

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99801522.9

C09K 11/06

H05B 33/22

H05B 33/14

C07C211/54

C07C211/58

C07D213/38

C07D239/26

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213127C

[22] 申请日 1999.9.3 [21] 申请号 99801522.9

[30] 优先权

[32] 1998. 9. 9 [33] JP [31] 255563/1998

[32] 1999. 2. 24 [33] JP [31] 47110/1999

[86] 国际申请 PCT/JP1999/004794 1999.9.3

[87] 国际公布 WO2000/014174 日 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.29

[71] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川村久幸 细川地潮

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 杨丽琴

C07D241/12 C07D249/08 C07D333/20

C07D209/44 C07D335/12 C07D307/52

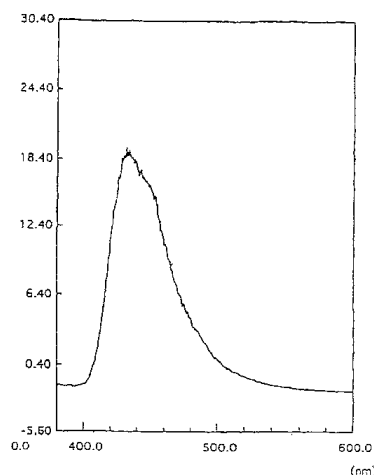
C07D271/10 C07D207/335

权利要求书 2 页 说明书 94 页 附图 1 页

[54] 发明名称 有机电致发光器件与苯二胺衍生物

[57] 摘要

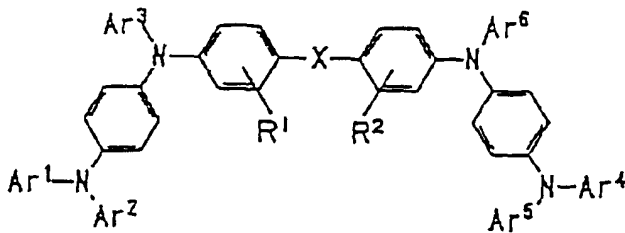
本发明提供一种长寿命、可降低有机 EL 器件驱动电压的有机 EL 器件，并提供一种当用作层或区时具有低电离势和表现出高空穴迁移率的材料。该有机电致发光器件包含一对电极及夹在电极之间的有机发光层，其特征在于，在电极之间提供了空穴迁移区，它包含由特定结构式代表的苯二胺衍生物，该苯二胺衍生物当用作层或区时表现出 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 或更高的空穴迁移率，且该有机发光层包含电荷注入辅助材料。



ISSN 1008-4274

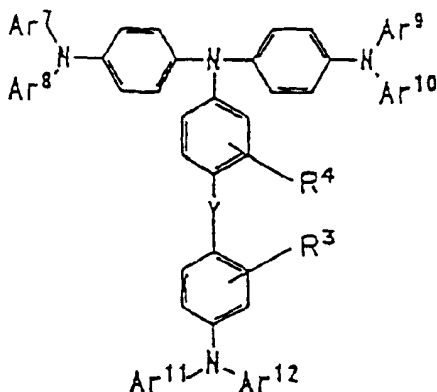
1. 一种有机电致发光器件，它包含一对电极及夹在所述电极之间的有机发光层，

- 5 其特征在于，在所述电极之间提供空穴迁移区，它包含由通式 (I)、通式 (II) 或通式 (II)' 代表的苯二胺衍生物，该苯二胺衍生物当用作层或区时表现出 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的空穴迁移率，且该有机发光层包含电荷注入辅助材料，其中所述电荷注入辅助材料是一种其电离能小于构成发光层的主要材料的电离能的化合物，



通式 (I)

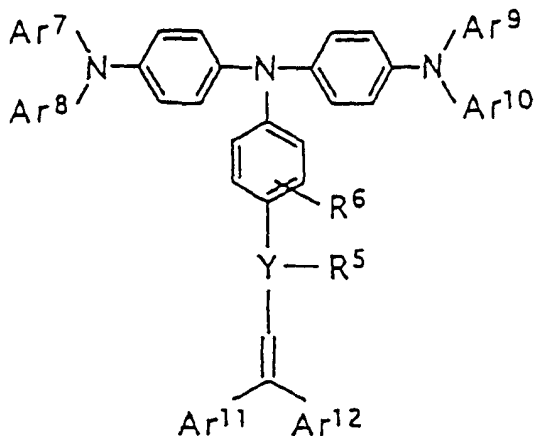
- 10 $Ar^1 \sim Ar^6$ 代表有 6~24 个环碳原子的芳基基团，其可以被氢原子、1~6 个碳原子的烷基或烷氧基基团、6~24 个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代， X 代表连接基团，它是单键、6~24 个环碳原子的亚芳基、1~6 个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、取代的或未取代的乙烯基键或芳族杂环， R^1 和 R^2 代表具有 1~6 个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子，它们可彼此键合构成一个取代的或
- 15 或未取代的饱和 5 元环或饱和 6 元环，



通式 (II)

- $Ar^7 \sim Ar^{12}$ 代表有 6~24 个环碳原子的芳基基团，其可以被氢原子、1~6 个碳原子的烷基或烷氧基基团、6~24 个环碳原子的芳基基团或

- 者苯乙烯基基团取代，Y代表连接基团，它是单键、6~24个环碳原子的亚芳基、1~6个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、芳族杂环或取代的或未取代的乙烯基键， R^3 和 R^4 代表1~6个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子，它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和5元环或饱和6元环，



通式(II)'

- $Ar^7 \sim Ar^{12}$ 代表有6~24个环碳原子的芳基基团，其可以被氢原子、1~6个碳原子的烷基或烷氧基基团、6~24个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代，Y代表连接基团，它是单键、6~24个环碳原子的亚芳基、1~6个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键或芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基键， R^5 和 R^6 代表1~6个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子，它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和5元环或饱和6元环。

2. 权利要求1的有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴迁移区通过包括含通式(I)、通式(II)或通式(II)'代表的所述苯二胺衍生物的空穴注入层而构成。

3. 权利要求1的有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴迁移区由包括含通式(I)、通式(II)或通式(II)'代表的所述苯二胺衍生物的空穴迁移层而构成。

4. 权利要求1~3之一的有机电致发光器件，

其特征在于，通式(I)中的 $Ar^1 \sim Ar^6$ 、通式(II)中的 $Ar^7 \sim Ar^{12}$ 和通式(II)'中的 $Ar^7 \sim Ar^{12}$ 当中至少1个是具有10~24个环碳原子的稠合芳环。

有机电致发光器件与苯二胺衍生物

技术领域

5 本发明涉及有机电致发光器件(以下称有机 EL 器件)及苯二胺衍生物,更具体地说,涉及一种有机 EL 器件,它包含一对电极及夹在这对电极之间的有机发光层,以及用作该有机 EL 器件等用的材料的苯二胺衍生物。

背景技术

10 有机 EL 器件,由于它全部是固态的器件并能制成重量轻、薄型和低电压驱动的显示器和照明器件,正在被认真地研究。

有机 EL 器件应用到显示器上,要解决的一个问题是如何使驱动电压更低。例如,采用 JP-A-4-308688 中所公开的芳族胺枝状体作为空穴注入材料,驱动电压便可得到降低。该化合物由于具有苯二
15 胺骨架的缘故具有 5.2 eV 的低电离势,并表现出降低驱动电压的效应。

然而,具有苯二胺骨架的化合物的空穴迁移率很小,为 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,因此,在高电流注入区间,驱动电压下降得不够多。

20 JP-A-9-301934 所公开的高分子量芳族胺化合物虽具有 5.2 eV 的低电离势,然而却存在空穴迁移率不足的问题。据估计,空穴迁移率的降低乃是由于杂质的混入使然。

就是说,在 JP-A-9-301934(图 1)公开的该化合物荧光光谱中观察到一种最大荧光波长峰位于 500 nm 或更高区域的发光成分,它本来是不存在的。这表明有杂质混入。而且,仅仅驱动了 76 h 的时间,
25 电压竟升高了 2.7 V,因此构成对降低驱动电压的障碍。由此可见,该出版物所公开的器件中,空穴迁移率的降低和驱动电压的升高是由于杂质所致。

再有,由于该化合物含有绿色荧光成分,故当被用作发蓝色光器件的空穴迁移区中时,由于发绿光成分的混入而无法获得蓝色发光。

30 国际专利公开 W098/30071(1998-07-09 发表)公开了一种有机电致发光器件,它采用类似于本发明的化合物,但未能公开这样一种效应,即,依靠结合使用一种含电荷注入辅助材料的发光层可获得特别

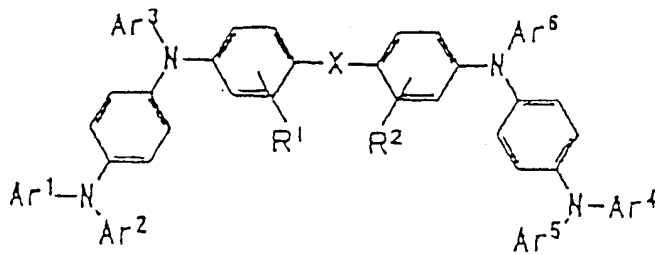
低的电压。

发明公开

本发明的一个目的是提供一种能降低有机 EL 器件的驱动电压的长寿命的有机 EL 器件。

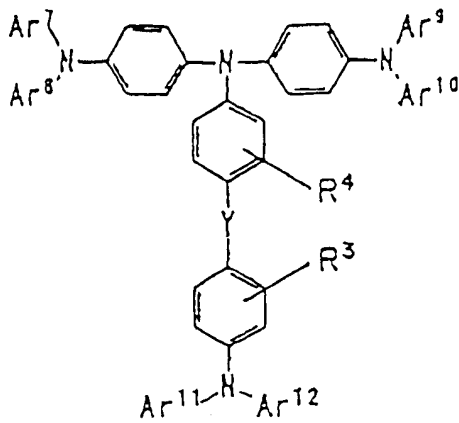
- 5 本发明的另一个目的是提供一种具有低电离势且当用作层或区时表现出高空穴迁移率的材料。

10 本发明是一种有机电致发光器件，它包含一对电极及夹在电极之间的有机发光层，其特征在于，在电极之间提供的空穴迁移区，包含由通式(I)、通式(II)或通式(II)'代表的苯二胺衍生物，该苯二胺衍生物当用作层或区时表现出至少 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的空穴迁移率，且该有机发光层包含电荷注入辅助材料。



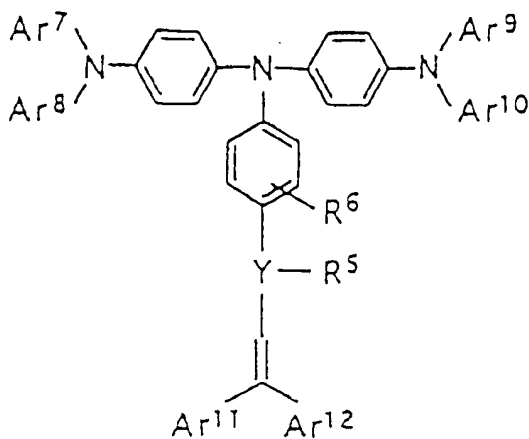
通式(I)

- 15 Ar¹ ~ Ar⁶ 代表有 6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团，其可以是被氢原子、具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基或烷氧基基团、具有 6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代的。X 代表连接基团，它是单键、6 ~ 24 个环碳原子的亚芳基、具有 1 ~ 6 个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、取代的或未取代的乙烯基键或芳族杂环。R¹ 和 R² 代表具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子，它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和 5 元环或饱和 6 元环。



通式(II)

Ar⁷ ~ Ar¹² 代表有 6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团, 其可以是被氢原子、1 ~ 6 个碳原子的烷基或烷氧基基团、6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代的。Y 代表连接基团, 它是单键、6 ~ 24 个环碳原子的亚芳基、1 ~ 6 个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基键。R³ 和 R⁴ 代表 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子, 它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和 5 元环或饱和 6 元环。



通式(II)'

Ar⁷ ~ Ar¹² 代表有 6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团, 其可以是被氢原子、1 ~ 6 个碳原子的烷基或烷氧基基团、6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代的。Y 代表连接基团, 它是单键、6 ~ 24 个环碳原子的亚芳基、1 ~ 6 个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键或芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基键。R⁵ 和 R⁶ 代表 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子, 它们可彼此键合构成一

个取代的或未取代的饱和 5 元环或饱和 6 元环。

本文所使用的术语“空穴迁移区”是指这样的有机 EL 器件的区，它具有从阳极迁移空穴的功能。所谓迁移空穴的功能是指，在 $10^4 \sim 10^6$ V/cm 电场下它的空穴迁移率为 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 或更高。空穴迁移区的具体例子包括空穴注入层、空穴迁移层等等，而某些情况下发光层也可包括在内。

在本发明中，由通式 (I)、(II) 和 (II)' 所代表的化合物具有苯二胺骨架并具有低电离势，而且，由 X 和 Y 所表示的中心骨架能保证优异的空穴迁移率。在本发明中，由于适合作空穴注入或迁移材料的苯二胺衍生物存在于空穴迁移区中，该有机 EL 器件的驱动电压可得到降低，且因连续驱动导致的驱动电压升高也可得到抑制。

再有，在本发明中，含电荷注入辅助材料的发光层也是必须使用的。

本文所使用的术语“电荷注入辅助材料”是指其电离能小于构成发光层的主要材料的电离能的化合物，优选是一种通过以 0.1 ~ 20 wt% 的用量加入到发光层中来辅助空穴注入的材料。借助电荷注入辅助材料的加入，本发明的有机 EL 器件能降低驱动电压，同时也可稳定驱动电压。苯二胺的使用以及电荷注入辅助材料在发光层中的加入，产生一种从未获得过的效果。

作为电荷注入辅助材料，可使用诸如苯乙烯基胺衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、三苯乙烯基亚芳基衍生物、二胺衍生物之类的化合物，尤其优选那些电离能在 5.0 ~ 5.6 eV 的化合物。电荷注入辅助材料可因发光层中出现空穴与电子的复合而相应地发光，或者可表现出辅助电荷注入的效应而不发光。

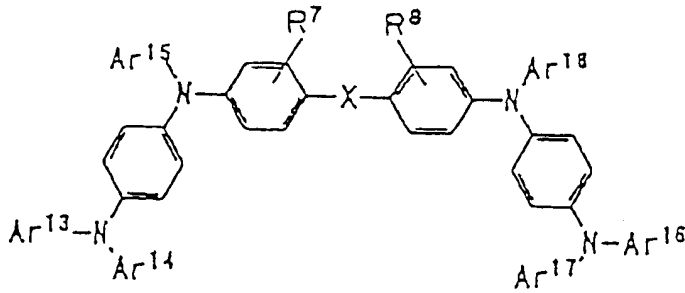
空穴迁移区优选具有含通式 (I)、通式 (II) 或通式 (II)' 代表的苯二胺衍生物的空穴注入层。

替代地，空穴迁移区可具有含通式 (I)、通式 (II) 或通式 (II)' 代表的苯二胺衍生物的空穴迁移层。

在上文中，通式 (I) 中 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ 中至少 1 个优选是具有 10 ~ 24 个环碳原子的稠合芳环。遵照这一点，便可实现低电压驱动，而且器件的寿命也可延长。

另一方面，本发明的化合物是由通式 (III) 代表的苯二胺衍生

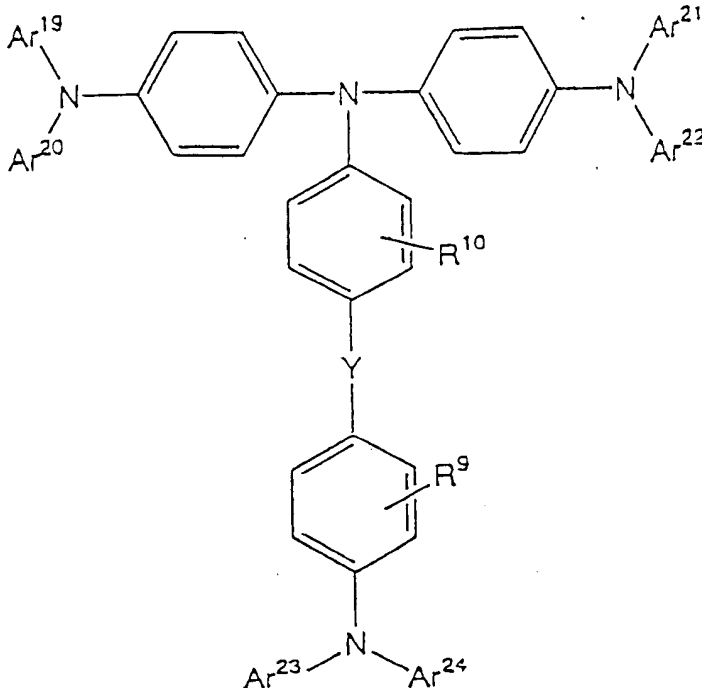
物。



通式 (III)

- Ar¹³ ~ Ar¹⁸ 代表有 6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团, 其可以是被氢原子、1 ~ 6 个碳原子的烷基或烷氧基基团、6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代的。X 代表连接基团, 它是单键、6 ~ 24 个环碳原子的亚芳基、1 ~ 6 个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、取代的或未取代的乙烯基键或芳族杂环。R⁷ 和 R⁸ 代表 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子, 它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和 5 元环或饱和 6 元环。

再有, 本发明的化合物是由通式 (IV) 代表的苯二胺衍生物。

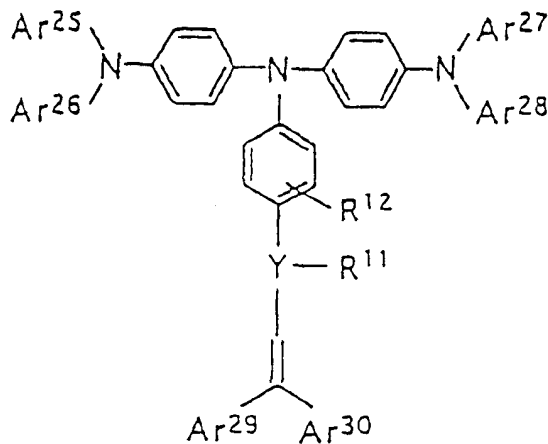


通式 (IV)

Ar¹⁹ ~ Ar²⁴ 代表有 6 ~ 24 个环碳原子的芳基基团, 其可以是被氢原

子、1~6个碳原子的烷基或烷氧基基团、6~24个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代的。Y代表连接基团，它是单键、6~24个环碳原子的亚芳基、1~6个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基键。R⁹和R¹⁰代表1~6个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子，它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和5元环或饱和6元环。

替代地，本发明的化合物是由通式(V)代表的苯二胺衍生物。



通式(V)

Ar²⁵~Ar³⁰代表有6~24个环碳原子的芳基基团，其可以是被氢原子、1~6个碳原子的烷基或烷氧基基团、6~24个环碳原子的芳基基团或者苯乙烯基基团取代的。Y代表连接基团，它是单键、6~24个环碳原子的亚芳基、1~6个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键、芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基键。R¹¹和R¹²代表1~6个碳原子的烷基基团、烷氧基基团或氢原子，它们可彼此键合构成一个取代的或未取代的饱和5元环或饱和6元环。

附图简述

图1是本发明苯二胺衍生物STBA-1的荧光光谱示意图。

发明最佳实施方案

下面，将描述本发明的实施方案。

20 (有机EL器件)

(A)苯二胺衍生物

本发明有机EL器件中使用的苯二胺衍生物是由通式(I)、(II)和(II)'所代表的化合物。

在通式(I)、(II)和(II)'中,有6~24个环碳原子的芳基基团的例子包括,苯基、联苯基基团、萘基基团、蒽基基团、三联苯基基团、芘基等基团。尤其优选苯基基团和萘基基团。

1~6个碳原子的烷基基团的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等。

1~6个碳原子的烷氧基基团的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。

苯乙烯基基团的例子包括1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2,2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2,2-双(联苯-1-基)乙烯基-1-基等基团。尤其优选2,2-二苯基乙烯基-1-基基团。

通式(I)中的X、通式(II)中的Y及通式(II)'中的Y,各自是连接基团,它是单键、6~24个环碳原子的亚芳基、1~6个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键或芳族杂环。

有6~24个环碳原子的亚芳基的例子包括亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基、亚三联苯基、亚芘基等。

1~6个碳原子的亚烷基的例子包括亚甲基、亚异丙基、亚环丙基、亚环己基、亚环戊基等。

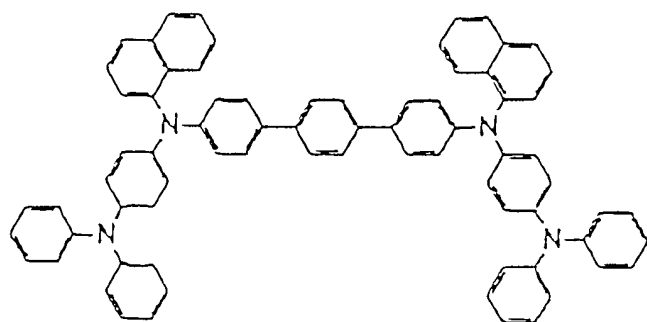
二苯亚甲基可以被1~6个碳原子的烷基,或烷氧基基团取代。芳族杂环的例子包括吡咯、咪唑、噻吩、硅杂环戊二烯(schirole)、三嗪、噁二唑、三唑、噁唑、喹啉、喹喔啉、嘧啶等。

在通式(I)的化合物中,Ar¹~Ar⁶中至少1个优选代表具有10~24个环碳原子的稠合芳环或被苯乙烯基基团取代的苯基基团。该稠合芳环的例子包括萘基、蒽基、芘基、菲基等,而尤其优选萘基。

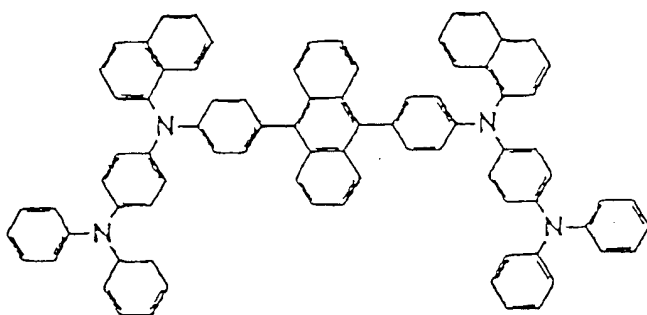
苯乙烯基基团的例子包括1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2,2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2,2-双(联苯-1-基)乙烯基-1-基等基团。尤其优选2,2-二苯基乙烯基-1-基基团。

由于本发明化合物存在在器件的空穴迁移区中,该器件在10⁴~10⁶ V/cm电场下的空穴迁移率可达10⁻⁴ cm²/V·s或更高。

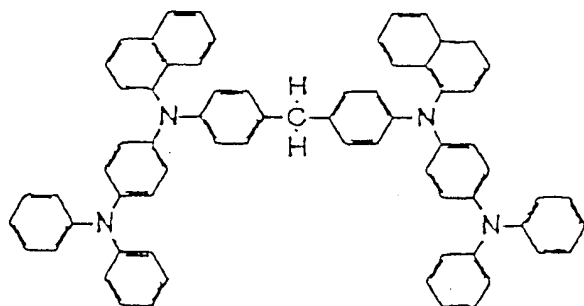
由通式(I)代表的苯二胺衍生物的具体例子包括下列由(PD-01)~(PD-59)以及(STBA-1)给出的化合物。但本发明不限于这些。



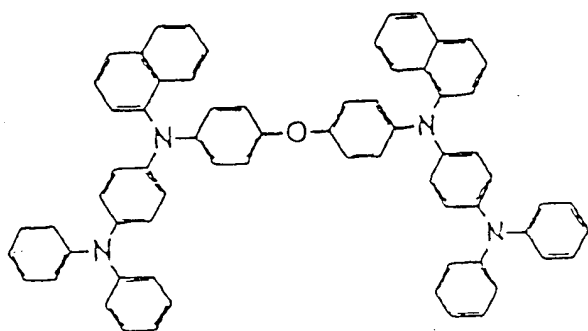
PD-01



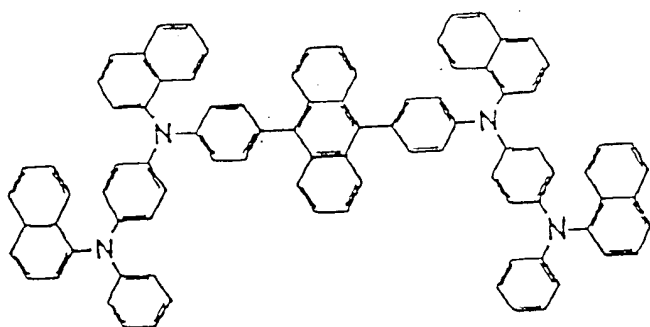
PD-02



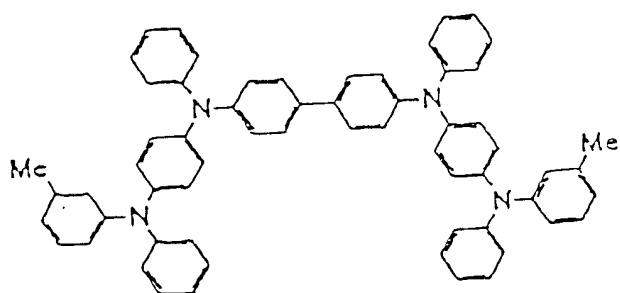
PD-03



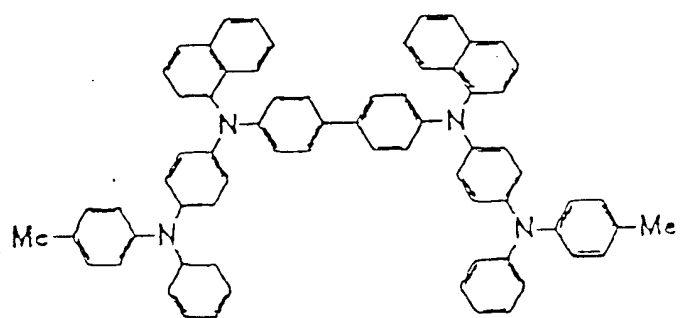
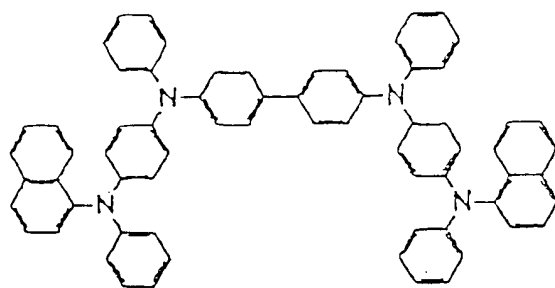
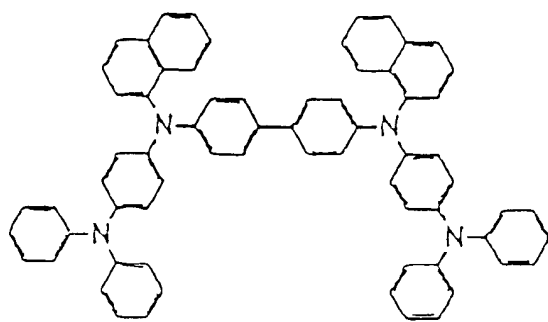
PD-04

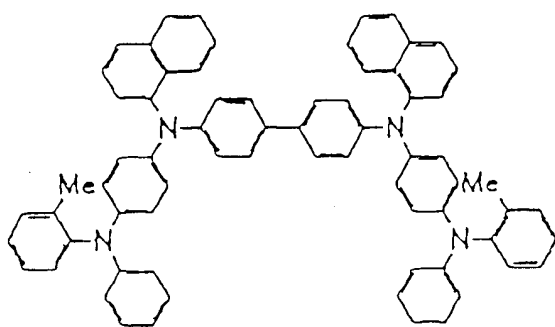


PD-05

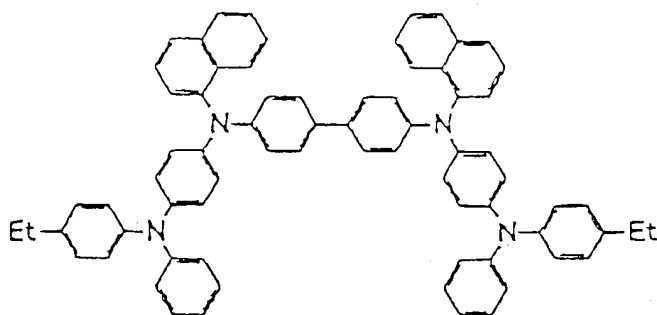


STBA-1

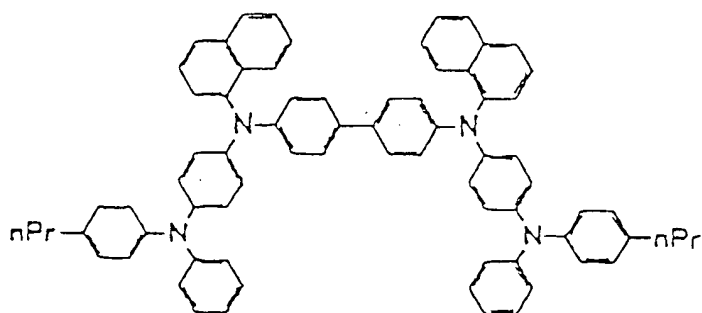




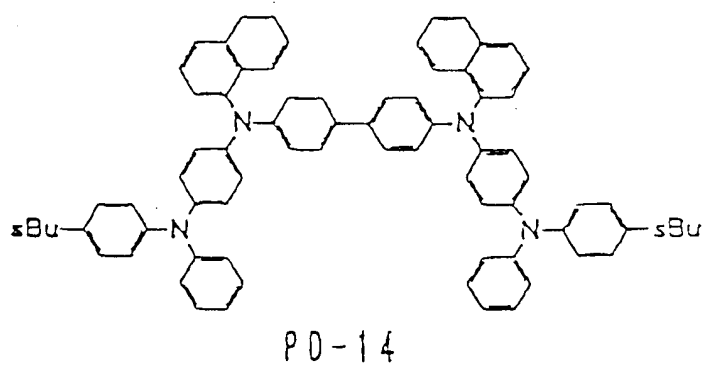
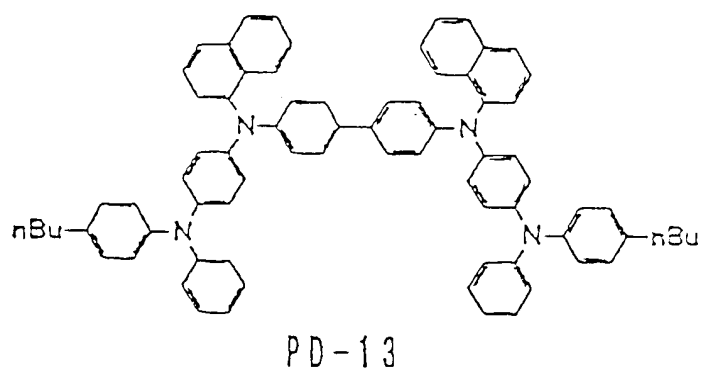
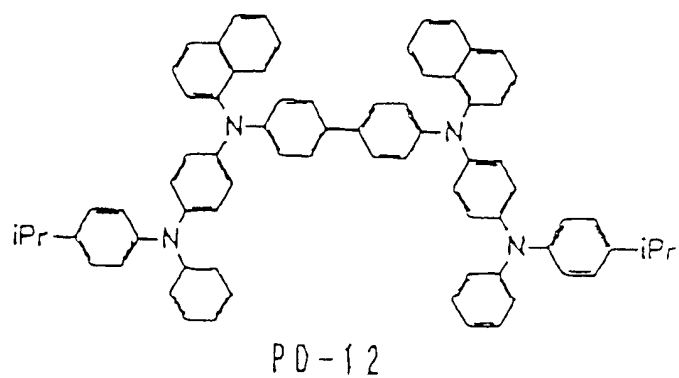
PD-09

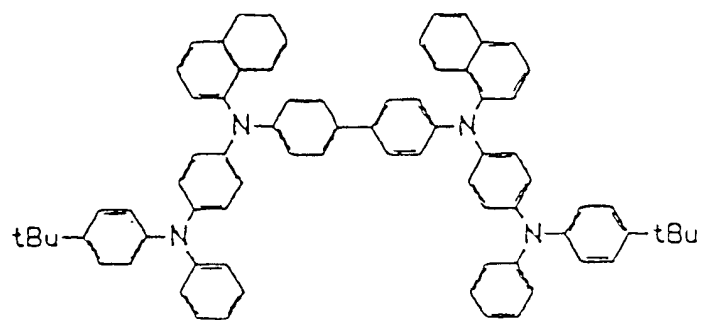


PD-10

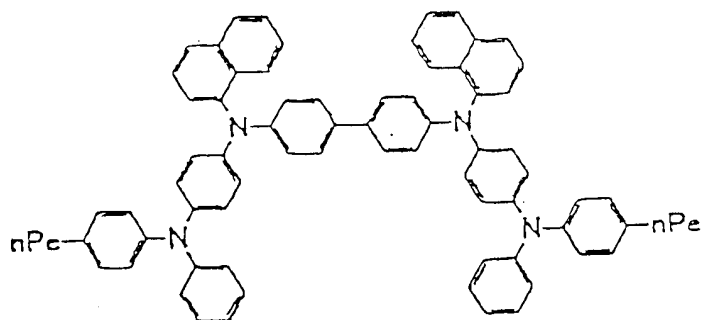


PD-11

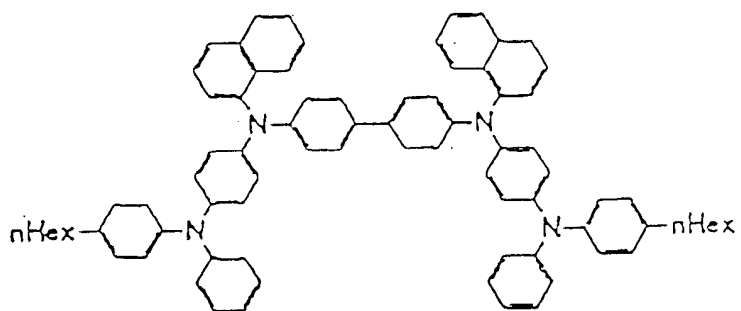




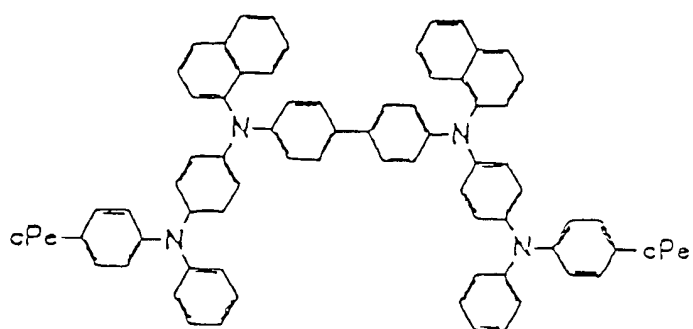
PD-15



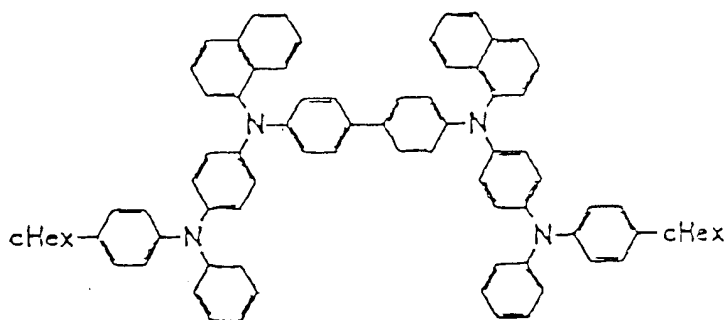
PD-16



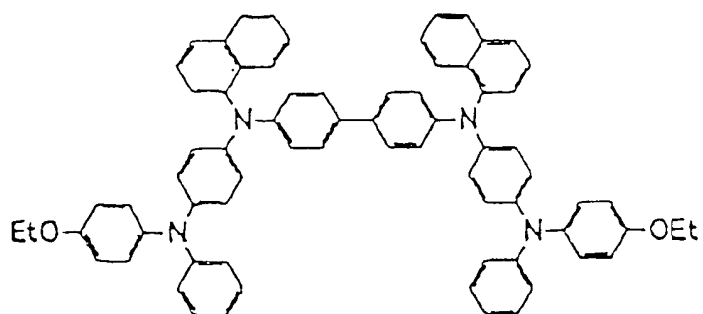
PD-17



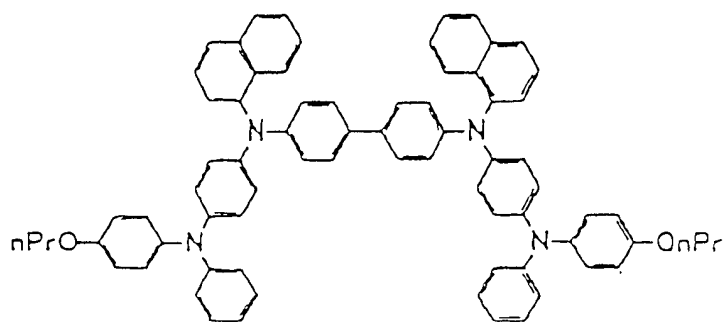
PD-18



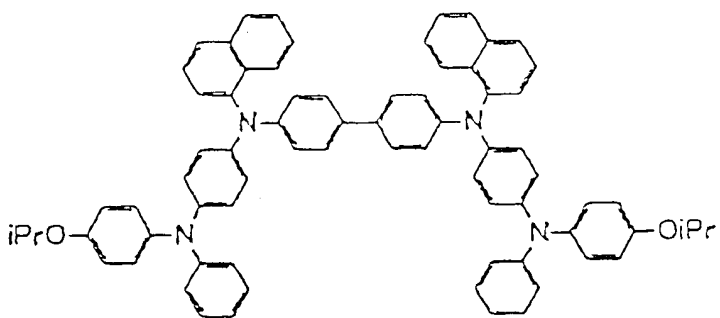
PD-19



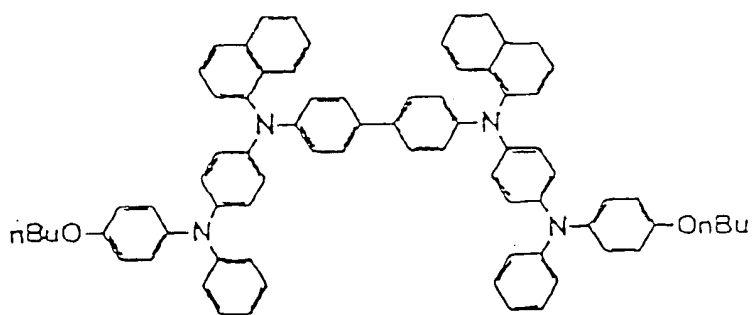
PD-20



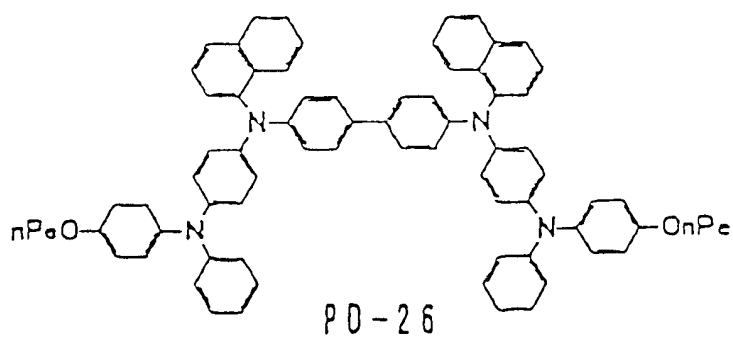
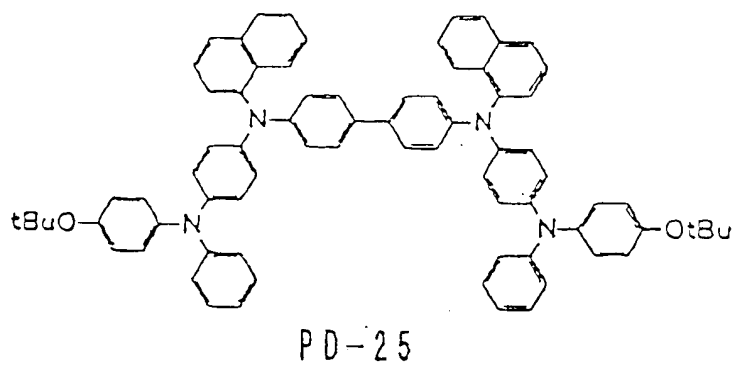
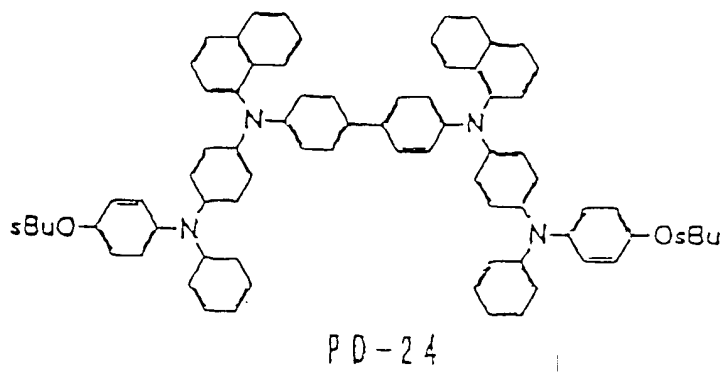
PD-21

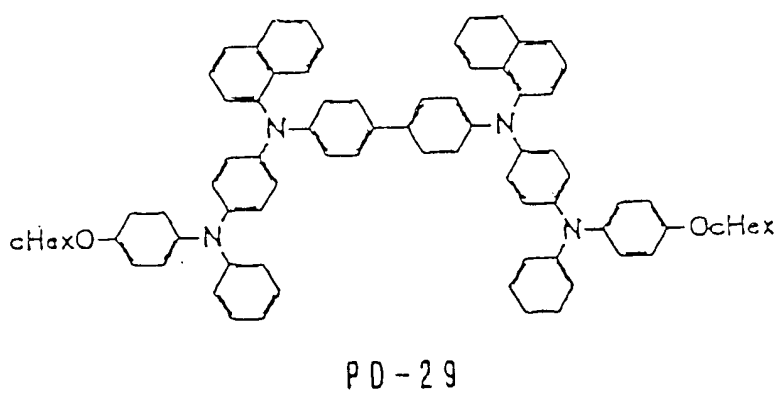
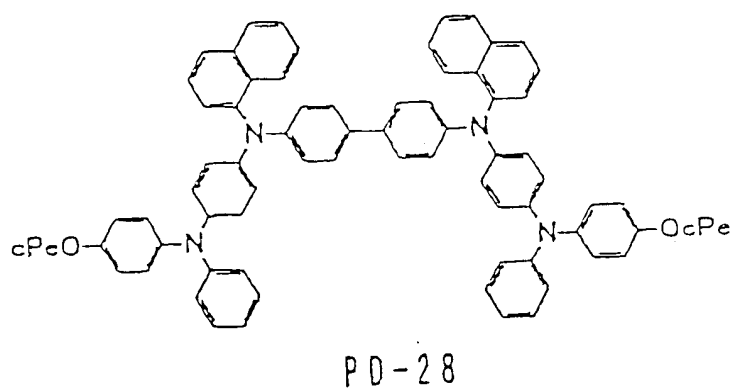
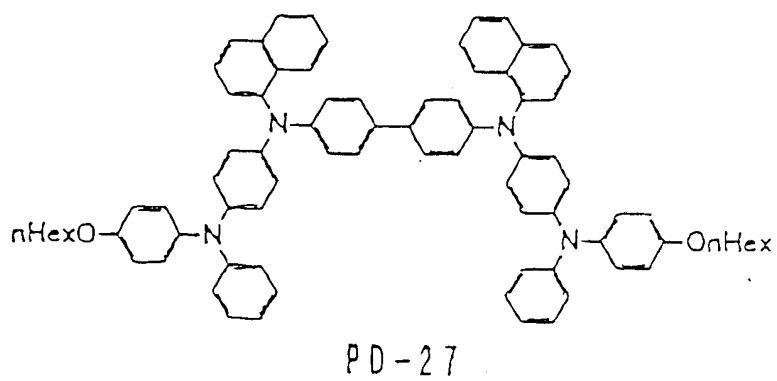


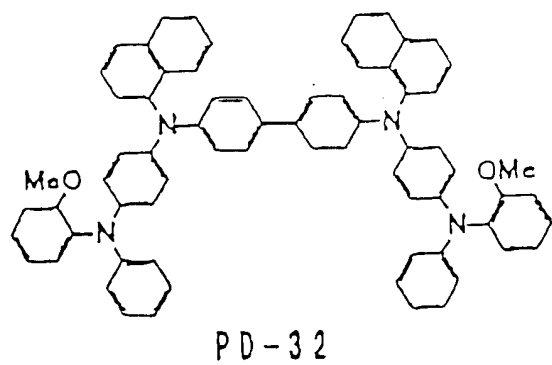
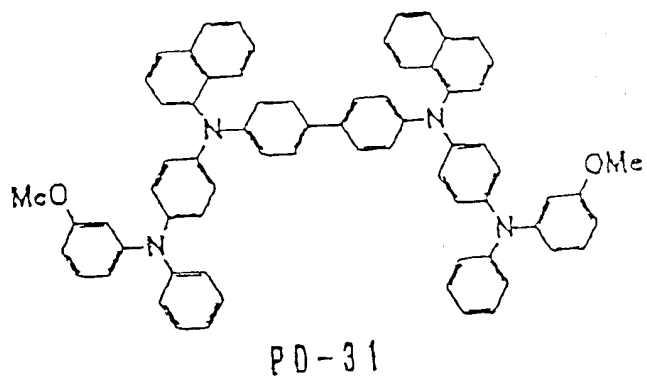
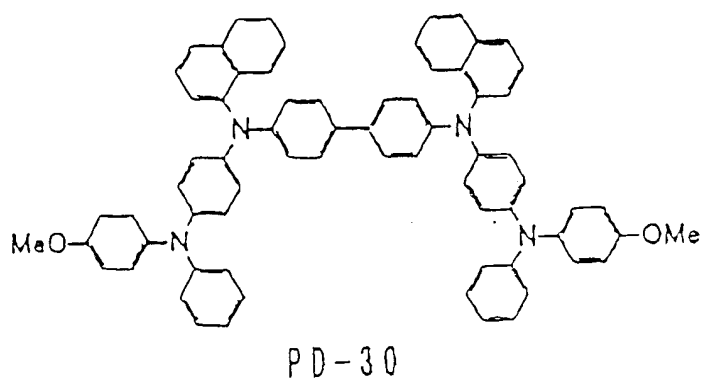
PD-22

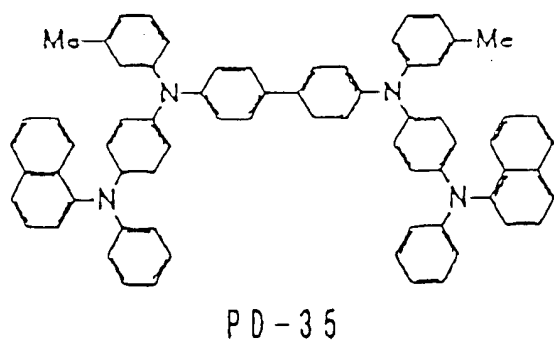
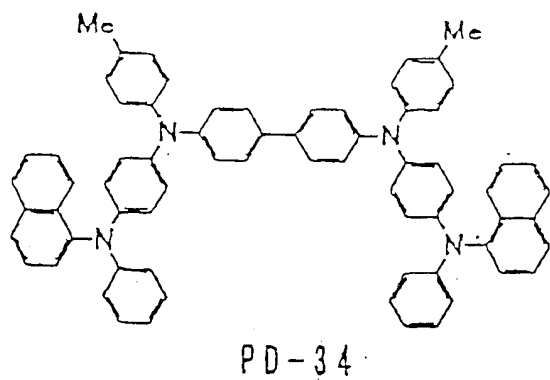
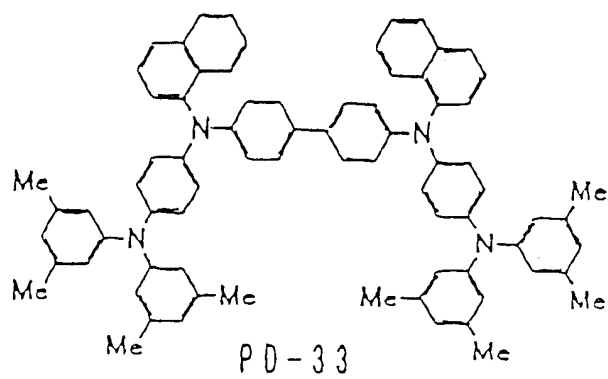


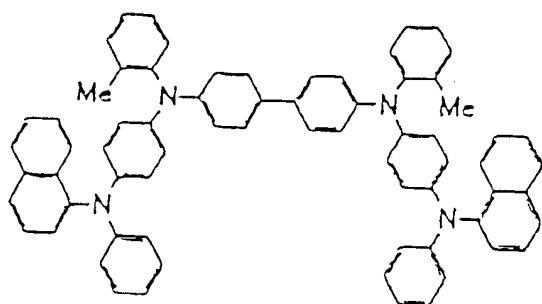
PD-23



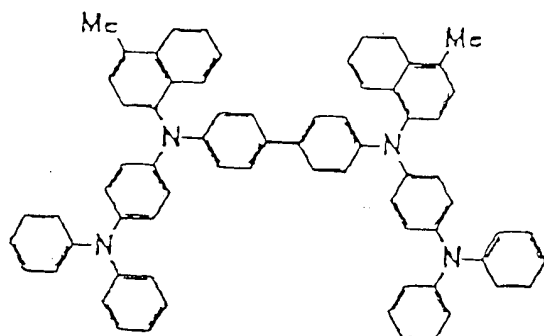




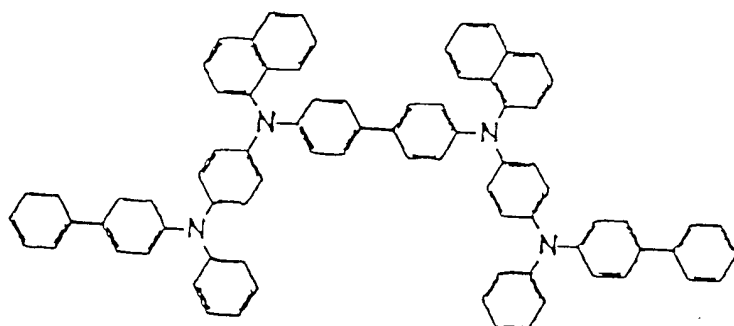




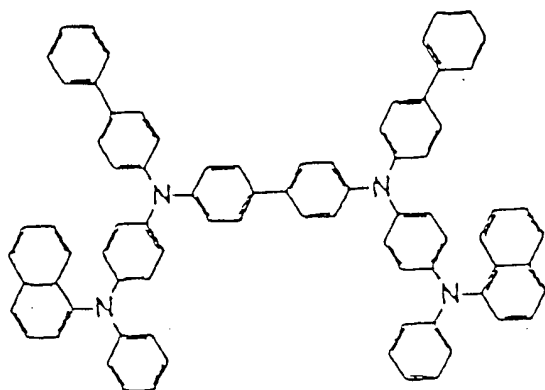
PD-36



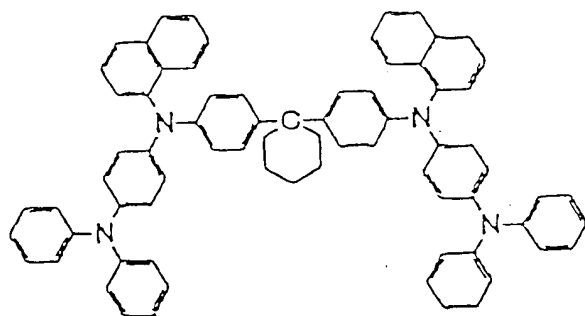
PD-37



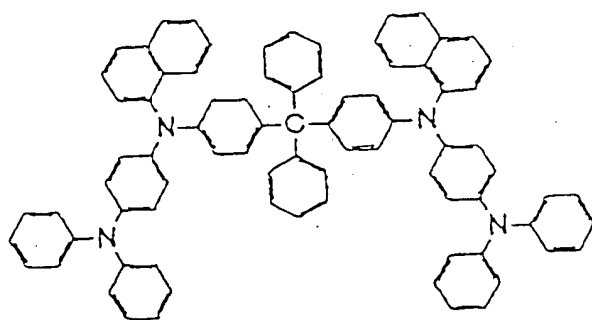
PD-38



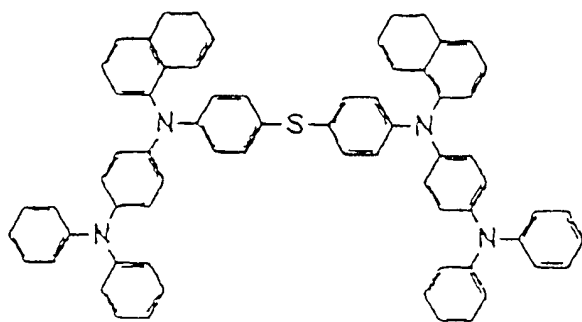
PD-39



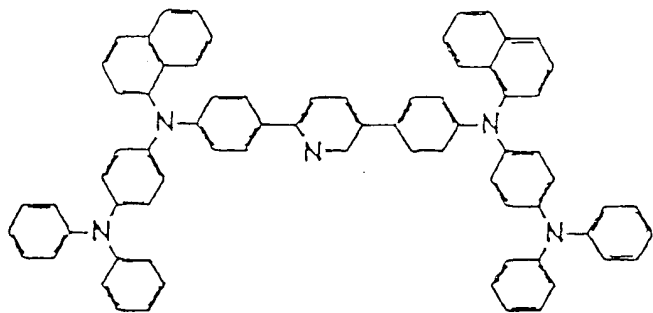
PD-40



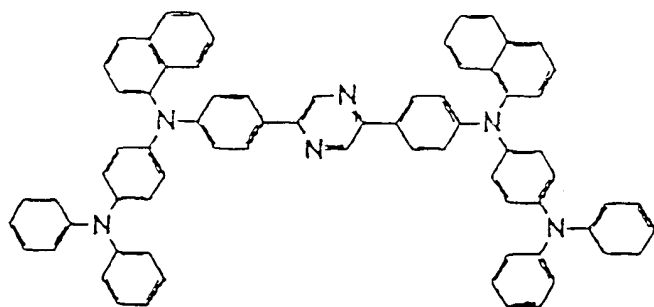
PD-41



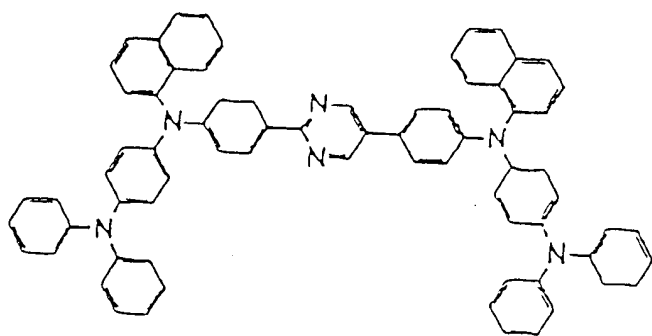
PD-42



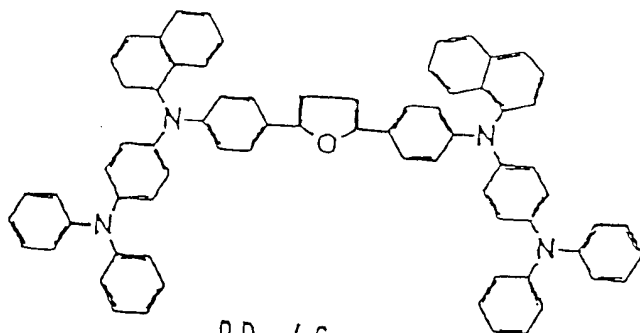
PD-43



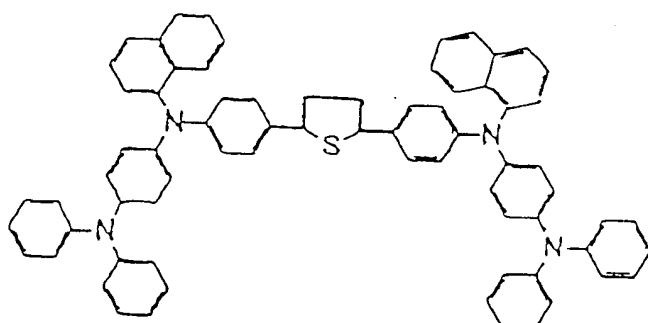
PD-44



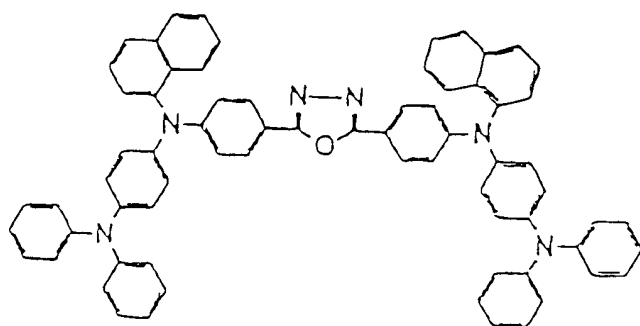
PD-45



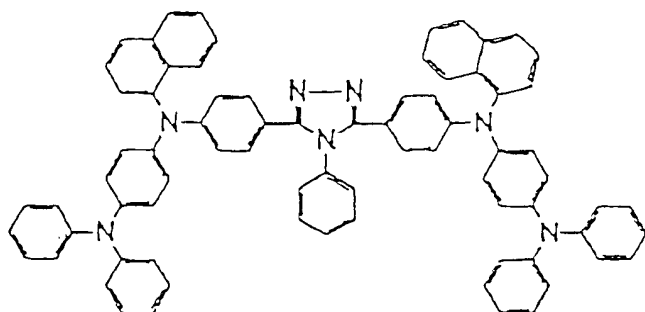
PD-46



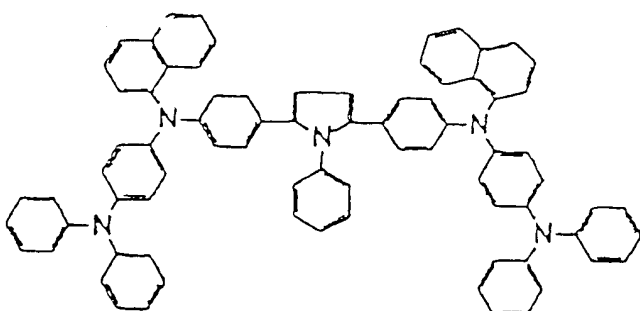
PD-47



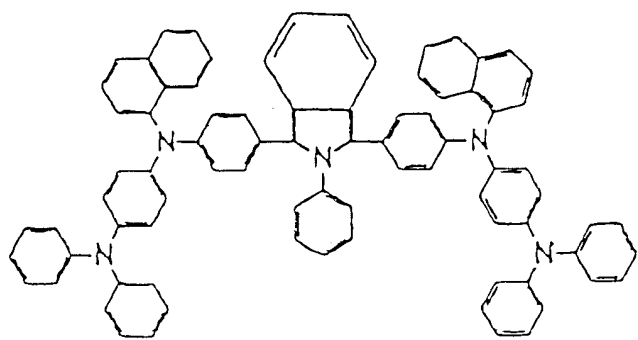
PD-48



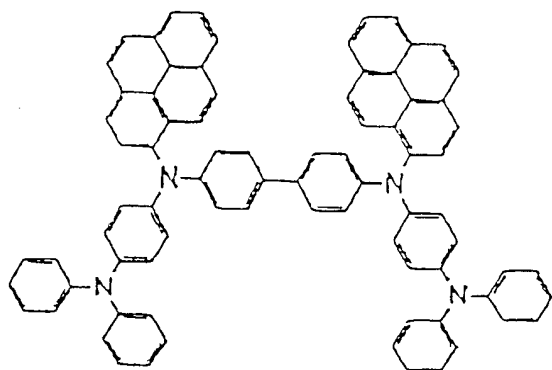
PD-49



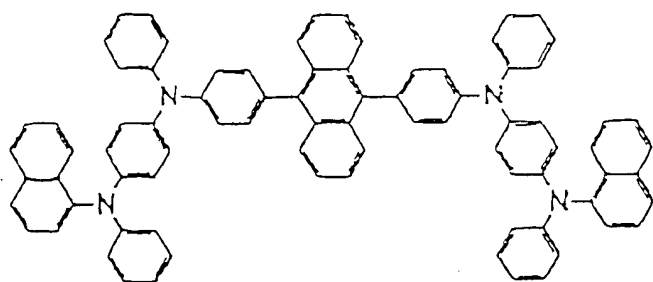
PD-50



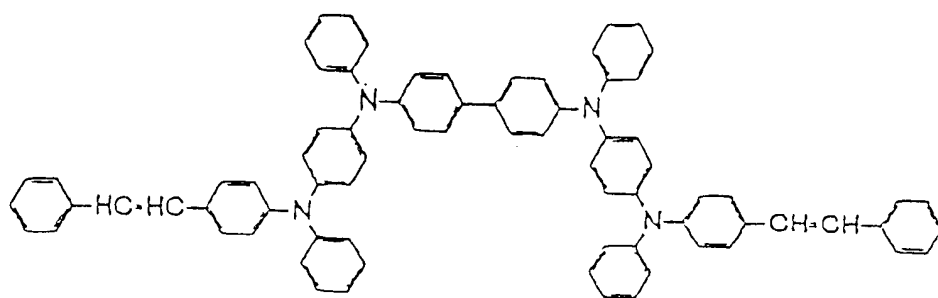
PD-51



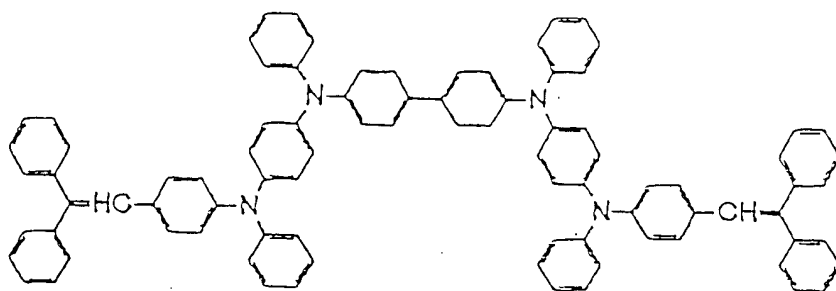
PD-52



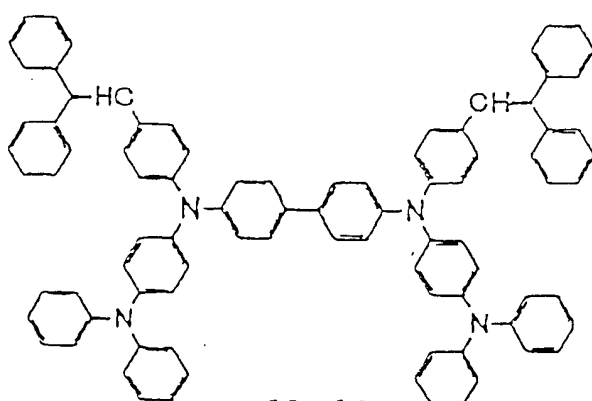
PD-53



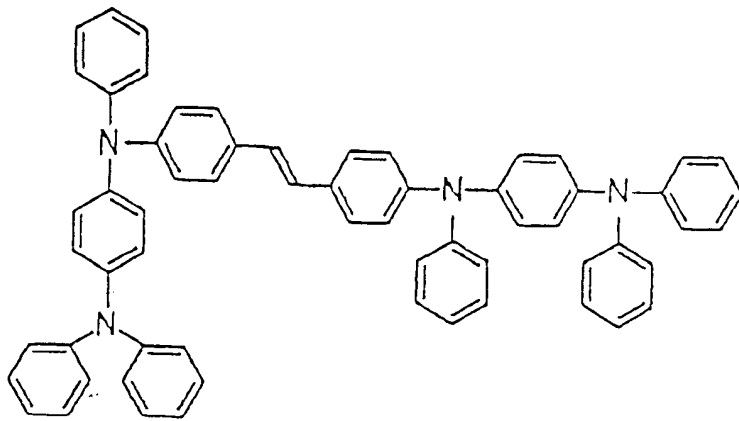
PD-54



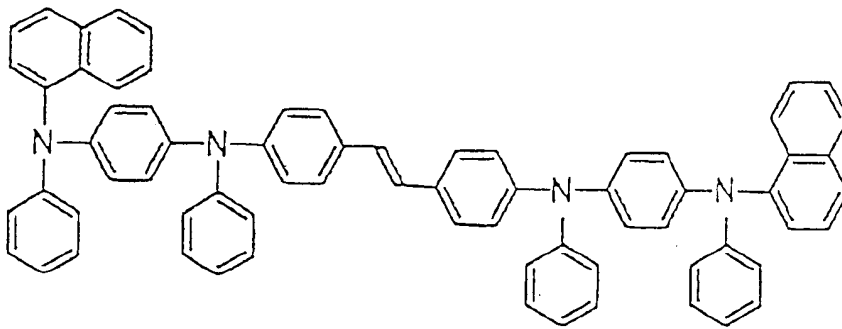
PD-55



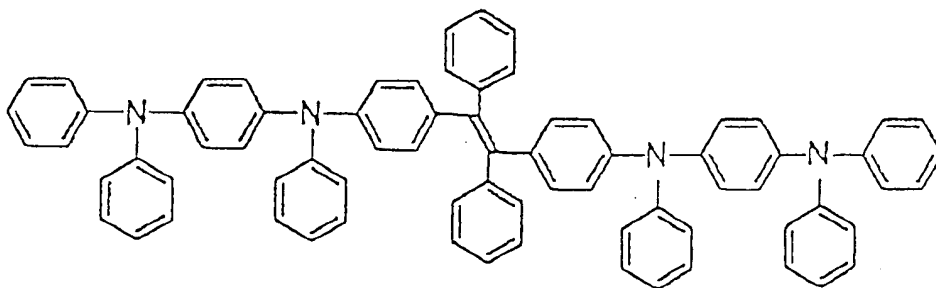
PD-56



PD-57

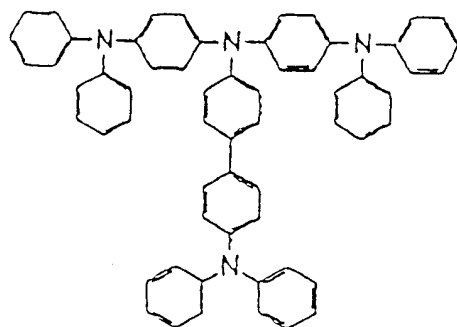


PD-58

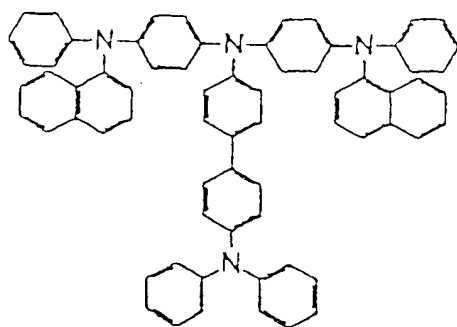


PD-59

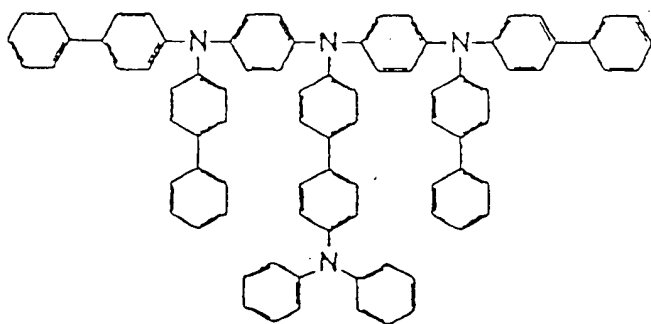
由通式(II)代表的苯二胺衍生物的具体例子包括下列由(PT-01)~(PT-31)给出的化合物。但本发明不限于这些。



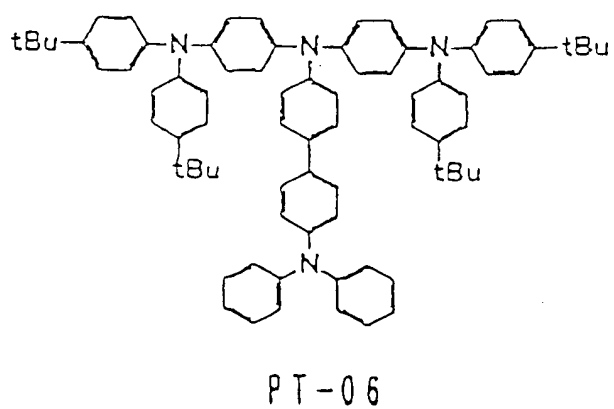
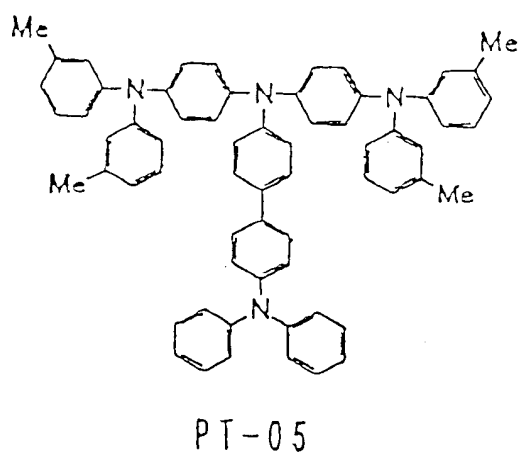
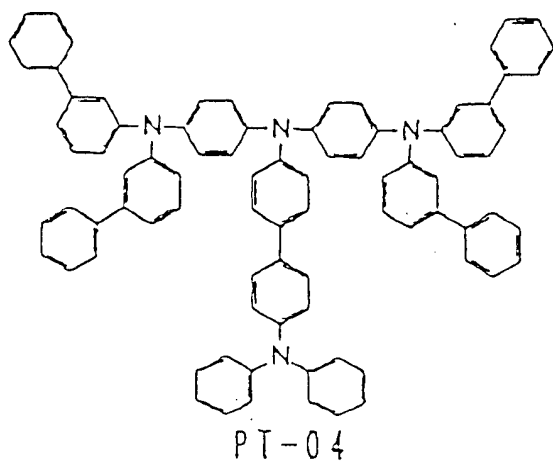
PT-01

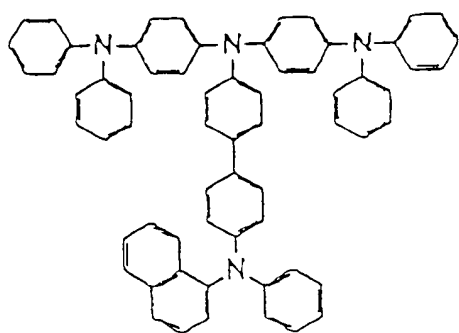


PT-02

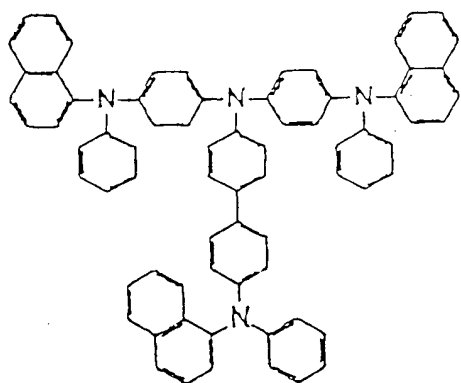


PT-03

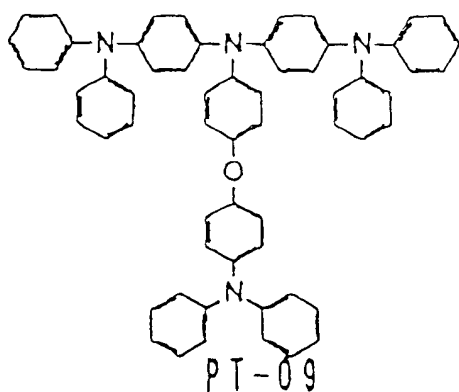




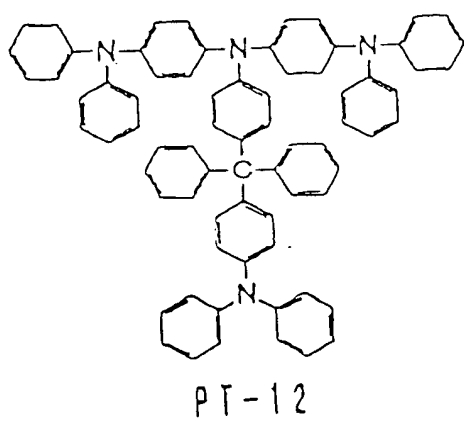
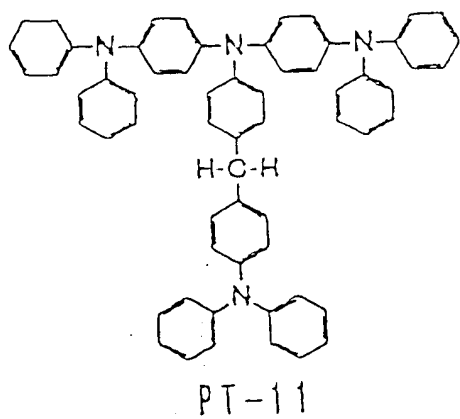
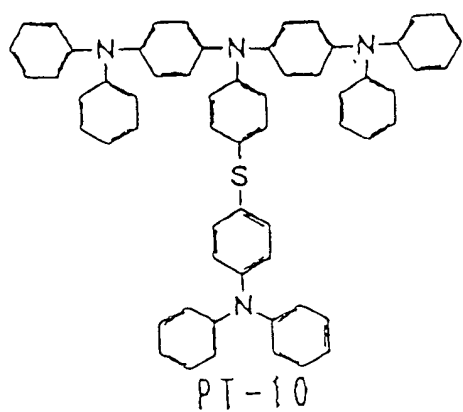
PT-07

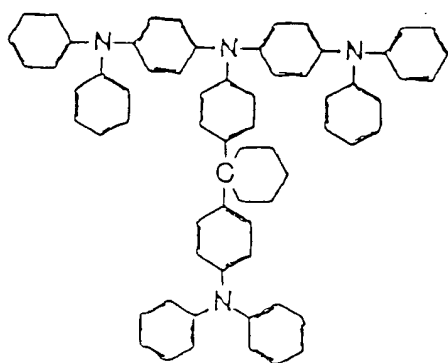


PT-08

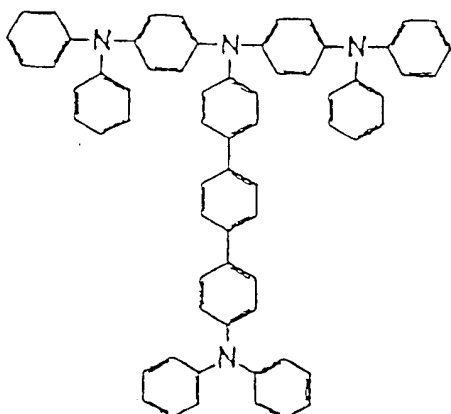


PT-09

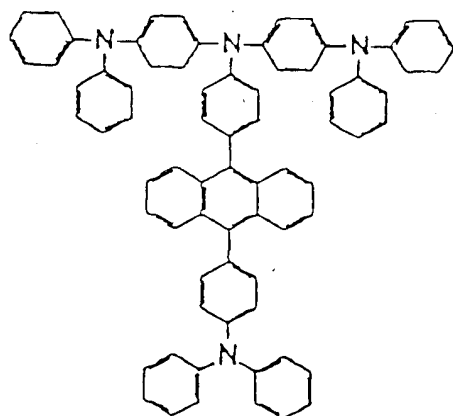




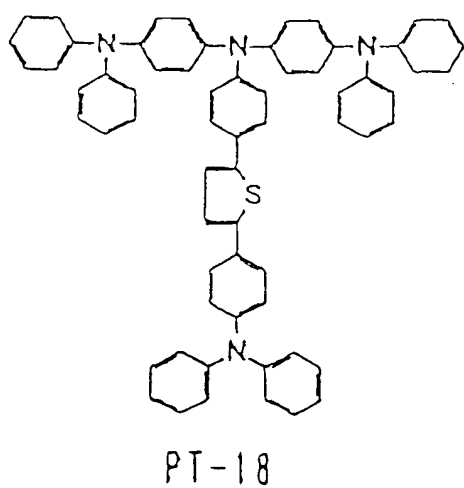
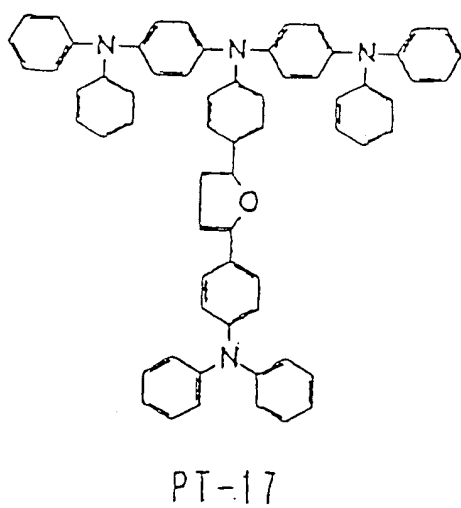
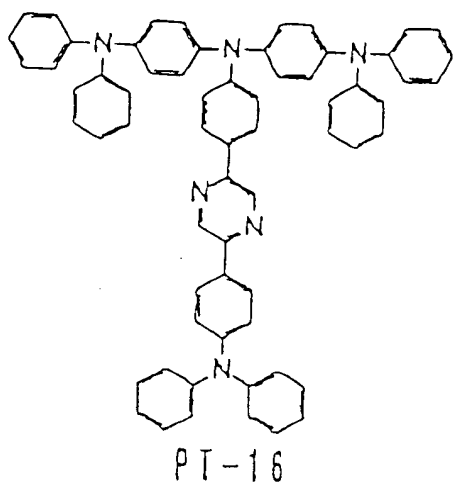
PT-13

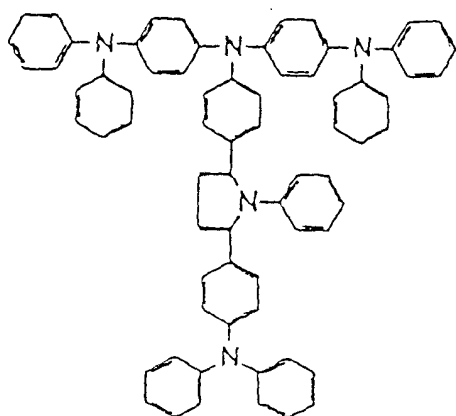


PT-14

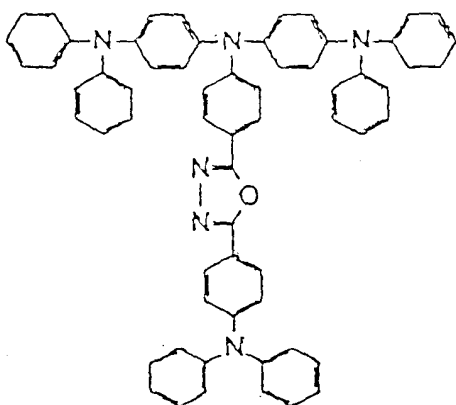


PT-15

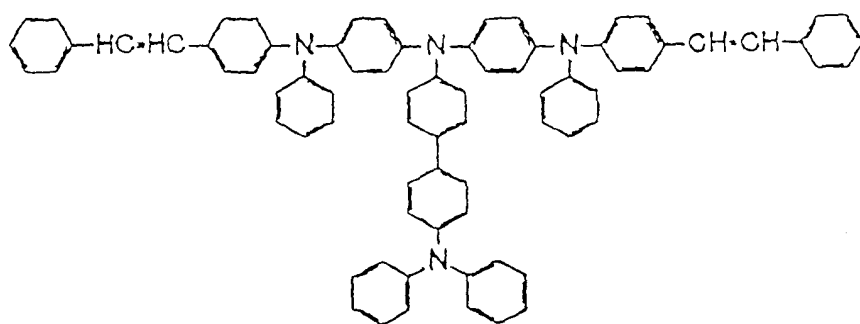




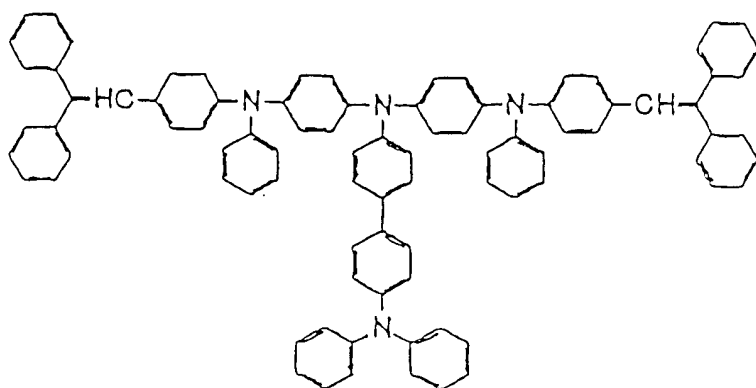
PT-19



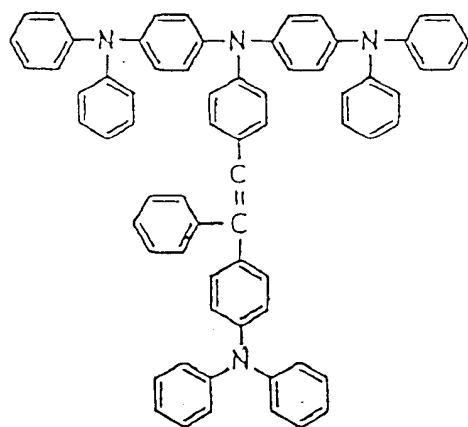
PT-20



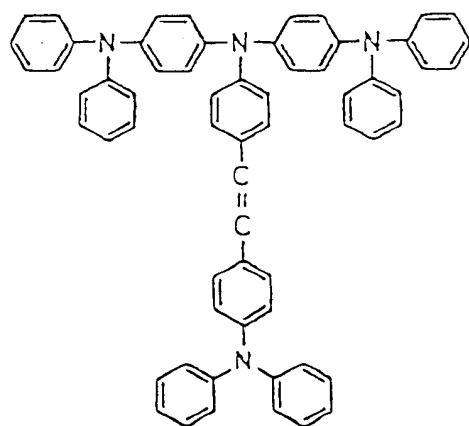
PT-21



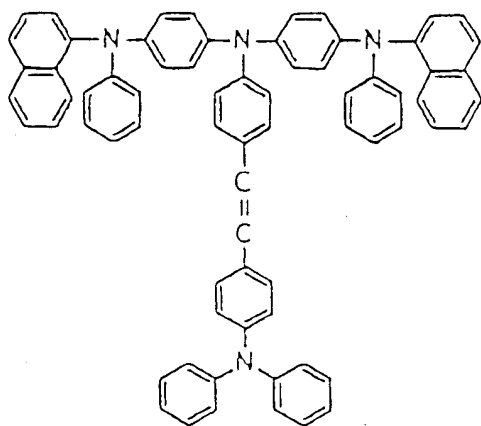
PT-22



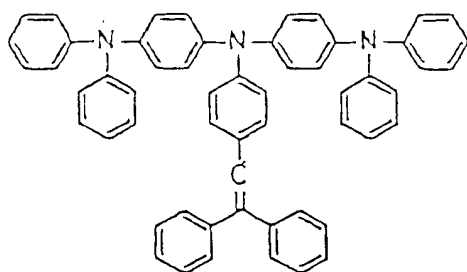
PT-23



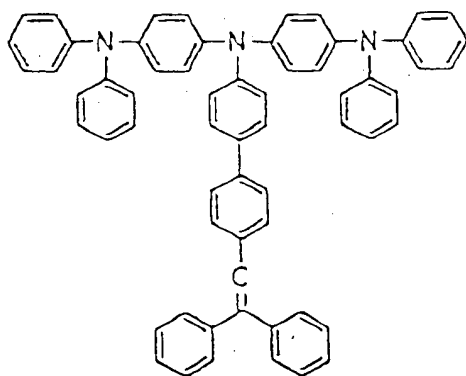
PT-24



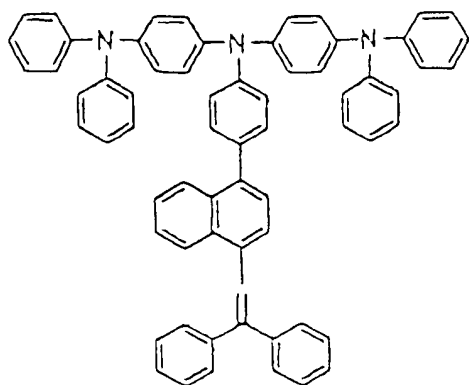
PT-25



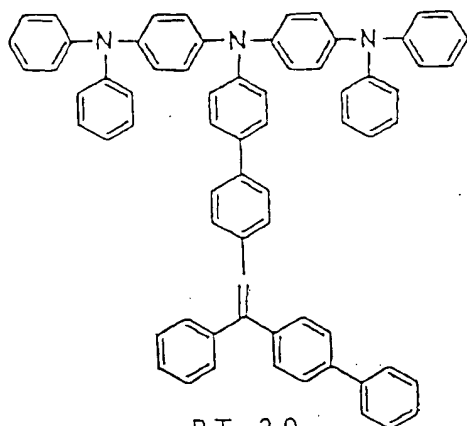
PT-26



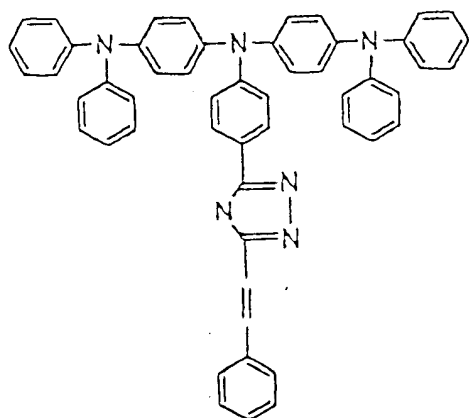
PT-27



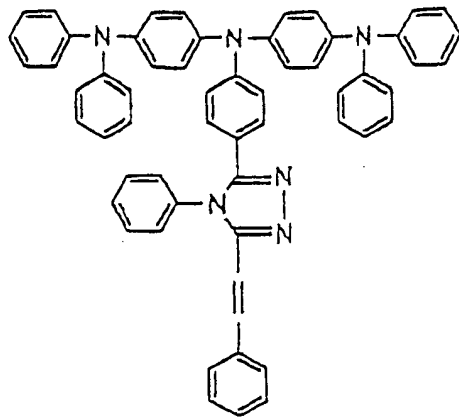
PT-28



PT-29



PT-30



PT-31

由于通式 (I)、(II) 及 (II)' 的化合物电离势小, 故容易混入杂质, 例如提纯期间的氧化, 而空穴迁移率在某些情况下则可能因这些杂质的存在而下降。

- 5 就是说, 在 JP-A-9-301934 的方法中, 由于杂质混入到高分子量芳族胺化合物中, 正如荧光光谱所观测到的, 由于陷阱等, 致使无法获得足够的空穴迁移率。

另一方面, 作为本发明人针对该化合物的提纯方法进行认真研究的结果, 现已发现, 纯化合物可通过以甲苯/己烷系列溶剂为溶剂的柱提纯方法获得。按照该提纯方法, 获得一种纯度高于 JP-A-9-301934 中所公开的用卤素系列溶剂按柱提纯方法获得的化合物。

15 进而, 通过在 0.01 mmHg 或更低的高真空下进行升华提纯, 可获得一种纯苯二胺二聚体, 它表现出的荧光光谱, 如图 1 所示, 具有位于 400 ~ 480 nm 范围的峰值波长。本发明人已证实, 10^{-4} cm²/V · s 或更高的空穴迁移率只有通过显示出蓝或紫色荧光(峰值波长: 400 ~ 480 nm) 的本发明苯二胺二聚体才能获得。

(B) 有机 EL 器件的结构和材料

在用本发明化合物生产有机 EL 器件时, 可采用生产有机 EL 器件常用的结构和材料。

现就合适的器件结构和材料描述如下。

(1) 有机 EL 器件的结构

本发明采用的有机 EL 器件结构的代表性例子为如下所示。当然,

本发明不限于这些。

(i) 阳极/发光层/阴极

(ii) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

(iii) 阳极/发光层/电子注入层/阴极

5 (iv) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极

(v) 阳极/有机半导体层/发光层/阴极

(vi) 阳极/有机半导体层/电子阻挡层/发光层/阴极

(vii) 阳极/有机半导体层/发光层/粘附改进层/阴极

(viii) 阳极/空穴注入层/空穴迁移层/发光层/电子注入层/阴极

10 在这些结构当中，结构(viii)为通常优选的。

本发明化合物被包含在这些构成组分当中的空穴迁移层内。其含量在 30~100 mol%之间选择。

(2) 透光基材

本发明的有机 EL 器件是在透光基材上制作的。这里的透光基材是支持有机 EL 器件的基材，优选对 400~700 nm 可见光的透射率为 50%或更高的平基材。

其具体例子包括玻璃板、聚合物板之类。玻璃板的例子尤其包括钠钙玻璃、含钡锶玻璃、铅玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硼硅酸钡玻璃、石英等。聚合物板的例子包括聚碳酸酯、丙烯酸酯类、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚砜等。

(3) 阳极

作为阳极，优选使用具有大逸出功(4 eV 或更高)的金属、合金、导电化合物以及其混合物。此种电极材料的具体例子包括诸如金之类的金属，以及诸如 CuI、ITO、SnO₂、ZnO 之类的导电材料。

25 阳极可通过蒸汽淀积法、溅射法之类方法成形一层电极材料的薄层膜来获得。

当从阳极取得从发光层射出的光时，优选的是，阳极对该发射光的透射率为 10%或更高。阳极的薄片电阻优选是数百欧姆每平方(Ω/\square)或更低。阳极的薄膜厚度一般在 10 nm~1 μm 之间选择，优选 10~ 30 200 nm，具体视材料而定。

(4) 有机发光层

有机 EL 器件的发光层具有下列功能的组合。它们是，(i) 注入功

能，即，在电场下可由空穴注入层注入空穴以及可由阴极或电子注入层注入电子的功能；

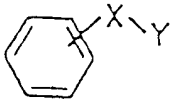
(ii) 迁移功能，即，借助电场力的作用迁移该被注入的电荷(电子及空穴)的功能；以及

- 5 (iii) 发光功能，即，提供电子与空穴复合的场以促进发光的功能。

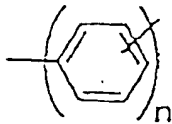
空穴的注入倾向与电子的注入倾向之间可能不同，而且在由空穴与电子迁移率代表的迁移能力方面也可能存在变化，但优选的是，这2种电荷之一能够迁移。

- 10 有机 EL 器件的发光材料主要是有机化合物，具体例子与要求的颜色有关，并在下面给出。

在获得紫外~紫色范围的发光情况下，可举出由以下通式代表的化合物为例。

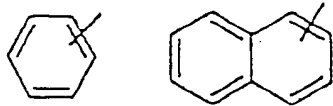


在该通式中，X代表下列化合物。



- 15 其中 n 是 2、3、4 或 5。

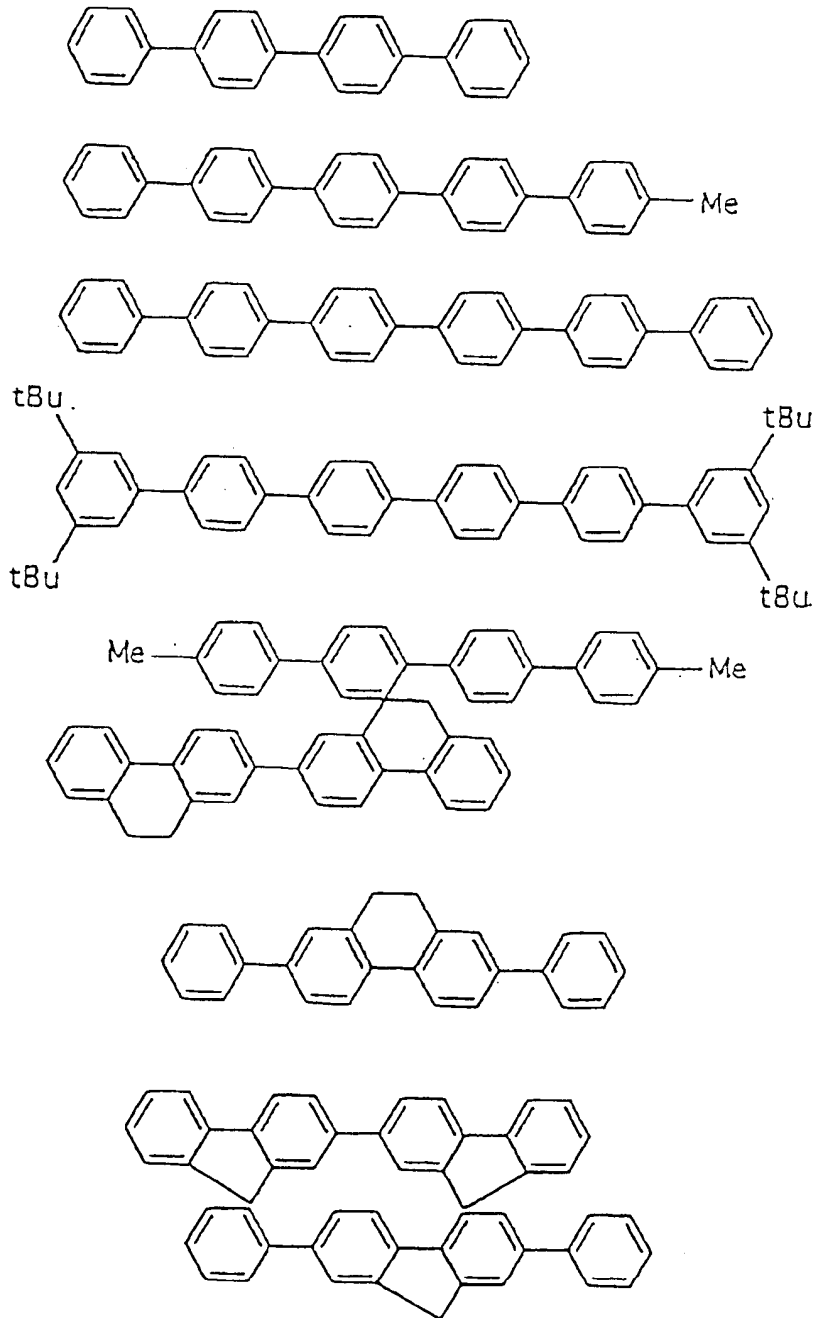
Y代表下列化合物。

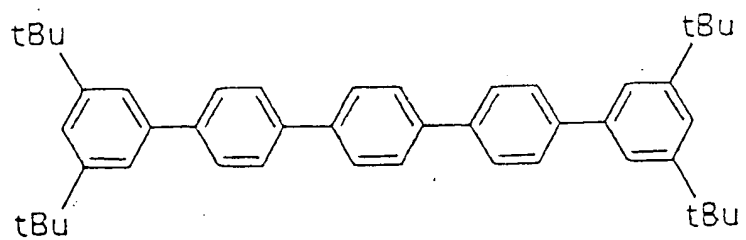
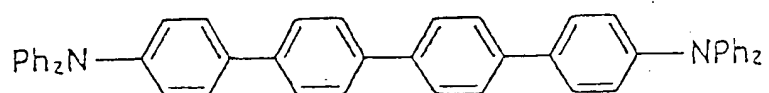
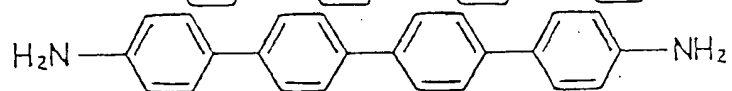
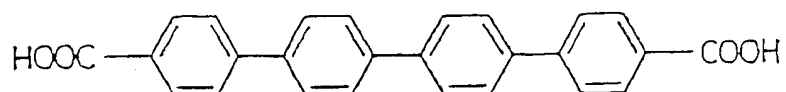
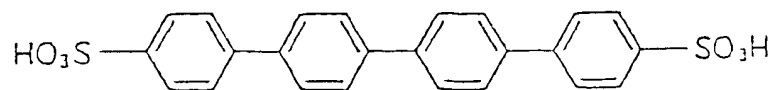
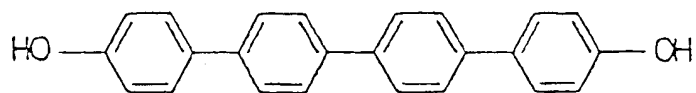
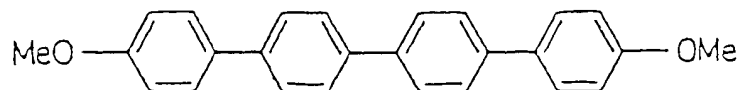
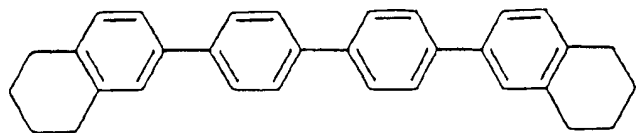


- 20 由这些通式代表的化合物可以是苯基基团、亚苯基基团或萘基基团，其上取代上1个或多个基团，例如1~4个碳原子的烷基基团、烷氧基基团、羟基基团、磺酰基基团、羰基基团、氨基基团、二甲氨基基团、二苯氨基等基团。

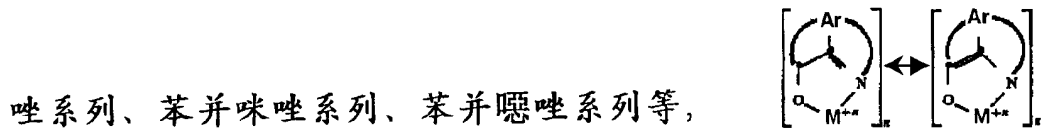
它们可彼此键合构成饱和5元环或饱和6元环。由于粘合性能优良，优选键合到苯基、亚苯基或萘基基团的对位上的那些，用于形成扁平蒸汽沉积膜。

具体地说，可举出以下的化合物为例。特别优选对四联苯衍生物以及对五联苯衍生物。



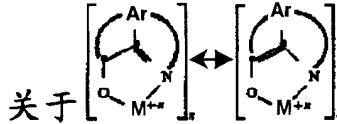


为获得从蓝色到绿色的发光，可以使用荧光增白剂，例如苯并噻



(金属螯合的 oxinoid 化合物) 以及苯乙烯基苯系列化合物。

- 5 例如可举出 JP-A-59-194393 所公开的那些具体化合物名称。其他有用的化合物载于《合成染料化学》1971, 628~637 页及 640 页中。



- 关于 $\left[\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N} \\ | \quad | \\ \text{M}^{++} \end{array} \right]$ ，例如可使用 JP-A-63-295695 中所公开的那些。其代表性的例子包括 8-羟基喹啉系列的金属配合物，例如三(8-
10 酰基)铝(以下简称为 Alq)之类。

作为苯乙烯基苯系列化合物，例如可使用欧洲专利 0,319,881 和欧洲专利 0,373,582 中所公开的那些。

公开在 JP-A-2-252793 中的联苯乙烯基吡嗪衍生物可用作该发光层的材料。

- 15 至于其他的例子，例如欧洲专利 0,387,715 中所公开的聚苯系列化合物，也可用作发光层的材料。

除了这些荧光增白剂之外，作为发光层的材料还可使用金属螯合的 oxinoid 化合物、苯乙烯基苯系列化合物之类，例如，12-酞吡啶酮(《应用物理杂志》(J. Appl. Phys.) 卷 27, L713(1988))、1,4-
20 二苯基-1,3-丁二烯和 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯(《Appl. Phys. Lett.》卷 56, L799(1990)、萘二甲酰亚胺衍生物(JP-A-2-305886)、茛苳衍生物(JP-A-2-189890)、噁二唑衍生物(JP-A-2-216791 或 Hamada 等人在关于应用物理的第 38 届联合讲座中公开的噁二唑衍生物)、醛
25 连氮衍生物(JP-A-2-220393)、吡嗪衍生物(JP-A-2-220394)、环戊二烯衍生物(JP-A-2-289675)、吡咯并吡咯衍生物(JP-A-2-296891)、苯乙烯基胺衍生物(《Appl. Phys. Lett.》卷 5, L799(1990))、香豆灵系列化合物(JP-A-2-191694); 高分子量化合物，公开在国际专利公开 W090/13148 和《Appl. Phys. Lett.》卷
158, 18, p. 1982(1991)中，以及诸如此类的。

- 30 在本发明中，优选使用芳族二次甲基系列化合物(欧洲专利 0,388,768 和 JP-A-3-231970 中所公开的那些)作为发光层材料。其具体例子包括 4,4'-双(2,2-二叔丁基苯基乙烯基)联苯(以下简称为

DTBPBBi)、4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(以下简称为 DPVBi)等及其衍生物。

还有,可举出由公开在 JP-A-5-258862 中的通式 $(R_s-Q)_2-Al-O-L$ 代表的化合物。(该式中, L 代表含苯基部分的 6~24 个碳原子的
5 烃, O-L 代表酚盐配位体, Q 代表取代的 8-羟基喹啉配位体, R_s 代表该 8-羟基喹啉环上的取代基,该取代基被选择用来借助空间位阻效应以阻抑 2 个或更多个已取代的 8-羟基喹啉配位体与铝原子的键合。)

其具体例子包括双(2-甲基-喹啉-8-氧基)(对苯基-苯氧基)合铝
(III)(以下称作 PC-7)、双(2-甲基-喹啉-8-氧基)(1-萘氧基)合铝
10 (III)(以下称作 PC-17)以及诸如此类。

另外,为高效地获得蓝色与绿色的混合发光,例如可采用按照 JP-A-6-9953 的掺杂方法。在这种情况下,上述发光材料例如可作为主体,而作为掺杂物,例如可使用一种从蓝到绿的强荧光染料,例如
15 香豆灵系列以及类似的作为主体的荧光染料。

具体地说,主体的例子包括具有二苯乙烯基亚芳基骨架的发光材料,特别优选 DPVBi;掺杂物的例子包括二苯氨基乙烯基亚芳基,特别
15 优选例如 N,N-二苯氨基乙烯基苯(DPAVB)。

具备白光发射能力的发光层不受特殊限制,其例子包括下列结构。

20 (i)有机电致发光“层合结构”的各个层的能级符合一定规定,且发光是利用隧道注入来实现的(欧洲专利 0,390,551);

(ii)一种器件利用类似于(i)的隧道注入,例如公开在(JP-A-3-230584)中的白光发射器件;

25 (iii)一种具有 2 层结构的发光层,公开在(JP-A-2-220390 和 JP-A-2-216790)中;

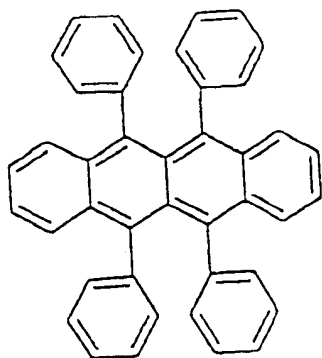
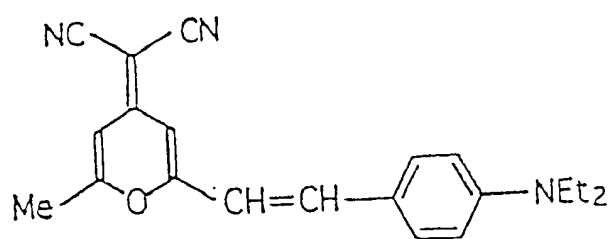
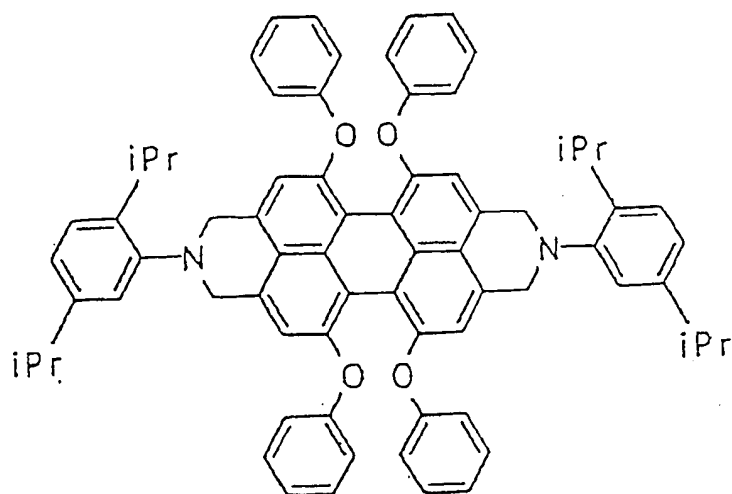
(iv)发光层分成多个部分,每一个部分由不同发光波长的材料构成(JP-A-4-51491);

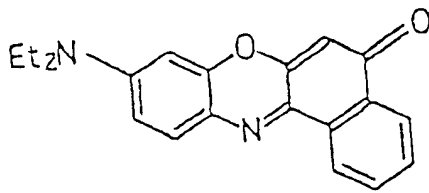
(v)一种发蓝光的物质(荧光峰:380~480 nm)与一种发绿光的物质(480~580 nm)堆积起来,并加入红色荧光物质(JP-A-6-207170);

30 (vi)发蓝光的层含有蓝色荧光染料、发绿光的层含有红色荧光染料和绿色荧光物质(JP-A-7-142169)。

在上述情况当中,优选采用结构(v)。

红色荧光物质的例子如下。





关于采用以上所描述的材料成形发光层的方法，可采用已知方法，例如蒸汽淀积法、旋涂法、LB法等。

尤其优选该发光层是分子堆积膜。这里所说的分子堆积膜是指通过气态的材料化合物的沉积成形的薄层膜，以及由溶液或液态的材料化合物固化成形的膜，而该分子堆积膜可能与按LB法成形的薄层膜（分子堆积膜）显著不同，其区别在于聚集结构和高尺寸结构上以及由它们衍生的功能上。

再有，如JP-A-57-51781中所公开的，发光层可这样来成形：将粘合剂，如树脂，以及该材料化合物溶解在溶剂中，从而形成溶液，然后通过旋涂之类的方法将其成形为薄膜。

对如此成形的发光层的膜厚并无特殊限制，可根据具体情况选择，而一般地，膜厚优选在5 nm~5 μm的范围。发光层可由包含1种或两种或多种材料的单层构成，或者可通过与含有不同于上面所描述的发光层的化合物的发光层累积而成。

15 (5) 空穴注入层和空穴迁移层

空穴注入和迁移层是帮助将空穴注入到发光层中以及将其迁移到发光区的层，并具有高空穴迁移率和低电离能，例如一般在5.5 eV或更低的水平。作为空穴注入和迁移层，优选能在低电场强度下将空穴迁移到发光层中的材料，其空穴迁移率，在电场强度为 $10^4 \sim 10^6$ V/cm的条件下，优选至少是 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

作为空穴注入和迁移材料，优选使用由通式(I)或通式(II)代表的苯二胺衍生物。此时，可使用全部为本发明的化合物来成形空穴注入和迁移层，或者可用这些材料与其他材料混合起来。

对用来与本发明化合物混合起来以构成空穴注入和迁移层的材料，并无特殊限制，只要它们具备上述优选的性能即可，可以是任何选自在光电导材料中传统地作为空穴电荷迁移材料使用的，以及电致发光器件的空穴注入层中所使用的已知材料。

其具体例子包括三唑衍生物（参见美国专利3,112,197）、噁二唑

衍生物(参见美国专利 3,189,447)、咪唑衍生物(参见 JP-B-37-16096)、聚芳基链烷衍生物(参见美国专利 3,615,402、3,820,989、3,542,544, JP-B-45-555、JP-B-51-10983、JP-A-51-93224、JP-A-55-17105、JP-A-56-4148、JP-A-55-108667、JP-A-55-156953 及 5 JP-A-56-36656)、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物(参见美国专利 3,180,729、4,278,749、JP-A-55-88064、JP-A-55-88065、JP-A-49-105537、JP-A-55-51086、JP-A-56-80051、JP-A-56-88141、JP-A-57-45545、JP-A-54-112637 及 JP-A-55-74546)、苯二胺衍生物(参见美国专利 3,615,404, JP-B-51-10105、JP-B-46-3712、JP-10 B-47-25336、JP-A-54-53435、JP-A-54-110536 及 JP-A-54-119925)、芳基胺衍生物(参见美国专利 3,567,450、3,180,703、3,240,597、3,658,520、4,232,103、4,175,961、4,012,376、JP-B-49-35702、JP-B-39-27577、JP-A-55-144250、JP-A-56-119132、JP-A-56-22437 以及西德专利 1,110,518)、氨基取代的查耳酮衍生物 15 (参见美国专利 3,526,501)、噁唑衍生物(公开在美国专利 3,257,203 中的)、苯乙烯基萘衍生物(参见 JP-A-56-46234)、茚酮衍生物(参见 JP-A-54-110837)、脞衍生物(参见美国专利 3,717,462、JP-A-54-59143、JP-A-55-52063、JP-A-55-52064、JP-A-55-46760、JP-A-55-85495、JP-A-57-11350、JP-A-57-148749 及 JP-A-2-311591)、 20 茈衍生物(参见 JP-A-61-210363、JP-A-61-228451、JP-A-61-14642、JP-A-61-72255、JP-A-62-47646、JP-A-62-36674、JP-A-62-10652、JP-A-62-30255、JP-A-60-93455、JP-A-60-94462、JP-A-60-174749 及 JP-A-60-175052)、硅氮烷衍生物(美国专利 4,950,950)、聚硅烷系列(JP-A-2-204996)、苯胺系列共聚物(JP-A-2-282263);导电高分子量低聚物(特别是噻吩低聚物),公开在 JP-A-1-211399,以及其他 25 类似物。

以上所描述的那些可用作空穴注入层的材料,其中优选使用卟啉化合物(公开在 JP-A-63-2956965 中),以及芳族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物(参见美国专利 4,127,412、JP-A-53-27033、JP-A-54-30 58445、JP-A-54-149634、JP-A-54-64299、JP-A-55-79450、JP-A-55-144250、JP-A-56-119132、JP-A-61-295558、JP-A-61-98353 及 JP-A-63-295695),其中尤其优选使用芳族叔胺化合物。

再有，作为例子还可举出公开在美国专利 5,061,569 中那些分子中包含 2 个稠合芳环的化合物，例如 4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(以下简称为 NPD)以及 4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺(以下简称为 MTDATA)，其中 3 个三苯胺单元键合成星形-绽开的一类公开在 JP-A-4-308688 中。

作为发光层材料，除了芳族二次甲基化合物之外，还可使用无机化合物，例如 p-型 Si、p-型 SiC 之类，作为(发光层的)空穴注入层材料。

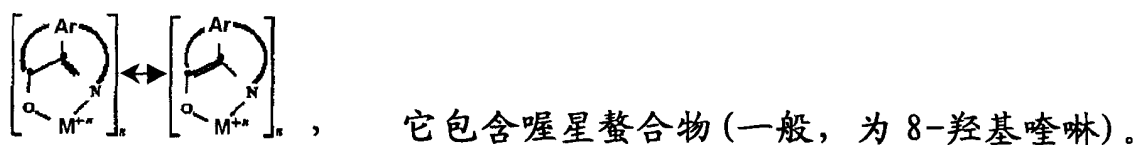
空穴注入和迁移层可通过已知的方法，如真空蒸汽沉积法、旋涂法、流延(刮涂)法及 LB 法之类的方法将该化合物制成薄膜来成形。空穴注入和迁移层的膜厚不受特殊限制，一般在 5 nm~5 μm 之间。当本发明化合物存在于空穴迁移区内时，空穴注入及迁移层可由包含 1 种或 2 种或更多种材料的单层构成，或者可通过与含有不同于上面所描述的空穴注入及迁移层的化合物的空穴注入及迁移层累积而成。

有机半导体层是辅助将空穴或电子注入到发光层中的层，优选具有 10^{-10} S/cm 或更高的导电率。用于有机半导体层的材料例子包括导电枝状体，例如含噻吩低聚物、公开在 JP-A-8-193191 中的含芳胺低聚物、含芳胺的枝状体等。

20 (6) 电子注入层

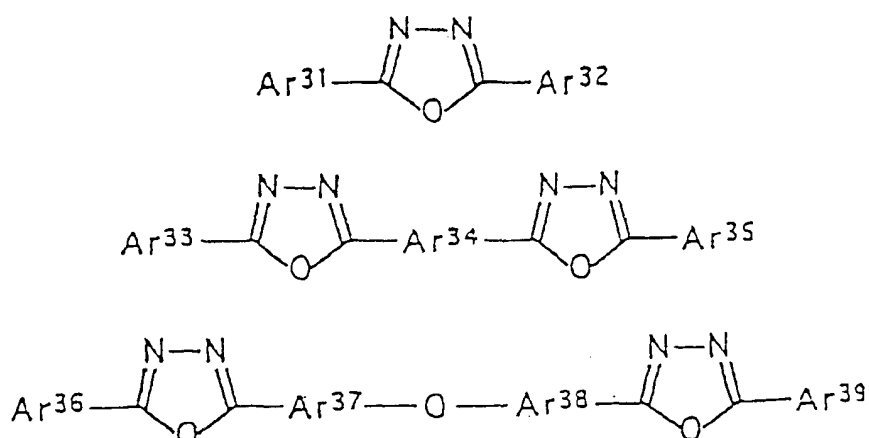
电子注入层是辅助将电子注入到发光层中的层，具有高电子迁移率；粘附改进层是具有对处于各个电子注入层中的阴极特别好的粘附性的层。作为用于电子注入层的材料，有 8-羟基喹啉及其衍生物的金属配合物。

25 8-羟基喹啉及其衍生物的金属配合物的具体例子包括



例如，可使用所公开的发光材料用的 Alq 作为该电子注入层。

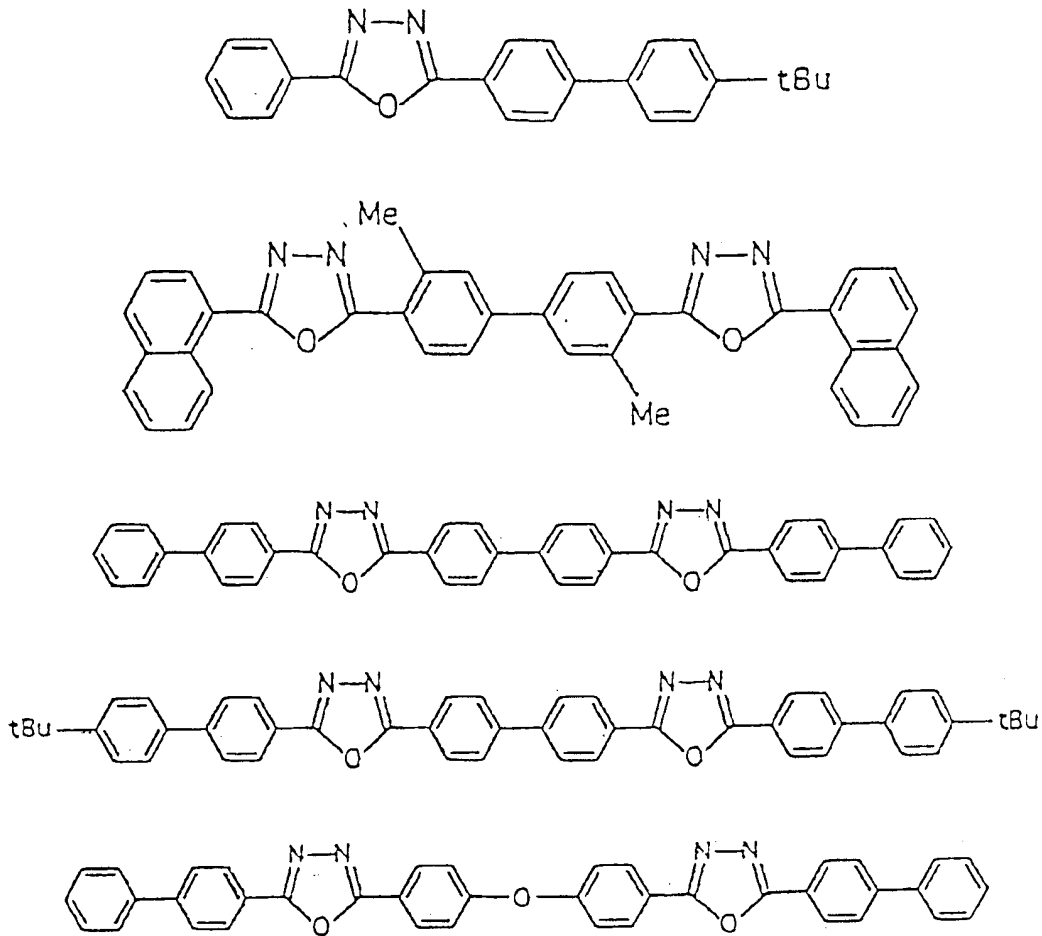
另一方面，噁二唑衍生物的例子包括下列电子迁移化合物。



式中，Ar³¹、Ar³²、Ar³³、Ar³⁵、Ar³⁶及Ar³⁹，每一个代表取代或未取代的芳基基团，可彼此相同或不同。Ar³⁴、Ar³⁷、Ar³⁸代表取代或未取代的亚芳基基团，可彼此相同或不同。

芳基基团的例子包括苯基基团、联苯基基团、萸基基团、茼基基团和茈基基团。亚芳基基团的例子包括亚苯基、亚萸基、亚联苯基、亚萸基基团、亚茼基基团、亚茈基基团等基团。取代基的例子包括1~10个碳原子的烷基基团、1~10个碳原子的烷氧基基团、氰基等基团。电子迁移化合物优选是能成形为薄膜的那些。

电子迁移化合物的具体例子包括下列化合物。



(7) 阴极

作为阴极，可使用包含金属、合金及具有小逸出功(4 eV 或更低)的导电化合物，以及它们的混合物的那些作为电极物质。电极物质的具体例子包括钠、钠-钾合金、镁、锂、镁-银合金、铝/氧化铝、铝-
5 锂合金、铟、稀土金属等。

阴极可通过例如蒸汽淀积、溅射之类的方法将电极物质成形为薄膜来制备。

在从阴极取得发光层发出的光的情况下，优选的是，阴极对发射光的透射率为 10% 或更高。

10 阴极的薄片电阻优选为数百欧姆每平方或更低，膜厚一般在 10 nm ~ 1 μm 之间，优选在 50 ~ 200 nm。

(8) 有机 EL 器件的制备

根据上面所描述的材料和方法，可成形阳极、发光层、根据需要的空穴注入层以及根据需要的电子注入层，然后再成形上阴极，于是
15 就制成有机 EL 器件。替代地，有机 EL 器件可按照与上述相反的顺序

从阴极到阳极制成。

下面将描述制备过程的例子，它具有包括透光基材的结构，在该基材上按顺序是阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极。

5 在适宜的透光基材上，采用诸如蒸汽淀积、溅射之类的方法成形膜厚为 1 μm 或更低，优选 10 ~ 200 nm 的包含阳极材料的薄膜，以便制成阳极。

然后在阳极上成形空穴注入层。虽然空穴注入层的成形可采用诸如前面描述的真空蒸汽淀积法、旋涂法、流延法、LB 法之类各种方法实施，但优选采用真空蒸汽淀积法来成形，因为容易获得均一的薄膜且不易形成针眼。在采用真空蒸汽淀积法成形空穴注入层的情况下，蒸汽沉积条件应视所用化合物(空穴注入层材料)、目标空穴注入层的晶体结构和缔合结构等因素来改变。通常优选的是，该条件应在下列范围内恰当选择：蒸汽沉积源温度，50 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ ；真空度， 10^{-7} ~ 10^{-3} torr；蒸汽沉积速率，0.01 ~ 50 nm/s；基材温度，-50 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ ；膜厚，5 nm ~ 5 μm 。

发光层的成形，当发光层成形在空穴注入层上时，可通过采用诸如真空蒸汽淀积法、溅射、旋涂法、流延法之类的方法将所要求的有机发光材料成形为薄膜来实现，优选采用真空蒸汽淀积法来成形，因为容易获得均一的薄膜且不易形成针眼。在采用真空蒸汽淀积法成形发光层的情况下，蒸汽沉积条件应视所用化合物来改变，且一般地可在与空穴注入层类似的条件范围内选择。

将电子注入层成形在发光层上。类似于空穴注入层和发光层，优选采用真空蒸汽淀积法来成形，以确保获得均一薄膜。蒸汽沉积条件可在与空穴注入层及发光层类似的条件范围内选择。

25 视含空穴迁移区的层的情况而定，本发明化合物当采用真空蒸汽淀积法时，可与其他材料进行复合-蒸汽沉积。当采用旋涂法时，其他材料则可通过混合加入其中。

最后，将阴极累积上去，以获得有机 EL 器件。

30 阴极包含金属，可采用蒸汽淀积法或溅射法成形。然而，为了防止在该层膜成形期间造成对下面的有机层的伤害，优选采用真空蒸汽淀积法。

以上所描述的有机 EL 器件优选采用一步式抽成真空从阳极直至

阴极连续地生产。

在对有机 EL 器件施加直流电压的情况下，当施加 5~40 V 电压且其中阳极为正，阴极为负时可观察到发光。当电压按相反极性施加时，则没有电流流过，同时也不发光。再有，当施加交流电压且当极性成为阳极为正、阴极为负的状态时，可观察到均一的发光。交流电的波形可以是任意的。

(苯二胺衍生物)

可附加到代表本发明苯二胺二聚体的通式(III)、(IV)和(V)中的具有 6~24 个环碳原子的芳基基团上的取代基的例子，包括 1~6 个碳原子的烷基基团、烷氧基基团、苯乙烯基等基团。

具有 6~24 个环碳原子的芳基基团的例子包括苯基基团、联苯基基团、萘基基团、蒽基基团、三联苯基基团、芘基等基团，而苯基基团和萘基基团则是优选的。

1~6 个碳原子的烷基基团的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等。

1~6 个碳原子的烷氧基基团的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等基团。

苯乙烯基基团的例子包括 1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2,2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2,2-双(联苯-1-基)乙烯基-1-基等基团。尤其优选 2,2-二苯基乙烯基-1-基基团。

通式(III)中的 X、通式(IV)中的 Y 及通式(V)中的 Y，各自是连接基团，它是单键、6~24 个环碳原子的亚芳基、1~6 个碳原子的亚烷基、二苯亚甲基、醚键、硫醚键或芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基键。

有 6~24 个环碳原子的亚芳基的例子包括亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基、亚三联苯基、亚芘基等。

1~6 个碳原子的亚烷基的例子包括亚甲基、亚异丙基、亚环丙基等。

二苯亚甲基可被 1~6 个碳原子的烷基或烷氧基基团取代。

芳族杂环的例子包括吡咯、咪唑、噻吩、硅杂环戊二烯、三嗪、噁二

唑、三唑、噁唑、喹啉、喹喔啉、嘧啶等。

通式(III)中的 $Ar^{13} \sim Ar^{18}$ 中至少 1 个代表有 10~24 个环碳原子的芳基基团, 其被苯乙烯基基团取代, 或者 Ar^{15} 、 Ar^{18} 及 X 之一是 10~24 个环碳原子的稠合芳环、芳族杂环或者取代的或未取代的乙烯基基团。

稠合芳环的例子包括萘基、蒽基、芘基、菲基等, 而尤其优选萘基。

苯乙烯基基团的例子包括 1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2, 2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2, 2-双(联苯-1-基)乙烯基-1-基等基团。尤其优选 2, 2-二苯基乙烯基-1-基基团。芳族杂环的例子包括吡咯、咪唑、噻吩、硅杂环戊二烯、三嗪、噁二唑、三唑、噁唑、喹啉、喹喔啉、嘧啶等。

作为 R^7 和 R^8 的烷基基团的优选例子包括甲基乙基、异丙基、叔丁基等; 优选的烷氧基基团的例子包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等。

在 X 是单键的情况下, R^7 与 R^8 优选地键合起来形成包括取代的或未取代的芴的二价基团。

通式(IV)中的 $Ar^{19} \sim Ar^{24}$ 中至少 1 个代表 10~24 个环碳原子的芳基基团, 它被苯乙烯基基团取代, 或者 $Ar^{19} \sim Ar^{24}$ 及 Y 中之一是具有 10~24 个环碳原子的稠合芳环、芳族杂环或取代的或未取代的乙烯基基团。

稠合芳环的例子包括萘基、蒽基、芘基、菲基等, 而尤其优选萘基。

苯乙烯基基团的例子包括 1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2, 2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2, 2-双(联苯-1-基)乙烯基-1-基等基团。尤其优选 2, 2-二苯基乙烯基-1-基基团。

芳族杂环的例子包括吡咯、咪唑、噻吩、硅杂环戊二烯、三嗪、噁二唑、三唑、噁唑、喹啉、喹喔啉、嘧啶等。

作为 R^9 和 R^{10} 的烷基基团的优选例子包括甲基乙基、异丙基、叔丁基等; 优选的烷氧基基团的例子包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等。

在 Y 是单键的情况下, R^9 与 R^{10} 优选地键合起来形成包括取代的或未取代的苄的二价基团。

通式(V)中的 $Ar^{25} \sim Ar^{30}$ 中至少 1 个代表 10~24 个环碳原子的芳基基团, 它被苯乙烯基基团取代, 或者 $Ar^{25} \sim Ar^{30}$ 及 Y 中之一是 10~24 个环碳原子的稠合芳环、芳族杂环或取代的或未取代的乙烯基基团。

稠合芳环的例子包括萘基、蒽基、茈基、菲基等, 尤其优选萘基。

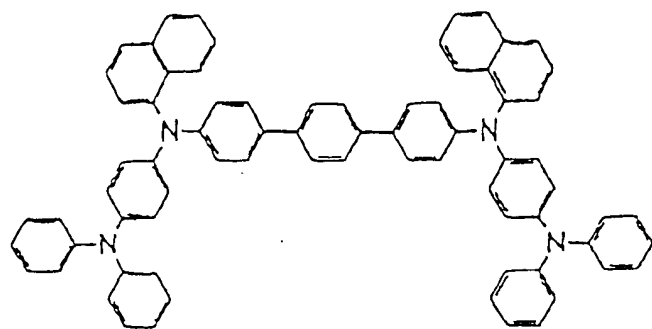
苯乙烯基基团的例子包括 1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2,2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2,2-双(联苯-1-基)乙烯基-1-基等基团, 优选 2,2-二苯基乙烯基-1-基基团。

芳族杂环的例子包括吡咯、咪喃、噻吩、硅杂环戊二烯、三嗪、噁二唑、三唑、噁唑、喹啉、喹喔啉、嘧啶等。

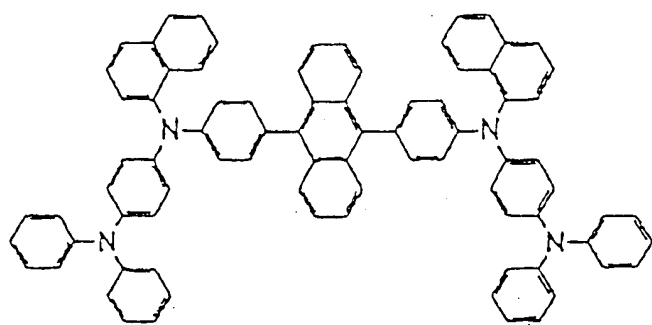
作为 R^{11} 和 R^{12} 的烷基基团的优选例子包括甲基乙基、异丙基、叔丁基等; 优选的烷氧基基团的例子包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等。

在 Y 是单键的情况下, R^{11} 与 R^{12} 优选地键合起来形成包括取代的或未取代的苄的二价基团。

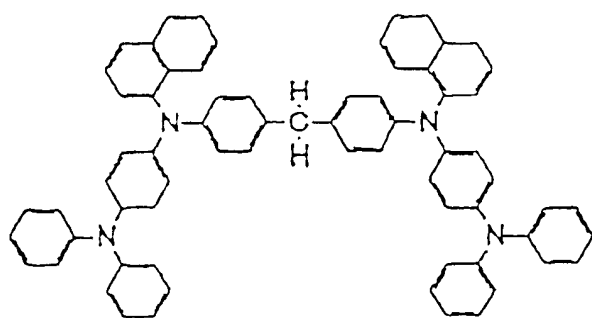
由通式(III)代表的苯二胺二聚体的具体例子包括由下列化学式(PD-01') ~ (PD-56')代表的化合物。但本发明不限于这些。



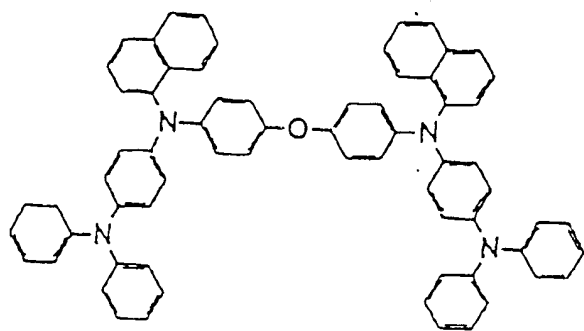
PD-01'



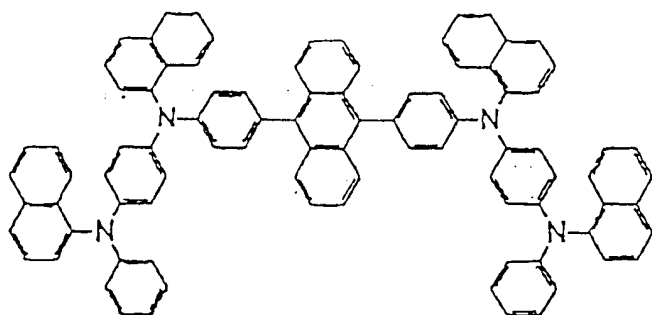
PD-02'



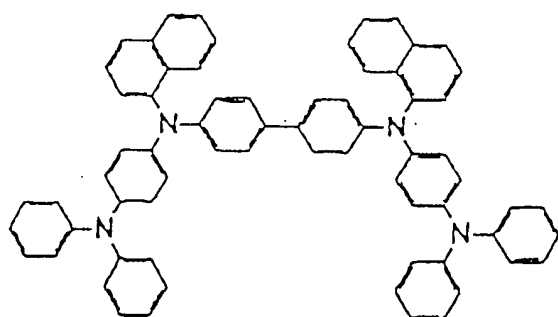
PD-03'



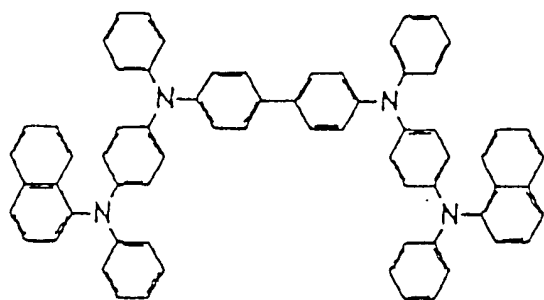
PD-04'



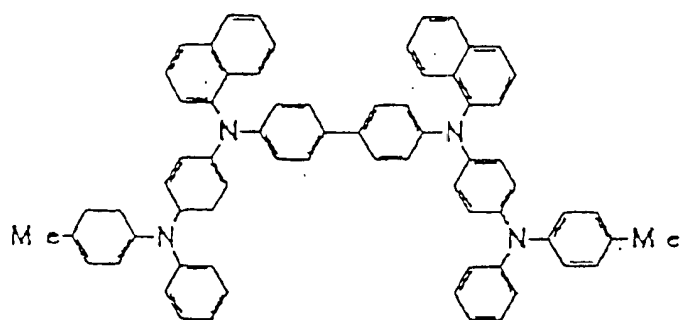
PD-05'



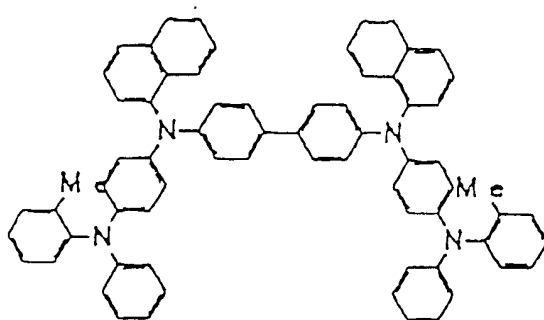
PD-06'



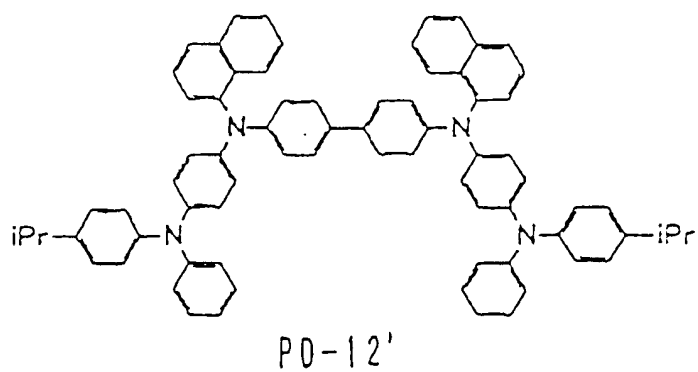
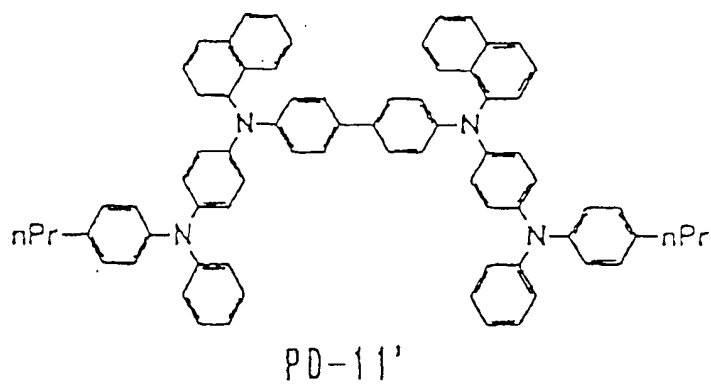
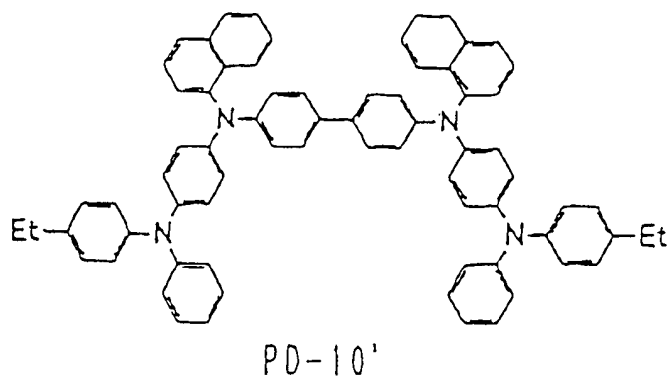
PD-07'

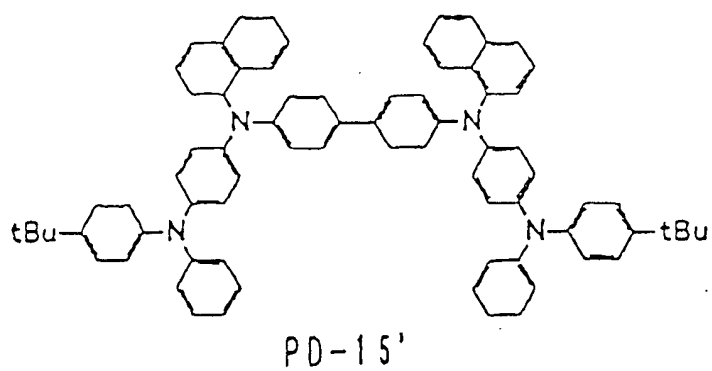
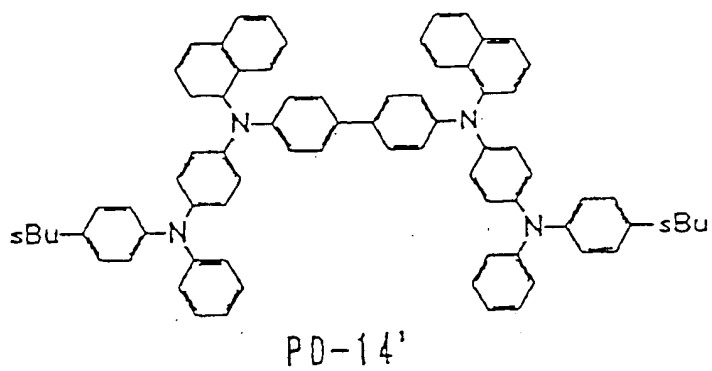
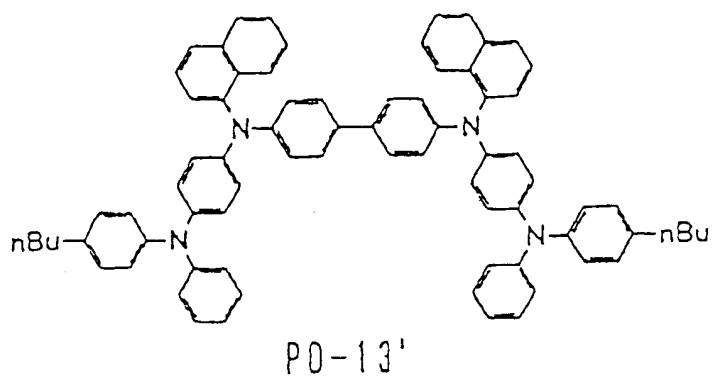


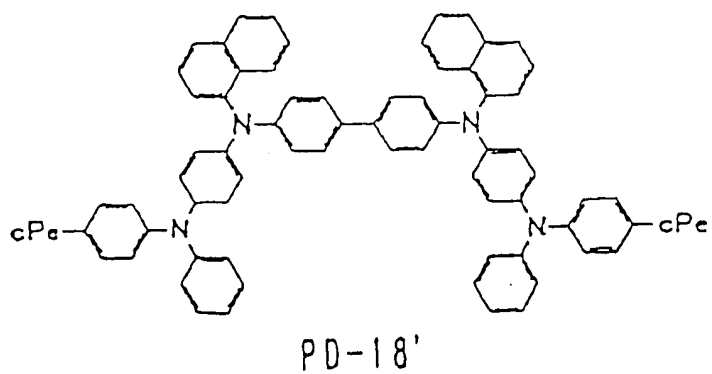
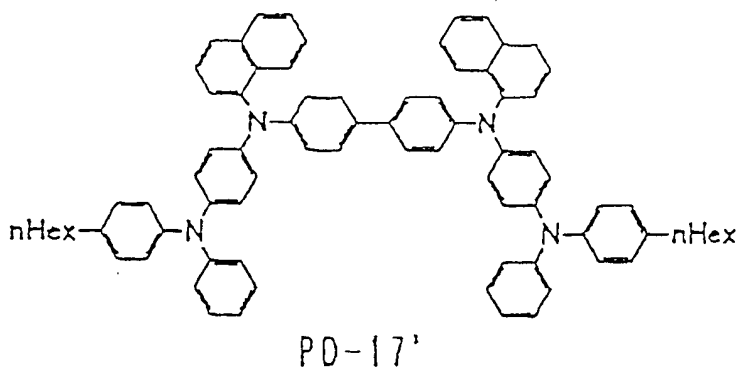
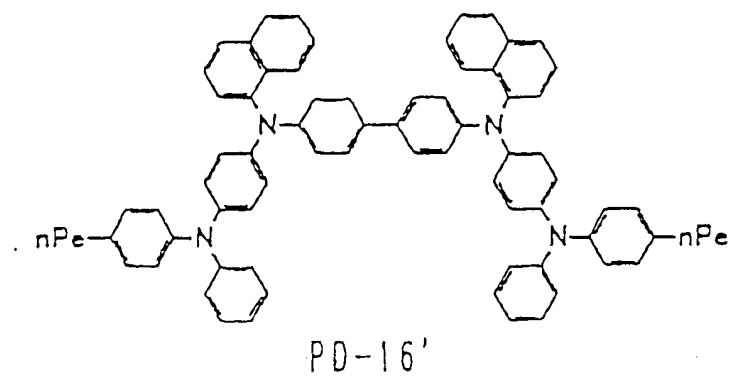
PD-08'

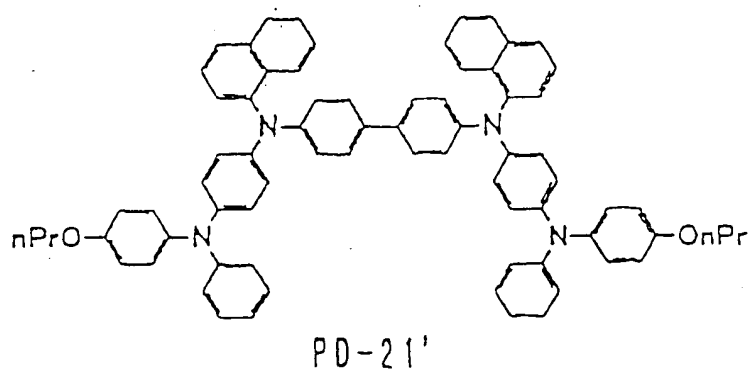
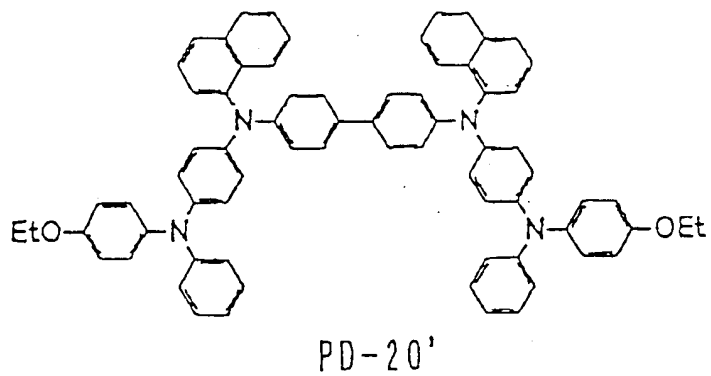
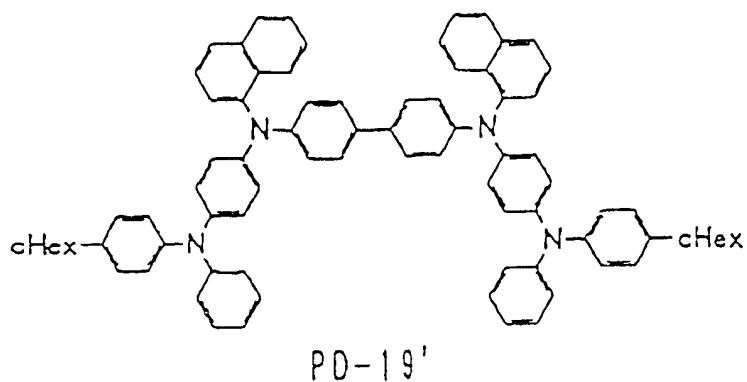


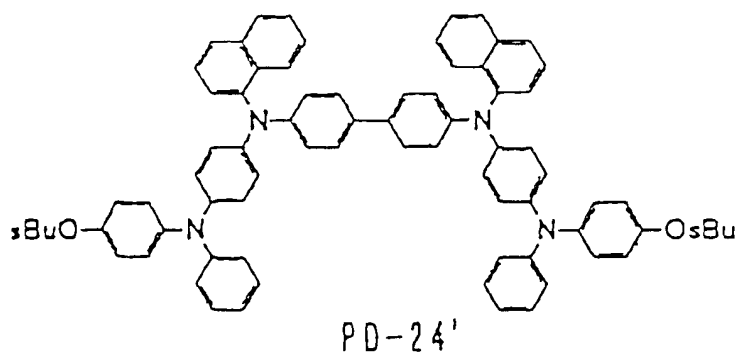
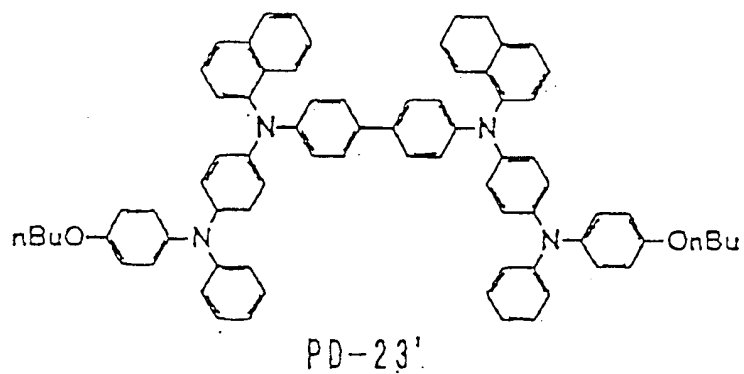
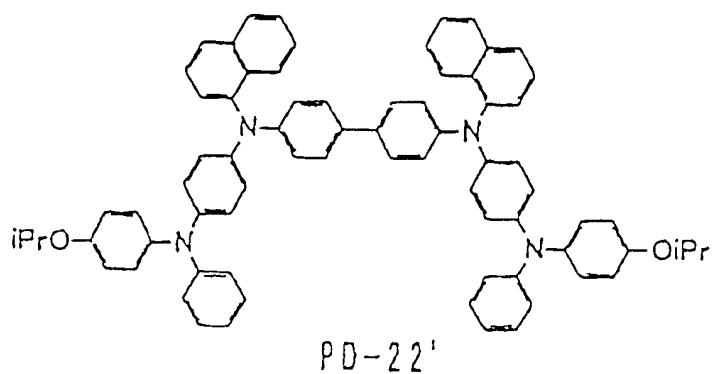
PD-09'

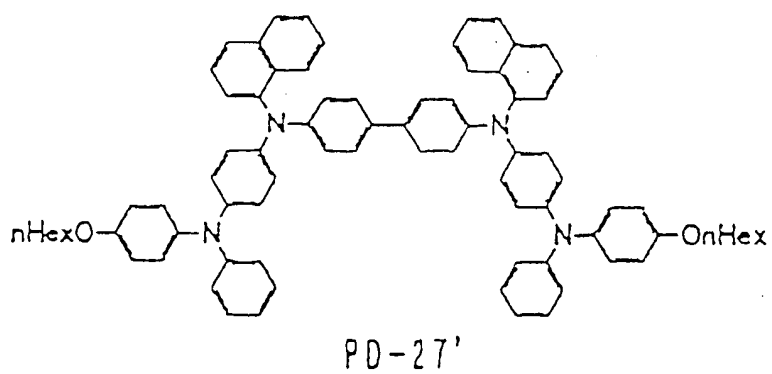
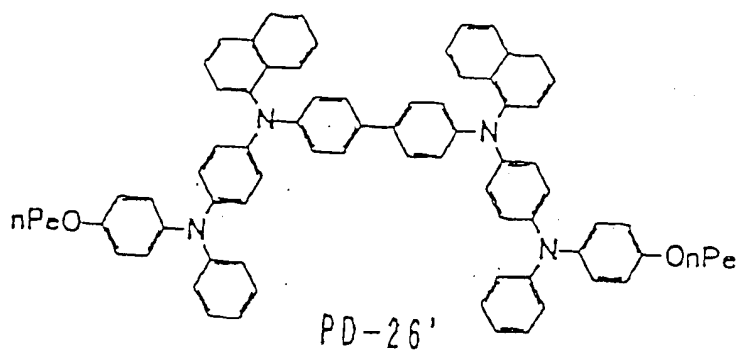
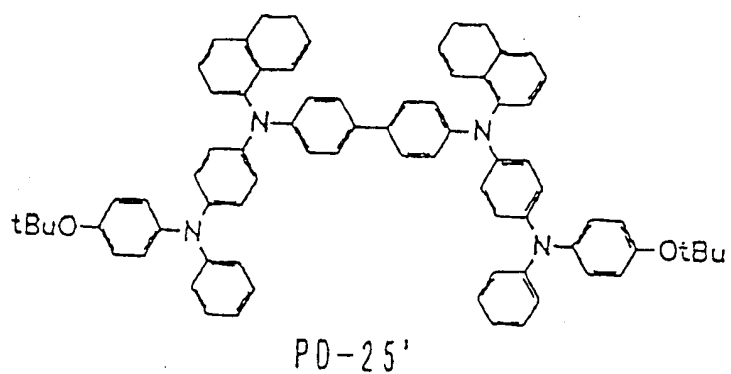


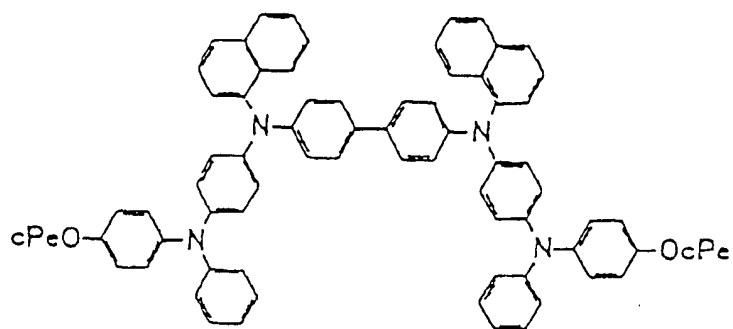




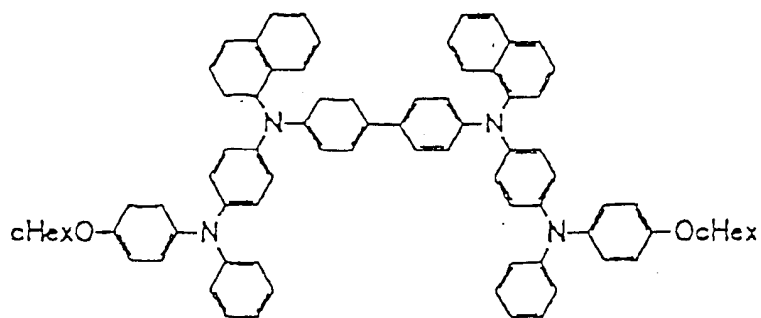




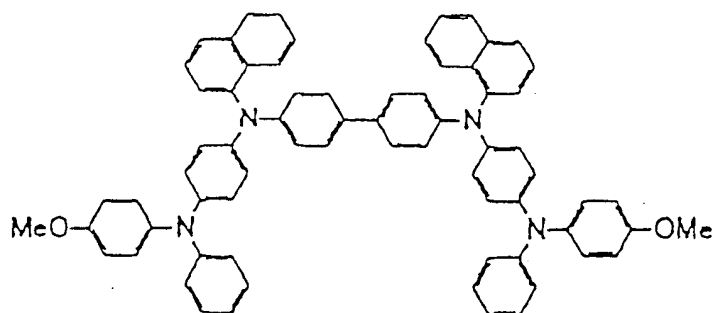




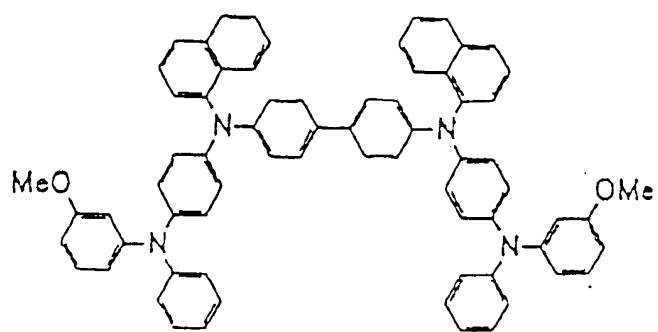
PD-28'



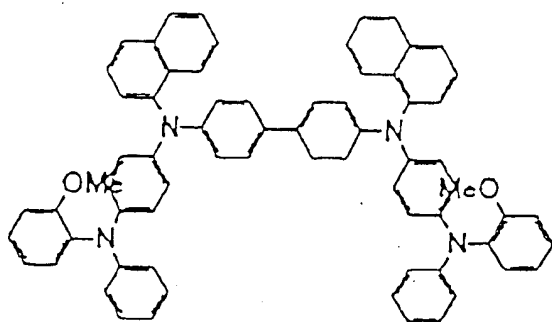
PD-29'



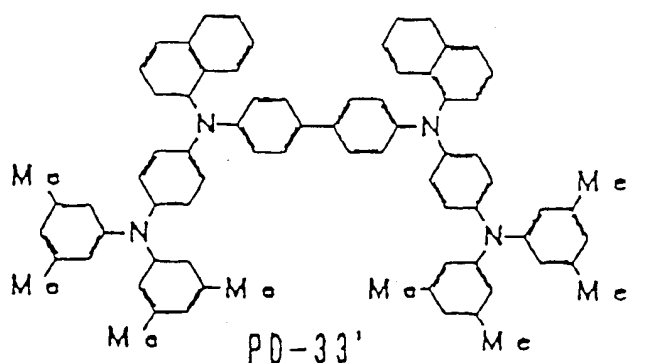
PD-30'



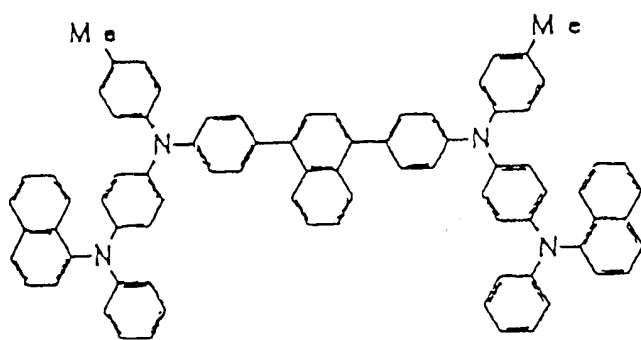
PD-31'



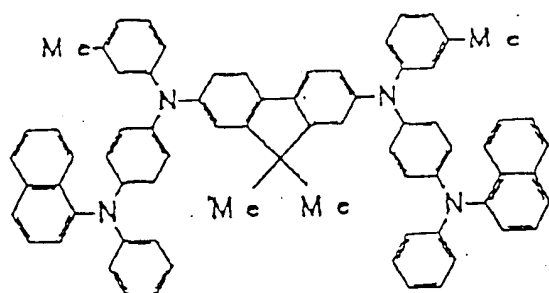
PD-32'



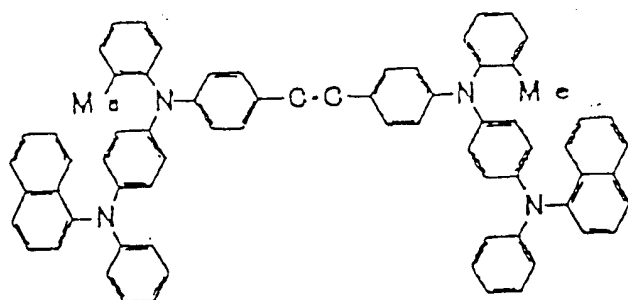
PD-33'



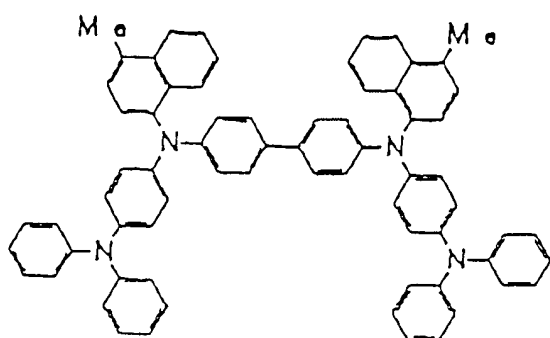
PD-34'



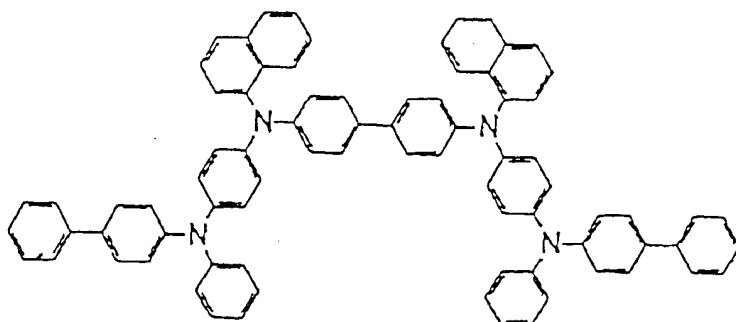
PD-35'



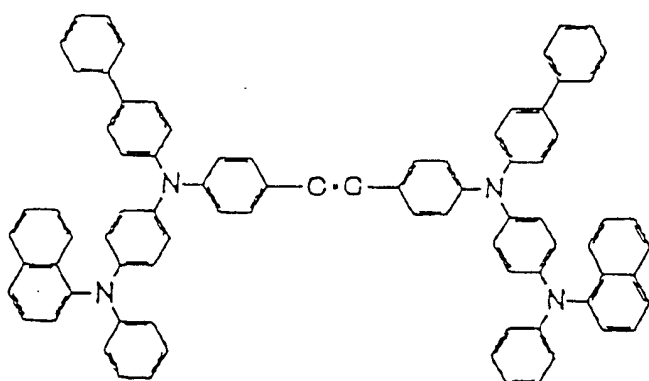
PD-36'



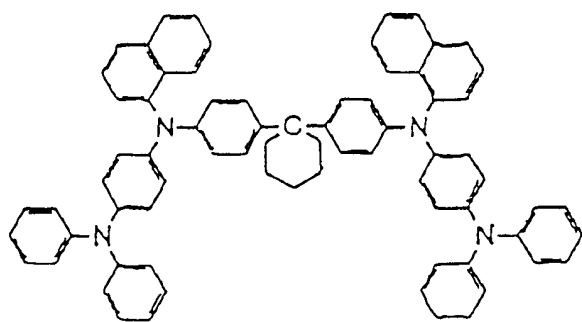
PD-37'



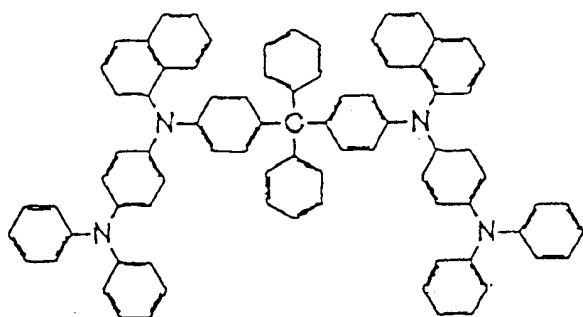
PD-38'



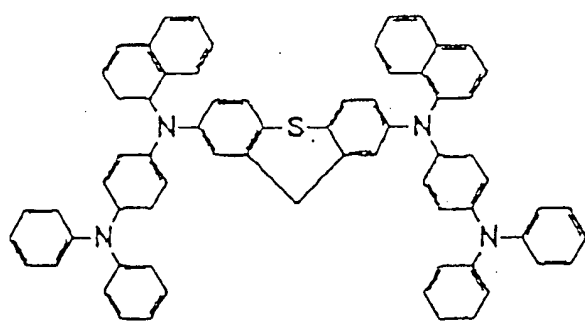
PD-39'



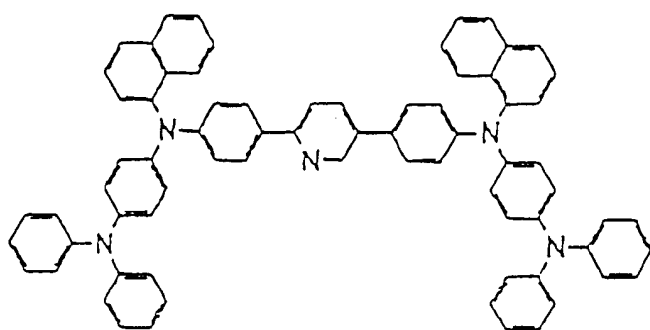
PD-40'



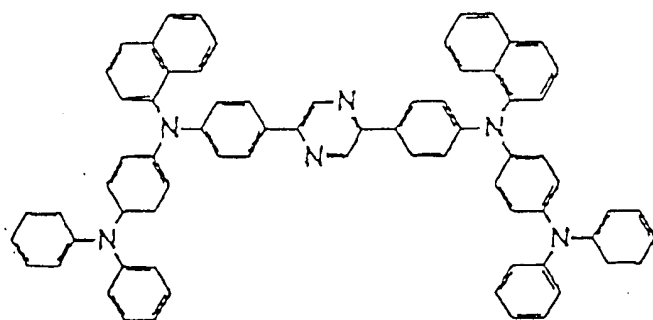
PD-41'



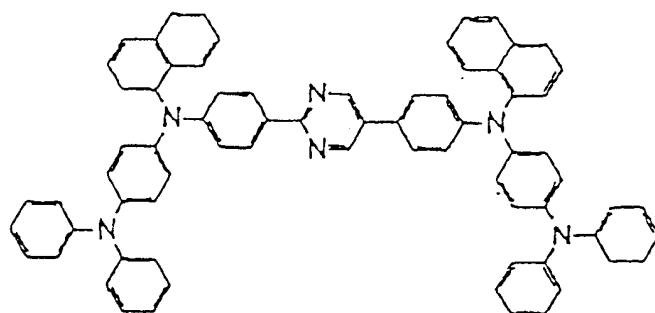
PD-42'



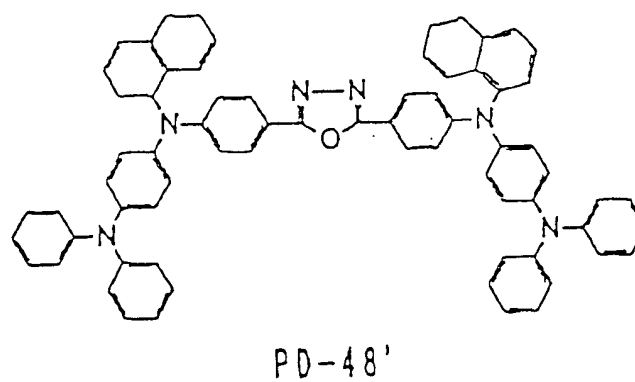
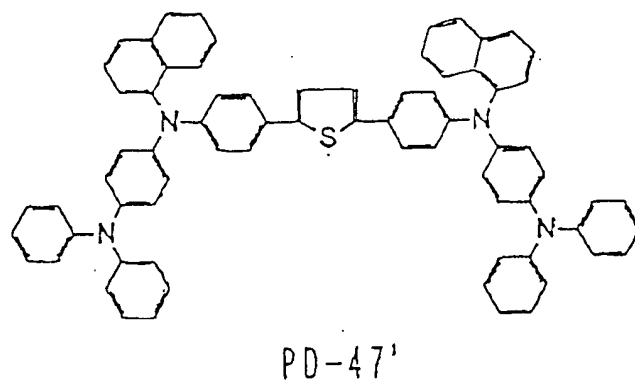
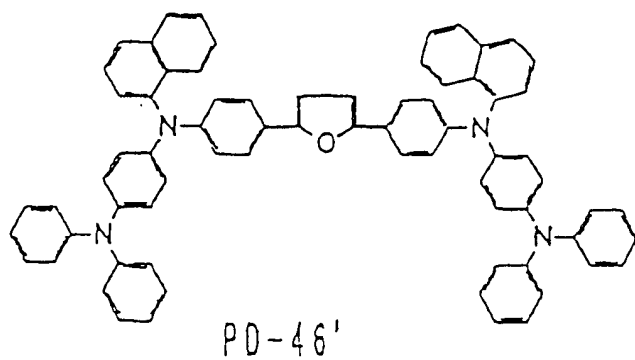
PD-43'

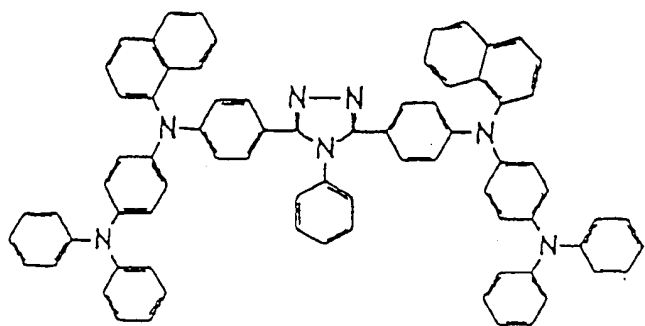


PD-44'

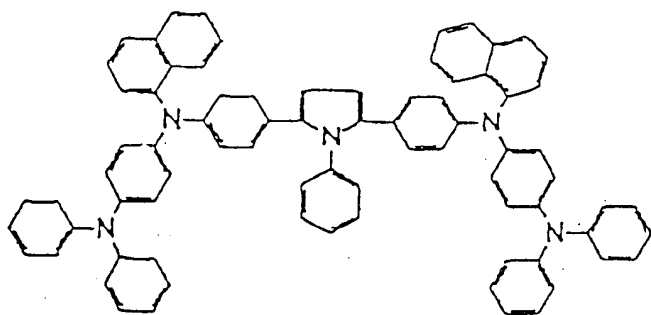


PD-45'

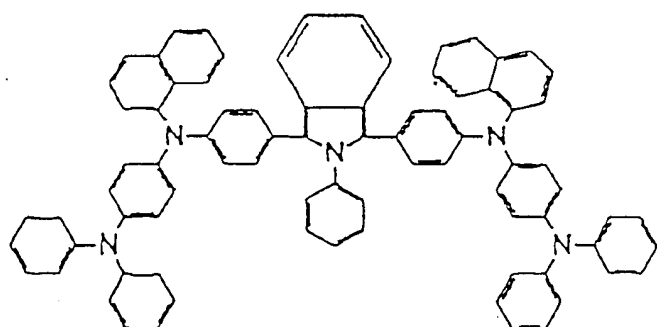




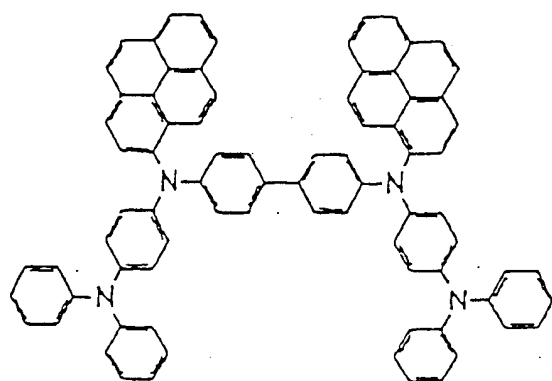
PD-49'



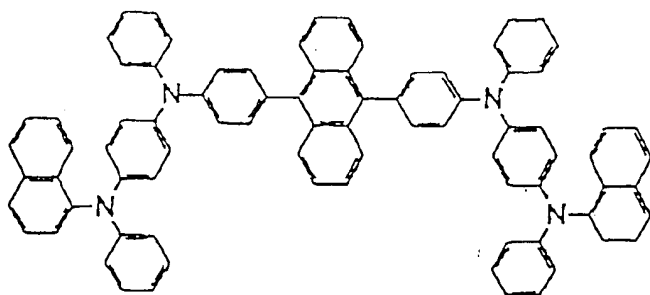
PD-50'



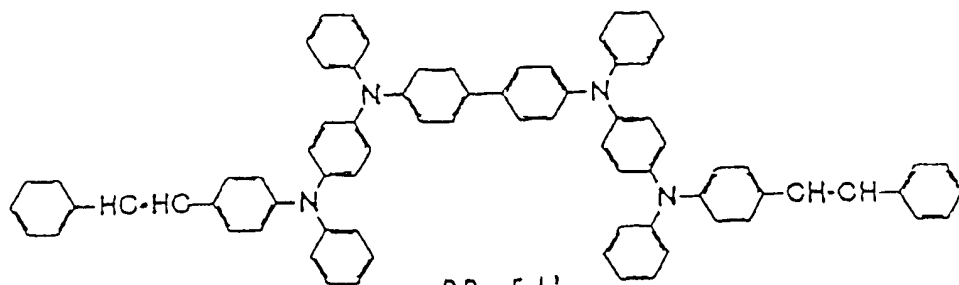
PD-51'



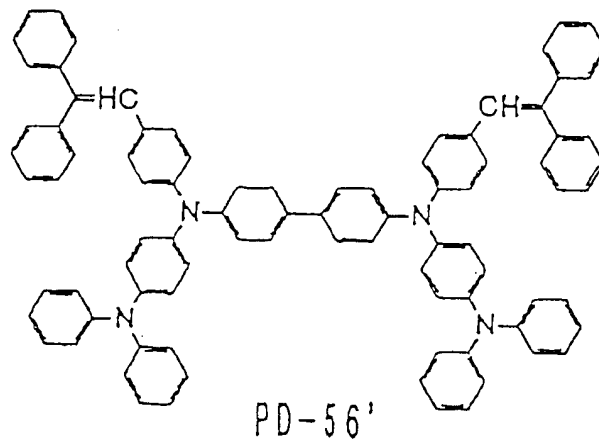
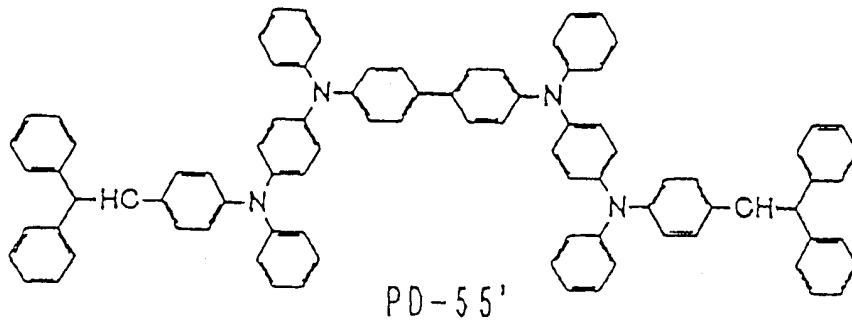
PD-52'



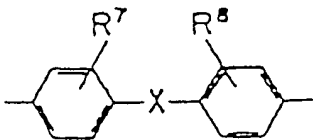
PD-53'



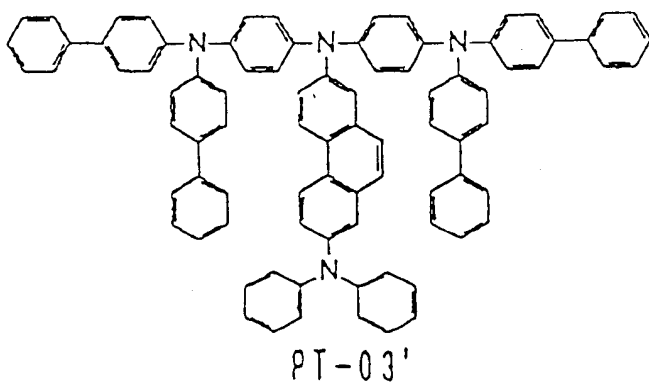
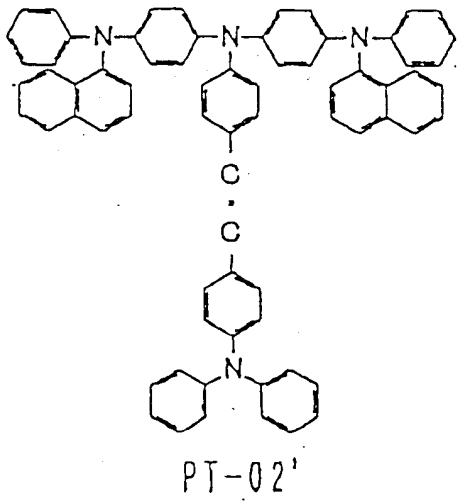
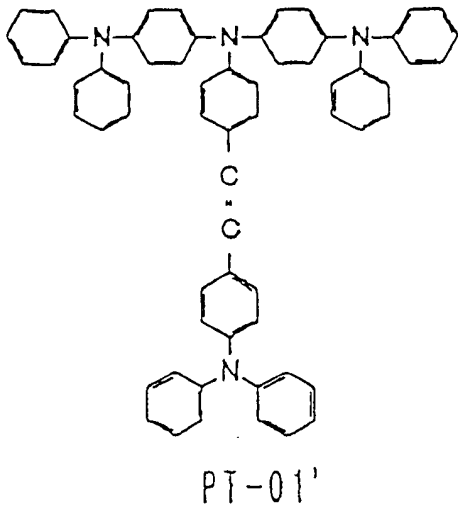
PD-54'

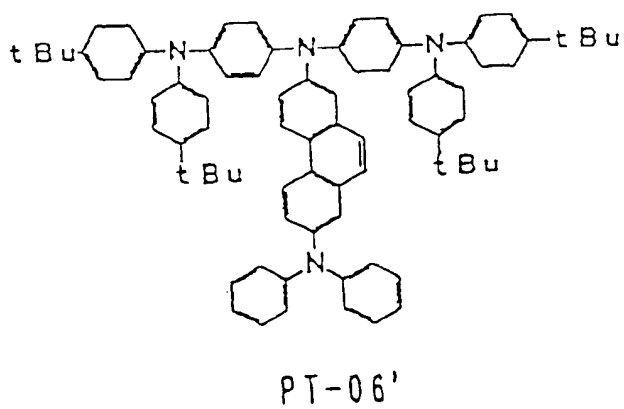
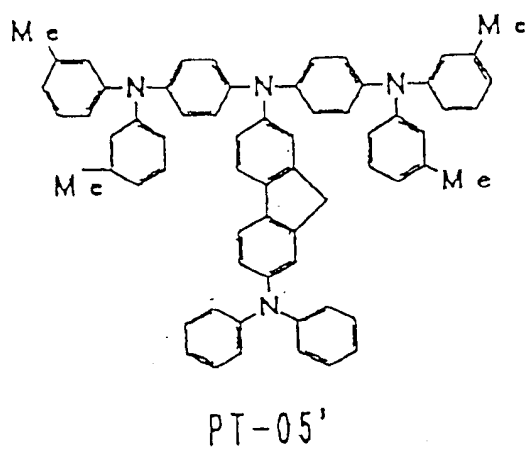
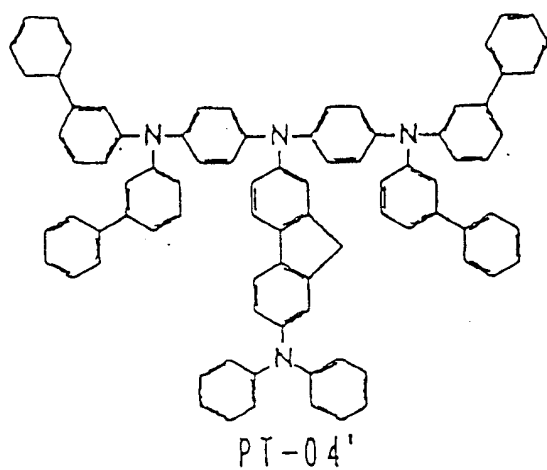


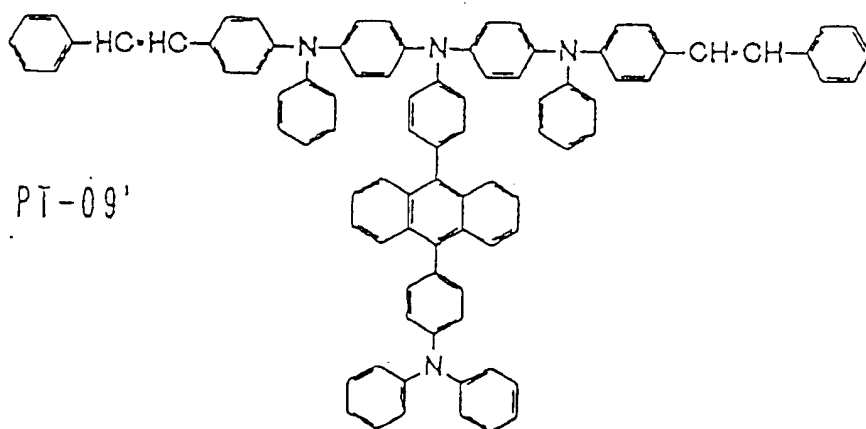
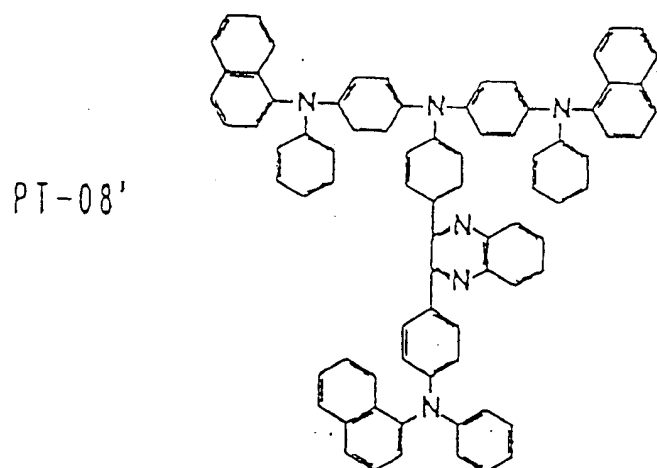
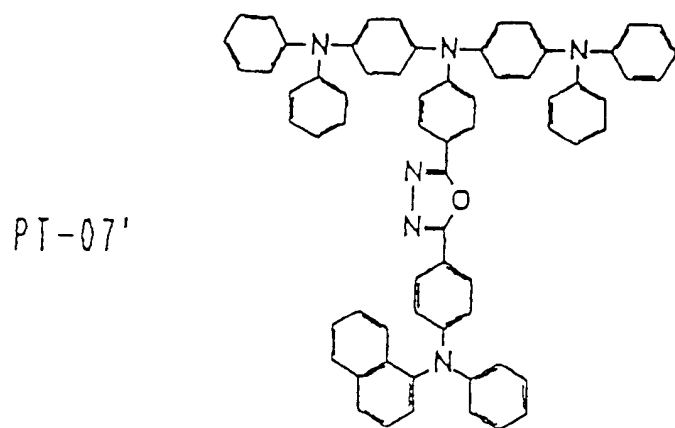
已发现，由通式(III)代表的苯二胺衍生物尤其优选地选自由通式(I)代表的衍生物。它们与国际专利公开W098/30071中所公开的传统已知的那些相比，可获得传统的那些从未获得的特征，即，(1)具有含苯乙烯基基团的芳基基团的化合物显示出长寿命和在电子注入之后的高荧光特性，因此它可用作发光材料；以及(2)当电子注入到以下化合物中时，它不易降解且寿命长，所述化合物的分子中的Ar¹⁵、Ar¹⁸及由下列化学式代表的基本骨架之一包含稠合芳环、芳族杂环或取代的或未取代的乙烯基基团。

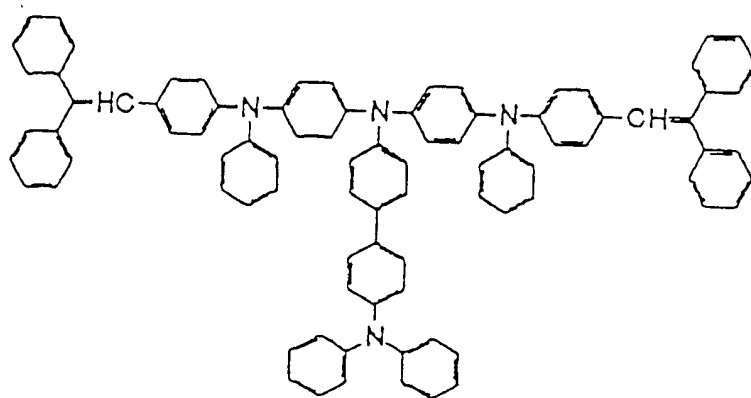


由通式(IV)代表的苯二胺二聚体的具体例子包括由下列化学式(PT-01') ~ (PT-11')及(PT-23') ~ (PT-31')代表的化合物。但本发明不限于这些。

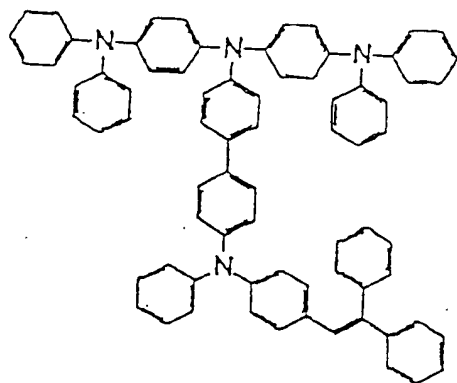




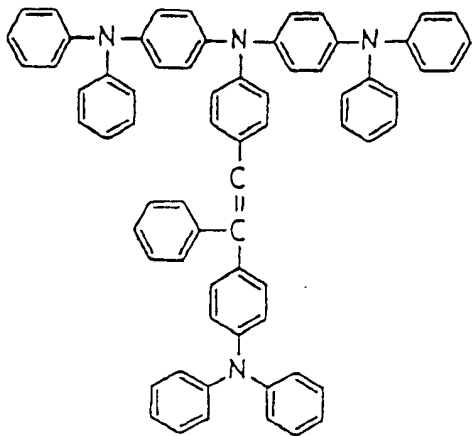




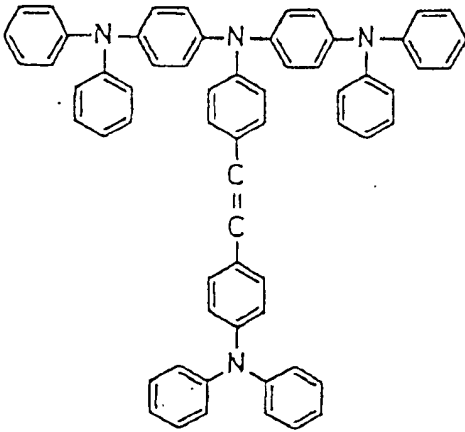
PT-10'



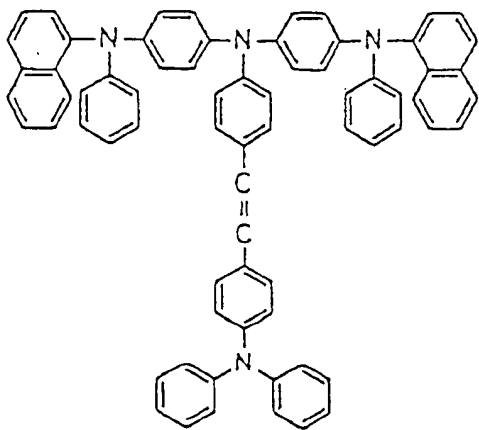
PT-11'



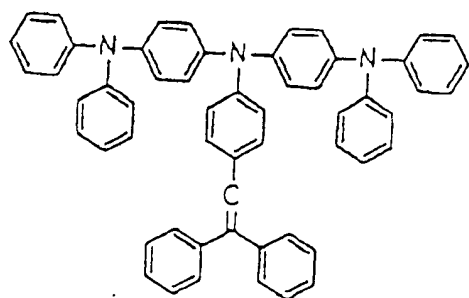
PT-23'



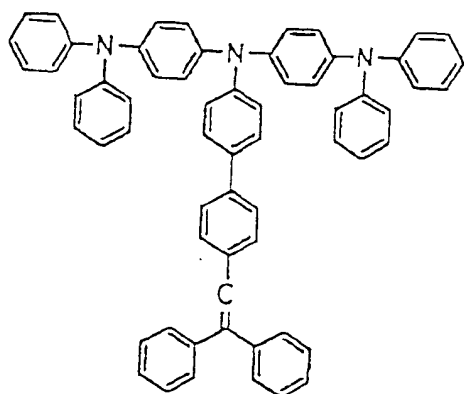
PT-24'



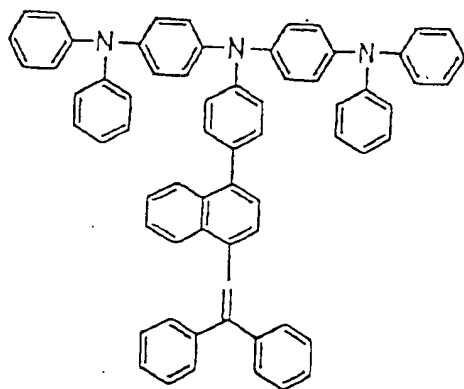
PT-25'



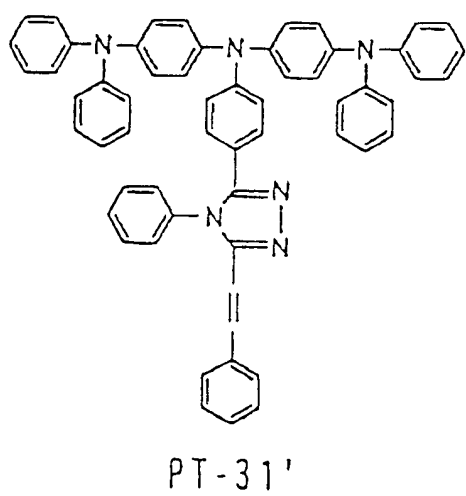
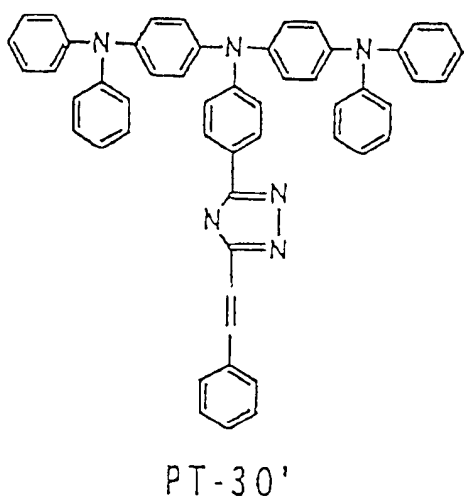
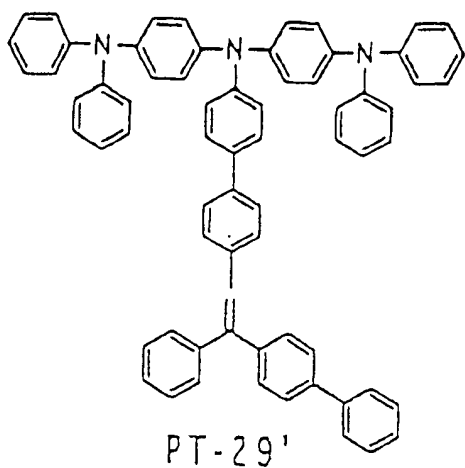
PT-26'



PT-27'



PT-28'



已发现，由通式(IV)和通式(V)代表的苯二胺衍生物是尤其优选的。已发现，由于这些化合物在受到电子注入后不降解荧光性能高，故而它们可用作发光材料，并由于耐电子注入，还可得到长寿命的空穴注入层和空穴迁移层。

5 下面，将基于具体实施例来说明本发明的效果。

(实例 1)

4-碘代三苯胺的合成

125 g 三苯胺(由 Hiroshima Wako 公司生产)在加热下溶解在 5 L 乙醇中，在 60℃ 向其中加入 150 g 的汞氧化物，然后逐步加入 100 g 碘。随后，反应在回流温度下进行 2 h。

反应后，体系趁热过滤，残渣以丙酮洗涤。滤液冷却，然后过滤出由此沉淀出的晶体。

晶体采用装有硅胶的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯，结果获得 52 g 目标物质。

15 PD-01 的合成

10 g 4,4''-二氨基-对三联苯(Lancaster 合成公司生产)、20 g 1-碘萘(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 ml 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中，并在 200℃ 搅拌下加热 48 h。

反应后，滤出无机物，蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯，从而获得 8.4 g 4,4''-双(1-萘基氨基)-对三联苯。

5 g 该产物、15 g 4-碘代三苯胺、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 mL 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中，并在 200℃ 加热 60 h。

反应后，滤出无机物，蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯，从而获得 0.8 g 浅黄色粉末。

作为 FD-MS 的结果，获得 999(M+1)和 499(1/2 · M)的峰值，对应于 C₇₄H₅₄N₄=998，据此它被确定为 PD-01。

30 (实例 2)

(PD-02 的合成)

10 g 9,10-二氨基-苯基蒽(Wakayama Seika 工业公司生产)、20 g

1-碘萘(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 ml 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 搅拌下加热 48 h。

反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯,从而获得 7.7 g 9,10-双(1-萘基氨基苯基)蒽。

5 g 该产物、15 g 4-碘代三苯胺、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 mL 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 加热 60 h。

反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯,从而获得 0.8 g 浅黄色粉末。

作为 FD-MS 的结果,获得 1,099(M+1)和 549(1/2 · M)的峰值,对应于 $C_{82}H_{58}N_4=1,098$, 据此它被确定为 PD-02。

(实例 3)

15 (PD-03 的合成)

10 g 4,4'-二氨基二苯甲烷(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 1-碘萘(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 ml 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 搅拌下加热 48 h。

反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯,从而获得 9.6 g 双(4-(萘基-1-基)氨基苯基)甲烷。

5 g 该产物、15 g 4-碘代三苯胺、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 mL 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 加热 60 h。

反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯,从而获得 1.2 g 浅黄色粉末。

作为 FD-MS 的结果,获得 937(M+1)和 468(1/2 · M)的峰值,对应于 $C_{69}H_{52}N_4=936$, 据此它被确定为 PD-03。

30 (实例 4)

(PD-04 的合成)

10 g 4,4'-二氨基二苯醚(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 1-

碘萘(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 ml 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 搅拌下加热 48 h。

反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯,从而获得 9.2 g 双(4-(萘基-1-基)氨基苯基)醚。

5 g 该产物、15 g 4-碘代三苯胺、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 mL 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 加热 60 h。

反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯,从而获得 1.0 g 浅黄色粉末。

作为 FD-MS 的结果,获得 939(M+1)和 469(1/2 · M)的峰值,对应于 $C_{68}H_{50}N_4=938$, 据此它被确定为 PD-04。

(实例 5)

15 (N-(1-萘基)-4-碘代二苯胺的合成)

10 g N-萘基-N-(1-萘基)胺(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 对氟代硝基苯(由 Hiroshima Wako 公司生产)、20 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 ml 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中,并在 200℃ 搅拌下加热 48 h。

20 反应后,滤出无机物,蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯,从而获得 9.0 g N-萘基-4-硝基二苯胺。

产物被投入高压釜中,向其中加入 100 mL DMF(二甲基甲酰胺)和 5 g 5%Pd/C(碳载钯),并通入氢气至 5 kg/cm²(压力),接着进行搅拌。滤除催化剂后,向其中加入 300 mL 饱和的普通盐溶液,滤出因此沉淀出的晶体。晶体由甲苯中再结晶,从而获得 6.4 g N-萘基-4-氨基二苯胺。

20 mL 浓硫酸冷却到 15℃,并在 30℃ 或更低的温度向其中加入 3 g 亚硝酸钠使之溶解,然后加入 100 mL 乙酸。在冰的冷却下向其中加入 5.0 g N-萘基-4-氨基二苯胺,然后在室温搅拌 1 h。另外单独地,将 10 g 碘化钠溶解在 70℃ 水中,并向其中加入上述反应产物。在 70℃ 搅拌 30 min 后,将它加入到 1 L 水中,随后滤出不溶物。该不溶

物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯, 从而获得 2.7 g N-(1-萘基)-4-碘代二苯胺。

(PD-05 的合成)

1 g 实例 2 中合成的 9,10-双(1-萘基氨基苯基)蒽、2 g N-(1-萘基)-4-碘代二苯胺、5 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 mL 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中, 并在 200℃ 加热 60 h。

反应后, 滤出无机物, 蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯, 从而获得 0.3 g 浅黄色粉末。

作为 FD-MS 的结果, 获得 1,199(M+1) 和 599(1/2 · M) 的峰值, 对应于 $C_{90}H_{62}N_4=1,198$, 据此它被确定为 PD-05。

(实例 6)

(4-碘代-3'-甲基三苯胺的合成)

15 按与实例 5 相同的程序获得 3.4 g 4-碘代-3'-甲基三苯胺, 所不同的是, 采用(3-甲基)二苯胺(Hiroshima Wako 公司生产)代替 N-萘基(1-萘基)胺。

(STBA-1 的合成)

1 g N,N'-二苯基-4,4'-联苯胺(东京化学工业公司生产)、3 g 4-碘代-3'-甲基三苯胺、5 g 碳酸钾、1 g 铜粉及 100 mL 硝基苯被置于 300 mL 三颈烧瓶中, 并在 200℃ 加热 60 h。

反应后, 滤出无机物, 蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯, 从而获得 0.2 g 浅黄色粉末。

作为 FD-MS 的结果, 获得 823(M+1) 和 411(1/2 · M) 的峰值, 对应于 $C_{60}H_{46}N_4=822$, 据此它被确定为 STBA-1。STBA-1 的荧光光谱示于图 1 中。

(实例 7)

30 (4-碘代-4'-硝基联苯的合成)

1,500 g 联苯(Hiroshima Wako 公司生产)、444 g 原高碘酸(Hiroshima Wako 公司生产)、987 g 碘、5.1 g 乙酸、147 mL 硫酸

和 975 g 水被置于 10 L 烧瓶中，在 70℃ 搅拌下加热 2 h。

反应后，向其中加入 1.3 kg 水，滤出由此沉淀出的晶体。晶体从 5.5 kg 乙醇中再结晶，从而获得 2,010 g 晶体。

晶体溶解在 14 kg 乙酸中，并在 80℃ 滴加 1.8 L 发烟硝酸，随后
5 搅拌 8 h。冷却至室温后，加入 9.5 kg 甲醇，滤出由此沉淀出的晶体，然后令其从 27 kg 甲苯中再结晶，从而获得 580 g 4-碘代-4'-硝基联苯。

(PT-01 的合成)

2 kg 二苯胺(Hiroshima Wako 公司生产)、500 g 4-碘代-4'-硝基
10 联苯、500 g 无水碳酸钾、20 g 铜粉及 2 L 硝基苯被置于 10 L 烧瓶中，在 200℃ 搅拌下加热 15 h。

反应后，滤出无机物，蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯，从而获得 340 g 晶体。

15 晶体溶解在 7 L DMF 中，并连同 30 g 5%Pd/C 一起置于 10 L 高压釜中。通入氢气至 25 kg/cm²，温度升高到 50℃，随后，维持在 10~25 kg/cm² 压力下搅拌 8 h。滤除催化剂之后，将滤液倒入水中，滤出沉淀物，然后从 40 L 甲苯中再结晶此沉淀物，从而获得 283 g 晶体。

250 g 晶体，280 g 对氟代硝基苯(Hiroshima Wako 公司生产)、
20 500 g 无水碳酸钾、10 g 铜粉及 1 L 硝基苯被置于 5 L 烧瓶中，并在 200℃ 搅拌下加热 32 h。

反应后，滤出无机物，蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯为展开溶剂进行提纯，从而获得 194 g 晶体。

25 晶体溶解在 4 L DMF 中，并连同 30 g 5%Pd/C 一起置于 10 L 高压釜中。通入氢气至 25 kg/cm² (压力)，温度升高到 50℃，随后，维持在 10~25 kg/cm² 压力下搅拌 8 h。滤除催化剂之后，将滤液倒入水中，滤出沉淀物，然后将其从 20 L 甲苯中再结晶，从而获得 128 g 晶体。

30 100 g 晶体，200 g 碘苯(Hiroshima Wako 公司生产)、250 g 无水碳酸钾、5 g 铜粉及 1 L 硝基苯被置于 5 L 烧瓶中，并在 200℃ 搅拌下加热 48 h。

反应后，滤出无机物，蒸馏出母液中的溶剂。残余物利用装有硅胶(C-200, Hiroshima Wako 公司生产)的柱以甲苯/己烷=1/2 为展开溶剂进行提纯。产物再通过 0.01 mmHg 真空下升华进行提纯，从而获得 23 g 浅黄色粉末。

- 5 作为 FD-MS 的结果，获得 823(M+1) 和 411(1/2 · M) 的峰值，对应于 $C_{60}H_{46}N_4=822$ ，据此它被确定为 PT-01。

(实例 8)

采用上面所描述的 PD-1 制备有机 EL 器件。

- 10 通过涂布，在玻璃上成形铟锡氧化物的透明阳极。该铟锡氧化物的厚度为约 750 埃，该玻璃的尺寸为 25 mm X75 mm X1.1 mm。

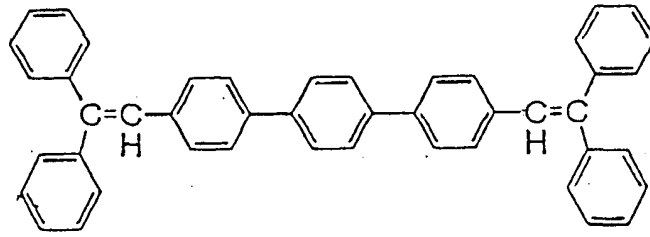
将其放在真空蒸汽沉积设备(ULVAC(日本)生产)中，压力降低到约 10^{-6} torr。在其上蒸汽沉积 600 埃厚的 PD-01。其间，蒸汽沉积速率为 2 埃/秒。

随后蒸汽沉积 200 埃厚的 NPD。其间蒸汽沉积速率为 2 埃/秒。

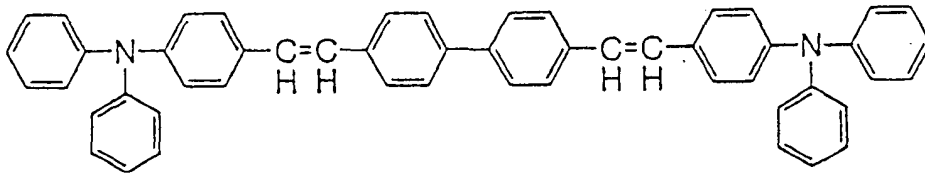
- 15 DPVTP，作为发光材料，与 DPAVBi，作为载流子注入辅助材料，同时地进行蒸汽沉积，从而形成 400 埃厚的发光层。DPVTP 的蒸汽沉积速率为 50 埃/秒；DPAVBi 的蒸汽沉积速率为 1 埃/秒。

- 20 又以 2 埃/秒的蒸汽沉积速率进行 Alq 的蒸汽沉积。最后，铝与锂同时地进行蒸汽沉积，从而形成 2,000 埃厚的阴极。铝的蒸汽沉积速率为 10 埃/秒；锂的蒸汽沉积速率为 0.1 埃/秒。

当所制成的器件以 1,000 尼特发光时，驱动电压为 6.2 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高(值)为 0.4 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.6 V；半衰期为 600 h。DPVTP 的电离能是 5.9 eV；DPAVBi 的电离能是 5.5 eV。



DPVTP



DPAVBi

(实例 9)

按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件, 所不同的是, 采用 PD-02 代替 PD-01。

- 5 当所制成的器件以 1000 尼特发光时, 驱动电压为 6.0 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.5 V; 1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.7 V; 半衰期为 2,000 h。

(实例 10)

10 按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件, 所不同的是, 采用 PD-03 代替 PD-01。

当所制成的器件以 1000 尼特发光时, 驱动电压为 6.3 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.4 V; 1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.6 V。

(实例 11)

15 按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件, 所不同的是, 采用 PD-04 代替 PD-01。

当所制成的器件以 1000 尼特发光时, 驱动电压为 6.2 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.4 V; 1,000 h 后的驱动电压升

高值为 0.7 V。

(实例 12)

按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件，所不同的是，采用 PD-05 代替 PD-01。

5 当所制成的器件以 1000 尼特发光时，驱动电压为 6.1 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.5 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.6 V；半衰期为 2,100 h。

(实例 13)

10 按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件，所不同的是，采用 STBA-1 代替 PD-01。

当所制成的器件以 1000 尼特发光时，驱动电压为 6.1 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.4 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.6 V；半衰期为 1,200 h。

15 如上所述，本发明的化合物(III)表现出特别低的驱动电压、小的电压升高和长的半衰期。该结果表明，本发明的化合物(III)在上述各项特性方面优于 STBA-1。

(实例 14)

20 带有 ITO(铟锡氧化物)涂层的玻璃基材(Asahi 玻璃公司生产，15 欧姆每平方，1,500 埃)被裁成 25 mm X25 mm，然后在 ITO 侧的中央粘贴透明胶粘带(宽度:12 mm)，该胶带由 Scotch 公司生产，贴好后不夹杂气泡。该基材浸泡在腐蚀液体中，从而形成了图案。

经腐蚀后的基材放在真空蒸汽沉积设备(ULVAC 公司(日本)生产)中，然后，压力降低到约 10^{-6} torr。在其上蒸汽沉积上 500 埃厚的 STBA-1。其间蒸汽沉积速率为 2 埃/秒。

25 然后，以 2 埃/秒的蒸汽沉积速率，蒸汽沉积上 500 埃厚的 Alq。最后，镁与银同时地进行蒸汽沉积，从而形成 2,000 埃厚的阴极。镁的蒸汽沉积速率为 10 埃/秒；银的蒸汽沉积速率为 1 埃/秒。

另外，通过蒸汽沉积累积上 1,000 埃厚的银，作为防氧化保护膜。电极面积为 5 mm X5 mm。

30 当所制成的器件以 100 尼特发光时，驱动电压为 4.8 V。

以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.8 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 1.3 V。

(实例 15)

按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件, 所不同的是, 采用 PT-01 代替 PD-01。

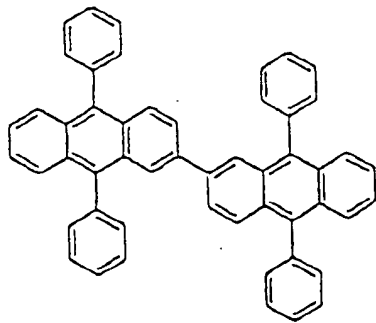
当所制成的器件以 1,000 尼特发光时, 驱动电压为 6.2 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.3 V; 1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.5 V。

(实例 16)

按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件。但是, 用 STBA-1 代替 PD-01, 而作为发蓝光材料, 采用国际专利公开 WO98/30071 (1998-07-09 发表) 中所公开的以下化学式代表的 DPA2, 代替 DPVTP。加入 DPAVBi, 作为电荷注入辅助材料。

在本例中, 当所制成的器件以 1,000 尼特发光时, 驱动电压为 6.3 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.4V; 1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.7 V; 半衰期是 1,200 h。

当将下面将要描述的对比例 4 中的有机 EL 器件, 其中未加入电荷注入辅助材料 DPAVBi, 与本实例的有机 EL 器件进行比较时, 由于本发明的有机 EL 器件, 在发光材料中加入了电荷注入辅助材料, 并在空穴迁移区中使用了由通式 (I) 代表的化合物, 因此本发明的有机 EL 器件获得这样的特性: 它能够以低电压驱动并且经恒定电流驱动后电压升高得少, 而且寿命长。



DPA2

(实例 17)

本实例为作为发光材料的应用实例。PD-05'在其上涂有铟锡氧化物的玻璃上蒸汽沉积到 800 埃的厚度。随后, 铝与锂同时地进行蒸汽沉积, 形成阴极, 它包含一种锂含量为 3 wt%的铝-锂合金。

当在获得的发光器件上施加 6.0 V 电压时，获得 400 尼特的发光度。半衰期为 300 h。

(实例 18)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是，用 PD-35' 代替 PD-05'。

当在获得的发光器件上施加 5.5 V 电压时，获得 400 尼特的发光度。半衰期为 340 h。

(实例 19)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是，用 PD-36' 代替 PD-05'。

当在获得的发光器件上施加 7.0 V 电压时，获得 350 尼特的发光度。半衰期为 250 h。

(实例 20)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是，用 PD-38' 代替 PD-05'。

当在获得的发光器件上施加 6.2 V 电压时，获得 280 尼特的发光度。半衰期为 400 h。

(实例 21)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是，用 PD-44' 代替 PD-05'。

当在获得的发光器件上施加 8.0 V 电压时，获得 440 尼特的发光度。半衰期为 460 h。

(实例 22)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是，用 PD-49' 代替 PD-05'。

当在获得的发光器件上施加 4.7 V 电压时，获得 380 尼特的发光度。半衰期为 340 h。

(实例 23)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是，用 PD-54' 代替 PD-05'。

当在获得的发光器件上施加 6.2 V 电压时，获得 250 尼特的发光度。半衰期为 280 h。

(实例 24)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件, 不同的是, 用 PT-01' 代替 PD-05'。

5 当在获得的发光器件上施加 5.3 V 电压时, 获得 450 尼特的发光度。半衰期为 400 h。

(实例 25)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件, 不同的是, 用 PT-04' 代替 PD-05'。

10 当在获得的发光器件上施加 5.6 V 电压时, 获得 280 尼特的发光度。半衰期为 320 h。

(实例 26)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件, 不同的是, 用 PT-08' 代替 PD-05'。

15 当在获得的发光器件上施加 4.8 V 电压时, 获得 340 尼特的发光度。半衰期为 250 h。

(实例 27)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件, 不同的是, 用 PT-10' 代替 PD-05'。

20 当在获得的发光器件上施加 5.7 V 电压时, 获得 300 尼特的发光度。半衰期为 280 h。

(实例 28)

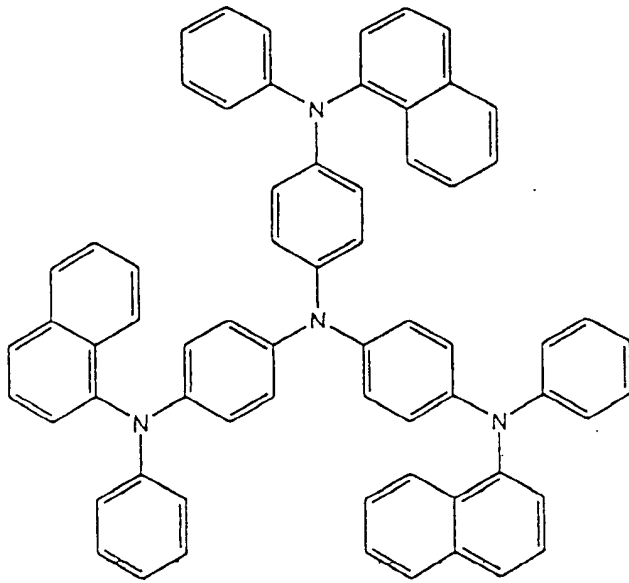
按照与实例 17 相同的方式制备发光器件, 不同的是, 用 PT-25' 代替 PD-05'。

25 当在获得的发光器件上施加 6.2 V 电压时, 获得 320 尼特的发光度。半衰期为 360 h。

(对比例 1)

按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件, 不同的是用 NPDATA 代替 PD-01。

30 当所制成的器件以 1,000 尼特发光时, 驱动电压为 8.4 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.5 V; 1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.7 V。



NPDATA

(对比例 2)

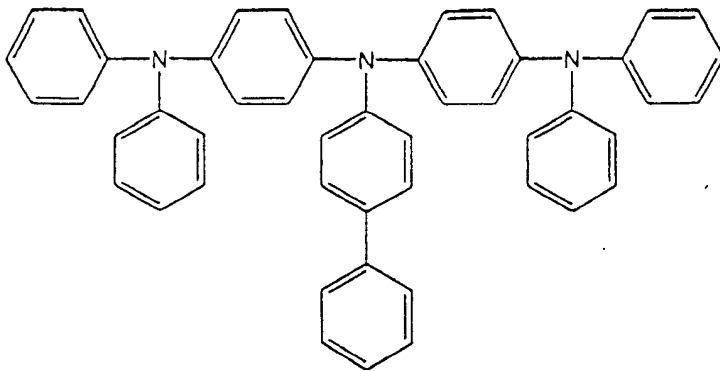
按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件，不同的是用 NPD 代替 PD-01。

5 当所制成的器件以 1,000 尼特发光时，驱动电压为 11.8 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 1.4 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 3.8 V。

(对比例 3)

按照与实例 8 相同的方式制备有机 EL 器件，不同的是用 HI-01 代替 PD-01。

10 当所制成的器件以 1,000 尼特发光时，驱动电压为 8.1 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 0.5 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 0.8 V。



HI-01

(对比例 4)

按照与实例 16 相同的方式制备有机 EL 器件，不同的是，未加入电荷注入辅助材料 DPAVBi。

在这种情况下，当所制成的器件以 1,000 尼特发光时，驱动电压为 7.0 V。以恒定电流驱动 100 h 后的电压升高值为 1.2 V；1,000 h 后的驱动电压升高值为 2.0 V。本例中的半衰期为 800 h。

(对比例 5)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是用 STBA-1 代替 PD-05'。

当将 9.4 V 电压施加到所获得的发光器件上时，获得发光度为 170 尼特。半衰期为 20 h。

从对比例 5 的发光器件获得的结果与从实例 18~实例 23 的发光器件获得的结果之间的比较发现，在使用 STBA-1 作为发光材料的情况下，它具有极短的寿命。这是因为，在电子注入到 STBA-1 中后，此种材料发生降解。

然而，由本发明通式(III)代表的化合物则具有长的半衰期，在电子注入后不易降解。

因此，由于甚至在空穴迁移区中，也有少量电子注入，故而优选在空穴迁移区中也使用由通式(III)代表的耐电子注入化合物。

(对比例 6)

按照与实例 17 相同的方式制备发光器件，不同的是用 PT-01 代替 PD-05'。

当将 8.9 V 电压施加到所获得的发光器件上时，获得发光度为 120

尼特。半衰期为 30 h。

5 从对比例 6 发光器件获得的结果与从实例 24~实例 28 的发光器件获得的结果之间的比较发现,一方面由 PT-01 所表示的化合物没有表现出耐电子注入,另一方面,作为非 PT-01 的由通式(IV)和通式(V)代表的化合物,则表现出耐受电子注入。然而,在空穴迁移区中使用 PT-01,正如前面的实施例所表明的,却没问题,因为电子注入量少,因此基本上不发生降解。再有,当使用高度耐受电子注入的由通式(III)、(IV)和(V)代表的化合物时,发光器件本身的寿命可得到延长。

10 从以上的结果可以看出,通过在空穴迁移区采用本发明的化合物,可实现为显示恒定发光所需的电压极大降低的、长寿命有机 EL 器件的生产。

由于提纯而避免杂质,驱动期间电压升高变得极小。

工业应用领域

15 如上所述,按照本发明可获得具有低电离势、大的空穴迁移率的苯二胺衍生物。当该苯二胺衍生物存在于一对电极之间的有机发光层中的空穴迁移层内,并且该有机 EL 器件的有机发光层在成形时又加入了电荷注入辅助材料时,可实现驱动电压的降低和器件寿命的延长。

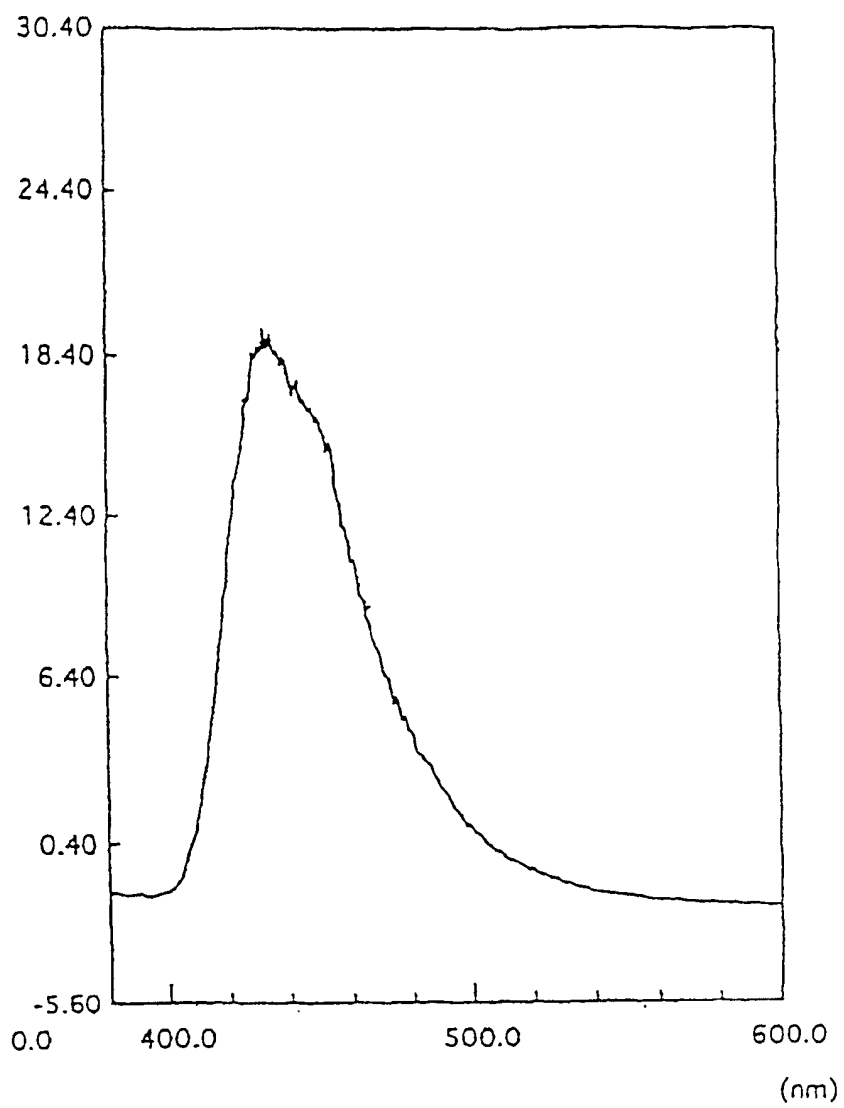


图 1