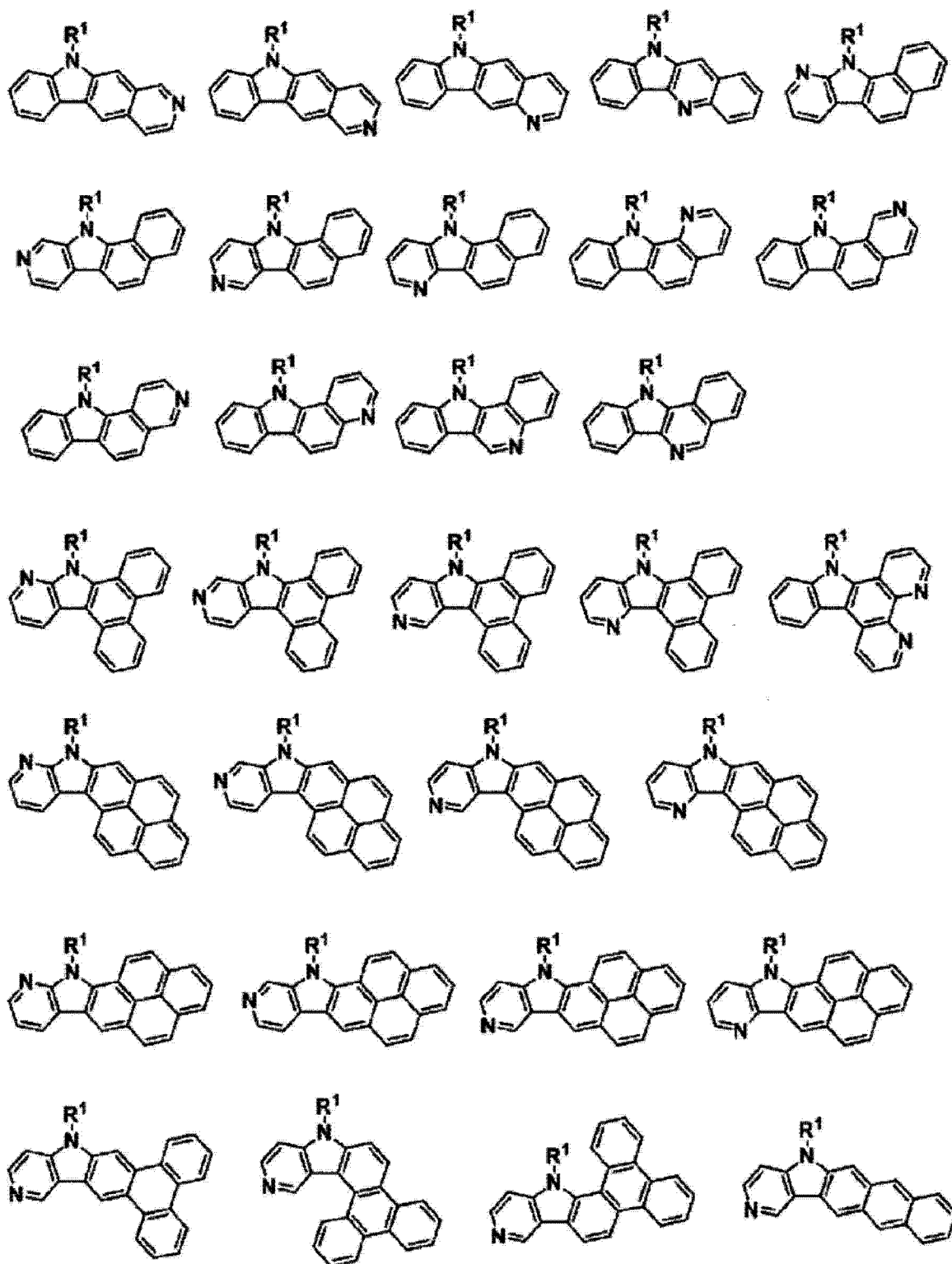
[0074] 如上所述, 在 Z 由通式 (2) 表示的情况下, 优选 Z 在环 A 和环 B 中的任一位置与 L 连接, 而且, 在 Z 由通式 (5) 表示的情况下, 优选 Z 在  $R^{16} \sim R^{19}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在 Z 由通式 (6) 表示的情况下, 优选 Z 在  $R^{20} \sim R^{22}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在 Z 由通式 (7) 表示的情况下, 优选 Z 在  $R^{23} \sim R^{25}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在 Z 由通式 (8) 表示的情况下, 优选 Z 在  $R^{26} \sim R^{28}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接, 在 Z 由通式 (9) 表示的情况下, 优选 Z 在  $R^{29} \sim R^{31}$ 、环 B 中的任一位置与 L 连接。通过这样与 L 连接, 从而可以适度地调整荧蒽骨架的电子亲和力。其结果是向发光层的电子注入的容易性进一步提高, 因此能够使发光元件以更低电压驱动。

[0075] 作为 Z 所示的基团, 没有特别限定, 具体而言, 可举出以下那样的通式。这里  $R^1$  与上述通式 (2) 同样。

[0076]

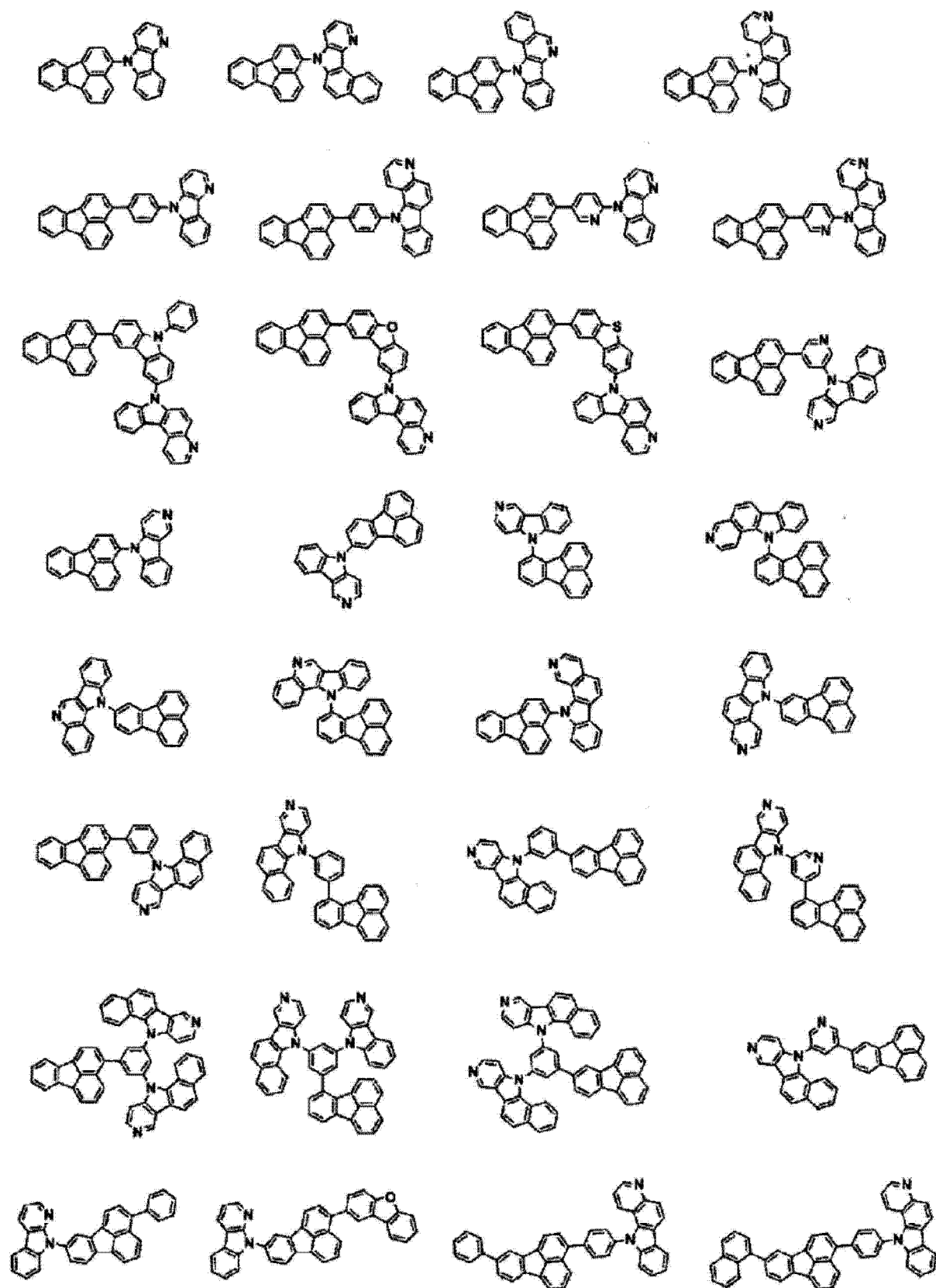


[0077]

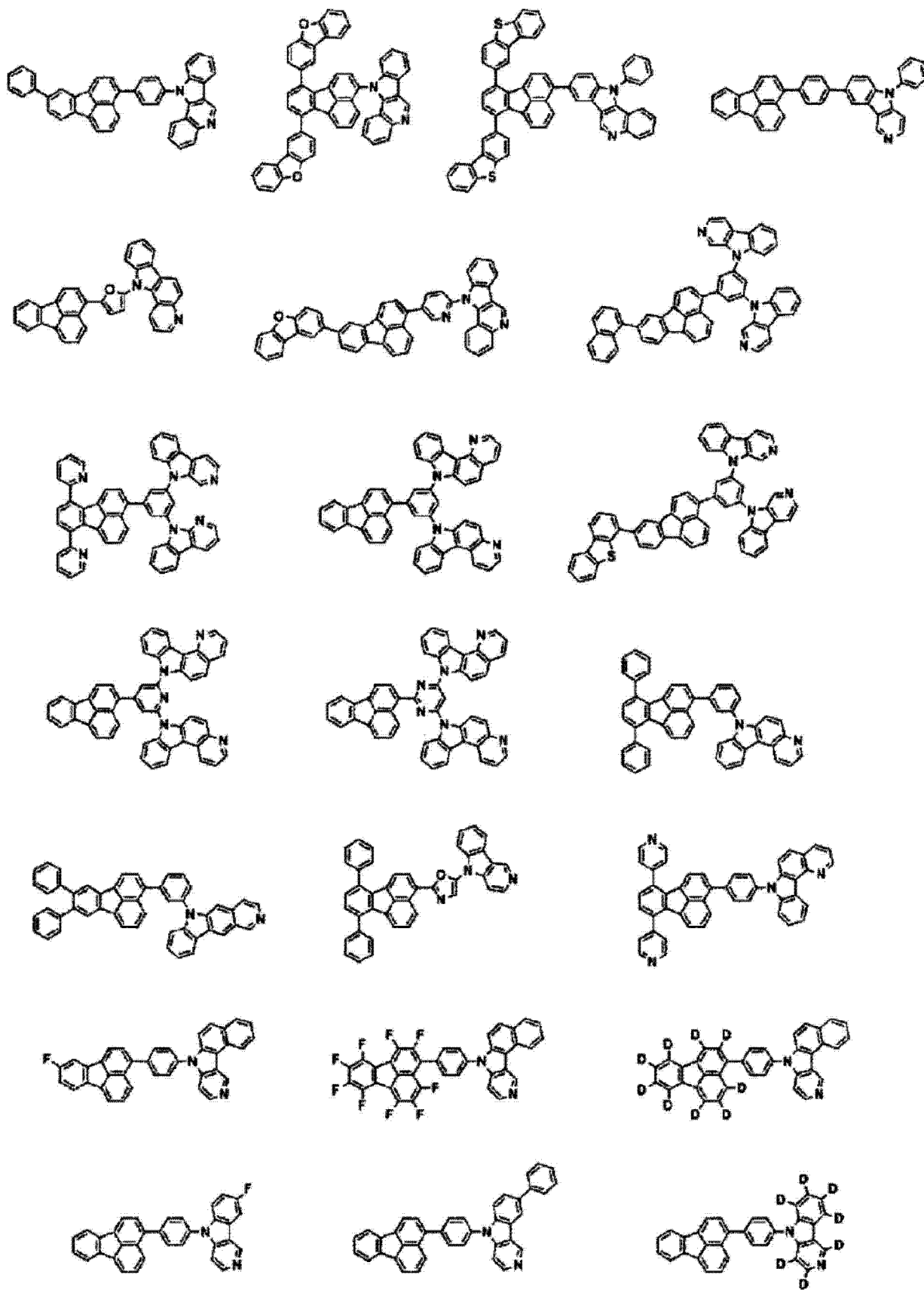


[0078] 作为本发明的发光元件材料,没有特别限定,具体而言,可举出以下那样的例子。

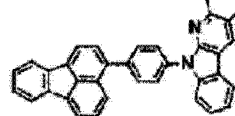
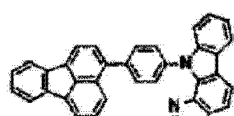
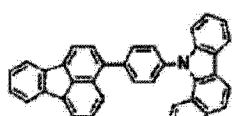
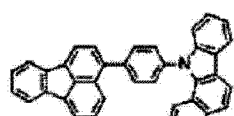
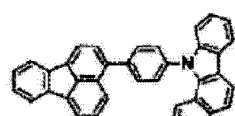
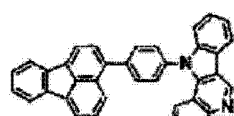
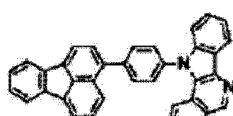
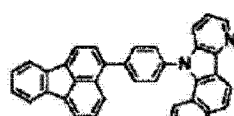
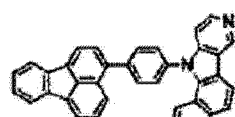
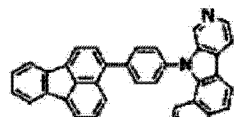
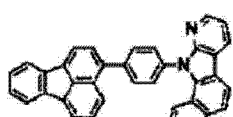
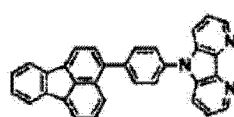
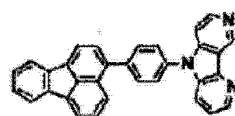
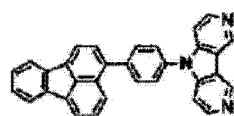
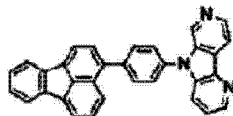
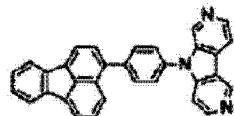
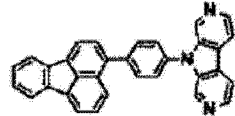
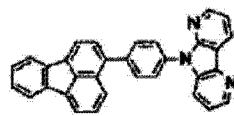
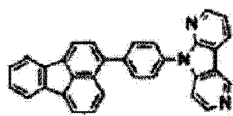
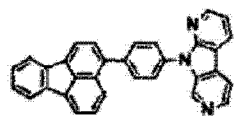
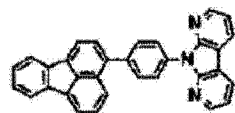
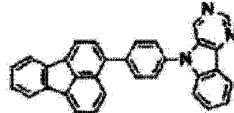
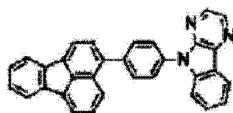
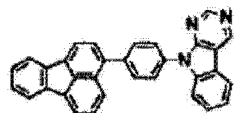
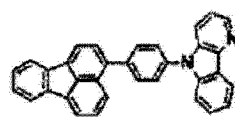
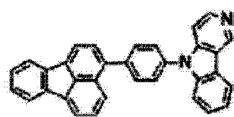
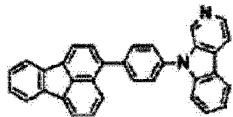
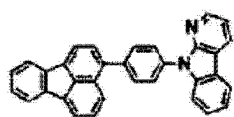
[0079]



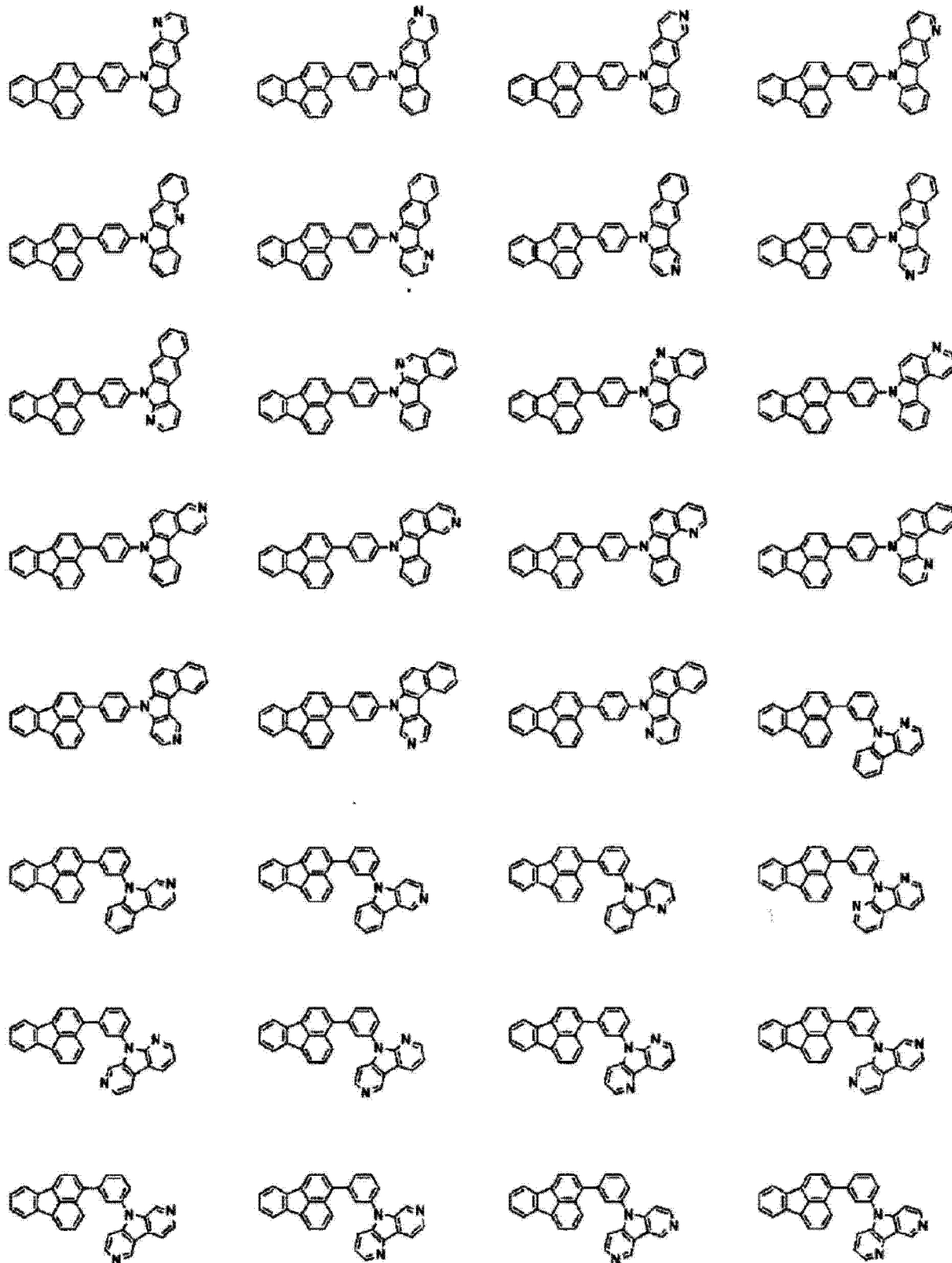
[0080]



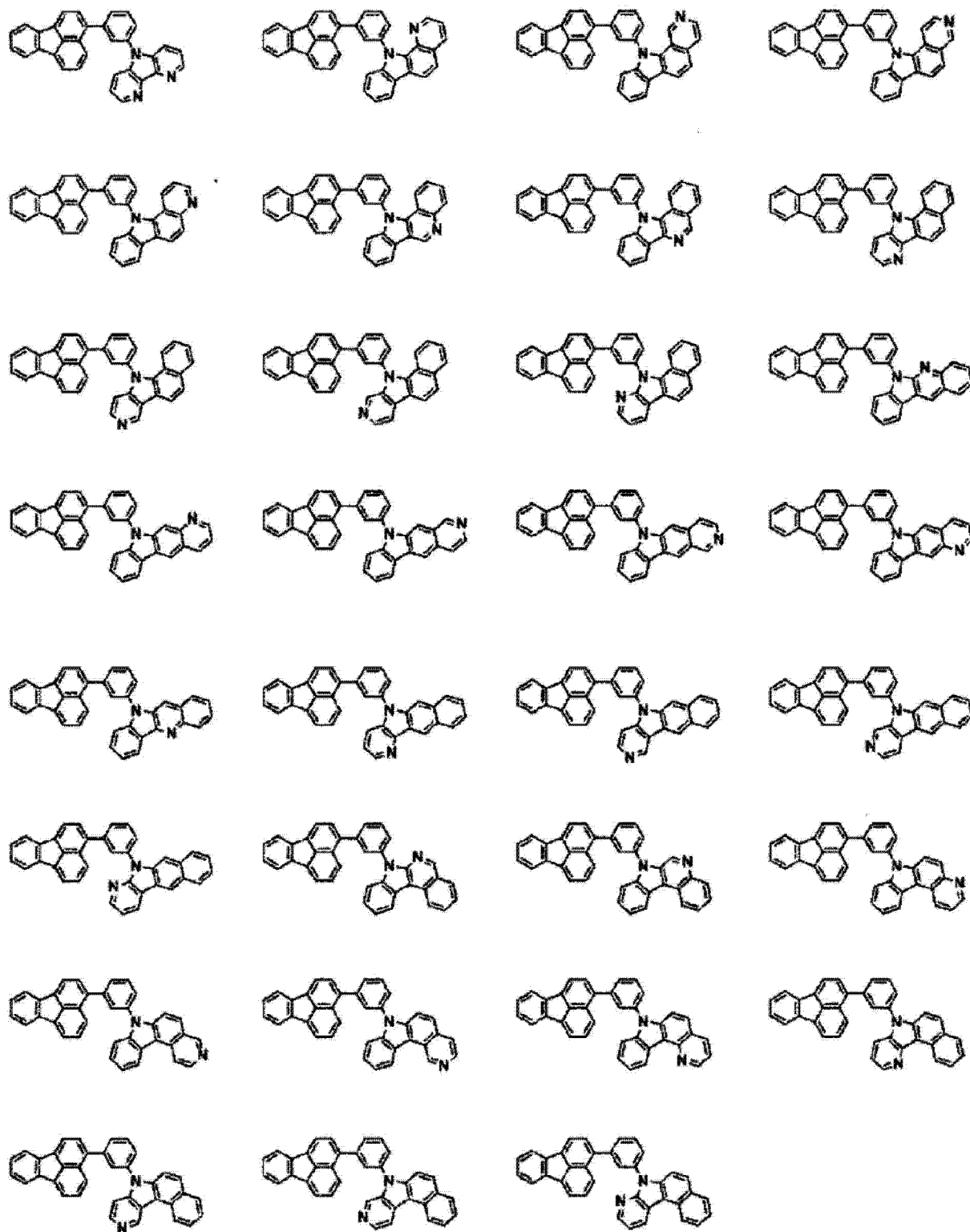
[0081]



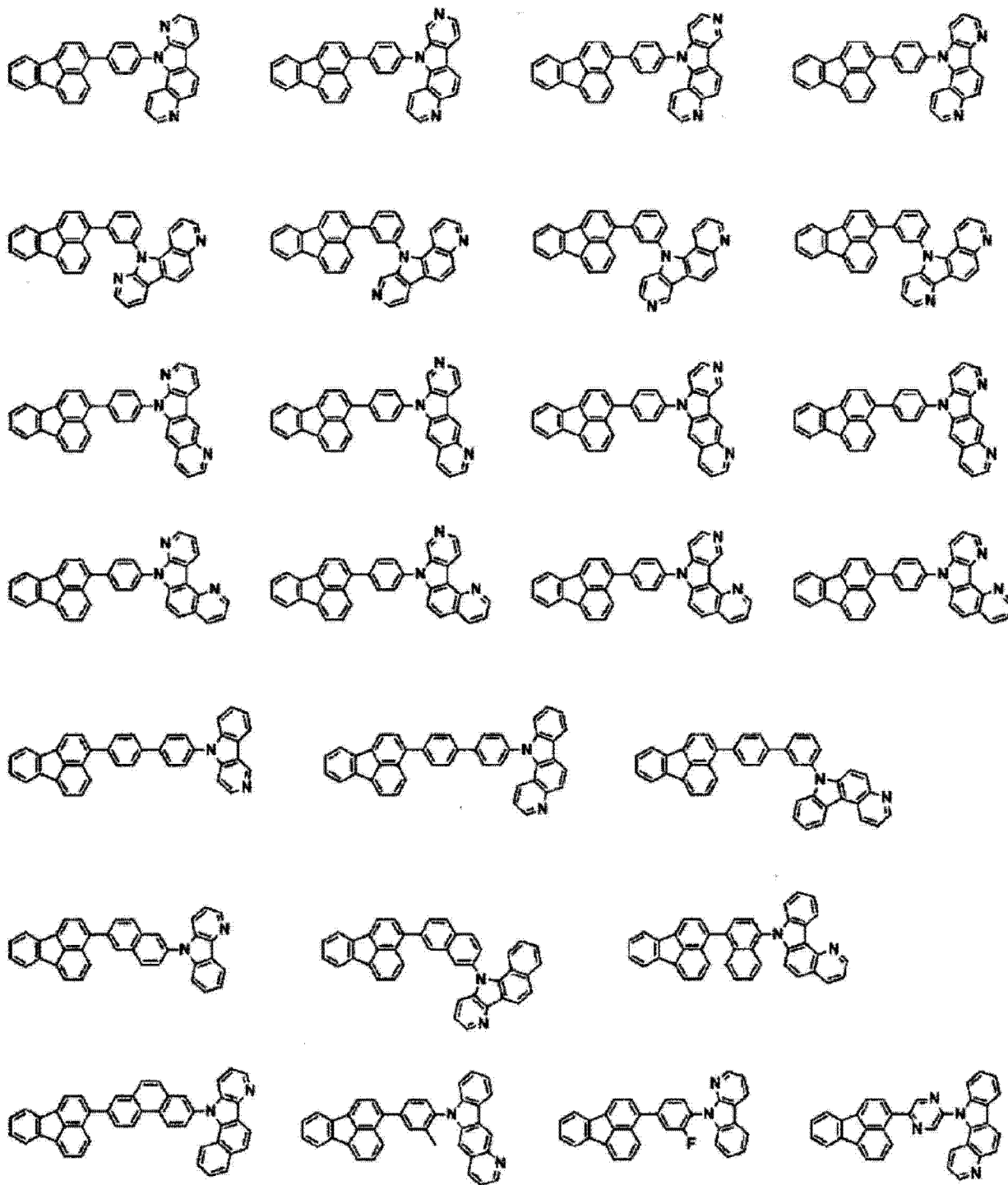
[0082]



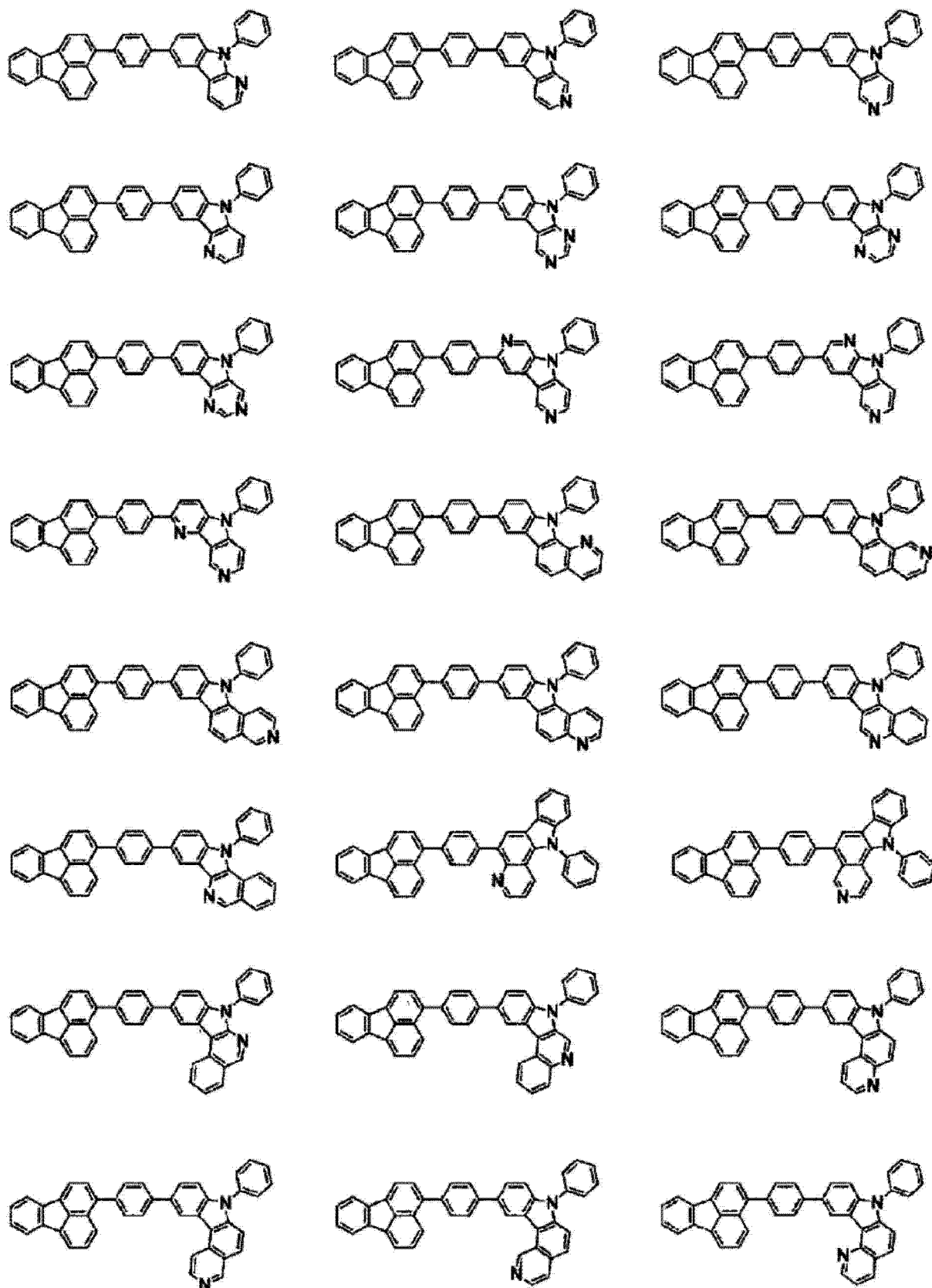
[0083]



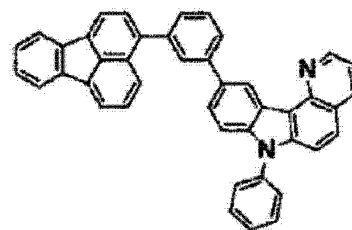
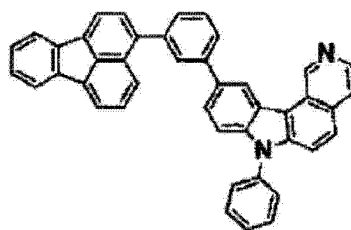
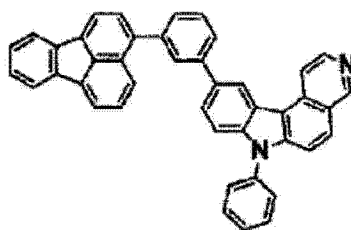
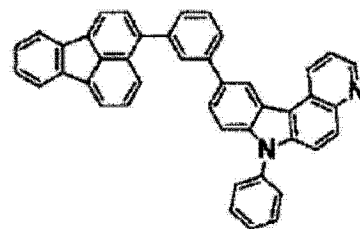
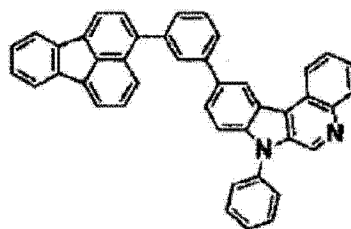
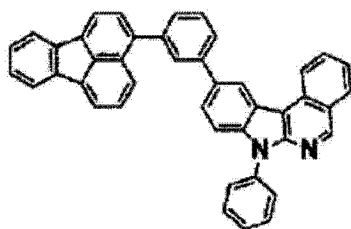
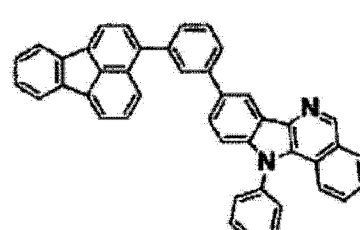
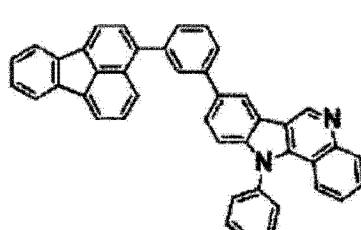
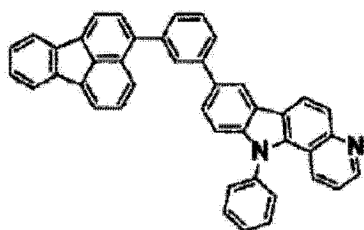
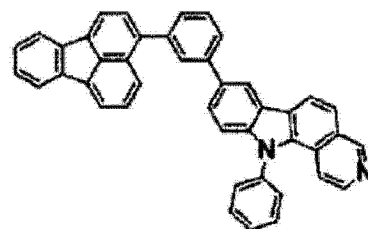
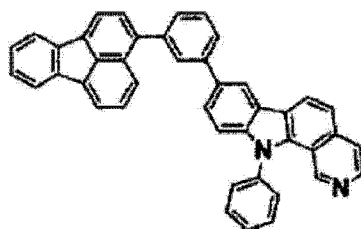
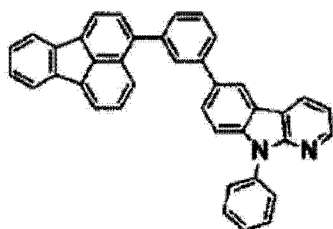
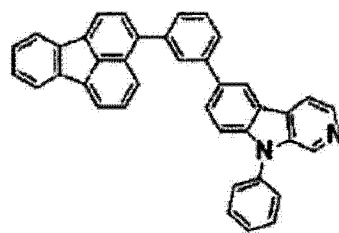
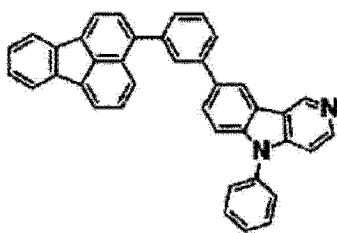
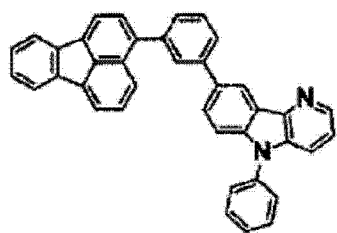
[0084]



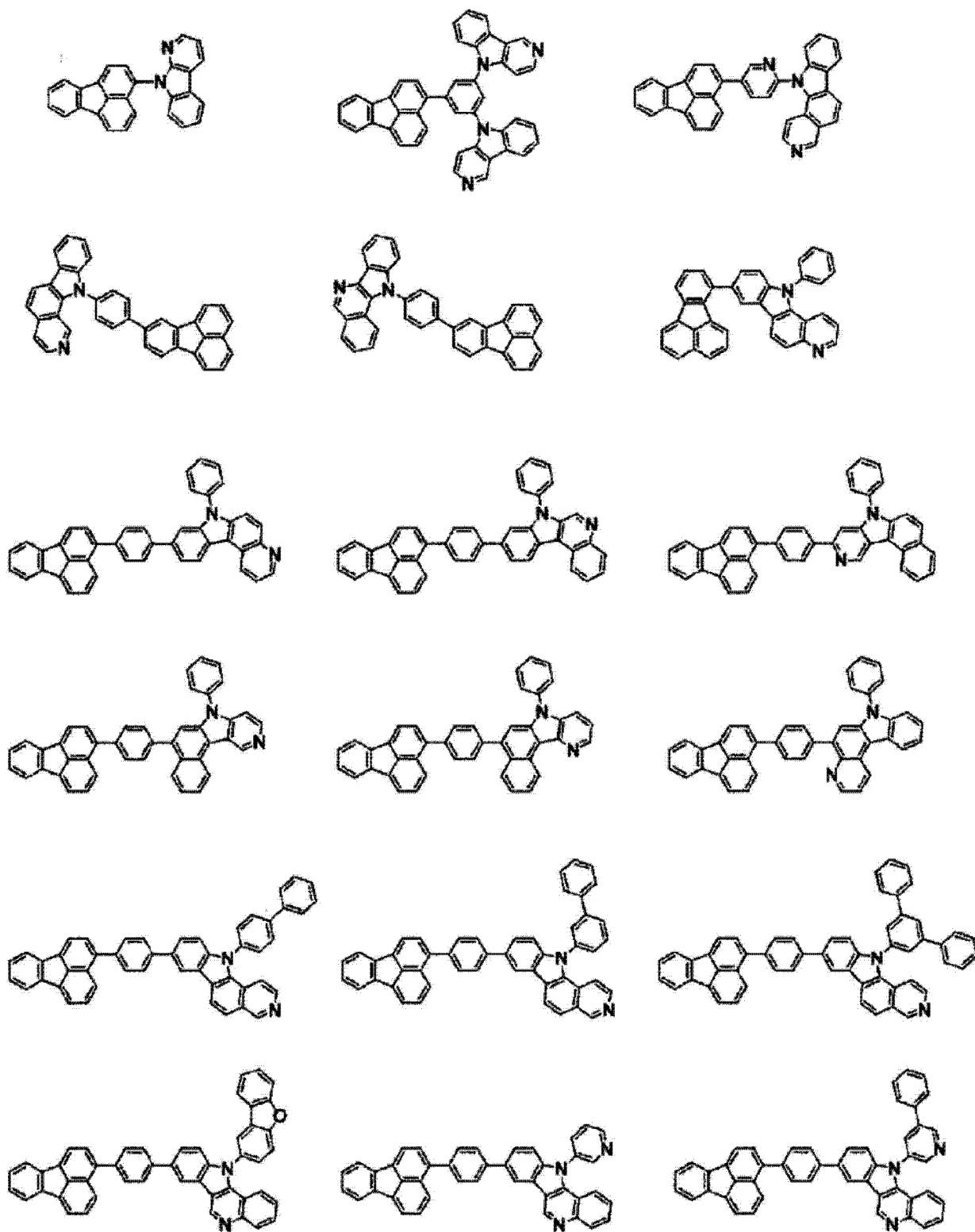
[0085]



[0086]



[0087]



[0088] 在本发明的发光元件材料的合成中,可以使用公知的方法。作为向荧蒽骨架导入Z的方法,可举出例如,在钯催化剂、镍催化剂下使用取代或未取代的卤代荧蒽衍生物与取代或未取代的Z的偶联反应的方法,不限于此。另外,在将Z介由亚芳基、杂亚芳基导入至荧蒽骨架的情况下,可以使用Z取代了的芳基硼酸、杂芳基硼酸。此外,代替上述各种硼酸,可以使用硼酸酯。

[0089] 本发明的发光元件材料表示用于发光元件的任一层的材料,如后述那样,除了用

于选自空穴输送层、发光层和电子输送层中的层的材料以外,还包含用于阴极的保护膜的材料。通过将本发明的发光元件材料用于发光元件的任一层,从而可以获得高发光效率,并且可以获得低驱动电压和高耐久性的发光元件。

[0090] 接下来,对本发明的发光元件的实施方式进行详细地说明。本发明的发光元件具有阳极、阴极、和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和电子输送层,该发光层通过电能来发光。

[0091] 有机层除了仅由发光层 / 电子输送层构成以外,可举出 1) 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层和 2) 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层、3) 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层等叠层构成。此外,上述各层可以各自为单一层、多层的任一种。

[0092] 本发明的发光元件材料,在上述元件构成中,可以用于任一层,但由于具有高电子注入输送能力、荧光量子收率和薄膜稳定性,因此优选用于发光元件的发光层或电子输送层。特别是具有优异的电子注入输送能力,因此更优选用于电子输送层。

[0093] 在本发明的发光元件中,阳极与阴极具有为了元件的发光而用于供给充分的电流的作用,为了取出光优选为至少一方为透明或半透明。通常,将基板上所形成的阳极设为透明电极。

[0094] 阳极所使用的材料只要为可以将空穴高效地注入至有机层的材料,并且为了取出光而为透明或半透明,则不特别限定于氧化锡、氧化铟、氧化锡铟 (ITO) 氧化锌铟 (IZO) 等导电性金属氧化物、或金、银、铬等金属、碘化铜、硫化铜等无机导电性物质、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性聚合物等,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,可以多个材料叠层或混合使用。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,因此没有限定,从元件的消耗电力的观点出发,优选为低电阻。如果为例如  $300\ \Omega/\square$  以下的 ITO 基板,则作为元件电极起作用,但现在也能够供给  $10\ \Omega/\square$  左右的基板,因此特别优选使用  $20\ \Omega/\square$  以下的低电阻的基板。ITO 的厚度可以根据电阻值任意地选择,但通常在  $100\sim 300\text{nm}$  之间使用的情况多。

[0095] 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。关于玻璃基板的厚度,只要有对于保持机械强度而言充分的厚度即可,因此只要为  $0.5\text{mm}$  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好,因此优选为无碱玻璃。或施与了  $\text{SiO}_2$  等阻挡层的钠钙玻璃也被市售,因此也可以使用它们。进一步,如果第一电极稳定地起作用,则基板不需要为玻璃,例如,可以在塑料基板上形成阳极。ITO 膜形成方法不特别限制于电子射线束法、溅射法和化学反应法等。

[0096] 阴极所使用的材料只要为可以高效地将电子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,作为主成分,从电阻值、制膜容易性、膜的稳定性、发光效率等方面考虑,优选为铝、银、镁。特别是如果由镁和银构成,则向本发明中的电子输送层和电子注入层的电子注入变得容易,能够实现低电压驱动,因此优选。

[0097] 进一步,为了保护阴极,可举出将铂、金、银、铜、铁、锡、铝和铟等金属、或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作为保护膜层叠层于阴极上作为优选例。此外,本发明的发光元

件材料也可以用作该保护膜层。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,保护膜层从在可见光区域具有光透过性的材料中进行选择。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。

[0098] 空穴输送层通过将空穴输送材料的一种或二种以上叠层或混合的方法、或者使用空穴输送材料与高分子结着剂的混合物的方法来形成。此外,空穴输送材料需要在施加了电场的电极间高效地输送来自正极的空穴,因此优选空穴注入效率高,高效地输送注入的空穴。因此,要求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,优选为例如,4,4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯(TPD)、4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(NPD)、4,4'-双(N,N-双(4-联苯基)氨基)联苯(TBDB)、双(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯(TPD232)这样的联苯胺衍生物、4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(1-萘基(苯基)氨基)三苯基胺(1-TNATA)等被称为星放射状芳基胺的材料组,具有咔唑骨架的材料,其中优选为咔唑多聚体,具体而言,优选为双(N-烯丙基咔唑)或双(N-烷基咔唑)等咔唑二聚体的衍生物、咔唑三聚体的衍生物、咔唑四聚体的衍生物、苯并[9,10]菲化合物、吡啶衍生物、茈系化合物、脞系化合物、苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、噻二唑衍生物、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、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚乙炔基咔唑和聚硅烷等。进一步还可以使用p型Si、p型SiC等无机化合物。

[0099] 本发明的发光元件材料也由于空穴迁移率大,进一步电化学稳定性优异,因此可以用作空穴输送材料。本发明的发光元件材料可以用作空穴注入材料,但具有高空穴迁移率,因此适合用作空穴输送材料。

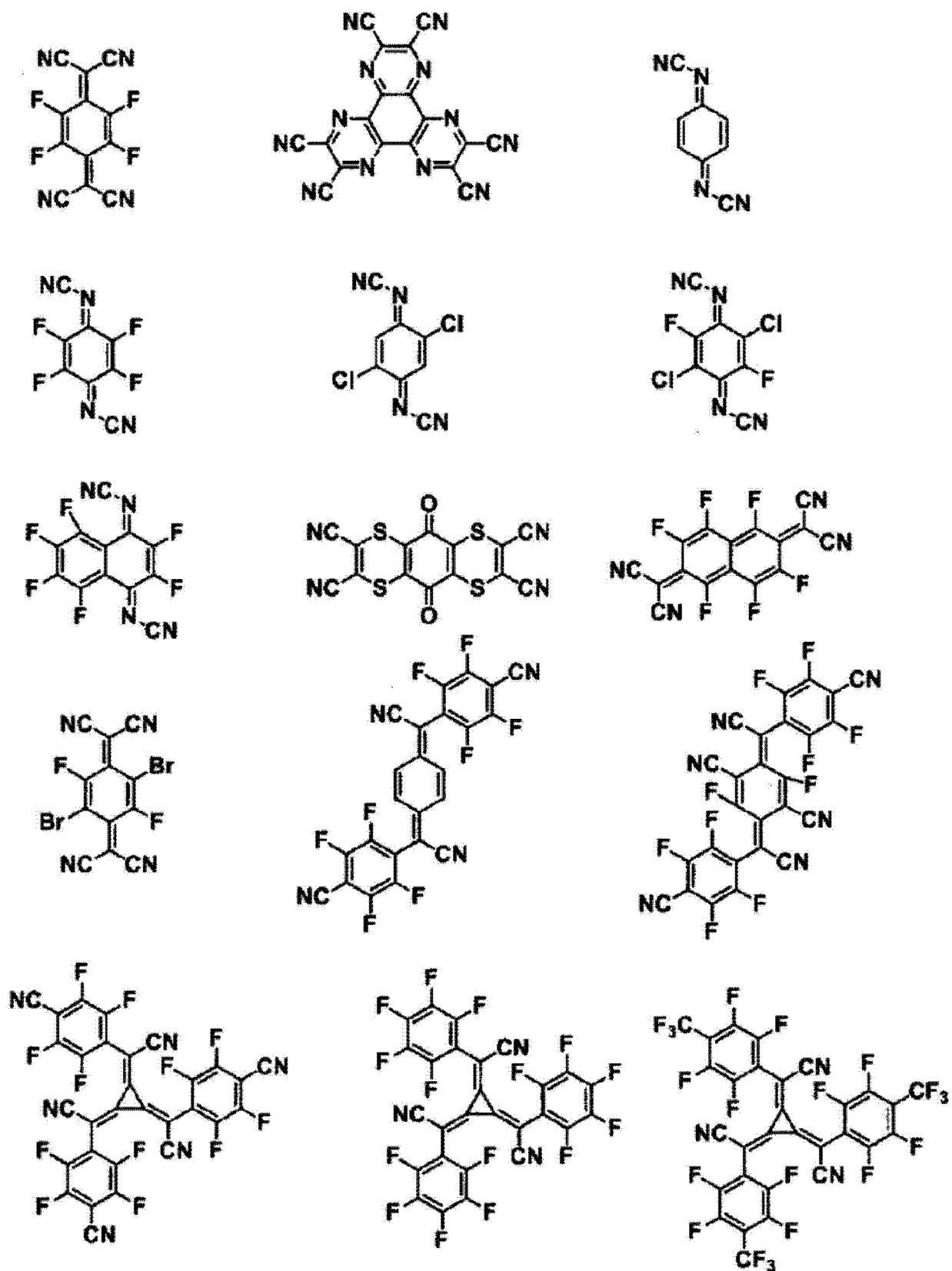
[0100] 本发明的发光元件材料的电子注入输送特性优异,因此在将其用于电子输送层的情况下,有可能电子在发光层中不会再结合,一部分泄漏到空穴输送层。因此空穴输送层优选使用电子阻挡性优异的化合物。其中,含有咔唑骨架的化合物的电子阻挡性优异,可以有助于发光元件的高效率化,因此优选。进一步上述含有咔唑骨架的化合物优选含有咔唑二聚体、咔唑三聚体或咔唑四聚体骨架。这是因为,它们兼具良好的电子阻挡性和空穴注入输送特性。进一步,在空穴输送层使用含有咔唑骨架的化合物的情况下,组合的发光层更优选包含后述的磷光发光材料。这是因为,上述具有咔唑骨架的化合物还具有高三重态激子阻挡功能,在与磷光发光材料组合的情况下可以高发光效率化。此外如果将在具有高空穴迁移率方面优异的含有苯并[9,10]菲骨架的化合物用于空穴输送层,则可以获得载流子平衡提高,发光效率提高,耐久寿命提高这样的效果,因此优选。如果含有苯并[9,10]菲骨架的化合物具有2个以上的二芳基氨基,则进一步优选。上述含有咔唑骨架的化合物、或含有苯并[9,10]菲骨架的化合物可以各自单独用作空穴输送层,也可以彼此混合使用。此外在不损害本发明的效果的范围内,可以混合其它材料。此外在空穴输送层由多层构成的情况下,任一层包含含有咔唑骨架的化合物、或含有苯并[9,10]菲骨架的化合物即可。

[0101] 可以在阳极与空穴输送层之间设置空穴注入层。通过设置空穴注入层,发光元件低驱动电压化,耐久寿命也提高。空穴注入层优选使用与通常空穴输送层所使用的材料相比电离电位小的材料。具体而言,可举出上述TPD232那样的联苯胺衍生物、星放射状芳基

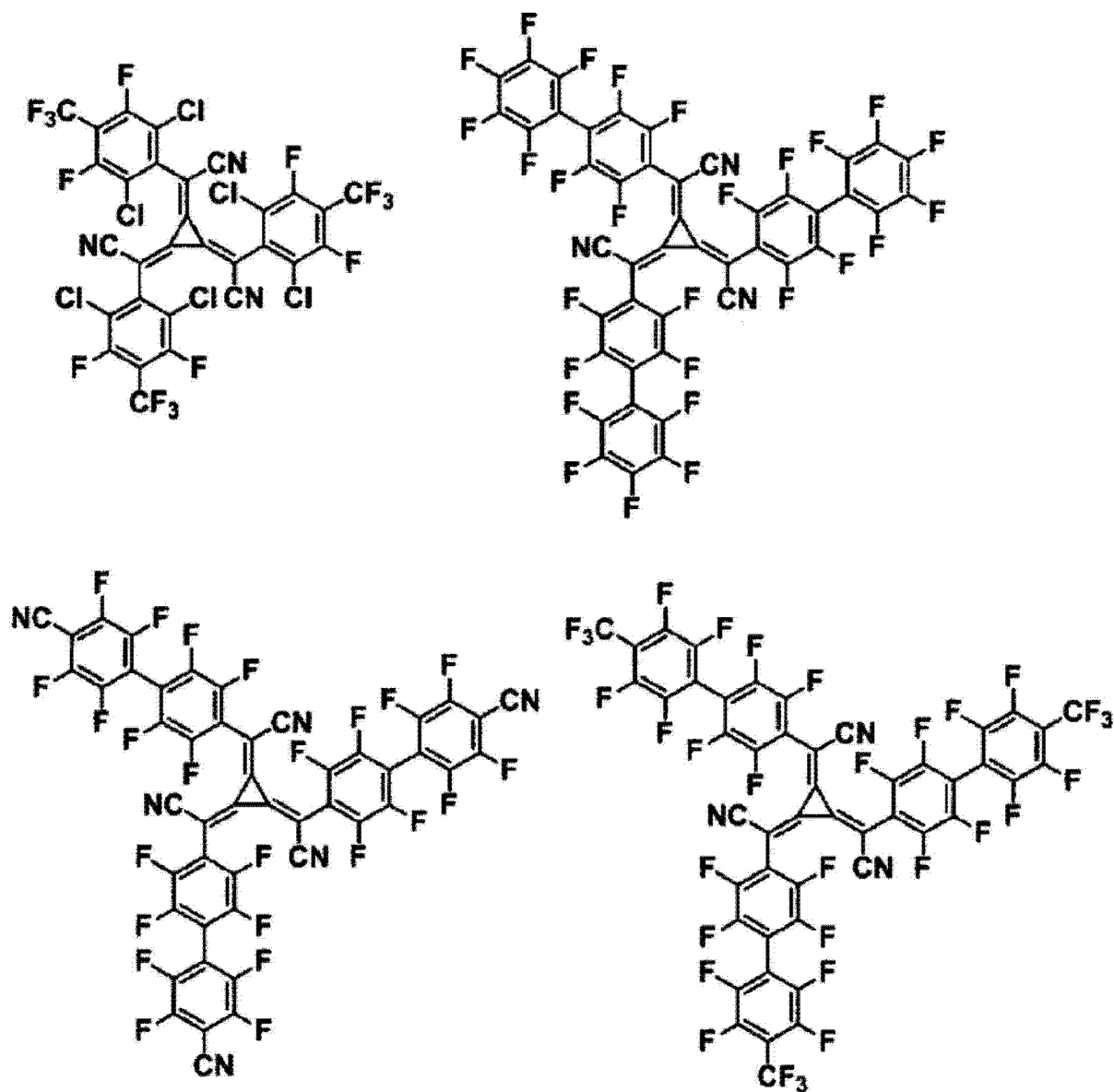
胺材料组,除此以外还可以使用酞菁衍生物等。此外空穴注入层还优选由受体 (acceptor) 性化合物单独构成、或受体性化合物掺杂于其它空穴输送材料来使用。作为受体性化合物的例子,可举出氯化铁 (III)、氯化铝、氯化镓、氯化铟、氯化铋那样的金属氯化物、氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化钽那样的金属氧化物、三 (4- 溴苯基) 六氯铋酸铵 (TBPAH) 那样的电荷移动配位化合物。此外还适合使用分子内具有硝基、氰基、卤素或三氟甲基的有机化合物、醌系化合物、酸酐系化合物、富勒烯等。作为这些化合物的具体的例子,可举出六氰基丁二烯、六氰基苯、四氰基乙烯、四氰基醌二甲烷 (TCNQ)、四氟四氰基醌二甲烷 (F4-TCNQ)、2, 3, 6, 7, 10, 11- 六氰基 -1, 4, 5, 8, 9, 12- 六氮杂苯并 [9, 10] 菲 (HAT-CN6)、对四氟苯醌、对四氯苯醌、对四溴苯醌、对苯醌、2, 6- 二氯苯醌、2, 5- 二氯苯醌、四甲基苯醌、1, 2, 4, 5- 四氰基苯、邻二氰基苯、对二氰基苯、1, 4- 二氰基四氟苯、2, 3- 二氯 -5, 6- 二氰基苯醌、对二硝基苯、间二硝基苯、邻二硝基苯、对氰基硝基苯、间氰基硝基苯、邻氰基硝基苯、1, 4- 萘醌、2, 3- 二氯萘醌、1- 硝基萘、2- 硝基萘、1, 3- 二硝基萘、1, 5- 二硝基萘、9- 氰基蒽、9- 硝基蒽、9, 10- 蒽醌、1, 3, 6, 8- 四硝基呋唑、2, 4, 7- 三硝基 -9- 芴酮、2, 3, 5, 6- 四氰基吡啶、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、C60 和 C70 等。

[0102] 其中,金属氧化物、含氰基化合物的操作容易,蒸镀也容易,因此容易获得上述效果,因此优选。作为优选的金属氧化物的例子,可举出氧化钼、氧化钒或氧化钽。在含氰基化合物中,(a) 分子内除了氰基的氮原子以外具有至少 1 个受电子性氮的化合物;(b) 分子内具有卤素和氰基两者的化合物;(c) 分子内具有羰基和氰基两者的化合物;或(d) 分子内具有卤素和氰基两者,此外除了氰基的氮原子以外具有至少 1 个受电子性氮的化合物为强电子受体,因此更优选。作为这样的化合物,具体而言,可举出以下那样的化合物。

[0103]



[0104]



[0105] 在空穴注入层由受体性化合物单独构成的情况下、或空穴注入层中掺杂有受体性化合物的情况下的任一情况下，空穴注入层可以为1层，也可以多层叠层。此外掺杂有受体性化合物的情况下组合使用的空穴注入材料，从可以缓和向空穴输送层的空穴注入势垒这样的观点出发，更优选为与空穴输送层所使用的化合物相同的化合物。

[0106] 发光层可以为单层、多层的任一种，各自通过发光材料（主体材料、掺杂材料）形成，它们可以为主体材料与掺杂材料的混合物，可以为单独主体材料，任一种都可以。即，在本发明的发光元件中，在各发光层中，可以仅主体材料或掺杂材料发光，可以主体材料与掺杂材料都发光。从高效地利用电能，获得高色纯度的发光这样的观点出发，发光层优选由主体材料和掺杂材料的混合构成。此外，主体材料与掺杂材料各自可以为一种，也可以为多个的组合，任一种都可以。掺杂材料可以包含于整个主体材料，也可以部分地包含，任一种都可以。掺杂材料可以被叠层，也可以被分散，任一种都可以。掺杂材料可以控制发光色。掺杂材料的量如果过多，则引起浓度淬灭现象，因此优选相对于主体材料以20重量%以下使用，进一步优选为10重量%以下。关于掺杂方法，可以通过与主体材料的共蒸镀法来形成，但也可以在与主体材料预先混合后同时蒸镀。

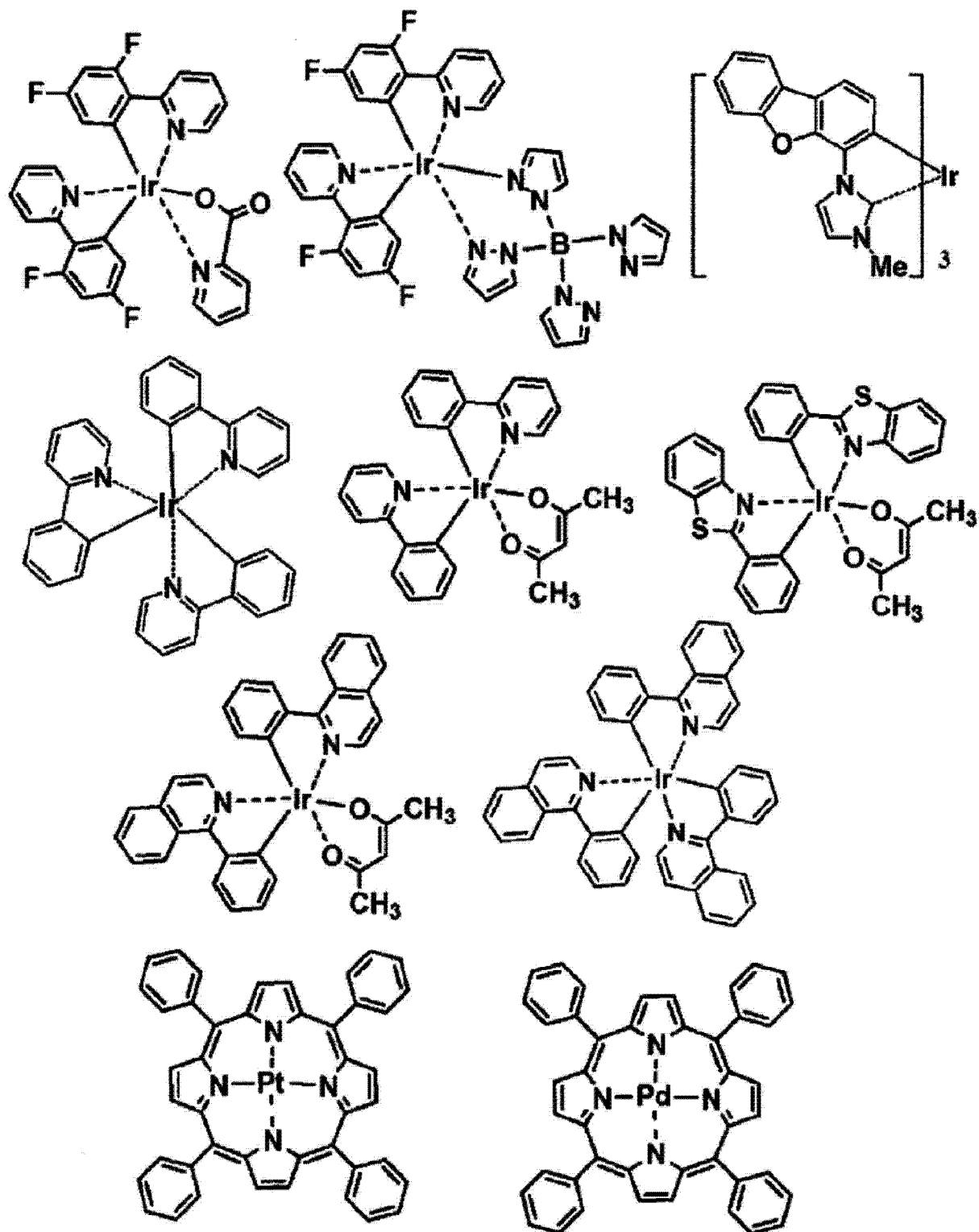
[0107] 关于发光材料,具体而言,可以使用一直以来作为发光体已知的蒽、苝等稠环衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝为代表的金属螯合化类噻星化合物、双苯乙烯基蒽衍生物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茚衍生物、香豆素衍生物、**噻**二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、**噻**二唑衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咔唑衍生物、吲哚并咔唑衍生物、聚合物系中聚苯撑乙烯撑衍生物、聚对苯撑衍生物、以及聚噻吩衍生物等,但没有特别限定。

[0108] 发光材料所含有的主体材料没有特别限定,可以使用蔡、蒽、菲、苝、**蒽**、并四苯、苯并[9,10]菲、苝、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、咔唑衍生物、吲哚并咔唑衍生物、三嗪衍生物、聚合物系中聚苯撑乙烯撑衍生物、聚对苯撑衍生物、聚芴衍生物、聚乙烯基咔唑衍生物、聚噻吩衍生物等,但没有特别限定。此外掺杂材料没有特别限定,可以使用蔡、蒽、菲、苝、**蒽**、苯并[9,10]菲、苝、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、9-硅杂芴、9,9'-螺二硅杂芴、苯并噻吩、苯并呋喃、吲哚、二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑并吡啶、菲咯琳、吡啶、吡嗪、蔡啶、噻喔琳、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-(苝-4-基)-N-苯基氨基)苝等氨基苯苯乙烯基衍生物、芳香族炔衍生物、四苯基丁二烯衍生物、苝衍生物、醛连氮衍生物、吡咯亚甲基衍生物、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、咔唑、**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。

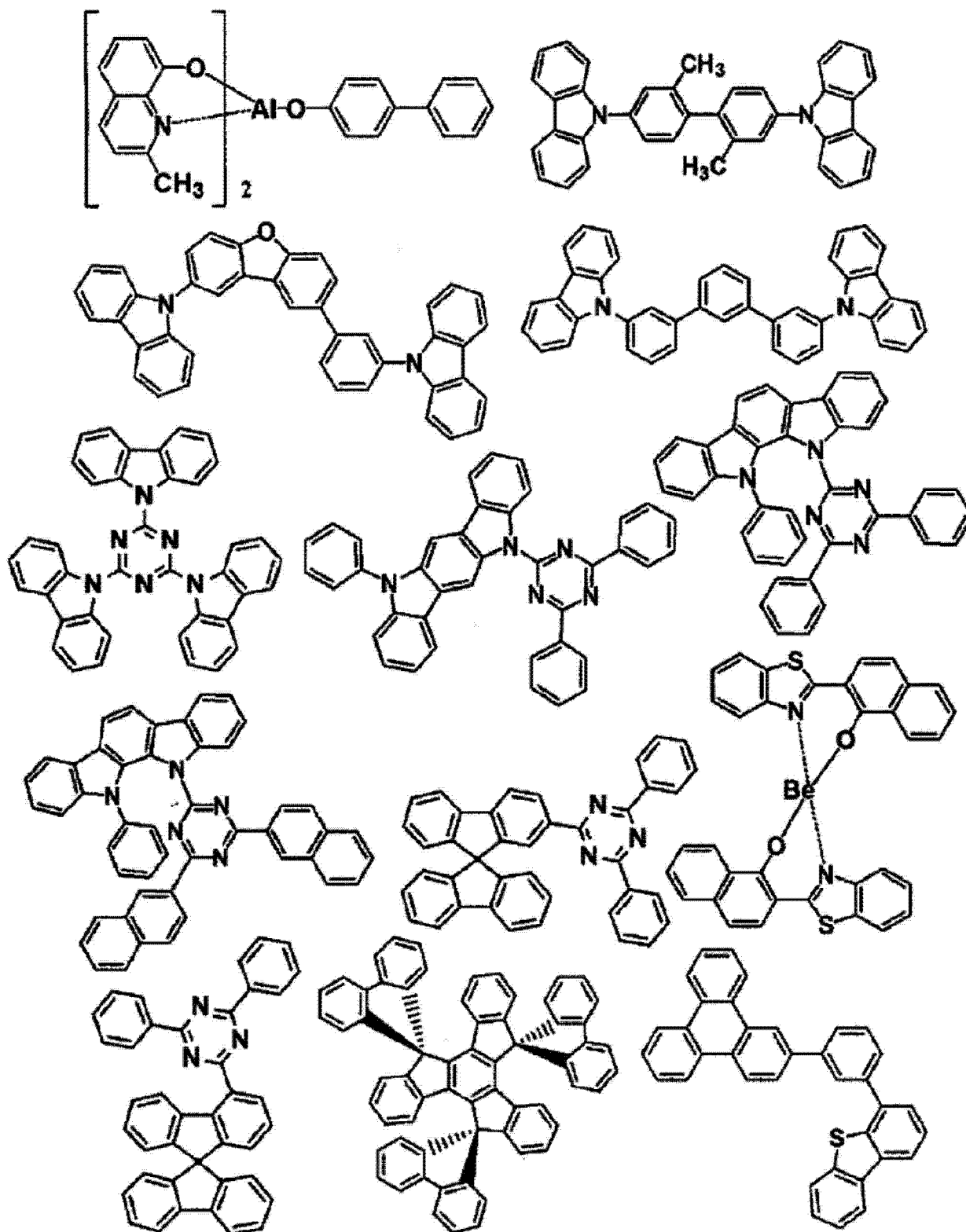
[0109] 此外发光层可以包含磷光发光材料。所谓磷光发光材料,是指即使在室温也显示磷光发光的材料。在作为掺杂剂使用磷光发光材料的情况下,需要基本上在室温也获得磷光发光,但没有特别限定,优选为包含选自铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铂(Pt)、铱(Os)和铼(Re)中的至少一种金属的有机金属配位化合物。其中从即使在室温也具有高磷光发光收率这样的观点出发,更优选为具有铱或铂的有机金属配位化合物。作为与磷光发光性的掺杂剂组合使用的主体(host),适合使用吲哚衍生物、咔唑衍生物、吲哚并咔唑衍生物、吡啶、嘧啶、具有三嗪骨架的含氮芳香族化合物衍生物、聚芳基苯衍生物、螺芴衍生物、三聚茚(truxene)衍生物、苯并[9,10]菲衍生物这样的芳香族烃化合物衍生物、二苯并呋喃衍生物、二苯并噻吩衍生物这样的含有硫属元素的化合物、铍羟基喹啉配位化合物这样的有机金属配位化合物等,但如果是与基本上所使用的掺杂剂相比三重态能量大,电子、空穴从各自的输送层顺利地被注入,而且进行输送的化合物,就不限定于此。此外可以含有2种以上的三重态发光掺杂剂,可以含有2种以上的主体材料。进一步可以含有1种以上的三重态发光掺杂剂和1种以上的荧光发光掺杂剂。

[0110] 作为优选的磷光发光性主体或掺杂剂,没有特别限定,具体而言,可举出以下那样的例子。

[0111]



[0112]



[0113] 本发明的发光元件材料也具有高发光性能,因此可以用作发光材料。本发明的发光元件材料在紫外~蓝色区域(300~500nm区域)显示强发光,因此可以适合用作蓝色发光材料。本发明的发光元件材料可以用作主体材料,但具有高荧光量子收率,因此可以适合用作掺杂材料。

[0114] 在本发明中,所谓电子输送层,是指从阴极注入电子,进一步输送电子的层。对于电子输送层,期望电子注入效率高,高效地输送所注入的电子。因此优选电子输送层由电

子亲和力和大,而且电子迁移率大,此外稳定性优异,在制造时和使用不易产生成为陷阱的杂质的物质构成。然而,在考虑空穴与电子的输送平衡的情况下,如果电子输送层主要发挥来自阳极的空穴不会再结合而可以高效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,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。因此,本发明中的电子输送层中,可以高效地阻止空穴的运动的空穴阻挡层也作为含义相同的层被包含。

[0115] 作为电子输送层所使用的电子输送材料,可举出蔡、蒽等稠合多环芳香族衍生物、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、蒽醌、联苯醌等醌衍生物、氧化膦衍生物、三(8-羟基喹啉)铝(III)等羟基喹啉配位化合物、苯并羟基喹啉配位化合物、羟基喹啉配位化合物、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等各种金属配位化合物,从降低驱动电压,获得高效率发光出发,优选使用由选自碳、氢、氮、氧、硅、磷中的元素构成,具有包含受电子性氮的杂芳环结构的化合物。

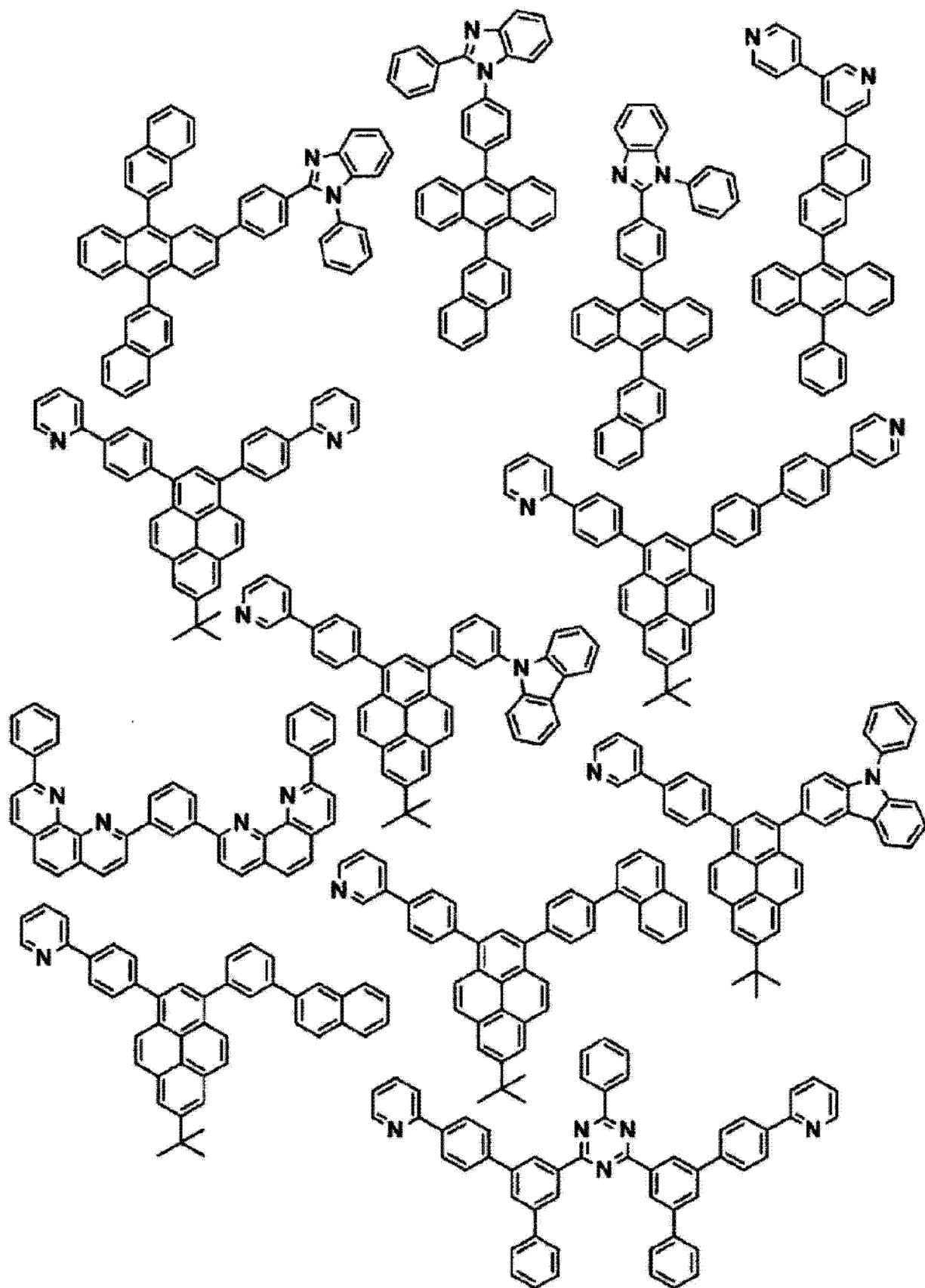
[0116] 包含受电子性氮的芳香族杂环具有高电子亲和性。具有受电子性氮的电子输送材料易于接收来自具有高电子亲和力的阴极的电子,能够实现更低电压驱动。此外,电子向发光层的供给变多,再结合概率变高,因此发光效率提高。

[0117] 作为包含受电子性氮的杂芳环,可举出例如,吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、喹啉环、喹喔啉环、蔡啶环、嘧啶并嘧啶环、苯并喹啉环、菲咯啉环、咪唑环、噁唑环、噁二唑环、三唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、菲并咪唑环等。

[0118] 作为具有这些杂芳环结构的化合物,可举出例如,苯并咪唑衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、吡嗪衍生物、菲咯啉衍生物、喹喔啉衍生物、喹啉衍生物、苯并喹啉衍生物、联吡啶、三联吡啶等寡聚吡啶衍生物、喹喔啉衍生物和蔡啶衍生物等作为优选的化合物。其中,从电子输送能力的观点出发,优选使用三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯等咪唑衍生物,1,3-双[(4-叔丁基苯基)1,3,4-噁二唑基]亚苯基等噁二唑衍生物,N-蔡基-2,5-二苯基-1,3,4-三唑等三唑衍生物,2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉、1,3-双(1,10-菲咯啉-9-基)苯等菲咯啉衍生物,2,2'-双(苯并[h]喹啉-2-基)-9,9'-螺二芴等苯并喹啉衍生物,2,5-双(6'-(2',2''-联吡啶))-1,1-二甲基-3,4-二苯基硅杂环戊二烯等联吡啶衍生物,1,3-双(4'-(2,2':6'2''-三联吡啶基))苯等三联吡啶衍生物,双(1-蔡基)-4-(1,8-蔡啶-2-基)苯基氧化膦等蔡啶衍生物。此外,这些衍生物如果具有稠合多环芳香族骨架,则玻璃化转变温度提高,并且电子迁移率也变大,发光元件的低电压化的效果大,因此更优选。进一步,如果考虑元件耐久寿命提高、合成的容易性、原料获得容易,则稠合多环芳香族骨架特别优选为蒽骨架、芘骨架或菲咯啉骨架。上述电子输送材料即使单独也可以使用,也可以将上述电子输送材料的2种以上混合使用,或将其它电子输送材料的一种以上与上述电子输送材料混合使用。

[0119] 作为优选的电子输送材料,没有特别限定,具体而言,可举出以下那样的例子。

[0120]



[0121] 除了这些以外,也可以使用国际公开第 2004-63159 号、国际公开第 2003-60956 号、Appl. Phys. Lett. 74, 865(1999)、Org. Electron. 4, 113(2003)、国际公开第 2010-113743 号、国际公开第 2010-1817 号等所公开的电子输送材料。

[0122] 此外,本发明的发光元件材料也具有高电子注入输送能力,因此适合用作电子输送材料。

[0123] 在使用本发明的发光元件材料的情况下,不需要仅限于仅其各一种,可以将本发明的多个蒽化合物混合使用,或将其它电子输送材料的一种以上在不损害本发明的效果的范围内与本发明的蒽化合物混合使用。作为可混合的电子输送材料,没有特别限定,可举出蒽、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、茈萘衍生物、紫环酮衍生物、香豆素衍生物、蒽二甲酰亚胺衍生物、蒽醌、联苯醌等醌衍生物、氧化膦衍生物、咪唑衍生物和咪唑衍生物、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。

[0124] 上述电子输送材料即使单独也可以使用,可以将上述电子输送材料的 2 种以上混合使用,或将其它电子输送材料的一种以上与上述电子输送材料混合使用。此外,可以含有供电子性材料。这里,所谓供电子性材料,是指通过电子注入势垒的改善,使从阴极或电子注入层向电子输送层的电子注入容易,此外提高电子输送层的导电性的化合物。

[0125] 作为本发明中的供电子性材料的优选例,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、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。

[0126] 此外,从真空中的蒸镀容易且操作优异出发,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。进一步,从使大气中的操作容易,添加浓度的控制容易性方面出发,更优选处于与有机物的配位化合物的状态。作为无机盐的例子,可举出  $\text{LiO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等氧化物、氮化物、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$  等氟化物、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  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。这些供电子性材料可以 2 种以上混合使用。

[0127] 适合的掺杂浓度根据材料、掺杂区域的膜厚而不同,但例如在供电子性材料为碱金属、碱土金属这样的无机材料的情况下,优选为以使电子输送材料与供电子性材料的蒸镀速度比成为 10000:1 ~ 2:1 的范围的方式进行共蒸镀来制成电子输送层。蒸镀速度比更优选为 100:1 ~ 5:1,进一步优选为 100:1 ~ 10:1。此外在供电子性材料为金属与有机物的配位化合物的情况下,优选为以电子输送材料与供电子性化合物的蒸镀速度比成为 100:1 ~ 1:100 的范围的方式进行共蒸镀来制成电子输送层。蒸镀速度比更优选为 10:1 ~ 1:10,更优选为 7:3 ~ 3:7。

[0128] 此外,上述那样的本发明的发光元件材料中掺杂有供电子性材料的电子输送层可以用作连接多个发光元件的串联结构型元件中的电荷发生层。

[0129] 在电子输送层中掺杂供电子性材料来提高电子输送能力的方法,在薄膜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 以上的情况下特别优选使用。例如,为了提高发光效率,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。其最佳条件根据光的发光波长而变化,电子输送层和发光层的合计膜厚成为 50nm 以上,红色等长波长发光的情况下有时成为接近于 100nm 的厚膜。

[0130] 所掺杂的电子输送层的膜厚可以为电子输送层的一部分或全部的任一种。在一部分掺杂的情况下,期望至少在电子输送层 / 阴极界面设置掺杂区域,即使仅仅在阴极界面附近掺杂,也可以获得低电压化的效果。另一方面,如果供电子性材料与发光层直接接触,则有时带来降低发光效率的不良影响,在该情况下优选在发光层 / 电子输送层界面设置非掺杂区域。

[0131] 在本发明中,可以在阴极与电子输送层之间设置电子注入层。一般而言电子注入层以辅助电子从阴极向电子输送层的注入为目的而被插入,在插入的情况下,可以使用具有包含受电子性氮的杂芳环结构的化合物,可以使用含有上述供电子性材料的层。本发明的发光元件材料可以包含于电子注入层中。此外电子注入层还可以使用绝缘体、半导体的无机物。通过使用这些材料,可以有效地防止发光元件的短路,并且提高电子注入性,因此优选。作为这样的绝缘体,优选使用选自碱金属硫属元素化物(chalcogenide)、碱土金属硫属元素化物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物中的至少一种金属化合物。如果电子注入层由这些碱金属硫属元素化物等构成,则从可以进一步提高电子注入性方面出发,更优选。具体而言,作为优选的碱金属硫属元素化物,可举出例如, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{Se}$ ,作为优选的碱土金属硫属元素化物,可举出例如, $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$  和  $\text{CaSe}$ 。此外,作为优选的碱金属的卤化物,可举出例如, $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  和  $\text{NaCl}$  等。此外,作为优选的碱土金属的卤化物,可举出例如, $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  和  $\text{BeF}_2$  等氟化物、氟化物以外的卤化物。进一步还适合使用有机物与金属的配位化合物。在电子注入层使用有机物与金属的配位化合物的情况下膜厚调整容易,因此更优选。作为这样的有机金属配位化合物的例子,作为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、吡啶基苯酚、黄酮醇、羟基咪唑并吡啶、羟基苯并唑、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。

[0132] 构成发光元件的上述各层的形成方法为电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅射、分子叠层法、涂布法等,没有特别限定,通常,从元件特性方面出发,优选为电阻加热蒸镀或电子束蒸镀。

[0133] 有机层的厚度与发光物质的电阻值有关,因此不能进行限定,优选为 1 ~ 1000nm。发光层、电子输送层、空穴输送层的膜厚各自优选为 1nm 以上 200nm 以下,进一步优选为 5nm 以上 100nm 以下。

[0134] 本发明的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,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,则应当以尽量低的能量获得最大的亮度的方式进行选择。

[0135] 本发明的发光元件适合用作例如以矩阵和 / 或分段方式显示的显示器。

[0136] 所谓矩阵方式,是指用于显示的像素以格子状、斑纹状等二维地配置,以像素的集合显示文字、图像。像素的形状、尺寸根据用途来决定。例如,在个人电脑、监视器、电视的图像和文字显示时,通常使用边长为 300  $\mu\text{m}$  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,使用边长为 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、蓝的像素全都显示。在该情况下,典型地有 $\delta$  (delta)型和条纹型。而且,该矩阵的驱动方法可以为逐行驱动方法、有源矩阵的任一种。关于逐行驱动,虽然其结构简单,但在考虑动作特性的情况下,有时有源矩阵更优异,因此这也需要根据用途分别使用。

[0137] 本发明中的所谓分段方式,是指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。可举出例如,数字钟表、温度计中的时刻、温度显示、音频设备、电磁烹调器等动作状态显示和汽车的面板显示等。而且,上述矩阵显示与分段显示可以在同一面板中共存。

[0138] 本发明的发光元件还可以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为目的来使用,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。特别是在液晶显示装置、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,与以往相比,可以提供薄型且轻量的背光源。

[0139] 实施例

[0140] 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。

[0141] 合成例 1

[0142] 化合物 [1] 的合成

[0143] 将溴苕葱 26.0g、双(频哪醇合)二硼 35.2g、乙酸钾 27.2g、二甲基甲酰胺 462mL 混合,进行氮气置换。在该混合溶液中加入 [1, 1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯(II)-二氯甲烷配位化合物 0.75g,加热至 100℃。1 小时后,冷却至室温后,添加乙酸乙酯 250mL、甲苯 250mL、水 250mL 并进行分液。将水层用乙酸乙酯 200mL、甲苯 200mL 提取后,与先前有机层合并,用水 500mL 洗涤 3 次。将有机层用硫酸镁干燥,蒸馏除去溶剂。通过硅胶柱色谱进行精制,将溶出液蒸发,进行真空干燥,从而获得中间体 A 16.4g。

[0144] 接下来,将中间体 A 16.4g、氯碘苯 11.9g、二甲氧基乙烷 251mL、1.5M 碳酸钠水溶液 67ml 混合,进行氮气置换。在该混合溶液中加入双(三苯基膦)二氯化钯 352mg,进行加热回流。3 小时后,冷却至室温后,加入水 250ml,将析出物过滤,用真空干燥机进行干燥。将过滤物溶解于甲苯后,加入活性炭和 QuadraSil(注册商标),用二氧化硅垫进行过滤。蒸馏除去滤液的溶剂后,加入甲醇,将析出的固体过滤,进行干燥。将所得的固体用乙酸丁酯 100mL 进行再结晶,过滤后,进行真空干燥,从而获得中间体 B 的黄绿色固体 8.4g。

[0145] 接下来,将 5-氨基喹啉 10.4g、2-溴碘苯 21.6g、叔丁醇钠 9.3g、甲苯 174mL 混合,进行氮气置换。在该混合溶液中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) 0.80g、双(二苯基膦基)二茂铁 0.77g,进行加热回流。3 小时后,冷却至室温后,进行硅藻土过滤,蒸馏除去滤液的溶剂。通过硅胶柱色谱进行精制,将溶出液蒸发,进行真空干燥,从而获得中间体 C 19.4g。

[0146] 接下来,将中间体 C 19.4g、乙酸钾 9.6g、二甲基甲酰胺 82mL 混合,进行氮气置换。在该混合溶液中加入乙酸钯 0.29g、三苯基膦 0.85g,进行加热回流。3 小时后,冷却至室温后,添加水 300mL。添加氢氧化钾水溶液直至成为碱性,将析出物过滤,用真空干燥机进行干燥。将所得的固体用乙酸丁酯进行再结晶,过滤后,进行真空干燥,从而获得中间体 D 11.0g(收率 77%)。

[0147] 接下来,将中间体 B 3.4g、中间体 D 2.5g、叔丁醇钠 1.4g、邻二甲苯 55mL 混合,进行氮气置换。在该混合溶液中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) 63mg, XPhos 100mg,进行加热

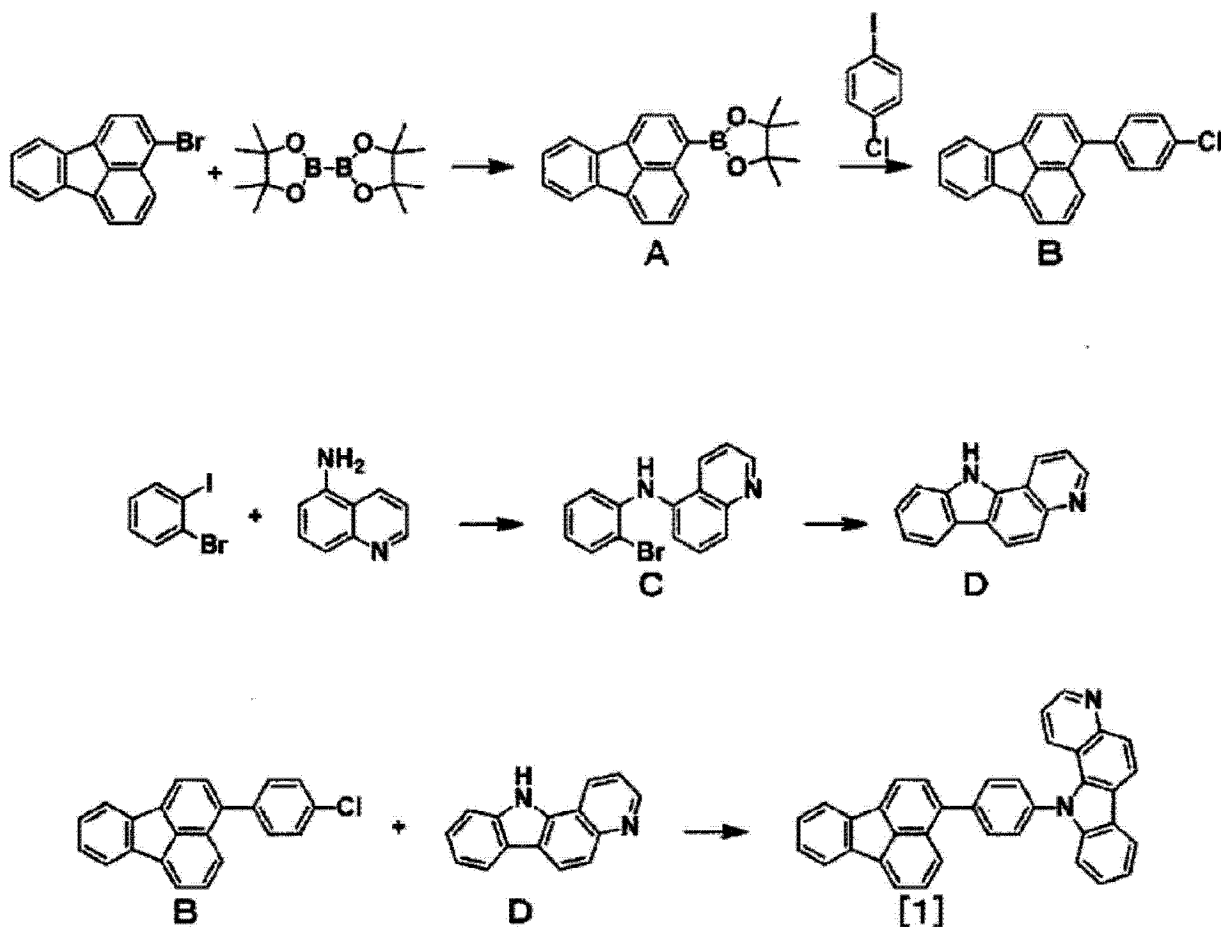
回流。3 小时后,冷却至室温后,进行过滤,将过滤物用水进行洗涤。通过硅胶柱色谱进行精制,将溶出液蒸发。加入甲醇,使固体析出后,进行过滤,进行真空干燥,从而获得化合物 [1] 的黄绿色固体 3.8g。

[0148] 所得的黄色固体的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果如下,确认了由上述获得的黄绿色固体为化合物 [1]。

[0149] 化合物 [1]:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  = ppm))  $\delta$  7.21 (t, 1H), 7.36-7.52 (m, 5H), 7.68-7.84 (m, 4H), 7.92-8.10 (m, 9H), 8.27 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.90 (d, 1H)。

[0150] 另外,化合物 [1] 使用油扩散泵,在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 的压力下,在约  $300^\circ\text{C}$  下进行升华精制,然后作为发光元件材料来使用。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%。

[0151]

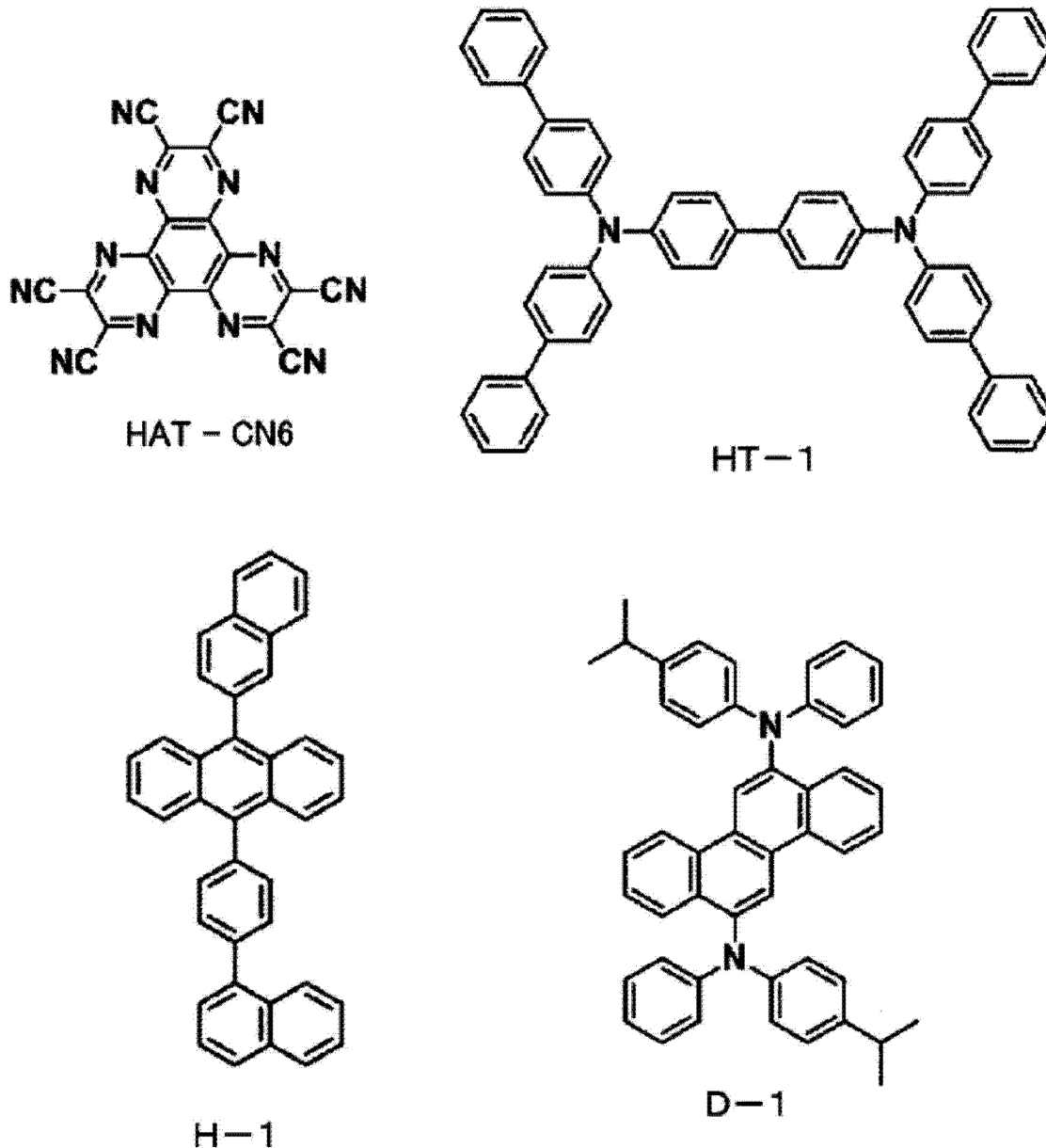


[0152] 实施例 1

[0153] 将堆积有 165nm ITO 透明导电膜的玻璃基板 (ジオマテック (株) 制,  $11 \Omega/\square$ , 溅射品) 切断成  $38 \times 46\text{mm}$ , 进行蚀刻。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) 超声波洗涤 15 分钟, 然后用超纯水进行洗涤。将该基板在即将制作元件之前进行 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成为  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下。通过电阻加热法, 首先作为空穴注入层, 蒸镀 5nm HAT-CN6, 作为空穴输送层, 蒸镀 60nm HT-1。接下来, 作为发光层, 以使掺杂浓度成为 5 重量% 的方式将主体材料 H-1、掺杂材料 D-1 蒸镀成 30nm 的厚度。接下来, 作为电子输送层, 将化合物 [1] 蒸镀

成 20nm 的厚度并叠层。接下来,将氟化锂蒸镀 0.5nm 后,将铝蒸镀 1000nm 并作为阴极,制作出  $5 \times 5\text{mm}$  见方的元件。这里所谓膜厚,为水晶振动式膜厚监视器显示值。该发光元件的  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  时的特性为驱动电压 4.5V,外量子效率 4.4%。此外将初期亮度设定为  $1000\text{cd}/\text{m}^2$ ,进行恒流驱动,结果亮度降低 50% 的亮度半衰期为 1200 小时。另外 HAT-CN6、HT-1、H-1、D-1 为以下所示的化合物。

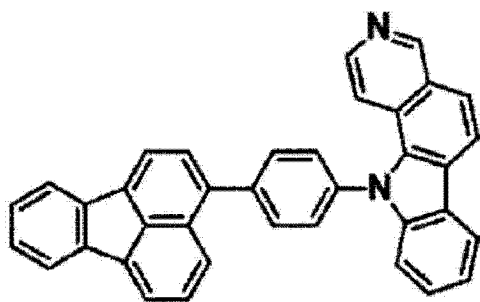
[0154]



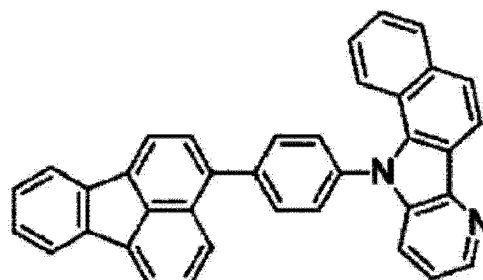
[0155] 实施例 2 ~ 9

[0156] 电子输送层使用表 1 所记载的化合物,除此以外,与实施例 1 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 1 中。另外,化合物 [2] ~ [9] 为下述所示的化合物。

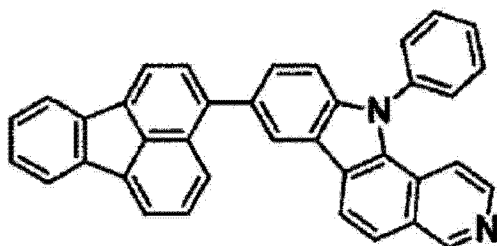
[0157]



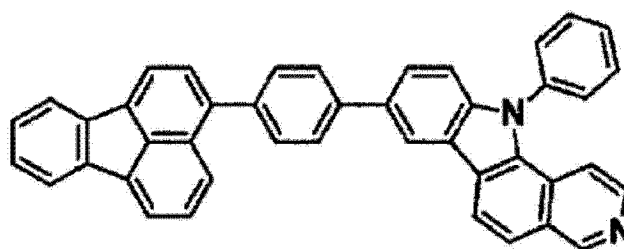
[2]



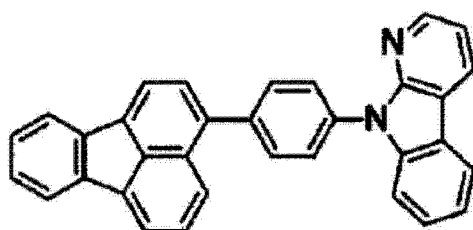
[3]



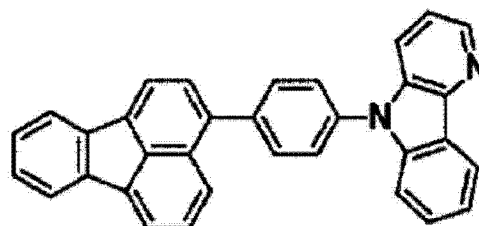
[4]



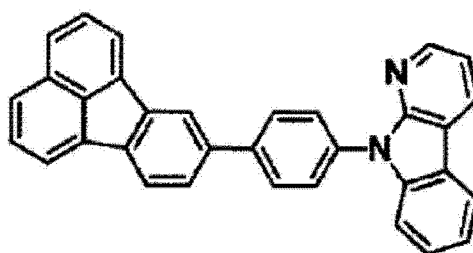
[5]



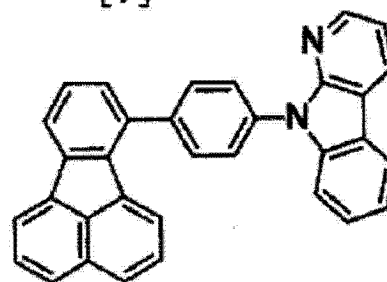
[6]



[7]



[8]

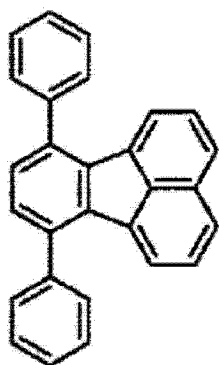


[9]

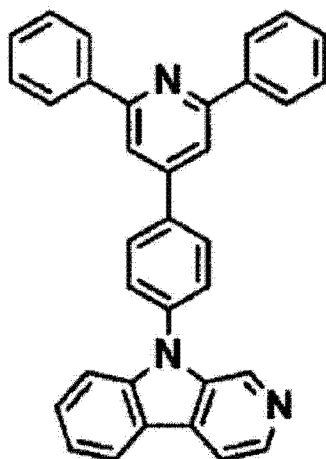
[0158] 比较例 1 ~ 3

[0159] 电子输送层使用表 1 所记载的化合物,除此以外,与实施例 1 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 1 中。另外,E-1 ~ E-3 为以下所示的化合物。

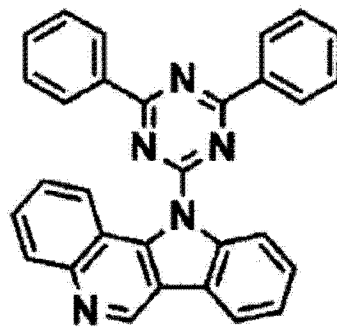
[0160]



E-1



E-2



E-3

[0161] 实施例 10

[0162] 将堆积有 165nm ITO 透明导电膜的玻璃基板（ジオマテック（株）制， $11\Omega/\square$ ，溅射品）切断成  $38\times 46\text{mm}$ ，进行蚀刻。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）超声波洗涤 15 分钟，然后用超纯水进行洗涤。将该基板在即将制作元件之前进行 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成为  $5\times 10^{-4}\text{Pa}$  以下。通过电阻加热法，首先作为空穴注入层，蒸镀 5nm HAT-CN6，作为空穴输送层，蒸镀 60nm HT-1。接下来，作为发光层，以使掺杂浓度成为 5 重量%的方式将主体材料 H-1、掺杂材料 D-1 蒸镀成 30nm 的厚度。接下来，作为第 1 电子输送层，将化合物 [1] 蒸镀成 10nm 的厚度并叠层。进一步作为第 2 电子输送层，电子输送材料使用化合物 [1]，使用铯作为供电子性材料，以使化合物 [1] 与铯的蒸镀速度比成为 20:1 的方式叠层为 10nm 的厚度。接下来，将氟化锂蒸镀 0.5nm，然后将铝蒸镀 1000nm 并作为阴极，制作出  $5\times 5\text{mm}$  见方的元件。该发光元件的  $1000\text{cd/m}^2$  时的特性为驱动电压 4.3V，外量子效率 5.2%。此外将初期亮度设定为  $1000\text{cd/m}^2$ ，进行恒流驱动，结果亮度降低 50% 的亮度半衰期为 1800 小时。

[0163] 实施例 11 ~ 18

[0164] 电子输送层使用表 2 所记载的化合物，除此以外，与实施例 10 同样地操作，制成发光元件，进行评价。将结果示于表 2 中。

[0165] 比较例 4 ~ 6

[0166] 电子输送层使用表 2 所记载的化合物，除此以外，与实施例 1 同样地操作，制成发光元件，进行评价。将结果示于表 2 中。

[0167] 实施例 19

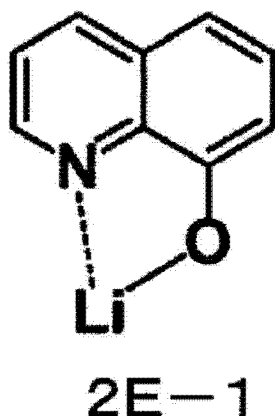
[0168] 将堆积有 165nm ITO 透明导电膜的玻璃基板（ジオマテック（株）制， $11\Omega/\square$ ，溅射品）切断成  $38\times 46\text{mm}$ ，进行蚀刻。将所得的基板用“セミコクリーン 56”（商品名，フルウチ化学（株）制）超声波洗涤 15 分钟，然后用超纯水进行洗涤。将该基板在即将制作元件之前进行 1 小时 UV-臭氧处理，设置于真空蒸镀装置内，进行排气直至装置内的真空度成为  $5\times 10^{-4}\text{Pa}$  以下。通过电阻加热法，首先作为空穴注入层，蒸镀 5nm HAT-CN6，作为空穴输送层，蒸镀 60nm HT-1。接下来，作为发光层，以使掺杂浓度成为 5 重量%的方式将主体材料

H-1、掺杂材料 D-1 蒸镀成 30nm 的厚度。进一步,作为电子输送层,电子输送材料使用化合物 [1],使用 2E-1 作为供电子性材料,以使化合物 [1] 与 2E-1 的蒸镀速度比成为 1:1 的方式叠层为 20nm 的厚度。该电子输送层在表 2 中表示为第 2 电子输送层。接下来,将氟化锂蒸镀 0.5nm,然后将铝蒸镀 1000nm 并作为阴极,制作出  $5 \times 5$ mm 见方的元件。该发光元件的  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  时的特性为驱动电压 4.0V,外量子效率 5.7%。此外将初期亮度设定为  $1000\text{cd}/\text{m}^2$ ,进行恒流驱动,结果亮度降低 50% 的亮度半衰期为 2100 小时。

[0169] 实施例 20 ~ 27

[0170] 作为电子输送层、供电子性材料,使用表 2 所记载的化合物,除此以外,与实施例 19 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 2 中。2E-1 为下述所示的化合物。

[0171]



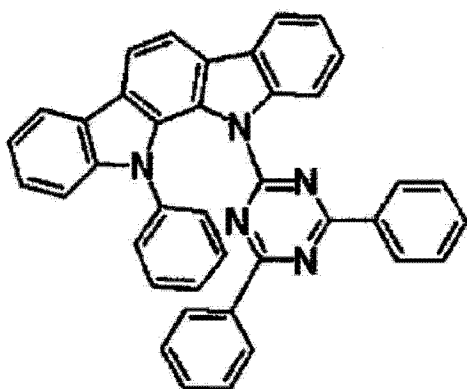
[0172] 比较例 7 ~ 9

[0173] 作为电子输送层、供电子性化合物,使用表 2 所记载的化合物,除此以外,与实施例 11 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 2 中。

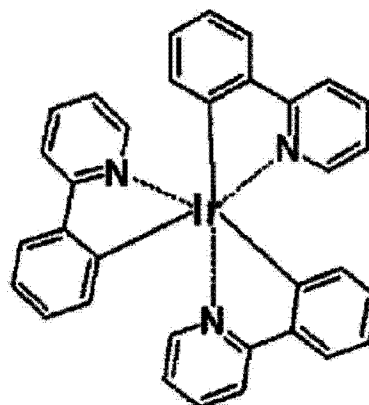
[0174] 实施例 28

[0175] 将堆积有 165nm ITO 透明导电膜的玻璃基板 (ジオマテック (株) 制,  $11\Omega/\square$ , 溅射品) 切断成  $38 \times 46$ mm, 进行蚀刻。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) 超声波洗涤 15 分钟, 然后用超纯水进行洗涤。将该基板在即将制作元件之前进行 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成为  $5 \times 10^{-4}$ Pa 以下。通过电阻加热法, 首先作为空穴注入层, 蒸镀 5nm HAT-CN6, 作为空穴输送层, 蒸镀 60nm HT-1。该空穴输送层在表 3 中表示为第 1 空穴输送层。接下来, 作为发光层, 以使掺杂浓度成为 10 重量% 的方式将主体材料 H-2、掺杂材料 D-2 蒸镀成 30nm 的厚度。接下来, 作为电子输送层, 将化合物 [4] 蒸镀成 20nm 的厚度并叠层。接下来, 将氟化锂蒸镀 0.5nm 后, 将铝蒸镀 1000nm 并作为阴极, 制作出  $5 \times 5$ mm 见方的元件。这里所谓膜厚, 为水晶振动式膜厚监视器显示值。该发光元件的  $4000\text{cd}/\text{m}^2$  时的特性为驱动电压 4.3V, 外量子效率 11.9%。此外将初期亮度设定为  $4000\text{cd}/\text{m}^2$ , 进行恒流驱动, 结果亮度半衰期为 1100 小时。另外 H-2、D-2 为以下所示的化合物。

[0176]



H-2

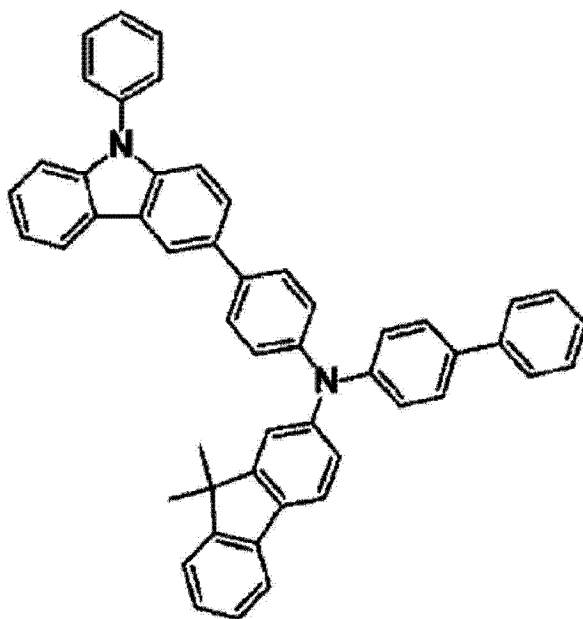


D-2

[0177] 实施例 29

[0178] 将堆积有 165nm ITO 透明导电膜的玻璃基板（ジオマテック（株）制， $11\Omega/\square$ ，溅射品）切断成  $38\times 46\text{mm}$ ，进行蚀刻。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）超声波洗涤 15 分钟，然后用超纯水进行洗涤。将该基板在即将制作元件之前进行 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成为  $5\times 10^{-4}\text{Pa}$  以下。通过电阻加热法，首先作为空穴注入层，蒸镀 5nm HAT-CN6，作为第 1 空穴输送层，蒸镀 50nm HT-1。进一步作为第 2 空穴输送层，蒸镀 10nm HT-2。接下来，作为发光层，以使掺杂浓度成为 10 重量%的方式将主体材料 H-2、掺杂材料 D-2 蒸镀成 30nm 的厚度。接下来，作为电子输送层，将化合物 [4] 蒸镀成 20nm 的厚度并叠层。接下来，将氟化锂蒸镀 0.5nm 后，将铝蒸镀 1000nm 并作为阴极，制作出  $5\times 5\text{mm}$  见方的元件。这里所谓膜厚，为水晶振动式膜厚监视器显示值。该发光元件的  $4000\text{cd}/\text{m}^2$  时的特性为驱动电压 4.3V，外量子效率 15.1%。此外将初期亮度设定为  $4000\text{cd}/\text{m}^2$ ，进行恒流驱动，结果亮度半衰期为 1800 小时。另外，HT-2 为以下所示的化合物。

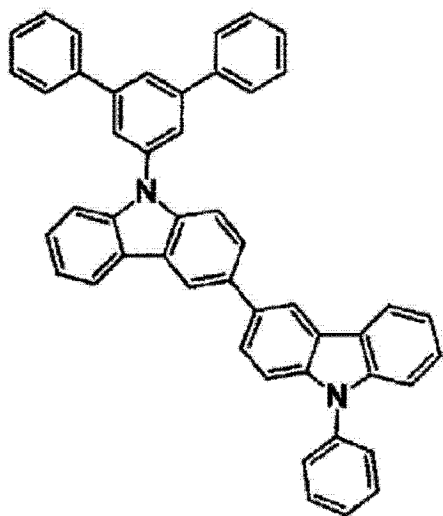
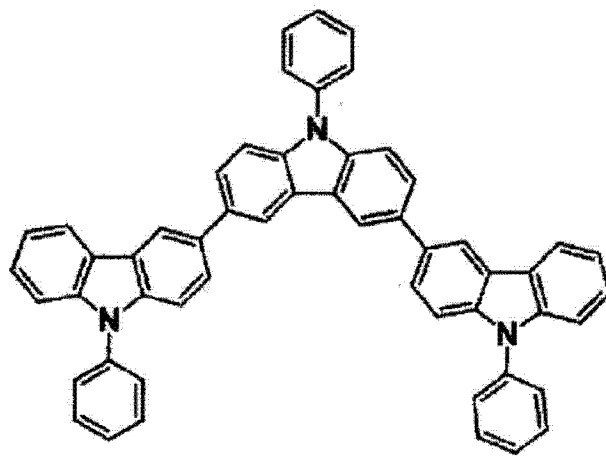
[0179]

**HT-2**

[0180] 实施例 30、31

[0181] 作为第 2 空穴输送层,使用表 3 所记载的化合物,除此以外,与实施例 29 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 3 中。另外 HT-3、HT-4 为以下所示的化合物。

[0182]

**HT-3****HT-4**

[0183] 实施例 32

[0184] 作为电子输送层,使用化合物 [5],除此以外,与实施例 28 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 3 中。

[0185] 实施例 33 ~ 34

[0186] 作为第 2 空穴输送层,使用表 3 记载的化合物,作为电子输送层,使用化合物 [5],除此以外,与实施例 29 同样地操作,制成元件,进行评价。将结果示于表 3 中。

[0187] 比较例 10、14

[0188] 作为电子输送层,使用表 3 记载的化合物,除此以外,与实施例 28 同样地操作,制成发光元件,进行评价。将结果示于表 3 中。

[0189] 比较例 11 ~ 13、15 ~ 17

[0190] 作为第 2 空穴输送层和电子输送层,使用表 3 记载的化合物,除此以外,与实施例 29 同样地操作,制成元件,进行评价。将结果示于表 3 中。

[0191] 表 1

[0192]

|      | 发光材料 |      |     | 电子输送层  | 阴极 | 外量子效率 (%) | 驱动电压 (V) | 亮度半衰期 (h) |
|------|------|------|-----|--------|----|-----------|----------|-----------|
|      | 主体材料 | 掺杂材料 | 发光色 | 化合物    | 金属 |           |          |           |
| 实施例1 | H-1  | D-1  | 蓝色  | 化合物[1] | Al | 4.4       | 4.5      | 1200      |
| 实施例2 |      |      | 蓝色  | 化合物[2] | Al | 4.4       | 4.4      | 1200      |
| 实施例3 |      |      | 蓝色  | 化合物[3] | Al | 4.3       | 4.4      | 1300      |
| 实施例4 |      |      | 蓝色  | 化合物[4] | Al | 4.9       | 4.1      | 2100      |
| 实施例5 |      |      | 蓝色  | 化合物[5] | Al | 4.8       | 4.2      | 2000      |
| 实施例6 |      |      | 蓝色  | 化合物[6] | Al | 4.0       | 4.7      | 1000      |
| 实施例7 |      |      | 蓝色  | 化合物[7] | Al | 4.1       | 4.7      | 1100      |
| 实施例8 |      |      | 蓝色  | 化合物[8] | Al | 3.8       | 4.9      | 800       |
| 实施例9 |      |      | 蓝色  | 化合物[9] | Al | 3.7       | 4.9      | 800       |
| 比较例1 | H-1  | D-1  | 蓝色  | E-1    | Al | 2.8       | 8.0      | 300       |
| 比较例2 |      |      | 蓝色  | E-2    | Al | 2.9       | 6.7      | 300       |
| 比较例3 |      |      | 蓝色  | E-3    | Al | 2.7       | 6.8      | 300       |

[0193] 表 2

[0194]

|       | 发光材料 |      |     | 第1电子输送层 | 第2电子输送层 |         | 阴极 | 外量子效率 (%) | 驱动电压 (V) | 亮度半衰期 (h) |
|-------|------|------|-----|---------|---------|---------|----|-----------|----------|-----------|
|       | 主体材料 | 掺杂材料 | 发光色 | 化合物     | 化合物     | 供电子性化合物 | 金属 |           |          |           |
| 实施例10 | H-1  | D-1  | 蓝色  | 化合物[1]  | 化合物[1]  | 铯       | Al | 5.2       | 4.3      | 1800      |
| 实施例11 |      |      | 蓝色  | 化合物[2]  | 化合物[2]  | 铯       | Al | 5.2       | 4.3      | 1800      |
| 实施例12 |      |      | 蓝色  | 化合物[3]  | 化合物[3]  | 铯       | Al | 5.1       | 4.2      | 1700      |
| 实施例13 |      |      | 蓝色  | 化合物[4]  | 化合物[4]  | 铯       | Al | 5.5       | 3.8      | 2600      |
| 实施例14 |      |      | 蓝色  | 化合物[5]  | 化合物[5]  | 铯       | Al | 5.4       | 3.9      | 2500      |
| 实施例15 |      |      | 蓝色  | 化合物[6]  | 化合物[6]  | 铯       | Al | 4.9       | 4.5      | 1500      |
| 实施例16 |      |      | 蓝色  | 化合物[7]  | 化合物[7]  | 铯       | Al | 4.8       | 4.5      | 1500      |
| 实施例17 |      |      | 蓝色  | 化合物[8]  | 化合物[8]  | 铯       | Al | 4.5       | 4.7      | 1100      |
| 实施例18 |      |      | 蓝色  | 化合物[9]  | 化合物[9]  | 铯       | Al | 4.4       | 4.7      | 1000      |
| 实施例19 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[1]  | 2E-1    | Al | 5.7       | 4.0      | 2100      |
| 实施例20 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[2]  | 2E-1    | Al | 5.6       | 4.1      | 2200      |
| 实施例21 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[3]  | 2E-1    | Al | 5.7       | 4.0      | 2100      |
| 实施例22 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[4]  | 2E-1    | Al | 6.3       | 3.7      | 3000      |
| 实施例23 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[5]  | 2E-1    | Al | 6.2       | 3.7      | 3100      |
| 实施例24 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[6]  | 2E-1    | Al | 5.2       | 4.2      | 1800      |
| 实施例25 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[7]  | 2E-1    | Al | 5.3       | 4.1      | 1800      |
| 实施例26 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[8]  | 2E-1    | Al | 4.9       | 4.5      | 1500      |
| 实施例27 |      |      | 蓝色  | 无       | 化合物[9]  | 2E-1    | Al | 4.9       | 4.5      | 1500      |
| 比较例4  | H-1  | D-1  | 蓝色  | E-1     | E-1     | 铯       | Al | 3.1       | 7.6      | 600       |
| 比较例5  |      |      | 蓝色  | E-2     | E-2     | 铯       | Al | 3.0       | 6.5      | 700       |
| 比较例6  |      |      | 蓝色  | E-3     | E-3     | 铯       | Al | 3.1       | 6.4      | 600       |
| 比较例7  |      |      | 蓝色  | 无       | E-1     | 2E-1    | Al | 4.1       | 7.2      | 800       |
| 比较例8  |      |      | 蓝色  | 无       | E-2     | 2E-1    | Al | 3.9       | 6.3      | 800       |
| 比较例9  |      |      | 蓝色  | 无       | E-3     | 2E-1    | Al | 4.1       | 6.2      | 900       |

[0195] 表 3

[0196]

|       | 空穴注入层   | 第1空穴输送层 | 第2空穴输送层 | 发光层  |      | 电子输送层  | 外量子效率(%) | 驱动电压(V) | 亮度半衰期(h) |
|-------|---------|---------|---------|------|------|--------|----------|---------|----------|
|       |         |         |         | 主体材料 | 掺杂材料 |        |          |         |          |
| 实施例28 | HAT-CN6 | HT-1    | 无       | H-2  | D-2  | 化合物[4] | 11.9     | 4.3     | 1100     |
| 实施例29 |         |         | HT-2    |      |      |        | 15.1     | 4.3     | 1800     |
| 实施例30 |         |         | HT-3    |      |      |        | 17.2     | 4.4     | 2500     |
| 实施例31 |         |         | HT-4    |      |      |        | 17.9     | 4.3     | 2400     |
| 实施例32 |         |         | 无       |      |      | 化合物[5] | 12.1     | 4.4     | 1200     |
| 实施例33 |         |         | HT-2    |      |      |        | 15.2     | 4.4     | 1700     |
| 实施例34 |         |         | HT-3    |      |      |        | 18.1     | 4.3     | 2600     |
| 实施例35 |         |         | HT-4    |      |      |        | 18.0     | 4.4     | 2500     |
| 比较例10 | HAT-CN6 | HT-1    | 无       | H-2  | D-2  | E-1    | 6.0      | 8.1     | 200      |
| 比较例11 |         |         | HT-2    |      |      |        | 6.2      | 8.0     | 400      |
| 比较例12 |         |         | HT-3    |      |      |        | 6.5      | 8.0     | 700      |
| 比较例13 |         |         | HT-4    |      |      |        | 6.5      | 8.1     | 700      |
| 比较例14 |         |         | 无       |      |      | E-2    | 7.1      | 6.3     | 300      |
| 比较例15 |         |         | HT-2    |      |      |        | 7.5      | 6.2     | 400      |
| 比较例16 |         |         | HT-3    |      |      |        | 8.1      | 6.3     | 800      |
| 比较例17 |         |         | HT-4    |      |      |        | 8.1      | 6.2     | 700      |

|                |                                                                                                                                        |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光元件材料及发光元件                                                                                                                            |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN104428916A</a>                                                                                                           | 公开(公告)日 | 2015-03-18 |
| 申请号            | CN201380035572.7                                                                                                                       | 申请日     | 2013-07-03 |
| [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<br>田中大作<br>池田武史<br>新井猛<br>池田笃<br>富永刚                                                                                              |         |            |
| 发明人            | 市桥泰宜<br>田中大作<br>池田武史<br>新井猛<br>池田笃<br>富永刚                                                                                              |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C07D471/04 C09K11/06                                                                                                         |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/5012 H01L51/0072 H01L51/5076 H01L51/0073 H01L51/0054 H05B33/20 C07D471/04 C07D471/14 C07D487/04 H01L51/5056 C09K11/06 H01L51/50 |         |            |
| 代理人(译)         | 段承恩<br>田欣                                                                                                                              |         |            |
| 优先权            | 2012151040 2012-07-05 JP                                                                                                               |         |            |
| 其他公开文献         | CN104428916B                                                                                                                           |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                         |         |            |

#### 摘要(译)

本发明的目的是提供发光效率、驱动电压、耐久寿命全部被改善了的有机薄膜发光元件，本发明的发光元件材料的特征在于，具有包含荧蒽骨架的特定的化合物。

