

發明專利說明書

200414821

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92135060

※申請日期：92年12月11日

※IPC分類：H05B33/14

壹、發明名稱：

(中) 有機電致發光元件用材料及使用其之有機電致發光元件

(外) 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機
エレクトロルミネッセンス素子

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 出光興産股份有限公司

(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中) 1. 富永一途

(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之内三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 岩隈俊裕

(英) IWAKUMA, TOSHIHIRO

地 址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

2. 姓 名：(中) 富田誠司

(英) TOMITA, SEIJI

地 址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

3. 姓 名：(中) 荒金崇士

(英) ARAKANE, TAKASHI

地 址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/12 ; 2002-360134 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機電致發光元件用材料及使用該材料之有機電致發光元件（有機 EL 元件），特別是關於利用磷光性之發光，高發光效率之有機 EL 元件用材料及有機 EL 元件。

【先前技術】

有機 EL 元件係藉由施加電場，由陽極側注入電洞與由陰極側注入電子之再結合，使螢光性物質發光之原理的自行發光元件。

從伊斯曼柯達公司之 C.W.Tang 等人以層合型元件產生低電壓驅動有機 EL 元件（C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 第 51 卷，913 頁，1987 年）之報告以來，關於以有機材料為構成材料之有機 EL 元件的研究正蓬勃發展。Tang 等人係將參（8-羥基喹啉酚鋁）用於發光層，將三苯基二胺衍生物用於電洞傳輸層之層合構造。層合構造之優點例如有提高電洞注入發光層之注入效率，捕捉由陰極注入的電子，提高利用再結合產生之激發子之產生效率，封閉在發光層內生成的激發子等。如上述例中，有機 EL 元件之元件構造例如有以電洞傳輸（注入）層、電子傳輸發光層之二層型，或電洞傳輸（注入）層、發光層、電子傳輸（注入）層之三層型等為人所熟

(2)

知。這種層合型構造元件爲了提高被注入之電洞與電子之再結合效率，在元件構造或形成方法方面下工夫。

爲人所熟知之有機 EL 元件之發光材料例如有參（8-喹啉醇鹽）鋁錯合物等螯合鹽錯合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、雙苯乙烯基伸芳基衍生物、噁二唑衍生物等發光材料，由這些化合物可得到藍色至紅色之可見光領域之發光，且被期待可形成彩色顯示元件（例如，日本特開平 8-239655 號公報，特開平 7-183561 號公報，特開平 3-200289 號公報等）。

最近，有機 EL 元件之發光層除了發光材料外，使用有機磷光材料（例如參照 D.F.O'Brein and M.A. Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics letters Vol. 74 No.3, pp442-444, January 18, 1999、M.A. Baldo et al "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics letters Vol. 75 No. 1, pp4-6, July 5, 1999 參照）。

如上述，有機 EL 元件之發光層中利用有機磷光材料之單態與三重態，達成高發光效率。在有機 EL 元件內，電子與電洞再結合時，因自旋多重度不同，產生 3：1 之單態激發子與三重態激發子，因此，使用磷光性發光材料時，可達成僅使用螢光之元件之 3～4 倍的發光效率。

利用這種磷光性之發光的有機 EL 元件仍在研究當中，而具有高發光效率、長壽命之有機 EL 元件也在研究當

(3)

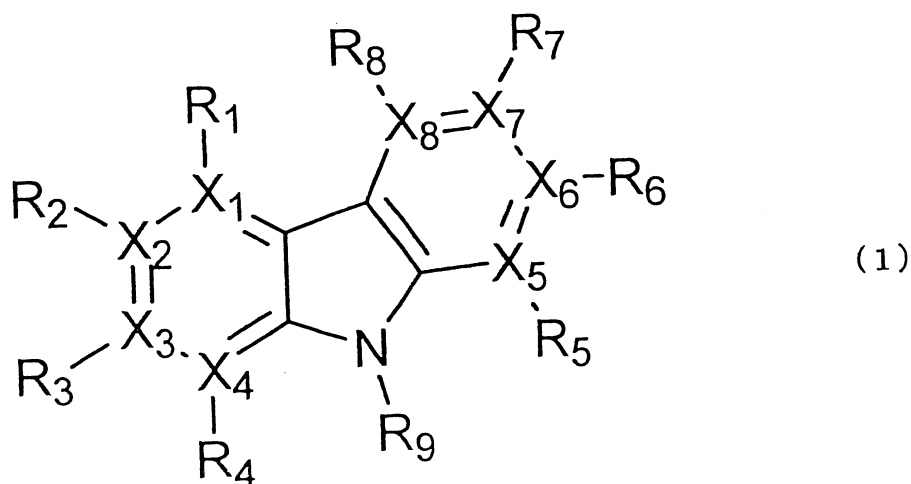
中。例如日本特開 2002-100476 號公報揭示一種發光層中含有磷光發光性化合物，外部量子效率為 100% 之藍色發光元件。但是日本特開 2002-100476 號公報之元件的發光效率或亮度等不知是否具有實用性能，因此必須開發具有實用性之發光效率或壽命之利用磷光性發光的有機 EL 元件。

【發明內容】

本發明係解決上述問題所完成者，以提供利用磷光性發光，高發光效率之有機 EL 元件用材料及使用此材料之有機 EL 元件為目的。

本發明人等為了解決上述問題，精心研究結果發現含有特定結構之含氮縮合環結構之化合物作為有機 EL 元件用材料使用可得到利用磷光性發光，高發光效率之有機 EL 元件，遂完成本發明。

換言之，本發明係提供以下述一般式 (1) 表示之化合物所構成的有機電致發光元件用材料，



(4)

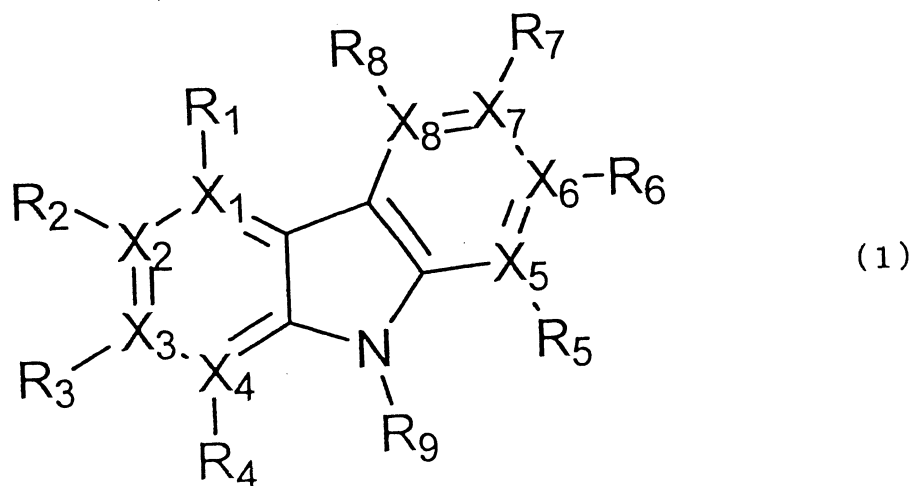
(式中， $X_1 \sim X_8$ 係分別為碳原子或氮原子，至少一個為氮原子， $X_1 \sim X_8$ 其中之一為碳原子時，該碳原子所鍵結之 $R_1 \sim R_8$ 分別表示取代基，此時相鄰之 $R_1 \sim R_8$ 可互相鍵結形成環， $X_1 \sim X_8$ 其中之一為氮原子時，該氮原子所鍵結之 $R_1 \sim R_8$ 分別表示非共有電子對， R_9 為取代基)。

又，本發明係於陰極與陽極間挾著由至少含有發光層之一層或多層所構成之有機薄膜層的有機電致發光元件，其特徵係該有機薄膜層之至少一層含有前述有機EL元件用材料的有機EL元件。該有機薄膜層中，發光層、電子傳輸層及/或電子注入層、或電洞傳輸層及/或電洞注入層含有前述有機EL元件用材料。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

本發明之有機EL元件用材料係以下述一般式(1)表示之化合物所構成。



(5)

$X_1 \sim X_8$ 係分別為碳原子或氮原子，至少一個為氮原子， $X_1 \sim X_8$ 其中之一為碳原子時，該碳原子所鍵結之 $R_1 \sim R_8$ 分別表示取代基，此時相鄰之 $R_1 \sim R_8$ 可互相鍵結形成環， $X_1 \sim X_8$ 其中之一為氮原子時，該氮原子所鍵結之 $R_1 \sim R_8$ 分別表示非共有電子對， R_9 為取代基。

以 $R_1 \sim R_9$ 表示之取代基分別可以 -L 或 -L-Y 表示，L 直接與 $X_1 \sim X_8$ ($R_1 \sim R_9$ 時) 其中之一或 N (R_9 時) 鍵結。

L 為氫原子、取代或非取代之碳數 6~40 之芳基、取代或非取代之碳數 2~40 之雜環基、取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈或枝鏈之烷基、取代或非取代之碳數 6~40 之環烷基、取代或非取代之碳數 2~40 之胺基、取代或非取代之碳數 1~40 之直鏈或枝鏈之烷氧基、鹵原子、硝基、或取代或非取代之碳數 6~40 之伸芳基、取代或非取代之碳數 2~40 之 2 價之雜環基、取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈或枝鏈之伸烷基、取代或非取代之碳數 6~40 之伸環烷基。

Y 為氫原子、取代或非取代之碳數 6~40 之芳基、取代或非取代之碳數 2~40 之雜環基、取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈或枝鏈之烷基、取代或非取代之碳數 6~40 之環烷基、取代或非取代之碳數 2~40 之胺基、取代或非取代之碳數 1~40 之直鏈或枝鏈之烷氧基、鹵原子或硝基。

(6)

前述 L 之芳基例如有苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-丁省基、2-丁省基、9-丁省基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-聯苯基、3-聯苯基、4-聯苯基、對聯三苯基-4-基、對聯三苯基-3-基、對聯三苯基-2-基、間聯三苯基-4-基、間聯三苯基-3-基、間聯三苯基-2-基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、對第三丁基苯基、對-(2-苯基丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒽基、4'-甲基聯苯基、4''-第三丁基對聯三苯基-4-基、熒蒽基、全氟芳基等。

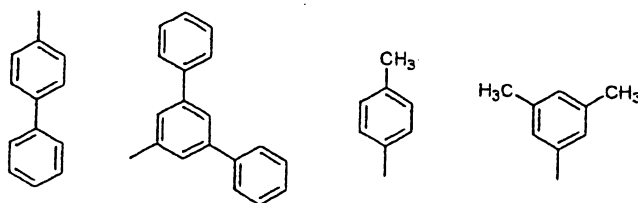
前述 L 之雜環基例如有吡咯、吡啶、嘧啶、吡嗪、氮雜環丙烷、吡嗪聯甲苯胺、中氮茚、咪唑、吡啶、異吡啶、吡啶、嘌呤、蝶啶、 β -吡啶等。

前述 L 之烷基例如有甲基、三氟甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、2-羥異丁基、1,2-二羥乙基、1,3-二羥異丙基、2,3-二羥基第三丁基、1,2,3-三羥丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯異丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯異丙基、2,3-二氯第三丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴異丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴異丙基、2,3-二溴第三丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘異丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘異丙基、2,3-二碘第三丁

(7)

基、1, 2, 3-三碘丙基、胺甲基、1-胺乙基、2-胺乙基、2-胺異丁基、1, 2-二胺乙基、1, 3-二胺異丙基、2, 3-二胺基第三丁基、1, 2, 3-三胺丙基、氰甲基、1-氰乙基、2-氰乙基、2-氰異丁基、1, 2-二氰乙基、1, 3-二氰異丙基、2, 3-二氰基第三丁基、1, 2, 3-三氰丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基異丁基、1, 2-二硝基乙基、1, 3-二硝基異丙基、2, 3-二硝基基第三丁基、1, 2, 3-三硝基丙基等。

又，取代芳基例如碳數 6 之苯基被苯基、甲基之取代基取代時，有下述的結構。



前述 L 之環烷基例如有環戊基、環己基、4-甲基環己基、金剛烷基、原菠烷基等。

前述 L 之胺基例如有二甲基胺、甲基乙基胺基、二苯胺基、二異丙胺基、雙-二苯胺基、吡啶基、二乙基胺基、二甲苯基胺基、吡啶基、哌啶基、吡啶基等。

前述 L 之烷氧基係以 $-OY^1$ 表示之基， Y^1 例如有甲基、三氟甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、2-羥異丁基、1, 2-二羥乙基

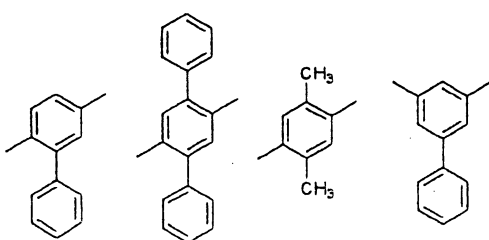
(8)

、1, 3-二羥異丙基、2, 3-二羥基第三丁基、1, 2, 3-三羥丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯異丁基、1, 2-二氯乙基、1, 3-二氯異丙基、2, 3-二氯第三丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴異丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴異丙基、2, 3-二溴第三丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘異丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘異丙基、2, 3-二碘基第三丁基、1, 2, 3-三碘丙基、胺甲基、1-胺乙基、2-胺乙基、2-胺基異丁基、1, 2-二胺乙基、1, 3-二胺異丙基、2, 3-二胺基第三丁基、1, 2, 3-三胺丙基、氰甲基、1-氰乙基、2-氰乙基、2-氰異丁基、1, 2-二氰乙基、1, 3-二氰異丙基、2, 3-二氰基第三丁基、1, 2, 3-三氰丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基異丁基、1, 2-二硝基乙基、1, 3-二硝基異丙基、2, 3-二硝基第三丁基、1, 2, 3-三硝基丙基等。

前述 L 之鹵原子例如有氟、氯、溴、碘等。

前述 L 之伸芳基例如有將前述芳基所示之例形成 2 價基者。

又，取代芳基例如碳數 6 之伸苯基被苯基、甲基之取代基取代時，有下述的結構。



(9)

前述 L 之 2 價之取代或非取代之碳數 2~40 之雜環基例如有將前述雜環基所示之例形成 2 價基者。

前述 L 之伸烷基例如有將前述烷基所示之例形成 2 價基者。

前述 L 之伸環烷基例如有將前述環烷基所示之例形成 2 價基者。

Y 所示之芳基、雜環基、烷基、環烷基、胺基、烷氧基及鹵原子例如有前述 L 所示者相同。

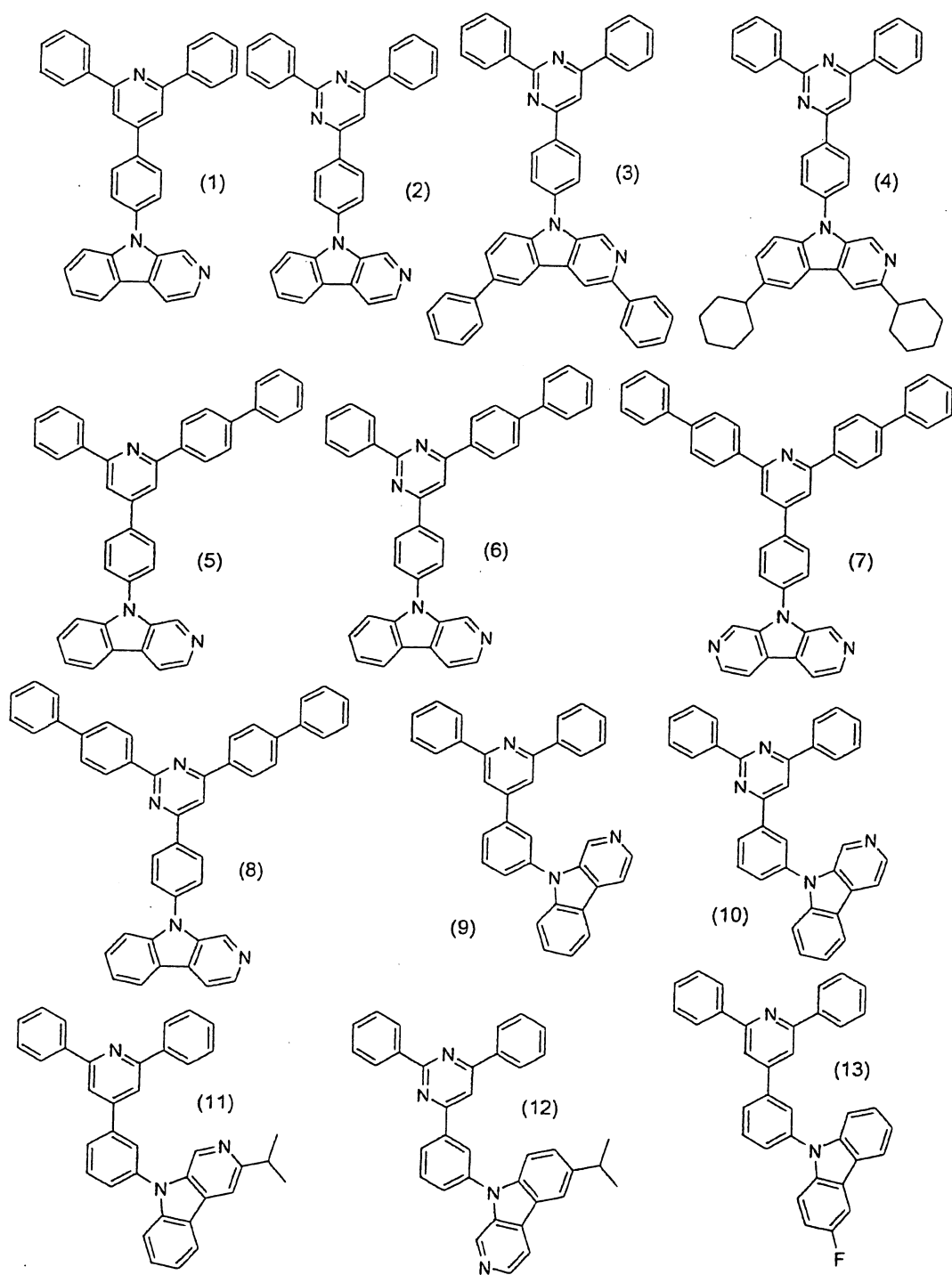
前述一般式 (1) 表示之化合物中， $X_1 \sim X_8$ 中較佳為 1~3 個為氮原子，其餘為碳原子，更理想為 X_3 及 / 或 X_6 為氮原子，其餘為碳原子。

前述 $R_1 \sim R_8$ 中至少一個為 β -腈基，換言之，更理想為前述 L 及 / 或 Y 為 β -腈基。

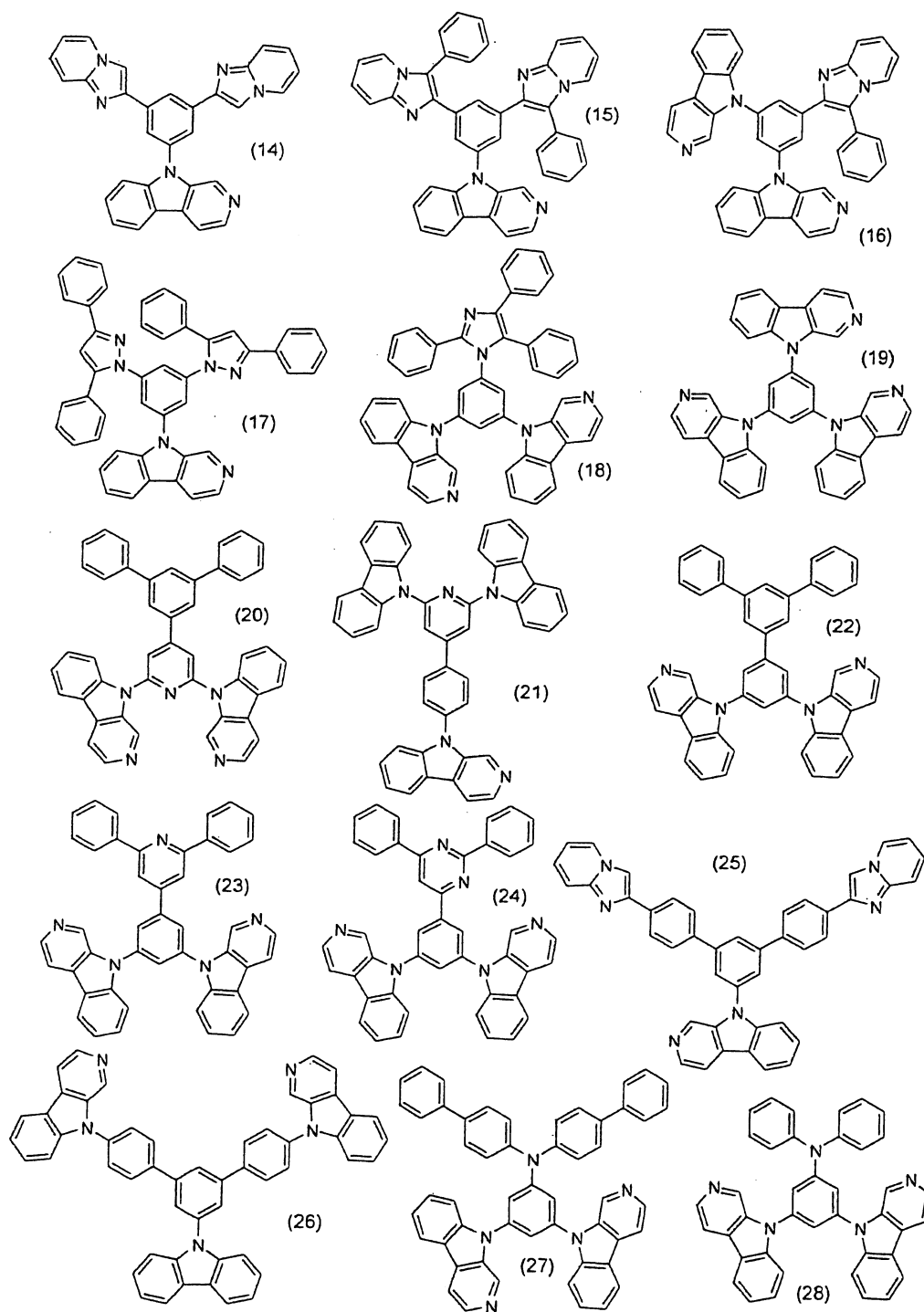
取代前述 $X_1 \sim X_8$ 及 $R_1 \sim R_8$ 表示之取代基之氫原子之基例如有鹵原子（氟、氯、溴等）、氰基、矽烷基、胺基、芳基、芳氧基、雜環基、烷基、烷氧基、芳烷基、或環烷基等。

本發明之一般式 (1) 表示之有機 EL 元件用材料之具體例如下述，但是不限於這些例示之化合物。

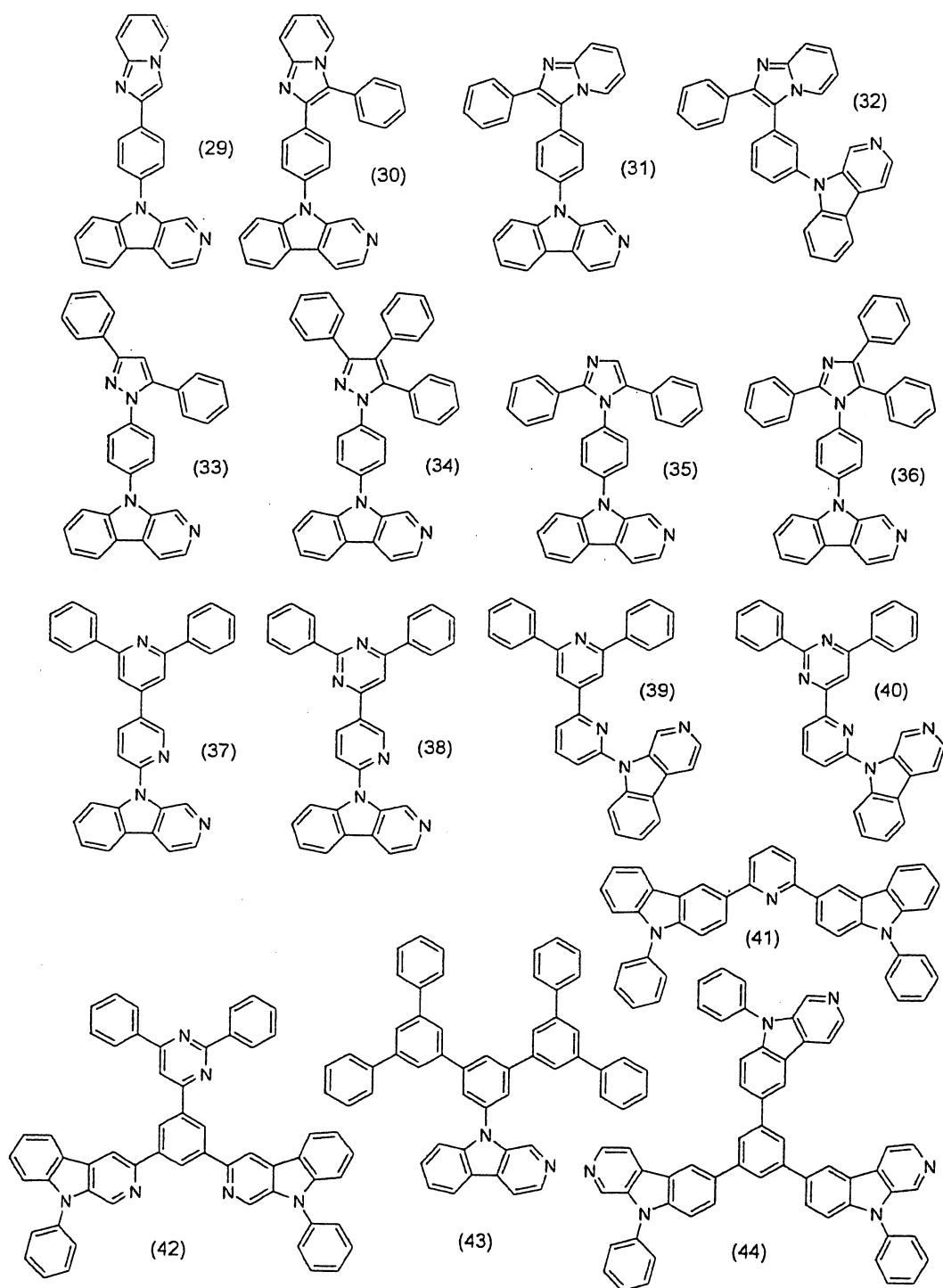
(10)



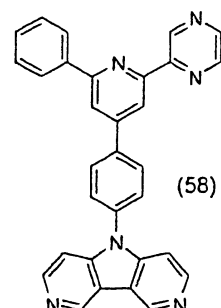
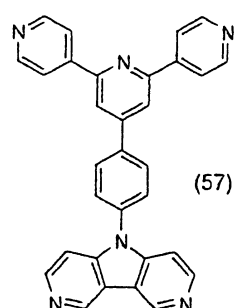
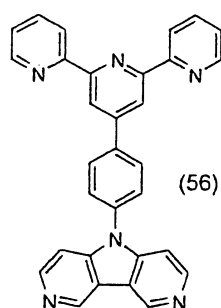
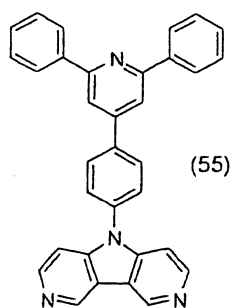
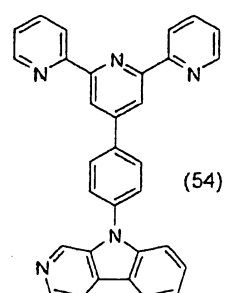
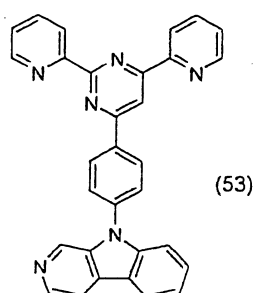
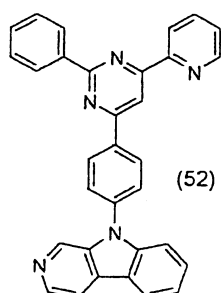
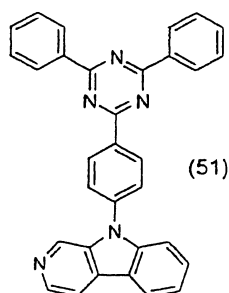
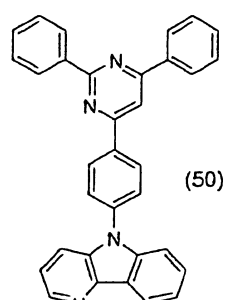
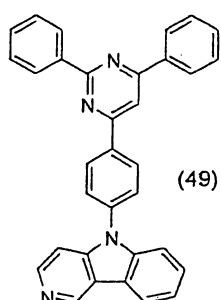
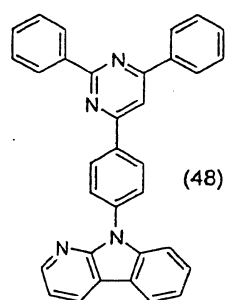
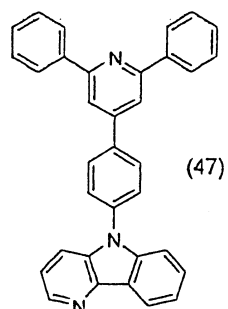
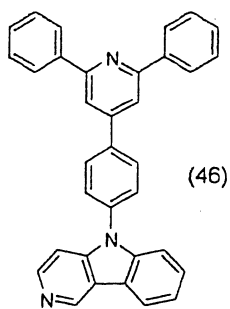
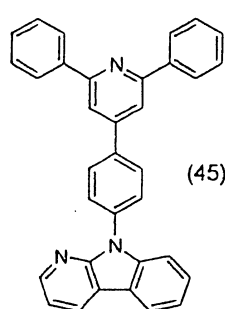
(11)



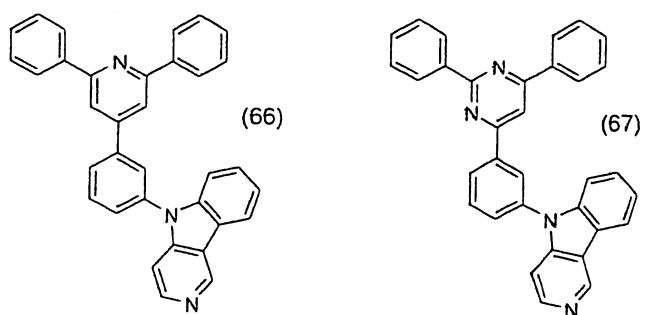
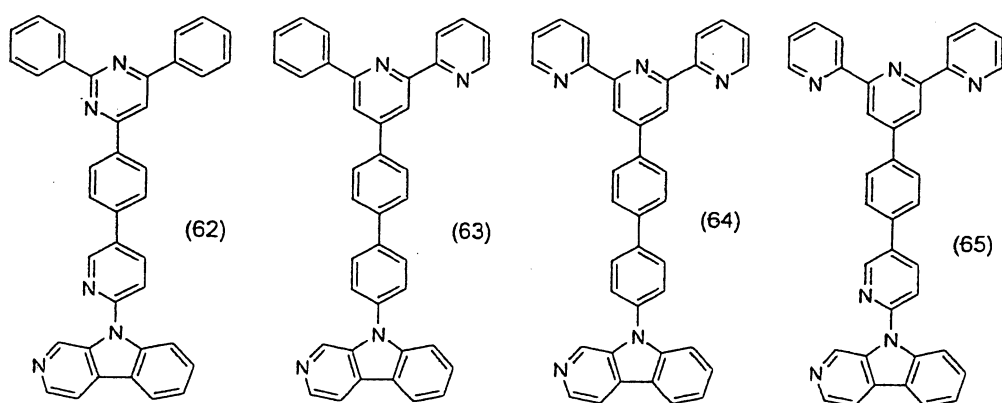
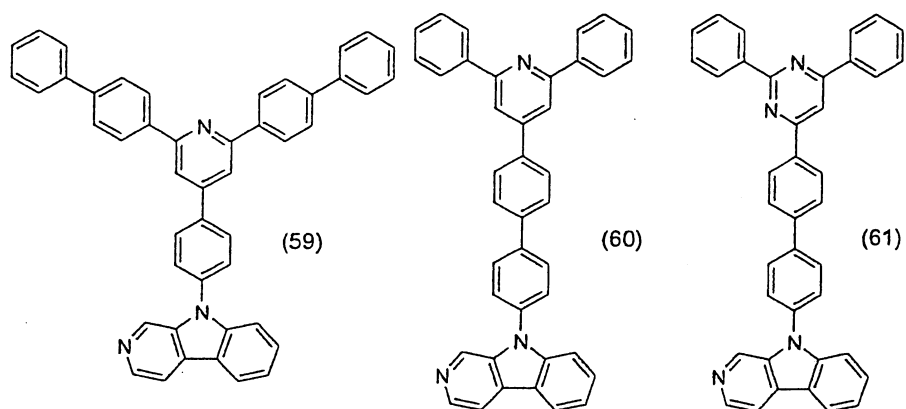
(12)



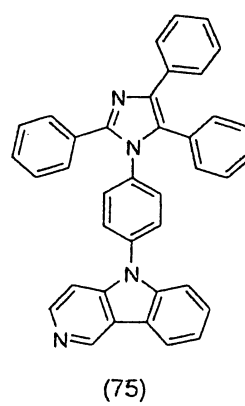
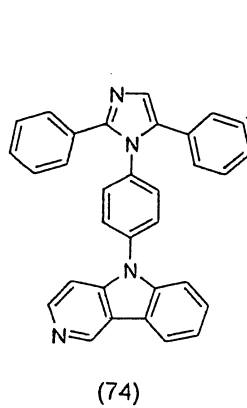
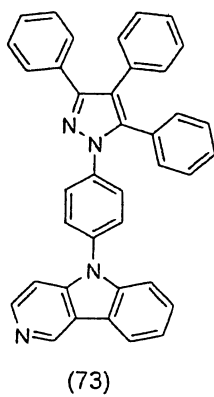
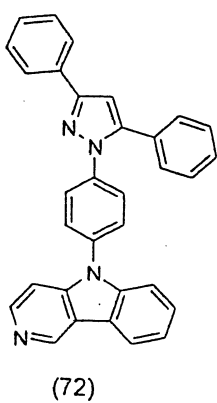
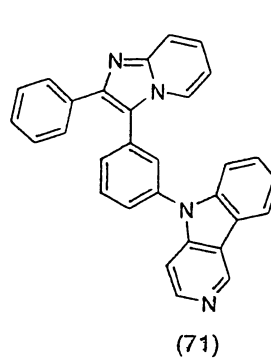
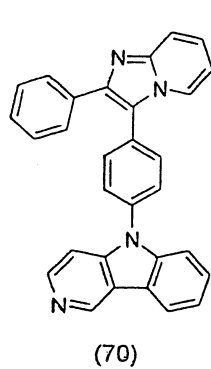
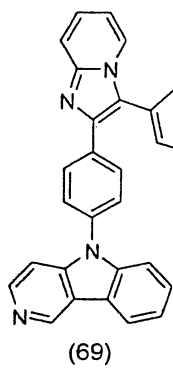
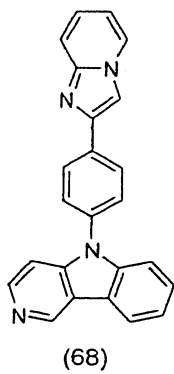
(13)



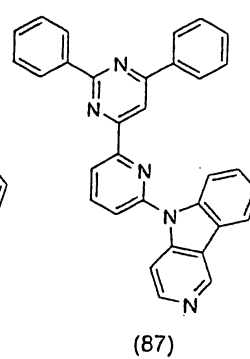
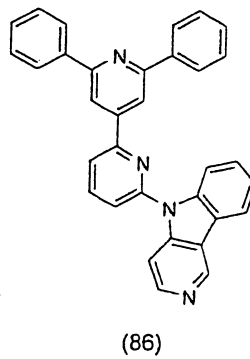
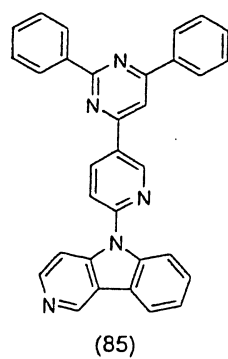
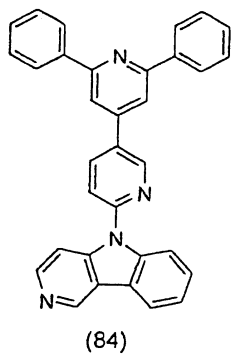
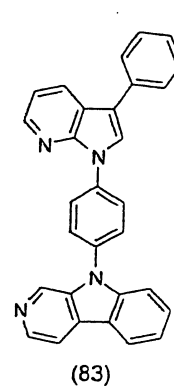
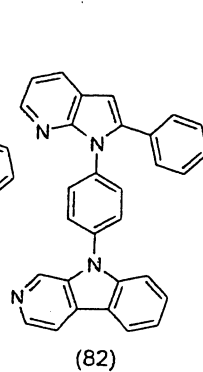
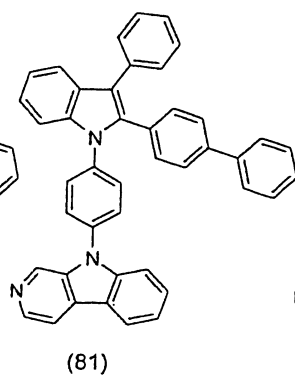
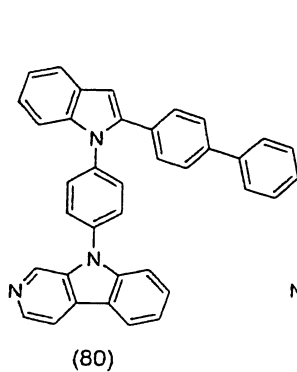
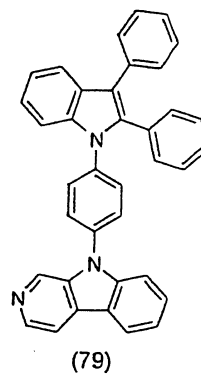
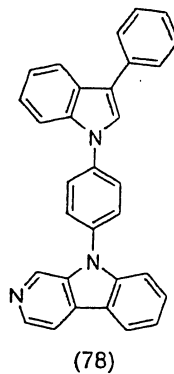
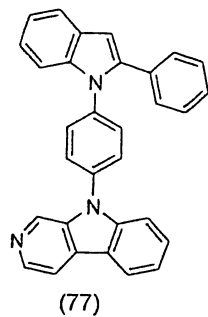
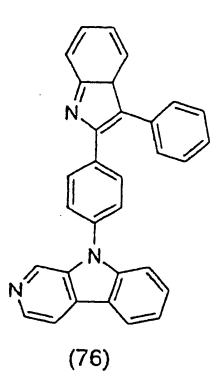
(14)



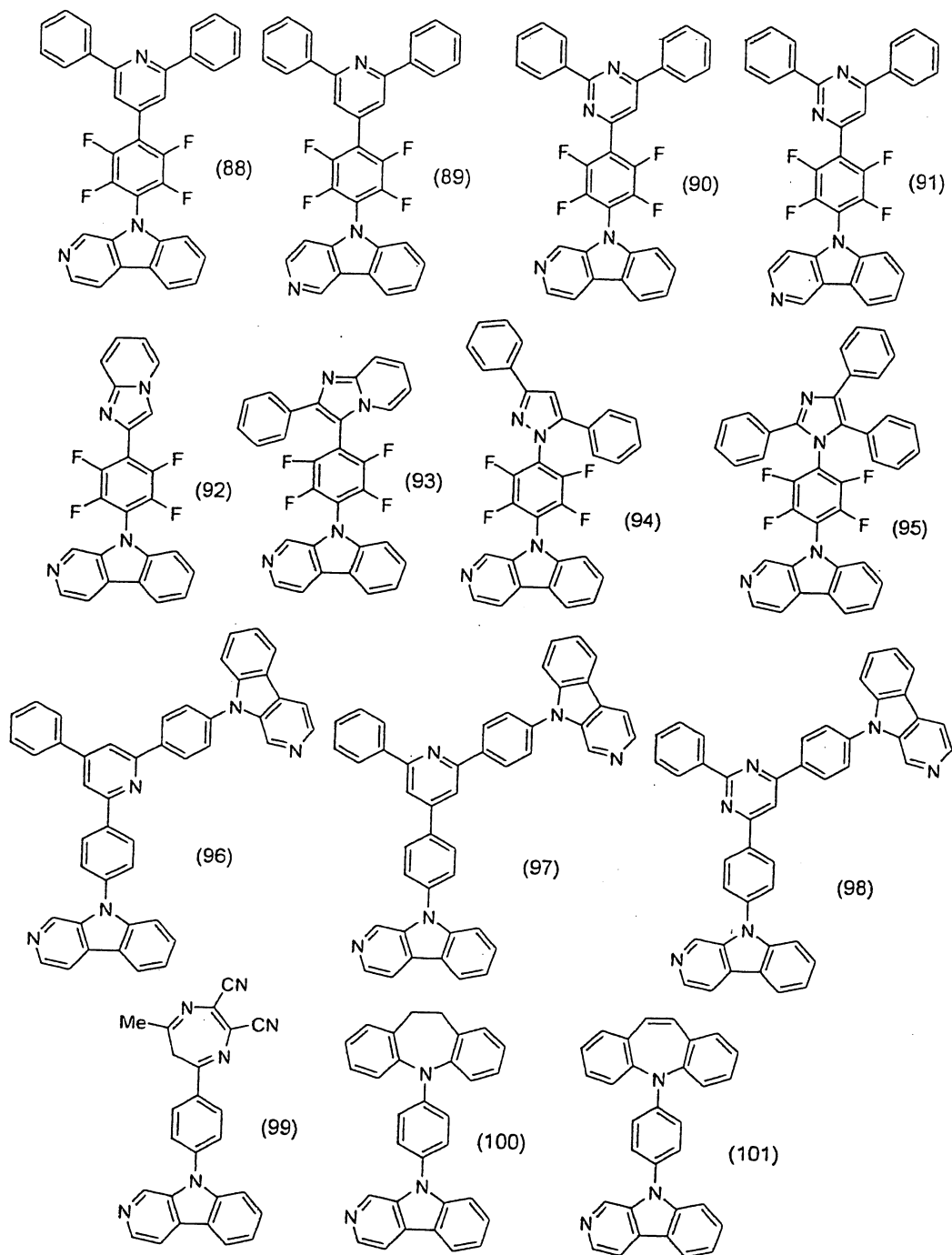
(15)



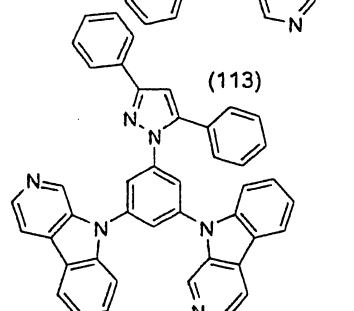
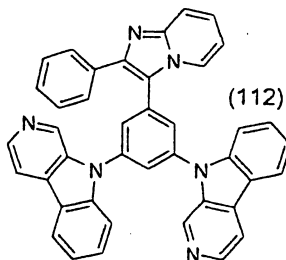
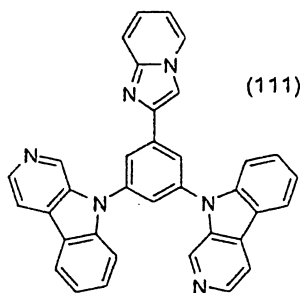
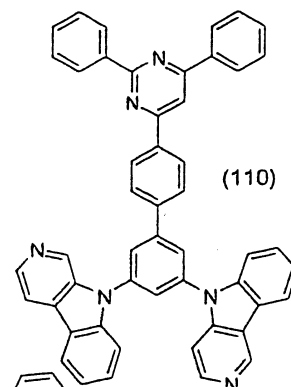
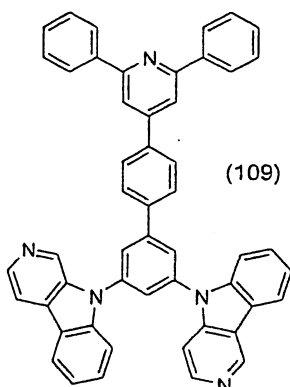
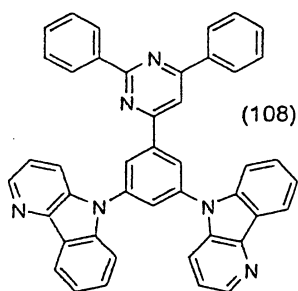
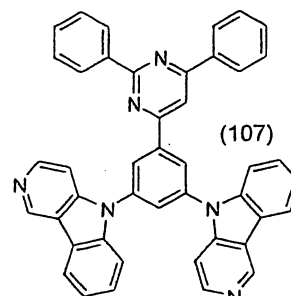
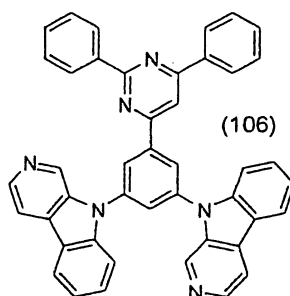
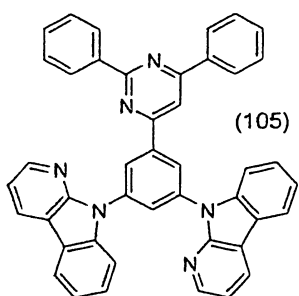
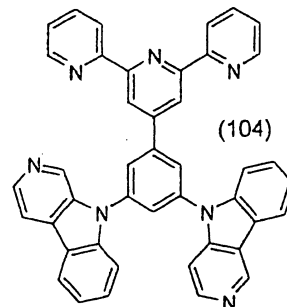
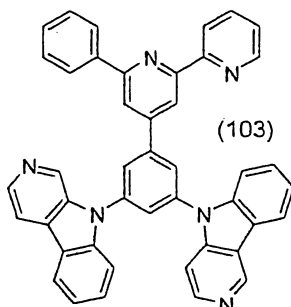
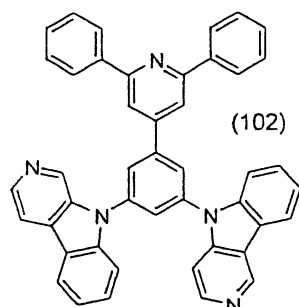
(16)



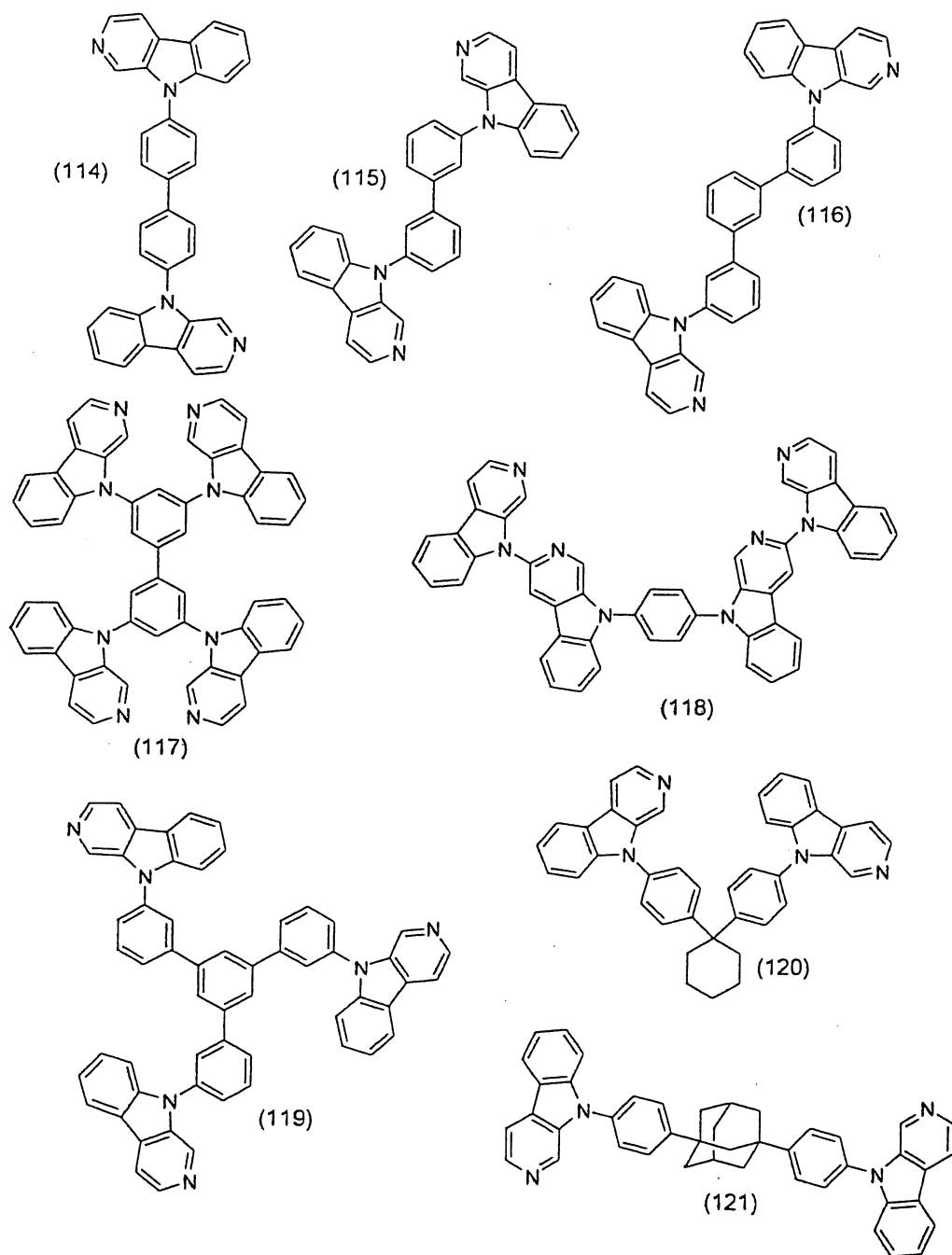
(17)



(18)



(19)

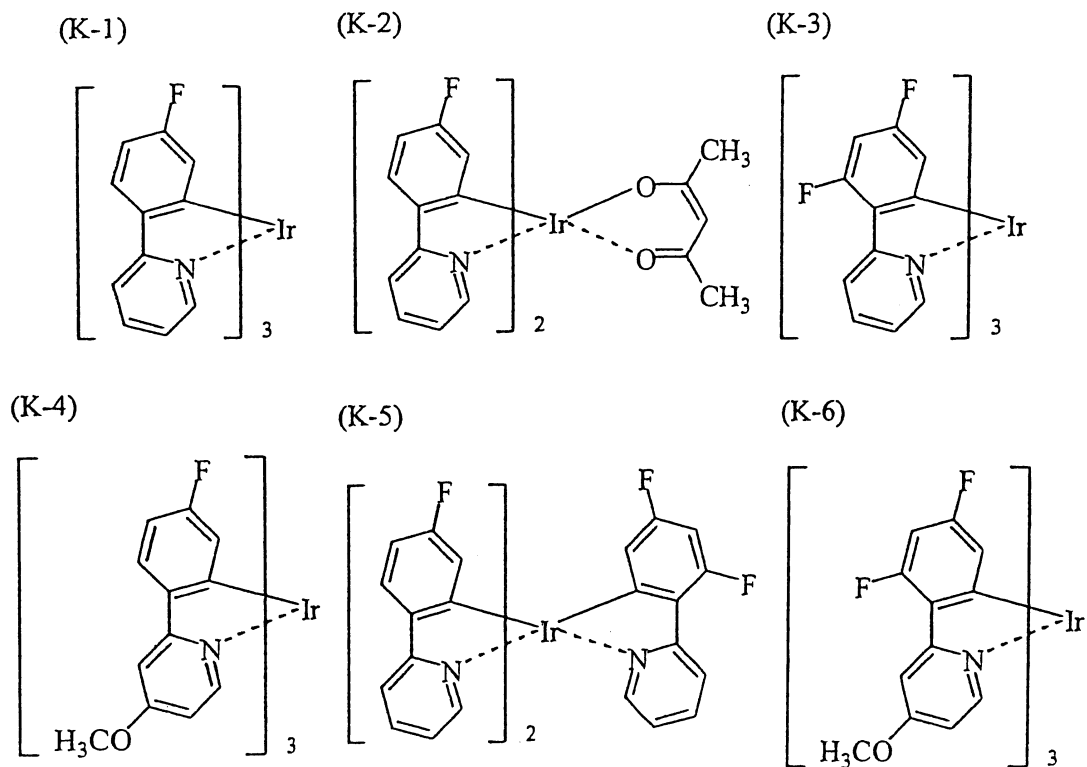


本發明之由一般式(1)表示之化合物所構成之有機EL元件用材料之三重態之能隙為2.5~3.3eV，理想為2.6~3.2eV。

(20)

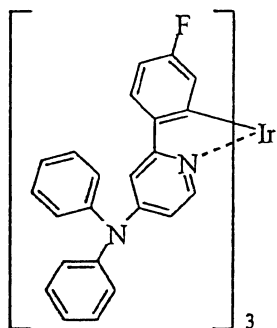
本發明之由一般式(1)表示之化合物所構成之有機 EL 元件用材料之單態之能隙為 $2.8 \sim 3.8 \text{ eV}$ ，理想為 $2.9 \sim 3.6 \text{ eV}$ 。

本發明之有機 EL 元件，其係於陰極與陽極間挾著由一層或多層所構成之有機薄膜層的有機 EL 元件，該有機薄膜層之至少一層含有前述一般式(1)表示之化合物所構成之有機 EL 元件用材料。本發明之有機 EL 元件係在發光層、電子傳輸層及/或電子注入層、或電洞傳輸層及/或電洞注入層中含有前述一般式(1)表示之化合物所構成之有機 EL 元件用材料較佳。本發明之有機 EL 元件，其中該有機薄膜層含有磷光發光性化合物較佳，磷光發光性化合物係藉由三重態激發或三重態以上之多重態激發產生發光之金屬錯合物等為佳，例如有下述所示之例子。

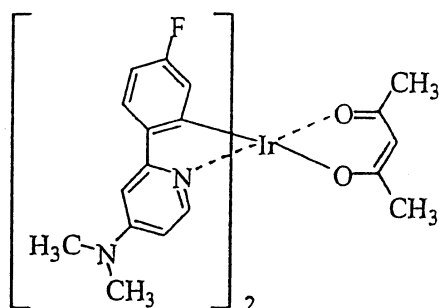


(21)

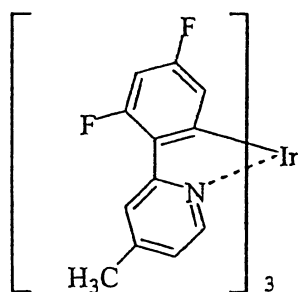
(K-7)



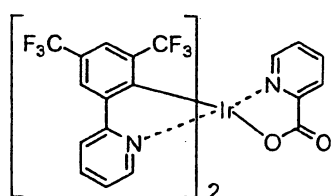
(K-8)



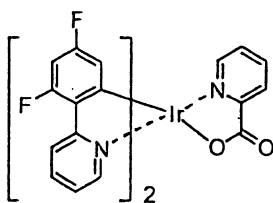
(K-9)



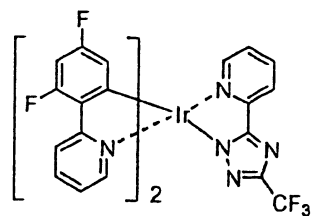
(K-10)



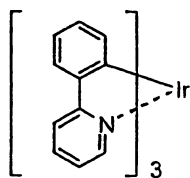
(K-11)



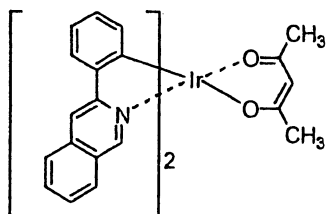
(K-12)



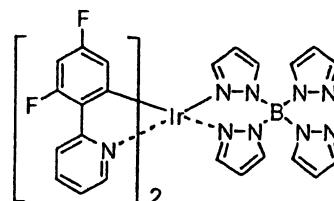
(K-13)



(K-14)



(K-15)



本發明之有機 EL 元件用材料係以有機 EL 元件之主

(22)

材料為佳。此主材料係指具有可注入電洞及電子，傳輸電洞與電子，然後再結合發出螢光之功能者。

又，本發明之一般式（1）之化合物因單態能隙高為 $2.8 \sim 3.8 \text{ eV}$ ，三重態之能隙也高為 $2.5 \sim 3.3 \text{ eV}$ ，因此，可作為磷光元件用之有機主材料使用。

磷光元件係指包括由三重態位準之能量狀態遷移至單態位準狀態之發光強度比其它物質高的物質，例如包括含有選自週期表 7 至 11 族中至少一種金屬之有機金屬錯合物等之磷光物質，所謂利用磷光之有機電場發光元件。

有機 EL 元件之發光層中，產生之分子激子中混合單態激子與三重態激子，而單態激子及三重態激子之比例一般係 1 : 3，三重態激子產生較多。又，使用通常之螢光的有機 EL 元件中，參與發光之激子為單態激子，而三重態激子為不發光性。因此，三重態激子最終係以熱形態被消耗，由產率較低之單態激子產生發光。因此，有機 EL 元件係藉由電洞與電子再結合所產生之能量中，往三重態激子移動之能量為較大損耗。

而本發明之化合物用於磷光元件，可將三重態激子之能量用於發光，因此，可得到使用螢光之元件之 3 倍的發光效率。又，本發明之化合物用於磷光元件之發光層時，具有高於該層所含之具有選自 7 至 11 族金屬之磷光性有機金屬錯合物之激發三重態位準之能量狀態的激發三重態位準，提供更安定之薄膜形狀，具有高玻璃轉化溫度（ T_g : $80 \sim 160^\circ\text{C}$ ），可以較高效率傳輸電洞及/或電子，在電

(23)

化學及化學上安定，在製造或使用時，不易產生捕光劑或使發光消失之雜質。

本發明之有機 EL 元件如上述係在陽極與陰極間形成單層或多層之有機薄膜層的元件。單層型係於陽極與陰極間設置發光層。發光層含有發光材料，同時爲了將由陽極注入之電洞，或由陰極注入之電子傳輸至發光材料時，可含有電洞注入材料或電子注入材料。又，發光材料理想爲兼具極高之螢光量子效率、高電洞傳輸能力及電子傳輸能力，形成均勻之薄膜者。多層型之有機 EL 元件例如有以（陽極/電洞傳輸層/發光層/陰極）、（陽極/發光層/電子傳輸層/陰極）、（陽極/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層/陰極）等之多層層合構造所層合者。

必要時，發光層中除本發明之一般式（1）之化合物外，尚可使用已知之主材料、發光材料、摻雜材料、電洞傳輸材料或電子傳輸材料，也可組合使用。有機 EL 元件形成多層構造可防止急冷導致亮度或壽命降低，藉由其他摻雜材料可提高發光亮度或發光效率，或組合使用有助於熾光發光之其他摻雜材料也可提高以往之發光亮度或發光效率。

又，本發明之有機 EL 元件之電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層可分別以二層以上之層構成所形成。此時，若爲電洞傳輸層時，由電極注入電洞之層稱爲電洞注入層，從電洞注入層接受電洞，將電洞傳輸至發光層者稱爲電洞傳輸層。同樣，若爲電子傳輸層時，由電極注入電子之層

(24)

稱為電子注入層，從電子傳輸層接受電子，將電子傳輸至發光層者稱為電子傳輸層。這些各層係依材料之能量位準、耐熱性、與有機薄膜層或金屬電極之密著性等各因素來選擇使用。

本發明之有機 EL 元件，其電子傳輸層或電洞傳輸層可含有由一般式 (1) 之化合物所構成之本發明之有機 EL 元件用材料，而電洞注入層、電子注入層、電洞障壁層也可含有本發明之有機 EL 元件用材料，也可混合磷光發光性化合物與本發明之有機 EL 元件用材料來使用。

可與本發明之一般式 (1) 之化合物一起用於有機薄膜層之發光材料或主材料例如有蔥、萘、菲、芘、并四苯、暈苯、蒽、螢光素、花、酞花、萘二酸花、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、氧二氮茂、醛連氮、雙苯并噁唑啉、聯苯乙烯、吡嗪、環戊二烯、喹啉金屬錯合物、胺基喹啉金屬錯合物、苯并喹啉金屬錯合物、亞胺、二苯基乙烯、乙烯蔥、二胺基蔥、二胺基芞唑、吡喃、噻喃、聚次甲基、部花青、咪唑螯合化含氧化合物、喹吖啶酮、紅螢烯、芘系衍生物及螢光色素等，但不限於此。

電洞注入材料較佳者為具有傳輸電洞之能力，具有由陽極注入電洞的效果，對於發光層或發光材料具有優異之電洞注入效果，防止發光層所生激子往電子注入層或電子注入材料之移動，且薄膜之形成能力優異的化合物。具體而言例如有酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、卟啉衍生物、噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、二氫咪唑酮、咪唑二酮、吡唑

(25)

啉、吡啶酮、四氫咪唑、噁唑、噁二唑、脲、醯基脲、聚芳烷、萘、丁二烯、聯苯胺型三苯胺、苯乙烯胺型三苯胺、二胺型三苯胺等及其衍生物、以及聚乙烯基吡啶、聚矽烷、導電性高分子等之高分子材料，但不限於此。

這些電洞注入材料中，更具效果之電洞注入材料為芳族三級胺衍生物或酞菁衍生物。芳族三級胺衍生物之具體例有三苯胺、三甲苯胺、甲苯二苯胺、N，N'-二苯基-N，N'-(3-甲基苯基)-1，1'-聯苯基-4，4'-二胺、N，N，N'，N'-(4-甲基苯基)-1，1'-苯基-4，4'-二胺、N，N，N'，N'-(4-甲基苯基)-1，1'-聯苯基-4，4'-二胺、N，N'-二苯基-N，N'-二萘基-1，1'-聯苯基-4，4'-二胺、N，N'-(甲基苯基)-N，N'-(4-正丁基苯基)-菲-9，10-二胺、N，N-雙(4-二-4-甲苯胺基苯基)-4-苯基環己烷等，或具有這些芳族三級胺骨架之低聚物或聚合物，但不限於此。酞菁(Pc)衍生物之具體例有 H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc 等之酞菁衍生物及萘酞菁衍生物，但不限於此。

電子注入材料較佳者為具有傳輸電子之能力，具有由陰極注入電子之效果，對於發光層或發光材料具有優異之電子注入效果，防止發光層所產生之激子往電洞注入層移動，且薄膜形成能力優之化合物。具體而言有芴、蒽酮二甲烷、聯對苯醌、噻喃化二氧、噁唑、氧二氮茂、三唑、

(26)

咪唑、茚四酸、喹啉、亞苄基甲烷、蔥醌二甲烷、蔥酮等及該等之衍生物，但不限於此。

這些電子注入材料中，更具效果之電子注入材料係金屬錯合物或含氮五節環衍生物。金屬錯合物之具體例有8-羥基喹啉鋰、雙(8-羥基喹啉)鋅、雙(8-羥基喹啉)銅、雙(8-羥基喹啉)錳、參(8-羥基喹啉)鋁、參(2-甲基-8-羥基喹啉)鋁、參(8-羥基喹啉)鎳、雙(10-羥基苯并[h]喹啉)鉍、雙(10-羥基苯并[h]喹啉)鋅、雙(2-甲基-8-喹啉)氯鎳、雙(2-甲基-8-喹啉)(鄰甲酚)鎳、雙(2-甲基-8-喹啉)(1-萘酚)鋁、雙(2-甲基-8-喹啉)(2-萘酚)鎳等，但不限於此。

又，含氮五節環衍生物理想為噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑或三唑衍生物。具體而言，有2,5-雙(1-苯基)-1,3,4-噁唑、二甲基POPOP、2,5-雙(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-雙(1-苯基)-1,3,4-噁二唑、2-(4'-第三丁基苯基)-5-(4''-聯苯基)-1,3,4-噁二唑、2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、1,4-雙[2-(5-苯基氧二氮茂基)]苯、1,4-雙{[2-(5-苯基氧二氮茂)-4-第三丁基苯]、2-(4'-第三丁基苯基)-5-(4''-聯苯基)-1,3,4-噻二唑、2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-雙[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、2-(4'-第三丁基苯基)-5-(4''-聯苯基)-1,3,4-三唑、2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-三唑、1,4-雙[2-(5-苯基三唑基)]苯等，但不限於此。

又，將電子受容物質添加於電洞注入材料，而將電子供給性物質添加於電子注入材料中，也可提升電荷注入性

(27)

。適用於本發明之有機 EL 元件之陽極的導電性材料例如具有大於 4eV 之工作函數者，可使用碳、鋁、鈳、鐵、鈷、鎳、鎢、銀、金、鉑、鈀等及這些之合金，用於 ITO 基板、NESA 基板之氧化錫、氧化銦等之氧化金屬，以及聚噻吩或聚吡咯等之有機導電性樹脂。適用於陰極之導電性物質係具有工作函數低於 4eV 者，可使用鎂、鈣、錫、鉛、鈦、釷、鋰、鈹、鋳、鋁等及這些之合金，但不限於此。合金之代表例有鎂/銀、鎂/銦、鋰/鋁等，但不限於此。合金之比例係依據蒸鍍源之溫度、氣氛、真空度等選擇適當的比例。必要時，陽極及陰極可由二層以上層構成所形成。

本發明之有機 EL 元件在至少其中之一的電極與上述有機薄膜層間可具有無機化合物層。使用於無機化合物層之較佳無機化合物例如有鹼金屬氧化物、鹼土氧化物、稀土氧化物、鹼金屬鹵化物、鹼土鹵化物、稀土鹵化物、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、 LiO_x 、 LiON 、 TiO_x 、 TiON 、 TaO_x 、 TaON 、 TaN_x 、C 等各種氧化物、氮化物、氧化氮化物。特別是接觸陽極之層的成分例如 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、C 形成安定之注入界面層較理想。接觸陰極之層的成分理想為 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaF 。

本發明之有機 EL 元件爲了提高發光效率，其中至少一面在元件之發光波長範圍內爲充分透明較佳。而基板也

(28)

為透明較佳。

透明電極係使用上述導電性材料，以蒸鍍或濺鍍等方法設定以確保所定之透光性。發光面之電極之透光率設定為 10% 以上較佳。基板具有機械、熱強度，且具有透明性者，即無限制，例如有玻璃基板及透明樹脂膜。透明樹脂膜例如有聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯基縮丁醛、尼龍、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、聚氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺等。

本發明之有機 EL 元件為了提升對溫度、濕度、氣氛等之安定性，可於元件表面設置保護層，或用聚矽氧油、樹脂等保護元件整體。

本發明的有機 EL 元件各層之形成可用真空蒸鍍、濺鍍、電漿、離子佈植等乾式成膜法或旋轉塗佈、浸漬、流塗等濕式成膜法中任一方法。各層之膜厚無限，但須設定適當的膜厚。膜厚太厚時，為了得到一定之光輸出必須施加高電壓，發光效率變差。膜厚太薄時，會產生針孔等，即使施加電場也無法得到充分之發光亮度。通常合適之膜厚在 5nm ~ 10 μm 之範圍，10nm ~ 0.2 μm 之範圍更佳。

濕式成膜法係將形成各層之材料溶解或分散於乙醇、氯仿、四氫呋喃、二噁烷等適當之溶劑中，形成薄膜，該

(29)

溶劑可為其中任一種。又，為了提升任一層之成膜性、防止膜產生針孔等，可使用適當之樹脂或添加劑。可使用的樹脂例如有聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、纖維素等絕緣性樹脂及這些之共聚物、聚-N-乙烯基吡啶、聚矽烷等光導電性樹脂、聚噻吩、聚吡咯等之導電性樹脂。又，添加劑有抗氧化劑、紫外線吸收劑、可塑劑等。

如上述，有機 EL 元件之有機薄膜層使用由本發明之一般式 (1) 之化合物所構成之有機 EL 元件用材料，可得到色純度高、藍色發光之有機 EL 元件，此有機 EL 元件例如適用於電子照相感光體、壁掛式電視用平板顯示器等之平面發光體，影印機、列印機、液晶顯示器之背光或計數器等之光源、顯示板、標識燈、配件等。

【實施方式】

其次藉合實施例更詳細說明本發明，但是本發明不限於此等實施例。

化合物之三重態能及單態能係如下述所測定。

(1) 三重態能之測定

測定最低激發三重態能量位準 T1。換言之，測定試樣之熐光光譜 (10 微莫耳/公升 EPA (二乙醚：異戊烷：乙醇 = 5：5：2 容積比) 溶液，77K，石英容器，SPEX 公

(30)

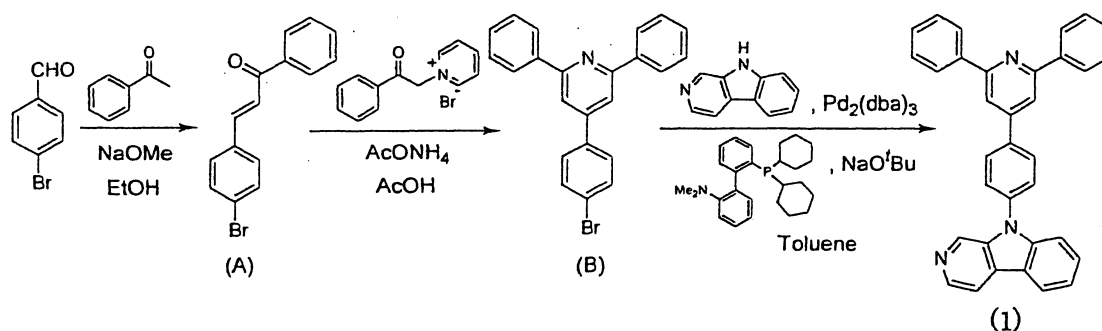
司 FLUOROLOG II)，求出對熾光光譜短波長側之上升的連線與橫軸之交點的波長（發光端）。將該波長換算成能量值。

（2）單態能（單態能隙）之測定

測定激發單態能隙之值。換言之，使用日立公司製紫外可見光吸光計測定試樣之甲苯溶液（ 10^{-5} 莫耳/公升）之吸收光譜。求出對光譜長波長側之上升的連線與橫軸之交點的波長（吸收端）。將該波長換算成能量值。

合成例 1（化合物（1）之合成）

化合物（A1）之合成路徑如下。



（1）合成中間體（A）之合成

將 4-溴苯醛 15.0 g（81mmol）、苯乙酮 9.7 g（81mmol）溶解於乙醇 300 毫升中，添加 28% 甲氧基鈉甲醇溶液 16.6 毫升（81mmol），室溫下攪拌 9 小時。反應結束後，將析出之結晶過濾，以乙醇清洗得到合成中間體（A）19.6 g（收率 84%）。

(31)

(2) 合成中間體 (B) 之合成

將中間體 (A) 9.0 g (31 mmol)、苯醯甲基吡啶鎘溴化物 8.7 g (31 mmol)、醋酸銨 19.3 g (250 mmol) 懸浮於醋酸 27 毫升中，加熱回流 12 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加甲苯、水，形成二層分離後，依序以 10% 氫氧化鈉水溶液、飽和食鹽水清洗有機層，以無水硫酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後，添加乙醇 27 毫升，過濾析出之結晶後，以乙醇清洗，得到合成中間體 (B) 10.6 g (收率 88%)。

(3) 化合物 (1) 之合成

合成中間體 (B) 3.0 g (8 mmol)、 β -吡啶 1.4 g (8 mmol)、三(二苯亞甲基丙酮)二鈹 0.18 g (0.2 mmol)、2-二環己基膦-2'-(N,N-二甲基胺基)聯苯 0.23 g (0.6 mmol)、第三丁氧基鈉 1.0 g (11 mmol) 懸浮於甲苯 15 ml 中，氬氣氛下，加熱回流 20 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加二氯甲烷、水，形成二層分離後，用水清洗，以無水硫酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後，使用矽膠柱色譜純化，得到結晶 1.7 g (收率 46%)。

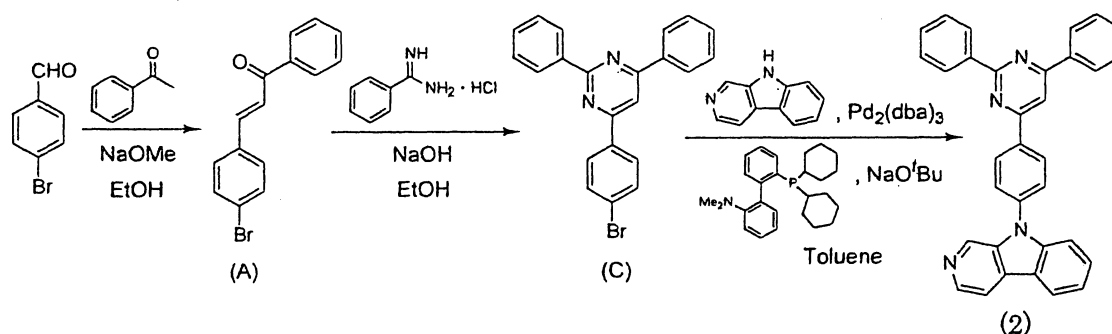
製得之結晶經 90 MHz ^1H -NMR 及 FD-MS (電場去離子化質量分析) 確認為目的物。FD-MS 之測定結果如下。

FD-MS, calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_3=473$, found, $m/z=473$ (M^+ , 100)

(32)

合成例 (2) (化合物 (2) 之合成)

化合物 (2) 之合成路徑如下。



(1) 合成中間體 (C) 之合成

將 4-溴苯醛 15.0 g (81 mmol)、合成中間體 (A) 10.0 g (35 mmol)、苯甲鹽酸鹽 5.5 g (35 mmol) 懸浮於乙醇 75 毫升中，添加氫氧化鈉 2.8 g (70 mmol)，加熱回流 18 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加水 50 毫升，攪拌 1 小時後，過濾析出之結晶後，以乙醇清洗，得到合成中間體 (C) 8.2 g (收率 61%)。

(2) 化合物 (2) 之合成

化合物 (2) 係除了使用合成中間體 (C) 取代合成中間體 (B) 外，其餘與上述合成例 1 相同之操作得到結晶 1.8 g (收率 45%)。

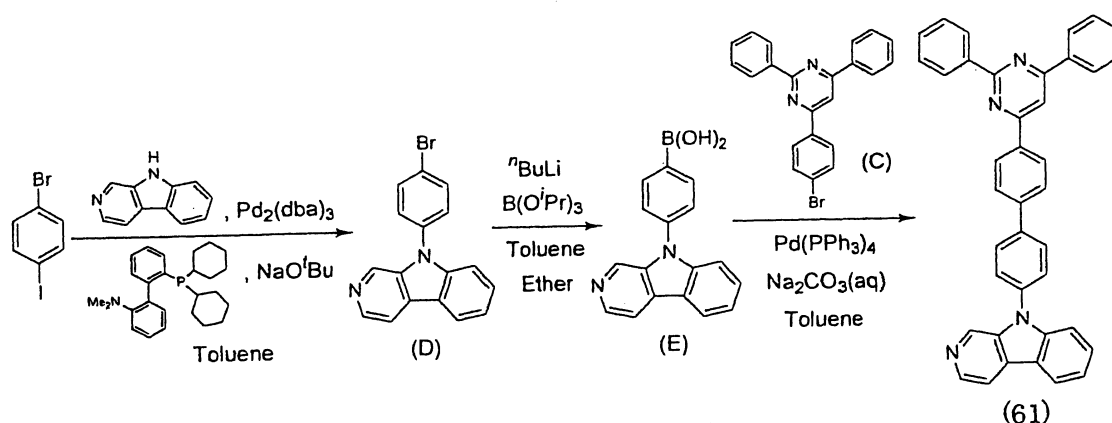
製得之結晶以 90 MHz ^1H -NMR、FD-MS 確認為目的化合物。又，FD-MS 之測定結果如下。

(33)

FD-MS, calcd for $C_{33}H_{22}N_4=474$, found, $m/z=474$ (M^+ , 100)

合成例 3 (化合物 (61) 之合成)

化合物 (61) 之合成路徑如下。



(1) 合成中間體 (D) 之合成

將 4-溴碘苯 25.4 g (90 mmol)、 β -咔啉 10.1 g (60 mmol)、三(二苯亞甲基丙酮)二鈀 0.55 g (0.6 mmol)、2-二環己基磷-2'-(N,N-二甲基胺基)聯苯 0.71 g (1.8 mmol)、第三丁氧基鈉 8.1 g (84 mmol) 懸浮於甲苯 60 ml 中，氬氣氛下，加熱回流 20 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加水形成二層分離後，用水清洗，以無水硫酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後，使用矽膠柱色譜純化，得到結晶 11.4 g (收率 59%)。

(2) 合成中間體 (E) 之合成

將合成中間體 (D) 8.1 g (25 mmol) 溶解於甲苯 50 ml、醚 50 ml 中，氬氣氛下，在 $-40^\circ C$ 狀態下添加正丁基鋰已

(34)

烷溶液 (1.6M) 21ml (32mmol)，以 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 狀態下攪拌 1 小時。接著將反應溶液冷卻至 -70°C ，將硼酸三異丙酯 17ml (74mmol) 稀釋成醚 25ml 之溶液滴下，在 -70°C 下攪拌 1 小時後，升溫至室溫攪拌 6 小時。再將 5% 鹽酸 70ml 滴入反應溶液後，室溫下攪拌 45 分鐘。將反應溶液二層分離後，有機層以飽和食鹽水清洗，再以無水硫酸鈉乾燥。有機溶媒減壓蒸餾至五分之一左右，將析出之結晶過濾後，依序以甲苯-正己烷混合溶媒、正己烷清洗，得到合成中間體 (E) 3.2g (收率 45%)。

(3) 化合物 (61) 之合成

將合成中間體 (C) 2.7g (6.9mmol)、合成中間體 (E) 2.0g (6.9mmol)、四(三苯基磷)鈰 2.2g (0.14mmol) 懸浮於 1, 2-二甲氧基乙烷 21ml 中，添加將碳酸鈉 2.2g (21mmol) 溶解於 11ml 之水的溶液，加熱回流 9 小時。將反應溶液二層分離後，有機層以飽和食鹽水清洗，再以無水硫酸鈉乾燥。有機溶媒減壓蒸餾去後，添加醋酸乙酯 12ml，將析出之結晶過濾後，以醋酸乙酯清洗，得到結晶 2.7g (收率 72%)。

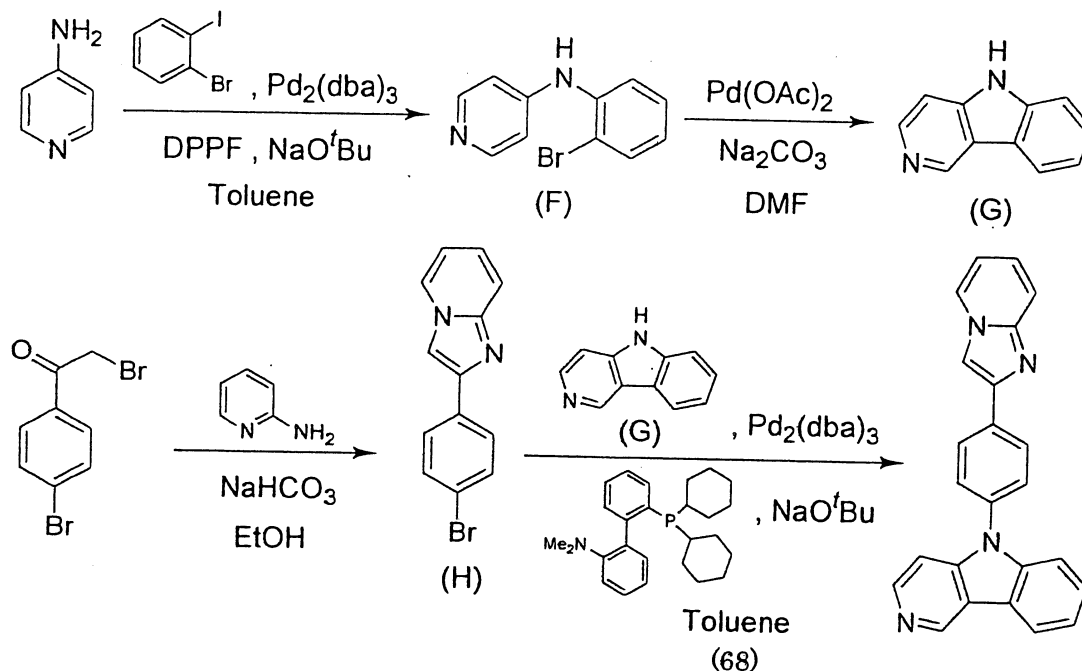
製得之結晶以 $90\text{MHz } ^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS 確認爲目的物。又，FD-MS 之測定結果如下。

FD-MS, calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4=550$, found, $m/z=550$ (M^+ , 100)

合成例 4 (化合物 (68) 之合成)

(35)

化合物 (68) 之合成路徑如下。



(1) 合成中間體 (F) 之合成

將胺基吡啶 7.9 g (84 mmol)、2-溴碘苯 25.0 g (88 mmol)、三(二苯亞甲基丙酮)二鈀 1.5 g (1.6 mmol)、1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵 1.8 g (3.2 mmol)、第三丁氧基鈉 11.3 g (118 mmol) 懸浮於甲苯 210 ml 中，氬氣氛下，加熱回流 19 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加水形成二層分離後，用水清洗，以無水硫酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後，添加乙醇 50 ml，將析出之結晶過濾後，以乙醇清洗，得到合成中間體 (F) 20.5 g (收率 98%)。

(2) 合成中間體 (G) 之合成

將合成中間體 (F) 10.0 g (40 mmol)、醋酸鈀 0.9 g

(36)

(4.0mmol)、碳酸鈉 5.9g (56mmol) 懸浮於 N,N-二甲基甲醯胺 80ml 中，氬氣氛下，加熱回流 18 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加醋酸乙酯、水形成二層分離後，依序使用水、飽和食鹽水清洗，以無水硫酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後，由甲苯進行再結晶，將析出之結晶過濾，以甲苯清洗，得到合成中間體 (G) 4.4g (收率 66%)。

(3) 合成中間體 (H) 之合成

將 2,4'-二溴苯乙酮 15.0g (54mmol)、2-氨基吡啶 5.2g (55mmol) 懸浮於乙醇 100ml 中，添加碳酸氫鈉 7.0g (83mmol)、加熱回流 9 小時。反應溶液冷卻至室溫，將析出之結晶過濾後，依序以水、乙醇清洗，得到合成中間體 (H) 12.5g (收率 85%)。

(4) 化合物 (68) 之合成

化合物 (68) 係除了使用合成中間體 (H) 取代合成中間體 (B)，使用合成中間體 (G) 取代 β -吡啶外，其餘與上述合成例 1 之 (3) 相同之操作得到結晶 1.8g (收率 49%)。

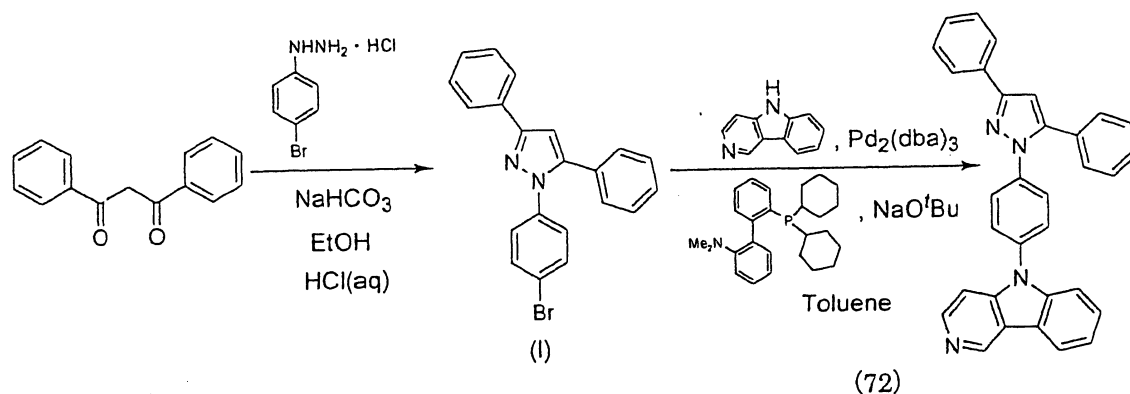
製得之結晶以 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS 確認爲目的物。又，FD-MS 之測定結果如下。

FD-MS, calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4=360$, found, $m/z=360$ (M^+ , 100)

合成例 5 (化合物 (72) 之合成)

(37)

化合物 (72) 之合成路徑如下。



(1) 合成中間體 (I) 之合成

將 4-溴苯基肼鹽酸鹽 5.0 g (22mmol)、碳酸氫鈉 1.9 g (22mmol) 懸浮於乙醇 100 毫升中，攪拌 1 小時後，添加二苯醯甲烷 5.0 g (22mmol)，加熱回流 8 小時。接著添加濃鹽酸 2ml (23mmol)，加熱回流 12 小時。反應溶液冷卻至室溫，添加 30% 氫氧化鈉水溶液 2.3ml (23mmol)、水 52ml，攪拌 1 小時後，將析出之結晶過濾後，以乙醇清洗，得到合成中間體 (I) 7.6 g (收率為定量)。

(2) 化合物 (72) 之合成

化合物 (72) 係除了使用合成中間體 (I) 取代合成中間體 (B) 外，其餘與上述合成例 1 之 (3) 相同之操作得到結晶 1.8 g (收率 46%)。

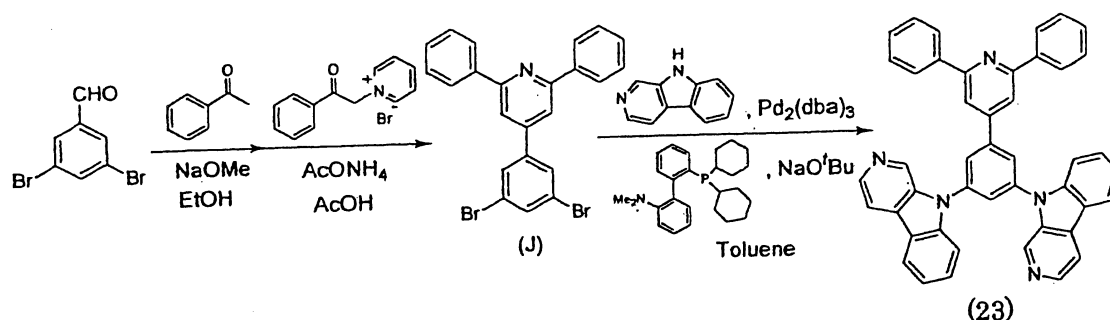
製得之結晶以 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS 確認爲目的物。又，FD-MS 之測定結果如下。

(38)

FD-MS, calcd for $C_{32}H_{22}N_4=462$, found, $m/z=462$ (M^+ , 100)

合成例 6 (化合物 (23) 之合成)

化合物 (23) 之合成路徑如下。



除了使用 3, 5-二溴苯醛取代上述合成例 1 之 (1) 之 4-溴苯醛外, 其餘同合成例 (1)、(2) 操作合成之合成中間體 (J) 2.5 g (5 mmol)、 β -咔啉 1.0 g (6 mmol)、三(二苯亞甲基丙酮)二鈀 0.18 g (0.2 mmol)、2-二環己基膦-2'-(N, N-二甲基胺基)聯苯 0.23 g (0.6 mmol)、第三丁氧基鈉 1.0 g (11 mmol) 懸浮於甲苯 15 ml 中, 氬氣氛下, 加熱回流 20 小時。反應溶液冷卻至室溫, 添加二氯甲烷、水, 形成二層分離後, 使用水清洗, 以無水硫酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後, 將蒸餾殘渣懸浮於甲苯 15 ml 中, 添加三(二苯亞甲基丙酮)二鈀 0.18 g (0.2 mmol)、2-二環己基膦-2'-(N, N-二甲基胺基)聯苯 0.23 g (0.6 mmol)、第三丁氧基鈉 1.0 g (11 mmol), 氬氣氛下, 加熱回流 20 小時。反應溶液冷卻至室溫, 添加二氯甲烷、水, 形成二層分離後, 使用水清洗, 以無水硫

(39)

酸鈉乾燥。減壓餾去有機溶劑後，使用矽膠柱色譜純化，得到結晶 1.7g（收率 53%）。

製得之結晶經 90MHz ^1H -NMR 及 FD-MS（電場去離子化質量分析）確認爲目的物。FD-MS 之測定結果如下。

FD-MS, calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}_5=639$, found, $m/z=639$ (M^+ , 100)

實施例 1（有機 EL 元件之製造）

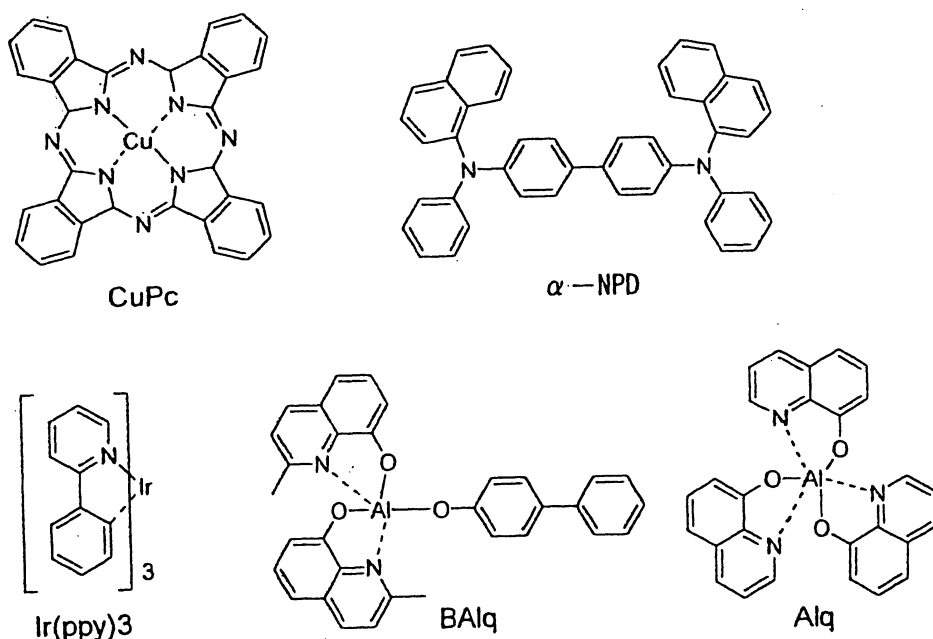
將 25mm×75mm×0.7mm 厚之含有 ITO 透明電極之玻璃基板（ZIOMATIC 公司製）在異丙醇中進行超音波清洗 5 分鐘後，以 UV 臭氧清洗 30 分鐘。將清洗後之含有透明電極的玻璃基板安裝於真空蒸鍍裝置之基板架上，首先在形成透明電極之面上形成膜厚 10 奈米之下述銅酞菁膜（以下簡稱爲「CuPc 膜」），以覆蓋上述透明電極。此 CuPc 膜具有電洞注入層的功能。其次，在該 CuPc 膜上形成膜厚 30 奈米之下述 4, 4'-雙〔N-（1-萘基）-N-苯基胺基〕聯苯膜（以下簡稱爲「 α -NPD 膜」）。該 α -NPD 膜具有電洞傳輸層之功能。該 α -NPD 膜上蒸鍍膜厚 30 奈米之上述化合物（1）作爲主材料，形成發光層膜。同時添加磷光發光性之 Ir 金屬錯合物摻雜劑之下述三（2-苯基吡啶）Ir（以下簡稱「Ir（ppy）₃」）。發光層中之 Ir（ppy）₃ 之濃度爲 5 重量%。該膜具有發光層之功能。於此膜上形成膜厚 10 奈米之（1, 1'-聯苯基）-4-羥酸酯）雙（2-甲基-8-喹啉醇）鋁膜（以下稱爲「BAIq 膜」）。此

(40)

BAIq 膜具有電洞障壁層的功能。然後此膜上再形成膜厚 40 奈米之下述 8-羥基喹啉之鋁錯合物膜（以下稱為「Alq 膜」）。此 Alq 膜具有電子注入層的功能。然後蒸鍍厚度 0.2 奈米之鹵化鹼金屬 LiF，接著蒸鍍 150 奈米厚度之鋁。此 Al/LiF 作為陰極。如上述製作有機 EL 發光元件。

以上述（1）及（2）之測定方法測定發光層所使用之主材料之三重態能及單態能，結果如表 1 所示。

此元件進行通電試驗，以電壓 5.2V、電流密度 0.26 mA/cm^2 可得到 99 cd/m^2 之綠色發光，色度座標為（0.32，0.62），效率為 38.6 cd/A 。這些結果如表 1 所示。



實施例 2 及 3

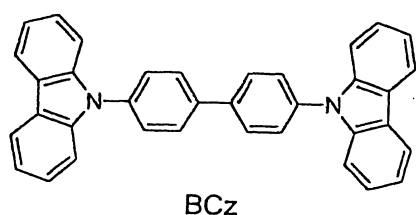
除了使用表 1 之化合物取代實施例 1 之化合物（1）外，同樣製作有機 EL 元件，同樣測定三重態能及單態能

(41)

、電壓、電流密度、亮度、發光效率、色度，結果如表 1 所示。

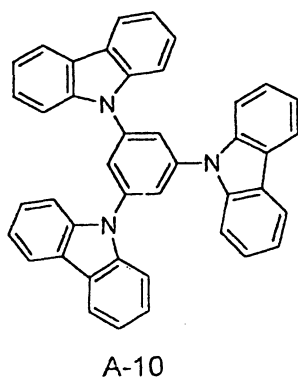
比較例 1

除了使用下述化合物 (BCz) 取代實施例 1 之化合物 (1) 外，同樣製作有機 EL 元件，同樣測定三重態能及單態能、電壓、電流密度、亮度、發光效率、色度，結果如表 1 所示。



比較例 2

除了使用美國專利公報 US2002-28329 號說明書所記載之下述化合物 (A-10) 取代實施例 1 之化合物 (1) 外，同樣製作有機 EL 元件，與實施例 1 同樣進行特性評價。這些結果如表 1 所示。



(42)

表 1

	發光層 之主材料	三重態能	單態能	電壓	電流密度	發光亮度	發光效率	色度座標	發光色
		(eV)	(eV)	(V)	(mA/cm ²)	(cd/m ²)	(cd/A)	(x,y)	
實施例1	(1)	2.8	3.4	5.2	0.26	99	38.6	(0.32,0.62)	綠
實施例2	(61)	2.6	3.3	5.5	0.24	102	42.8	(0.32,0.61)	綠
實施例3	(68)	2.7	3.5	5.6	0.27	100	37.2	(0.32,0.61)	綠
比較例1	(BCz)	2.8	3.6	5.4	0.31	101	32.6	(0.32,0.61)	綠
比較例2	(A-10)	3.1	3.7	5.9	0.32	100	31.8	(0.32,0.61)	綠

如表 1 所示，相對於比較例 1、2 之習知化合物（BCz、A-10），使用本發明之化合物的有機 EL 元件可得到高效率之綠色發光。本發明之有機 EL 元件用材料因能隙較寬，因此，可將能隙寬之發光性分子混合於發光層中產生發光。

實施例 4

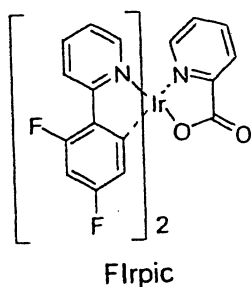
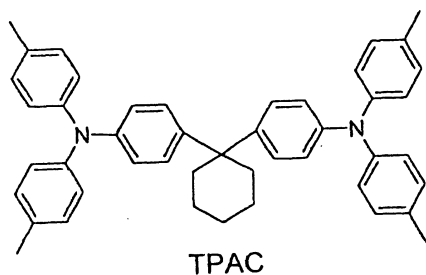
將 25mm×75mm×0.7mm 厚之含有 ITO 透明電極之玻璃基板（ZIOMATIC 公司製）在異丙醇中進行超音波清洗 5 分鐘後，以 UV 臭氧清洗 30 分鐘。將清洗後之含有透明電極的玻璃基板安裝於真空蒸鍍裝置之基板架上，首先在形成透明電極之面上形成膜厚 10 奈米之下述銅酞菁膜（CuPc 膜），以覆蓋上述透明電極。此 CuPc 膜具有電洞注入層的功能。其次，在該 CuPc 膜上形成膜厚 30 奈米之 1,1'-雙〔4-N,N-二（對甲苯基）胺基苯基〕環己烷膜（以下簡稱為「TPAC 膜」）。該 TPAC 膜具有電洞傳輸層之功能。該 TPAC 膜上蒸鍍膜厚 30 奈米之上述化合物（1）形成發光層膜。同時添加磷光發光性之 Ir 金屬錯合物

(43)

摻雜劑之 Ir 雙〔(4,6-二氟苯基)-吡啶-N, C^{2'}〕皮考啉酸酯(以下稱為「FIrpic」)。發光層中之 FIrpic 之濃度為 7 重量%。該膜具有發光層之功能。於該膜上形成厚 30 奈米之 Alq 膜。此 Alq 膜具有電子注入層的功能。然後蒸鍍厚度 0.2 奈米之鹵化鹼金屬 LiF, 接著蒸鍍 150 奈米厚度之鋁。該 Al/LiF 作為陰極。如此製作有機 EL 發光元件。

以上述(1)及(2)之測定方法測定發光層所使用之主材料之三重態能及單態能, 結果如表 1 所示。

此元件進行通電試驗, 以電壓 6.4V、電流密度 0.65mA/cm² 可得到 101cd/m² 之綠色發光, 色度座標為(0.17, 0.39), 效率為 15.6cd/A。這些結果如表 1 所示。



實施例 5 及 6

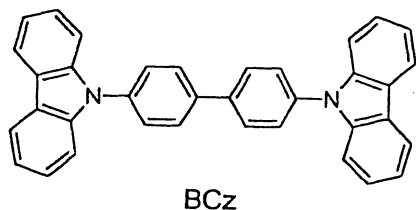
除了使用表 2 之化合物取代實施例 4 之化合物(1)

(44)

外，同樣製作有機 EL 元件，同樣測定三重態能及單態能、電壓、電流密度、亮度、發光效率、色度，結果如表 2 所示。

比較例 3

除了使用上述化合物 (BCz) 取代實施例 4 之化合物 (1) 外，同樣製作有機 EL 元件，同樣測定三重態能及單態能、電壓、電流密度、亮度、發光效率、色度，結果如表 2 所示。



比較例 4

除了使用上述化合物 (α -NPD) 取代比較例 3 之電洞傳輸層之化合物 (TPAC)，再使用上述化合物 (BALq) 取代比較例 3 之電子注入層之化合物 (Alq) 外，同樣製作有機 EL 元件，同樣測定三重態能及單態能、電壓、電流密度、亮度、發光效率、色度，結果如表 2 所示。

表 2

	發光層 之主材料	三重態能	單態能	電壓	電流密度	發光亮度	發光效率	色度座標	發光色
		(eV)	(eV)	(V)	(mA/cm ²)	(cd/m ²)	(cd/A)	(x,y)	
實施例4	(1)	2.8	3.4	6.4	0.65	101	15.6	(0.17,0.39)	藍
實施例5	(2)	2.8	3.4	6.8	0.57	103	18.2	(0.18,0.39)	藍
實施例6	(3)	2.7	3.2	6.9	0.73	97	13.3	(0.18,0.39)	藍
比較例3	(BCz)	2.8	3.6	7.8	1.70	98	5.8	(0.16,0.37)	藍
比較例4	(BCz)	2.8	3.6	7.6	1.09	99	9.2	(0.17,0.37)	藍

(45)

如表 2 所示，相對於比較例 3、4 之習知化合物（BCz、A-10），使用本發明之化合物的有機 EL 元件可得到低電壓驅動。且高效率之藍色發光。本發明之有機 EL 元件用材料因能隙較寬，因此，可將能隙寬之發光性分子混合於發光層中產生發光。

（產業上之利用性）

如上述詳細說明，利用由本發明之一般式（1）表示之化合物所構成之有機電致發光元件用材料時，利用磷光性之發光，可得到低電壓、高發光效率之有機電致發光元件。因此，本發明之有機電致發光元件非常適合作為各種電子機器之光源等使用。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：有機電致發光元件用材料及使用其之
有機電致發光元件

本發明係含有特定結構之含氮縮合環結構之化合物所構成之有機電致發光（EL）元件用材料及，於陰極與陽極間挾著由一層或多層所構成之有機薄膜層的有機 EL 元件，該有機薄膜層之至少一層含有前述有機 EL 元件用材料之有機 EL 元件。可提供利用磷光性之發光，高發光效率、長壽命之有機 EL 元件的有機 EL 元件用材料及使用該材料之有機 EL 元件。

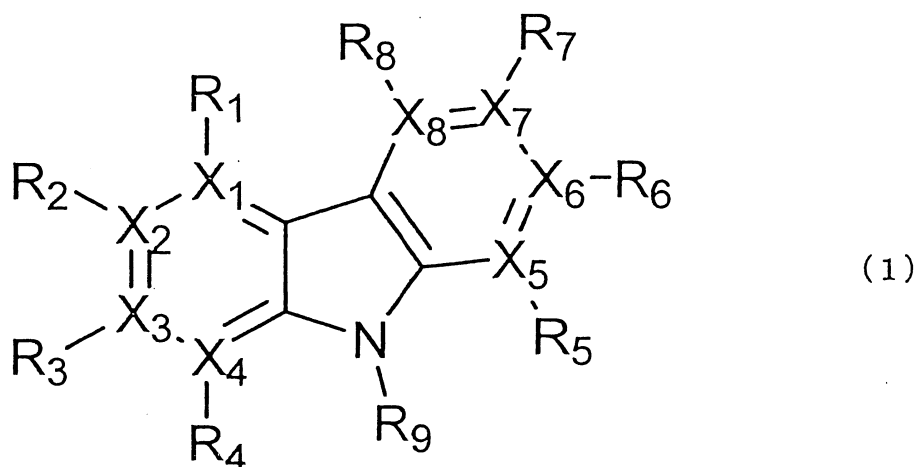
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種有機電致發光元件用材料，其特徵係以下述一般式（1）表示之化合物所構成，



（式中， $X_1 \sim X_8$ 係分別為碳原子或氮原子，至少一個為氮原子， $X_1 \sim X_8$ 其中之一為碳原子時，該碳原子所鍵結之 $R_1 \sim R_8$ 分別表示取代基，此時相鄰之 $R_1 \sim R_8$ 可互相鍵結形成環， $X_1 \sim X_8$ 其中之一為氮原子時，該氮原子所鍵結之 $R_1 \sim R_8$ 分別表示非共有電子對， R_9 為取代基）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用材料，其中 $R_1 \sim R_9$ 係分別以 -L 或 -L-Y 表示，

（L 為氫原子、取代或非取代之碳數 6~40 之芳基、取代或非取代之碳數 2~40 之雜環基、取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈或枝鏈之烷基、取代或非取代之碳數 6~40 之環烷基、取代或非取代之碳數 2~40 之胺基、取代或非取代之碳數 1~40 之直鏈或枝鏈之烷氧基、鹵原子、硝基、或取代或非取代之碳數 6~40 之伸芳基、取代或非取

(2)

代之碳數 2~40 之 2 價之雜環基、取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈或枝鏈之伸烷基、取代或非取代之碳數 6~40 之伸環烷基，

Y 為氫原子、取代或非取代之碳數 6~40 之芳基、取代或非取代之碳數 2~40 之雜環基、取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈或枝鏈之烷基、取代或非取代之碳數 6~40 之環烷基、取代或非取代之碳數 2~40 之胺基、取代或非取代之碳數 1~40 之直鏈或枝鏈之烷氧基、鹵原子或硝基)。

3.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用材料，其中 $X_1 \sim X_8$ 中 1~3 個為氮原子，其餘為碳原子。

4.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用材料，其中 $X_1 \sim X_8$ 中 X_3 及 / 或 X_6 為氮原子，其餘為碳原子。

5.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用材料，其中 $R_1 \sim R_8$ 中至少一個為 β -腈基。

6.如申請專利範圍第 2 項之有機電致發光元件用材料，其中 L 及 / 或 Y 為 β -腈基。

7.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用材料，其中三重態能隙為 2.5~3.3 eV。

8.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用材料，其中單態能隙為 2.8~3.8 eV。

9.一種有機電致發光元件，其係於陰極與陽極間挾著由至少含有發光層之一層或多層所構成之有機薄膜層的有機電致發光元件，其特徵係該有機薄膜層之至少一層含有

(3)

申請專利範圍第1項之有機電致發光元件用材料。

10.一種有機電致發光元件，其係於陰極與陽極間挾著由至少含有發光層之一層或多層所構成之有機薄膜層的有機電致發光元件，其特徵係該發光層含有申請專利範圍第1項之有機電致發光元件用材料。

11.一種有機電致發光元件，其係於陰極與陽極間挾著由至少含有一層或多層所構成之有機薄膜層的有機電致發光元件，其特徵係該電子傳輸層及/或電子注入層含有申請專利範圍第1項之有機電致發光元件用材料。

12.一種有機電致發光元件，其係於陰極與陽極間挾著由至少含有一層或多層所構成之有機薄膜層的有機電致發光元件，其特徵係該電洞傳輸層及/或電洞注入層含有申請專利範圍第1項之有機電致發光元件用材料。

13.如申請專利範圍第9～12項中任一項之有機電致發光元件，其中該有機電致發光元件用材料為有機主材料。

14.如申請專利範圍第9～12項中任一項之有機電致發光元件，其中至少其中之一的電極與該有機薄膜層間具有無機化合物層。

15.如申請專利範圍第9～12項中任一項之有機電致發光元件，其中該有機薄膜層含有熐光性化合物。

16.如申請專利範圍第9～12項中任一項之有機電致發光元件，其係產生藍色發光。

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：