



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136910 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：100104161

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07D307/91 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/05 日本

2010-024764

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：水谷清香 MIZUTANI, SAYAKA (JP) ; 佐土貴康 SADO, TAKAYASU (JP)

(74)代理人：陳長文

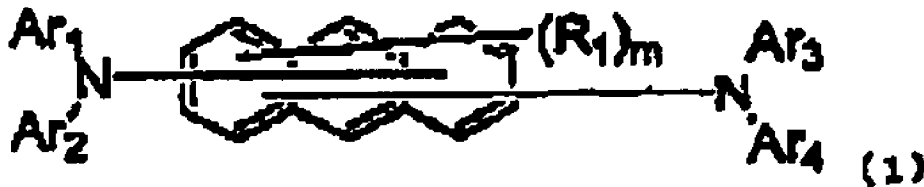
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

胺基蔥衍生物及使用其之有機電激發光元件

(57)摘要

本發明提供一種壽命長且高發光效率之有機電激發光元件以及獲得其之胺基蔥衍生物，該胺基蔥衍生物係於 2 位以外之位置鍵結之二苯并呋喃環、二苯并噻吩環等末端取代基經由氮原子而鍵結於蔥者，該有機電激發光元件係於陰極與陽極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，並且該有機薄膜層之至少一層含有上述胺基蔥衍生物作為單獨或混合物之成分。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136910 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：100104161

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07D307/91 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/05 日本

2010-024764

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：水谷清香 MIZUTANI, SAYAKA (JP) ; 佐土貴康 SADO, TAKAYASU (JP)

(74)代理人：陳長文

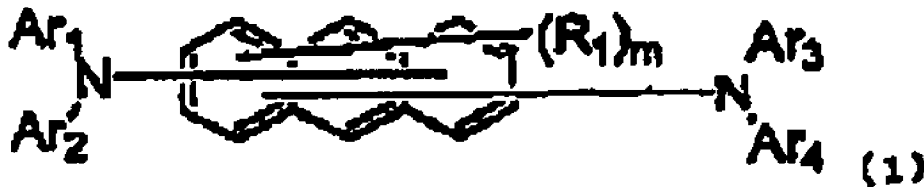
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

胺基蔥衍生物及使用其之有機電激發光元件

(57)摘要

本發明提供一種壽命長且高發光效率之有機電激發光元件以及獲得其之胺基蔥衍生物，該胺基蔥衍生物係於 2 位以外之位置鍵結之二苯并呋喃環、二苯并噻吩環等末端取代基經由氮原子而鍵結於蔥者，該有機電激發光元件係於陰極與陽極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，並且該有機薄膜層之至少一層含有上述胺基蔥衍生物作為單獨或混合物之成分。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種胺基蔥衍生物及使用其之有機電激發光元件，尤其係關於壽命長且高發光效率之有機電激發光元件以及獲得其之胺基蔥衍生物。

【先前技術】

使用有機物質之有機電激發光(EL)元件有望用於固體發光型之價廉之大面積全彩顯示元件之用途，進行多種開發。通常，有機EL元件係由發光層及夾持有該層之一對之對向電極所構成。發光係如下現象：若於兩電極間施加電場，則自陰極側注入電子，自陽極側注入電洞；進而，該電子於發光層中與電洞再結合，生成激發狀態，激發狀態恢復為基底狀態時使能量作為光而釋放出。

先前之有機EL元件與無機發光二極體相比，驅動電壓高，發光亮度或發光效率亦低。又，特性劣化亦明顯而無法達到實用化。最近之有機EL元件雖緩緩經改良，但要求進一步之高發光效率、長壽命。

例如，揭示有將單一之單蔥化合物用作有機發光材料之技術(專利文獻1)。然而，該技術中，例如於電流密度165 mA/cm²下，僅獲得1650 cd/m²之亮度，效率為1 cd/A，極低，並不實用。又，揭示有將單一之雙蔥化合物用作有機發光材料之技術(專利文獻2)。然而，該技術中，效率亦為1~3 cd/A左右，較低，謀求用以實用化之改良。另一方面，提出有將使用二苯乙烯基化合物，於其中添加有苯乙

烯基胺等者用作有機發光材料的長壽命之有機EL元件(專利文獻3)。然而，該元件之壽命並不充分，謀求進一步之改良。

又，揭示有將單或雙蔥化合物與二苯乙烯基化合物用作有機發光媒體層之技術(專利文獻4)。然而，該等技術中，由於苯乙烯基化合物之共軛結構，發光光譜長波長化而使色純度惡化。

又，專利文獻5中揭示有將中心具有伸芳基且二苯并咪喃環鍵結於氮原子之芳香族胺衍生物用作電洞傳輸材料之發明，專利文獻6中揭示有將二苯并咪喃環、二苯并噻吩環、苯并咪喃環、苯并噻吩環等經由伸芳基而鍵結於氮原子上之芳香族胺衍生物用作電洞傳輸材料之發明，但並無用作發光材料之例。

進而，專利文獻7中記載有具有二苯并咪喃基胺基之蔥。但是，謀求發光效率、壽命之進一步提高。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開平11-3782號公報

專利文獻2：日本專利特開平8-12600號公報

專利文獻3：國際公開WO94/006157號公報

專利文獻4：日本專利特開2001-284050號公報

專利文獻5：日本專利第3508984號公報

專利文獻6：國際公開WO2007/125714號公報

專利文獻7：國際公開WO2009/084572號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

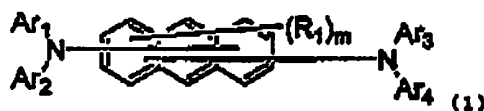
本發明係為了解決上述問題而形成者，目的在於提供一種壽命長且高發光效率之有機EL元件以及獲得其之胺基蔥衍生物。

解決問題之技術手段

本發明者等為達成上述目的而反覆進行積極研究，結果發現，藉由將於2位以外之位置鍵結之二苯并呋喃環、二苯并噻吩環等具有末端取代基之胺基蔥衍生物用作有機EL元件用材料，則成為高發光效率，且長壽命化，從而完成本發明。

即，本發明提供一種下述式(1)所表示之胺基蔥衍生物。

[化1]



[式中， R_1 表示氫原子、鹵素原子(較佳為氟原子)、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~50之雜環基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之碳數3~50之環烷基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數7~50之芳烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳硫基、經取代或未經取代之碳數2~50之烷氧基羰基、

經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基、羧基、胺基、氰基、硝基或羥基。m為1~8之整數，於m為2以上之情形時，複數個R₁可分別相同，亦可不同。

Ar₁~Ar₄分別獨立地為經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~50之環烷基、經取代或未經取代之環形成碳7~50之芳烷基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~50之雜環基。

其中，Ar₁~Ar₄中1個以上為下述式(2)、(3)或(4)所表示之基。

[化2]



(式中，X為氧(O)、硫(S)或硒(Se)，R₂為氫原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~60之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之碳數2~50之烯基、胺基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基、取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳硫基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基羰基、鹵素原子(較佳為氟原子)、氰基、硝基、羥基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基或羧基。n為1~7之整數，當n為2以上時，複數個R₂可分別相同，亦可不同。又，於R₂為複數個情形時，可相互鍵結而形成飽和或不飽和之可經取代之2價基。又，並無R₂鍵結

於包含X之5員環部分的情況)]。

又，本發明提供一種有機EL元件，其係於陰極與陽極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，並且該有機薄膜層之至少一層係含有上述胺基蔥衍生物作為單獨或混合物之成分。

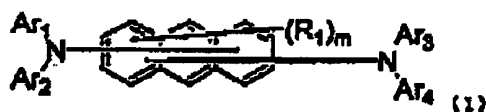
發明之效果

使用本發明之胺基蔥衍生物之有機EL元件的發光效率高，即便長時間使用，亦難以劣化而壽命長。

【實施方式】

本發明之蔥衍生物係下述式(1)所表示之化合物。

[化3]



式(1)中， R_1 為氫原子、鹵素原子(較佳為氟原子)、經取代或未經取代之環形成碳數6~50(較佳為環形成碳數6~20)之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~50(較佳為環形成原子數5~20)之雜環基、經取代或未經取代之碳數1~50(較佳為碳數1~20)之烷基、經取代或未經取代之碳數3~50(較佳為環形成碳數5~12)之環烷基、經取代或未經取代之碳數1~50(較佳為碳數1~20)之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數7~50(較佳為環形成碳數7~20)之芳烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50(較佳為環形成碳數7~20)之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數

6~50(較佳為環形成碳數7~20)之芳硫基、經取代或未經取代之碳數2~50(較佳為碳數2~20)之烷氧基羰基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基、羧基、胺基、氰基、硝基或羥基。m為1~8(較佳為1~4，進而較佳為1~2)之整數，於m為2以上之情形時，複數個R₁可分別相同，亦可不同。

以下，對R₁所示之各基之具體例進行說明。

作為上述芳基，例如可列舉：苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、聯苯基、4-甲基聯苯基、4-乙基聯苯基、4-環己基聯苯基、聯三苯基、3,5-二氯苯基、萘基、5-甲基萘基、菲基、蒽基、芘基、蒾基、丙二烯合萸基、芘基、9,9-二甲基萸基等。

作為上述雜環基，例如可列舉：咪唑、苯并咪唑、吡咯、呋喃、噻吩、噁二唑啉、吲哚啉、吡啶、喹啉、異喹啉、苯醌、pyralozine、咪唑啉、哌啶、嘧啶、苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、三吡等之殘基。

作為上述烷基，可列舉碳數1~20之直鏈或分支之烷基、碳數1~20之直鏈或分支之鹵烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、硬脂基、2-苯基異丙基、三氯甲基、三氟甲基、苄基、 α -苯氧基苄基、 α,α -二甲基苄基、 α,α -甲基苯基苄基、 α,α -二(三氯甲基)苄基、三苯基甲基、 α -苄氧基苄基等。

作為上述環烷基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、雙環庚基、雙環辛基、三環庚基、金剛烷基等，較佳為環戊基、環己基、環庚基、雙環庚基、雙環辛基、金剛烷基。

作為上述烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、各種戊氧基、各種己氧基等。

作為上述芳烷基，例如可列舉：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基異丙基、2-苯基異丙基、苯基第三丁基、 α -萘基甲基、1- α -萘基乙基、2- α -萘基乙基、1- α -萘基異丙基、2- α -萘基異丙基、 β -萘基甲基、1- β -萘基乙基、2- β -萘基乙基、1- β -萘基異丙基、2- β -萘基異丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、對甲基苄基、間甲基苄基、鄰甲基苄基、對氯苄基、間氯苄基、鄰氯苄基、對溴苄基、間溴苄基、鄰溴苄基、對碘苄基、間碘苄基、鄰碘苄基、對羥基苄基、間羥基苄基、鄰羥基苄基、對胺基苄基、間胺基苄基、鄰胺基苄基、對硝基苄基、間硝基苄基、鄰硝基苄基、對氰基苄基、間氰基苄基、鄰氰基苄基、1-羥基-2-苯基異丙基、1-氯-2-苯基異丙基等。

作為上述芳氧基、芳硫基，表示為-OY、-SY，Y可列舉與上述之芳基相同之例。

作為上述烷氧基羰基，表示為-COOZ，Z可列舉與上述之烷基相同之例。

作為上述芳基及/或烷基矽烷基，可列舉三甲基矽烷

基、三乙基矽烷基、三苯基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基等。

式(1)中， $Ar_1 \sim Ar_4$ 分別獨立地為經取代或未經取代之環形成碳數6~50(較佳為環形成碳數6~20)之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50(較佳為碳數1~20)之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~50(較佳為環形成碳數5~12)之環烷基、經取代或未經取代之環形成碳7~50(較佳為環形成碳數7~20)之芳烷基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~50(較佳為環形成原子數5~20)之雜環基。

作為 $Ar_1 \sim Ar_4$ 所表示之各基之具體例，可列舉與上述 R_1 相同之例。

其中， $Ar_1 \sim Ar_4$ 中1個以上為下述式(2)、(3)或(4)所表示之基。

藉由將於1位、3位、4位鍵結之二苯并呋喃環、二苯并噻吩環等具有剛直性且具有立體性大體積之末端取代基的胺基蔥衍生物用作有機EL元件用材料，則分子內之立體阻礙性提高，可防止分子間之締合，由此認為變得難以濃度消光而成為高發光效率，從而長壽命化。

[化4]



式(2)~(4)中， X 為氧(O)、硫(S)或硒(Se)， R_2 為氫原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~60(較佳為環形成碳數6~20)之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50(較佳為碳數

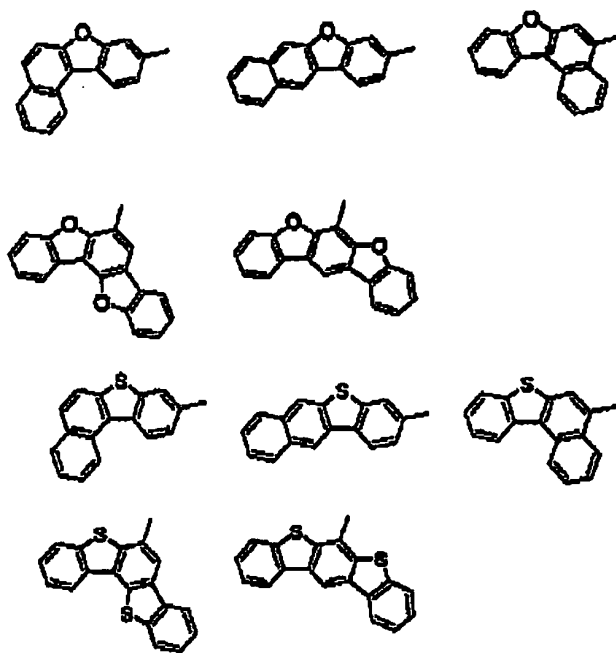
1~20)之烷基、經取代或未經取代之碳數2~50(較佳為碳數2~20)之烯基、胺基、經取代或未經取代之碳數1~50(較佳為碳數1~20)之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50(較佳為環形成碳數7~20)之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50(較佳為環形成碳數7~20)之芳硫基、經取代或未經取代之碳數1~50(較佳為碳數2~20)之烷氧基羰基、鹵素原子(較佳為氟原子)、氰基、硝基、羥基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基或者羧基。n為1~7(較佳為1~4)之整數，當n為2以上時，複數個R₂可分別相同，亦可不同。上述X若為氧(O)、硫(S)或硒(Se)中之氧(O)，則尤佳。

又，於R₂為複數個情形時，可相互鍵結而形成飽和或不飽和之可經取代之2價基。又，並無R₂鍵結於包含X之5員環部分的情形。

作為R₂所示之各基之具體例，可列舉與上述R₁相同之例，作為R₁上不存在之烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、1-甲基乙烯基、苯乙烯基、2,2-二苯基乙烯基、1,2-二苯基乙烯基等。

又，作為複數個R₂相互鍵結而形成之2價基，例如若以X為氧、硫之情形為例，則可列舉下述之結構等，但並不限定為該等例示化合物。又，即便X為氧、硫以外，亦可列舉相同之例。

[化5]



上述各式及以下所說明之各式之「經取代或未經取代之...基」中，作為任意之取代基，可列舉：經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數7~50之芳烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳硫基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基羰基、胺基、鹵素原子(較佳為氟原子)、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基、氰基、硝基、羥基、羧基等。

該等之中，較佳為碳數1~10之烷基、碳數5~7之環烷基、碳數1~10之烷氧基，更佳為碳數1~6之烷基、碳數5~7之環烷基，尤佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、環戊基、環己基。

再者，本發明中，「芳基」係表示「藉由自芳香族化合物中去除氫原子而導出之基」，不僅包含1價之芳基，亦包含2價之「伸芳基」等。

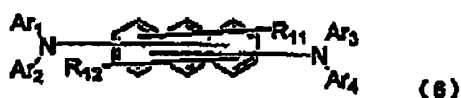
又，所謂「未經取代」，係表示氫原子取代。

又，本說明書中所記載之化合物之氫原子中包含輕氫、重氫。

上述式(1)中，Ar₁及Ar₃較佳為上述式(2)、(3)或(4)所表示之基，進而較佳為(4)。

上述式(1)較佳為下述式(6)所表示。

[化6]

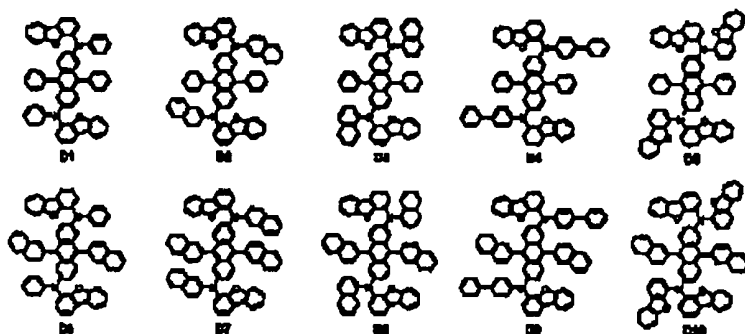


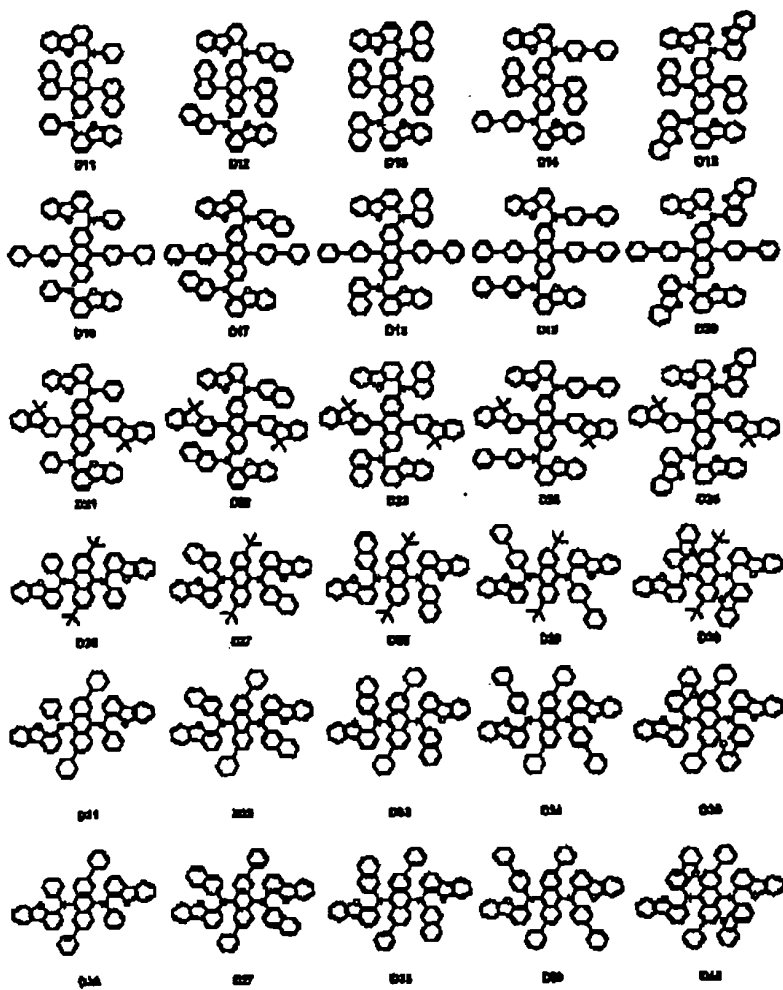
(式中，Ar₁~Ar₄與上述相同，R₁₁及R₁₂分別與R₁相同)。

較佳為該式(6)之伸萸基之2位上鍵結有-NAr₁Ar₂且6位上鍵結有-NAr₃Ar₄，或者式(6)之伸萸基之9位上鍵結有-NAr₁Ar₂且10位上鍵結有-NAr₃Ar₄。

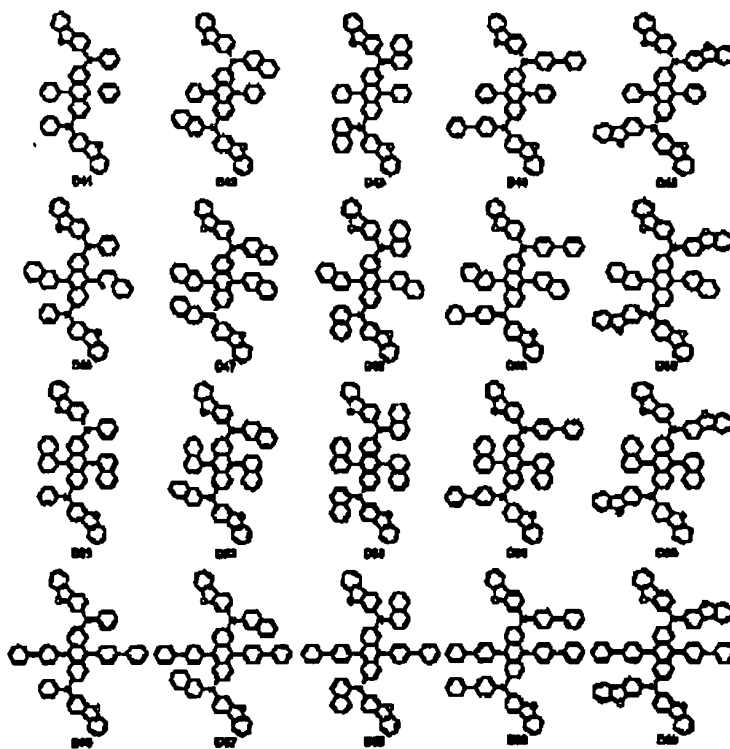
以下列出本發明之式(1)所表示之胺基萸衍生物之具體例，但並不限定於該等例示化合物。

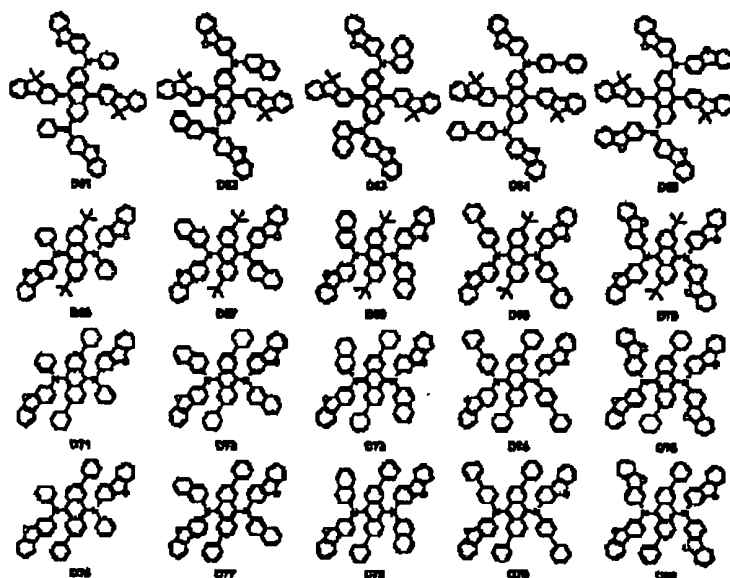
[化7]



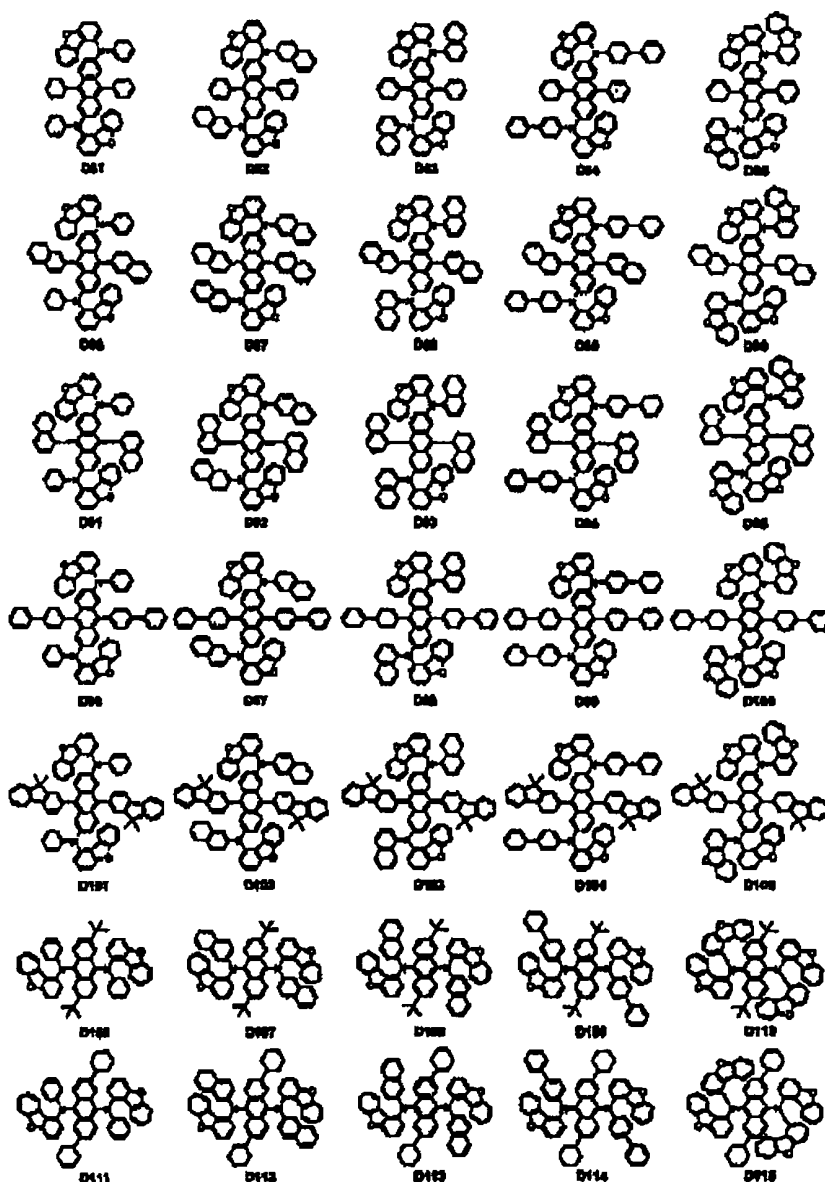


[化 8]



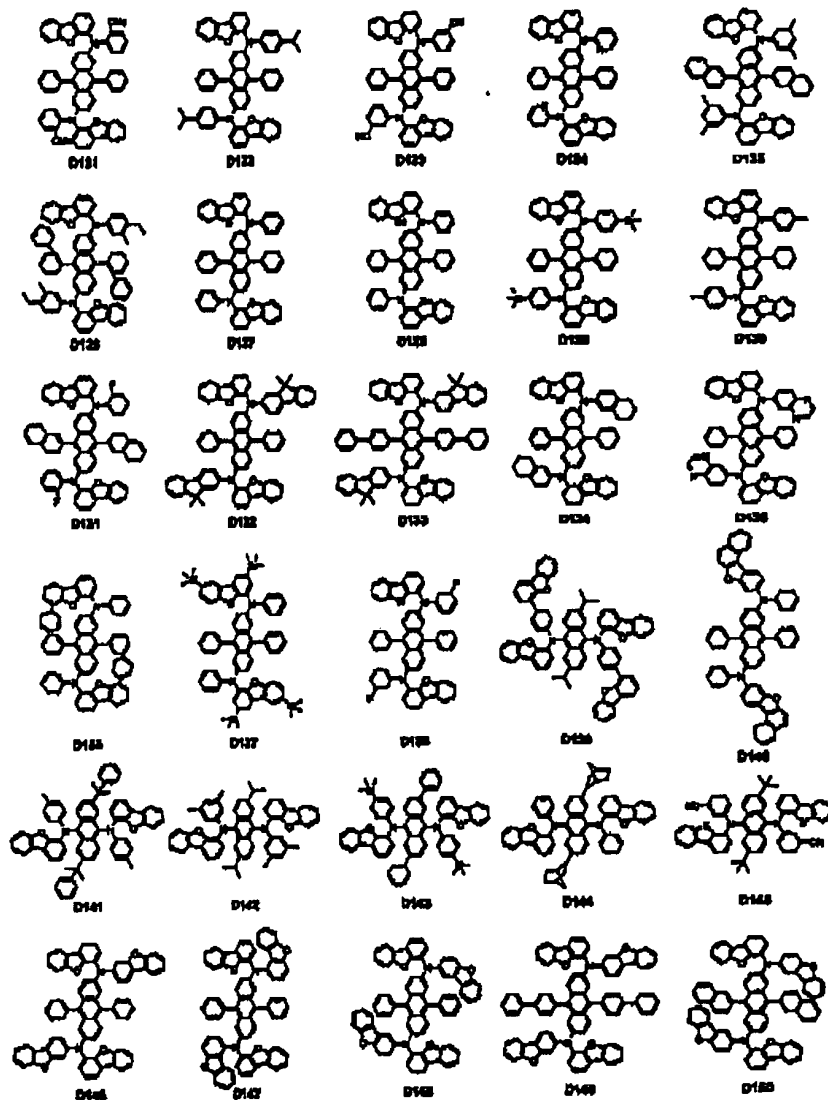


[化 9]





[化 10]



繼而，對本發明之胺基蔥衍生物之製造方法進行說明。

本發明之式(1)所表示之胺基蔥衍生物之製造方法並無特別限定，只要利用公知之方法製造即可，例如可將利用 Chem, Commun., 1997, 73(M. A. Rabjohns等人)中記載的方法所獲得的2,6-二溴蔥醌，利用二芳基胺進行胺基化而製造芳香族胺衍生物。

本發明之胺基蔥衍生物適宜作為有機EL元件用材料，尤佳為發光材料，適宜用作藍色系發光材料或者綠色系發光材料。

又，本發明之胺基蔥衍生物亦適宜作為有機EL元件用摻雜材料。

本發明之有機EL元件係於陽極與陰極間形成有一層或複數層之有機薄膜層之元件。於一層型之情形時，於陽極與陰極之間設置有發光層。發光層含有發光材料，除此以外，為使自陽極注入之電洞、或者自陰極注入之電子傳輸至發光材料，亦可含有電洞注入材料或者電子傳輸材料。本發明之胺基蔥衍生物由於具有較高之發光特性，且具有優異之電洞注入性、電洞傳輸特性及電子注入性、電子傳輸特性，故可作為發光材料或摻雜材料而用於發光層中。

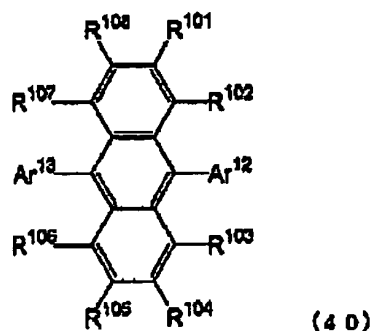
本發明之有機EL元件中，較佳為發光層含有本發明之胺基蔥衍生物，含量通常為0.1~20重量%，進而較佳為含有1~10重量%。又，本發明之胺基蔥衍生物由於兼具極高之螢光量子效率、較高之電洞傳輸能力以及電子傳輸能力，可形成均勻之薄膜，故亦可僅以該胺基蔥衍生物形成發光層。

於將本發明之胺基蔥衍生物用作有機EL元件之發光材料之情形時，較佳為發光層含有本發明之胺基蔥衍生物之至少1種以及選自下述式(40)所表示之化合物中之至少1種，選自本發明之胺基蔥衍生物中之至少1種較佳為摻雜材料，選自下述式(40)所表示之化合物中之至少1種較佳為主

體材料。

以下，對式(40)所表示之化合物進行說明。

[化11]



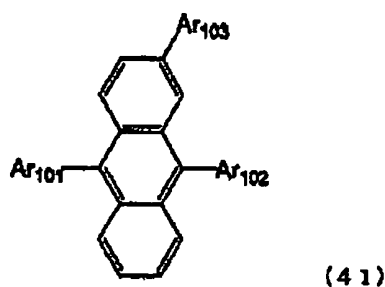
(式(40)中， $R^{101} \sim R^{108}$ 分別表示氫原子、氟原子、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數3~30之烷基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數8~30之芳基矽烷基、經取代或未經取代之碳數1~20之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~20之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基， Ar^{12} 、 Ar^{13} 表示經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基)。

式(40)較佳為上述 Ar^{12} 與 Ar^{13} 為不同之基。

上述式(40)中， Ar^{12} 與 Ar^{13} 中之至少一者較佳為具有經取代或未經取代之環形成原子數10~30之縮合環基之取代基。

上述式(40)較佳為下述式(41)所表示之蔥衍生物。

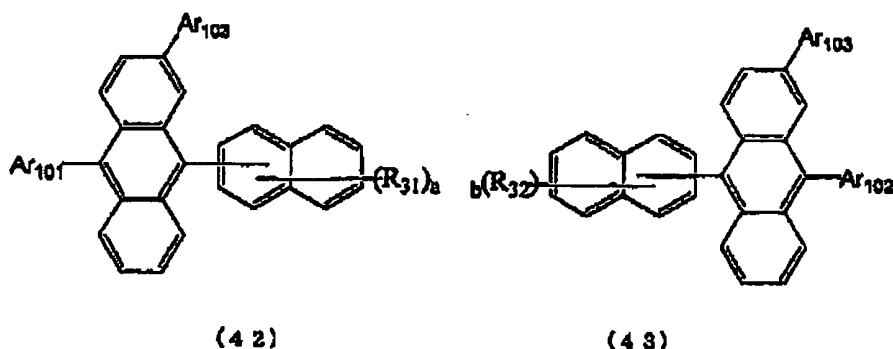
[化 12]



(式中， $Ar_{101} \sim Ar_{103}$ 分別獨立地為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基)。

上述式(41)所表示之蔥衍生物較佳為下述式(42)、(43)或(44)所表示之蔥衍生物。

[化 13]



(式中， $Ar_{101} \sim Ar_{103}$ 與上述式(41)相同。

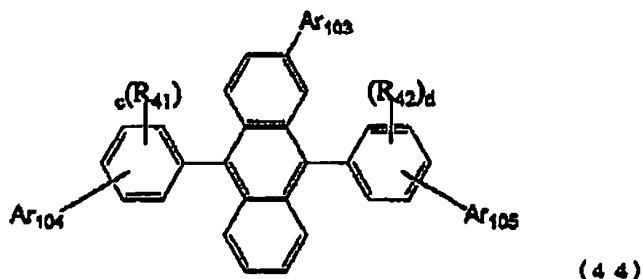
R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數3~30之烷基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數8~30之芳基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基。

a及b分別獨立地為1~7之整數)。

上述式(42)中，於a為2以上之情形時，複數個 R_{31} 可分別

相同，亦可不同，鄰接之 R_{31} 彼此可形成環。此情況對於式(43)之 b 與 R_{32} 亦同樣。

[化14]



(式中， $Ar_{103} \sim Ar_{105}$ 分別獨立地為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基。

R_{41} 及 R_{42} 分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數3~30之烷基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數8~30之芳基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基。

c 及 d 分別獨立地為1~4之整數)。

式(44)中，於 c 為2以上之情形時，複數個 R_{41} 可相同，亦可不同，鄰接之 R_{41} 彼此可形成環。此情況對於 d 與 R_{42} 亦同樣。

上述式(41)、(42)、(43)及(44)之 Ar_{103} 較佳為經取代或未經取代之苯基。

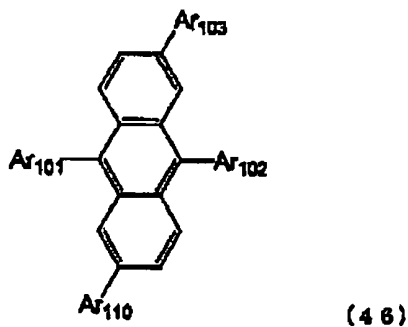
又，(40)較佳為下述式蕙衍生物(48)。

蕙衍生物(45)係式(40)所表示之蕙衍生物之 R^{101} 、 R^{102} 、

R^{107} 、 R^{108} 中之任一者為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基；經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{107} 、 R^{108} 以外之 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{107} 、 R^{108} 之全部為氫原子；式(40)所表示之蔥衍生物之 R^{103} ~ R^{106} 中之任一者為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基；經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基 R^{103} ~ R^{106} 以外之 R^{103} ~ R^{106} 之全部為氫原子。

蔥衍生物(45)較佳為下述式(46)所表示之蔥衍生物。

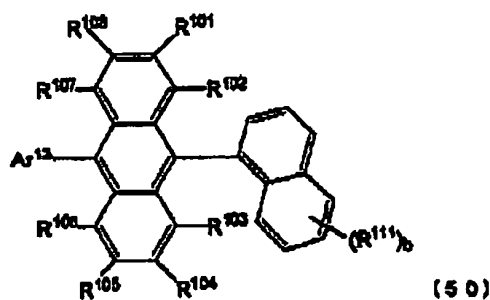
[化15]



(式中， Ar_{101} ~ Ar_{103} 及 Ar_{110} 分別獨立地為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基)。

上述式(40)較佳為下述式(50)所表示之蔥衍生物。

[化 16]



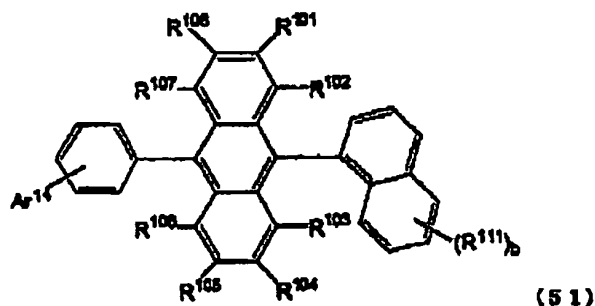
(式中， $R^{101} \sim R^{108}$ 、 Ar^{13} 與式(40)相同。

R^{111} 為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數1~20之烷氧基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基、氰基、或者氟原子。

b 為0~7之整數。於 b 為2以上之整數之情形時，存在複數個之 R^{111} 可相同，亦可不同)。

式(50)之蔥衍生物中，較佳為下述式(51)所表示之衍生物。

[化 17]



(式中， $R^{101} \sim R^{108}$ 、 R^{111} 、 b 與式(50)相同。

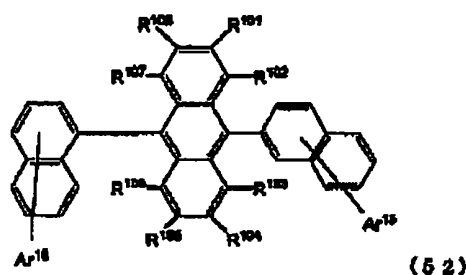
Ar^{14} 為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~10之環烷基、或者經取代或未經取代之環形

成原子數5~30之雜環基)。

再者，作為 Ar^{14} ，亦較佳為9,9-二甲基芴-1-基、9,9-二甲基芴-2-基、9,9-二甲基芴-3-基、9,9-二甲基芴-4-基、二苯并呋喃-1-基、二苯并呋喃-2-基、二苯并呋喃-3-基、或者二苯并呋喃-4-基。

又，除式(50)以外，蔥衍生物可為下述式(52)~(58)所表示之蔥衍生物中之任一者。

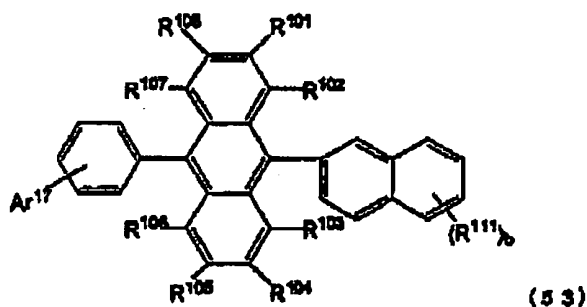
[化18]



(式中， R^{101} ~ R^{108} 與式(50)相同。

Ar^{15} 、 Ar^{16} 分別表示氫原子、環形成碳數6~30之芳基或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環， Ar^{15} 可與其所鍵結之萘環一起形成環)。

[化19]



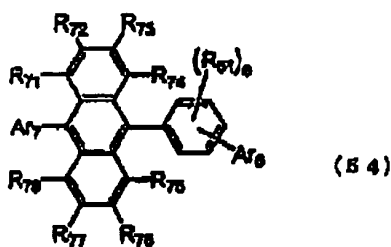
(式中， R^{101} ~ R^{108} 、 R^{111} 、 b 與式(50)相同。

Ar^{17} 為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之

環形成碳數3~10之環烷基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基)。

Ar^{17} 例如較佳為二苯并呋喃-1-基、二苯并呋喃-2-基、二苯并呋喃-3-基、或者二苯并呋喃-4-基。

[化20]



(式中， $R_{71} \sim R_{78}$ 分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數3~30之烷基矽烷基、或者經取代或未經取代之環形成碳數8~30之芳基矽烷基。

R_{51} 為氫原子、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數3~30之烷基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數8~30之芳基矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基。

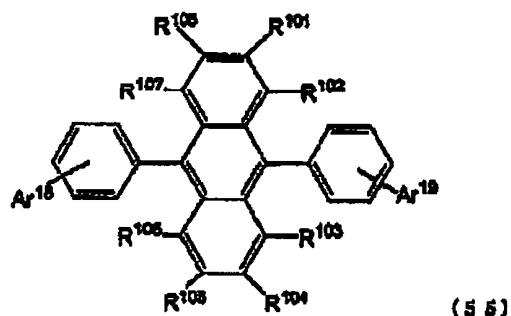
e 為1~4之整數。

Ar_6 為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基。

Ar_7 為經取代或未經取代之環形成碳數10~20之縮合芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數9~20之縮合雜

環基)。

[化 21]

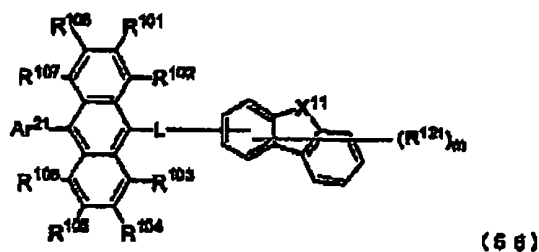


(式中， $R^{101} \sim R^{108}$ 與式(50)相同。

Ar^{18} 為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~10之環烷基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~50之雜環基。又， Ar^{18} 亦可與其所鍵結之苯環一起形成環。

Ar^{19} 為經取代或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~10之環烷基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~30之雜環基)。

[化 22]



(式中， $R^{101} \sim R^{108}$ 與式(50)相同。

L為單鍵、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之伸芳基或者2價之經取代或未經取代之環形成原子數5~50之雜環基。

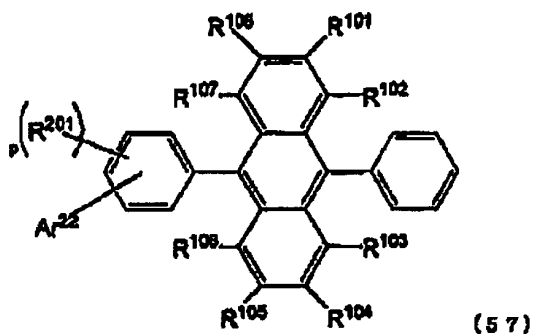
Ar^{21} 為經取代或未經取代之環形成碳數 6~30 之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數 5~30 之雜環基。

X^{11} 為氧原子、硫原子、 $-\text{NR}^{131}-$ 或者 $-\text{CR}^{132}\text{R}^{133}$ ， R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 分別表示與 $\text{R}^{101}\sim\text{R}^{108}$ 相同之基。

R^{121} 為經取代或未經取代之環形成碳數 6~30 之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數 5~30 之雜環基、經取代或未經取代之碳數 1~10 之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數 3~10 之環烷基、經取代或未經取代之碳數 1~20 之烷氧基、經取代或未經取代之芳基及 / 或烷基矽烷基、氰基、或者氟原子。

m 為 0~7 之整數。於 m 為 2 以上之整數之情形時，存在複數個之 R^{121} 可相同，亦可不同)。

[化 23]



(式中， $\text{R}^{101}\sim\text{R}^{108}$ 與式 (50) 相同。

Ar^{22} 為經取代或未經取代之環形成碳數 6~30 之芳基或者經取代或未經取代之環形成原子數 5~30 之雜環基。

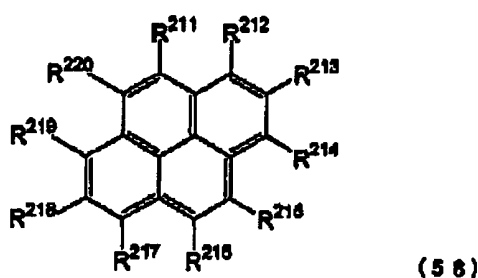
R^{201} 為經取代或未經取代之環形成碳數 6~30 之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數 5~30 之雜環基、經取代或未經取代之碳數 1~10 之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數 3~10 之環烷基、經取代或未經取代之碳數 1~20 之烷氧

基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基、氟基、或者氟原子。

p為0~4之整數。於p為2以上之整數之情形時，存在複數個之 R^{201} 可相同，亦可不同)。

除上述以外，下述式(58)所表示之化合物亦可適宜用作主體材料。

[化 24]



(式中， $R^{211} \sim R^{220}$ 與式(50)之 $R^{101} \sim R^{108}$ 相同)。

本發明之有機EL元件中，發光層等各有機層之形成可應用真空蒸鍍、分子束蒸鍍法(MBE法，molecular beam epitaxy)、濺鍍、電漿、離子電鍍等乾式成膜法或溶解於溶劑中之溶液之旋塗、浸漬、澆鑄、棒塗、輥塗、淋塗、噴墨等塗佈法。

尤其於使用本發明之胺基蔥衍生物製造有機EL元件之情形時，有機化合物層及發光層不僅可藉由蒸鍍，而且亦可藉由濕式而成膜。

有機化合物層之各層之膜厚並無特別限定，但必需設定為適當之膜厚。通常若膜厚過薄，則產生針孔等，有即便施加電場亦無法獲得充分之發光亮度之虞，相反若過厚，則為了獲得一定之光輸出而需要較高之施加電壓，效率變

差，因此通常膜厚較佳為5 nm~10 μm之範圍，進而較佳為10 nm~0.2 μm之範圍。

於濕式成膜法之情形時，可使用含有本發明之胺基蔥衍生物、及溶劑之含有機EL材料之溶液作為有機EL元件用材料，該含有機EL材料之溶液較佳為使用含有本發明之胺基蔥衍生物、及選自上述式(50)~(59)所表示之化合物中之至少1種的含有機EL材料之溶液。

於此情形時，使形成各層之有機EL材料溶解或分散於適當之溶劑中而製備含有機EL材料之溶液，形成薄膜，該溶劑可為任一者。作為溶劑，例如可列舉：二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二氯苯、氯甲苯、三氯甲苯等鹵素系烴系溶劑，或二丁醚、四氫呋喃、四氫吡喃、二噁烷、苯甲醚、二甲氧基乙烷等醚系溶劑，甲醇或乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己醇、環己醇、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、乙二醇等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、2-己酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、4-庚酮、二異丁基酮、丙酮基丙酮、異佛爾酮、環己酮、甲基己酮、苯乙酮等酮系溶劑，苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、己烷、環己烷、辛烷、癸烷、四氫萘等烴系溶劑，乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等酯系溶劑，碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸二乙酯等鏈狀碳酸酯系溶劑，碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等環狀碳酸酯系溶劑等。其中，較佳為甲苯、二噁烷等烴系溶劑或醚系溶劑。又，該等溶劑可單獨使用一種，亦可混合兩種以上使用。再

者，可使用之溶劑並不限定於該等。

又，任一有機化合物層中，均可為了提高成膜性、防止膜之針孔等而添加適當之樹脂或添加劑。作為可使用之樹脂，可列舉：聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚矽、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、纖維素等絕緣性樹脂以及其等之共聚物，聚-N-乙炔基吡啶、聚矽烷等光導電性樹脂，聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等導電性樹脂等。又，作為添加劑，可列舉抗氧化劑、紫外線吸收劑、塑化劑等。

為了提高由本發明獲得之有機EL元件之對溫度、濕度、環境氣體等之穩定性，亦可於元件之表面設置保護層，或利用矽油、樹脂等保護元件整體。

本發明之有機EL元件中，較佳為於一對電極之至少一表面配置有選自硫屬化合物層、鹵化金屬層及金屬氧化物層中之層者。

(有機EL元件之構成)

以下，對本發明之有機EL元件之元件構成進行說明。

作為本發明之有機EL元件之代表性元件構成，可列舉：

- (1)陽極/發光層/陰極
- (2)陽極/電洞注入層/發光層/陰極
- (3)陽極/發光層/電子傳輸層/陰極
- (4)陽極/電洞注入層/發光層/電子傳輸層/陰極
- (5)陽極/有機半導體層/發光層/陰極
- (6)陽極/有機半導體層/電子障壁層/發光層/陰極

- (7)陽極/有機半導體層/發光層/附著改善層/陰極
- (8)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層/陰極
- (9)陽極/絕緣層/發光層/絕緣層/陰極
- (10)陽極/無機半導體層/絕緣層/發光層/絕緣層/陰極
- (11)陽極/有機半導體層/絕緣層/發光層/絕緣層/陰極
- (12)陽極/絕緣層/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/絕緣層/
陰極
- (13)陽極/絕緣層/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳
輸層/陰極等結構

該等之中，通常較佳為使用(8)之構成。

本發明之有機EL元件係製作於透光性之基板上。此處所謂之透光性基板係支持有機EL元件之基板，較佳為400~700 nm之可視區域之光之穿透率為50%以上且平滑之基板。

具體而言，可列舉玻璃板、聚合物板等。作為玻璃板，尤其可列舉鈉鈣玻璃、含鋇·鋇之玻璃、鉛玻璃、鋁矽酸玻璃、硼矽酸玻璃、鋇硼矽酸玻璃、石英等。又，作為聚合物板，可列舉：聚碳酸酯、丙烯酸系、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚砜等。

本發明之有機EL元件之陽極係擔負將電洞注入至電洞傳輸層或者發光層中之作用者，有效果的是具有4.5 eV以上之功函數。作為本發明中使用之陽極材料之具體例，可應用氧化銦錫合金(ITO, Indium Tin Oxide)、氧化錫(NESA, 奈塞)、金、銀、鉑、銅等。又，作為陽極，為了

向電子傳輸層或者發光層中注入電子的目的，較佳為功函數小之材料。

陽極可藉由以蒸鍍法或濺鍍法等方法使該等電極物質形成薄膜而製作。

於如此自陽極取出來自發光層之發光之情形時，較佳為陽極對發光之穿透率大於10%。又，陽極之薄片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下。陽極之膜厚雖亦取決於材料，但通常於10 nm~1 μm 、較佳為10~200 nm之範圍中選擇。

有機EL元件之發光層係兼具以下之功能者。即具有：

- (1)注入功能：可於電場施加時自陽極或電洞注入層注入電洞，且自陰極或電子傳輸層注入電子之功能；
- (2)傳輸功能：可以電場之力使所注入之電荷(電子與電洞)移動之功能；
- (3)發光功能：提供電子與電洞之再結合之場所，使其發光之功能。

但，電洞之注入容易度與電子之注入容易度可存在不同，又，電洞與電子之移動度所表示之傳輸能力亦可存在大小，但較佳為使任一方之電荷移動。

作為形成該發光層之方法，例如可應用蒸鍍法、旋塗法、LB(Laser Beam，雷射束)法等公知之方法。發光層尤佳為分子堆積膜。

此處所謂之分子堆積膜，係指由氣相狀態之材料化合物沈積而形成之薄膜、或由溶液狀態或液相狀態之材料化合物固體化而形成之膜，通常該分子堆積膜可根據凝集結

構、高次結構之差異或由其引起之功能性差異而與利用LB法形成之薄膜(分子累積膜)加以區分。

又，將樹脂等黏合劑與材料化合物溶解於溶劑中而製成溶液後，亦可藉由利用旋塗法將其薄膜化而形成發光層。

於將本發明之胺基蔥衍生物用於發光層之情形時，本發明之胺基蔥衍生物可用於摻雜材料與主體材料中之任一者，尤佳為用作摻雜材料。

又，本發明中，於不損及本發明之目的之範圍內，可視需要而於發光層中含有包含本發明之胺基蔥衍生物及含縮合環之化合物的發光材料以外之其他公知之發光材料，又，含有本發明之發光材料之發光層上亦可積層含有其他公知之發光材料之發光層。

進而，發光層之膜厚較佳為5~50 nm，更佳為7~50 nm，最佳為10~50 nm。若小於5 nm，則有發光層形成變得困難，且色度之調整變得困難之虞，若超過50 nm，則有驅動電壓上升之虞。

電洞注入·傳輸層係有助於向發光層中之電洞注入，並傳輸至發光區域之層，電洞移動度大，離子化能量通常小至5.5 eV以下。作為此種電洞注入·傳輸層，較佳為以更低之電場強度將電洞傳輸至發光層之材料，進而電洞之移動度例如於 $10^4\sim 10^6$ V/cm之電場施加時，若為至少 10^{-4} cm²/V·秒則較佳。

作為具體例，可列舉：芳基胺衍生物、芳基咪唑衍生物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷

煙衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、經胺基取代之查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基蔥衍生物、萘酮衍生物、脞衍生物、均二苯乙烯衍生物、矽氮烷衍生物、聚矽烷系、苯胺系共聚體等。

又，可列舉分子內具有2個縮合芳香族環的例如：4,4'-雙(N-(1-萘基)-N-苯基胺基)聯苯(以下簡記為NPD)，以及3個三苯基胺單元連結為星爆型之4,4',4''-三(N-(40-甲基苯基)-N-苯基胺基)三苯基胺(以下簡記為MTDATA)等。

又，除作為發光層之材料而例示的上述芳香族二亞甲基系化合物以外，p型Si、p型SiC等無機化合物亦可用作電洞注入層之材料。

電洞注入・傳輸層可藉由利用例如真空蒸鍍法、旋塗法、澆鑄法、LB法等公知之方法，將上述化合物薄膜化而形成。作為電洞注入・傳輸層之膜厚並無特別限制，通常為5 nm~5 μm。

本發明之有機電激發光元件係於一對電極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，較佳為發光層含有本發明之胺基蔥衍生物之至少1種及選自上述式(50)所表示之化合物中之至少1種，且電洞傳輸層及/或電洞注入層含有選自芳基胺衍生物或者芳基吡唑衍生物中之至少1種的有機電激發光元件。

電子傳輸層係有助於向發光層中注入電子之層，電子移動度大，可為一層或者複數層。又，附著改善層係於該電子傳輸層中包含與陰極之附著特別良好之材料的層。作為

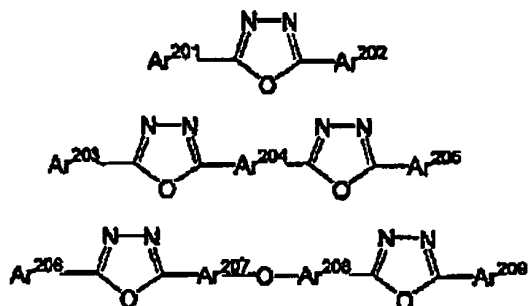
電子傳輸層中使用之材料，較佳為8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物。

作為上述8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物之具體例，可列舉含有奧辛(oxine)(通常為8-喹啉醇或者8-羥基喹啉)之螯合物的金屬螯合物8-羥基喹啉酮(oxinoid)化合物。

例如可將發光材料之項中記載之Alq用作電子傳輸層。

另一方面，作為嘮二唑衍生物，可列舉以下之式所表示之電子傳遞化合物。

[化25]

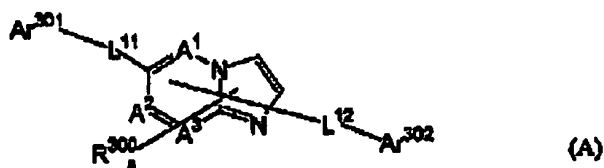


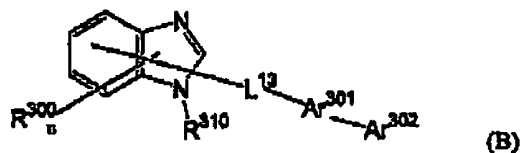
(式中， Ar^{201} 、 Ar^{202} 、 Ar^{203} 、 Ar^{205} 、 Ar^{206} 及 Ar^{209} 表示經取代或未經取代之芳基，分別可相互相同，亦可不同。又， Ar^{204} 、 Ar^{207} 及 Ar^{208} 表示經取代或未經取代之伸芳基，可分別相同，亦可不同)。

該電子傳遞化合物較佳為薄膜形成性者。

作為電子傳輸材料，亦可使用下述式所表示者。

[化26]





(式(A)及(B)中， $A^1 \sim A^3$ 分別獨立地為氮原子或碳原子。

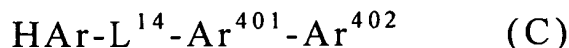
Ar^{301} 為經取代或未經取代之環形成碳數6~60之芳基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~60之雜環基， Ar^{302} 為氫原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~60之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~60之雜環基、經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、或者經取代或未經取代之碳數1~20之烷氧基、或者該等之2價基。其中， Ar^{301} 及 Ar^{302} 中之任一者為經取代或未經取代之環形成碳數10~60之縮合環基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~60之單雜縮合環基。

L^{11} 、 L^{12} 及 L^{13} 分別獨立地為單鍵、經取代或未經取代之環形成碳數6~60之伸芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~60之雜伸芳基、或者經取代或未經取代之伸萸基。

R^{300} 為氫原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~60之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~60之雜環基、經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、或者經取代或未經取代之碳數1~20之烷氧基， n 為0~5之整數，當 n 為2以上時，複數個 R^{300} 可相同，亦可不同，又，鄰接之複數個 R^{300} 基彼此可鍵結而形成碳環式脂肪族環或者碳環式芳香族環。

R^{310} 為氫原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~60之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數3~60之雜芳基、

經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、或者經取代或未經取代之碳數1~20之烷氧基、或者-L¹¹-Ar³⁰¹-Ar³⁰²)所表示之含氮雜環衍生物。



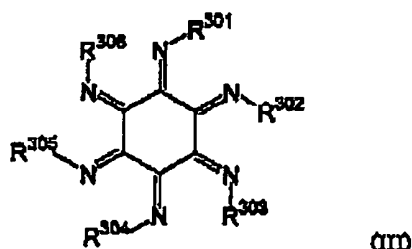
(式中，HAr為可具有取代基之碳數3~40之含氮雜環，L¹⁴為單鍵、可具有取代基之環形成碳數6~60之伸芳基、可具有取代基之環形成原子數5~60之雜伸芳基或者可具有取代基之伸萸基，Ar⁴⁰¹為可具有取代基之環形成碳數6~60之2價芳基，Ar⁴⁰²為可具有取代基之環形成碳數6~60之芳基或者可具有取代基之環形成原子數5~60之雜環基)所表示之含氮雜環衍生物。

本發明之有機電激發光元件係於一對電極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，較佳為發光層含有本發明之胺基蔥衍生物之至少1種及選自上述式(50)所表示之化合物中之至少1種，且電子傳輸層含有上述式(A)、式(B)或式(C)所表示之化合物之至少1種的有機電激發光元件。

又，於一對電極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層之有機電激發光元件中，較佳為發光層含有本發明之胺基蔥衍生物之至少1種及選自上述式(50)所表示之化合物中之至少1種，電洞傳輸層及/或電洞注入層含有選自芳基胺衍生物或者芳基咪唑衍生物中之至少1種，且電子傳輸層含有上述式(A)、式(B)或式(C)所表示之化合物之至少1種的有機電激發光元件。

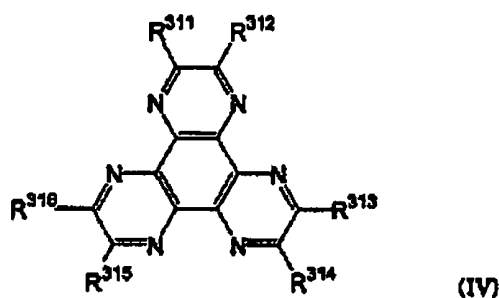
此外，下述式(III)、下述式(IV)所表示之含氮雜環衍生物亦可用於本發明之有機EL元件。

[化 27]



式(III)中之 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 及 R^{306} 表示經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳香族基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之雜環基中之任一者。其中， R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 及 R^{306} 可相同，亦可不同。 R^{301} 與 R^{302} 、 R^{303} 與 R^{304} 、 R^{305} 與 R^{306} 或者 R^{301} 與 R^{306} 、 R^{302} 與 R^{303} 、 R^{304} 與 R^{305} 可形成縮合環。

[化 28]



式(IV)中之 $R^{311} \sim R^{316}$ 為取代基，較佳為氟基、硝基、磺醯基、羰基、三氟甲基、鹵素等電子吸引基。

本發明之有機電激發光元件係於一對電極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，較佳為發光層含有本發明之胺基蔥衍生物之至少1種及選自上述式(50)所表示之化合物中之至少1種，電洞傳輸層及/或電

洞注入層含有選自芳基胺衍生物或者芳基吡啶衍生物中之至少1種，電子傳輸層含有上述式(A)、式(B)或者式(C)所表示之化合物之至少1種，並且包含含有上述式(IV)所表示之化合物之至少1種的有機化合物層的有機電激發光元件。

又，亦可將p型Si、p型SiC等無機化合物用作電洞注入層之材料。

本發明之有機EL元件之較佳形態中有於傳輸電子之區域或者陰極與有機層之界面區域含有還原性摻雜物之元件。此處，所謂還原性摻雜物，係定義為可將電子傳輸性化合物還原之物質。因此，只要為具有一定之還原性者，則可使用各種者，例如可適宜使用選自由鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)、鹼土金屬(Ca、Sr、Ba)、稀土金屬、鹼金屬之氧化物、鹼金屬之鹵化物、鹼土金屬之氧化物、鹼土金屬之鹵化物、稀土金屬之氧化物或者稀土金屬之鹵化物、鹼金屬之有機錯合物、鹼土金屬之有機錯合物、稀土金屬之有機錯合物所組成之群中之至少一種物質。尤佳為功函數為2.9 eV以下者。該等鹼金屬之還原能力特別高，藉由於電子注入域中添加較少量，可實現有機EL元件之發光亮度之提高或長壽命化。又，作為功函數為2.9 eV以下之還原性摻雜物，該等2種以上之鹼金屬之組合亦較佳。

本發明中，亦可於陰極與有機層之間進一步設置由絕緣體或半導體構成之電子傳輸層。此時，可有效防止電流之洩漏，可提高電子注入性。作為此種絕緣體，較佳為使用

選自由鹼金屬硫屬化合物(例如 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 、 Na_2O)、鹼土金屬硫屬化合物(例如 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、 CaSe)、鹼金屬之鹵化物(例如 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 、 NaCl)以及鹼土金屬之鹵化物(CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 、 BeF_2)所組成之群中之至少1種金屬化合物。

又，作為構成電子傳輸層之半導體，可列舉含有Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及Zn之至少1種元素之氧化物、氮化物或者氮氧化物等1種單獨或者2種以上之組合。又，構成電子傳輸層之無機化合物較佳為微結晶或者非晶質之絕緣性薄膜。若電子傳輸層由該等絕緣性薄膜所構成，則形成更均質之薄膜，因此可減少暗點等像素缺陷。再者，作為此種無機化合物，可列舉上述之鹼金屬硫屬化合物、鹼土金屬硫屬化合物、鹼金屬之鹵化物以及鹼土金屬之鹵化物等。

作為陰極，為向電子傳輸層或發光層中注入電子，而使用將功函數小(4 eV以下)之金屬、合金、導電性化合物以及該等之混合物作為電極物質者。作為此種電極物質之具體例，可列舉：鈉、鈉•鉀合金、鎂、鋰、鎂•銀合金、鋁/氧化鋁、鋁•鋰合金、銦、稀土金屬等。

該陰極可藉由利用蒸鍍或濺鍍等方法將該等電極物質形成薄膜而製作。

此處於自陰極取出來自發光層之發光的情形時，較佳為陰極對發光之穿透率大於10%。

又，作為陰極之薄片電阻較佳為數百 Ω/\square 以下，膜厚通常為10 nm~1 μm ，較佳為50~200 nm。

有機EL元件由於對超薄膜施加電場，故容易產生由洩漏或短路引起之像素缺陷。為了防止該缺陷，較佳為於一對電極間插入絕緣性之薄膜層。

作為絕緣層中使用之材料，例如可列舉：氧化鋁、氟化鋰、氧化鋰、氟化鈹、氧化鈹、氧化鎂、氟化鎂、氧化鈣、氟化鈣、氮化鋁、氧化鈦、氧化矽、氧化鋳、氮化矽、氮化硼、氧化鉬、氧化鈦、氧化鈳等。

亦可使用該等之混合物或積層物。

利用以上例示之材料及形成方法，形成陽極、發光層、視需要之電洞注入層、以及視需要之電子傳輸層，進而形成陰極，藉此可製作有機EL元件。又，亦可自陰極向陽極，以與上述相反之順序製作有機EL元件。

以下，記載有於透光性基板上依序設置有陽極/電洞注入層/發光層/電子傳輸層/陰極之構成之有機EL元件之製作例。

首先，於適當之透光性基板上，利用蒸鍍或濺鍍等方法將包含陽極材料之薄膜形成為1 μm 以下、較佳為10~200 nm之範圍之膜厚，製作陽極。繼而於該陽極上設置電洞注入層。電洞注入層之形成可如上所述利用真空蒸鍍法、旋塗法、澆鑄法、LB法等方法而進行，但就容易獲得均質之膜且難以產生針孔等方面而言，較佳為利用真空蒸鍍法而形成。於利用真空蒸鍍法形成電洞注入層之情形時，其蒸

鍍條件根據所使用之化合物(電洞注入層之材料)、作為目標之電洞注入層之結晶結構或再結合結構等而有所不同，但通常較佳為於蒸鍍源溫度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}$ Torr、蒸鍍速度 $0.01\sim 50$ nm/秒、基板溫度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 5 nm ~ 5 μm 之範圍內適當選擇。

繼而，於電洞注入層上設置發光層之發光層之形成亦可藉由使用所需之有機發光材料，利用真空蒸鍍法、濺鍍法、旋塗法、澆鑄等方法將有機發光材料薄膜化而形成，就容易獲得均質之膜且難以產生針孔等方面而言，較佳為利用真空蒸鍍法而形成。於利用真空蒸鍍法形成發光層之情形時，其蒸鍍條件係根據所使用之化合物而有所不同，但通常可自與電洞注入層相同之條件範圍中選擇。

繼而，於該發光層上設置電子傳輸層。與電洞注入層、發光層同樣，由於必需獲得均質之膜而較佳為利用真空蒸鍍法形成。蒸鍍條件可自與電洞注入層、發光層相同之條件範圍中選擇。

本發明之化合物於使用真空蒸鍍法之情形時，可與其他材料共蒸鍍。又，於使用旋塗法之情形時，可藉由與其他材料混合而含有。

最後可將陰極積層而獲得有機EL元件。

陰極係由金屬構成者，可使用蒸鍍法、濺鍍法。但為了保護基底之有機物層不受到製膜時之損傷，較佳為真空蒸鍍法。

迄今為止所記載之有機EL元件之製作較佳為藉由一次之

抽成真空而連貫地自陽極製作至陰極。

本發明之有機EL元件之各有機層之膜厚並無特別限制，通常若膜厚過薄，則容易產生針孔等缺陷，相反若過厚，則需要較高之施加電壓，效率變差，因此通常較佳為數nm至1 μm之範圍。

再者，於對有機EL元件施加直流電壓之情形時，若以陽極為+、陰極為-之極性，施加5~40 V之電壓，則可觀測到發光。又，即便以相反之極性施加電壓，電流亦不流動，完全未產生發光。進而於施加交流電壓之情形時，僅於陽極成為+、陰極成為-之極性時觀測到均勻之發光。所施加之交流之波形可為任意。

本發明之有機EL元件可用於壁掛電視之平板顯示器等平面發光體、影印機、列印機、液晶顯示器之背光源或儀器類等之光源、顯示板、標識燈等。又，本發明之材料不僅可用於有機EL元件，亦可用於電子照片感光體、光電轉換元件、太陽電池、影像感測器等領域中。

實施例

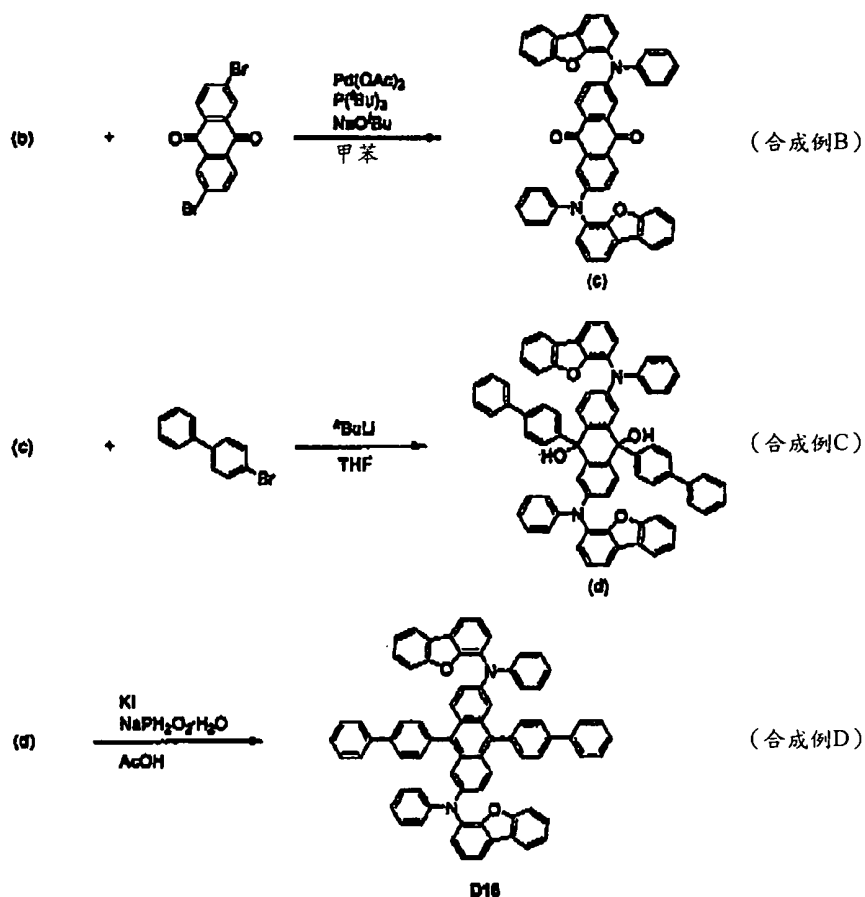
以下，利用實施例對本發明進行更詳細之說明，本發明只要不超出其要旨，則不限定為以下之實施例。

合成實施例1(化合物D16之合成)

以下述流程合成。

[化 29]





(1) 中間體 (b) 之合成 (合成例 A)

於氫氣流下，向 300 mL 茄形燒瓶中加入 11.7 g 之中間體 (a)、10.7 mL 之苯胺、0.63 g 之三(二亞苄基丙酮)二鈀(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$]、0.87 g 之 2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘 [BINAP]、9.1 g 之第三丁醇鈉、131 mL 之脫水甲苯，於 85°C 下反應 6 小時。

冷卻後，對反應溶液進行矽藻土過濾，將所得之粗產物以矽膠層析法(正己烷/二氯甲烷(3/1))進行純化，將所得之固體減壓乾燥，結果獲得 10.0 g 之白色固體。藉由 FD-MS(Field Desorption Mass Spectrometry，場解吸質譜)之分析，鑑定為中間體 (b)。

(2) 中間體 (c) 之合成 (合成例 B)

於氫氣流下，向500 mL之茄形燒瓶中加入16 g之中間體(b)、10 g之2,6-二溴蒽醌、5.5 g之第三丁醇鈉、310 mg之乙酸鈣(II)[Pd(OAc)₂]、280 mg之三-第三丁基膦、160 mL之脫水甲苯，於使甲苯回流之狀態下反應7小時。

冷卻後，向反應溶液中添加甲醇，將過濾所得之粗產物以矽膠層析法(甲苯)進行純化，將所得之固體以甲苯再結晶而獲得之固體減壓乾燥，結果獲得13 g之暗紅色固體。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(c)。

(3) 中間體(d)之合成(合成例C)

於氫氣流下，向300 mL之茄形燒瓶中加入4.0 g之中間體(c)、100 mL之脫水THF，冷卻至-65°C後，加入18 mL之正丁基鋰己烷溶液(1.57 M)，反應1小時。於同溫下添加6.5 g之4-溴二苯基，反應2小時後，緩緩升溫而於室溫下反應3小時。

向反應溶液中添加飽和氯化銨水溶液而分液後，以飽和食鹽水清洗有機層，以硫酸鎂乾燥，將濃縮而得之粗產物以矽膠層析法(乙酸乙酯/己烷)進行純化，減壓乾燥後獲得5.9 g之褐色固體。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(d)。

(4) 化合物D16之合成(合成例D)

向300 mL之茄形燒瓶中加入5.9 g之中間體(d)、2.4 g之碘化鉀、760 mg之膦酸鈉一水合物、100 mL之乙酸，於使乙酸回流之狀態下反應6個半小時。

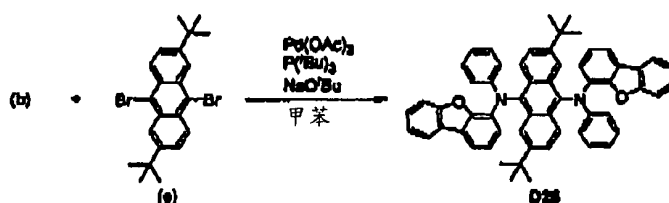
冷卻後，向反應溶液中添加甲醇，將過濾所得之粗產物

以矽膠層析法(乙酸乙酯/甲苯/己烷)進行純化，將所得之固體以二噁烷及甲苯清洗而獲得之固體減壓乾燥，結果獲得1.1 g之黃白色固體。藉由FD-MS之分析，鑑定為化合物D16。

合成實施例2(化合物D26之合成)

以下述流程合成。

[化30]

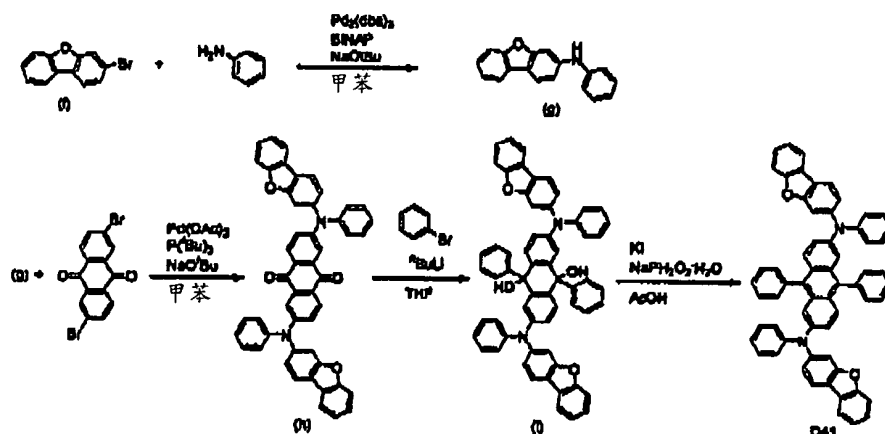


於合成實施例1之中間體(c)之合成中，除了代替2,6-二溴蔥醌而使用中間體(e)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為化合物D26。

合成實施例3(化合物D41之合成)

以下述流程合成。

[化31]



於合成實施例1之合成例A中，除了代替中間體(a)而使用中間體(f)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(g)。

於合成例B中，除了代替中間體(b)而使用中間體(g)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(h)。

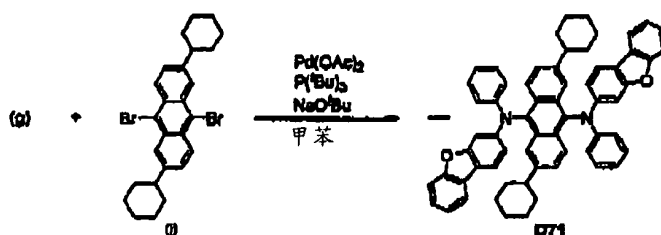
於合成例C中，除了代替中間體(c)而使用中間體(h)，且代替4-溴二苯基而使用溴苯以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(i)。

於合成例D中，除了代替中間體(d)而使用中間體(i)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為D41。

合成實施例4(化合物D71之合成)

以下述流程合成。

[化32]

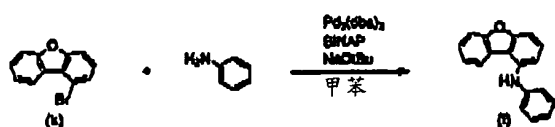


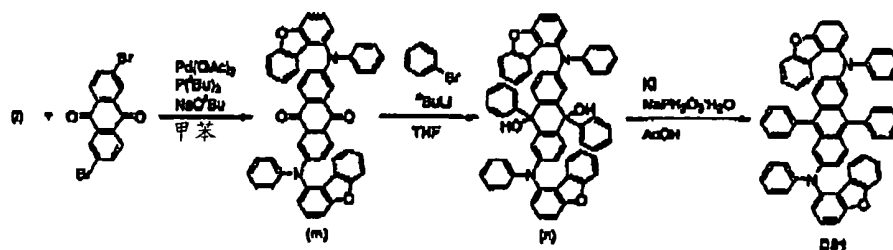
於合成實施例2中，除了代替中間體(b)而使用中間體(g)，且代替中間體(e)而使用中間體(j)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為D71。

合成實施例5(化合物D81之合成)

以下述流程合成。

[化33]





於合成實施例1之合成例A中，除了代替中間體(a)而使用中間體(k)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(l)。

於合成例B中，除了代替中間體(b)而使用中間體(l)以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(m)。

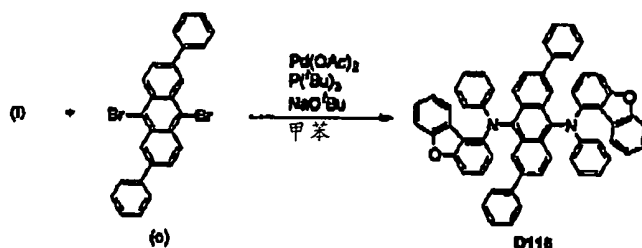
於合成例C中，除了代替中間體(c)而使用中間體(m)，且代替4-溴二苯基而使用溴苯以外，以相同之方法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為中間體(n)。

於合成例D中，除了代替中間體(d)而使用中間體(n)以外，以相同之方法合成，藉由FD-MS之分析，鑑定為D81。

合成實施例6(化合物D116之合成)

以下述流程合成。

[化34]



於合成實施例2中，除了代替中間體(b)而使用中間體(l)，且代替中間體(e)而使用中間體(c)以外，以相同之方

法合成。藉由FD-MS之分析，鑑定為D116。

實施例1

於25×75×0.7 mm尺寸之玻璃基板上，設置膜厚130 nm之包含氧化銦錫之透明電極。對該玻璃基板照射紫外線及臭氧進行清洗後，於真空蒸鍍裝置上設置該基板。

首先，將N',N''-雙[4-(二苯基胺基)苯基]-N',N''-二苯基聯苯基-4,4'-二胺蒸鍍為60 nm之厚度而作為電洞注入層後，於其上將N,N,N',N''-四(4-聯苯基)-4,4'-聯苯胺蒸鍍為20 nm之厚度而作為電洞傳輸層。繼而，將作為主體材料之9-(2-萘基)-10-[4-(1-萘基)苯基]蔥與作為摻雜材料之上述化合物D16以重量比40：2同時蒸鍍，形成厚度40 nm之發光層。

繼而，將三(8-羥基喹啉基)鋁蒸鍍為20 nm之厚度而作為電子傳輸層。然後，將氟化鋰蒸鍍為1 nm之厚度，繼而將鋁蒸鍍為1~50 nm之厚度。該鋁/氟化鋰作為陰極而發揮功能。如此而製作有機EL元件。

對所得之元件進行通電試驗，結果以電壓5.9 V、電流密度10 mA/cm²獲得發光效率19.3 cd/A、發光亮度1930 cd/m²之藍色發光(發光極大波長：509 nm)。以初始亮度3000 cd/m²進行直流之連續通電試驗，結果半衰壽命為4000小時。

實施例2

於實施例1中，除了代替化合物D16而使用化合物D26作為摻雜材料以外，以相同之方式製作有機EL元件。

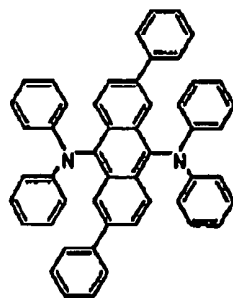
對所得之元件進行通電試驗，結果以電壓 6.0 V、電流密度 10 mA/cm² 獲得發光效率 18.0 cd/A、發光亮度 1800 cd/m² 之藍色發光(發光極大波長：499 nm)。以初始亮度 3000 cd/m² 進行直流之連續通電試驗，結果半衰壽命為 3500 小時。

比較例 1

於實施例 1 中，除了代替化合物 D16 而使用比較化合物 1 作為摻雜材料以外，以相同之方式製作有機 EL 元件。

對所得之元件進行通電試驗，結果以電壓 6.8 V、電流密度 10 mA/cm² 獲得發光效率 7.9 cd/A、發光亮度 790 cd/m² 之藍色發光(發光極大波長：530 nm)。以初始亮度 3000 cd/m² 進行直流之連續通電試驗，結果半衰壽命為 1300 小時。

[化 35]



比較化合物 1

產業上之可利用性

如以上所詳細說明，使用本發明之胺基蔥衍生物之有機 EL 元件的發光效率高，即便長時間使用亦不易劣化，壽命長。因此，可用作壁掛電視或顯示器之平面發光體之鮮豔綠色之發光材料。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100104161

※ 申請日： 100.2.8

※IPC 分類：**H05B; C09K**

一、發明名稱：(中文/英文)

胺基蔥衍生物及使用其之有機電激發光元件

C.7B³⁰⁷/P1 (2006.01)

C09K 1/06 (2006.01)

H01C 5/18 (2006.01)

H05B 33/14

二、中文發明摘要：

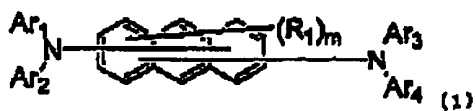
本發明提供一種壽命長且高發光效率之有機電激發光元件以及獲得其之胺基蔥衍生物，該胺基蔥衍生物係於2位以外之位置鍵結之二苯并呋喃環、二苯并噻吩環等末端取代基經由氮原子而鍵結於蔥者，該有機電激發光元件係於陰極與陽極間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，並且該有機薄膜層之至少一層含有上述胺基蔥衍生物作為單獨或混合物之成分。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種胺基蔥衍生物，其係由下述式(1)所表示：

[化 1]

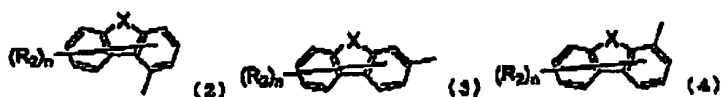


[式中， R_1 表示氫原子、鹵素原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳基、經取代或未經取代之環形成原子數5~50之雜環基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之碳數3~50之環烷基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數7~50之芳烷基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳硫基、經取代或未經取代之碳數2~50之烷氧基羰基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基、羧基、胺基、氰基、硝基或羥基； m 為1~8之整數，於 m 為2以上之情形時，複數個 R_1 可分別相同，亦可不同；

$Ar_1 \sim Ar_4$ 分別獨立地為經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之環形成碳數3~50之環烷基、經取代或未經取代之環形成碳數7~50之芳烷基、或者經取代或未經取代之環形成原子數5~50之雜環基；

其中， $Ar_1 \sim Ar_4$ 中1個以上為下述式(2)、(3)或(4)所表示之基：

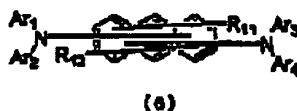
[化 2]



(式中，X為氧(O)、硫(S)或硒(Se)， R_2 為氫原子、經取代或未經取代之環形成碳數6~60之芳基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷基、經取代或未經取代之碳數2~50之烯基、胺基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳氧基、經取代或未經取代之環形成碳數6~50之芳硫基、經取代或未經取代之碳數1~50之烷氧基羰基、鹵素原子、氰基、硝基、羥基、經取代或未經取代之芳基及/或烷基矽烷基或羧基；n為1~7之整數，當n為2以上時，複數個 R_2 可分別相同，亦可不同；又，於 R_2 為複數個之情形時，可相互鍵結而形成飽和或不飽和之可經取代之2價基；又，並無 R_2 鍵結於包含X之5員環部分的情況)]。

2. 如請求項1之胺基蔥衍生物，其中上述式(1)中， Ar_1 及 Ar_3 係上述式(2)、(3)或(4)所表示之基。
3. 如請求項1之胺基蔥衍生物，其中 Ar_1 及 Ar_3 係由上述式(4)所表示。
4. 如請求項1之胺基蔥衍生物，其中上述式(2)、(3)、(4)之X為氧原子。
5. 如請求項1之胺基蔥衍生物，其中上述式(1)係由下述式(6)所表示：

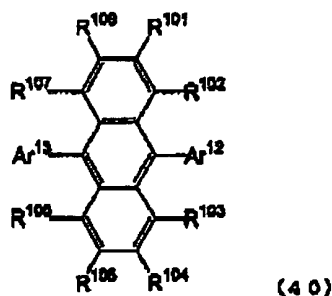
[化3]



(式中， $Ar_1 \sim Ar_4$ 與上述相同， R_{11} 及 R_{12} 分別與 R_1 相同)。

6. 如請求項5之胺基蔥衍生物，其中於上述式(6)之伸蔥基之2位鍵結有 $-NAr_1Ar_2$ ，且於6位鍵結有 $-NAr_3Ar_4$ 。
7. 如請求項5之胺基蔥衍生物，其中於上述式(6)之伸蔥基之9位鍵結有 $-NAr_1Ar_2$ ，且於10位鍵結有 $-NAr_3Ar_4$ 。
8. 如請求項1之胺基蔥衍生物，其係有機電激發光元件用發光材料。
9. 如請求項1之胺基蔥衍生物，其係有機電激發光元件用摻雜材料。
10. 一種有機電激發光元件，其係於陰極與陽極之間夾持有包含至少含有發光層之一層或複數層的有機薄膜層者，並且該發光層含有如請求項1至8中任一項之胺基蔥衍生物作為單獨或混合物之成分。
11. 如請求項10之有機電激發光元件，其中上述發光層含有如上所述之胺基蔥衍生物及下述式(40)之蔥衍生物，且上述胺基蔥衍生物之含量為0.1~20重量%，

[化4]



(式(40)中， $R^{101} \sim R^{108}$ 分別表示氫原子、氟原子、經取代或未經取代之碳數1~10之烷基、經取代或未經取代之碳數3~10之環烷基、經取代或未經取代之碳數3~30之烷基

矽烷基、經取代或未經取代之環形成碳數8~30之芳基矽
烷基、經取代或未經取代之碳數1~20之烷氧基、經取代
或未經取代之環形成碳數6~20之芳氧基、經取代或未經
取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未經取代
之環形成原子數5~30之雜環基， Ar^{12} 、 Ar^{13} 表示經取代
或未經取代之環形成碳數6~30之芳基、或者經取代或未
經取代之環形成原子數5~30之雜環基)。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

