

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

C07D403/10

H05B 33/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410083977.0

[43] 公开日 2005 年 5 月 18 日

[11] 公开号 CN 1616592A

[22] 申请日 2004. 10. 13

[21] 申请号 200410083977.0

[30] 优先权

[32] 2003. 10. 28 [33] JP [31] 2003 - 368155

[71] 申请人 广濑工程股份有限公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 仲矢忠雄 松本良二

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

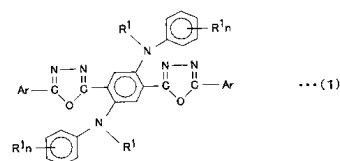
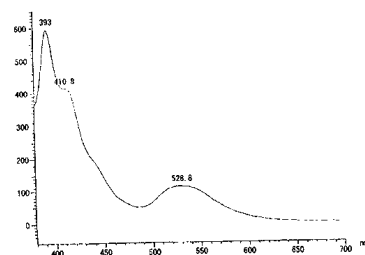
代理人 王学强

权利要求书 6 页 说明书 27 页 附图 8 页

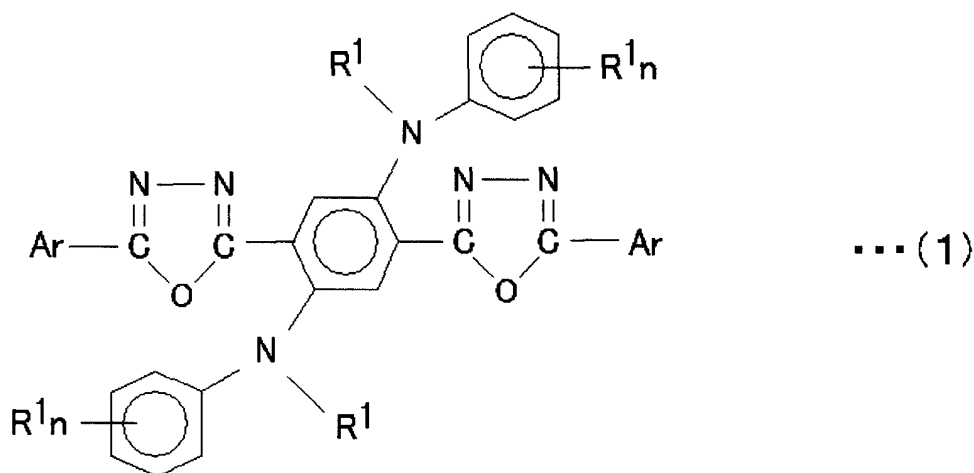
[54] 发明名称 白色发光化合物及其制造方法、以及使用该化合物的发光元件

[57] 摘要

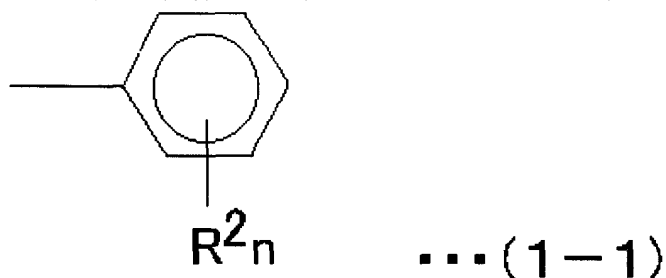
本发明公开一种可发白光的、可利用于如有机 EL 元件等的、本身为单纯化合物的白色发光化合物、其制造方法以及利用该化合物的白色发光元件。实现本发明的第一方案在于白色发光化合物，其特征在于具有如式(1)所示构造。



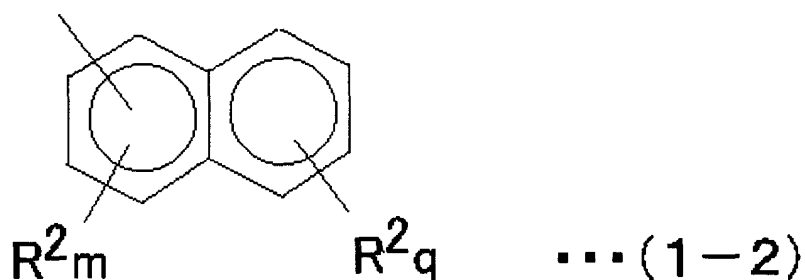
1.一种白色发光化合物，其特征在于具有如下式(1)所示构造：



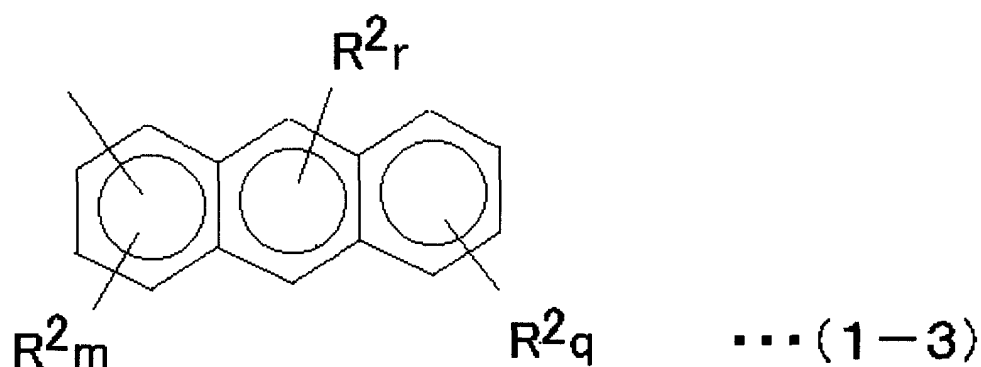
式(1)中 R^1 代表含有氢原子、氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基、烷氧基或芳基；Ar代表如下式(1-1)~(1-6)所示的芳基，另外，n代表1~5的整数，且其中一个苯环带有 R^1 的个数与另一个苯环带有 R^1 的个数相等，另外，结合于其中一个氮原子上的 R^1 与结合于另一个氮原子上的 R^1 相同；结合于其中一个苯环上的 R^1 与结合于另一个苯环上的 R^1 相同；而且，结合于其中一个恶二唑环上的Ar与结合于另一个恶二唑环上的Ar相同；结合于氮原子上的 R^1 与结合于苯环上的 R^1 可以相同、也可以不相同；



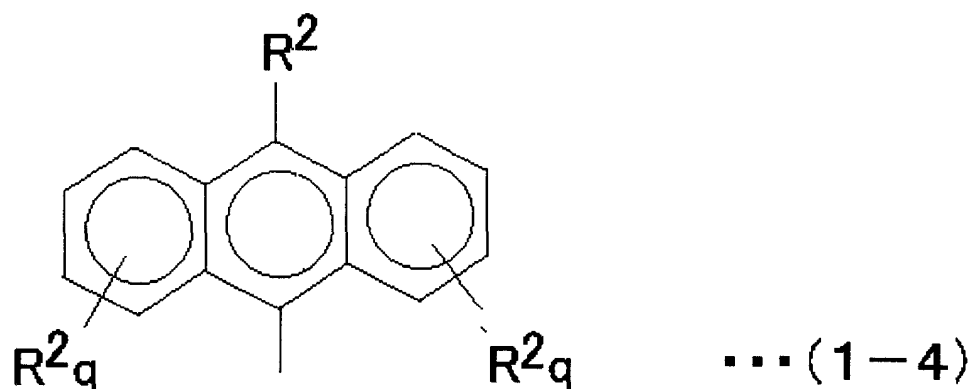
其中，式(1-1)中 R^2 代表含有氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基或氢原子，另外，n代表与上述相同的意义；



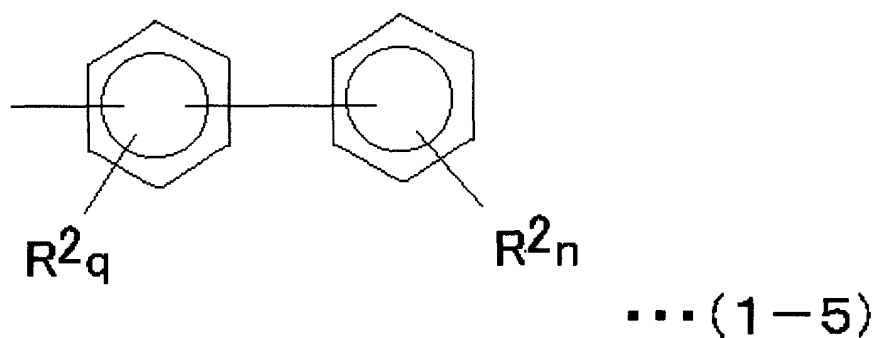
其中，式(1-2)中 R^2 代表与上述相同的意义， m 表示1~3的整数， q 表示1~4的整数；另外，与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同；



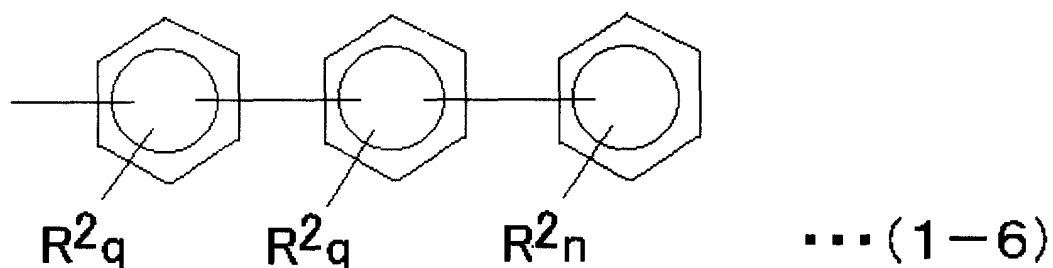
其中，式(1-3)中 R^2 、 m 及 q 代表与上述相同的意义， r 代表1或者2的整数，另外，与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同；



其中，式(1-4)中， R^2 及 q 代表与上述相同的意义，另外，与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同；



其中，式(1-5)中， R^2 、 n 及 q 代表与上述相同的意义，另外，与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同；

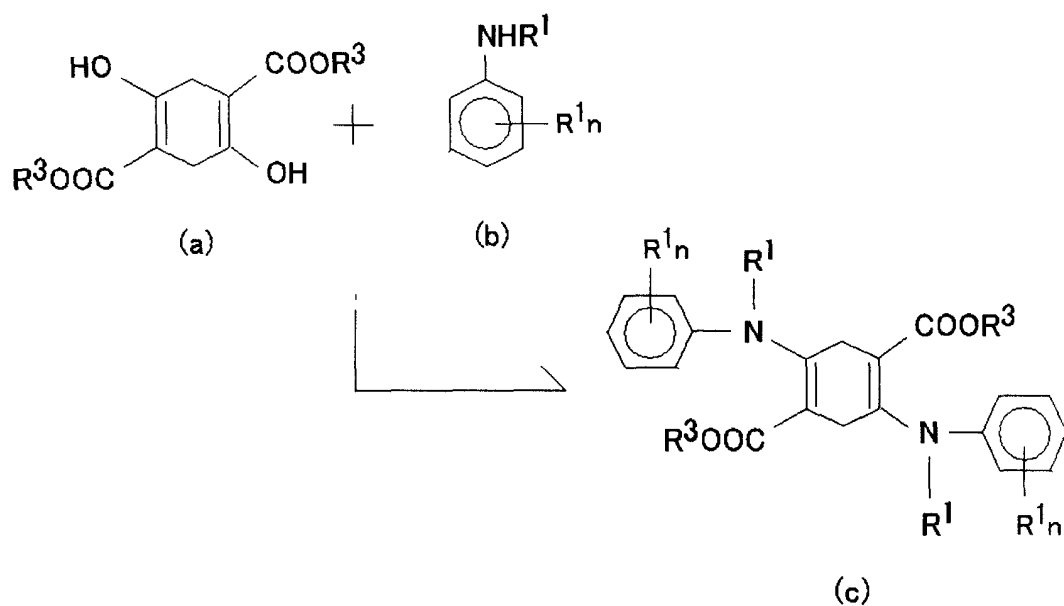


其中，式(1-6)中， R^2 、 n 及 q 代表与上述相同的意义，另外，与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同。

2.一种白色发光化合物的制造方法，其特征在于：

按照下述反应式1，

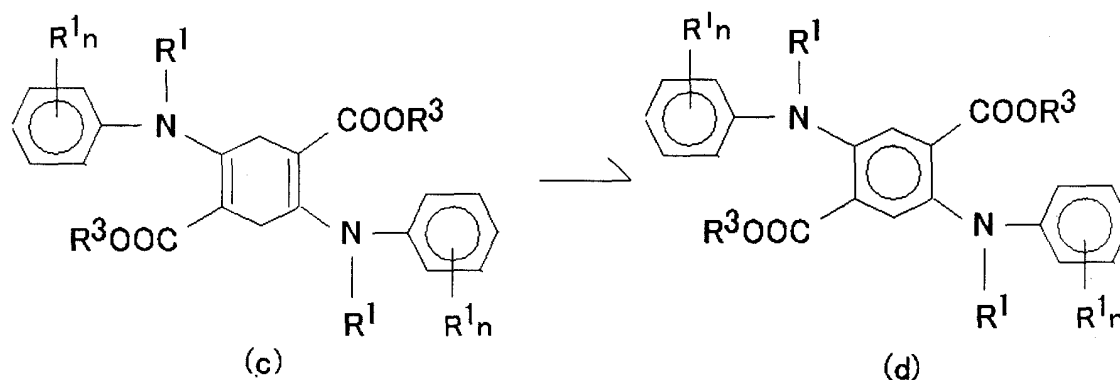
反应式1



通过在一溶剂中加热1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a), 其中化合物(a)中 R^3 代表烷基与苯胺衍生物(b), 其中化合物(b)中 R^1 及n同上述权利要求1中所述, 以水的形式脱去1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a)中含有的羟基及苯胺衍生物(b)中氮原子上的氢原子, 合成化合物(c);

其后, 按照如下反应式2,

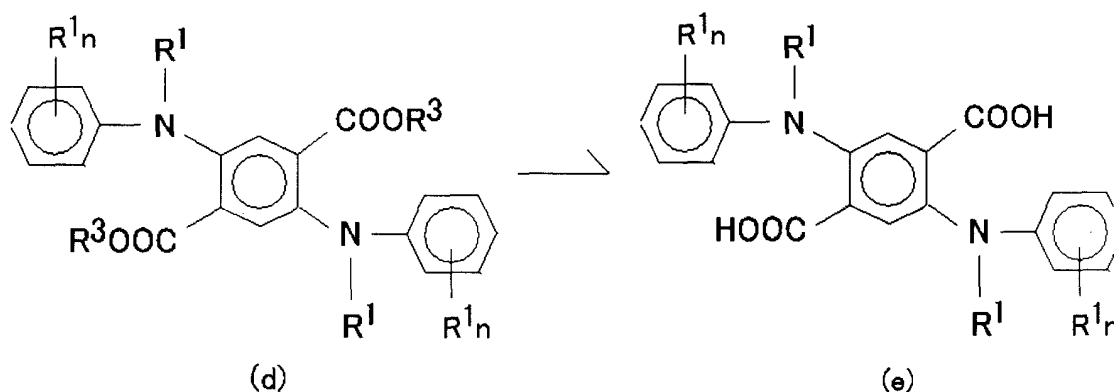
反应式2



通过使用脱氢催化剂、在溶剂中加热化合物(c), 使其发生脱氢反应, 合成化合物(d);

其后, 按照反应式3,

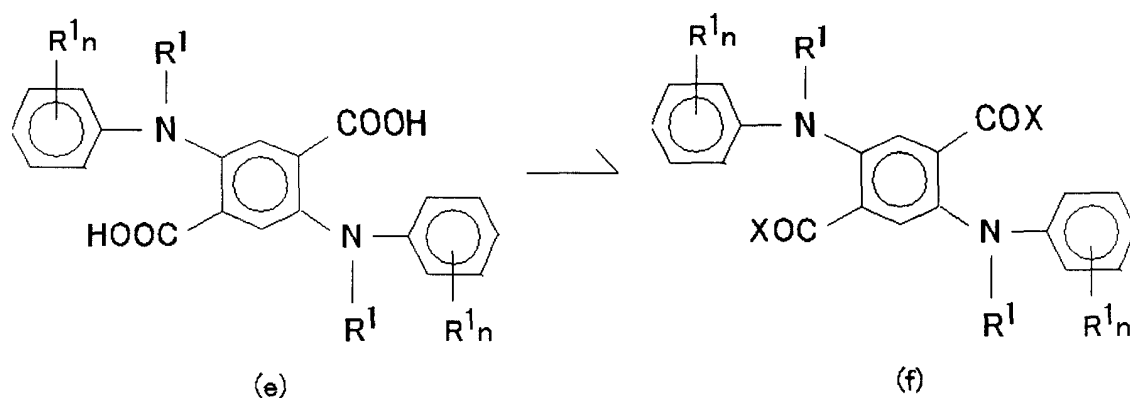
反应式3



通过在溶剂中加热化合物(d), 以氢原子置换 R^3 , 合成二羧酸化合物(e);

按照如下反应式4,

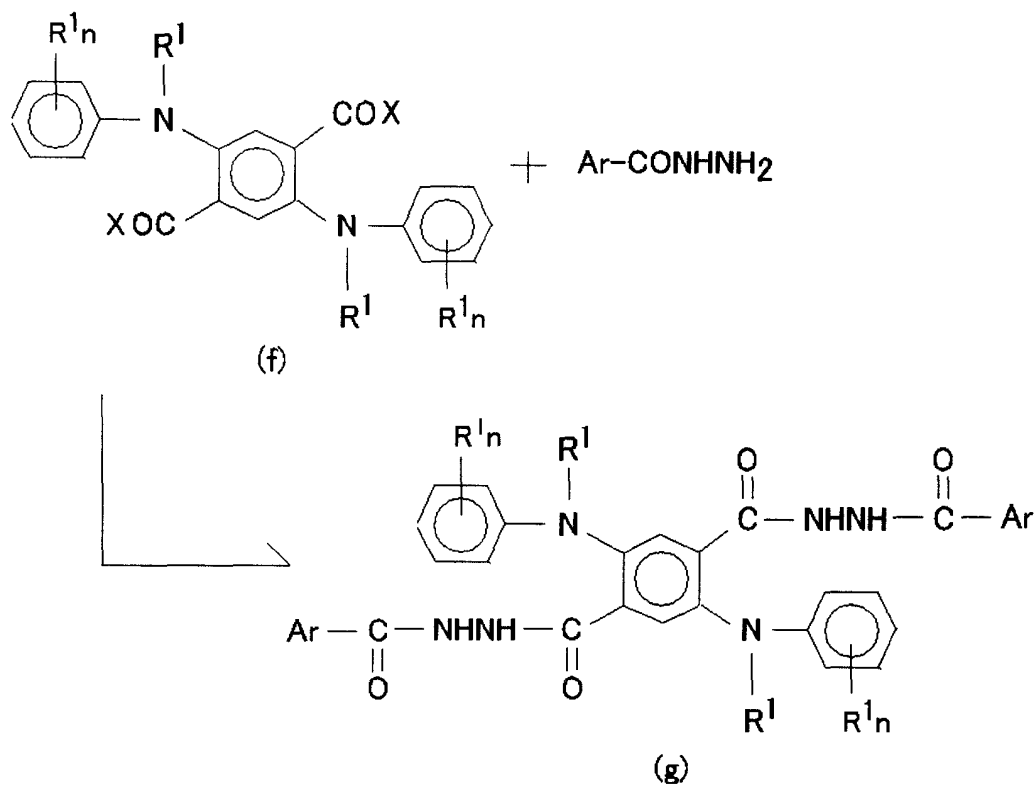
反应式 4



通过使用卤化剂、在溶剂中加热二羧酸化合物(e)，以卤素原子置换羧基中的羟基，合成酰胺基卤化合物(f)；

按照如下反应式5，

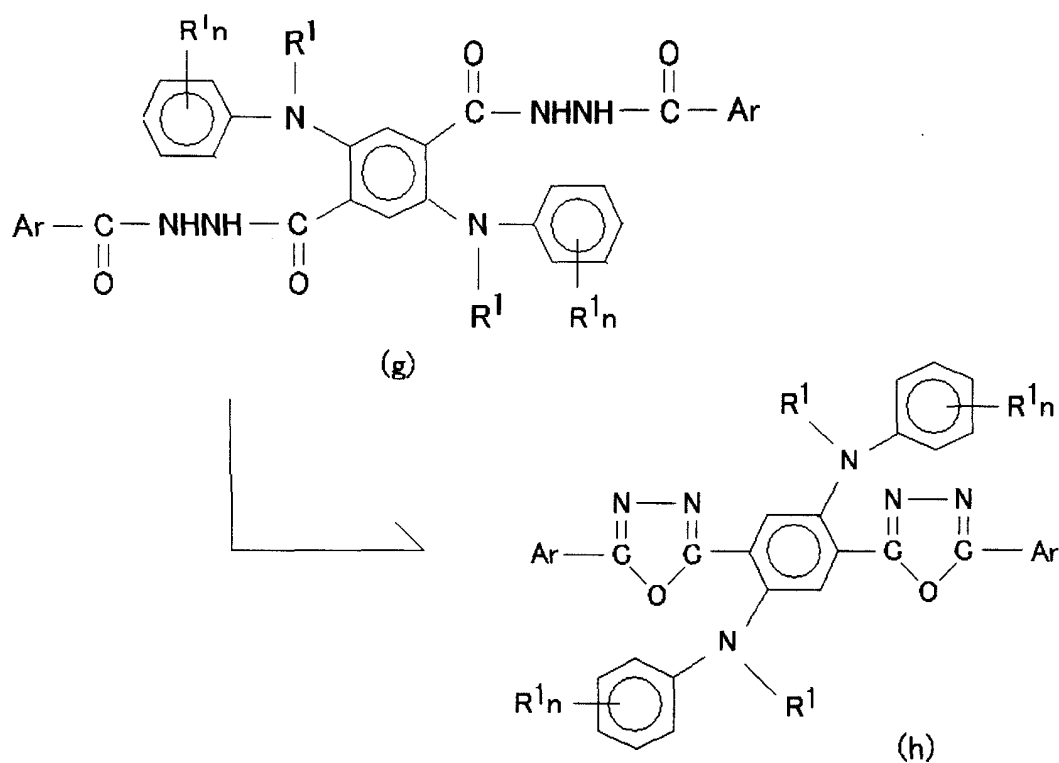
反应式5



使用酰胺基卤化合物(f)与酰肼肼，其中Ar与权利要求1中所述相同，合成化合物(g)；以及

进一步，按照如下反应式6，

反应式6



通过在溶剂中加热化合物(g)，使其发生死循环反应，得到白色发光化合物(h)。

3.一种发光元件，其特征在于：在一对电极间设置有一发光层，该发光层含有如权利要求1中式(1)所示的白色发光化合物。

白色发光化合物及其制造方法、以及使用该化合物的发光元件

技术领域

本发明涉及一种白色发光化合物及其制造方法、以及使用该化合物的发光元件；更具体地说，本发明涉及一种白色发光化合物，其为单纯化合物却可发白光的新物质；该化合物的制造方法、以及仅含有上述白色发光化合物的白色发光元件。

背景技术

有机电场发光(electroluminescent, EL)元件是围绕着开发R、G及B三原色发光元件及白色发光元件而发展起来的。白色发光是通过混合多个发光色而实现的(参照日本专利特开昭63-19796号公报)。

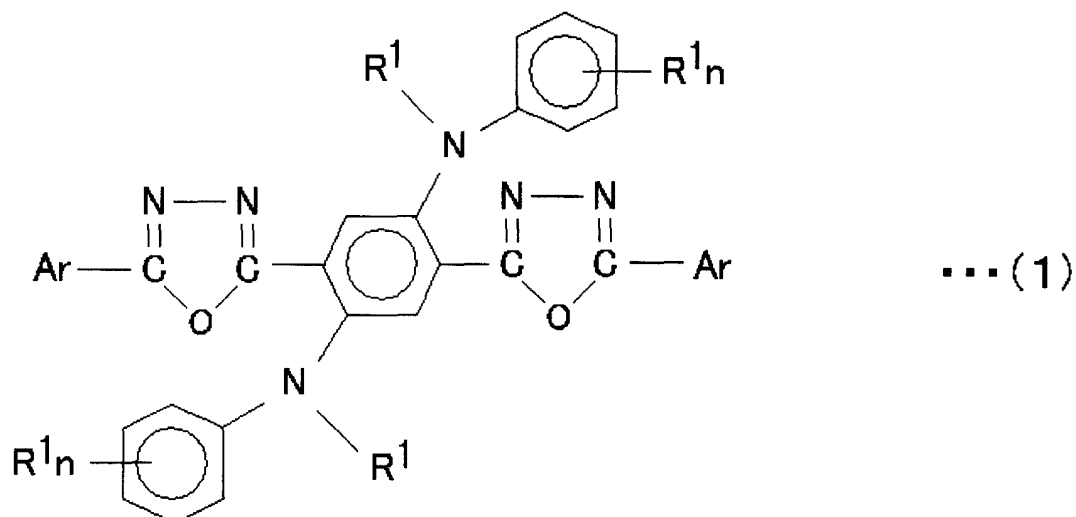
然而，作为单纯化合物却可发出白色萤光的化合物尚为未知。

发明内容

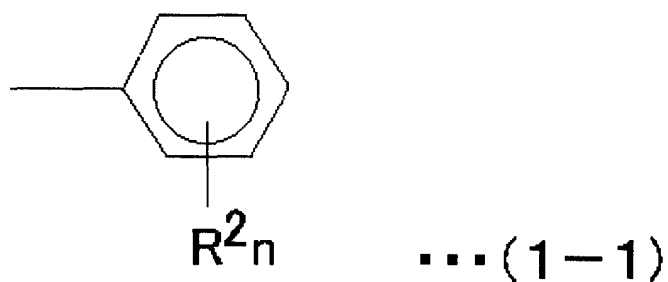
本发明要解决的技术问题在于提供一种可发白光的、可利用于如有机EL元件等的、本身为单纯化合物的白色发光化合物、其制造方法以及利用该化合物的白色发光元件。

本发明的要解决的另一技术问题在于提供可利用于包括有机EL元件等各种白色发光体的、可发出白光的有机化合物。本发明的发明人为了解决上述技术问题而锐意研究，结果成功合成了高纯度、可发白光的单纯萤光化合物，发明了高寿命EL元件。

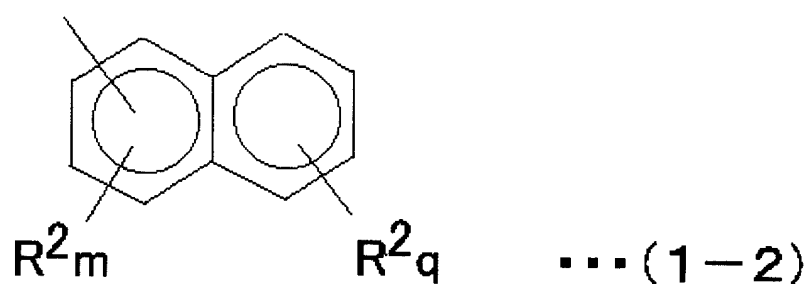
为解决上述技术问题，本发明的第一技术方案在于白色发光化合物，其特征在于具有如下式(1)所示构造。



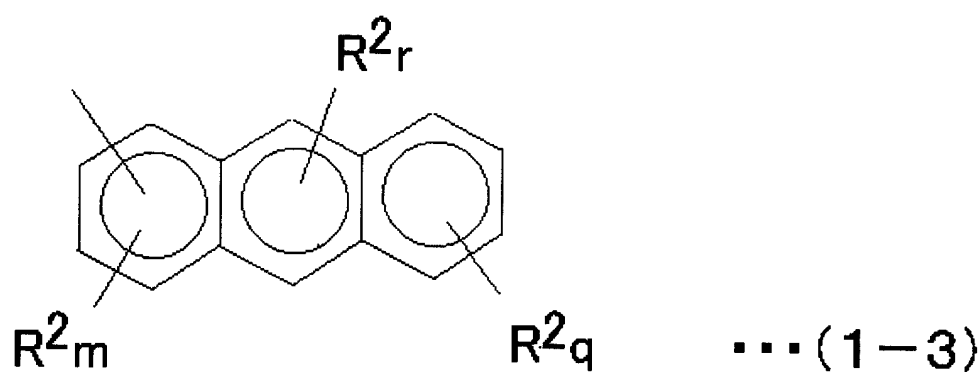
(式(1)中 R^1 代表含有氢原子、氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基、烷氧基或芳基；Ar代表如下式(1-1)~(1-6)所示的芳基。另外，n代表1~5的整数，且其中一个苯环带有 R^1 的个数与另一个苯环带有 R^1 的个数相等。而且，结合于其中一个氮原子上的 R^1 与结合于另一个氮原子上的 R^1 相同；结合于其中一个苯环上的 R^1 与结合于另一个苯环上的 R^1 相同；进一步，结合于其中一个恶二唑环上的Ar与结合于另一个恶二唑环上的Ar相同；结合于氮原子上的 R^1 与结合于苯环上的 R^1 可以相同、也可以不相同。)



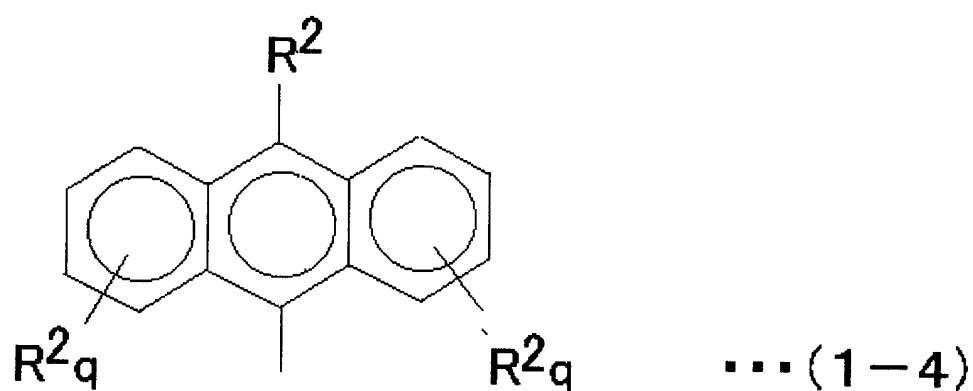
(其中，式(1-1)中 R^2 代表含有氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基或氢原子。另外，n代表与上述相同的意义)



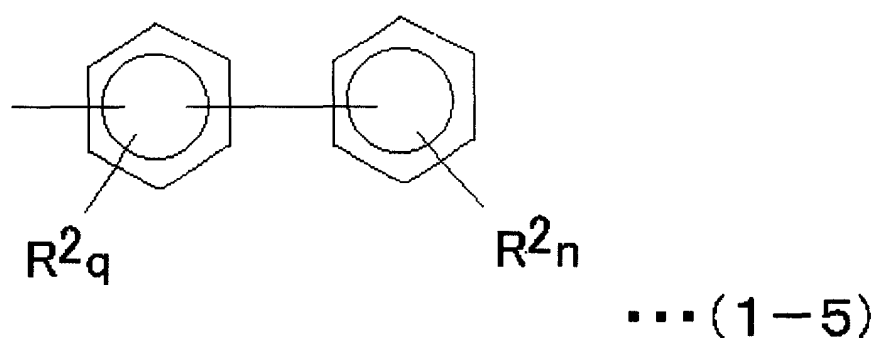
(其中, 式(1-2)中 R^2 代表与上述相同的意义。另外, m 表示1~3的整数, q 表示1~4的整数; 另外并且, 与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同。)



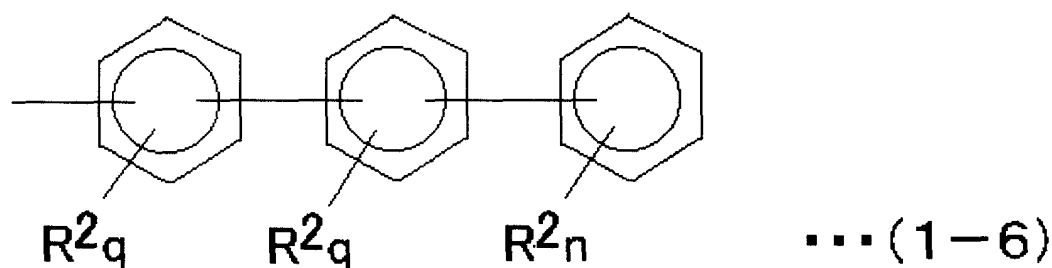
(其中, 式(1-3)中 R^2 、 m 及 q 代表与上述相同的意义。 r 代表1或者2的整数。另外, 与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同。)



(其中, 式(1-4)中, R^2 及 q 代表与上述相同的意义。另外, 与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同。)



(其中, 式(1-5)中, R^2 、 n 及 q 代表与上述相同的意义。另外, 与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同。)

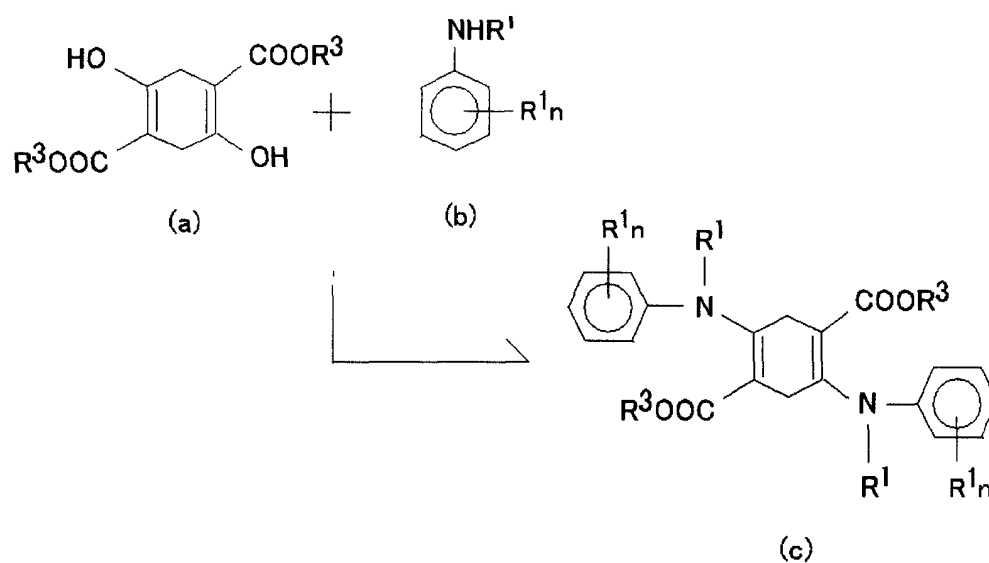


(其中, 式(1-6)中, R^2 、 n 及 q 代表与上述相同的意义。另外, 与苯环结合的 R^2 可以彼此相同、也可以不同。)

另外, 为解决上述技术问题, 本发明的第二技术方案在于该白色发光化合物的制造方法, 其特征在于

按照下述反应式1,

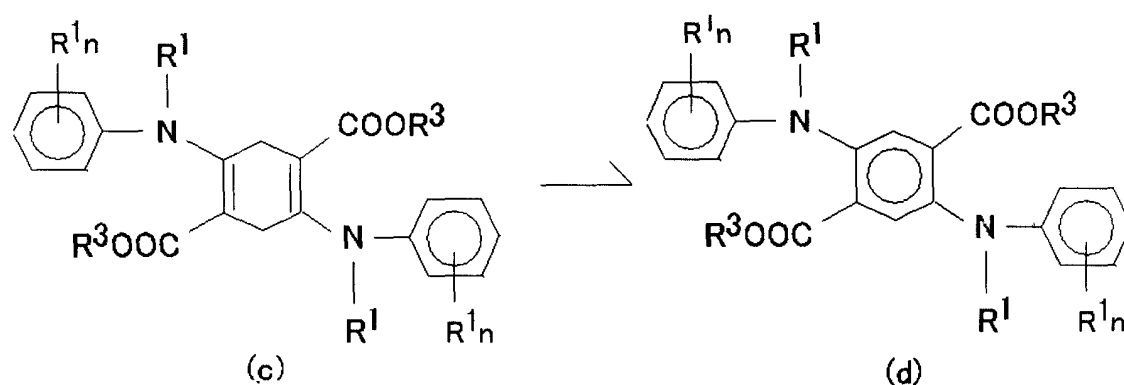
反应式 1



通过在溶剂中加热1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a)(其中,化合物(a)中 R^3 代表烷基。)与苯胺衍生物(b)(其中,化合物(b)中 R^1 及n同上述第一技术方案中所述),以水的形式脱去1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a)中含有的羟基及苯胺衍生物(b)中氮原子上的氢原子,合成化合物(c);

其后,按照如下反应式2,

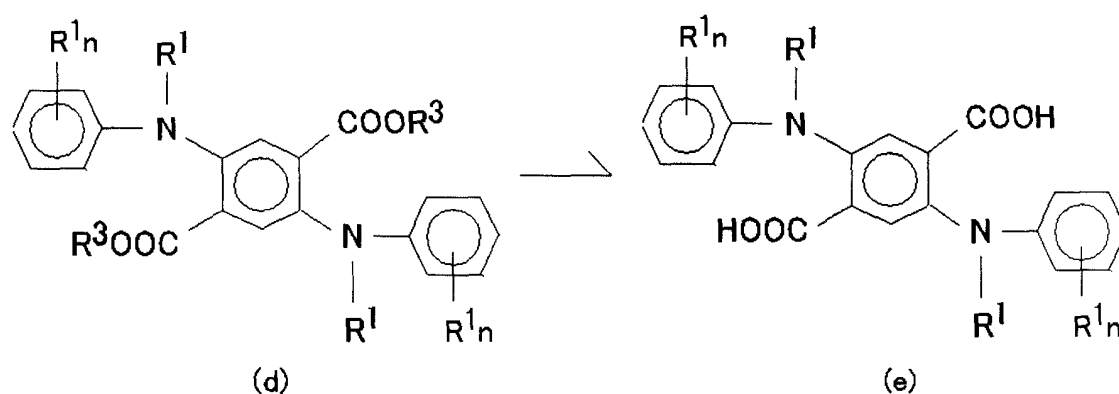
反应式 2



通过使用脱氢催化剂、在溶剂中加热化合物(c),使其发生脱氢反应,合成化合物(d);

其后,按照反应式3,

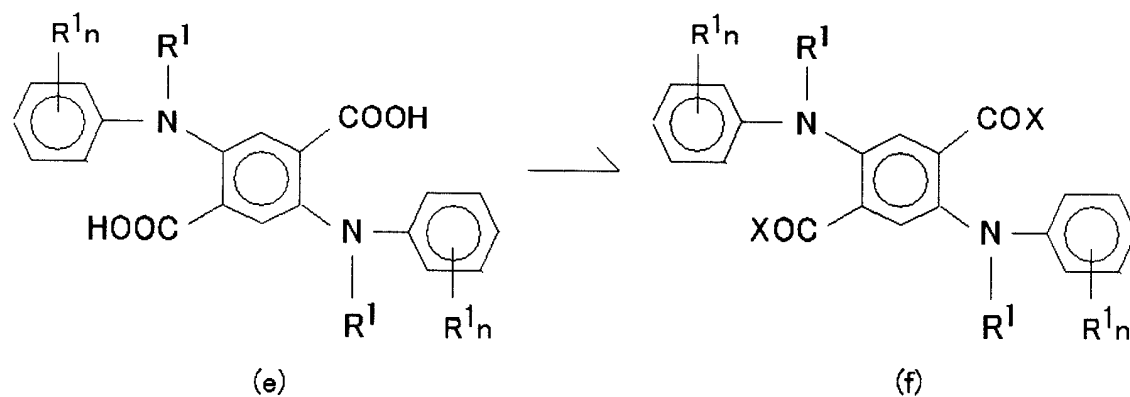
反应式 3



通过在溶剂中加热化合物(d)，以氢原子置换 R^3 ，合成二羧酸化合物(e)；

按照如下反应式4，

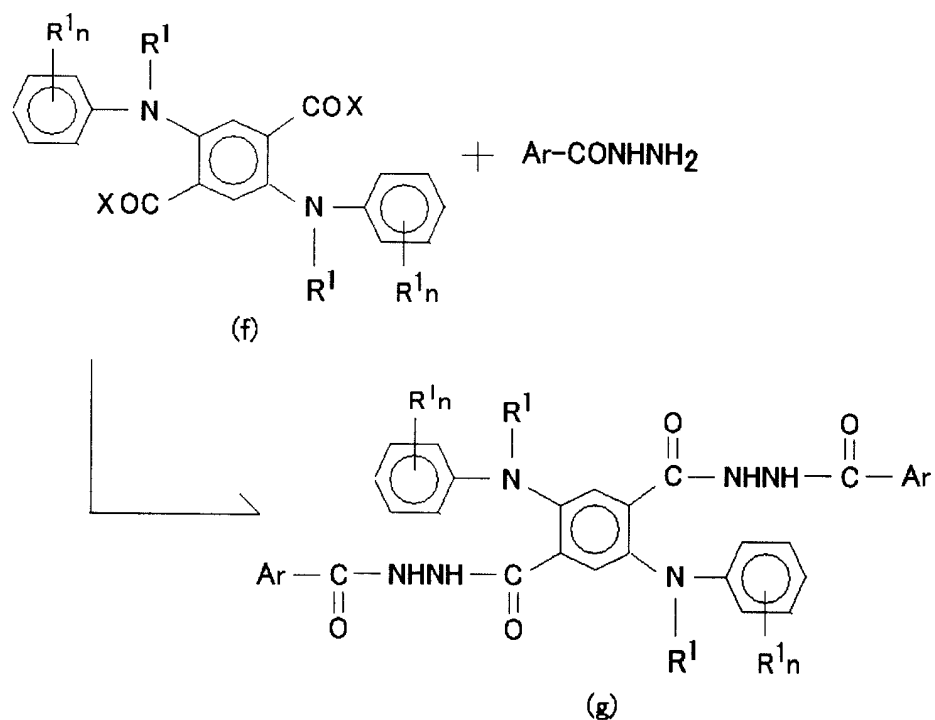
反应式 4



通过使用卤化剂、在溶剂中加热二羧酸化合物(e)，以卤素原子置换羧基中的羟基，合成酰胺基卤化合物(f)；

按照如下反应式 5，

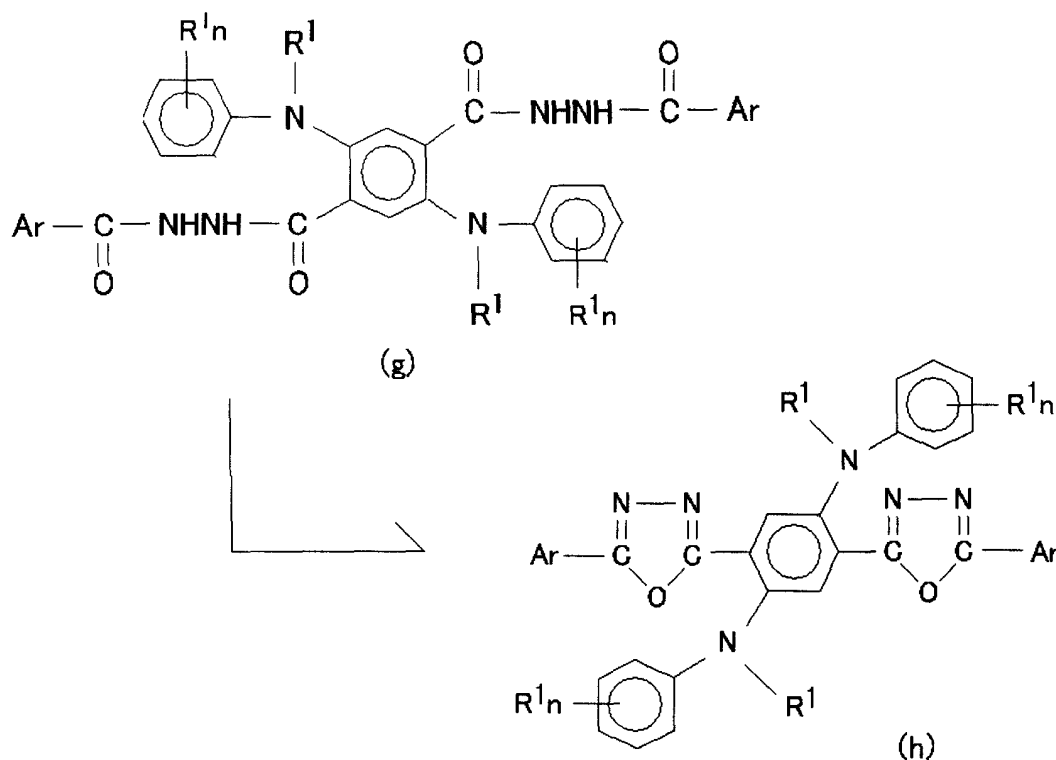
反应式 5



使用酰胺基卤化合物(f)与酰胺肼(其中, Ar与上述第一技术方案1中所述相同), 合成化合物(g);

进一步, 按照如下反应式6,

反应式6



通过在溶剂中加热化合物(g), 使其发生死循环反应, 得到白色发光化合物(h)。

进一步, 为解决上述技术问题, 本发明的第三技术方案在于发光元件, 其特征在于在一对电极间设置有发光层, 该发光层含有如上述式(1)所示的白色发光化合物。

相对于现有技术, 本发明具有以下技术效果: 本发明相关的白色发光化合物为旋转对称化合物、且含有带有烷基的恶二唑环及 nitrilo 基(-N=)。带有烷基的恶二唑环表现吸引电子性质, nitrilo 基表现供给电子性质。因此, 本发明相关的白色发光化合物中, 带有烷基的恶二唑环上

pai 电子密度变高, 而 nitrilo 基上 pai 电子密度变低。另外, 推测 pai 电子密度高的部分发绿光, pai 电子密度低的部分发蓝光, 并推测通过该绿光与蓝光干涉可变为白光。因而, 人们可看到本发明相关的白色发光化合物发出白色光。

附图说明

图1为本发明第一实施例的发光元件示意图。

图2为本发明第二实施例的发光元件示意图。

图3为本发明第三实施例的发光元件示意图。

图4为本发明其它实施例的发光元件示意图。

图5为本实施例所得的具有如式(4)所示构造的化合物(4)的NMR光谱图。

图6为本实施例所得具有如式(4)所示构造的化合物(4)的IR光谱图。

图7为本实施例所得具有如式(5)所示构造的化合物(5)的NMR光谱图。

图8为本实施例所得具有如式(5)所示构造的化合物(5)的IR光谱图。

图9为本实施例所得具有如式(9)所示构造的化合物(9)的NMR光谱图。

图10为本实施例所得具有如式(9)所示构造的化合物(9)的IR光谱图。

图11为本实施例所得具有如式(9)所示构造的化合物(9)的荧光光谱图。

主要元件符号说明

A、B、C、D: 白色发光元件

1: 基板

2: 透明电极

3、3a、3b: 发光层

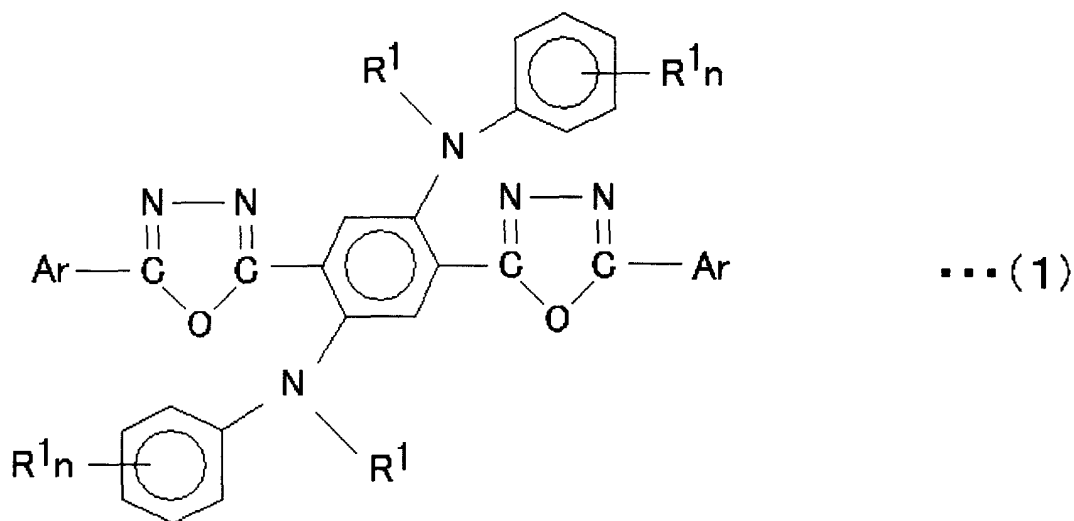
4: 电极层

5: 电洞传输层

6、8: 电子传输层

具体实施方式

本发明相关白色发光化合物的特征在于具有如下式(1)所示的构造。



上述式(1)中所示的化合物由三个苯环、二个恶二唑环、氮原子、Ar及多个R¹所构成。

上述两个恶二唑环以相互对称形式结合于上述三个苯环中的一个苯环上。另，上述两个氮原子也以相互对称形式结合于上述两个恶二唑环对称结合的那个苯环上。进一步，上述两个恶二唑环分别带有Ar，上述两个氮原子分别带有苯环及R¹。进一步，带有氮原子的苯环上结合有多个R¹。

上述式(1)中n代表带有氮原子的苯环上所结合R¹的数目，具体而言，代表1~5的整数。因此，上述式(1)所表示的化合物带有(2n+2)个R¹、最多可带有12个R¹。

上述式(1)中R¹代表含有氢原子、氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基、烷氧基或芳基。

上述含有氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基中，作为不含氟原子的、碳原子数1~10的烷基，可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、正己基、正

庚基、辛基、壬基、癸基等；其中，可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基等；其中，碳原子数为1~5的烷基为佳，特别是甲基、乙基或丙基为佳。

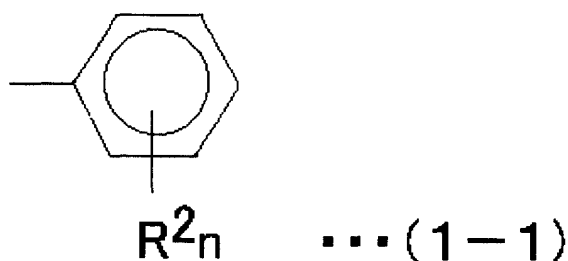
另外，上述含有氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基中，作为含有氟原子的、碳原子数1~10的烷基，可例举如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氟乙基、1,1-二氟乙基、1,2-二氟乙基、1,1,1-三氟乙基、1,1,2-三氟乙基、1,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、1-氟丙基、2-氟丙基、1,1-二氟丙基、1,2-二氟丙基、1,3-二氟丙基、2,2-二氟丙基、1,1,1-三氟丙基、1,1,2-三氟丙基、1,2,3-三氟丙基、1,2,2-三氟丙基、1,3,3-三氟丙基等。

作为上述烷氧基，可例举甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。其中甲氧基、乙氧基或丙氧基为佳。

作为上述芳基，可例举苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基(mesityl)、异苯丙基(cumenyl)、二苯基、奈基、蒽基或菲基(phenanthryl)等。

本发明相关的白色发光化合物中，结合于其中一个带有氮原子苯环上的 R^1 与结合于另一个带有氮原子苯环上的 R^1 ，互为同一基团；进一步，结合于其中一个带有氮原子苯环上的 R^1 与结合于另一个带有氮原子苯环上的 R^1 的数目，互为同一数目。

上述式(1)中Ar代表以下式(1-1)~(1-6)所示的芳基。

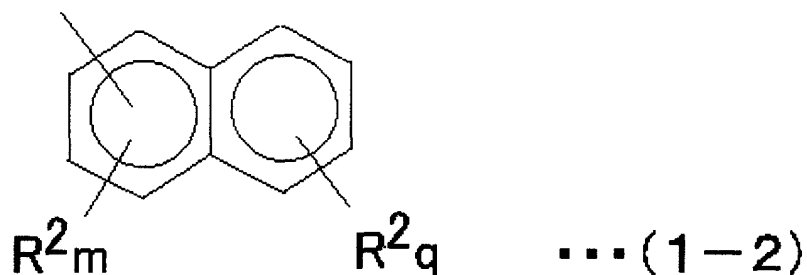


上述式(1-1)所示的芳基以苯基为基本骨架、且含有 R^2 。

上述 R^2 代表含有氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基、烷氧基或

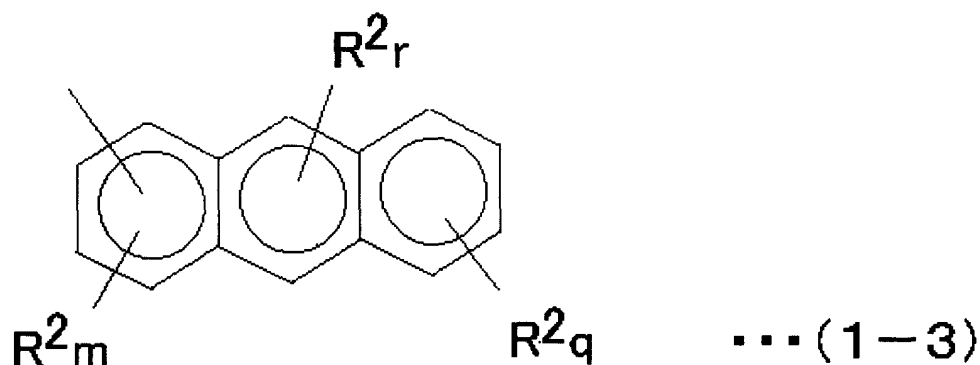
芳基。作为含有氟原子也可的、碳原子数为1~10的烷基、烷氧基或芳基，与上述相同。

上述式(1-1)中n如上述。其中，n个 R^2 可以彼此相同、也可以不同。



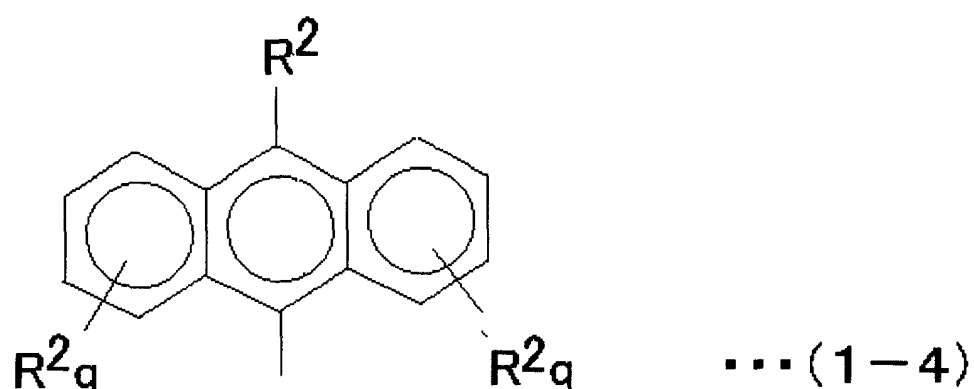
上述式(1-2)所示的芳基以1-萘基或2-萘基为基本骨架、且含有 R^2 。

上述 R^2 如上述。另外，上述式(1-2)中m代表1~3的整数。其中，上述式(1-2)中 R^2 可以彼此相同、也可以不同；q代表1~4的整数。其中，m个 R^2 可以彼此相同、也可以不同；q个 R^2 可以彼此相同、也可以不同。



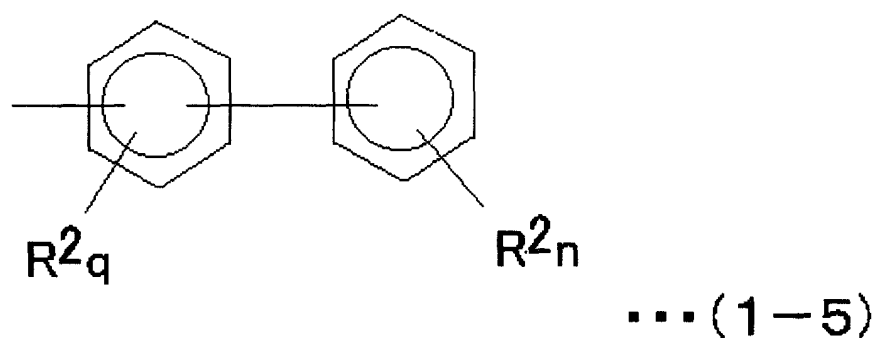
上述式(1-3)所示的芳基以1-蒽基或2-蒽基为基本骨架、且含有 R^2 。

上述 R^2 、m及q如上述。另外，上述式(1~3)中r代表1或2的整数。其中，m个 R^2 可以彼此相同、也可以不同；q个 R^2 可以彼此相同、也可以不同；r个 R^2 可以彼此相同、也可以不同。



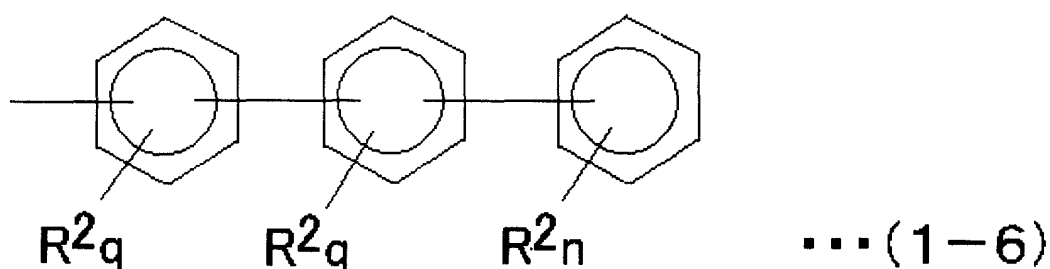
上述式(1-4)所示的芳基以9-蒽基为基本骨架、且含有 R^2 。

上述 R^2 及 q 如上述。其中，上述式(1-4)中 R^2 可以彼此相同、也可以不同； q 个 R^2 可以彼此相同、也可以不同。



上述式(1-5)所示的芳基以2-二苯基、3-二苯基或4-二苯基为基本骨架、且含有 R^2 。

上述 R^2 、 n 及 q 如上述。其中，上述式(1-5)中 R^2 可以彼此相同、也可以不同； n 个 R^2 可以彼此相同、也可以不同； q 个 R^2 可以彼此相同、也可以不同。



上述式(1-6)所示的芳基以2-三苯基、3-三苯基或4-三苯基为基本骨架、且含有 R^2 。

上述 R^2 、 n 及 q 如上述。其中，上述式(1-6)中 R^2 可以彼此相同、也可以不同； n 个 R^2 可以彼此相同、也可以不同； q 个 R^2 可以彼此相同、也可以不同。

其中，上述式(1)中的两个Ar彼此相同、为同一芳基。另外，本发明相关的白色发光化合物具有如下特征：即其构造具有旋转对称性。因此，在不破坏旋转对称性构造特征的前提下，上述式(1)中 R^1 与Ar可以为同一取代基、也可以为不同取代基。

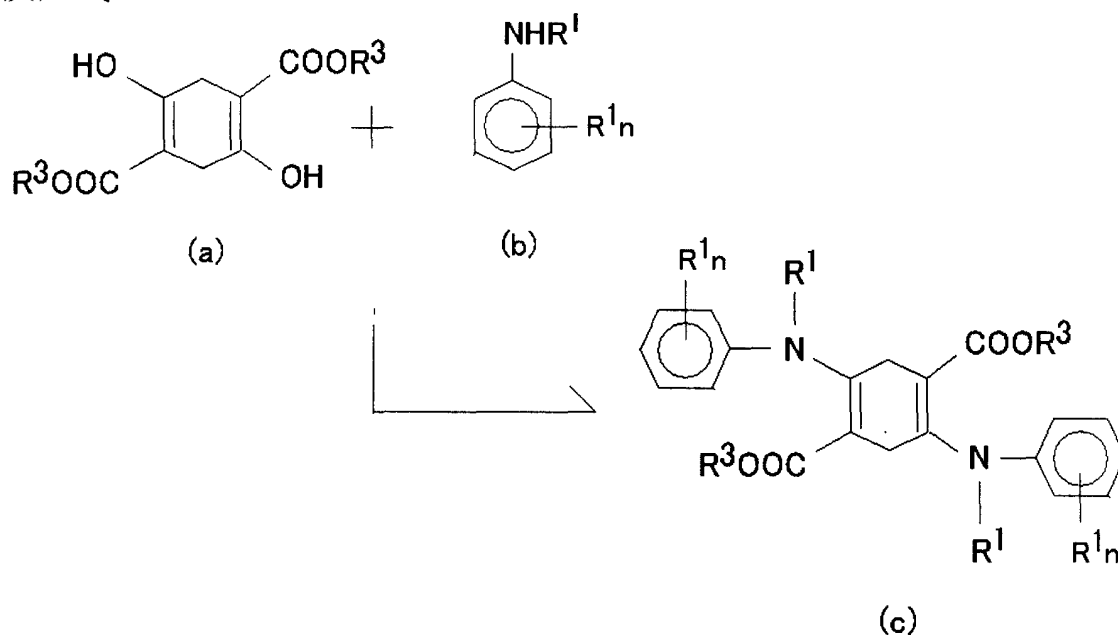
本发明相关的白色发光化合物含有电子给与性基团，即，由氮原子、苯环及 R^1 所构成的取代基；电子吸引性基团，即，由恶二唑环及Ar所构成的取代基。另外，上述白色发光化合物含有各两个上述电子吸引性基团及电子给与性基团；进一步，除上述电子给与性基团所含有的苯环之外，在该白色发光化合物构造的中心还有苯环。同时，上述二个电子给与性基团，以相对于中心苯环对称的方式结合于该中心苯环上。另外，上述二个电子吸引性基团，也以相对于中心苯环对称的方式结合于该中心苯环上。这样，本发明相关的白色发光化合物的构造具有旋转对称性。另外，如前所述，由于本发明相关的白色发光化合物含有电子吸引性基团及电子给与性基团，因而含有 Pai 电子密度高的部分及低的部分。而 pai 电子密度高的部分发绿色光， Pai 电子密度低的部分发蓝色光，而且推测绿色光和蓝色光经干涉效应可形成白色光。因而，本发明相关的白色发

光化合物虽为单纯化合物也可以发白色光。

上述式(1)所示的白色发光化合物可以按照以下反应式1-6制造而得。

首先,按照反应式1,通过在溶剂中加热1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a)与苯胺衍生物(b),以水的形式脱去1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a)中含有的羟基及苯胺衍生物(b)中氮原子上的氢原子,可以合成化合物(c)。

反应式 1



其中,上述反应式1中1,4-二羟基-2,5-二酯基-2,4-环己二烯(a)含有的 R^3 代表烷基;另外,苯胺衍生物(b)含有的 R^1 代表的意义与上述式1所示的白色发光化合物有关说明中的 R^1 相同。

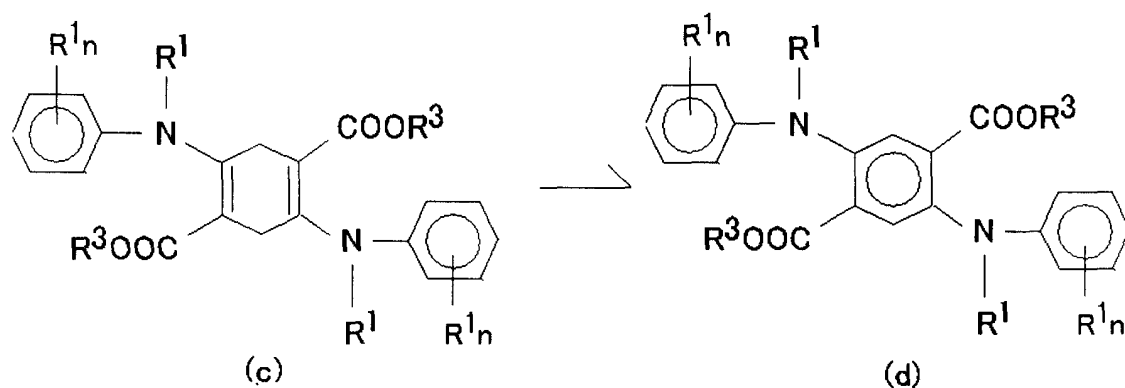
作为上述溶剂,可例举苯等非极性溶剂;或者甲醇、乙醇、乙酸、邻苯二甲酸、无水邻苯二甲酸、冰醋酸、o-二氯苯、m-二氯苯、二氧六环、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺及四氢呋喃(THF)等极性溶剂。另外,可以单独使用该等中的一种,也可以两种以上混合使用。

上述反应温度为80~130℃者为宜,特别是为90~110℃者为宜。

作为上述加热时间,5~7小时为宜,特别是5~6小时最佳。

其后,按照如下反应式2,通过使用脱氢催化剂、在溶剂中加热使化合物(c)发生脱氢反应,可合成化合物(d)。

反应式 2



关于上述脱氢催化剂,可例举硫酸、硝酸及盐酸等酸催化剂;铬、铁、铂、钯、银及铜等金属催化剂;氧化铝及氧化镁等酸性氧化物等。

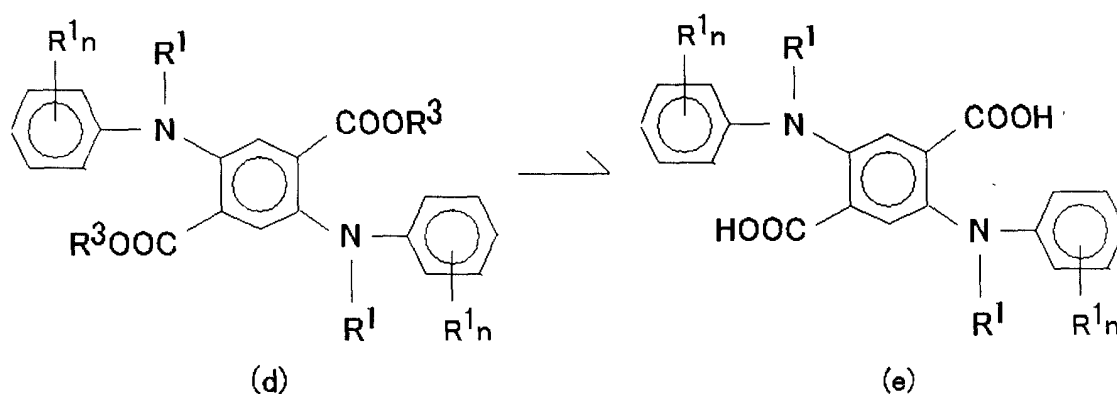
作为上述溶剂,可例举苯等非极性溶剂;或者甲醇、乙醇、乙酸、邻苯二甲酸、无水邻苯二甲酸、冰醋酸、o-二氯苯、m-二氯苯、二氧六环(dioxane)、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺及四氢呋喃(THF)等极性溶剂。另外,可以单独使用这些中的一种,也可以两种以上混合使用。

上述反应温度以130~170℃者为宜,特别是为140~160℃最佳。

上述加热时间以3~5小时为宜,特别是3~4小时为最好。

按照反应式3,通过在溶剂中加热所得化合物(d),以氢原子置换R³,可以合成二羧酸化合物(e)。

反应式 3



作为上述溶剂，可例举苯等非极性溶剂；或者甲醇、乙醇、乙酸、邻苯二甲酸、无水邻苯二甲酸、冰醋酸、o-二氯苯、m-二氯苯、二氧陆圞、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺及四氢呋喃(THF)等极性溶剂。另外，可以单独使用这些中的一种，也可以两种以上混合使用。

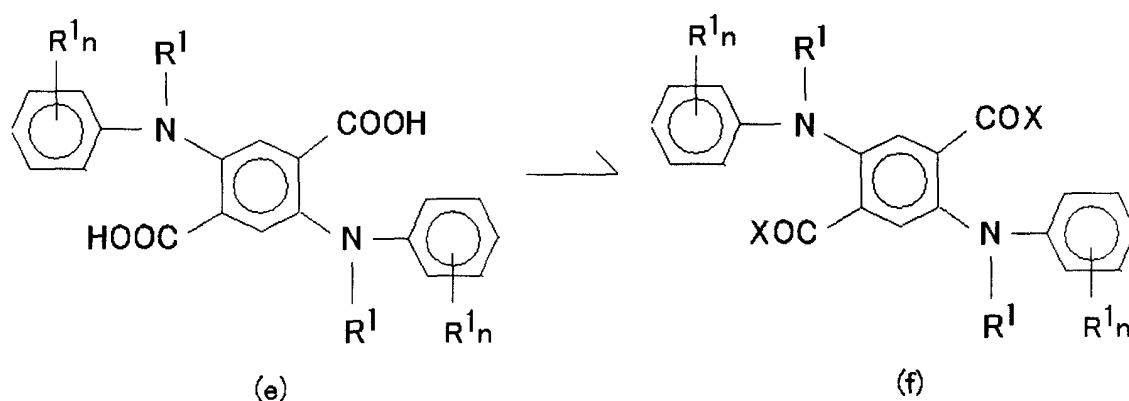
上述反应温度以80~140℃者为宜，特别是为100~120℃更好。

上述加热时间以0.5~4小时为宜，特别是1.5~2.5小时更好。

另外，该反应中仅靠加热，反应可以进行；但是为了促进反应，使用盐酸及硫酸等酸或者氢氧化钠及氢氧化钾等碱作为催化剂者较佳。

其后，按照如下反应式4，通过使用卤化剂、在溶剂中加热二羧酸化合物(e)，以卤素原子置换羧基中的羟基，可以合成酰胺基卤化合物(f)。

反应式 4



作为上述卤化剂，可例举氯化亚硫酰胺及氯化磷酰胺等氯化试剂；或溴化亚硫酰胺等溴化试剂等。

作为上述溶剂，可例举苯等非极性溶剂；或者甲醇、乙醇、乙酸、邻苯二甲酸、无水邻苯二甲酸、冰醋酸、o-二氯苯、m-二氯苯、二氧六环、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺及四氢呋喃(THF)等极性溶剂。另外，可以单独使用该等中的一种，也可以两种以上混合使用。

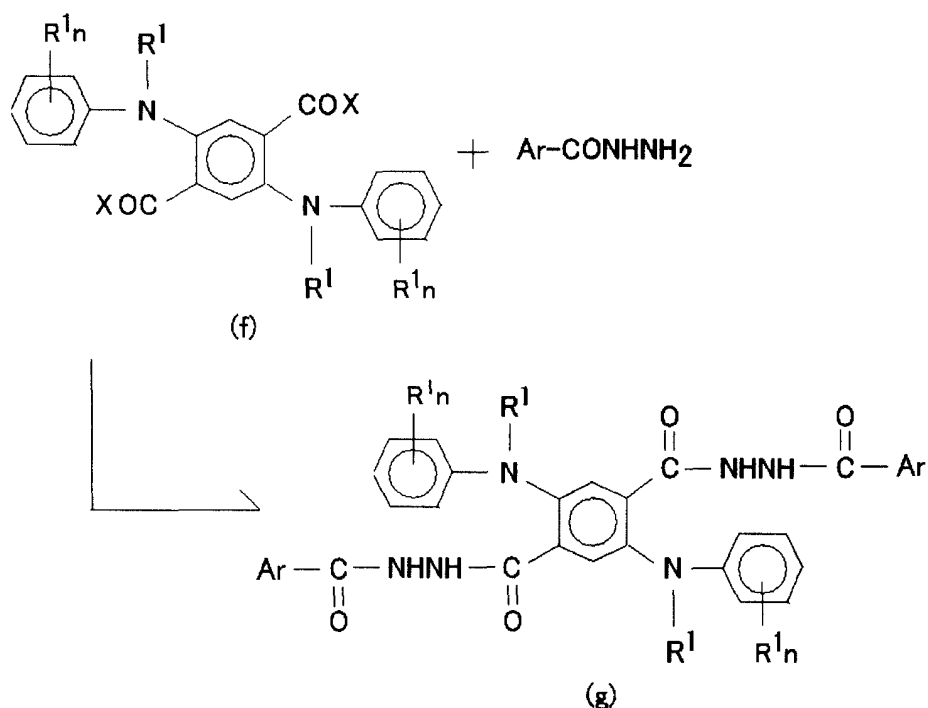
上述反应温度以80~140℃者为宜，其中，90~120℃者为宜，特别是为100~110℃者更佳。

上述加热时间以1~4小时为宜，特别是1~3.5小时较佳。

作为上述酰胺基卤化合物(f)中X所代表的卤素原子,可例举氯原子、氟原子、溴原子等。

其后，按照如下反应式5，使用酰胺基卤化合物(f)与酰胺肼可以合成化合物(g)。

反应式 5



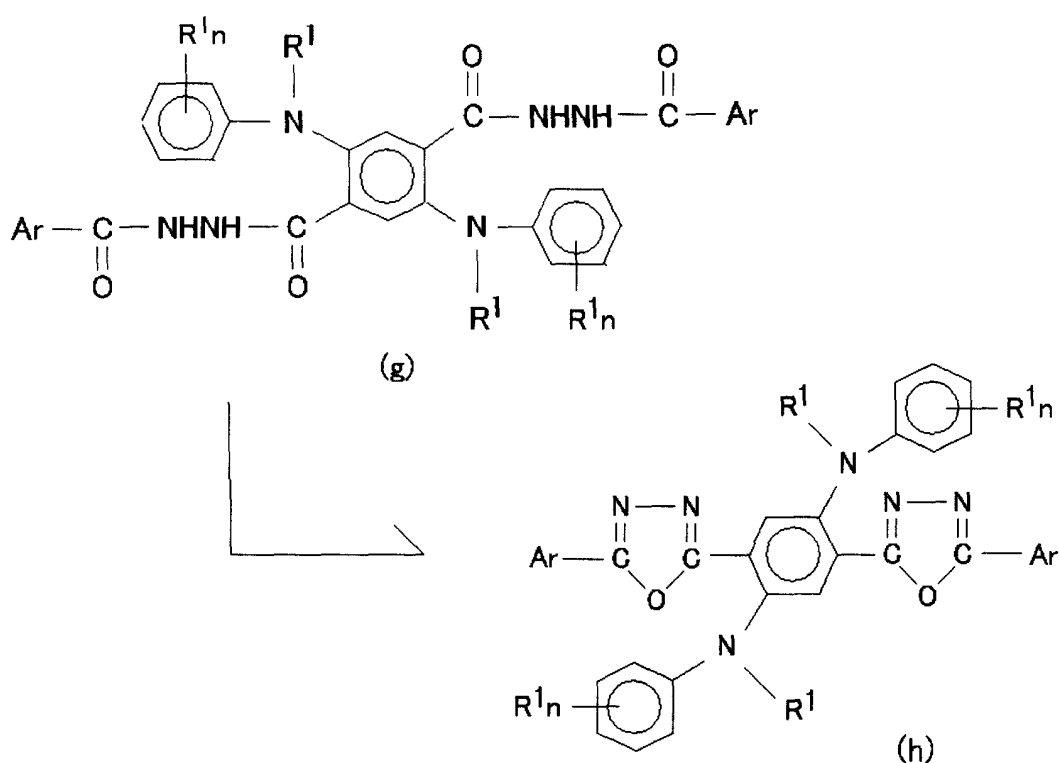
作为上述溶剂，可例举苯等非极性溶剂；或者甲醇、乙醇、乙酸、邻苯二甲酸、无水邻苯二甲酸、冰醋酸、o-二氯苯、m-二氯苯、二氧陆圞、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺及四氢呋喃(THF)等极性溶剂。另外，可以单独使用这些物质中的一种，也可以两种以上混合使用。

上述反应温度以40~80℃者为宜，特别是为50~60℃者为宜。

上述加热时间以1~4小时为宜，特别是1~3小时较佳。

按照如下反应式6，通过在溶剂中加热所得化合物(g)，使其发生死循环反应，可以得到本发明相关的白色发光化合物(h)。

反应式 6



作为上述溶剂，可例举氯化磷酰胺、溴化磷酰胺、o-二氯苯、二氧陆圞、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺及四氢呋喃(THF)等极性溶剂。另外，可以单独使用该等中的一种，也可以两种以上混合使用。

上述反应温度以100~140℃者为宜，特别是为90~120℃者较佳。

上述加热时间以6~24小时为宜，特别是10~15小时较佳。

反应结束后，按照常用方法进行精制、分离操作，可得到白色发光化合物。

本发明相关的白色发光化合物，仅靠加热就可以容易地制造而得。这样简单的白色发光化合物的制造方法为工业制造方法。

以下说明本发明相关的白色发光元件。

本发明相关的白色发光化合物在受到电磁波能量激发后，整体可在300~600nm范围内发出可见光，具有如图11所示的萤光光谱，可应用于具有白色发光可能性的有机EL元件中。

图1为一层型有机EL元件的白色发光元件截面示意图。如图1所示，该白色发光元件A由按顺序在形成有透明电极2的基板1上积层的含有发光材料的发光层3及电极层4所构成。

如图1所示的白色发光元件A，在透明电极2及电极层4中通入电流，即可发白光。发光是由于在上述透明电极2和上述电极层4之间施加电场，即从电极层4侧注入电子、从透明电极2注入电洞，其后，电子在发光层3与电洞复合，能阶从传导带回到价电子带时能量以光的形式释放的现象。

同时，所述白色发光元件A的发光层中含有具有特定化学构造的白色发光化合物，因此发光寿命长。因此，该白色发光元件可作为长寿命发光光源。

另外，所述白色发光元件A可制成管状发光体：由形成筒状的基板1、及按顺序积层于所述基板内侧的透明电极2、发光层3及电极层4所构成的。

作为基板1，可采用公知的基板、但限定于可在其表面形成透明电极2的基板。作为该基板1，可例举如玻璃基板、塑料薄片、陶瓷、表面形成有绝缘涂料层等的、表面经绝缘性加工过的金属板等。所述基板1为不

透明时，该白色发光元件成为可以向基板1对面照射白光的单面照明装置；另外，所述基板1为透明时，白色发光元件成为从基板1侧及其对侧都可以照射白色光的两面照明装置。

作为上述透明电极2，可采用功函数大且透明、施加电压后可作为阳极向发光层3注入电洞的各种材料。具体而言，透明电极2可为ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及所述的化合物等无机透明导电材料；及由聚苯胺等导电性高分子材料的形成物。

该透明电极2可以通过化学气相生长法、喷雾热解法(spray pyrolysis)、真空蒸镀法、电子束蒸镀法、溅射法、离子束溅射法、离子镀法、离子辅助蒸镀法、或其它方法在上述基板1上形成。

其中，当基板为不透明材料所形成时，则基板上所形成的电极没有必要透明电极。

发光层3为含有本发明中如上述式(1)所示的白色发光化合物的一层。该发光层3，可以通过将本发明的白色发光化合物分散于高分子中、以高分子膜形式形成，或者，将本发明的白色发光化合物蒸镀于上述透明电极2上、以蒸镀膜形式形成。

作为上述高分子膜中的高分子，可例举聚乙烯基咔唑、聚亚烃基噻吩、含有芳基胺的聚亚酰胺、聚芴(polyfluorene)、聚对苯撑乙炔(PPV)、聚- α -甲基苯乙烯、乙烯基咔唑/ α -甲基苯乙烯共聚物等。上述物质中聚乙烯基咔唑为佳。

上述高分子膜中，上述白色发光化合物的含量通常为0.01~2重量%，以0.05~0.5重量%为佳。

上述高分子膜的厚度通常为30~500nm，以100~300nm为佳。高分子膜的厚度过薄，则发光量不足；高分子膜的厚度过大，则驱动电压过高、不适宜，另外，制作成面状体、管状体、弯曲体、环状体时柔软性欠佳。

上述高分子膜可以通过使用于适宜的溶剂中溶解上述高分子与本发

明相关的白色发光化合物所形成的溶液，经涂布法如旋转铸膜法、涂膜法、及浸润法等形成。

上述发光层3为蒸镀层时，该蒸镀膜的厚度随发光层层结构不同而相异，一般为0.1~100nm。蒸镀膜的厚度过小时或者过大时，会发生与上述同样的问题。

上述电极层4可以采用功函数小的物质，例如Mg、Ag、铝合金、金属钙等金属单体或金属的合金而形成。适宜的电极层4为铝与少量锂的合金电极。可以容易地通过蒸镀技术在基板1已形成包含上述发光层3的表面上形成该电极层4。

无论是采用涂布法还是蒸镀法形成发光层，电极层与发光层之间设装缓冲层者为佳。

作为可以形成上述缓冲层的材料，可例举如氟化锂等碱金属化合物、氟化镁等碱土金属类化合物、氧化铝等氧化物、4,4'-二咔唑二苯(Cz-TPD)等。另外，作为ITO等阳极与有机层之间所形成的缓冲层的形成材料，可例举m-MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基苯胺)三苯胺)、酞花菁染料、聚苯胺、聚噻吩衍生物、无机氧化物如氧化钼、氧化钨、氧化钽、氟化锂等。通过选择合适的材料所形成的这些缓冲层，可以实现降低白色发光元件的有机EL元件驱动电压、改善发光的量子效率及提高发光辉度。

本发明相关的白色发光元件的第2个例子示于图2。图2为多层型有机EL元件的白色发光元件截面示意图。

如图2所示，该白色发光元件B由在基板1的表面上按顺序层积的透明电极2、电洞传输层5、发光层3a、3b、电子传输层6及电极层4所构成。

关于基板1、透明电极2、及电极层4，与图1所示的白色发光元件A相同。

图2所示的白色发光元件B中的发光层由发光层3a及发光层3b所组成。发光层3a为本发明的白色发光化合物的蒸镀层。发光层3b为DPVBi

层。该DPVBi层为具有宿主材料功能的层。

作为上述电洞传输层5所包含的电洞传输物质，可列举三苯基胺系化合物，如N,N'-二苯基-N,N'-二(m-甲苯基)-对二氨基联苯(TPD)、及(-NPD)等；脞系化合物；1,2-二苯乙烯系化合物、杂环系化合物、pai电子系星爆(starburst)电洞传输物质等。

作为上述电子传输层6所包含的电洞传输物质，作为电子传输性物质，可例举如2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-二苯基)-1,3,4-恶二唑等恶二唑衍生物及2,5-二(1-萘基)-1,3,4-恶二唑，及2,5-二(5'-叔丁基-2'-苯恶唑啉基)噻吩等。另外，作为电子传输性物质，可以适当使用羟基喹啉铝错合体(Alq3)、苯并喹啉铍错合体(Bebq2)等金属错合体系材料。

图2的白色发光元件B中的电子传输层6含有Alq3。

各层的厚度与习知的多层型有机EL元件中的各层厚度相同。

图2中所示的白色发光元件B，与图1所示的白色发光元件经同样作用而发光。因而，图2所示的白色发光元件B与图1所示的白色发光元件A具有相同的用途。

本发明相关的白色发光元件C的第3例见图3所示。图3为多层型有机EL元件的白色发光元件的截面示意图。

图3所示的白色发光元件C由在基板1表面上按顺序积层的透明电极2、电洞传输层5、发光层3、电子传输层8及电极层4所构成。

该图3所示的白色发光元件C与上述白色发光元件B相同。

白色发光元件的其它例子示于图4。该图4所示的白色发光元件D由按顺序积层的基板1、电极2、电洞传输层5、发光层3及电极层4所构成。

除上述图1~4所示的白色发光元件之外，可例举如下构造的有机发光元件：二层型有机低分子发光元件：基板上形成的透明电极作为阳极，电极层作为阴极，于二者之间积层含有电洞传输性物质的电洞传输层及含有本发明白色发光化合物的电子传输性发光层(例如，二层型色素掺杂

型发光元件：由阳极与阴极之间积层电洞传输层与发光层而构成，其中发光层含有作为客体(guest)色素的本发明白色发光化合物及宿主(host)色素)；二层型有机发光元件：由阳极与阴极之间积层含有电洞传输性物质的电洞传输层与共蒸镀有本发明白色发光化合物与电子传输性物质而形成的电子传输性发光层而构成(例如，二层型色素掺杂型发光元件：由阳极与阴极之间积层电洞传输层与发光层而构成，其中发光层含有作为客体(guest)色素的本发明白色发光化合物及宿主(host)色素)；三层型有机发光元件：由阳极与阴极之间积层电洞传输层、含有本发明白色发光化合物的发光层及电子传输层而构成。

通常情况下，该发光元件中的电子传输性发光层由50~80%聚乙烯基咔唑(PVK)、5~40%电子传输性发光剂、0.01~20%(重量)本发明相关的白色发光化合物所组成时，产生高辉度白色发光。

优选的，上述发光层中含有红萤烯(rubrene)作为增感剂，更优选的，含有红萤烯与Alq3。

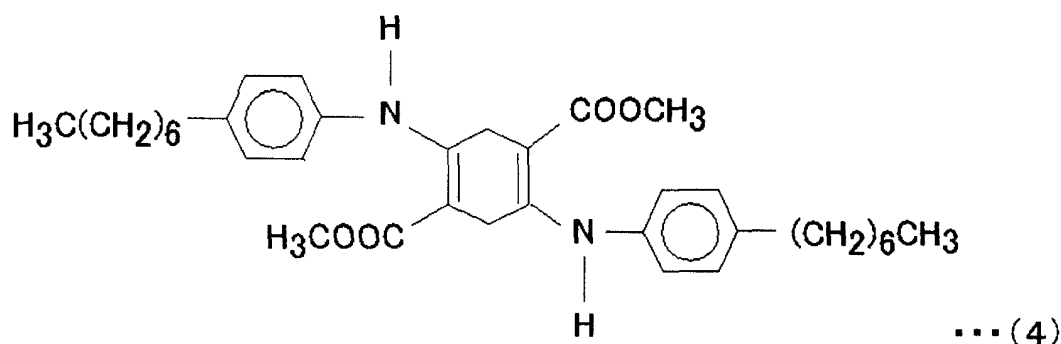
本发明的白色发光化合物的白色发光元件，可以作为一般直流驱动型有机EL元件使用，又可以作为脉冲驱动型有机EL元件及交流驱动型有机EL元件使用。

[实施例]

(实施例1)

2000ml三口烧瓶中，加入50g 4-庚基苯胺、27.1g 1,4-二羟基-2,5-二甲基羧基-2,4-环己二烯、500ml 乙醇及500ml醋酸。以硅油浴加热该三口瓶中的溶液至110℃，反应20小时。反应结束后，放置冷却三口烧瓶中的溶液、过滤。过滤得到的液状物以甲醇洗净后，干燥，得到49g红色固体。

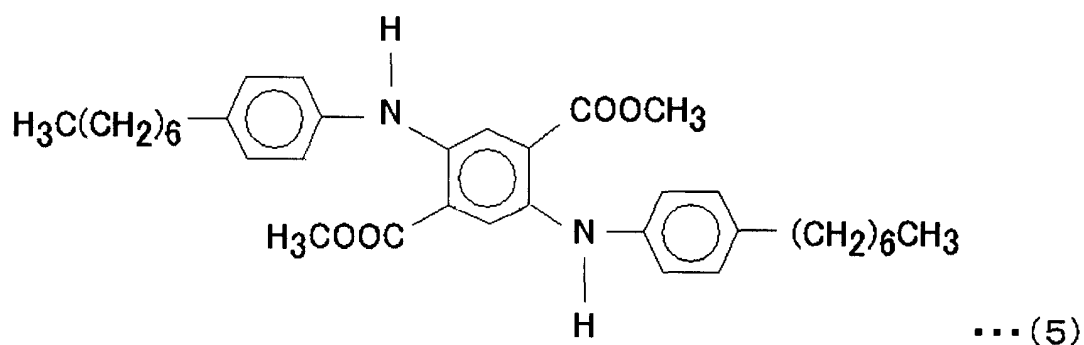
所得固体的NMR光谱如图5所示、IR光谱如图6所示。由这些光谱认定所得的固体具有如下式(4)所示的构造。



其后，在1000ml三口烧瓶中，加入25g上述化合物(4)、600ml邻二氯苯及适量硫酸。以硅油浴加热该三口瓶中的溶液至160℃，反应1小时。反应结束后，放置冷却三口烧瓶中的溶液，蒸馏去除溶剂。以甲醇洗净去除溶剂所得的液状物后，干燥，得到10.6g固体。

1000ml三口烧瓶中，加入10.6g上述固体、600ml邻二氯苯及适量硫酸。以硅油浴加热该三口瓶中的溶液至160℃，反应1小时。反应结束后，放置冷却三口烧瓶中的溶液，蒸馏去除溶剂。去除溶剂所得的液状物以甲醇洗净后，干燥，得到8.4g固体。

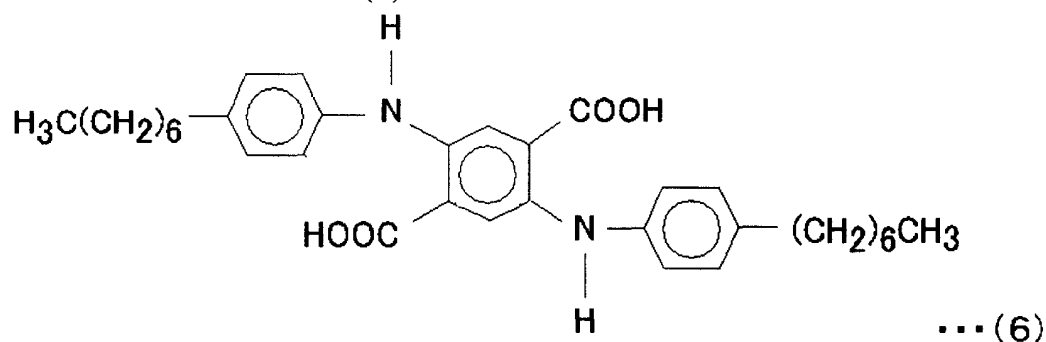
所得固体的NMR光谱如图7所示、IR光谱如图8所示。由所述光谱认定所得的固体具有如下式(5)所示的构造。



1000ml三口烧瓶中，加入1.5g上述化合物(5)、500ml二氧六环及10ml

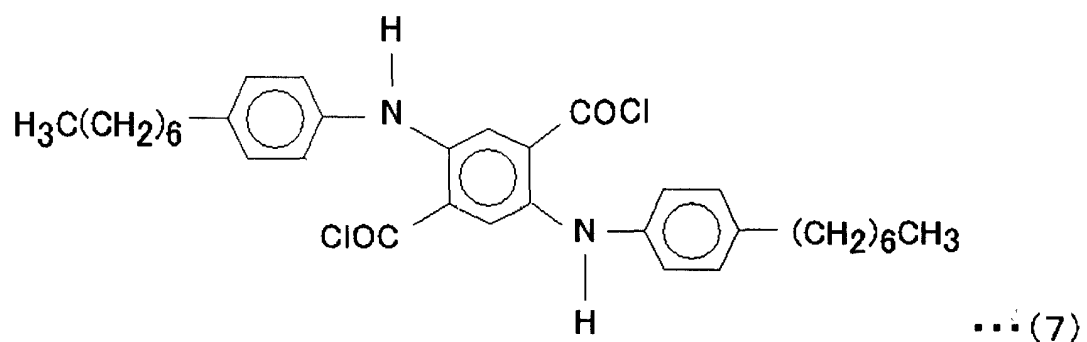
20%氢氧化钾水溶液。以硅油浴加热该三口瓶中的溶液至110℃，使之反应2小时。反应结束后，放置冷却三口烧瓶中的溶液，调整pH至3~4。其后，以氯仿萃取、过滤所得的滤液，经浓缩及干燥后得到紫色固体。

从所得固体的NMR光谱及IR光谱可认定所得固体为具有以下式(6)所示构造的二羧酸化合物(6)。



300ml三口烧瓶中，加入1.5g上述二羧酸化合物、100ml二氧陆圞、0.22g吡啶及50ml氯化亚硫酸胺。以硅油浴加热该三口瓶中的溶液至105℃，反应2小时。反应结束后，减压蒸馏三口烧瓶中的溶液。减压蒸馏所得液状物溶解于150ml四氢呋喃后，过滤，所得的滤液经浓缩及干燥，得到固体。

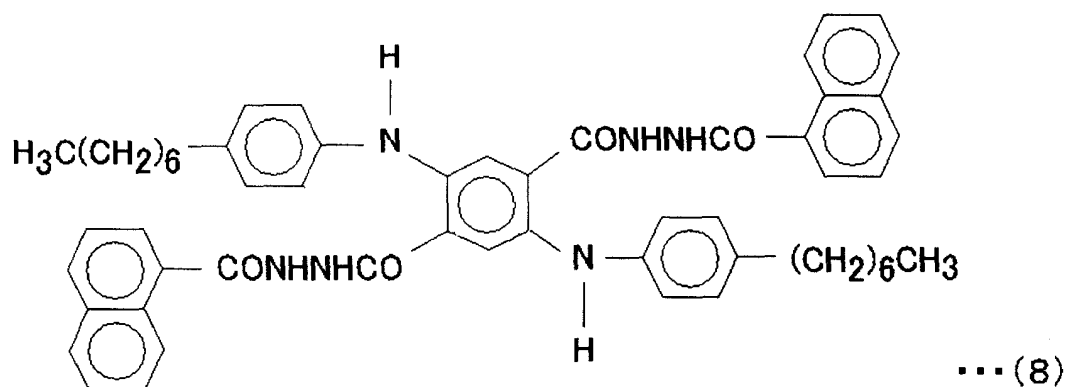
从所得固体的NMR光谱及IR光谱可认定所得固体为具有以下式(7)所示构造的酰胺基卤化合物(7)。



其后，500ml三口烧瓶中，加入2.3g上述酰胺基卤化合物、2.21g1-肼基羰基萘、200ml四氢呋喃及0.64ml吡啶。以硅油浴加热该三口瓶中的溶

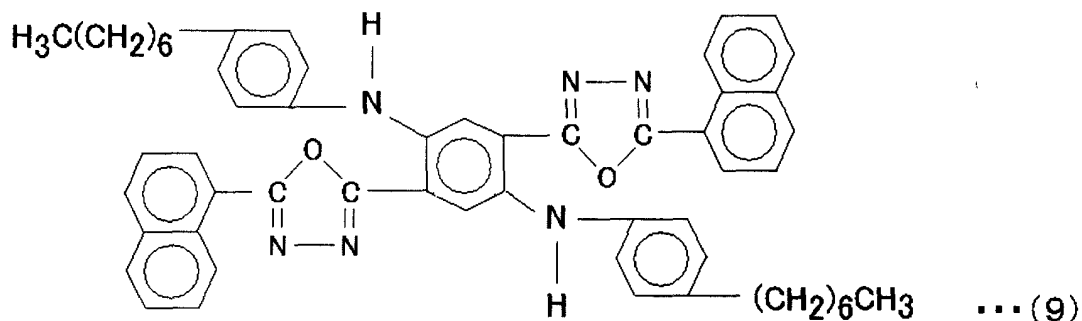
液至60℃，使之反应1.5小时。反应结束后，放置冷却三口烧瓶中的溶液，用氯仿萃取、过滤。所得的滤液经浓缩及干燥，得到固体。

从所得固体的NMR光谱及IR光谱可认定所得固体为具有以下式(8)所示构造的化合物(8)。



其后，500ml三口烧瓶中，加入3.4g具有上述式(8)所示构造的化合物(8)及100ml氯化磷酰胺。以硅油浴加热该三口瓶中的溶液至105℃，使之反应12小时。反应结束后，放置冷却三口烧瓶中的溶液，投入冰水中、过滤。过滤所得的固态物再次溶解甲苯中，再次过滤。所得滤液经浓缩及干燥，得到固体。

所得固体的NMR光谱示于图9、IR光谱示于图10。从该等光谱，可认定所得固体为具有以下式(9)所示构造的目的化合物(9)。



在甲苯中溶解具有上述式(9)所示构造的目的化合物(9)、配制试样液。

该试样液装填于岛津制作所制的F-4500型分光荧光光度计中，在下述条件下测定荧光光谱。所得荧光光谱示于图11。

测定条件

测定模式	波长扫描
激发波长	365nm
荧光开始波长	380nm
荧光结束波长	700nm
扫描速度	1200nm/分钟
激发侧狭缝	2.5nm
荧光侧狭缝	2.5nm
光电子倍增管电压	700V

如图11所示，该实施例所得的具有上述式(9)所示构造的化合物可见于400nm左右、500~570nm处荧光发光，表明为发白色光化合物。

产业上利用的可能性

将本发明相关的白色发光元件的整体形状制成大面积的平面形状，着装于例如墙壁或天顶，则可以作为大面积壁面白色发光元件及大面积天顶白色发光元件等平面状发光明装置。即，该白色发光元件可以替代现有的日光灯等线光源或电灯泡等点光源，作为面光源使用。特别是，可以由该白色发光元件作为面光源作为家居室内、办公室内、车辆室内等的壁面、天顶面，或地面不发光而照明。进一步，该白色发光元件可以作为计算器的显示画面、行动电话的显示画面、收银机的数字显示画面等的背光使用。另外，该白色发光元件可以作为直接照明、间接照明等各种光源使用，而且也可以作为夜间能够发光、识别性良好的广告装置、道路标识装置、及发光揭示板、进一步汽车等车辆的倒车灯等的光源使用。另外，该白色发光元件没有使用水银，故可以成为对环境友好的光源，替代现有使用水银的日光灯。

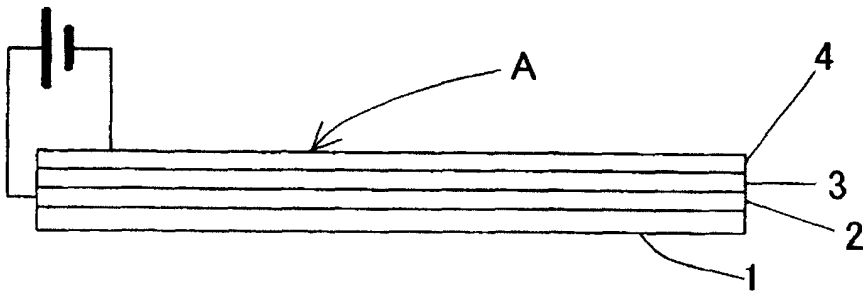


图 1

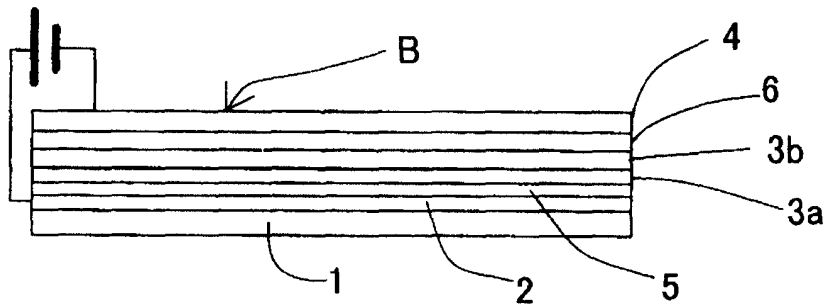


图 2

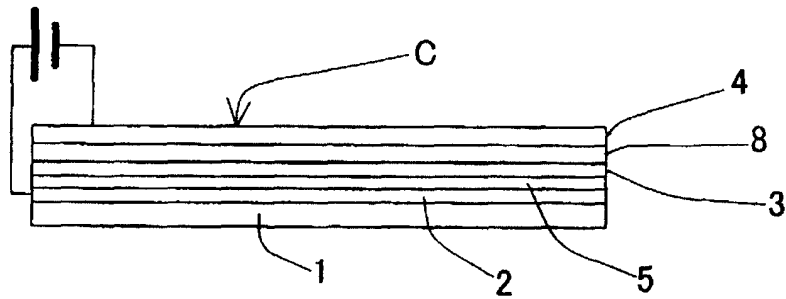


图 3

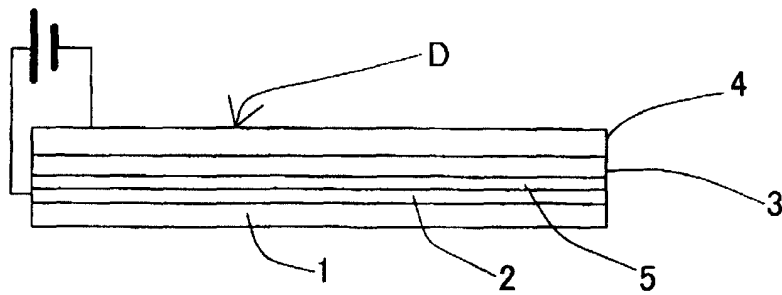


图 4

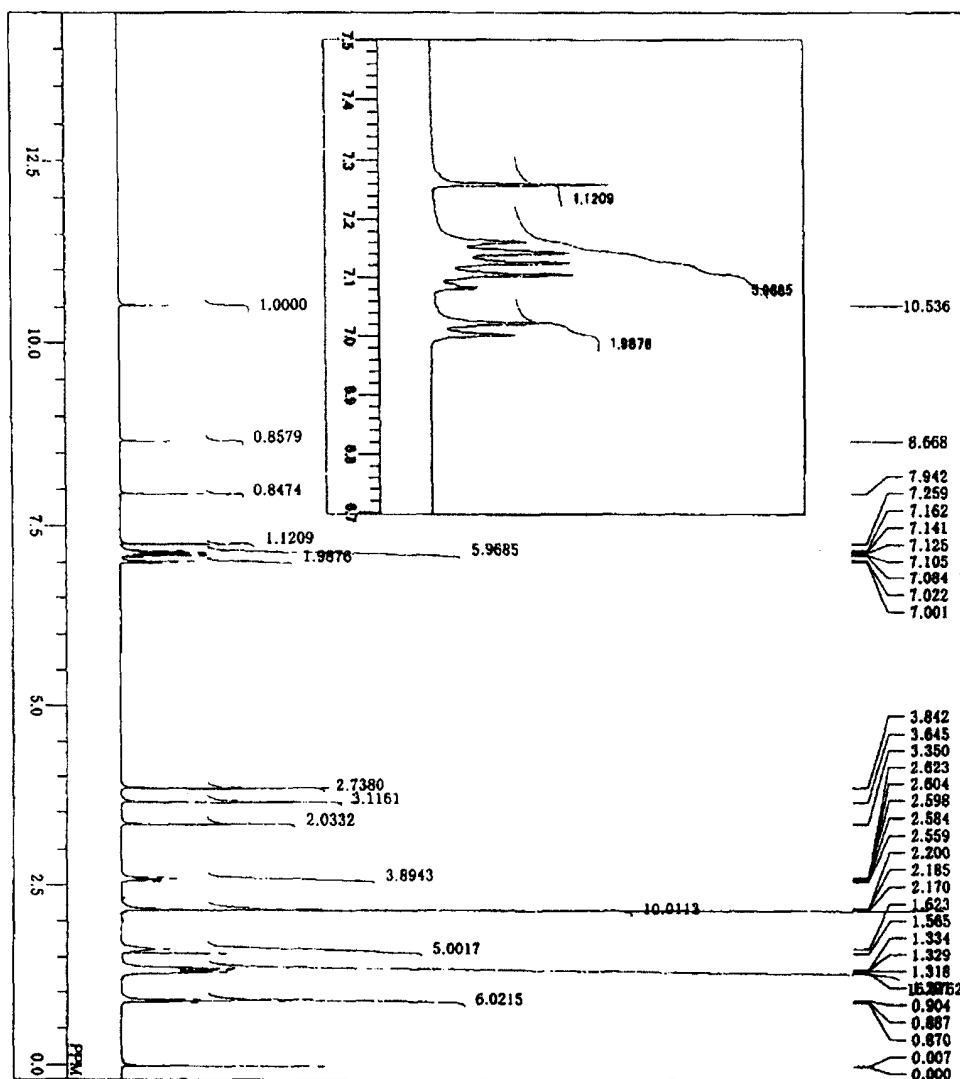


图 5

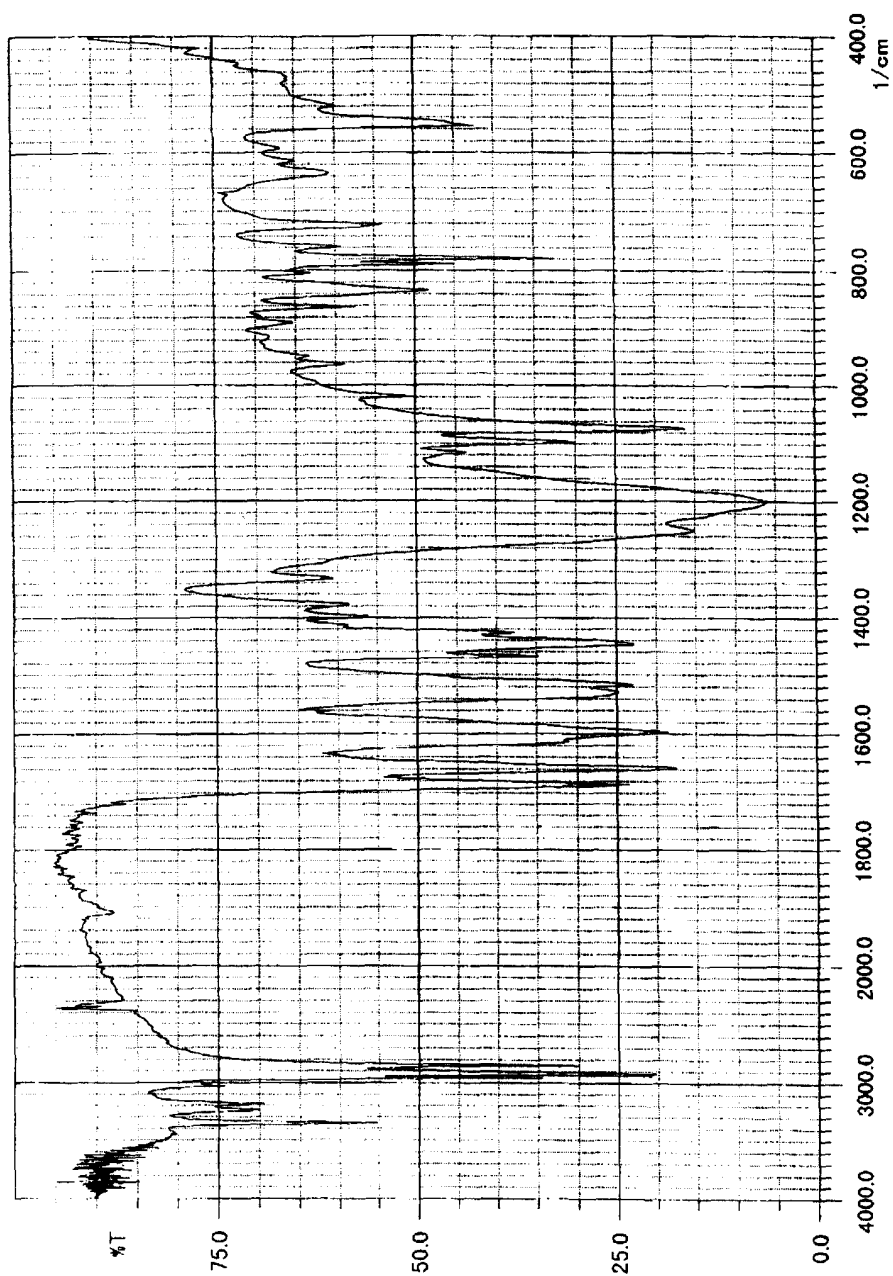


图 6

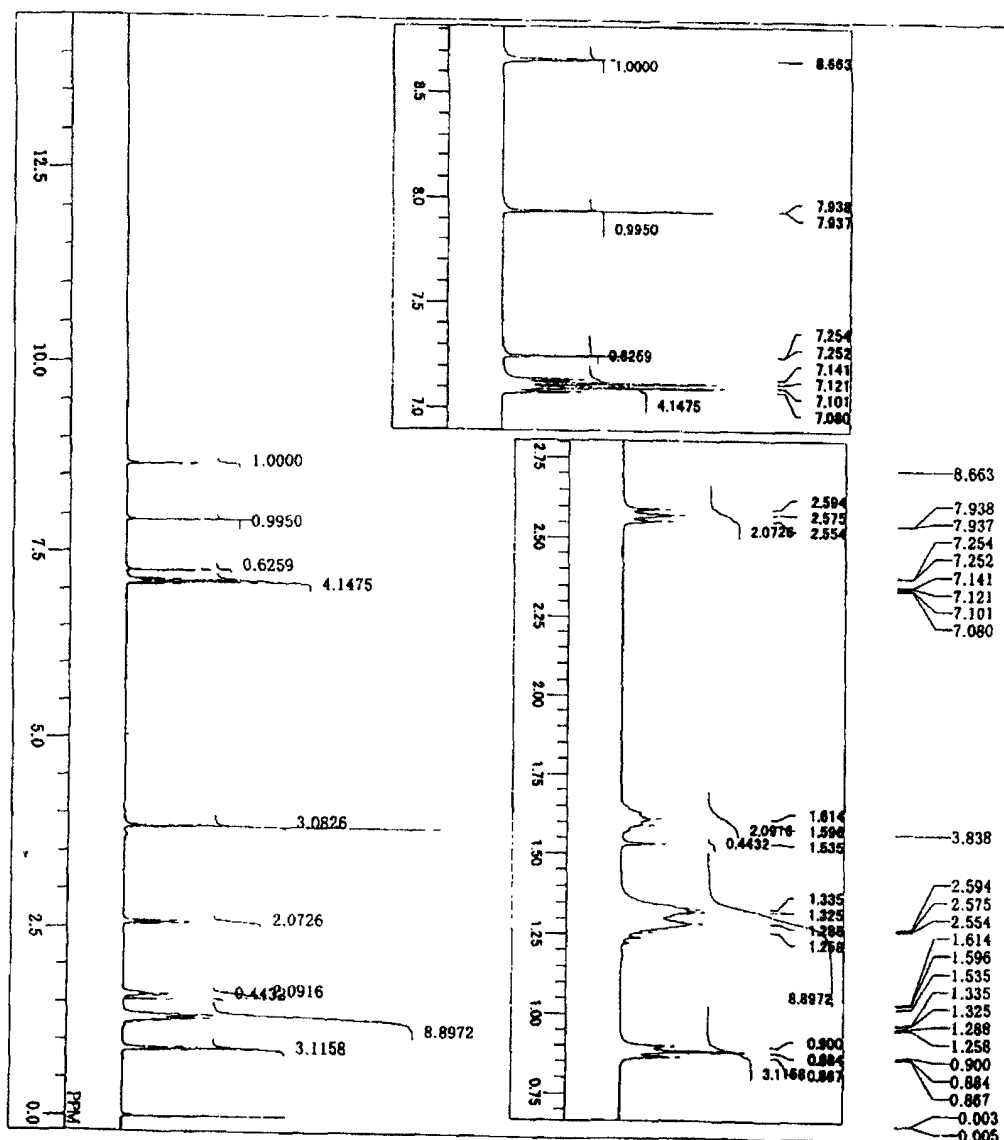


图 7

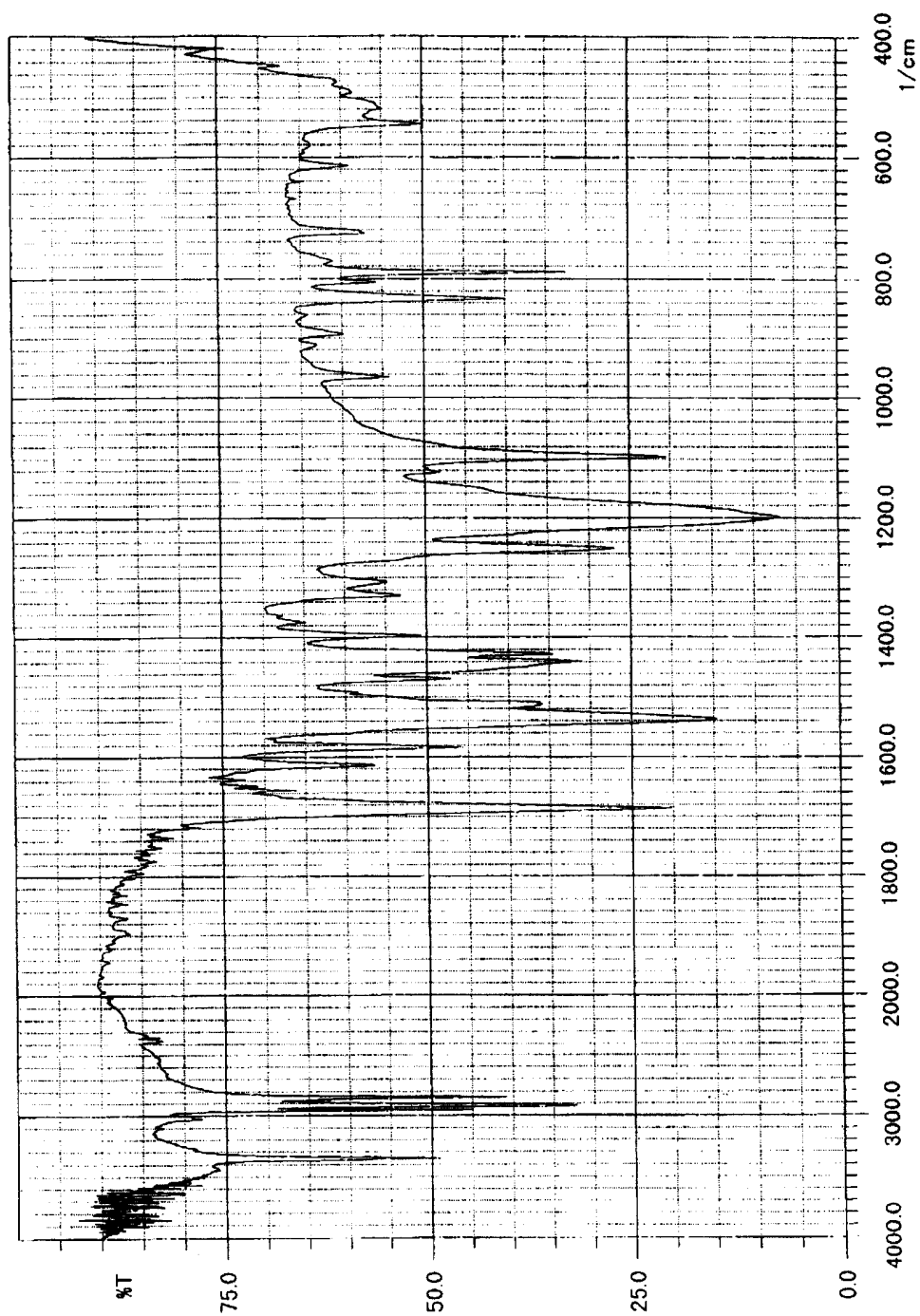


图 8

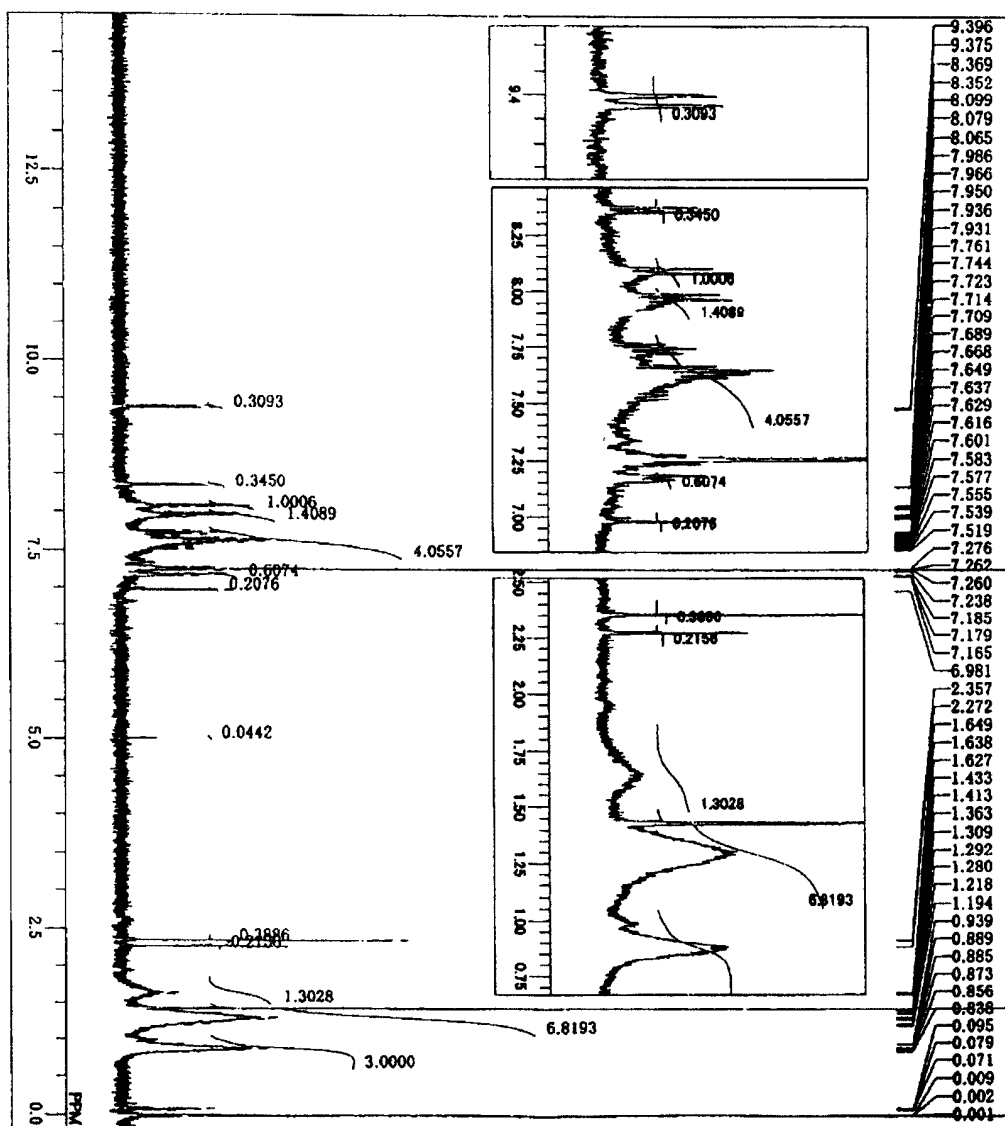


图 9

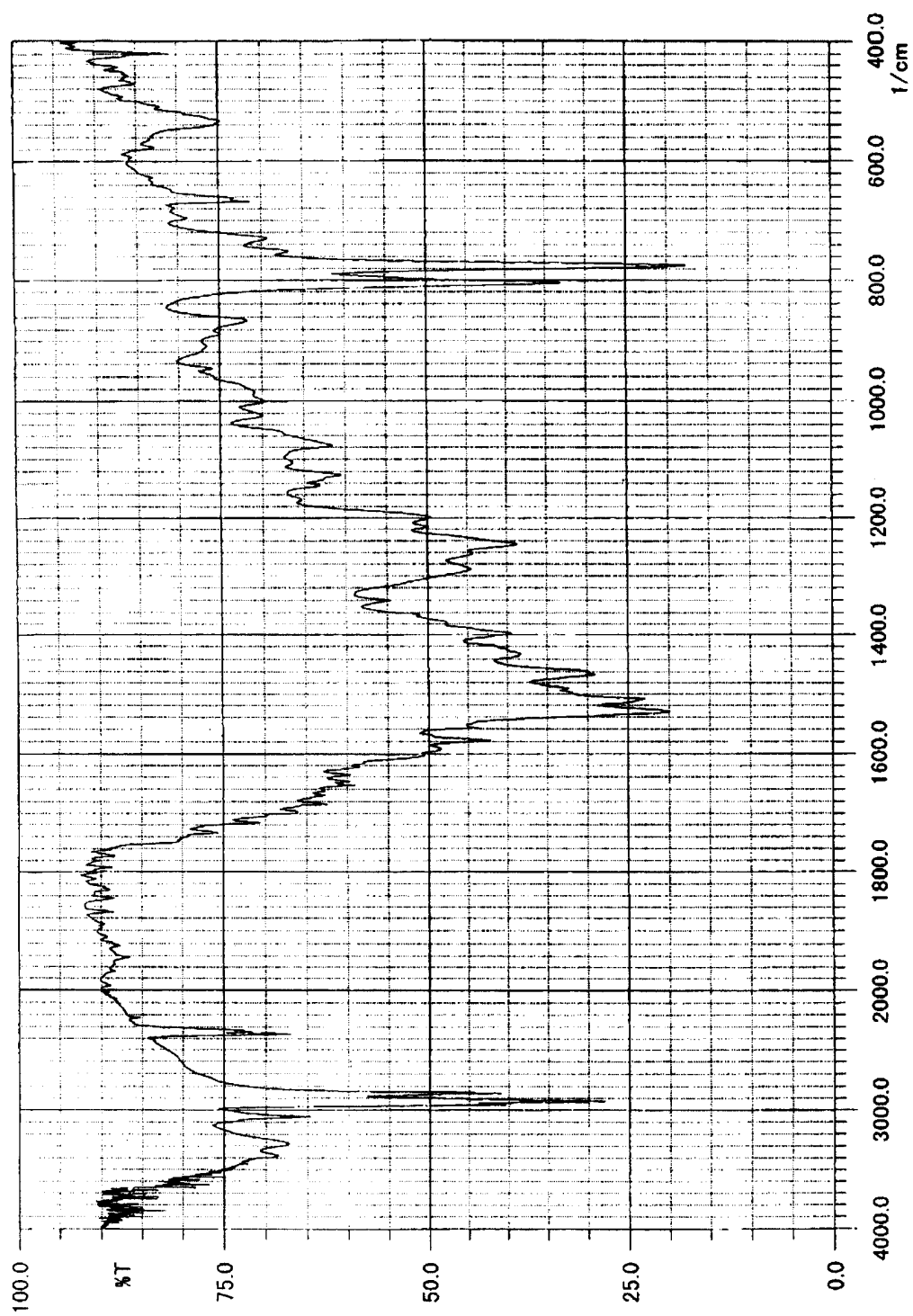


图 10

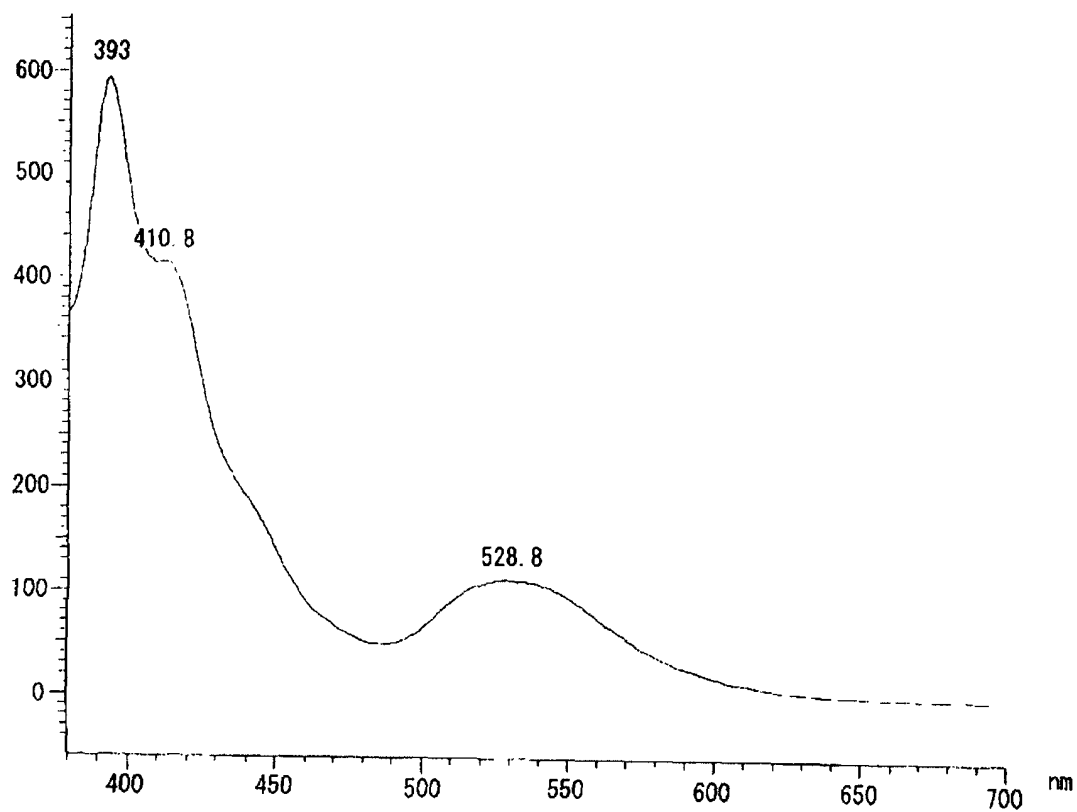


图 11