



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101010404 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200480043850.4

(22) 申请日 2004.08.23

(85) PCT申请进入国家阶段日
2007.02.25

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2004/012054 2004.08.23

(87) PCT申请的公布数据
W02006/021982 JA 2006.03.02

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 北泽大辅 富永刚 佐野万里子
石垣刚 杉本和则

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 孙秀武 李平英

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

H05B 33/22(2006.01)

(56) 对比文件

US 5393614 A, 1995.02.28, 摘要及附图 2.

JP 2003-338377 A, 2003.11.28, 说明书第
0017,0216-0222 段.

审查员 张恒君

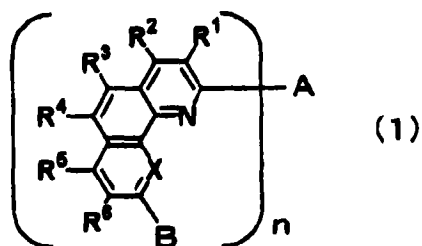
权利要求书 1 页 说明书 34 页

(54) 发明名称

用于发光元件的材料及发光元件

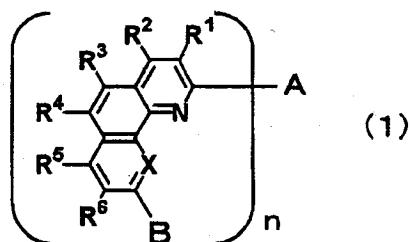
(57) 摘要

本发明提供通式(1)表示的用于发光元件的材料以及驱动电压低、耐久性优异的发光元件。式中, R¹~R⁶分别相同或不同,从氢原子、烷基及芳基中选择。A表示n价的芳香族烃基。B表示烷基或芳基。X表示碳原子或氮原子。n表示2以上、6以下的自然数。另外,具有n个菲咯啉骨架或苯并喹啉骨架的取代基可以分别相同或不同。



CN 101010404 B

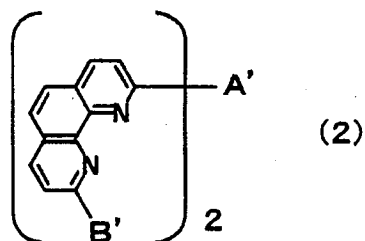
1. 发光元件,是在阳极和阴极之间至少存在发光层和电子传递层层叠而成的有机层并利用电能发光的元件,其中,该电子传递层含有通式(1)表示的用于发光元件的材料,



其中, $R^1 \sim R^6$ 分别相同或不同,从氢原子、烷基及芳基之中选择, A 表示亚苯基或者亚萘基, B 表示烷基或芳基, X 表示氮原子, n 为 2, 具有 n 个菲咯啉骨架的取代基分别相同或不同。

2. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中,上述通式(1)的 B 为选自甲基、叔丁基、苯基、及萘基中的至少 1 种。

3. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中用于发光元件的材料用通式(2)表示,



其中, A' 表示选自 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基及 2,7-亚萘基中的至少 1 种, B' 表示选自甲基、叔丁基、苯基、及萘基中的至少 1 种。

用于发光元件的材料及发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于发光元件的材料及使用该材料的发光元件,涉及能用于显示元件、平板显示器、背光灯、照明、内部装饰、指向标、广告牌、电子照相机及光信号发生器等领域的发光元件。

背景技术

[0002] 今年来正在积极研究从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在被两极夹持的有机荧光体内再结合时发光的有机场致发光元件。焦点集中在该元件的薄型、低驱动电压下高亮度发光及通过选择荧光材料进行多色发光的特征。自从柯达公司的 C. W. Tang 等发现有机场致发光元件以高亮度发光以来,众多研究机构均就此进行了研究。

[0003] 为获得彩色显示器进行了深入研究。对于发光材料,不仅研究了荧光材料,也研究了磷光材料等。另外,作为电荷传递材料,目前重点研究空穴传递材料,最近也对电子传递材料进行了深入研究(例如参见专利文献 1~5)。

[0004] 专利文献 1:特开平 5-331459 号公报(权利要求书)

[0005] 专利文献 2:特开 2000-119644 号公报(17 页)

[0006] 专利文献 3:国际公开第 00/03565 号小册子(权利要求书)

[0007] 专利文献 4:特开 2003-115387 号公报(权利要求书)

[0008] 专利文献 5:特开 2003-123983 号公报(权利要求书)

发明内容

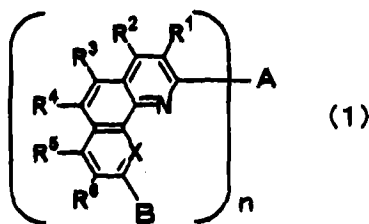
[0009] 但是,目前使用的发光材料、空穴传递材料及电子传递材料多数耐久性差。这是由于长时间通电导致元件发热出现结晶化,元件寿命缩短。另一方面,由于为了抑制结晶化而赋予非晶性的材料的升华性低,因此真空蒸镀时大多数材料发生分解或聚合等变性。上述变性即使在实验室规模的蒸镀中不影响元件性能,也在大量投入批量生产时的材料进行长时间加热的条件下成为大幅度降低元件性能的原因,影响实用化。

[0010] 另外,适用现有材料的发光元件多数驱动电压高,为了得到所希望的亮度必须施加高电压,因此对发光元件的负荷大,影响实用化。

[0011] 本发明的目的在于提供能够解决上述现有技术的问题、驱动电压低、耐久性优异的发光元件。

[0012] 本发明涉及通式 (1) 表示的用于发光元件的材料。

[0013]



[0014] (此处, $R^1 \sim R^6$ 分别相同或不同, 从氢原子、烷基及芳基中选择。A 表示 n 价的芳香族烃基。B 表示烷基或芳基。X 表示碳原子或氮原子。n 表示 2 以上、6 以下的自然数。具有 n 个菲咯啉骨架或苯并喹啉骨架的取代基分别相同或不同。)

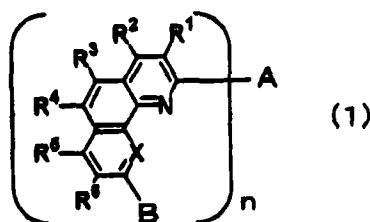
[0015] 本发明涉及在阳极和阴极之间存在有机层、利用电能发光的元件, 该有机层含有通式 (1) 表示的用于发光元件的材料。

[0016] 如果使用本发明的用于发光元件的材料, 则能够提供驱动电压低、且耐久性优异的发光元件。

具体实施方式

[0017] 首先, 详细说明本发明的通式 (1) 表示的用于发光元件的材料。

[0018]



[0019] 此处, $R^1 \sim R^6$ 分别相同或不同, 从氢原子、烷基及芳基之中选择。

[0020] A 表示 n 价的芳香族烃基。此处, 烷基是指例如甲基、乙基、丙基、丁基等饱和脂肪族烃基, 芳基是指例如苯基、甲苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基等芳香族烃基, 未取代, 也可以被取代。烷基的碳原子数优选为 1 以上、20 以下。芳基的碳原子数优选为 5 以上、30 以下。

[0021] X 表示碳原子或氮原子。X 为碳原子时, 通式 (1) 的化合物为具有苯并喹啉骨架的化合物。X 为氮原子时, 通式 (1) 的化合物为具有菲咯啉骨架的化合物。为了进一步降低发光元件的驱动电压, 优选材料的载体迁移率高。因此, 优选通式 (1) 的 X 表示氮原子。

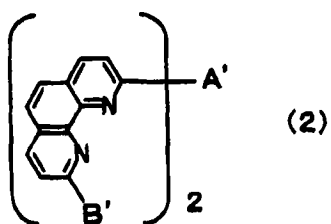
[0022] n 表示 2 以上、6 以下的自然数。具有 n 个菲咯啉骨架或苯并喹啉骨架的基团可以分别相同或不同。考虑到真空蒸镀时的升华性和薄膜形成能力的平衡以及可以容易地进行合成和精制, 更优选上述 n 表示 2。

[0023] 如果材料的分子量过大, 则升华性降低, 真空蒸镀时热分解的概率变大。另一方面, 如果材料的分子量过小, 则因薄膜形成能力差导致发光元件的性能降低的情况较多。从该升华性和薄膜形成能力的平衡方面考虑, 通式 (1) 的 A 优选为取代或未取代的亚苯基、或者取代或未取代的亚萘基。

[0024] 通式 (1) 中, B 的位置被烷基或芳基取代是本发明的特征之一。由此, B 的位置与氢原子时相比, 真空蒸镀时变得难以热分解。而且, 结晶化被抑制, 从而容易形成均匀的薄膜, 并且即使长时间发光, 也不易发生因结晶化导致的薄膜劣化。烷基的碳原子数优选为 1 以上、20 以下。芳基的碳原子数优选为 5 以上、30 以下。而且, B 优选为从甲基、叔丁基、取代或未取代的苯基、及取代或未取代的萘基中选择的至少 1 种。

[0025] 其中, 特别是从具有优异的升华性、薄膜形成能力及合成的容易性方面考虑, 更优选使用通式 (2) 表示的用于发光元件的材料。

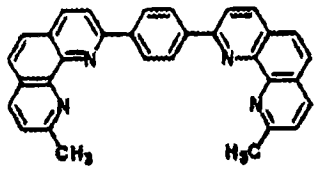
[0026]



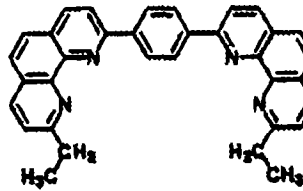
[0027] (此处, A' 表示从 1,3- 亚苯基、1,4- 亚苯基、1,4- 亚萘基、1,5- 亚萘基及 2,7- 亚萘基中选择的至少 1 种。B' 表示从甲基、叔丁基、取代或未取代的苯基、及取代或未取代的萘基中选择的至少 1 种。)

[0028] 作为上述用于发光元件的材料,具体而言可以举出下述结构,但是并不特别限定于此。

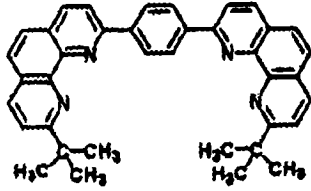
[0029]



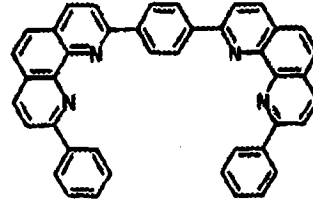
E-1



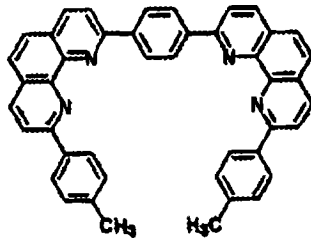
E-2



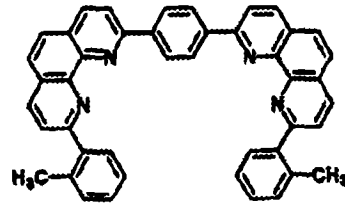
E-3



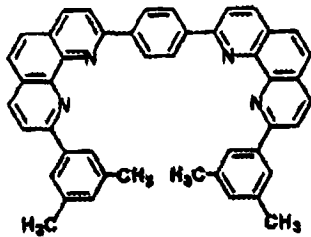
E-4



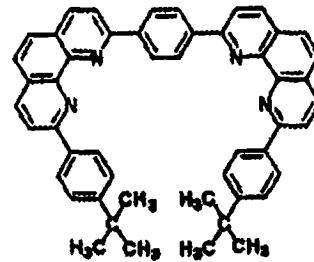
E-5



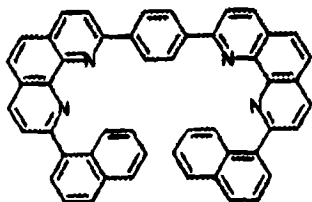
E-6



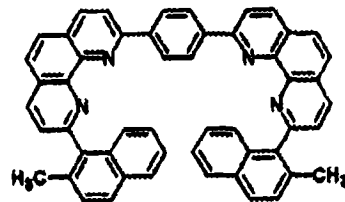
E-7



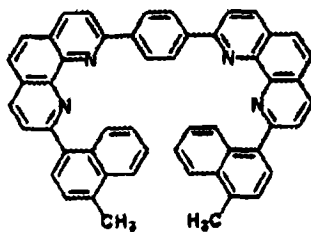
E-8



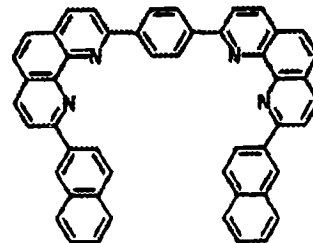
E-9



E-10

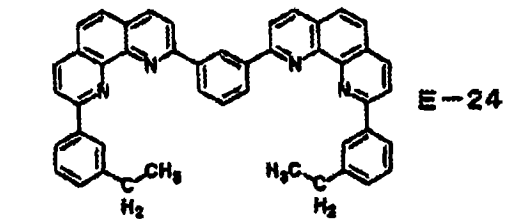
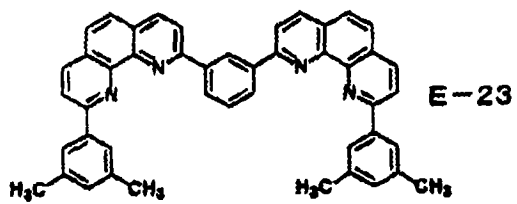
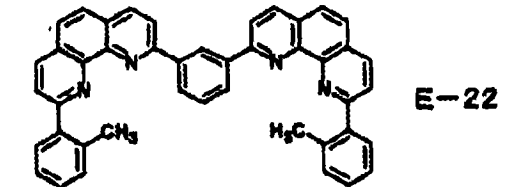
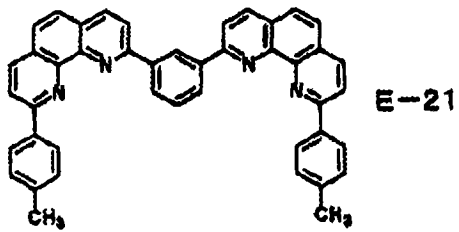
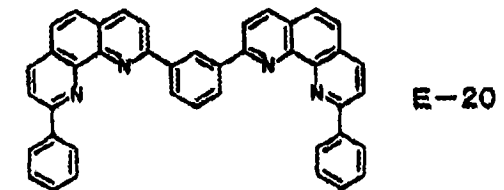
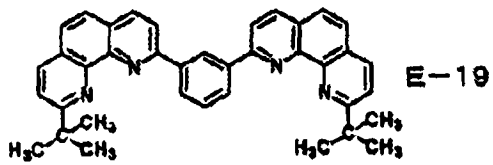
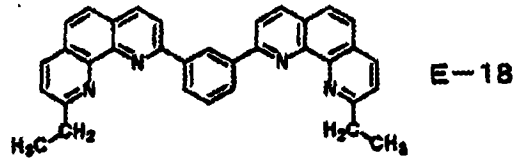
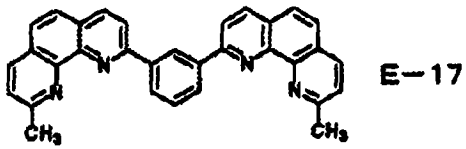
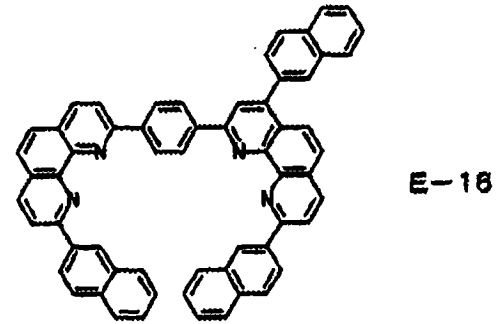
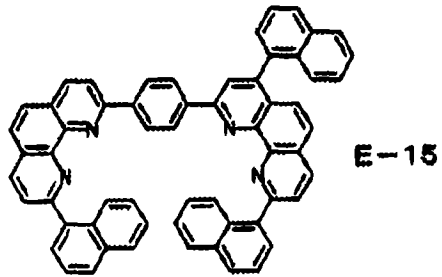
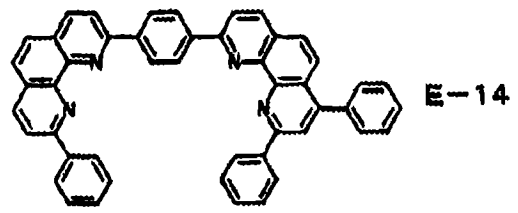
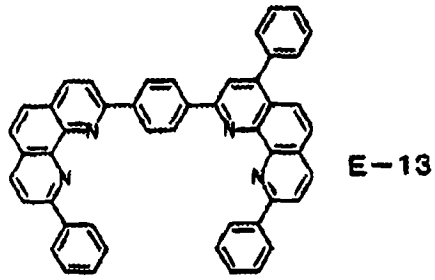


E-11

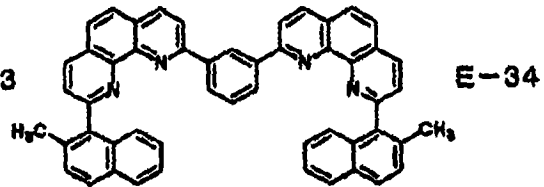
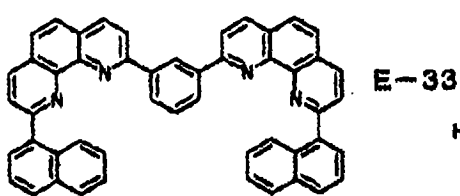
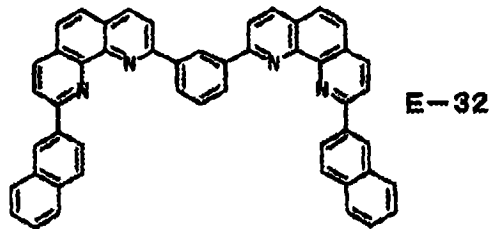
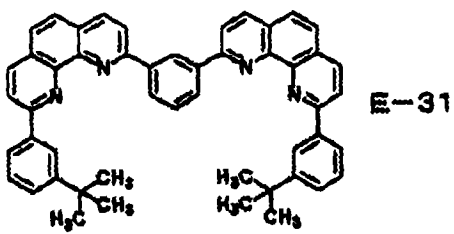
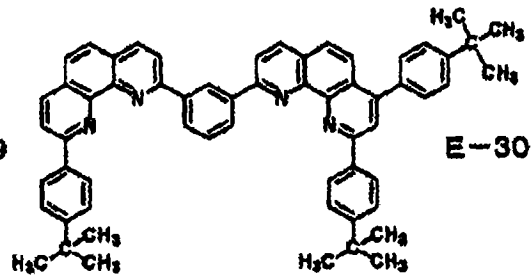
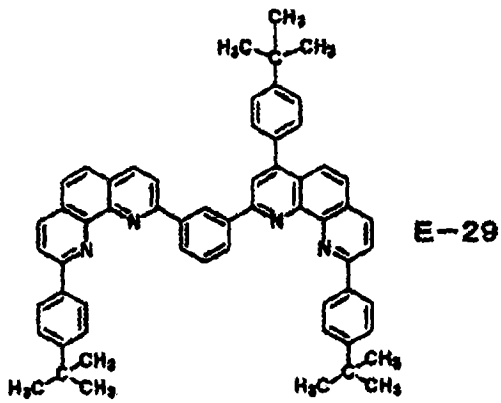
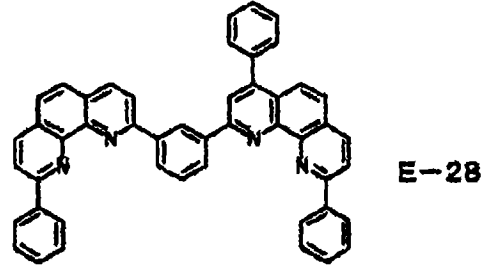
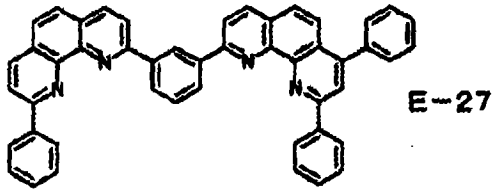
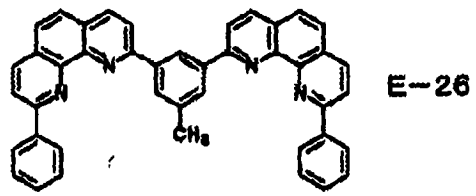
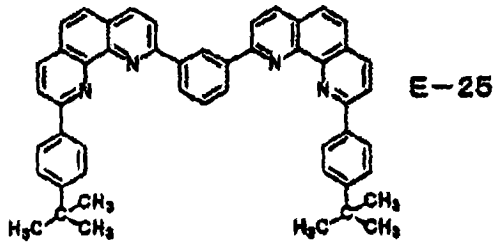


E-12

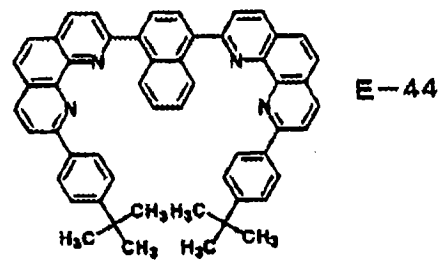
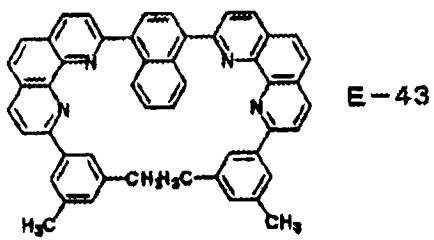
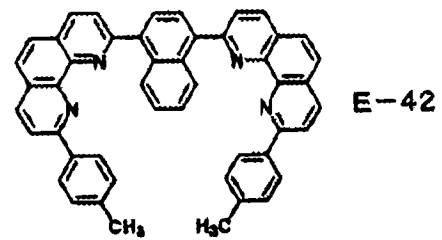
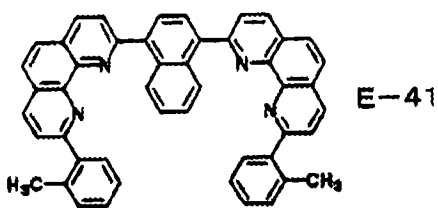
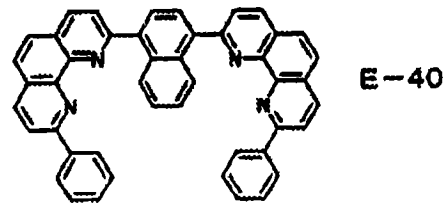
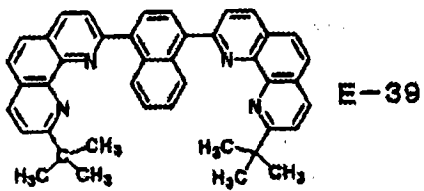
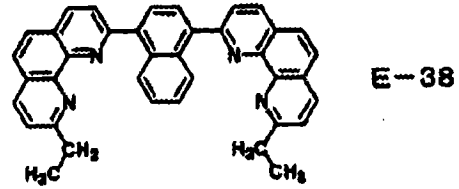
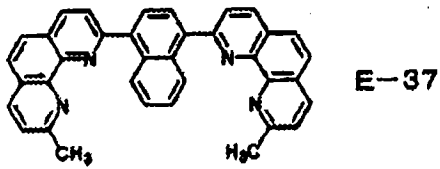
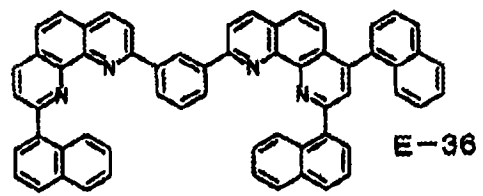
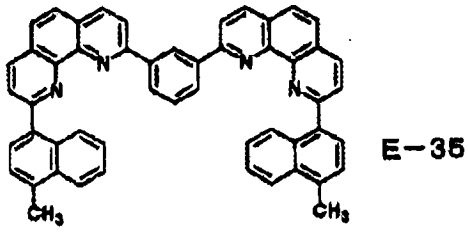
[0030]



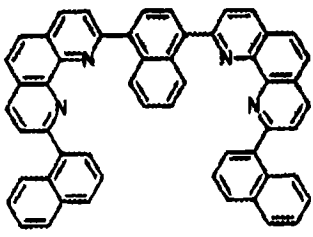
[0031]



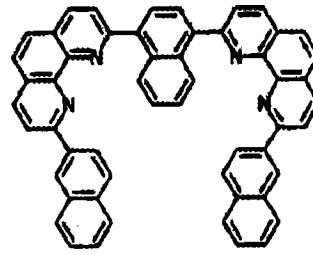
[0032]



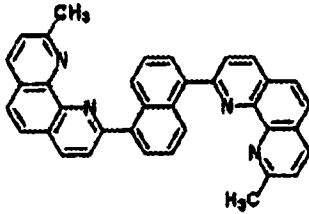
[0033]



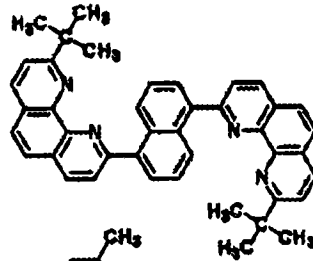
E-45



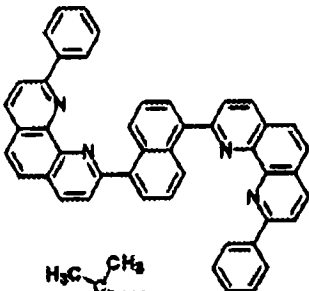
E-46



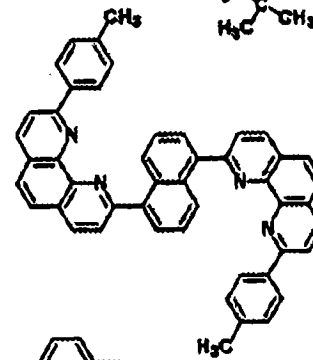
E-47



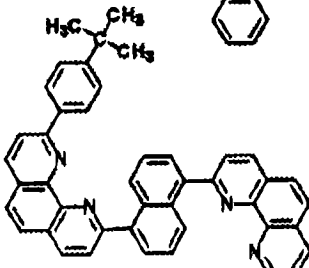
E-48



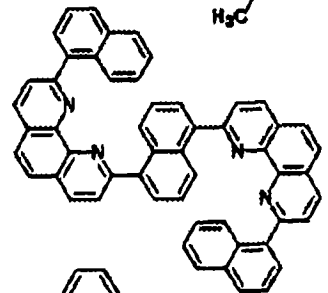
E-49



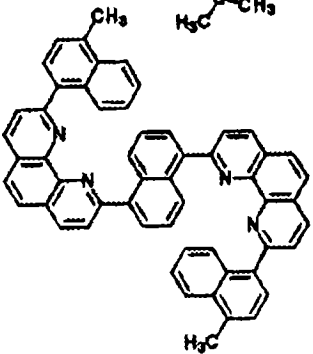
E-50



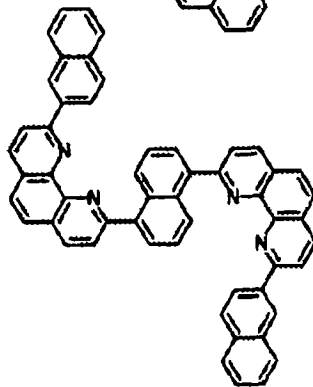
E-51



E-52

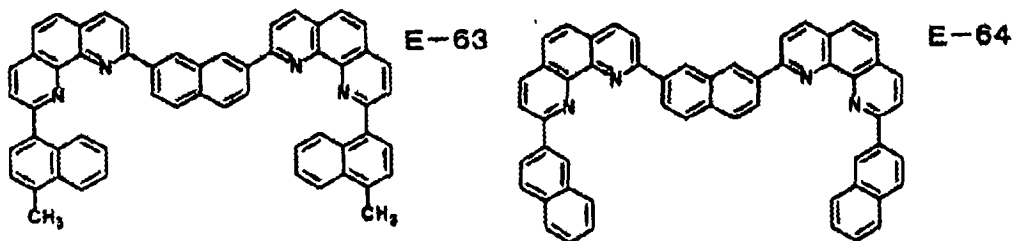
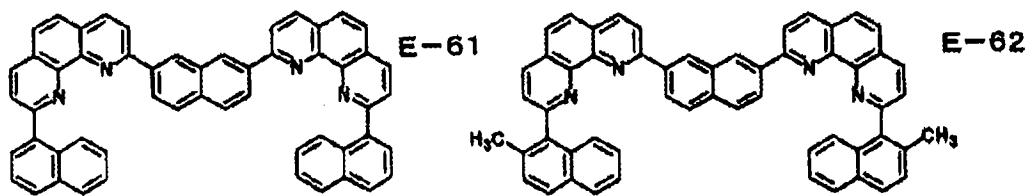
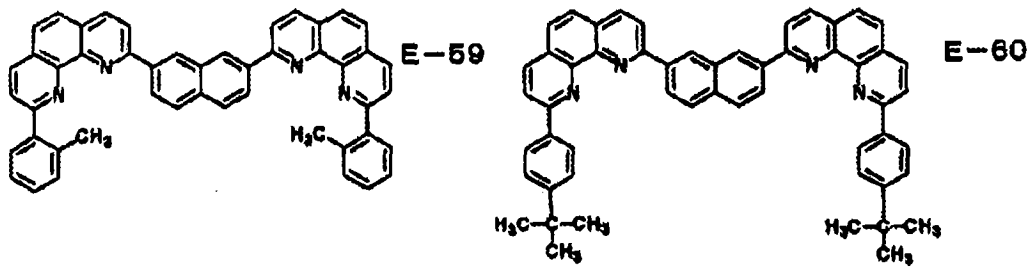
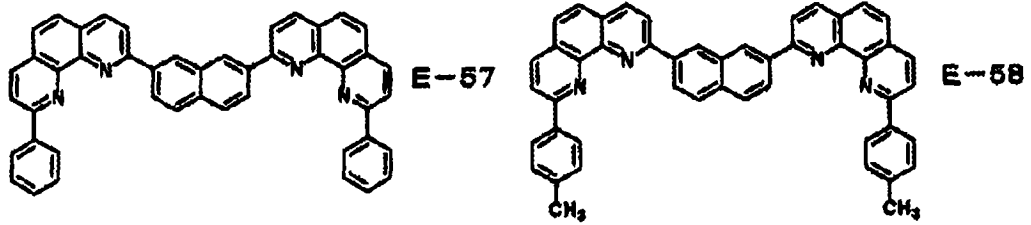
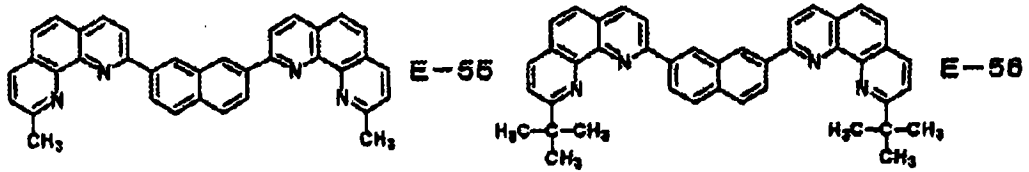


E-53

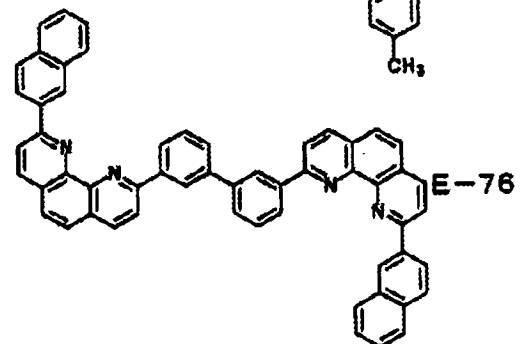
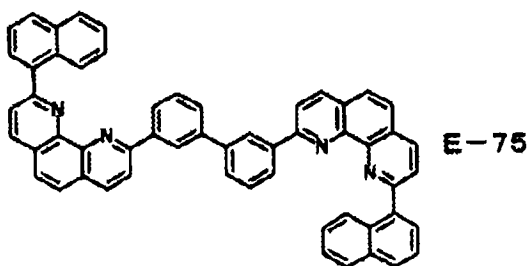
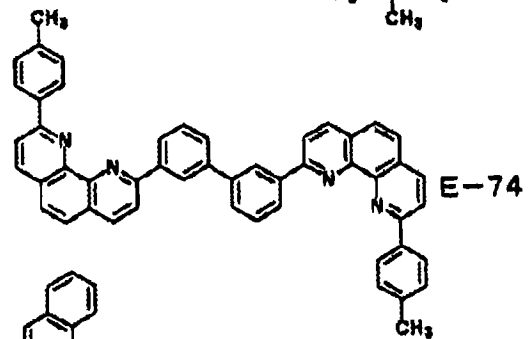
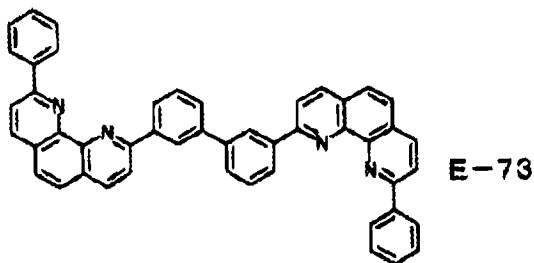
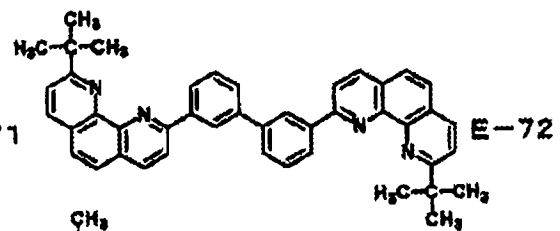
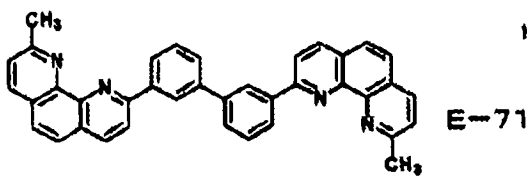
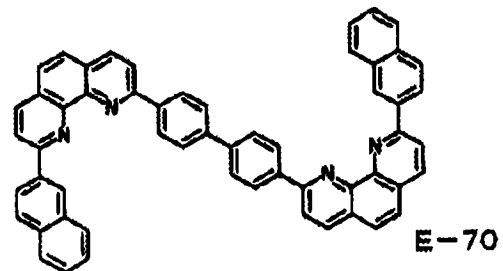
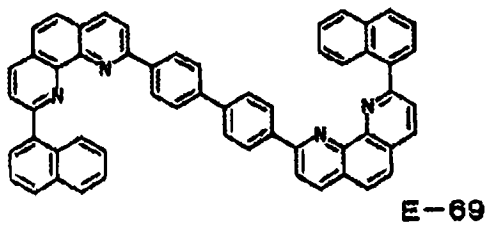
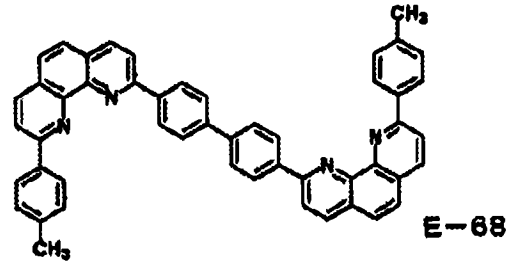
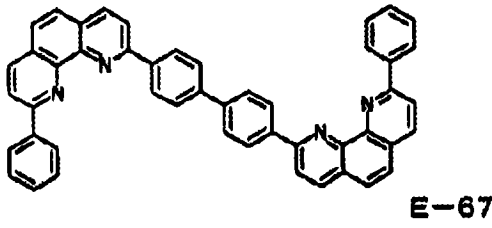
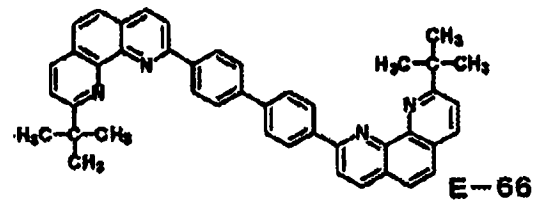
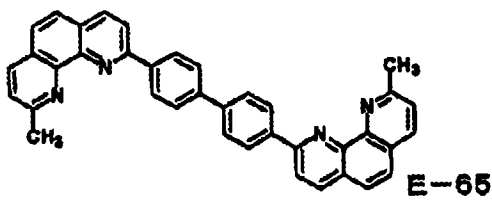


E-54

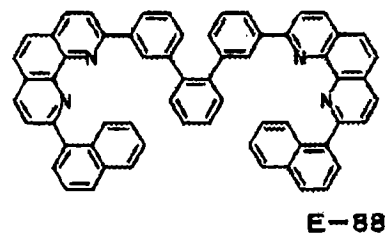
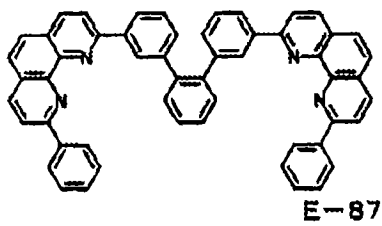
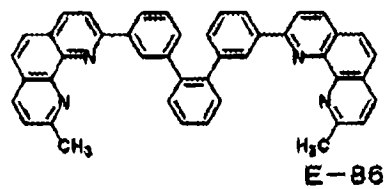
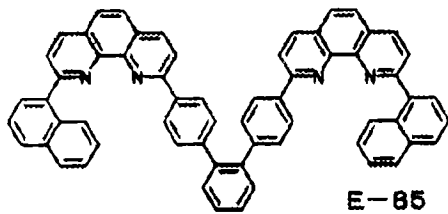
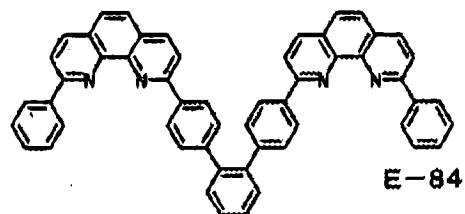
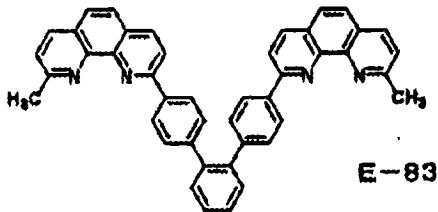
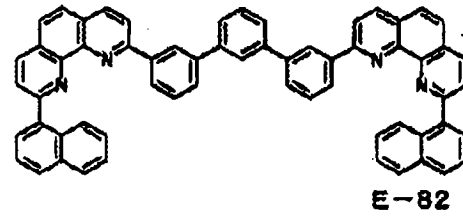
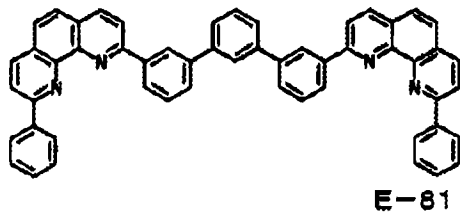
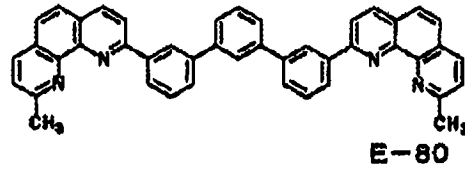
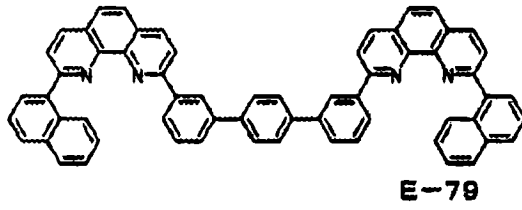
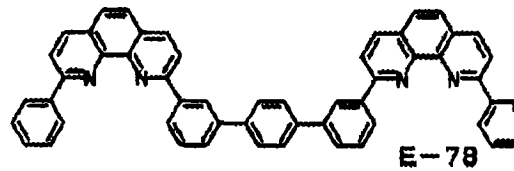
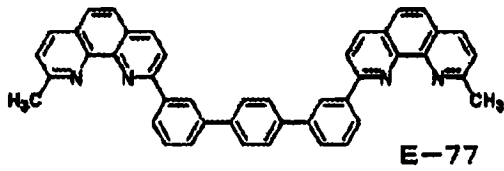
[0034]



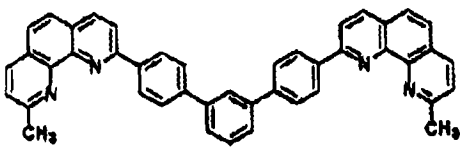
[0035]



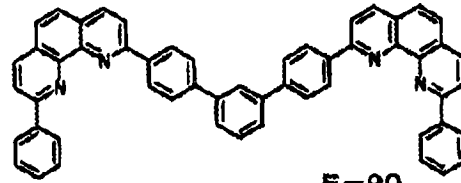
[0036]



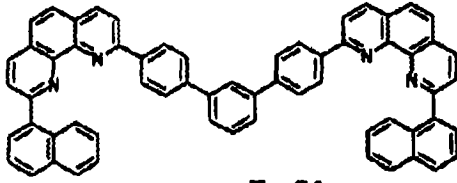
[0037]



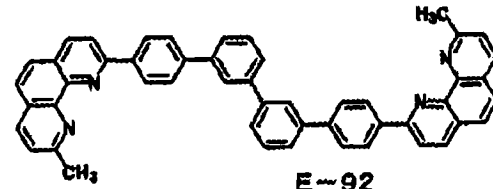
E-89



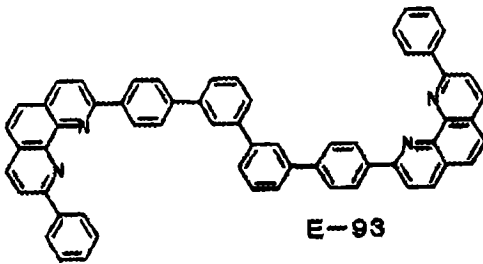
E-90



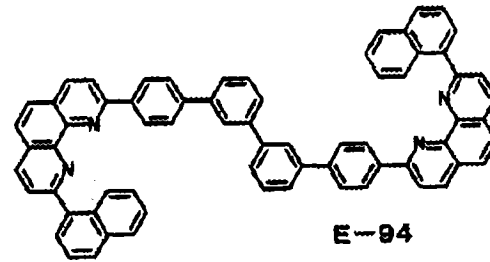
E-91



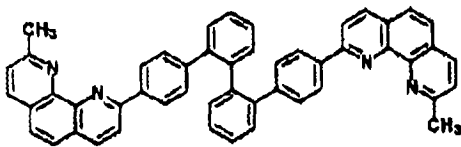
E-92



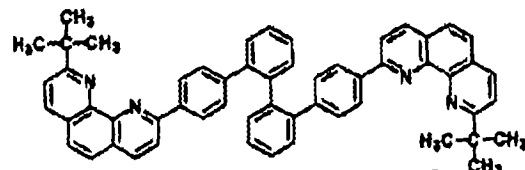
E-93



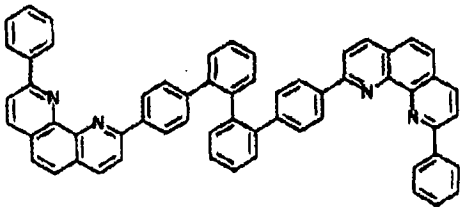
E-94



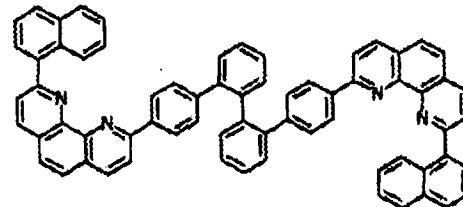
E-95



E-96

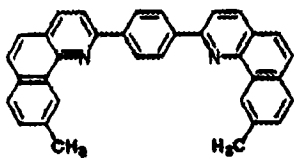


E-97

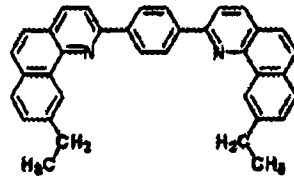


E-98

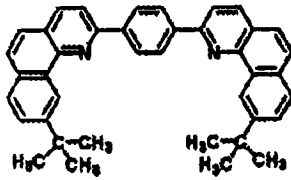
[0038]



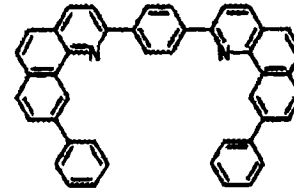
E-99



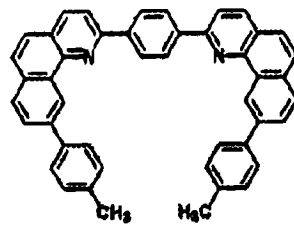
E-100



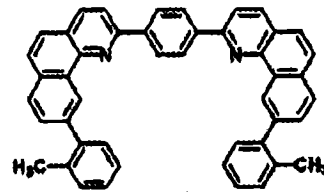
E-101



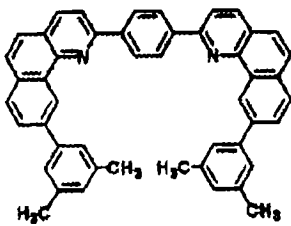
E-102



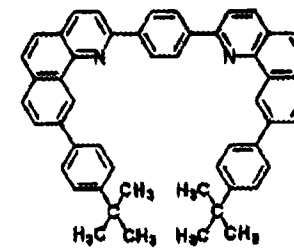
E-103



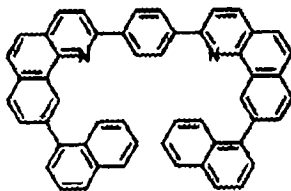
E-104



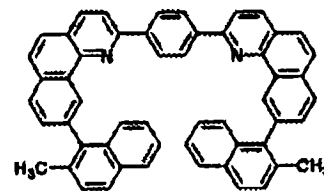
E-105



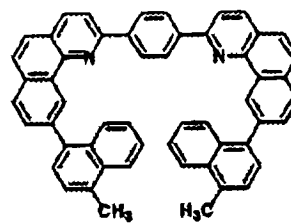
E-106



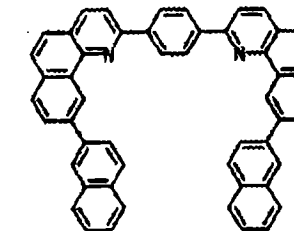
E-107



E-108

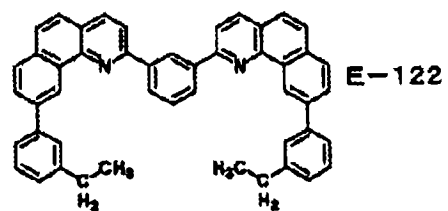
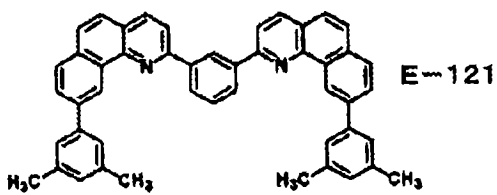
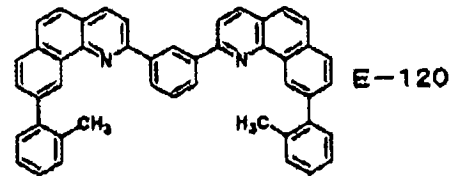
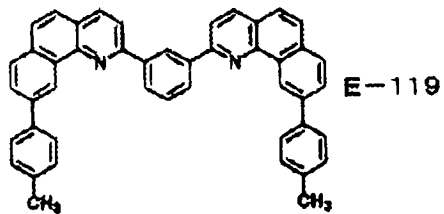
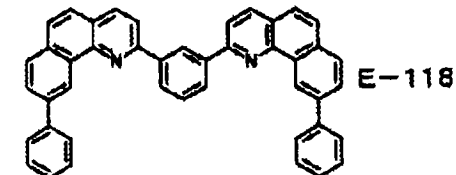
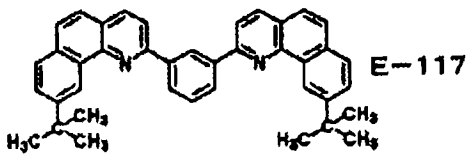
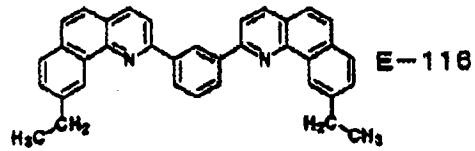
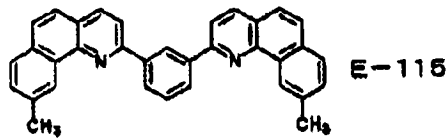
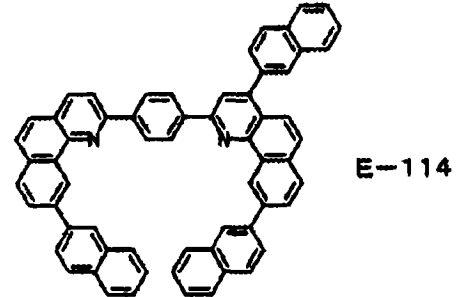
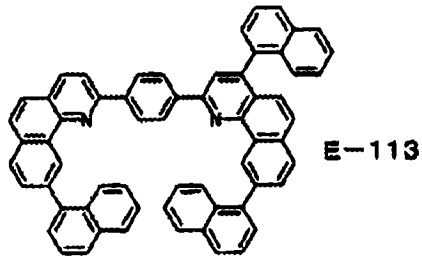
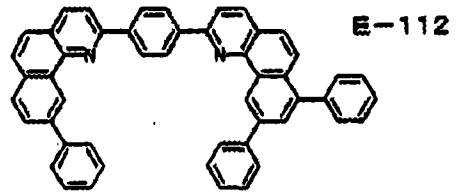
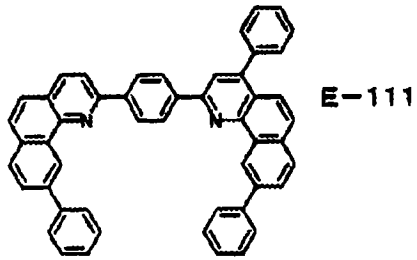


E-109

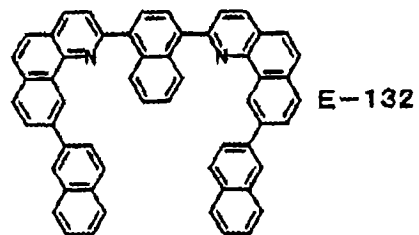
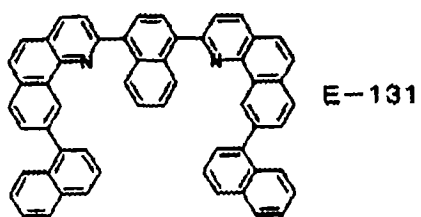
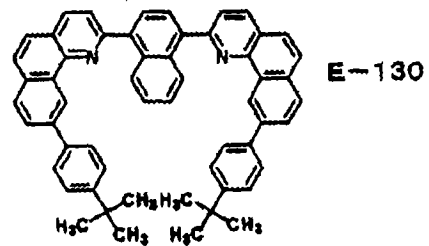
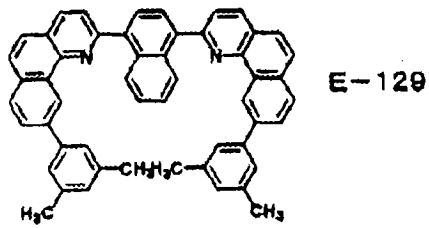
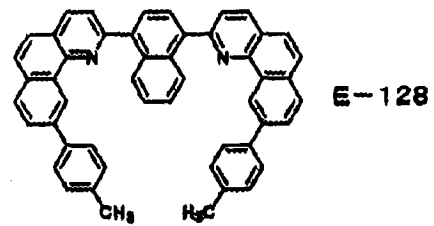
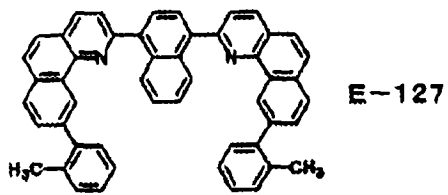
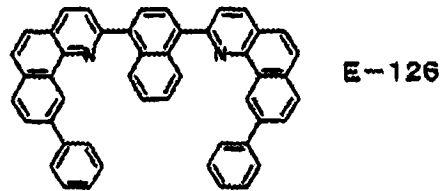
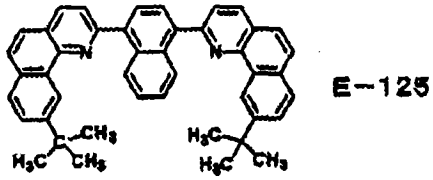
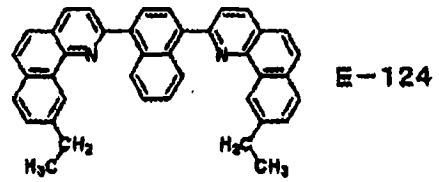
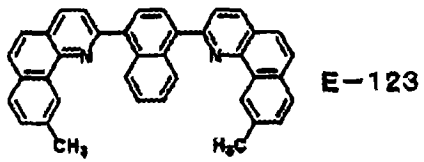


E-110

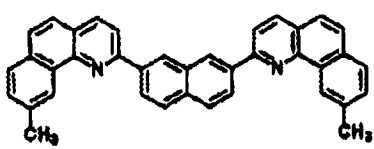
[0039]



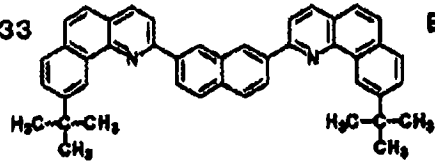
[0040]



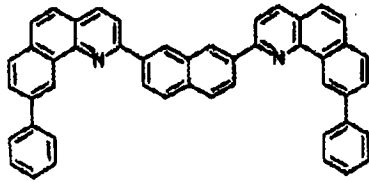
[0041]



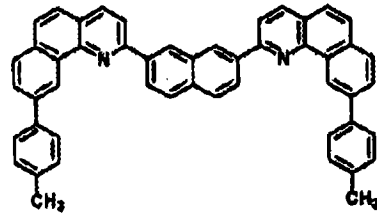
E-133



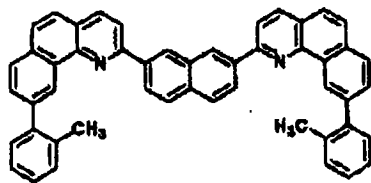
E-134



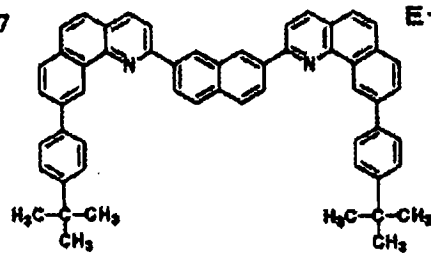
E-135



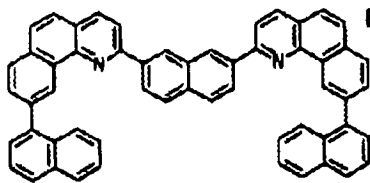
E-136



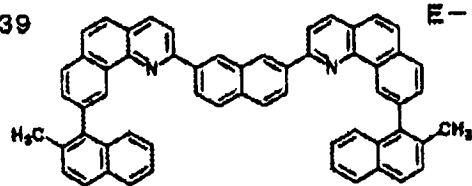
E-137



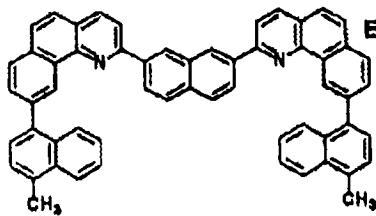
E-138



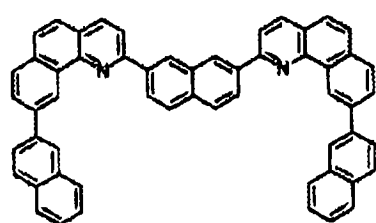
E-139



E-140

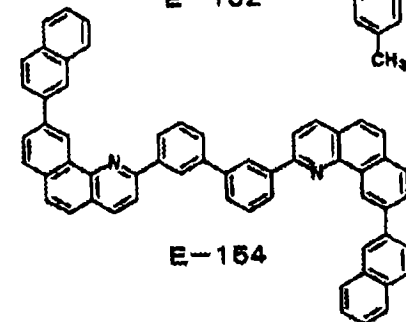
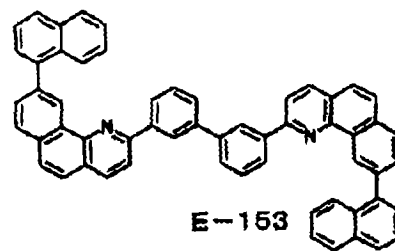
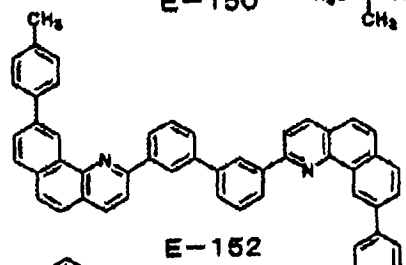
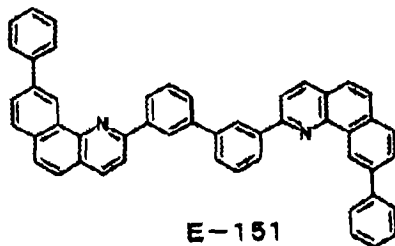
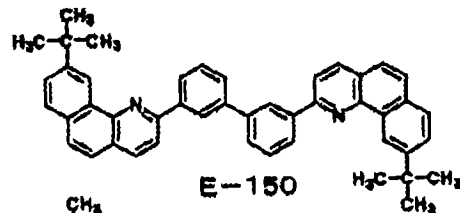
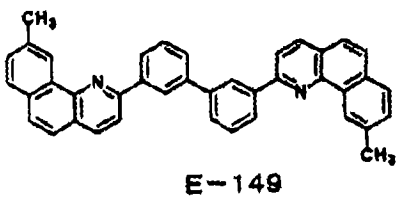
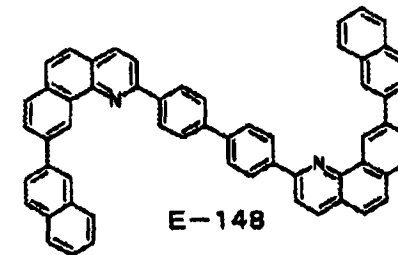
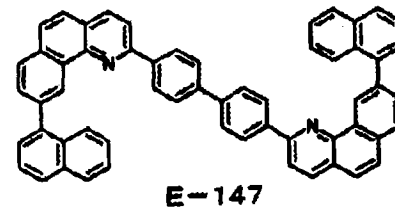
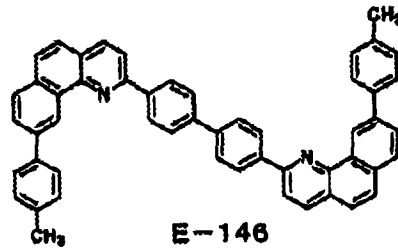
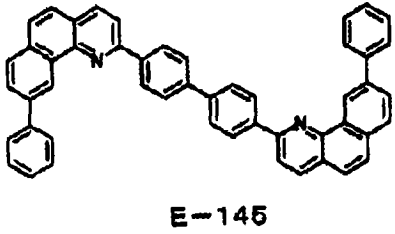
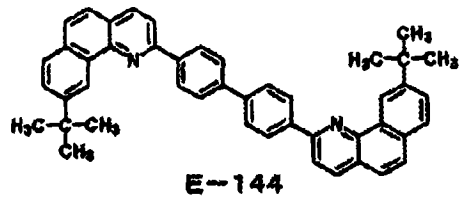
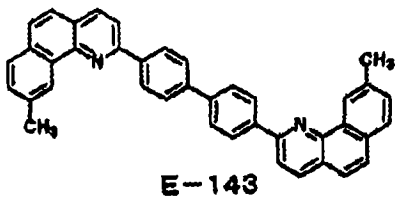


E-141

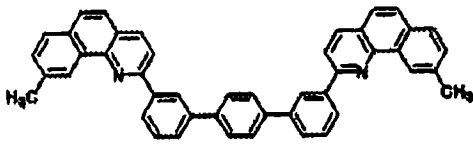


E-142

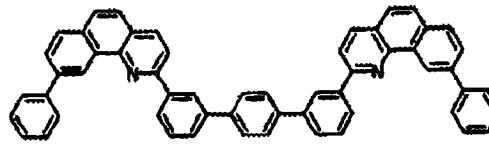
[0042]



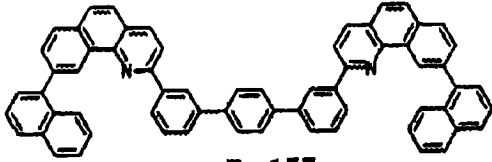
[0043]



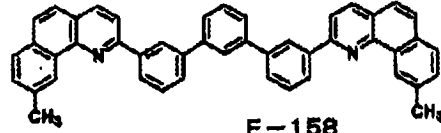
E-155



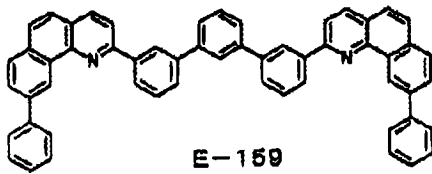
E-156



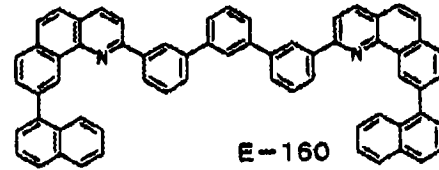
E-157



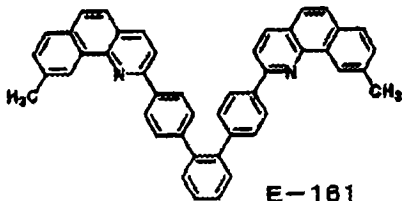
E-158



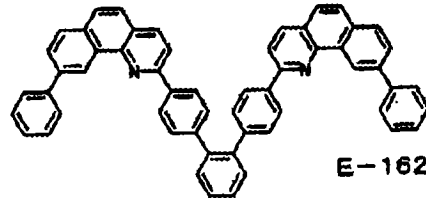
E-159



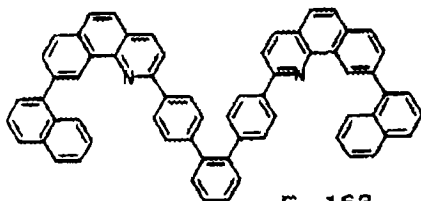
E-160



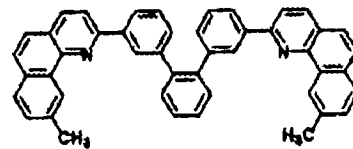
E-161



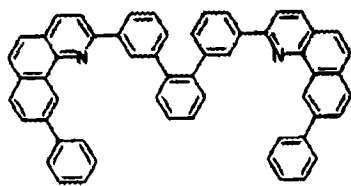
E-162



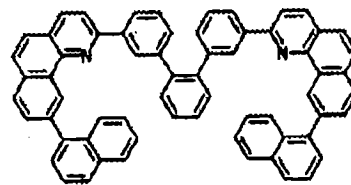
E-163



E-164

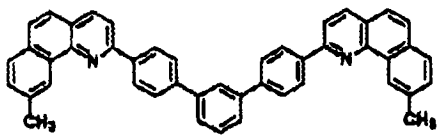


E-165

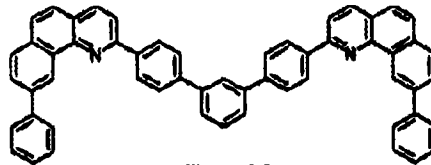


E-166

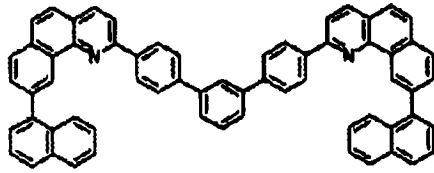
[0044]



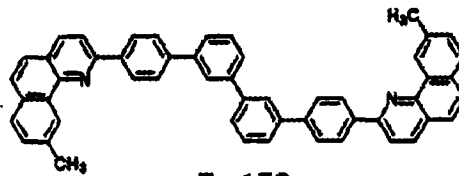
E-167



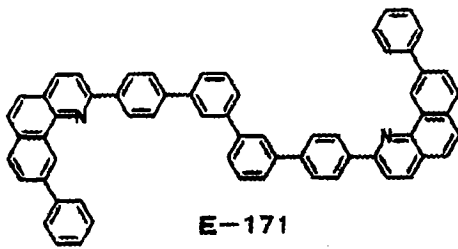
E-168



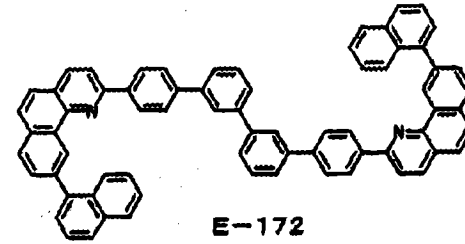
E-169



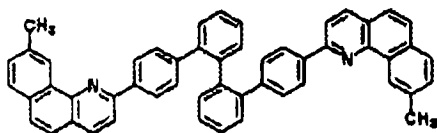
E-170



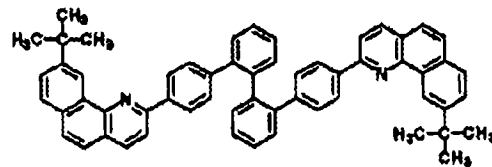
E-171



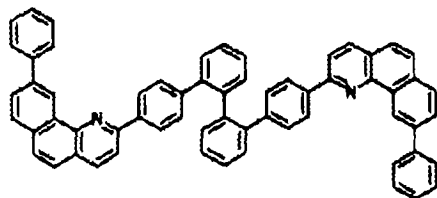
E-172



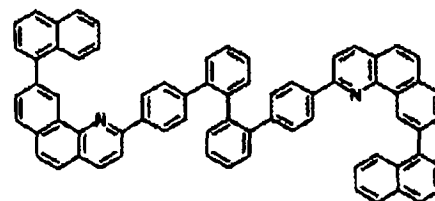
E-173



E-174

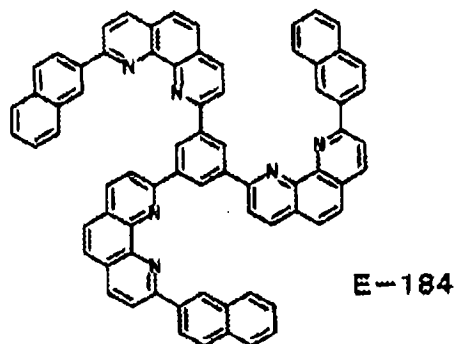
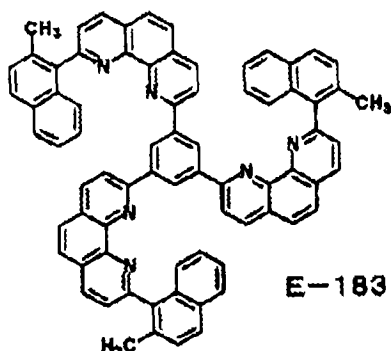
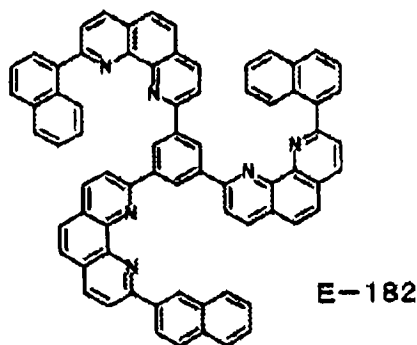
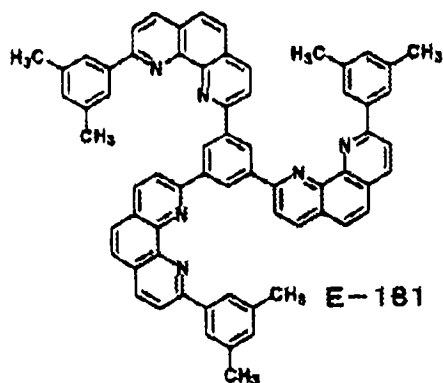
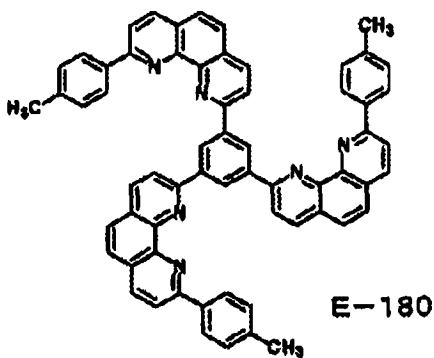
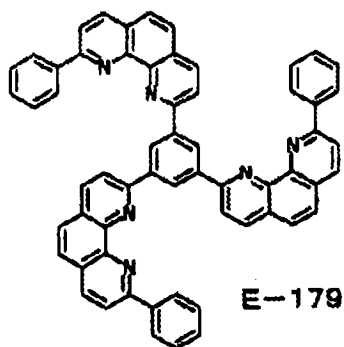
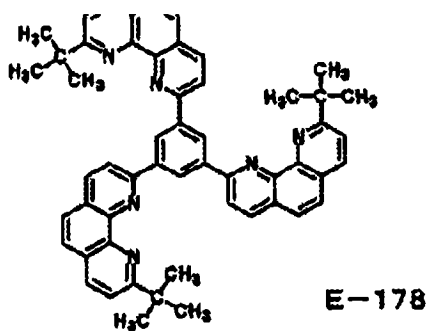
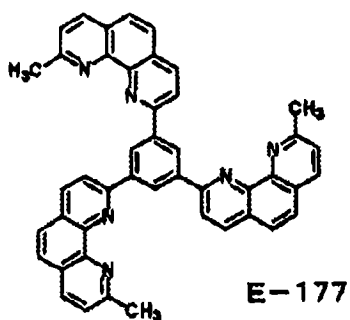


E-175



E-176

[0045]



[0046] 通式 (1) 表示的用于发光元件的材料可以采用下述方法合成,但是并不特别限定于此。

[0047] 作为得到通式 (1) 表示的用于发光元件的材料的方法,优选下述方法:在相当于通式 (1) 的 A 的化合物中引入反应性取代基,然后转换成通式 (1) 的菲咯啉骨架或苯并喹啉骨架,得到通式 (1) 的 B 为氢原子的化合物,接下来引入 B。

[0048] 此处,作为反应性取代基,可以举出乙酰基、碘基、溴基等,但是并不特别限定于此。

[0049] 作为引入乙酰基的方法,可以举出弗瑞德·克来福特的酰基化。作为参考文献,可以举出特开平 7-278537 号公报的第 27 页“实施例 A. 起始化合物 (f) 2,2'-二乙酰基-9,9'-螺二芴”或 *Helvetica Chimica Acta*, vol. 52(1969) 第 1210 页“Experimenteller Tell 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene(IV)”等。具体而言,可以使相当于通式 (1) 的 A 的化合物在 1,2-二氯乙烷中于 50°C 下与乙酰氯和氯化铝反应,采用常用方法进行处理,引入乙酰基。改变乙酰氯和氯化铝的当量,可以得到 1~4 取代体。

[0050] 作为其他方法,也可以采用用钨催化剂将三氟甲磺酰氧基转化为酰基的方法。作为参考文献,可以举出 *J. Org. Chem.* vol. 57(1992) 的第 1481 页等。具体而言,可以将具有三氟甲磺酰氧基的相当于通式 (1) 的 A 的化合物在二甲基甲酰胺和三乙基胺中、钨催化剂下、于 50~120°C 下与丁基乙烯基醚反应,采用常用方法进行处理,引入乙酰基。该方法也可以使用溴基、碘基代替三氟甲磺酰氧基引入乙酰基。

[0051] 关于碘基的引入,作为参考文献,可以举出 *Tetrahedron Letters*, vol. 38(1997) 的第 1487 页等。具体而言,可以使相当于通式 (1) 的 A 的化合物在四氯化碳中、50°C~60°C 下与碘和二(三氟乙酰氧基)碘苯反应,采用常用方法进行处理,引入碘。

[0052] 关于溴基的引入,作为参考文献,可以举出 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25(1986) No. 12 的第 1098 页等。具体而言,可以使相当于通式 (1) 的 A 的化合物在室温下与溴反应,采用常用方法进行处理,引入溴。可以改变溴的当量,得到 1~4 取代体。

[0053] 关于将上述反应性取代基转化为通式 (1) 的菲咯啉骨架或苯并喹啉骨架的方法,作为参考文献,可以举出 *Tetrahedron Letters*, vol. 40(1999) 第 7312 页的方案或 *J. Org. Chem.* 1996, 61. 第 3020 页“2-Phenyl-1,10-phenanthroline”、*Tetrahedron Letters*, vol. 23(1982) 第 5291 页~第 5294 页等。具体而言,可以采用下述方法引入菲咯啉骨架或苯并喹啉骨架,所述方法为使相当于通式 (1) 的 A 的化合物的乙酰化物在氢氧化钾的存在下、在乙醇、异丙醇等低级醇或二噁烷中于 50°C~回流温度下与 8-氨基-7-喹啉甲醛或 1-氨基-2-萘甲醛反应,采用常用方法进行处理的方法;将相当于通式 (1) 的 A 的化合物的碘化物或溴化物在甲苯、THF 等溶剂中于 -100°C~50°C 用金属锂或叔丁基锂、正丁基锂等烷基锂进行锂化,接下来于 -20~60°C 与菲咯啉类或苯并[h]喹啉类反应,采用常用方法进行处理后,将得到的化合物用二氧化锰、硝基苯、氢醌、DDQ、空气、氧气、水等处理的方法等。

[0054] 作为 B 的引入方法,可以举出下述方法:将通式 (1) 中 B 为氢原子的化合物在甲苯、THF 等溶剂中于 -20~60°C 与作为此处引入的烷基或芳基的锂化物的烷基锂或芳基锂、作为格氏试剂的卤化烷基镁或卤化芳基镁反应,采用常用方法进行处理后,将得到的化合物在二氧化锰、硝基苯、氢醌、DDQ、空气、氧气、水等中处理。上述烷基锂、芳基锂可以通过使对应的卤化烷基、卤化芳基与金属锂或正丁基锂等烷基锂反应而得到。卤化烷基镁、卤化芳基镁可以使对应的卤化烷基、卤化芳基与金属镁反应而得到。

[0055] 通式 (1) 的用于发光元件的材料可以通过单独或组合使用柱色谱法、重结晶、升华等精制法进行精制。采用柱色谱法时,可以使用硅胶、氧化铝、硅酸镁载体等作为填充剂进行精制。采用重结晶时,可以单独或混合甲苯、己烷、四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、乙醇、甲醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、正丁内酯、硝基苯、二氯甲烷、氯仿、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、吡啶、三乙胺等通常使用的溶剂进行精制。

[0056] 本发明是含有上述通式 (1) 表示的用于发光元件的材料发光元件。

[0057] 本发明的发光元件至少由阳极和阴极、及存在于上述阳极和阴极之间的有机层构成。

[0058] 为了确保发光元件的机械强度,优选将发光元件形成在基板上。作为基板,优选使用钠玻璃或无碱玻璃等玻璃基板。玻璃基板的厚度只要是足以确保机械强度的厚度即可,只要为 0.5mm 以上即可。关于玻璃的材质,优选从玻璃中溶出的离子少的材料,优选无碱玻璃,实施了 SiO₂ 等隔离涂层的钠钙玻璃也在市场上销售,因此也可以使用该材料。而且,只要阳极能够稳定地发挥作用,就不必使用玻璃基板,例如可以在塑料基板上形成阳极。

[0059] 用作阳极的材料只要是能够有效率地将空穴注入有机层的材料即可,没有特别限定,优选使用功函数较大的材料。例如可以举出氧化锡、氧化铟、氧化锡铟 (ITO) 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、聚吡咯及聚苯胺等导电性聚合物等。上述电极材料可以单独使用,也可以将多种材料层叠或混合使用。

[0060] 电极的电阻只要能够供给足以使发光元件发光的电流即可,从发光元件的耗电力方面考虑,优选为低电阻。例如只要为 300 Ω / □ 以下的 ITO 基板就可以作为元件电极发挥作用,目前也可以供给 10 Ω / □ 左右的基板,因此特别优选使用 100 Ω / □ 以下的低电阻产品。ITO 的厚度可以根据电阻值任意选择,通常在 100 ~ 300nm 之间。ITO 膜形成方法可以为电子射线法、溅镀法及化学反应法等,但是并不特别限定于此。

[0061] 用作阴极的材料只要是能够将电子有效率地注入有机层的物质即可,没有特别限定,一般而言可以举出铂、金、银、铜、铁、锡、锌、铝、铟、铬、锂、钠、钾、铯、钙及镁等。为了提高电子注入效率和元件特性,优选锂、钠、钾、铯、钙、镁或含有上述低功函数金属的合金。一般而言,上述低功函数金属多数在大气中不稳定,因此作为优选例,例如可以举出使用在有机层中掺杂有微量的锂、铯或镁(真空蒸镀的膜厚计显示为 1nm 以下)的稳定性高的电极的方法,可以使用氟化锂、氟化铯、氧化锂及氧化铯之类无机盐,但是并不特别限定于此。而且,为了保护电极,作为优选例,可以举出层叠铂、金、银、铜、铁、锡、铝及铟等金属、或使用上述金属的合金、以及二氧化硅、氧化钛及氮化硅等无机物、聚乙烯醇、氯乙烯、烃类高分子化合物等。

[0062] 上述电极的制作方法只要为电阻加热、电子射线、溅镀、离子镀及涂布等能够取得导通的方法即可,没有特别限定。

[0063] 构成本发明的发光元件的有机层由一种或二种以上用于发光元件的材料构成。此处用于发光元件的材料是指自发光的化合物及有助于上述化合物发光的化合物中的任一种化合物、即参与发光的化合物。具体而言,相当于空穴传递材料、发光材料及电子传递材料等,本发明的用于发光元件的材料也包括在其中。本发明的用于发光元件的材料在上述材料中也可以用作发光材料,从电子传递能力高方面考虑,优选用作电子传递材料。

[0064] 作为有机层的构成例,除了仅由发光层组成的结构外,可以举出 1) 空穴传递层 / 发光层 / 电子传递层及、2) 发光层 / 电子传递层等层叠结构。另外,上述各层可以分别由单层构成,也可以由多层构成。空穴传递层及电子传递层由多层构成时,接触电极一侧的层分别称为空穴注入层及电子注入层,在以下的说明中,空穴注入层包含在空穴传递层中,电子注入层包含在电子传递层中。

[0065] 空穴传递层层叠或混合一种或二种以上空穴传递材料、或由空穴传递材料和高分

子粘结剂的混合物形成。另外,也可以在空穴传递材料中添加氯化铁(III)之类无机盐形成层。作为空穴传递材料的优选例,例如可以举出4,4'-二(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯、4,4'-二(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯、4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺等三苯基胺衍生物、二(N-烯丙基咪唑)或二(N-烷基咪唑)等二咪唑衍生物、咪唑衍生物、吡唑啉衍生物、均二苯代乙烯类化合物、腈类化合物、苯并咪唑衍生物或噻吩衍生物、噁二唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等杂环化合物、聚合物类中侧链具有上述单体的聚碳酸酯或苯乙烯衍生物、聚乙烯基咪唑及聚硅烷等。只要是能够形成制作发光元件所必需的薄膜、空穴可以从阳极注入、而且可以传递空穴的化合物即可,并无特别限定。

[0066] 本发明中,发光层可以由单层构成,也可以由多层构成,可以为任一种,分别由发光材料形成,可以为主体材料和掺杂剂材料的混合物,也可以单独使用主体材料,可以使用任一种。即,本发明的发光元件在各发光层中可以仅主体材料或掺杂剂材料发光,也可以主体材料和掺杂剂材料均发光。主体材料和掺杂剂材料可以分别为同一种类,也可以为多种材料的组合,可以为任一种。掺杂剂材料可以包含在全部主体材料中,也可以包含在部分主体材料中,可以为任一种。掺杂剂材料可以层叠,也可以分散,可以为任一种。如果掺杂剂材料的量过多,则出现浓度消光现象,因此相对于主体材料优选使用20重量%以下、更优选使用10重量%以下。作为掺杂剂材料的掺杂方法,可以采用与主体材料共蒸镀的方法,也可以与主体材料预混合后进行蒸镀。

[0067] 本发明的发光材料可以为荧光性,也可以为磷光性,可以为任一种。需要说明的是,本发明中的荧光发光是指因在自旋多重性相同的状态间迁移所致的发光,磷光发光是指因在自旋多重性不同的状态间迁移所致的发光。例如伴随从单重激发态向基态(一般而言有机化合物的基态为单重态)迁移的发光是荧光发光,伴随从三重激发态向基态迁移的发光是磷光发光。

[0068] 对本发明中使用的掺杂剂材料没有特别限定,可以使用已知的化合物,可以根据所希望的发光色,从各种材料中选择。

[0069] 具体而言,作为蓝~蓝绿色掺杂剂材料,可以举出萘、蒽、菲、芘、苯并[9,10]菲、芘、芴、茚等芳烃化合物或其衍生物、咪唑、吡咯、噻吩、噻咯(silole)、9-硅杂芴、9,9'-螺环双硅杂芴、苯并噻吩、苯并咪唑、咪唑、二苯并噻吩、二苯并咪唑、咪唑并吡啶、菲咯啉、吡嗪、1,5-二氮杂萘、喹啉、吡咯并吡啶、噻吨、咪唑并吡啶等芳香族杂环化合物或其衍生物、联苯乙烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、均二苯代乙烯衍生物、醛连氮衍生物、香豆素衍生物、咪唑、噻唑、噻二唑、咪唑、噁唑、噁二唑、三唑等唑衍生物及其金属配位化合物及N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺所代表的芳胺衍生物等,但是并不限于此。

[0070] 作为绿~黄色掺杂剂材料,可以举出香豆素衍生物、苯邻二甲酰亚胺衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、Perynone衍生物、吡咯并吡咯衍生物、环戊二烯衍生物、吡啶酮衍生物、喹吡啶酮衍生物、吡咯并吡咯衍生物、Pyrromethene衍生物及红荧烯等并四苯衍生物等,而且作为优选例,还可以举出在作为上述蓝~蓝绿色掺杂剂材料列举的化合物中引入了芳基、杂芳基、芳基乙烯基、氨基、氰基等可长波长化的取代基的化合物。

[0071] 而且,作为橙~红色掺杂剂材料,可以举出二(二异丙基苯基)芘四羧酸酰亚胺等

萘二甲酰亚胺衍生物、Perynone 衍生物、乙酰基丙酮或以苯甲酰基丙酮和菲咯啉等作为配位基的 Eu 配位化合物等稀土类配位化合物、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃或其类似物、镁酞菁、铝酞菁等金属酞菁衍生物、罗丹明化合物、去氮杂黄素 (deazaflavin) 衍生物、香豆素衍生物、喹吖啶酮衍生物、吩噻嗪衍生物、噻嗪衍生物、喹啉衍生物、Pyrromethene 衍生物、吡咯并吡啶衍生物、角鲨 衍生物、紫葱酮衍生物、吩噻衍生物、吩噻嗪衍生物及噻二唑并芘衍生物等。而且,作为优选例,还可以举出在作为上述蓝~蓝绿色及作为绿~黄色掺杂剂材料列举的化合物中引入芳基、杂芳基、芳基乙烯基、氨基、氰基等能够长波长化的取代基的化合物。而且,作为优选例,还可以举出以三(2-苯基吡啶)铱(III)为代表的以铱或铂为中心金属的磷光性金属配位化合物。

[0072] 对本发明中使用的主体材料没有特别限定,优选使用目前作为发光体已知的葱或芘等稠环衍生物、以三(8-羟基喹啉)铝(III)为代表的金属螯合型 oxynoid 化合物、联苯乙烯葱衍生物或联苯乙烯芘衍生物等联苯乙烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、香豆素衍生物、噻二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、Perynone 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、吡咯并吡咯衍生物、聚合物类的聚苯乙炔衍生物、聚对苯撑衍生物、聚噻吩衍生物。

[0073] 对显示磷光发光的发光层的主体材料没有特别限定,可以举出 4,4'-二(咪唑-N-基)联苯或 N,N'-二苯基-3,3'-二咪唑等咪唑衍生物、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等三苯基胺衍生物、吡啶衍生物、三唑、噻二唑、咪唑等唑衍生物、菲咯啉衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、1,5-二氮杂萘衍生物、联吡啶及三联吡啶等低聚吡啶衍生物等。

[0074] 本发明中,电子传递层是指负责从阴极注入电子、并传递电子的层,希望其电子注入效率高、有效率地传递被注入的电子。因此,要求其电子亲和力大、并且电子迁移率大、而且稳定性优异、制造时及使用难以产生成为阱的杂质的物质。但是,考虑空穴与电子的传递平衡的情况下,在主要发挥不与来自阳极的空穴再结合、而能够有效率地阻止向阴极侧流动的作用时,即使电子传递能力不那么高、也能够提高发光效率的效果与电子传递能力高的材料相同。此时,电子传递层具有能够有效率地阻止空穴移动的空穴阻止层的作用。

[0075] 本发明的电子传递层层叠或混合一种或二种以上、或者由电子传递材料与高分子粘结剂的混合物形成。另外,也可以在电子传递材料中混合锂或铯等金属、氟化锂或氟化铯等无机盐形成层。

[0076] 作为电子传递材料,更优选本发明的用于发光元件的材料,也可以使用以 8-羟基喹啉铝为代表的羟基喹啉衍生物金属配位化合物、环庚三烯酚酮金属配位化合物、黄酮醇金属配位化合物、茈衍生物、Perynone 衍生物、萘衍生物、香豆素衍生物、吡啶衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、苯并喹啉衍生物、菲咯啉衍生物、噻吩衍生物、噻唑衍生物、噻唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、二苯基氧化膦衍生物、噻咯衍生物、三苯基硅烷衍生物、醛连氮衍生物、联苯乙烯衍生物、吡嗪衍生物等。

[0077] 用于上述空穴传递层、发光层、电子传递层的材料可以层叠、混合一种或二种以上的物质形成各层,也可以分散在作为高分子粘结剂的聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚

(N-乙炔基吡啶)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、炔树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚砜、聚酰胺、乙基纤维素、乙酸乙烯酯、ABS树脂、聚氨酯树脂等溶剂可溶性树脂、或酚树脂、二甲苯树脂、石油树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅树脂等固化性树脂等中进行使用。上述高分子粘结剂用于形成热稳定的薄膜,此时优选采用涂布法或喷墨法。

[0078] 本发明的发光元件中的有机层的形成方法并不特别限定于电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅镀、分子层叠法、涂布法等。通常从特性方面考虑优选电阻加热蒸镀或电子束蒸镀。层的厚度也取决于有机层的电阻值,无法限定,优选在1~1000nm之间。

[0079] 本发明中电能主要是指直流电流,也可以采用脉冲电流或交流电流。对电流值及电压值没有特别限定,考虑到元件的消费电力、寿命,设定为能够以尽可能低的能量得到最大亮度的电流值及电压值。

[0080] 本发明的发光元件优选使用矩阵型发光元件。此处,矩阵型是指用于显示的像素配置成格子状的发光元件,以像素的集合显示文字或图像。像素的形状及尺寸取决于用途。例如,通常使用一边为300 μ m以下的四边形像素进行个人计算机、监视器、电视等的图像及文字显示,显示面板之类大型显示器的情况下,使用一边为mm等级的像素。进行单色显示时,只要排列同色的像素即可,进行彩色显示时,排列红、绿、蓝像素进行显示。此时,典型的排列方式有三角型和条型。作为该矩阵的驱动方法,可以为线依次驱动法或有源矩阵中的任一种。线依次驱动具有结构简单的优点,考虑到工作特性,有时采用有源矩阵更为有利,优选根据用途进行使用。

[0081] 本发明的发光元件还优选用作段型发光元件。此处,段型是指为了显示预先确定的信息而形成图案、使确定的区域发光的发光元件。例如,可以举出数字时钟或温度计中的时刻或温度的显示、音频机器或电磁烹调器的工作状态的显示、汽车的面板显示等。上述矩阵显示和段显示也可以共存在相同的面板之中。

[0082] 本发明的发光元件还优选用作背光灯。此处,背光灯主要是为了提高不进行自发光的显示装置的视觉辨认性而使用的,用于液晶显示装置、时钟、音频机器、汽车面板、显示板、指向标等。特别是作为用于液晶显示装置、其中以薄型化为课题的个人计算机的背光灯,由于现有的背光灯由荧光灯或导光板构成,因此难以薄型化,而本发明的背光灯的特征在于薄型、轻量。

[0083] 实施例

[0084] 以下,列举实施例及比较例说明本发明,但是本发明并不限定于下述例子。

[0085] 实施例1(E-20的合成)

[0086] 使8-氨基-7-喹啉甲醛101g在1,3-二乙酰基苯45g、85%氢氧化钾100g和乙醇1800ml中回流下反应10小时,采用常用方法进行处理,得到1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯100g。将上述1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯40.8g在甲苯750ml中与苯基锂(0.94M环己烷/醚溶液)400ml在冰冷下反应2.5小时,采用常用方法进行处理。将得到的产物与硝基苯118g在110 $^{\circ}$ C下反应3小时,采用常用方法进行处理,得到22.8gE-20。

[0087] 将得到的化合物溶解在 CDCl_3 中,用 $^1\text{H-NMR}$ 测定,观测到下述峰。

[0088] $^1\text{H-NMR}$ (ppm):9.75(s, ^1H)、8.72(d \cdot d,2H)、8.57-8.17(m,12H)、7.90-7.82(m,5H)、7.61-7.48(m,6H)。

[0089] 需要说明的是,该 E-20 使用油扩散泵在 1.0×10^{-3} Pa 的压力下、约 320°C 下进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 E-20 的纯度使用 HPLC (C8 柱、洗脱液 :0.1% 磷酸水溶液 / 乙腈) 进行测定。结果, HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.9%。以下的实施例中, HPLC 纯度使用同样的方法进行测定。

[0090] 实施例 2 (E-9 的合成)

[0091] 将 1-溴萘 11.9g 和锂 1.6g 在乙醚 58ml 中室温下反应 3 小时,将生成的深紫色溶液在室温下滴加到 1,4-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 5.0g 的甲苯悬浊液 (100ml) 中。室温下反应 3 天后,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 400ml 中与二氧化锰 100g 于室温下反应 3 小时,采用常用方法进行处理,得到 1.14g E-9。

[0092] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) :8.55-7.16 (m, 30H)。

[0093] 需要说明的是,该 E-9 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.8%。

[0094] 实施例 3 (E-57 的合成)

[0095] 将 2,7-二羟基萘 54.0g 溶解在二氯甲烷 680ml 吡啶 136ml 中,0°C 下滴加三氟甲磺酸酐 (东京化成工业 (株) 制) 228g。5°C 下反应 2 小时、然后在室温下反应 1 天后,采用常用方法进行处理,得到 2,7-二(三氟甲磺酰氧基)萘 143g。将该 2,7-二(三氟甲磺酰氧基)萘 143g 与正丁基乙烯基醚 216ml、三乙基胺 113ml、1,3-二(二苯基膦基)丙烷 2.78g、乙酸钡 0.76g、二甲基甲酰胺 680ml 混合,在 70 ~ 85°C 下反应 2 天。采用常用方法进行处理,得到 2,7-二乙酰基萘 40g。将该 2,7-二乙酰基萘 4.62g 在乙醇 220ml 中 60°C 下与 8-氨基-7-喹啉甲醛 7.87g、氢氧化钾 7.9g 反应,采用常用方法进行处理,得到 2,7-二(1,10-菲咯啉-2-基)萘 4.44g。将该 2,7-二(1,10-菲咯啉-2-基)萘 5.48g 在甲苯 200ml 中与苯基锂 (2.0M 环己烷 / 醚溶液) 22.6ml 在室温下反应 2 天,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 400ml 中与二氧化锰 100g 于室温下反应 2.5 小时,采用常用方法进行处理,得到 0.93g E-57。

[0096] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) :8.96 (s, 2H)、8.86 (d · d, 2H)、8.61-8.51 (m, 4H)、8.42-8.34 (m, 6H)、8.18 (d · d, 4H)、7.84 (m, 4H)、7.65-7.48 (m, 6H)。

[0097] 需要说明的是,将该 E-57 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.8%。

[0098] 实施例 4 (E-25 的合成)

[0099] 使 1-溴-4-叔丁基苯 5.88g 和锂 0.76g 在二乙基醚 50ml 中于回流下反应 5 小时,将生成的灰色溶液于冰冷却下滴加到 1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 4.0g 的甲苯悬浊液 (150ml) 中。在冰冷却下反应 1 小时后,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 150ml 中与二氧化锰 66g 在室温下反应 30 分钟,采用常用方法进行处理,得到 3.65g E-25。

[0100] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) :9.81 (s, 1H)、8.71 (d · d, 2H)、8.51-8.38 (m, 8H)、8.31 (d, 2H)、8.14 (d, 2H)、7.88-7.81 (m, 5H)、7.58 (d, 4H)、1.43 (s, 18H)。

[0101] 需要说明的是,将该 E-25 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.9%。

[0102] 实施例 5 (E-23 的合成)

[0103] 使 5-溴-间二甲苯 6.18g 和锂 0.92g 在二乙基醚 50ml 中回流下反应 5 小时,冰冷却下将生成的灰色溶液滴加到 1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 3.63g 的甲苯悬浊液(100ml)中。室温下反应 2 小时后,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 200ml 中与二氧化锰 63g 在室温下反应 2 小时,采用常用方法进行处理,得到 1.4g E-23。

[0104] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$:9.53(s, 1H)、8.72(d·d, 2H)、8.46-8.14(m, 12H)、7.85-7.79(m, 5H)、7.13(s, 2H)、2.47(s, 12H)。

[0105] 需要说明的是,将该 E-23 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度(测定波长 254nm 处的面积%)为 99.8%。

[0106] 实施例 6(E-21 的合成)

[0107] 使 4-溴甲苯 6.84g 和锂 1.1g 在二乙基醚 60ml 中回流下反应 5 小时,冰冷却下将生成的灰色溶液滴加到 1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 4.34g 的甲苯悬浊液(100ml)中。冰冷却下反应 2 小时后,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 200ml 中与二氧化锰 75g 在室温下反应 2 小时,采用常用方法进行处理,得到 2.1g E-21。

[0108] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$:9.72(s, 1H)、8.72(d·d, 2H)、8.53-7.36(m, 19H)、2.48(s, 6H)。

[0109] 需要说明的是,将该 E-21 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度(测定波长 254nm 处的面积%)为 99.8%。

[0110] 实施例 7(E-33 的合成)

[0111] 使 1-溴萘 3.57g 和锂 0.48g 在二乙基醚 50ml 中室温下反应 3 小时,冰冷却下将生成的深紫色溶液滴加到 1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 2.5g 的甲苯悬浊液(100ml)中。室温下反应 2 小时后,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 500ml 中与二氧化锰 50g 在室温下反应 15 分钟,采用常用方法进行处理,得到 0.4g E-33。

[0112] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$:9.43(s, 1H)、9.02(d, 2H)、8.53(d, 2H)、8.40(d, 2H)、8.29-7.43(m, 23H)。

[0113] 需要说明的是,将该 E-33 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度(测定波长 254nm 处的面积%)为 99.8%。

[0114] 实施例 8(E-4 的合成)

[0115] 使 1,4-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 2.5g 在甲苯 100ml 中与苯基锂(2.0M 环己烷/醚溶液)11.5ml 于冰冷却下反应 1 小时、然后在室温下反应 4 小时,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 400ml 中与二氧化锰 50g 在室温下反应 5 分钟,采用常用方法进行处理,得到 0.80gE-4。

[0116] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$:8.75(s, 4H)、8.53(d, 4H)、8.39-8.18(m, 8H)、7.84(s, 4H)、7.65-7.50(m, 6H)。

[0117] 需要说明的是,将该 E-4 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度(测定波长 254nm 处的面积%)为 99.9%。

[0118] 实施例 9(E-8 的合成)

[0119] 使 1-溴-4-叔丁基苯 3.68g 和锂 0.48g 在二乙基醚 50ml 中回流下反应 5 小时,冰冷却下将生成的灰色溶液滴加到 1,4-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 2.5g 的甲苯悬浊液(150ml)中。于冰冷却下反应 3 小时后,采用常用方法进行处理,得到 1.66g E-8。

[0120] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) :8.73 (s, 4H)、8.45–8.15 (m, 12H)、7.82 (s, 4H)、7.62–7.12 (m, 4H)、1.40 (s, 18H)。

[0121] 需要说明的是,将该 E-8 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.9%。

[0122] 实施例 10 (E-17 的合成)

[0123] 冰冷却下使 1,3-二(1,10-菲咯啉-2-基)苯 5.0g 在甲苯 120ml 中与甲基锂 (2.2M 醚溶液) 17.3ml 反应 5 小时,采用常用方法进行处理。将得到的产物在二氯甲烷 500ml 中与二氧化锰 70g 在室温下反应 2 小时,采用常用方法进行处理,得到 4.25g E-17。

[0124] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) :9.28 (s, 1H)、8.64 (d · d, 2H)、8.38 (d, 4H)、8.17 (d, 2H)、7.82–7.75 (m, 5H)、7.54 (d, 2H)、3.01 (s, 6H)。

[0125] 需要说明的是,将该 E-17 与实施例 1 同样地进行升华精制后用于发光元件。升华精制后的 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.8%。

[0126] 实施例 11

[0127] 准备在厚度为 1.1mm 的无碱玻璃表面采用溅镀蒸镀法形成了厚度为 130nm 的 ITO 膜作为阳极的 ITO 基板。使用光刻法将该 ITO 膜形成图案后,裁成 46mm×38mm 的大小,制作在基板中央部存在宽度为 12mm 的 ITO 膜的基板。

[0128] 将该基板用“Semicoclean 56”(FURUUCHI 化学(株)制)清洗,用 UV 臭氧进行处理后放置在真空蒸镀装置内,排气至真空度为 5×10^{-5} Pa。在配置了具有 15mm 正方形的开口部的有机层用荫罩的状态下,利用电阻加热法,首先,作为空穴注入材料,蒸镀厚度为 20nm 的铜酞菁,作为空穴传递材料,蒸镀厚度为 100nm 的 4,4'-二(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯。然后,作为发光材料,蒸镀厚度为 50nm 的三羟基喹啉铝配位化合物 (Alq3)。然后,作为电子传递材料,蒸镀厚度为 100nm 的上述 E-20。然后,将锂掺杂在 0.5nm 的有机层中。然后,将有机层用荫罩换成具有 4 个 5×12 nm 的开口部的阴极用荫罩,蒸镀厚度为 200nm 的铝,制作阴极。此处所谓膜厚是指水晶起振式膜厚监视器显示值。由此制作基板上具有 4 个 5×5 mm 的发光区域的发光元件。在该发光元件内流过 1mA 的直流电流时,得到亮度为 200 坎/平方米的绿色发光。需要说明的是,亮度使用亮度计(拓扑康社制、BM-8)在视野角为 0.2 度、响应时间为 1ms 的条件下进行测定。此时的驱动电压为 5.5V。该发光元件的耐久性非常优异,在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时保持 85% 的亮度。

[0129] 在真空池内对该发光元件实施 1mA 脉冲驱动 (Duty 比为 1/60、脉冲时的电流值为 60mA) 时,确认良好的发光。

[0130] 回收 E-20 蒸镀后的残渣,测定 HPLC 纯度。结果 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 99.9%,与蒸镀前相比,纯度未降低。由此可知,E-20 的升华性良好、蒸镀时未发生分解或聚合等变性。

[0131] 实施例 12 ~ 20

[0132] 作为电子传递材料使用表 1 中记载的材料,除此之外,与实施例 11 完全同样地制作发光元件。得到的发光元件的评价结果和蒸镀后的残渣的 HPLC 纯度示于表 1。

[0133] 表 1

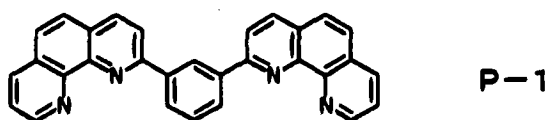
[0134]

	电子传递材料	发光色	亮度 (cd/m ²)	驱动电压 (V)	经过 1000 小时后的亮度保持率 (%)	蒸镀后残渣的 HPLC 纯度 (%)
实施例 11	E-20	绿	200	5.5	85	99.9
实施例 12	E-9	绿	195	5.4	78	99.8
实施例 13	E-57	绿	195	5.6	80	99.8
实施例 14	E-25	绿	203	5.5	85	99.9
实施例 15	E-23	绿	198	5.6	85	99.8
实施例 16	E-21	绿	197	5.5	85	99.8
实施例 17	E-33	绿	202	5.4	85	99.8
实施例 18	E-4	绿	205	5.4	86	99.9
实施例 19	E-8	绿	206	5.4	87	99.9
实施例 20	E-17	绿	208	5.6	80	99.8

[0135] 比较例 1

[0136] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-1, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 7.0V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 900 小时亮度减半。

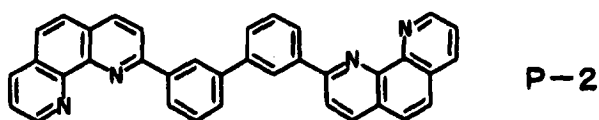
[0137]



[0138] 比较例 2

[0139] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-2, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 190 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 6.8V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时亮度减半。

[0140]

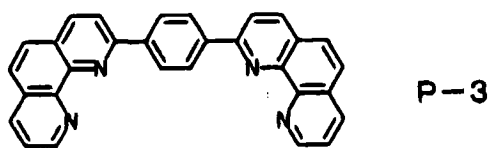


[0141] 比较例 3

[0142] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-3, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 195 坎 / 平方米的绿色发光。

此时的驱动电压为 7.1V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 500 小时亮度减半。

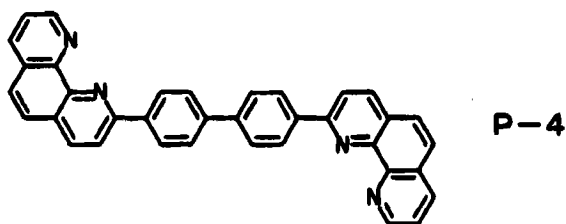
[0143]



[0144] 比较例 4

[0145] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-4, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 7.2V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 450 小时亮度减半。

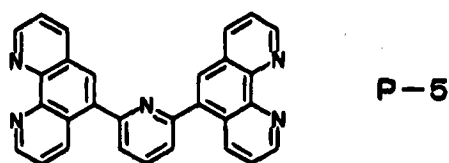
[0146]



[0147] 比较例 5

[0148] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-5, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 180 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 7.0V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 300 小时亮度减半。

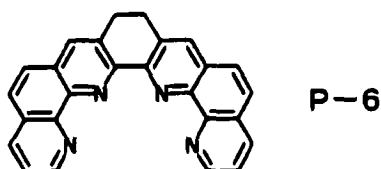
[0149]



[0150] 比较例 6

[0151] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-6, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 190 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 6.8V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 700 小时亮度减半。

[0152]

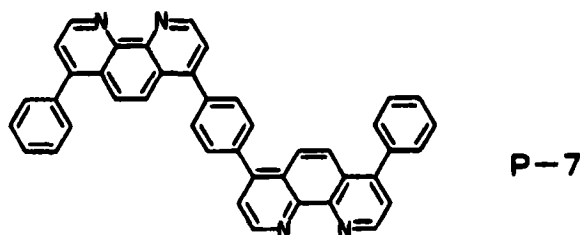


[0153] 比较例 7

[0154] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-7, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 195 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 5.6V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时保持 80% 的亮度。

[0155] 回收该 P-7 蒸镀后的残渣测定 HPLC 纯度。结果 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积 %) 为 98.0%, 与蒸镀前 (99.9%) 相比纯度降低。由此可知, P-7 在蒸镀时分解。

[0156]

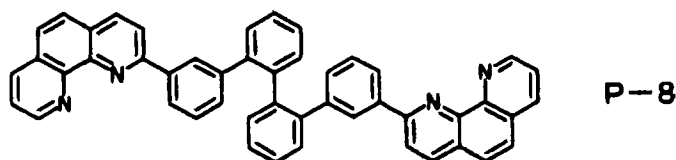


[0157] 比较例 8

[0158] 作为电子传递材料使用下式表示的 P-8, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的绿色发光。此时的驱动电压为 5.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时保持 80% 的亮度。

[0159] 回收该 P-8 蒸镀后的残渣测定 HPLC 纯度。结果 HPLC 纯度 (测定波长 254nm 处的面积%) 为 98.2%, 与蒸镀前 (99.8%) 相比纯度降低。由此可知, P-8 在蒸镀时分解。

[0160]



[0161] 实施例 21

[0162] 作为发光材料, 使用三羟基喹啉铝配位化合物 (Alq₃) 作为主体材料, 使用 4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯炔基)-4H-吡喃 (DCJTb) 作为客体材料, 使掺杂浓度为 2%, 除此之外, 与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 5.5V。该发光元件的耐久性非常优异, 在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时保持 80% 的亮度。

[0163] 实施例 22 ~ 30

[0164] 作为电子传递材料使用表 2 中记载的材料, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。得到的发光元件的评价结果示于表 2。

[0165] 表 2

[0166]

	电子传递材料	发光色	亮度 (cd/m ²)	驱动电压 (V)	经过 1000 小时后的亮度保持率 (%)
实施例 21	E-20	橙红色	200	5.5	80
实施例 22	E-9	橙红色	200	5.4	80
实施例 23	E-57	橙红色	200	5.5	80

	电子传递材料	发光色	亮度 (cd/m ²)	驱动电压 (V)	经过 1000 小时后的亮度保持率 (%)
实施例 24	E-25	橙红色	205	5.5	82
实施例 25	E-23	橙红色	200	5.5	80
实施例 26	E-21	橙红色	206	5.4	81
实施例 27	E-33	橙红色	200	5.6	79
实施例 28	E-4	橙红色	205	5.4	82
实施例 29	E-8	橙红色	208	5.4	82
实施例 30	E-17	橙红色	208	5.6	80

[0167] 比较例 9

[0168] 作为电子传递材料使用前述的 P-1, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 180 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 7.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时亮度减半。

[0169] 比较例 10

[0170] 作为电子传递材料使用前述的 P-2, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 180 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 7.3V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时亮度减半。

[0171] 比较例 11

[0172] 作为电子传递材料使用前述的 P-3, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 190 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 7.4V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 800 小时亮度减半。

[0173] 比较例 12

[0174] 作为电子传递材料使用前述的 P-4, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 7.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 800 小时亮度减半。

[0175] 比较例 13

[0176] 作为电子传递材料使用前述的 P-5, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 190 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 7.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 600 小时亮度减半。

[0177] 比较例 14

[0178] 作为电子传递材料使用前述的 P-6, 除此之外, 与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的橙红色发光。此时的驱动电压为 6.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时亮度减半。

[0179] 实施例 31

[0180] 作为发光材料,使用 4,4'-二(二苯基乙烯基)联苯(DPVBi)作为主体材料,使用二(咪唑基乙烯基)联苯(BCZVBi)作为客体材料,使掺杂浓度为 5%,除此之外,与实施例 11 完全同样地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时,得到亮度为 190 坎/平方米的蓝色发光。此时的驱动电压为 4.8V。由此,本发明的用于发光元件的材料在蓝色发光元件中也能够发挥作用。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 100 小时亮度减半,这是由于并非电子传递材料而是主体材料经时结晶化。

[0181] 比较例 15

[0182] 作为电子传递材料使用前述的 P-2,除此之外,与实施例 31 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时,得到亮度为 150 坎/平方米的蓝色发光。此时的驱动电压为 6.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 10 小时亮度减半。

[0183] 实施例 32

[0184] 作为主体材料使用 1,4-二酮基-2,5-二(3,5-二甲基苄基)-3,6-二(4-甲基苄基)吡咯并[3,4-c]吡咯,作为客体材料,使用 4,4-二氟-1,3,5,7-四苯基-4-硼烷-3a,4a-二氮杂-indacene,使掺杂浓度为 1%,除此之外,与实施例 21 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时,得到亮度为 210 坎/平方米的红色发光。此时的驱动电压为 5.2V。该发光元件的耐久性非常优异,在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时保持 80%的亮度。

[0185] 实施例 33 ~ 41

[0186] 作为电子传递材料使用表 3 中记载的材料,除此之外,与实施例 32 完全相同地制作发光元件。得到的发光元件的评价结果示于表 3。

[0187] 表 3

[0188]

	电子传递材料	发光色	亮度 (cd/m ²)	驱动电压 (V)	经过 1000 小时后的亮度保持率 (%)
实施例 32	E-20	红	210	5.2	80
实施例 33	E-9	红	200	5.3	81
实施例 34	E-57	红	203	5.4	81
实施例 35	E-25	红	210	5.2	81
实施例 36	E-23	红	200	5.2	79
实施例 37	E-21	红	212	5.2	81
实施例 38	E-33	红	210	5.0	80

	电子传递材料	发光色	亮度 (cd/m^2)	驱动电压 (V)	经过 1000 小时后的亮度保持率 (%)
实施例 39	E-4	红	216	5.1	82
实施例 40	E-8	红	215	5.1	82
实施例 41	E-17	红	210	5.5	80

[0189] 比较例 16

[0190] 作为电子传递材料使用前述的 P-1, 除此之外, 与实施例 32 完全相同地制作发光元件。在该发光元件中流过 1mA 直流电流时, 得到亮度为 200 坎 / 平方米的红色发光。此时的驱动电压为 6.5V。该发光元件在 1mA 的定电流驱动条件下经 1000 小时亮度减半。

[0191] 实施例 42

[0192] 将在厚度为 1.1mm 的无碱玻璃表面上采用溅镀蒸镀法形成了厚度为 130nm 的 ITO 膜的 ITO 基板裁成 46mm×38mm 的大小。将该 ITO 膜使用光刻法加工成 300 μm 间距 (残留宽度 270 μm) × 32 条的条状图案。为了使 ITO 条的长边方向单侧容易与外部电连接, 扩宽至间距为 1.27mm (开口部宽度为 800 μm)。将该基板用“Semicoclean56” (FURUUCHI 化学 (株) 制) 清洗, 用 UV 臭氧进行处理后放置在真空蒸镀装置内, 排气至装置内的真空度为 5×10^{-4} Pa 以下。利用电阻加热法, 首先, 作为空穴传递材料, 蒸镀厚度为 150nm 的 4,4'-二 (N-(间甲苯基)-N- 苯基氨基) 联苯, 作为发光材料, 蒸镀厚度为 50nm 的三羟基喹啉铝配位化合物。然后, 作为电子传递材料, 蒸镀厚度为 100nm 的 E-20。此处所谓膜厚是指水晶起振式膜厚监视器的显示值。然后, 将在厚度为 50 μm 的科伐合金板上利用湿式蚀刻设置有 16 条 250 μm 的开口部 (残留宽度为 50 μm 、相当于间距为 300 μm) 的掩模在真空中进行掩模交换, 使其与 ITO 条垂直相交, 从反面用磁铁固定, 使掩模和 ITO 基板密合。然后将锂掺杂在 0.5nm 有机层中后, 蒸镀 200nm 铝, 制作 32×16 点矩阵元件。对本元件施加矩阵驱动, 可以无串扰地进行文字显示。

[0193] 产业实用性

[0194] 本发明的用于发光元件的材料及使用该材料的发光元件适用于显示元件、平板显示器、背光灯、照明、内部装饰、指向标、广告牌、电子照相机及光信号发生器等领域。